



Quand les cellules photovoltaïques imitent
les plantes : production d'électricité par
sensibilisation d'oxydes métalliques semi-conducteurs

Fabrice ODOBEL
CEISAM - UMR CNRS 6230
Université de Nantes
E-mail : Fabrice.Odobel@univ-nantes.fr

Collège de France, 12 avril 2010



DEUX PARTIES

-1- Notions de base sur les cellules à colorants

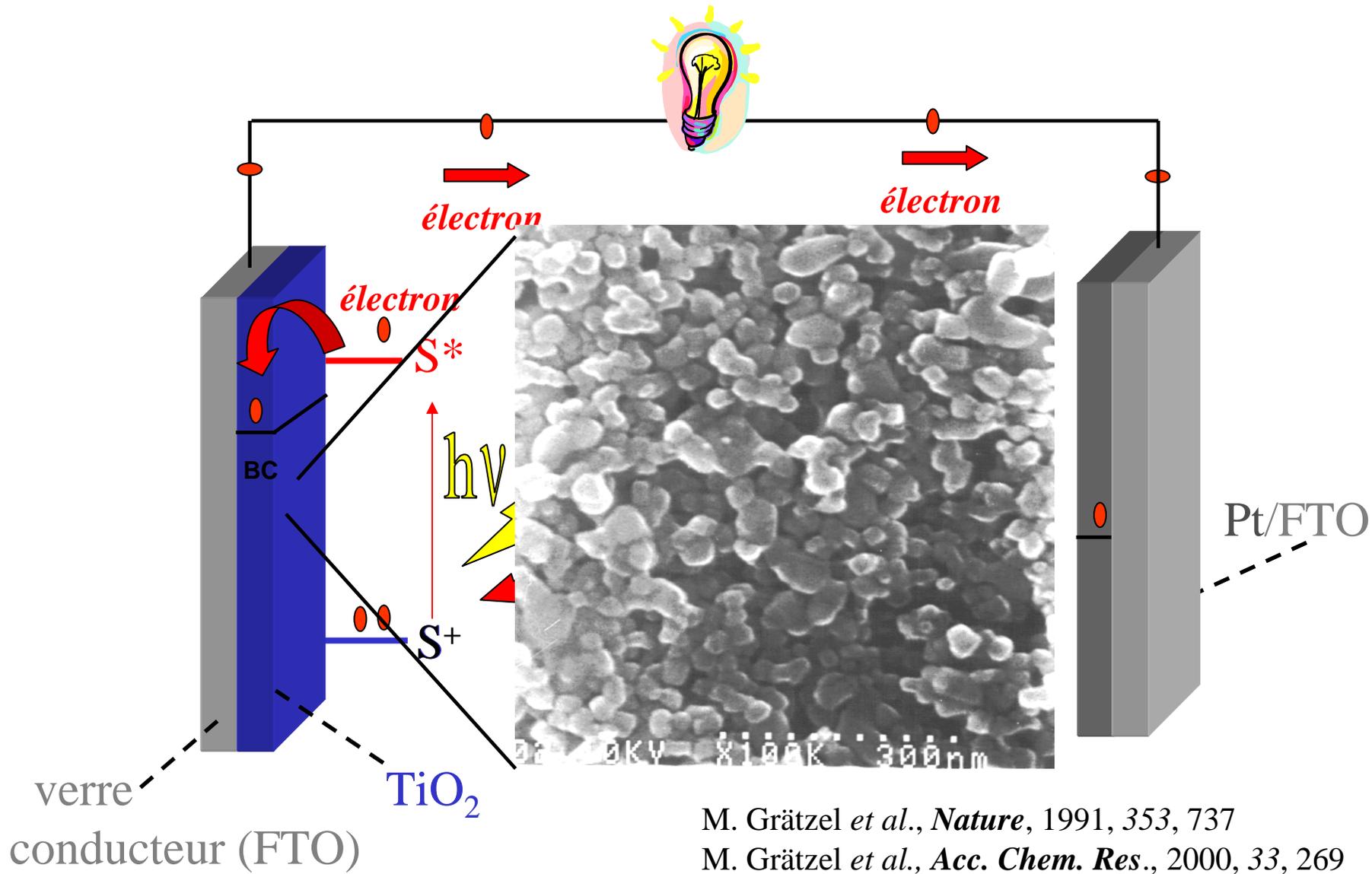
-2- Variations autour d'un thème

- 2.1- Cellules "tout solide"

