

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 15.07.03.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.01.05 Bulletin 05/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA CHIMIE Société par actions  
simplifiée — FR et UNIVERSIDAD POLITECNICA DE  
VALENCIA — ES.*

⑦② Inventeur(s) : CHANE CHING JEAN YVES, CORMA  
AVELINO et GARCIA HERMENEGIDO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ UTILISATION DE MATERIAUX A BASE D'OXYDE DE CERIUM POUR DES APPLICATIONS  
PHOTOVOLTAIQUES.

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation de maté-  
riaux à base d'oxyde de cérium, à titre de matériau photo-  
voltaïques, et en particulier l'utilisation de ces matériaux  
pour la constitution d'électrodes photoréceptrices collectri-  
ces de porteurs de charges dans des dispositifs photovoltaï-  
ques, en particulier dans des cellules solaires.

L'invention concerne également les dispositifs photovol-  
taïques précités.

**FR 2 857 783 - A1**



La présente invention a trait à de nouveaux dispositifs photovoltaïques, destinés en particulier à convertir l'énergie solaire en énergie électrique, ces dispositifs mettant en œuvre des matériaux à base d'oxyde de cérium à titre de matériaux à effet photovoltaïques.

5 On connaît actuellement différents types de dispositifs photovoltaïques, adaptés en particulier à la conversion de l'énergie de rayonnements électromagnétique (tels que l'énergie lumineuse) en énergie électrique. De façon générale, ces dispositifs comprennent un matériau photosensible, de type semi-conducteur, qui est irradié par un rayonnement électromagnétique, tel que, par  
10 exemple la lumière solaire. Sous l'effet de l'énergie des photons irradiant le matériau photosensible, il se crée au sein dudit matériau des paires (électron/trou), en général par saut d'électrons d'une bande de valence à une bande de conduction. S'il existe au sein du matériau des zones séparées par une différence de potentiel locale capable d'assurer le rôle de barrière de potentiel,  
15 par exemple des jonctions de type P-N (à savoir l'association d'un semi-conducteur dopé P, c'est-à-dire déficitaire en électrons (dopé par un accepteur d'électron) et d'un semi conducteur dopé N, c'est-à-dire excédentaire en électrons (dopé par un donneur d'électron)), on observe en général une migration des électrons et des trous dans les zones de part et d'autre de cette barrière de  
20 potentiel (typiquement une migration des électrons vers le semi-conducteur dopé P et des trous vers le semi conducteur dopé N, de part et d'autre de la jonction P-N), ce qui induit au sein du matériau une différence de potentiel, qui est utilisable notamment pour engendrer un courant électrique (par exemple en plaçant une résistance entre les faces extérieures des conducteurs dopés P et N  
25 d'une jonction P-N.

A l'aide des matériaux photosensibles précités, on obtient une conversion de l'énergie de rayonnements électromagnétiques incidents en énergie électrique. Ce processus, utilisé en particulier pour valoriser l'énergie solaire et la convertir en énergie électrique exploitable, est bien connu dans le cas général, et il a été

largement décrit. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'article "Nouvelles technologies de l'énergie : les systèmes photovoltaïques", clefs CEA, n°44, pp. 35-37, 2000-2001.

Dans la plupart des dispositifs photovoltaïques actuels, le matériau photosensible utilisé est un matériau semi-conducteur à base de silicium, comportant généralement des jonctions P-N du type précité (typiquement obtenues par mise en contact de cristaux de silicium dopés P (par exemple intégrant des atomes trivalents tels que des atomes de bore) et de cristaux de silicium dopés N (par exemple des cristaux incluant des atomes pentavalents tels que des atomes de phosphore). Ce type de matériau présente l'intérêt d'absorber l'énergie des rayonnements solaires, et de restituer une énergie électrique avec une efficacité importante.

Ces dispositifs conventionnels à base de silicium sont certes intéressants, mais ils s'avèrent particulièrement onéreux, notamment dans la mesure où leur fabrication implique des processus multi étapes où chaque étape implique en général des températures élevées et/ou un travail sous vide poussé.

Par conséquent, on a cherché à développer d'autres systèmes photovoltaïques mettant en œuvre d'autres matériaux photosensibles que le silicium.

A ce sujet, les matériaux semi-conducteurs tels que des tellurures de cadmium (CdTe), ou bien des di-séléniure/sulfure de cuivre-indium-gallium, ou bien encore les alliages de type GaAs, GaP, ou CdSe se sont révélés intéressants, néanmoins, leur coût de fabrication reste relativement élevé.

On a par conséquent cherché à développer des matériaux de type semi-conducteurs de moindre coût, pouvant servir d'alternative envisageable pour remplacer le silicium. Dans ce cadre, on a en particulier proposé l'utilisation de certains oxydes métalliques iono-covalents à caractère covalent marqué, et en particulier l'utilisation de l'oxyde de titane.

Les oxydes métalliques à caractère covalent marqué de type  $\text{TiO}_2$  utilisés dans ce cadre sont certes relativement intéressants, et relativement peu onéreux, mais ils sont en général mal adaptés à titre de matériaux photovoltaïques dans des dispositifs spécifiquement destinés à convertir l'énergie solaire (et, de façon plus générale, l'énergie de lumière visible) en énergie électrique. En effet, la plupart des oxydes proposés dans ce cadre n'absorbent pas (ou très peu) la lumière visible. En particulier le spectre d'absorption de l'oxyde de titane se situe dans l'ultraviolet (typiquement à des longueurs d'onde entre 290 et 387 nm, correspondant à des énergies de l'ordre de 3,2 eV, ce qui explique d'ailleurs qu'il apparaît blanc. Ainsi, une grande partie du spectre solaire n'est pas absorbée par l'oxyde de titane. Pour pouvoir effectuer la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique en mettant en œuvre des oxydes tels que l'oxyde de titane avec une efficacité suffisante, on a donc dû développer des systèmes particuliers, qui s'avèrent relativement lourds à mettre en œuvre, consistant à ajouter aux dispositifs photoélectriques comprenant de l'oxyde de titane des pigments organiques ("dyes"). Schématiquement, ces pigments organiques visent à étendre le domaine d'absorption de l'oxyde de titane. Plus précisément, il s'agit de composés capables d'absorber au moins une partie de la lumière visible et, sous l'effet des radiations absorbées, d'engendrer des électrons activés, qui possèdent une énergie suffisamment élevée pour pouvoir être injectés dans la bande de conduction de l'oxyde de titane. De tels systèmes, dits "dye-sensitized" ("sensibilisés par des pigments") ont notamment été décrits par O'Reagan et Gratzel dans *Nature*, volume 353, pp. 737-740 (1991), ou bien, plus récemment, par Bach et al. dans *Nature*, volume 395, pp. 583-585 (1998).

Les inventeurs ont maintenant découvert que certains oxydes métalliques particuliers, à savoir les oxydes de cérium, et notamment les oxydes de cérium dopés, se révèlent des matériaux photosensibles particulièrement utiles dans des dispositifs photovoltaïques, et en particulier dans des dispositifs de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

Dans ce cadre, les travaux des inventeurs ont notamment permis de mettre en évidence que les oxydes de cérium, qui sont des oxydes à caractère ionique prononcé, peuvent être utilisés pour assurer un effet photovoltaïque efficace sous l'effet du rayonnement solaire, et ce généralement de façon plus avantageuse que des oxydes à caractère plus covalents tels que les oxydes de titane envisagés jusqu'à présent. A ce sujet, les inventeurs ont notamment établi qu'avec un matériau à base d'oxyde de cérium, on observe un effet photovoltaïque prononcé, qui s'avère le plus souvent équivalent, voir supérieur, à celui obtenu avec des oxydes à caractère covalent tels que l'oxyde de titane, et ce sans avoir à mettre nécessairement en œuvre les pigments organiques ("dyes") nécessaires avec les oxydes à caractère covalent tels que l'oxyde de titane. Cette possibilité de s'affranchir de la présence de pigments organiques, permet notamment de réduire le coût de fabrication des dispositifs photovoltaïques et d'augmenter leur durabilité. En outre, il s'avère que l'oxyde de cérium peut être dopé par de multiples éléments, qui peuvent permettre d'améliorer encore l'efficacité de l'effet photovoltaïque obtenu sous le rayonnement solaire. Dans ce cadre, les inventeurs ont en particulier découvert que des oxydes de cérium dopés permettent, en l'absence de pigments organiques, d'obtenir, sous rayonnement solaire, des courants photovoltaïques d'intensité au moins aussi importante que ceux observés en mettant en œuvre une association d'oxyde de titane et de pigments organiques.

Sans vouloir être lié à une théorie particulière, les travaux des inventeurs semblent permettre d'avancer que l'effet photovoltaïque prononcé qui a été observé avec les oxydes de cérium serait dû à la bande de transfert de charge  $O_{2p}-Ce_{4f}$  de l'oxyde de cérium, et/ou à une amélioration de la conduction ionique par les ions  $O^{2-}$  de préférence activé par un flux électronique dû à la formation de paires (électrons/trous).