- 2.2- Sensibilisation de semi-conducteurs de type p

- 2.3- Photocatalyse avec semi-conducteurs sensibilisés

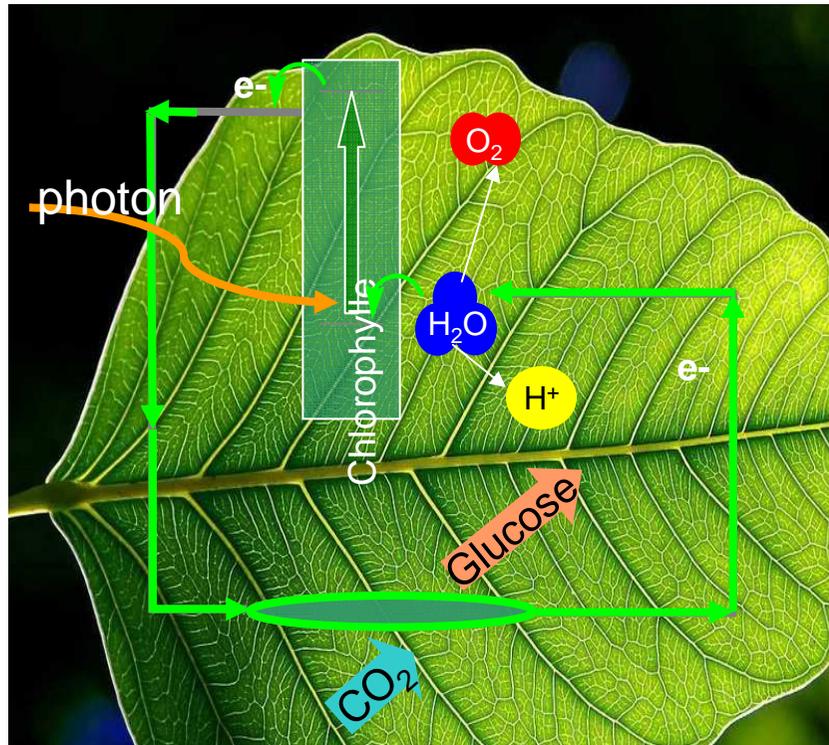
PRINCIPLE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE A COLORANT



M. Grätzel *et al.*, *Nature*, 1991, 353, 737
M. Grätzel *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 269

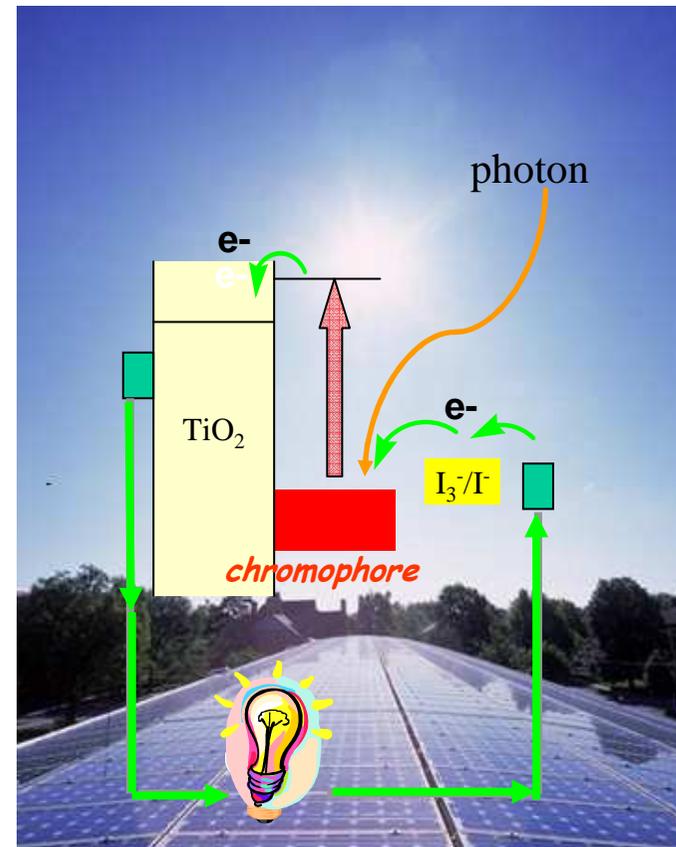
ANALOGIE AVEC LA PHOTOSYNTHESE LES CELLULES SOLAIRES DE LA NATURE

Conversion de l'énergie lumineuse
en énergie chimique



↳ La photosynthèse des plantes

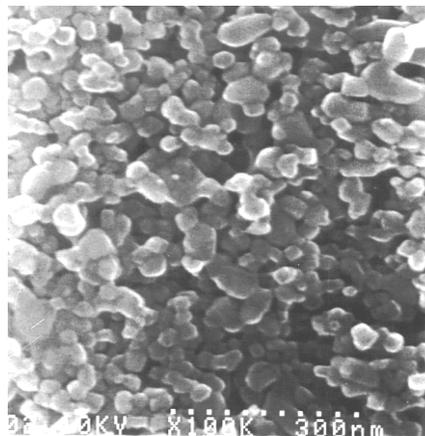
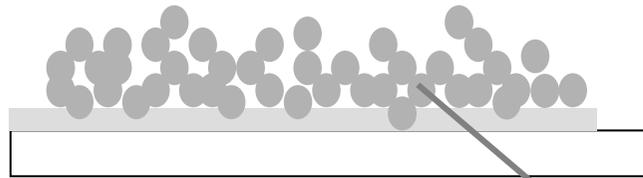
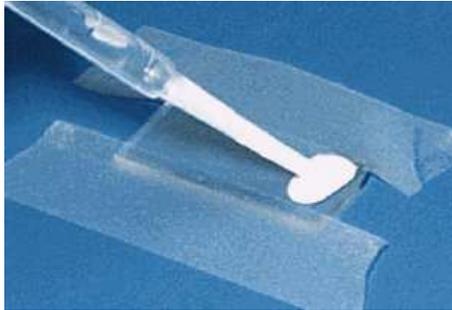
Conversion de l'énergie lumineuse
en énergie électrique



↳ La conversion photovoltaïque

COMMENT FABRIQUE T'ON
UNE CELLULE ?

Dépôt du semi-conducteur (TiO_2)



Nanoparticules de TiO_2 (anatase)

Dépôt selon différentes méthodes:

- épandage (doctor blade)
- enduction centrifuge
- screen printing

Frittage à haute température

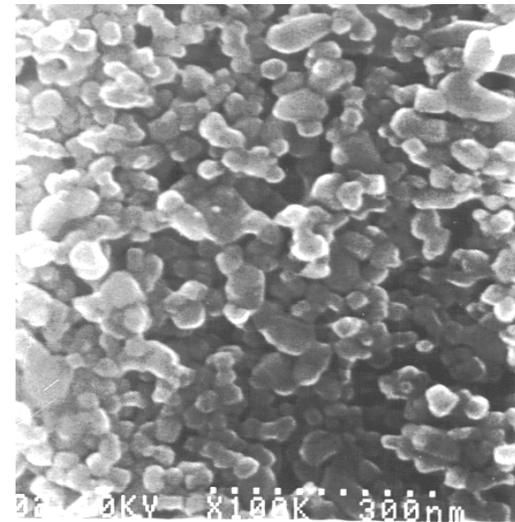


Au four à 450°C:

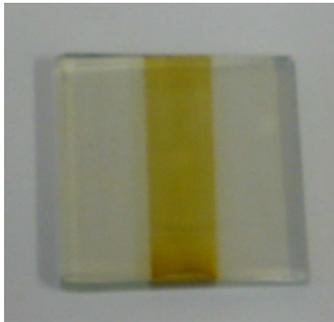
- élimination des ingrédients organiques de la solution colloïdale
- agglomération des particules de TiO_2 pour créer un chemin de conduction pour les électrons injectés
- adhésion des particules de TiO_2 sur FTO