La bande de transfert de charge  $O_{2p}-Ce_{4f}$  est connue et elle a été notamment décrite par Fangxin et al. dans *Applied Optics*, vol. 36, n°13 (1997), et il est généralement avancé que c'est cette bande qui explique les propriétés

d'absorption que présente l'oxyde de cérium pour les radiations de longueur d'onde entre 200 à 500 nm, qui sont utilisées dans les utilisation de l'oxyde de cérium comme barrière contre les rayonnements ultraviolets. Ainsi, l'énergie d'absorption de l'oxyde de cérium à 2,73 eV décrite par T. Masui et al. dans *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 2197-2204 (1997) et l'énergie d'absorption à 3,2 eV décrite par Z. Crnjak Orel dans *Phys. Stat. Sol.*, 186, K33 (1994) semblent par exemple être attribuables à des transferts de charge de type  $O_{2p}-Ce_{4f}$ .

Toutefois, la possibilité d'utiliser la bande de transfert de charge  $O_{2p}-Ce_{4f}$  pour fournir un effet photovoltaïque efficace s'avère particulièrement inattendue. En effet, il est connu, notamment de *Comprehensive Inorganic Chemistry, Lanthanides*, Vol. 4, Pergamon Press Oxford, 1973, que les niveaux 4f du cérium (comme d'ailleurs les niveaux de tous les éléments de la famille des lanthanides, sont des niveaux profonds et faiblement délocalisés, et qui offrent donc peu de possibilité pour une occupation par des électrons de conduction, et ce d'autant plus que les niveaux 4f du cérium s'étendent sur une largeur de bande faible. Au vu de ces éléments, il est particulièrement surprenant qu'on puisse observer un effet photovoltaïque utilisant le niveau 4f du cérium à titre de bande de conduction. Le fait que l'effet photovoltaïque observé avec un matériau à base d'oxyde de cérium soit un effet particulièrement prononcé s'avère encore plus surprenant.

A ce sujet, les travaux des inventeurs ont de manière surprenante permis d'établir que le temps de demi-vie des paires (électron/trou) créés au sein d'un matériau à base d'un oxyde de cérium est particulièrement élevé, et qu'il s'avère notamment plus important que pour les oxydes actuellement envisagés pour des applications photovoltaïques, et, en particulier, beaucoup plus élevé que dans le cas de l'oxyde de titane.

Sur la base de ces différentes découvertes, la présente invention se fixe pour but de fournir des matériaux photosensibles peu onéreux, capables de se substituer avantageusement au silicium dans des dispositifs photovoltaïques.

Dans ce cadre, l'invention a en particulier pour but de fournir des matériaux à effet photovoltaïque présentant des qualités au moins similaires, aux oxydes métalliques actuellement proposés, tels que l'oxyde de titane, en ce qui concerne l'efficacité de l'effet photovoltaïque, mais présentant un domaine d'absorption plus décalé dans le domaine du visible, et sans avoir nécessairement à utiliser des pigments organiques du type de ceux mis en œuvre dans les cellules de type "*dye-sensitized*" précitées.

L'invention se fixe plus généralement pour but de fournir de nouveaux dispositifs photovoltaïques, capables de constituer une alternative envisageable aux dispositifs actuellement connus.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un matériau à base d'oxyde de cérium, à titre de matériau à effet photovoltaïque.

Par matériau "à effet photovoltaïque", on entend, au sens de la présente description, tout matériau photorécepteur, dans lequel se créent des paires (électron/trou) lorsque ledit matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dans une certaine gamme de longueur d'onde, et dans lequel les électrons et les trous ainsi formés induisent la création d'une différence de potentiel au sein du matériau, en général par migration des électrons et des trous dans des zones distinctes du matériau, la différence de potentiel photoinduite ainsi obtenue pouvant en particulier être utilisée pour produire un courant électrique.

Les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que les matériaux à base d'oxyde de cérium se révèlent des matériaux à effet photovoltaïque particulièrement intéressants, qui s'avèrent notamment

exploitables pour produire un courant électrique utilisable de façon effective dans un dispositif de type cellule photovoltaïque. Cette utilisation particulière d'un matériau à base d'oxyde de cérium pour engendrer un courant électrique par effet photovoltaïque au sein d'un dispositif photovoltaïque (tel qu'une cellule photovoltaïque), constitue un objet particulier de la présente invention.

Les travaux des inventeurs semblent permettre d'avancer que, dans un matériau à base d'un oxyde de cérium, on peut observer un effet photovoltaïque en soumettant le matériau à des rayonnements de longueur d'onde correspondant à une transition de type transfert de charge au sein de l'oxyde de cérium présent dans le matériau. Il semble que, le plus souvent, les transitions de type transfert de charge mises en oeuvre dans ce cadre sont:

- des transitions entre la bande  $O_{2p}$  de l'oxygène et la bande  $Ce_{4f}$  du cérium;
- des transitions entre la bande  $O_{2p}$  de l'oxygène et des bandes formées par hybridation de la bande  $Ce_{4f}$  et de la bande  $Ce_{5d}$  du cérium ; ou
- pour les oxydes de cérium dopés, une transition entre la bande  $O_{2p}$  de l'oxygène et un niveau d'énergie lié à la présence d'un dopant.

Quelle que soit la nature exacte du mécanisme à l'origine de l'effet photovoltaïque, les inventeurs ont constaté, en pratique, qu'un tel effet est observé au sein d'un matériau à base d'un oxyde de cérium, dopé ou non, lorsqu'on le soumet au rayonnement solaire. Plus précisément, il ressort des travaux des inventeurs que la gamme des longueurs d'ondes utilisables pour fournir un effet photovoltaïque au sein d'un matériau à base d'un oxyde de cérium peut certes varier en une assez large mesure en fonction de la nature exacte de l'oxyde de cérium présent dans le matériau, mais que, dans tous les cas, la gamme de longueurs d'onde correspondant à la bande d'absorption d'un matériau à base d'oxyde de cérium recoupe de façon importante la gamme de longueur d'onde du rayonnement solaire. Ainsi, en règle générale, la gamme des longueurs d'ondes utilisables pour activer un matériau à base d'un oxyde de cérium et fournir un effet photovoltaïque comprend au moins les rayonnements

d'énergie comprise entre 3 et 3,2 eV, c'est à dire les rayonnements de longueur d'onde comprise entre 413 et 387 nm, et cette gamme comprend en général au moins les rayonnements d'énergie comprise entre 2,8 et 3,2 eV, et le plus souvent, les rayonnements compris entre 2,6 et 3,2 eV (c'est à dire les rayonnements de longueur d'onde comprise entre 475 et 387 nm. Pour certains matériaux à base d'oxyde de cérium dopé, la gamme de longueur d'onde utilisable est comprise entre 500 et 387 nm, voire entre 550 et 387 nm, voire entre 650 et 387 nm. Ainsi, il apparaît qu'une grande partie du spectre de la lumière solaire s'avère utile pour activer un matériau à base d'oxyde de cérium, en particulier lorsque cet oxyde est dopé.

De façon générale, on observe donc systématiquement un effet photovoltaïque dans tout matériau à base d'oxyde de cérium soumis à une irradiation par les rayonnements solaires. Par conséquent, un matériau à base d'oxyde de cérium se révèle particulièrement utile à titre de matériau photovoltaïque pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique, c'est-à-dire pour engendrer un courant électrique par effet photovoltaïque sous irradiation par les radiations solaires. Cette utilisation spécifique d'un matériau à base d'oxyde de cérium constitue un objet particulier de la présente invention.

Au sens de la présente description, le terme de matériau "à base d'oxyde de cérium", désigne, au sens large, tout matériau constitué, en tout ou partie, par un oxyde de cérium, ledit oxyde de cérium étant présent sous au moins une des formes suivantes :

- sous la forme d'oxyde de cérium de formule  $CeO_2$  ; et/ou
- sous la forme d'un oxyde de cérium dit "*dopé*", à savoir un oxyde de cérium  $CeO_2$  intégrant, au sein de son réseau cristallin, des cations métalliques autres que des cations cérium, le plus souvent des cations en solution solide, à savoir des cations métalliques présents à titre de cations d'insertion et/ou de substitution au sein de l'oxyde de cérium, ces cations métalliques étant généralement des cations tri-, penta- ou tétravalents, choisis par exemple

parmi des cations  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ , ou des cations de lanthanides autres que le cérium, tels que, par exemple  $La^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  ou  $Pr^{4+}$ . Dans un oxyde de cérium dopé du type précité, les cations cérium restent en général majoritaires au sein du réseau cristallin de l'oxyde, c'est-à-dire que le ratio molaire de la quantité de cérium rapportée à la quantité totale de cations métalliques dans l'oxyde de cérium dopé reste en général supérieur à 50% en mole, le plus souvent supérieur ou égal à 60% en mole et, dans, la plupart des cas, supérieur ou égal à 70% en mole, voire à 80% en mole.

Un matériau à base d'oxyde de cérium utile à titre de matériau à effet photovoltaïque peut comprendre une unique forme d'oxyde de cérium, à savoir de l'oxyde de cérium  $CeO_2$ , ou bien un oxyde de cérium dopé. Toutefois, de façon alternative, un matériau à base d'oxyde de cérium utile selon l'invention peut également comprendre un mélange de deux ou plusieurs oxydes de cérium distincts, tels qu'un mélange d'oxyde de cérium  $CeO_2$  et d'au moins un oxyde de cérium dopé, ou bien encore un mélange de deux ou plusieurs oxydes de cérium dopés.