après
→
frittage

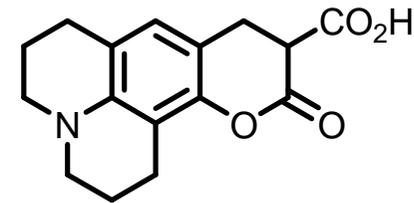


Adsorption du sensibilisateur

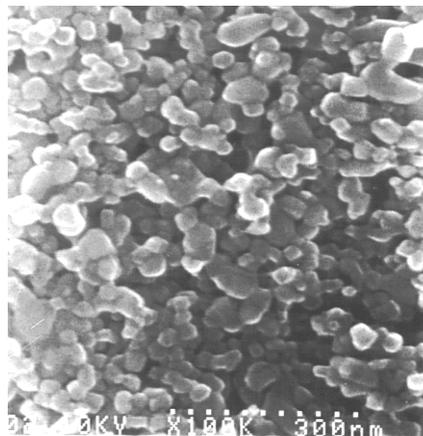
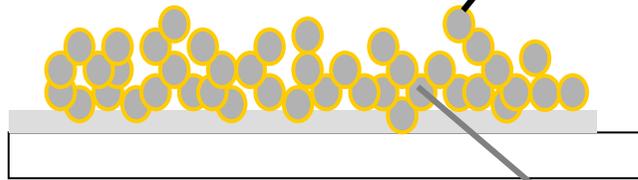


Sensibilisateur

Auto-assemblage du colorant par chimisorption à la surface de TiO_2



coumarine C343



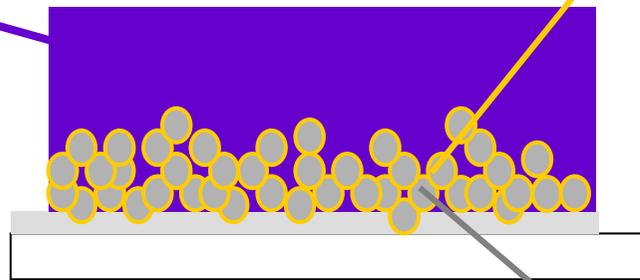
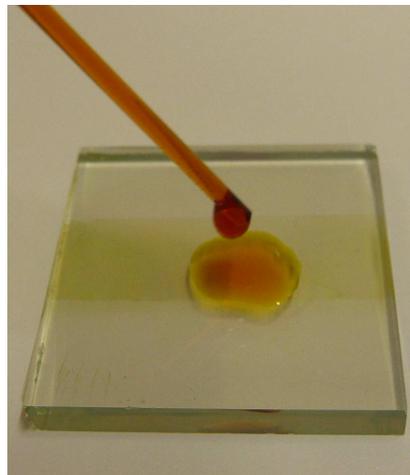
Nanoparticles of TiO_2