Les oxydes de cérium dopés absorbent les radiations (et donc conduisent à un effet photovoltaïque) dans des gammes de longueur d'onde variant en fonction de la nature et de la quantité de cation dopant intégré dans le réseau cristallin. Ainsi, certains cations dopants tels que les cations  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Tb^{3+}$  ou  $Tb^{4+}$ , peuvent être introduit pour décaler le spectre d'absorption de l'oxyde de cérium vers le visible, ce qui se traduit généralement par un changement de coloration. Ainsi, on observe par exemple une coloration brun-rouge pour l'oxyde de cérium dopé par du praséodyme, et une coloration brun-noir pour l'oxyde de cérium dopé par du terbium. Ainsi, un oxyde de cérium dopé peut présenter une large gamme d'absorption, comprenant en général les longueurs d'ondes entre 380 et 500nm, cette gamme comprenant de préférence les longueurs d'onde entre 380 et 600nm, et avantageusement entre 380 et 650nm. On peut ainsi adapter en une assez large mesure la gamme de longueur d'onde d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la radiation envisagée pour assurer l'effet

photovoltaïque. Dans le cas spécifique de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, il est en général indiqué, pour assurer une efficacité de la conversion la plus élevée possible, que la plus grande partie des longueurs d'ondes du spectre solaire conduise à l'effet photovoltaïque. A cet effet, il est en, 5 général indiqué que le matériau à base d'oxyde de cérium utilisé soit un mélange de plusieurs oxydes de cérium de nature différente, et il s'agit avantagement :

- d'un mélange d'un oxyde de cérium non dopé  $\text{CeO}_2$  et d'au moins un oxyde dopé tel qu'un oxyde de cérium dopé par des ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{4+}$  ; ou
- 10 - d'un mélange de deux ou plusieurs oxydes de cérium dopés, tels que, avantagement, les mélanges (oxyde de cérium dopé La / oxyde de cérium dopé Pr) ou (oxyde de cérium dopé La / oxyde de cérium dopé Tb) ou les mélanges (oxyde de cérium dopé Pr / oxyde de cérium dopé Tb).

De façon plus générale, il s'avère le plus souvent avantageux qu'un 15 matériau à base de cérium pour une application photovoltaïque comprenne un oxyde de cérium dopé. Comme souligné précédemment, la présence d'oxyde de cérium dopé permet en effet, dans le cas général, d'élargir le spectre d'absorption du matériau. La présence d'oxyde de cérium dopé peut également être utilisée pour modifier la tension délivrée par effet photovoltaïque, ou, de façon générale, 20 pour accroître l'efficacité de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. En outre, la présence de certains oxydes de cérium dopés mène à une amélioration de la conductivité électrique du matériau. Tel est en particulier le cas des oxydes de cérium dopés par le gadolinium (Gd).

Ainsi, à titre d'oxydes de cérium dopés particulièrement intéressants dans 25 un matériau pour une utilisation à titre de matériau photovoltaïque, on peut citer :

- les oxydes de cérium dopés par des cations de terres rares ( à savoir des cations de l'yttrium ou d'un des éléments métalliques dits lanthanides, ayant un numéro atomique compris de façon inclusive entre 57 (lanthane) et 70 (ytterbium)) : ces

oxydes de cérium dopés comprennent les cations de terres rares au sein de leur réseau cristallin, en général à titre de cations d'insertion ou de cations de substitution. A titre d'oxydes de cérium dopés par des cations terres rares particulièrement intéressant, on peut citer en particulier les oxydes de cérium dopés par des cations  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{4+}$ . Dans les oxydes de cérium dopés par des terres rares utiles selon l'invention, on préfère que le rapport molaire  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ce})$  (où Ln représente les cations de terres rares autres que le cérium) soit compris entre 5% et 50 %, ce rapport molaire  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ce})$  étant de préférence supérieur ou égal à 10%, et de préférence d'au moins 20%.

10 - les oxydes de cérium dopés par des cations pentavalents, tels que les ions  $\text{Nb}^{5+}$ , ces cations pentavalents étant présents en général à titre de cations d'insertion ou de cations de substitution, et de préférence avec un ratio  $\text{M}^{5+}/(\text{M}^{5+}+\text{Ce})$  (où  $\text{M}^{5+}$  représente les cations pentavalents présents à titre de dopants) compris entre 1% et 20 %, ce rapport molaire  $\text{M}^{5+}/(\text{M}^{5+}+\text{Ce})$  étant de préférence supérieur ou égal à 15 3%, et de préférence d'au moins 5%.

- les oxydes de cérium dopés par des cations tétravalents, tels que  $\text{Zr}^{4+}$ , ou  $\text{Ti}^{4+}$ , ces cations tétravalents étant présents en général à titre de cations d'insertion ou de cations de substitution, et de préférence avec un ratio  $\text{M}^{4+}/(\text{M}^{4+}+\text{Ce})$  (où  $\text{M}^{4+}$  représente les cations tétravalents présents à titre de dopants) compris entre 5% et 50%, ce rapport molaire  $\text{M}^{4+}/(\text{M}^{4+}+\text{Ce})$  étant de préférence supérieur ou égal à 20 10%, et de préférence d'au moins 20%.

Avantageusement, un matériau à base d'oxyde de cérium utile à titre de matériau à effet photovoltaïque est majoritairement constitué d'oxyde de cérium, dopé ou non. Ainsi, dans un matériau utile selon l'invention, on préfère que le ou 25 les oxydes de cérium présents représentent, toutes formes confondues, plus de 50% en masse, de préférence au moins 75% en masse, avantageusement au moins 80% en masse et encore plus avantageusement au moins 90% en masse par rapport à la masse totale du matériau.

Selon un mode de réalisation envisageable, un matériau à base d'oxyde de cérium utile selon l'invention peut néanmoins contenir d'autres constituants que des oxydes de cérium, tels que, par exemple, d'autres oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, ZnO ou WO<sub>3</sub> par exemple), ou bien des semi-conducteurs, ou bien encore des  
5 quantum dots inorganiques tels que des quantum dots de CdSe, par exemple pour assurer un effet photovoltaïque avec les radiations non absorbées par le ou les oxydes de cérium présent(s) dans le matériau, ou, de façon plus générale, pour améliorer le rendement de conversion de l'énergie électromagnétique en énergie électrique. Toutefois, la présence de ces constituants additionnels n'est  
10 pas nécessaire pour assurer un effet photovoltaïque. Ainsi, selon un mode particulier de réalisation un matériau utile selon l'invention peut être essentiellement constitué (à savoir pour au moins 95%, de préférence pour au moins 98% en masse, voire pour au moins 99% en masse par rapport à la masse totale du matériau) d'un oxyde de cérium, dopé ou non, ou d'un mélange de  
15 deux ou plusieurs oxydes de cérium, chacun de ces oxydes étant dopé ou non dopé.

Quelle que soit sa constitution chimique exacte, un matériau à base d'oxyde de cérium pour une application photovoltaïque présente  
20 avantageusement une surface spécifique la plus élevée possible, notamment de façon à ce que l'effet photovoltaïque observé soit le plus efficace possible. Ainsi, de préférence, un matériau à base de cérium destiné à une utilisation pour une application photovoltaïque présente une surface spécifique BET supérieure ou égale à 40 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 80 m<sup>2</sup>/g, et  
avantageusement supérieure ou égale à 120 m<sup>2</sup>/g. Toutefois, dans la plupart des  
25 cas, cette surface spécifique BET reste inférieure ou égale à 300 m<sup>2</sup>/g, et elle est ainsi typiquement comprise entre 80 et 250 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET à laquelle il est fait référence ici est la surface spécifique telle que mesurée selon la méthode Brunauer - Emmet - Teller, décrite notamment dans *the Journal of the American Chemical Society*, volume 60, page 309 (février 1938).

Sans vouloir être lié à une théorie particulière, il semble que, dans le cas général, une surface spécifique BET importante se traduit par une surface d'adsorption photonique élevée. En outre, au sein d'un matériau à base d'oxyde de cérium, l'efficacité de la séparation des paires (électron/trou) semble le plus souvent liée en grande partie à l'existence d'interfaces entre le matériau et le milieu extérieur (typiquement un électrolyte ou un matériau conducteur ou semi-conducteur, dans des dispositifs photovoltaïques), ces interfaces induisant la création de champs électriques locaux (barrières de potentiel) aptes à séparer les électrons et les trous formés suite à l'irradiation. Il semble donc que, plus la surface spécifique du matériau est élevée, plus ces interfaces sont nombreuses. De façon plus générale, une haute surface spécifique semble permettre une amélioration des échanges électroniques entre le matériau et le milieu extérieur.

En ce qui concerne les surfaces d'échanges développées entre le matériau à base de CeO<sub>2</sub> et le milieu extérieur, il est à noter que, de façon préférentielle, un matériau utile selon l'invention présente un volume poreux élevé. Ainsi, de préférence, il s'agit de matériau ayant un volume poreux supérieur ou égal à 0,10 mL/g, avantageusement d'au moins 0,15 mL/g, et plus préférentiellement d'au moins 0,20 mL/g.

Les matériaux à base d'oxyde(s) de cérium dopé(s) présentant les caractéristiques de surface spécifique et de porosité précitées s'avèrent des matériaux de choix pour fournir un effet photovoltaïque selon l'invention. Toutefois, compte tenu de leur mode d'obtention (généralement par imprégnation d'un oxyde de cérium par une solution de cations dopants, puis calcination), les oxydes dopés de ce type peuvent présenter en surface des cristallites d'oxydes, d'hydroxydes et/ou de sels d'élément(s) dopant(s). On préfère en général les oxydes dopés où les cristallites sont présents en nombre suffisamment restreint pour ne pas polluer la surface du matériau, ce qui est le plus souvent le cas. De façon plus générale, il est à souligner qu'il est préférable que la surface d'un matériau à base d'oxyde de cérium, dopé ou non, utilisé pour fournir un effet photovoltaïque selon l'invention soit la plus "propre" possible.

Ainsi, il est notamment préférable que le matériau présente une surface essentiellement constituée d'oxyde(s) de cérium (dopé(s) ou non), avec le moins d'espèces chimiques exogènes possible en surface. A cet effet, un matériau destiné à fournir un effet photovoltaïque peut avantageusement être soumis à un traitement thermique, typiquement à une calcination à une température de l'ordre de 400 à 500°C, préalablement à sa mise en œuvre dans un système photovoltaïque.

Par ailleurs, dans un matériau à base d'oxyde de cérium pour une application photovoltaïque, il s'avère le plus souvent avantageux que l'oxyde de cérium, dopé ou non, soit un oxyde de cérium au moins partiellement cristallin, cette cristallinité pouvant par exemple être mise en évidence par l'observation de domaines cristallins sur des clichés de microscopie électronique, ou bien de pics caractéristiques sur un diagramme de diffraction du matériau. On peut quantifier la cristallinité du matériau par exemple par comparaison avec un matériau parfaitement cristallisé, obtenu par exemple par calcination à haute température (1000°C ou plus). Dans ce cadre, on peut définir un "pourcentage de cristallinité" du matériau, correspondant au rapport de l'aire d'un pic de diffraction du diffractogramme du matériau comparé à l'aire du même pic de l'échantillon parfaitement cristallisé. Un matériau à base d'oxyde de cérium pour une application photocatalytique présente avantageusement un pourcentage de cristallinité supérieur ou égal à 50%, de préférence d'au moins 60%, et avantageux d'au moins 75%. Par ailleurs, il s'avère en général particulièrement intéressant que le matériau présente des domaines cristallins d'oxyde de cérium, dopé ou non dopé, ayant des dimensions nanométriques, c'est-à-dire des dimensions moyennes comprises entre 1 et 100 nm, de préférence inférieures ou égales à 20 nm, et avantageusement inférieures ou égales à 10 nm. En effet, sans vouloir être lié en aucune façon à une théorie particulière, les travaux des inventeurs semblent permettre d'avancer que la présence de tels domaines cristallins de dimensions nanométriques (nanodomains cristallins) conduit, dans le matériau, à des effets quantiques particulièrement intéressants dans le cadre

de l'effet photovoltaïque observé tels que ceux décrits notamment par Fangxin et al. dans *Applied Optics*, vol. 36, n° 13, p. 2796 (1997). La présence de nombreux nanodomains cristallins semble également induire la présence de nombreux joints de grains et d'interfaces, qui semblent améliorer la mobilité des électrons

5 au sein du matériau.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, un matériau à base d'oxyde de cérium pour une utilisation à titre de matériau à effet photovoltaïque est constitué d'un assemblage de particules à base d'oxyde de cérium, ces particules ayant de préférence des dimensions comprises entre 1 et 50

10 nm, ces dimensions étant de préférence inférieures ou égales à 10 nm, avantageusement inférieures à 6 nm, et encore plus avantageusement inférieures à 4 nm, voire à 3 nm. De préférence, cet assemblage de particule nanométrique présente une structure ayant des parois d'épaisseur la plus faible possible (avantageusement inférieure ou égale à 6 nm, et typiquement de l'ordre de 5 nm)

15, notamment de façon à minimiser les risques de recombinaison électron/trou et donc à optimiser l'effet photovoltaïque.

Ainsi, un matériau à base d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  utile selon l'invention peut notamment être un matériau à base de particules nanométriques d'oxyde de cérium obtenu par précipitation en présence d'un agent texturant, par exemple

20 selon le procédé décrit par Lyons et al. dans *J. Chem. Mater.*, volume 12, p. 1207 (2002). Avantageusement, il peut s'agir d'un matériau mésostructuré à base de particules nanométriques d'oxyde de cérium, tel que décrit par exemple dans la demande de brevet WO 01/049606, ou bien encore un tel matériau traité par une imprégnation par une solution de sels métalliques, par exemple des sels de titane,

25 ou avantageusement de terres rares (de préférence des nitrates), suivie d'un traitement thermique du matériau imprégné obtenu, typiquement une calcination à une température de 350 à 500°C pendant plusieurs heures (par exemple entre 350 et 450°C (avantageusement à 400 °C) de 4 à 8 heures, et de préférence pendant 6 heures).

Notamment de façon à optimiser l'effet photovoltaïque observé, il s'avère par ailleurs le plus souvent avantageux qu'un matériau à base d'oxyde de cérium destiné une utilisation à titre de matériau à effet photovoltaïque se présente sous la forme d'un film d'épaisseur réduite. En effet, il s'avère le plus souvent indiqué  
5 que le parcours des électrons créés au sein du matériau soit minimisé, de façon à éviter les risques de recombinaison électron/trou. Dans ce cadre, on préfère que le matériau se présente sous la forme d'un film d'épaisseur d'au plus 100 microns, cette épaisseur étant de préférence inférieure ou égale à 50 microns, et avantageusement inférieure ou égale à 20 microns. Néanmoins, de façon à  
10 pouvoir observer un effet photovoltaïque suffisamment marqué, il s'avère le plus souvent indiqué que cette épaisseur soit d'au moins 0,01 microns, avantageusement d'au moins 0,1 microns, et de préférence d'au moins 0,5 microns. Ainsi, cette épaisseur peut par exemple être avantageusement comprise entre 1 et 15 microns (typiquement de l'ordre de 5 à 10 microns). Par ailleurs, un  
15 matériau à base d'oxyde de cérium pour une application photovoltaïque sous forme d'un film, présente avantageusement les caractéristiques préférentielles précitées, notamment en ce qui concerne la surface spécifique BET, le volume poreux, l'épaisseur des parois, et la nature chimique du matériau, notamment la présence avantageuse de cations dopants.

20 En général, un matériau destiné à une application photovoltaïque est réalisé sous forme de film mince sur un support, en général un matériau conducteur, qui sert le plus souvent d'électrode dans le système photovoltaïque ou le matériau est mis en œuvre. Pour obtenir le matériau sous forme de film mince sur un support, une première méthode peut être mise en œuvre,  
25 comprenant les étapes consistant à :

- mettre les matériaux tels qu'obtenus selon les méthodes citées dans le paragraphe précédent (après un éventuel broyage) en suspension dans un solvant, par exemple de l'eau ou un solvant organique (on peut par exemple utiliser un mélange eau/acétylacétone, avec un ratio volumique  
30 eau/acétylacétone avantageusement de l'ordre de 10),

- déposer sur le support un film de ladite suspension, puis
- éliminer le solvant, et éventuellement traiter thermiquement le film solide résultant
- éventuellement, répéter une ou plusieurs fois les étapes de dépôt de suspension et d'élimination du solvant, pour obtenir l'épaisseur de film désirée.

Dans ce type de procédé, l'étape de dépôt de la suspension sur le support peut typiquement être réalisée par la méthode usuelle dite de "trempage" ("*dip coating*"), à savoir en immergeant le support dans la suspension, généralement en ayant pris soin de protéger au préalable une de ses faces, en particulier lorsque le support est une électrode. Avantageusement, on peut également utiliser la technique classique de dépôt dite par "*spin-coating*" (dépôt sous rotation), dans laquelle on dépose la suspension sur le support mis en rotation.

Alternativement, lorsqu'on souhaite effectuer le dépôt d'un matériau à base d'oxyde de cérium sous forme d'un film sur un support tel qu'une électrode, on peut utiliser dans les techniques de dépôt précitées des dispersions de poudre d'oxyde de cérium. Les poudres utilisables dans ce cadre peuvent notamment être du type de celles décrites par exemple par Hirano et al. dans *J. Mater. Chem.*, vol. 10, p.473 (2000), ou par Masui et al. dans *J. Mater. Chem.*, volume 9, pp. 2197-22043 (1997). Un matériau à base d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  sous forme d'un film peut également être réalisé par dépôt de dispersion de particules colloïdales d'oxyde de cérium telles que décrites dans EP 208 580. Selon ces méthodes, on obtient le plus souvent des films d'oxyde de cérium non dopé. Des matériaux à base de particules d'oxyde de cérium dopé peuvent être obtenus par imprégnation de ces films d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  non dopés par des solutions contenant des cations métalliques dopants, puis en traitant thermiquement le matériau imprégné (typiquement entre 350 et 500°C, pendant plusieurs heures, par exemple de 3 à 5 heures, et en général pendant une durée de l'ordre de 4 heures).

De façon plus générale, des matériaux à base d'oxyde de cérium pour des applications à titre de matériaux photovoltaïques peuvent être synthétisés par tout moyen connus de l'homme du métier, notamment par précipitation et calcination d'hydroxydes de cérium ou d'hydroxydes mixtes de cérium et de  
5 métaux dopants.

Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet les dispositifs photovoltaïques comprenant un matériau à base d'oxyde de cérium tel que précité, à titre de matériau à effet photovoltaïque, en général pour assurer une génération de courant électrique sous l'effet d'une radiation, et notamment sous  
10 l'effet de la lumière solaire. Dans ces dispositifs, le matériau à base d'oxyde de cérium est en général présent à titre de matériau constitutif, en tout ou partie, d'une électrode photoréceptrice collectrice de porteurs de charges, ces porteurs de charge (électrons et/ou trous) étant formés au sein du matériau à base d'oxyde de cérium lorsque celui-ci est soumis à un rayonnement  
15 électromagnétique adapté, tel que la lumière solaire.