Dépôt de l'électrolyte

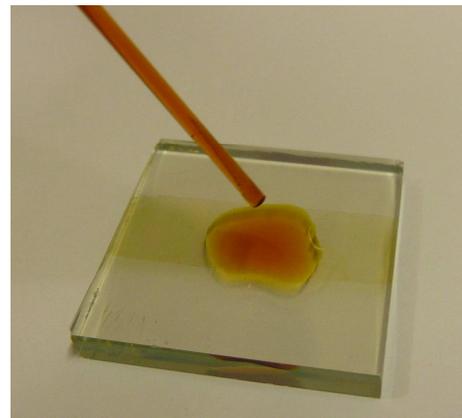
Electrolyte

Médiateur rédox ($I_3^- + I^-$) en solution dans carbonate de propylène

Sensibilisateur



Nanoparticles of TiO_2



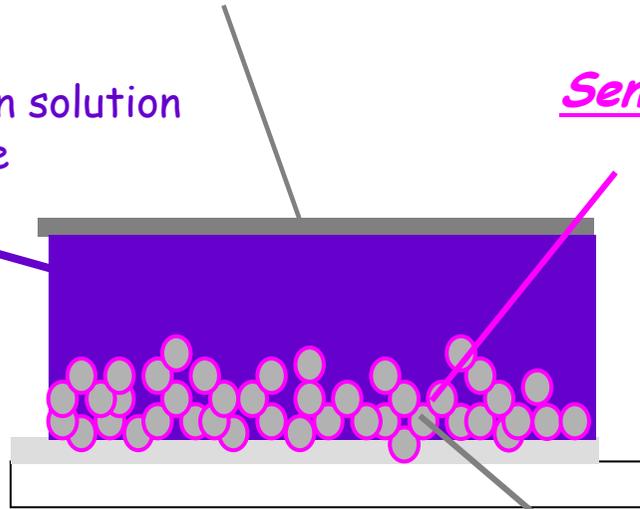
Assemblage de la contre électrode de Pt

contre électrode de platine

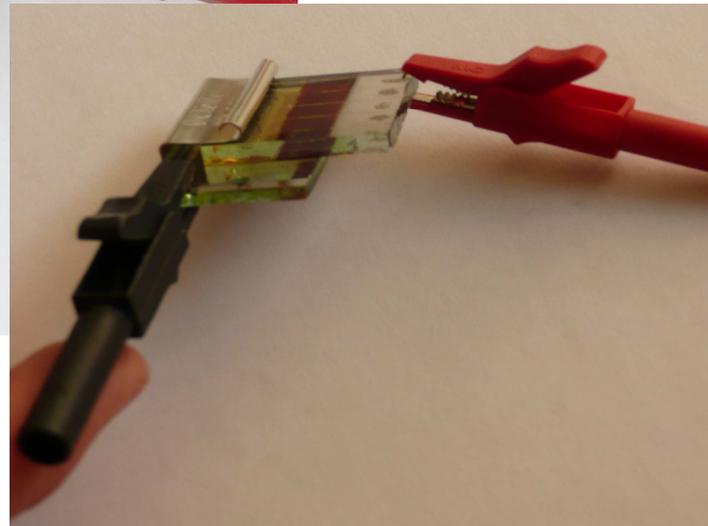
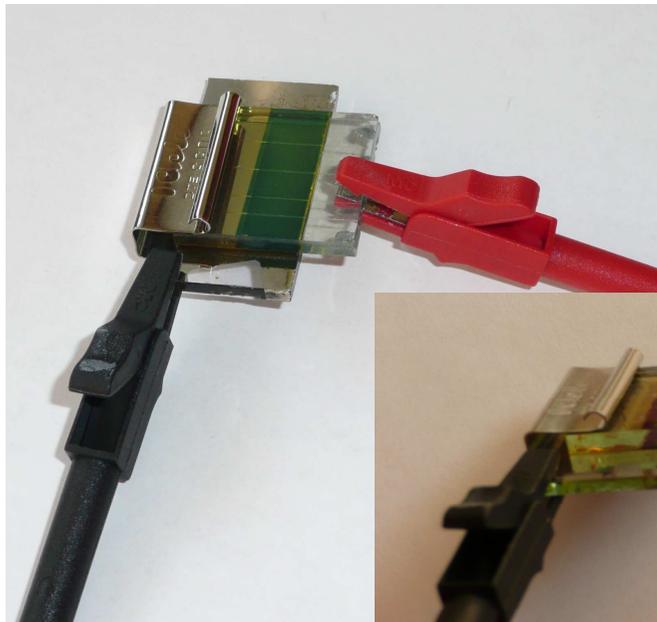
Electrolyte

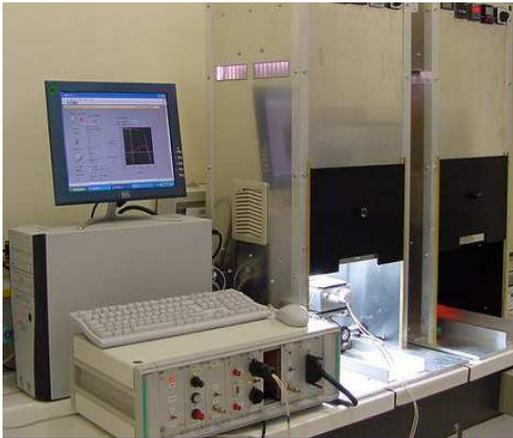
Médiateur rédox ($I_3^- + I^-$) en solution dans carbonate de propylène

Sensibilisateurs



Nanoparticules de TiO_2 (anatase)

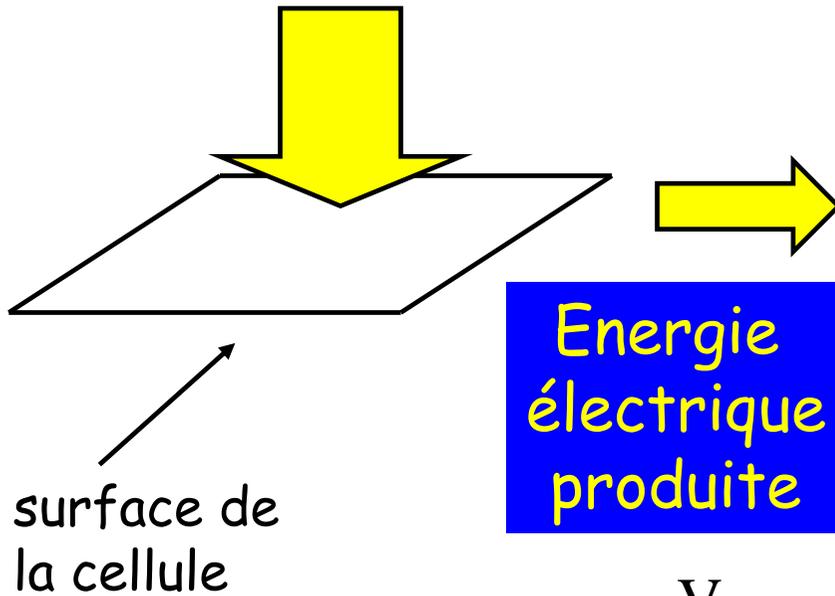




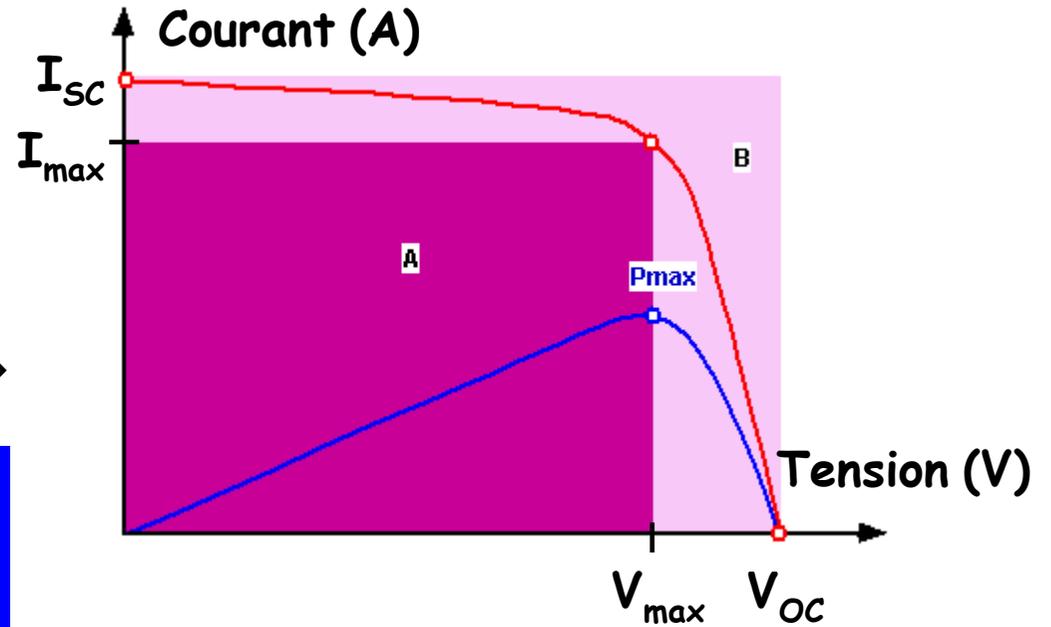
PARAMETRES ET MESURES POUR CARACTERISER LA CELLULE