Les dispositifs photovoltaïques de types cellules solaires (piles solaires) mettant en œuvre un matériau à base d'oxyde de cérium tel que précité, qui sont capables d'assurer la génération d'un courant électrique lorsqu'ils sont irradiés par des rayonnements solaires constituent un autre objet particulier de la  
20 présente invention.

En général, dans un dispositif photovoltaïque selon l'invention, le matériau à base d'oxyde de cérium est un matériau ayant la forme d'un film du type précité.

Ce film est le plus souvent déposé sur un support conducteur, par exemple  
25 un support métallique tel qu'un support d'aluminium, de nickel ou de platine, ou, avantageusement, sur un support conducteur transparent pour les longueurs d'ondes utiles pour activer le dispositif photovoltaïque, et de préférence un matériau laissant passer les longueurs d'ondes du spectre solaire. Le matériau de support transparent utilisable dans ce cadre peut notamment être un oxyde

d'étain et d'indium (dit ITO pour l'anglais "*Indium-Tin Oxide*") ou bien encore un polymère conducteur transparent tel que le PEDOT-PSS (poly(éthylène-dioxythiophène) dopé par un polystyrène sulfonique acide). Lorsqu'il est déposé sur un support conducteur, le matériau à base d'oxyde de cérium constitue, en association avec ledit support conducteur, une électrode photoréceptrice collectrice de porteurs de charges. Notamment de façon à assurer une connexion électrique optimale entre le film et le support conducteur, il s'avère souvent avantageux d'effectuer un traitement thermique du film une fois déposé sur le support, typiquement à une température de 300 à 500°C (en général de l'ordre de 400°C) pendant quelques heures (typiquement de l'ordre de 3 à 5 heures, par exemple 4 heures). Dans ce cadre, le support utilisé doit naturellement être stable à la température du traitement thermique, et ce support est alors avantageusement constitué d'un oxyde conducteur (avantageusement un ITO) ou d'un métal (Al, Ni, ou Pt par exemple).

En plus du matériau à base d'oxyde de cérium, de préférence déposé sous la forme d'un film sur un support conducteur, un dispositif photovoltaïque comprend en général :

- une contre électrode ; et
  - entre le matériau à base d'oxyde de cérium et la contre-électrode, un milieu conducteur, le plus souvent un électrolyte liquide, un électrolyte gélifié, ou bien un polymère conducteur. Lorsqu'un électrolyte liquide ou gélifié est utilisé, il comprend avantageusement un système redox, et de préférence un système redox capable de se régénérer au cours du fonctionnement du dispositif, notamment de façon à permettre au système de fonctionner de façon autonome.
- En général, dans ce cas, le dispositif est avantageusement scellé, notamment de façon à éviter l'évaporation des solvants présents dans l'électrolyte liquide ou gélifié.

Le plus souvent, dans un dispositif selon l'invention, le matériau à base d'oxyde de cérium qui fournit l'effet photovoltaïque est pris "en sandwich" entre un support conducteur et la contre électrode. Dans ce cas, de façon à ce que le

matériau puisse être irradié, il convient que le support ou la contre électrode soit transparent aux radiations utiles assurant l'effet photoélectrique. A cet effet, on préfère que l'un au moins du support ou de l'électrode soit constitué d'un matériau transparent, par exemple un oxyde d'étain et d'indium (ITO) ou bien encore un polymère conducteur transparent tel que le PEDOT-PSS précité. 5 Avantageusement, le matériau à base d'oxyde de cérium est déposé sur un support transparent conducteur de ce type, la contre électrode pouvant alors être une électrode métallique (d'aluminium, de nickel, ou de platine, par exemple), ou bien une électrode à base d'un matériau transparent conducteur du même type 10 que celui du support.

En général, un dispositif photovoltaïque selon l'invention ne nécessite pas d'autres constituants qu'un matériau à base d'oxyde de cérium, avantageusement sous forme de film, une contre-électrode, et un milieu conducteur capable d'assurer la jonction électrique entre le matériau à base d'oxyde de cérium et la 15 contre-électrode.

Ainsi, il est en particulier à souligner que, le plus souvent, un dispositif photovoltaïque ne nécessite pas la présence d'additifs pour assurer un effet photovoltaïque efficace. En particulier, la présence de pigments organiques du type de ceux mis en œuvre dans les systèmes "dye-sensitized" n'est, en général, 20 pas requise.

A ce sujet, les travaux des inventeurs ont ainsi permis d'établir qu'avec des dispositifs selon l'invention exempts de pigments organiques, on peut obtenir un effet photovoltaïque prononcé, avec le plus souvent des densités de courant produits de l'ordre d'au moins 0,01 mA par cm<sup>2</sup> de matériau à effet 25 photovoltaïque, et en règle générale d'au moins 0,05 mA par cm<sup>2</sup> de matériau à effet photovoltaïque, voire d'au moins 0,1 mA par cm<sup>2</sup>. En outre, de façon plus générale, la tension délivrée aux bornes du dispositif est relativement importante, le plus souvent au moins de l'ordre de 0,4 V. De plus, il semble que la tension délivrée entre les électrodes d'un dispositif selon l'invention est relativement

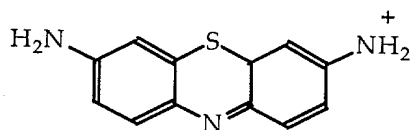
indépendante de l'intensité du flux lumineux qui irradie le matériau à base d'oxyde de cérium.

Selon certains modes envisageables, un dispositif photoélectrique selon l'invention peut néanmoins contenir des additifs, et notamment des pigments organiques du type de ceux mis en œuvre dans les dispositifs dits "dye-sensitized". La présence de tels additifs peut se révéler avantageuse, en particulier dans le cas où le matériau à effet photovoltaïque est un matériau à base d'oxyde de cérium non dopé.

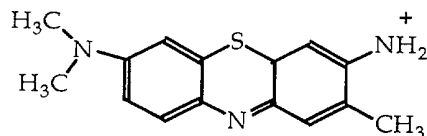
Il est à noter que, lorsqu'on souhaite mettre en œuvre des pigments organiques au sein d'un dispositif photovoltaïque selon l'invention, les pigments à utiliser sont spécifiquement à adapter à l'oxyde de cérium présent au sein du matériau à effet photovoltaïque. Dans ce cadre, les pigments adaptés sont en général distincts de ceux mis en œuvre dans les dispositifs mettant en œuvre un oxyde de titane à titre de matériau à effet photovoltaïque (notamment dans la mesure où les oxydes de cérium et de titane ont des niveaux de Fermi différents). A titre de pigments organiques spécifiquement utilisables dans un système photovoltaïque comprenant un matériau à base d'oxyde de cérium à titre de matériau à effet photovoltaïque, on peut notamment citer :

- les thiazines , notamment de formule :

20

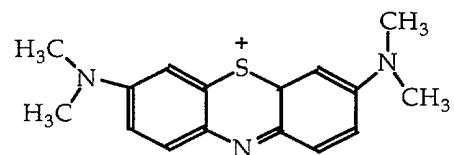


- le bleu de toluidine, de formule :

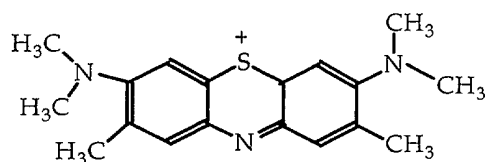


25

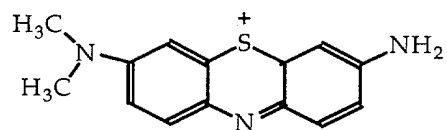
- le bleu de méthylène, de formule :



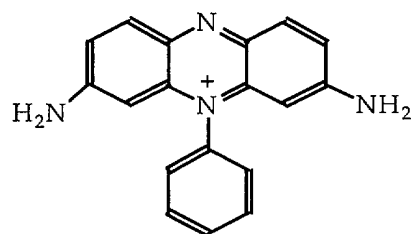
ou



- l'azure A, de formule :

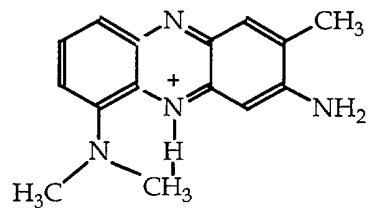


5 - la phénosaphrine, de formule :

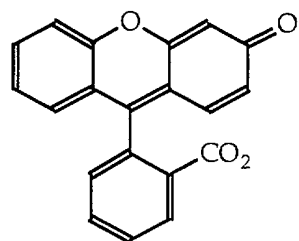


et ses dérivés ;

10 - le rouge neutre, de formule :

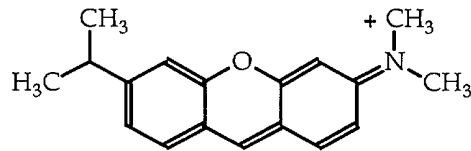


- la fluorescéine, de formule :



ou ses dérivés, tels que l'érythrosyne, la rhodamine, l'éosine, ou le rose du bengale ;

- la pyronine, de formule :



5

- les phtalocyanines métalliques ;
- les porphyrines métalliques ;
- les coumarines, telles que la coumarine 6 ;
- les complexes polypyridines de ruthénium.

10

De façon générale, un matériau à base d'oxyde de cérium selon l'invention est adapté à toutes les formes actuellement connues de cellules photovoltaïques. Ainsi, un système photovoltaïque selon l'invention peut notamment être un dispositif à électrolyte liquide, du type de ceux décrits par exemple par Regan et al., dans *Nature*, vol. 353, pp. 737-740/1991), ou bien encore un dispositif de type "tout solide" analogue aux dispositifs décrits par U. Bach et al. dans *Nature*, volume 395, pp. 583-585 (1998) ou à ceux décrits par W. U. Huynh et al., dans *Science*, vol. 295, pp. 2425-2427 (2002). L'utilisation de l'oxyde de cérium dans ces dispositifs, au lieu de l'oxyde de titane généralement utilisé, permet le plus souvent de s'affranchir de la présence de composés organiques tels que des pigments, ce qui permet notamment d'augmenter la durée de vie du dispositif.

Ainsi, selon un premier grand mode de réalisation, un dispositif photovoltaïque mettant en œuvre un matériau à base d'oxyde de cérium selon l'invention peut notamment être un dispositif à électrolyte liquide. Un tel dispositif comprend, entre l'électrode photoréceptrice collectrice de porteurs de charges et la contre électrode, un électrolyte liquide, qui est en général une

25

solution contenant un système redox adapté au transfert des électrons formés au sein du matériau à base d'oxyde de cérium lorsqu'il est irradié par un rayonnement électromagnétique incident, tel qu'un faisceau de lumière solaire. L'électrolyte liquide utilisé est en général une solution aqueuse ou hydro-  
5 alcoolique, mais il peut également s'agir d'une solution dans un solvant organique.

Alternativement, au lieu de l'électrolyte liquide précitée, le dispositif photovoltaïque mettant en œuvre un matériau à base d'oxyde de cérium selon l'invention peut être un dispositif à électrolyte gélifié, comprenant, entre  
10 l'électrode photoréceptrice collectrice de porteurs de charge et la contre-électrode, un électrolyte gélifié. Cet électrolyte gélifié est en général de même composition que l'électrolyte liquide précitée, mais il contient en outre un agent gélifiant de la phase liquide. La présence de cet agent gélifiant confère à l'électrolyte une forme de gel, qui permet en particulier d'éviter la migration de la phase liquide au sein  
15 du dispositif, améliorant ainsi encore sa durabilité. Les dispositifs à base d'un système gélifié, dits de type "quasi solide" sont en général à base d'une phase aqueuse gélifiée par des agents gélifiants tels que le polyéthylèneglycol, le polyuréthane, ou le nylon. Lorsqu'un électrolyte gélifié est utilisé dans les dispositifs photovoltaïques selon l'invention, cet électrolyte gélifié peut en outre  
20 comprendre, de façon avantageuse, des polymères conducteurs dispersés au sein du gel, tels que notamment des particules de polyaniline ou de polypyrole dopé.

De préférence, un électrolyte liquide ou gélifié utilisé selon l'invention comprend un système redox, avantageusement un système redox capable de se régénérer au cours du fonctionnement du dispositif. A titre de système redox  
25 particulièrement adapté à cet effet, on peut notamment citer le couple  $I^-/I_3^-$ , ou encore le système  $I^-/I_2/I_3^-$ , qui présentent une très bonne capacité à se régénérer au cours du fonctionnement du dispositif photovoltaïque. On peut également utiliser le système  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , avantageusement en association avec des ligands tels que  $SCN^-$  ou  $CN^-$ . De façon plus générale, on peut utiliser à titre de systèmes

redox, des systèmes métalliques de type  $Me^{m+}/Me^{n+}$  où Me désigne un métal à valence mixte et m et n désignent les valences de ce métal, le système pouvant avantageusement être mis en œuvre en complexant un et/ou l'autre des cations métalliques du couple  $Me^{m+}/Me^{n+}$  par des ligands tels que, par exemple, des ions 5  $SCN^-$  ou  $CN^-$ , ou un mélange de ces ligands.

Dans un dispositif à électrolyte liquide ou à électrolyte gélifié selon l'invention, il est souvent avantageux que le matériau à base d'oxyde de cérium soit un oxyde de cérium dopé, de préférence par des cations d'éléments de terres rares autres que le cérium, et avantageusement par des cations  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Pr^{4+}$ , 10  $Tb^{3+}$  ou  $Tb^{4+}$ . En effet, avec ce type d'oxyde dopé, on observe en général un effet photovoltaïque particulièrement prononcé, qui permet, en l'absence d'additifs de type pigments organiques, de produire des courants d'intensité importante.

Ainsi, avec des dispositifs à électrolyte liquide ou gélifié, mettant en œuvre un matériau à base d'oxyde de cérium, on obtient en général, sous irradiation par 15 la lumière solaire, des courants au moins de l'ordre de 0,05 mA par  $cm^2$  de matériau à effet photovoltaïque, cette intensité étant le plus souvent au moins égale à 0,1 mA par  $cm^2$ , voire supérieure ou égale à 0,2 mA par  $cm^2$ , et, dans certains cas supérieure ou égale à 0,5 mA par  $cm^2$  de matériau à effet photovoltaïque, en particulier dans le cas où le matériau à base d'oxyde de 20 cérium mis en œuvre contient un oxyde de cérium dopé. Par ailleurs, la tension fournie entre les électrodes d'un tel dispositif est en général d'au moins 0,4 V, et cette tension est le plus souvent d'au moins 0,5V, voire de 0,6 V ou plus.

Par ailleurs, le rendement de conversion de l'énergie électromagnétique incidente en énergie lumineuse obtenue en mettant en oeuvre un dispositif à 25 électrolyte liquide ou gélifié selon l'invention est le plus souvent important, tout particulièrement lorsque le matériau à effet photovoltaïque utilisé contient un oxyde dopé. Ainsi, ce rendement est en général au moins égal à 3%, et le plus souvent d'au moins 5%, ce rendement pouvant être supérieur ou égal à 8%, en particulier lorsqu'un oxyde dopé est mis en œuvre. Le rendement auquel il est

fait référence ici est tel que défini dans *Chemical Review*, vol. 95, pp. 49-68 (1995), à savoir le rendement  $r$  défini par la formule suivante :

$$r = (I \cdot V \cdot ff) / I_s,$$

dans laquelle :

- 5           • I désigne la densité du courant délivré par la système photovoltaïque ;
- V désigne la tension en circuit ouvert aux bornes du système photovoltaïque ;
- $I_s$  désigne l'intensité du flux lumineux ;
- 10          • ff désigne un facteur de forme ("*fill factor*"), caractéristique du dispositif photovoltaïque. Ce facteur rend compte des différences observées pour le dispositif entre les courbes théoriques et expérimentales de l'intensité en fonction de la tension.

Selon un autre grand mode de réalisation, un dispositif photovoltaïque  
 15 selon l'invention est un dispositif de type "tout solide", ne mettant pas en œuvre d'électrolyte présentant une phase liquide, gélifiée ou non . Ce type de dispositif comprend, entre l'électrode photoréceptrice collectrice de porteurs de charges et la contre électrode, un milieu solide conducteur, en général un polymère, de préférence transparent. Dans ces dispositifs, le polymère conducteur mis en  
 20 œuvre est en général un polymère semi-conducteur, de préférence de type p (c'est à dire accepteur d'électrons) ou de type n (donneur d'électrons). La nature du dopage du polymère semi-conducteur est en général à adapter au comportement du matériau à base de l'oxyde de cérium mis en œuvre. En général, le polymère est choisi de façon à assurer des interfaces de type jonction  
 25 P-N entre le matériau à base d'oxyde de cérium et le polymère. A titre de polymère semi-conducteur particulièrement avantageux, on peut notamment citer le P3HT (poly(3-hexyl-thiophène)) ou bien encore les composés du type du

2,2',7,7' tetrakis (N,N'-di-p-méthoxyphénylamine) tels que décrits par J. Salbeck et al. dans *Macromol. Symp.* vol. 125, p.121 (1997).

Un tel dispositif photovoltaïque "tout solide" selon l'invention comprend en général :

- 5           - un support conducteur transparent (en général à base d'un matériau conducteur tel qu'un oxyde d'étain et d'indium (ITO) ou bien encore un polymère conducteur transparent tel que le PEDOT-PSS) ;
  - déposé sur ce support, un matériau à base d'oxyde de cérium, contenant de préférence un oxyde dopé, ce matériau étant le plus souvent sous la forme  
10 d'un film ;
    - déposé sur le matériau à base d'oxyde de cérium, un polymère conducteur tel que défini précédemment, ce polymère étant avantageusement un polymère semi-conducteur, de préférence dopé N ou P. Ce polymère peut éventuellement contenir (ou être utilisé en association avec) des pigments  
15 organiques. Là encore, la présence de tels pigments organiques peut être avantageuse pour améliorer l'efficacité de l'effet photovoltaïque observé, en particulier lorsque le matériau à base d'oxyde de cérium ne contient pas d'oxyde de cérium dopé, mais la présence de tels composés n'est en général pas nécessaire pour observer un effet photovoltaïque effectif) ; et
- 20           - en contact avec le polymère conducteur, une contre électrode, généralement une contre-électrode métallique (par exemple en aluminium, en nickel ou en platine), ou une contre-électrode transparente, par exemple à base d'un matériau conducteur transparent du type du matériau du support.

Différents avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de façon  
25 encore plus nette au vu des exemples illustratifs donnés ci-après.

## EXEMPLE 1

### 1.1 Préparation d'un matériau à base d'oxyde de cérium dopé par des cations lanthane.

On a préparé un matériau mésostructuré en utilisant le procédé de  
5 l'exemple 1 de la demande WO 01/049606.

On a ensuite réalisé une imprégnation du matériau par une solution de  
nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Dans ce cadre, la solution de nitrate de lanthane  
utilisée est une solution aqueuse à 0,935 mole/L en  $\text{La}^{3+}$  (qui est préparée en  
diluant 66,3 ml d'une solution commerciale de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 2,82M par de l'eau  
10 déminéralisée, jusqu'à obtention d'un volume de 200 ml).

L'imprégnation a été réalisée en mélangeant 10 g du matériau  
mésostructuré avec 6,2 ml de la solution à 0,93 mole/L en  $\text{La}^{3+}$ . On a ainsi obtenu  
une pâte qu'on a homogénéisée à l'aide d'une spatule.

La pâte obtenue a été laissée à sécher à température ambiante (25° C)  
15 pendant une nuit (12 heures). Le produit séché obtenu a été calciné à 400° C  
pendant 6 heures, la montée en température de la température ambiante (25° C)  
jusqu'à la température de 400° C ayant été effectuée avec une montée en  
température de 1° C par minute.

Le solide calciné obtenu a été soumis à un nouveau cycle d'imprégnation,  
20 séchage et calcination dans les mêmes conditions que précédemment.

On a à nouveau effectué un cycle d'imprégnation, séchage et calcination  
dans les mêmes conditions sur le solide obtenu à l'issue de la seconde calcination.

A l'issue de ces trois cycles d'imprégnation, séchage et calcination, on a  
obtenu un solide mésostructuré caractérisé par un rapport molaire La/Ce de 0,3,  
25 et ayant une surface spécifique de 125 m<sup>2</sup>/g.

### 1.2 Dépôt d'un film du matériau à base d'oxyde de cérium dopé sur un support ITO.

On a mélangé 20 mg du solide sous forme de poudre obtenu à l'issu de l'étape 1.1 dans 20 microlitres d'un mélange (acétylacétone/eau) 1/10 v/v, et on a  
5 déposé le mélange réalisé à la surface d'une électrode transparente d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) de dimension 5 cm x 10 cm, sur une plage carrée de 1cm x 1cm. Cette zone a été délimité en appliquant au préalable sur la surface de l'électrode un ruban adhésif. On a laissé l'électrode ainsi préparée à 25°C pendant 48 heures, ce par quoi on a obtenu l'évaporation du solvant. Le ruban adhésif a  
10 été retiré et conservé.

On a soumis l'électrode ayant le film de matériau séché à sa surface à une calcination à 400°C pendant 6 heures.

On a ainsi obtenu à la surface de l'électrode d'ITO un film de matériau à base d'oxyde de cérium dopé par du lanthane d'épaisseur égale à 10 microns.

15

### 1.3 Fabrication du dispositif photovoltaïque.

On a remplacé le ruban adhésif sur la surface de l'électrode, de façon à ne laisser apparaître que le film à base d'oxyde de cérium dopé à travers la fenêtre carrée.

20 On a déposé 0,1 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse comprenant 0,5 mole par litre de NaI et 0,05 mole par litre de I<sub>2</sub>, à titre d'électrolyte liquide, puis on a appliqué une contre électrode d'aluminium sur le film ainsi imprégné.

Le système a été maintenu sous pression, et scellé par une résine époxy, pour l'isoler du milieu extérieur, notamment de façon à éviter l'évaporation des solvants. On a éclairé le dispositif réalisé à la lumière du soleil. Un voltmètre et  
25 un ampèremètre branchés entre les deux électrodes de ITO a permis de mesurer les valeurs suivantes :

- tension délivrée : 0,55V.

- intensité délivrée : 0,9 mA.

Par ailleurs, on a constaté qu'une variation de l'intensité du flux lumineux modifie l'intensité délivrée, mais que la tension délivrée reste, elle, généralement comprise entre 0,5 et 0,6 V quel que soit le flux lumineux (sauf, naturellement, si  
5 le flux lumineux devient trop faible).

## EXEMPLE 2

### 2.1 Préparation d'un matériau à base d'oxyde de cérium dopé par des cations praséodyme.

10 On a préparé un matériau mésostructuré en utilisant le procédé de l'exemple 1 de la demande WO 01/049606.

On a ensuite réalisé une imprégnation du matériau par une solution de nitrate de praséodyme  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ . Dans ce cadre, la solution de nitrate de praséodyme utilisée est une solution aqueuse à 1,21 mole/L en  $\text{Pr}^{3+}$  (qui est  
15 préparée en diluant 51,9 ml d'une solution commerciale de  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  2,91N par de l'eau déminéralisée, jusqu'à obtention d'un volume de 125 ml).

L'imprégnation a été réalisée en mélangeant 8 g du solide mésoporeux à 5,7 ml de la solution aqueuse à 1,21 mole/L en  $\text{Pr}^{3+}$ . On a ainsi obtenu une pâte qu'on a homogénéisée à l'aide d'une spatule.

20 On a laissé sécher la pâte ainsi obtenue à température ambiante (25° C) pendant une nuit (12 heures). Le produit séché obtenu a été calciné à 400° C sous air pendant 6 heures, la montée en température jusqu'à la température de 400° C ayant été effectuée avec une montée en température de 1° C par minute.

Le solide calciné obtenu a été soumis à un nouveau cycle d'imprégnation, séchage et calcination dans les mêmes conditions que précédemment.  
25

A l'issue de ces deux cycles d'imprégnation, séchage et calcination, on a obtenu un solide mésostructuré caractérisé par un rapport molaire Pr/Ce de 0,3, et une surface spécifique de 120 m<sup>2</sup>/g.

## 2.2 Dépôt d'un film du matériau à base d'oxyde de cérium dopé sur un support ITO.

On a mélangé 20 mg du solide sous forme de poudre obtenu à l'issu de  
5 l'étape 2.1 dans 20 microlitres d'un mélange (acétylacétone/eau) 1/10 v/v, et on a  
déposé le mélange réalisé à la surface d'une électrode transparente d'ITO (oxyde  
d'indium et d'étain) de dimension 5 cm x 10 cm, sur une plage carrée de 1cm x  
1cm. Cette zone a été délimité en appliquant au préalable sur la surface de  
l'électrode un ruban adhésif. On a laissé l'électrode ainsi préparée à 25°C pendant  
10 48 heures, ce par quoi on a obtenu l'évaporation du solvant. Le ruban adhésif a  
été retiré et conservé.

On a soumis l'électrode ayant le film de matériau séché à sa surface à une  
calcination à 400°C pendant 6 heures.

On a ainsi obtenu à la surface de l'électrode d'ITO un film de matériau à  
15 base d'oxyde de cérium dopé par du lanthane d'épaisseur égale à 10 microns.

## 2.3 Fabrication du dispositif photovoltaïque.

On a remplacé le ruban adhésif sur la surface de l'électrode, de façon à ne  
laisser apparaître que le film à base d'oxyde de cérium dopé à travers la fenêtre  
20 carrée.

On a déposé 0,1 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse comprenant 0,5 mole par litre  
de NaI et 0,05 mole par litre de I<sub>2</sub>, à titre d'électrolyte liquide, puis on a appliqué  
une contre électrode d'aluminium sur le film ainsi imprégné.

Le système a été maintenu sous pression et scellé par une résine époxy,  
25 comme dans l'exemple 2, et on a éclairé le dispositif réalisé à la lumière du soleil.  
Un voltmètre et un ampèremètre branchés entre les deux électrodes de ITO a  
permis de mesurer les valeurs suivantes :

- tension délivrée : 0,6V.

- intensité délivrée : 0,8 mA.

Là encore, on a constaté qu'une variation de l'intensité du flux lumineux modifie l'intensité délivrée, mais que la tension délivrée reste, elle, généralement de l'ordre de 0,6 V quel que soit le flux lumineux.

5

### EXEMPLE 3

#### 3.1 Préparation d'un matériau à base d'oxyde de cérium dopé par des cations terbium.

On a préparé un matériau mésostructuré en utilisant le procédé de  
10 l'exemple 1 de la demande WO 01/049606.

On a ensuite réalisé une imprégnation du matériau par une solution  
de nitrate de terbium  $Tb(NO_3)_3$ . Dans ce cadre, la solution de nitrate de terbium  
utilisée est une solution aqueuse à 0,856 mole/L en  $Tb^{3+}$  (qui est préparée en  
diluant 10,7 ml d'une solution commerciale de  $Tb(NO_3)_3$  2N par de l'eau  
15 déminéralisée, jusqu'à obtention d'un volume de 25 ml).

L'imprégnation a été réalisée en mélangeant 5 g du solide mésostructuré  
prépare et 3,4 ml de la solution aqueuse à 0,856 mole/L en  $Tb^{3+}$ . On a ainsi  
obtenu une pâte qu'on a homogénéisée à l'aide d'une spatule.

La pâte ainsi obtenue a été laissée séchée à température ambiante pendant  
20 une nuit (12 heures). Le produit séché obtenu a été calciné à 400° C pendant 6  
heures, la montée en température jusqu'à la température de 400° C ayant été  
effectuée avec une montée en température de 1° C par minute. Le solide calciné  
obtenu a été soumis à un nouveau cycle d'imprégnation, séchage et calcination  
dans les mêmes conditions que précédemment.

25 A l'issue de ces deux cycles d'imprégnation, séchage et calcination, on a  
obtenu un solide mesostructuré caractérisé par un rapport molaire Tb/Ce de 0,2.

### 3.2 Dépôt d'un film du matériau à base d'oxyde de cérium dopé sur un support ITO.

On a mélangé 20 mg du solide sous forme de poudre obtenu à l'issu de l'étape 1.1 dans 20 microlitres d'un mélange (acétylacétone/eau) 1/10 v/v, et on a  
5 déposé le mélange réalisé à la surface d'une électrode transparente d'ITO (oxyde d'indium et d'étain), sur une plage carrée de 1cm x 1cm. Cette zone a été délimitée en appliquant au préalable sur la surface de l'électrode un ruban adhésif. On a laissé l'électrode ainsi préparée à 25°C pendant 48 heures, ce par quoi on a obtenu l'évaporation du solvant. Le ruban adhésif a été retiré et  
10 conservé.

On a soumis l'électrode ayant le film de matériau séché à sa surface à une calcination à 400°C pendant 6 heures.

On a ainsi obtenu à la surface de l'électrode d'ITO un film de matériau à base d'oxyde de cérium dopé par du lanthane d'épaisseur égale à 10 microns.  
15

### 3.3 Fabrication du dispositif photovoltaïque.

On a remplacé le ruban adhésif sur la surface de l'électrode, de façon à ne laisser apparaître que le film à base d'oxyde de cérium dopé à travers la fenêtre carrée.

20 On a déposé 0,1 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse comprenant 0,5 mole par litre de NaI et 0,05 mole par litre de I<sub>2</sub>, à titre d'électrolyte liquide, puis on a appliqué une contre électrode d'aluminium sur le film ainsi imprégné.

Le système a été maintenu sous pression, et le dispositif a été scellé par une résine époxy comme dans les exemples précédents.

25 On a éclairé le dispositif réalisé à la lumière du soleil. Un voltmètre et un ampèremètre branchés entre les deux électrodes de ITO a permis de mesurer les valeurs suivantes :

- tension délivrée : 0,7V.

- intensité délivrée : 1 mA.

Là encore, une variation de l'intensité du flux lumineux modifie l'intensité délivrée, mais que la valeur de la tension délivrée reste de l'ordre de 0,7 V quel que soit le flux lumineux.

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un matériau à base d'oxyde de cérium, à titre de matériau à effet photovoltaïque.
- 5 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le matériau à base d'oxyde de cérium est utilisé pour produire un courant électrique par effet photovoltaïque.
3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle le matériau à base d'oxyde de cérium est utilisé pour convertir de l'énergie solaire en énergie  
10 électrique.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium comprend de l'oxyde de cérium sous forme  $\text{CeO}_2$ .
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en  
15 ce que le matériau à base d'oxyde de cérium comprend de l'oxyde de cérium sous forme d'un oxyde de cérium dit "dopé", contenant des cations métalliques autres que des cations cérium au sein de son réseau cristallin.
6. Utilisation selon la revendication 5 caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium comprend un oxyde de cérium dopé choisi parmi .  
20 - les oxydes de cérium dopés par des cations de terres rares,  
- les oxydes de cérium dopés par des cations pentavalents, et  
- les oxydes de cérium dopés par des cations tétravalents.
7. Utilisation selon la revendication 6 caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium comprend un oxyde de cérium dopé par des cations  $\text{La}^{3+}$ ,  
25  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , ou  $\text{Ti}^{4+}$ .

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium comprend un oxyde de cérium dopé par des cations  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , ou  $\text{Tb}^{4+}$ .
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium présente des domaines cristallins d'oxyde de cérium, dopé ou non dopé, ces domaines cristallins ayant des dimension comprises entre 1 et 100 nm.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium a une surface spécifique BET comprise entre 40 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , et avantageusement au moins égale à 80  $\text{m}^2/\text{g}$ .
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium est constitué d'un assemblage de particules à base d'oxyde de cérium, ces particules ayant des dimensions comprises entre 1 et 50 nm.
12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le matériau à base d'oxyde de cérium se présente sous la forme d'un film d'épaisseur comprise entre 0,01 et 100 microns.
13. Dispositif photovoltaïque comprenant, à titre de matériau photorécepteur, un matériau à base d'oxyde de cérium tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Dispositif photovoltaïque comprenant, à titre de matériau photorécepteur, un matériau à base d'oxyde de cérium sous forme d'un film tel que défini selon la revendication 12.
15. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une cellule solaire.
16. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif à électrolyte liquide, comprenant, en plus du matériau à base d'oxyde de cérium :

- une contre électrode ; et

- entre le matériau à base d'oxyde de cérium et la contre-électrode, un électrolyte liquide.

17. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif à électrolyte gélifié, comprenant, en plus du matériau à base d'oxyde de cérium :

- une contre électrode ; et

- entre le matériau à base d'oxyde de cérium et la contre-électrode, un électrolyte gélifié.

18. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que l'électrolyte contient un système redox capable de se régénérer au cours du fonctionnement du dispositif, de préférence choisi parmi les systèmes  $I^-/I_3^-$ ,  $I^-/I_2/I_3^-$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , ou  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en association avec des ligands  $SCN^-$  ou  $CN^-$ .

19. Dispositif photovoltaïque à électrolyte liquide ou gélifié comprenant, à titre de matériau photorécepteur, un matériau à base d'oxyde de cérium dopé tel que défini dans l'une des revendications 5 à 8.

20. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif exempt d'électrolyte liquide ou gélifié, comprenant, en plus du matériau à base d'oxyde de cérium :

- une contre électrode ; et

- entre le matériau à base d'oxyde de cérium et la contre-électrode, un polymère conducteur.

21. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un support conducteur transparent ;

- déposé sur ce support, ledit matériau à base d'oxyde de cérium, sous la forme d'un film ;

- déposé sur le matériau à base d'oxyde de cérium, un polymère conducteur ; et

- en contact avec le polymère conducteur, une contre électrode.

22. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 13 à 21, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas de pigments organiques destinés à améliorer l'efficacité de l'effet photovoltaïque.

23. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 13 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs pigments organiques destinés à améliorer l'efficacité de l'effet photovoltaïque, de préférence choisis parmi :

- 10 - les thiazines ;
- le bleu de toluidine ;
- le bleu de méthylène ;
- l'azure A ;
- la phénosaphrine et ses dérivés ;
- 15 - le rouge neutre ;
- la fluorescéine et ses dérivés, tels que l'érythrocyne, la rhodamine, l'éosine, ou le rose du bengale ;
- la pyronine ;
- les phtalocyanines métalliques ;
- 20 - les porphyrines métalliques ;
- les coumarines, telles que la coumarine 6 ;
- les complexes polypyridines de ruthénium.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	TURKOVIC A ET AL: "Dye-sensitized solar cell with CeO2 and mixed CeO2/SnO2 photoanodes" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 3, 15 février 1997 (1997-02-15), pages 275-281, XP004058235 ISSN: 0927-0248 * page 276-277 * * abrégé; tableau 1 *	1-4,9, 12-18,23	H01L31/032 C01F17/00 H01G9/20
X	WO 95 05670 A (CRUMMENAUER KLAUS ;QUINTEN WERNER (DE); SCHWARZ RALF (DE)) 23 février 1995 (1995-02-23)	1-4	
X	* revendications 1,10,21 *	1-4	
A	* le document en entier *	4-23	
X	US 2002/134426 A1 (YAMANAKA RYOHSUKE ET AL) 26 septembre 2002 (2002-09-26)	1-4	
X	* alinéas [0026],[0025],[0008] *	1-4,9, 13-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	* le document en entier *	5-7, 10-12, 16-23	H01G H01L
A	EP 0 901 175 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 10 mars 1999 (1999-03-10) * le document en entier *	1-23	
A	EP 1 213 776 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 12 juin 2002 (2002-06-12) * le document en entier *	1-23	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 décembre 2003		Dessaux, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>KNAUTH P ET AL: "Solute segregation, electrical properties and defect thermodynamics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 136-137, 2 novembre 2000 (2000-11-02), pages 1215-1224, XP004226079 ISSN: 0167-2738 * le document en entier * -----</p>	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		2 décembre 2003	Dessaux, C
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

2007100

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0308627 FA 636677**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-12-2003**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9505670	A	23-02-1995	DE	9312084 U1	11-08-1994
			DE	4327101 A1	16-02-1995
			DE	4327114 A1	30-03-1995
			DE	4327122 A1	16-02-1995
			AU	7612794 A	14-03-1995
			WO	9505670 A1	23-02-1995
			-----		
US 2002134426	A1	26-09-2002	JP	2002222971 A	09-08-2002
			JP	2003217688 A	31-07-2003
-----					
EP 0901175	A	10-03-1999	JP	11144773 A	28-05-1999
			AT	222028 T	15-08-2002
			DE	69807015 D1	12-09-2002
			DE	69807015 T2	17-04-2003
			EP	0901175 A2	10-03-1999
			US	6084176 A	04-07-2000
-----					
EP 1213776	A	12-06-2002	JP	2002176188 A	21-06-2002
			EP	1213776 A2	12-06-2002
-----					