Energie lumineuse incidente

1000 W/m²



Caractéristiques courant/tension sous éclairage



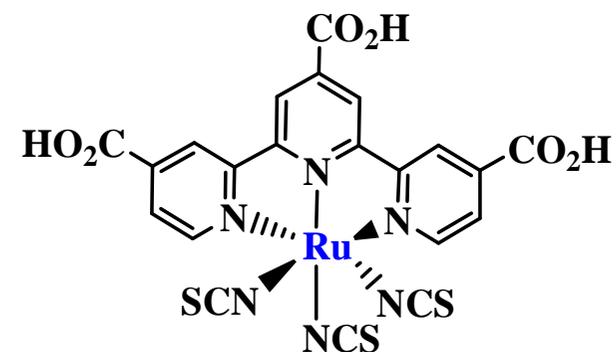
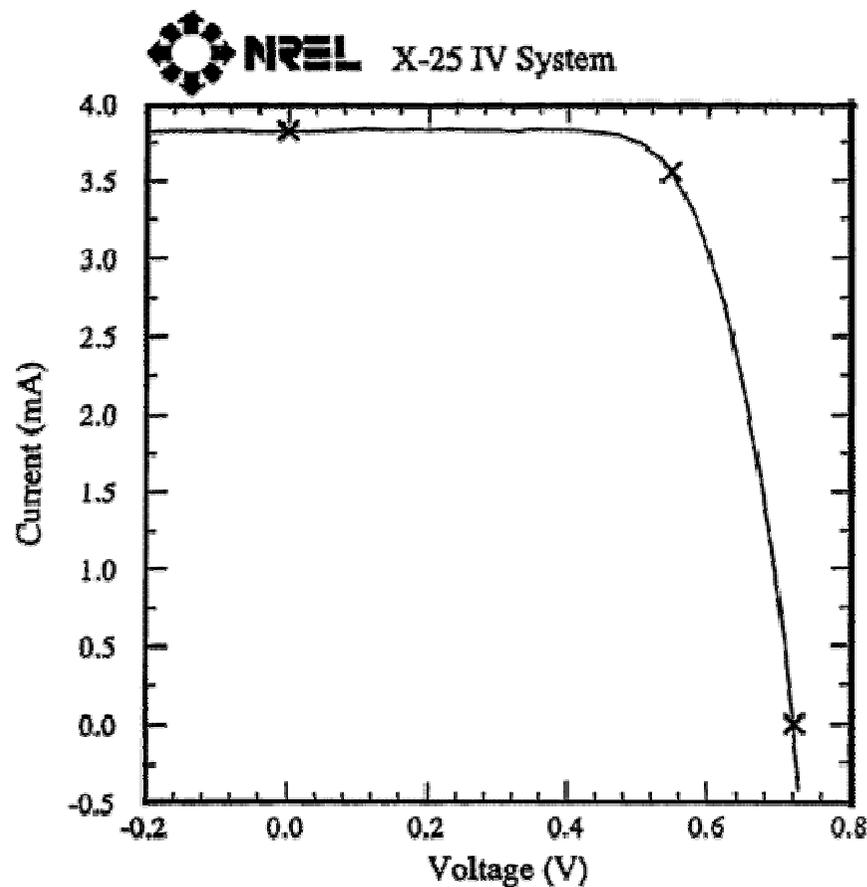
$$ff = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (A)$$

$$(B)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times ff}{1000}$$

PARAMETRES ET MESURES POUR CARACTERISER LA CELLULE

Caractéristiques courant/tension sous éclairage



$$V_{OC} = 0.72 \text{ V}$$
$$I_{SC} = 20,5 \text{ mA/cm}^2$$
$$ff = 70,4\%$$
$$\eta = 10,4\%$$

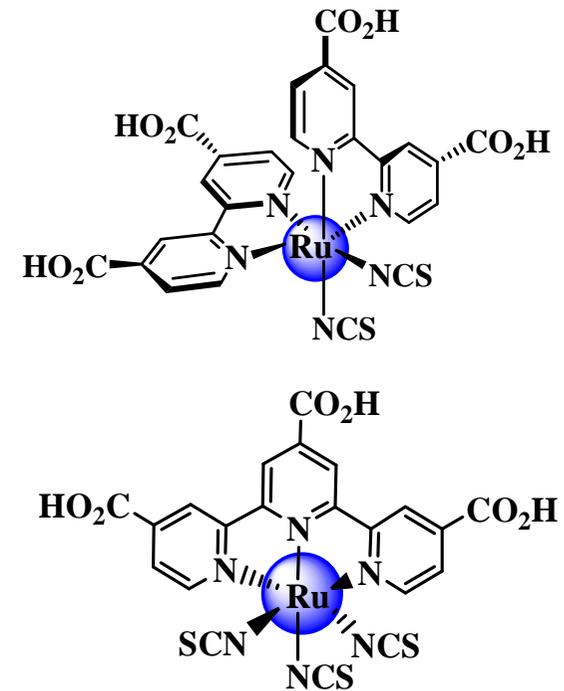
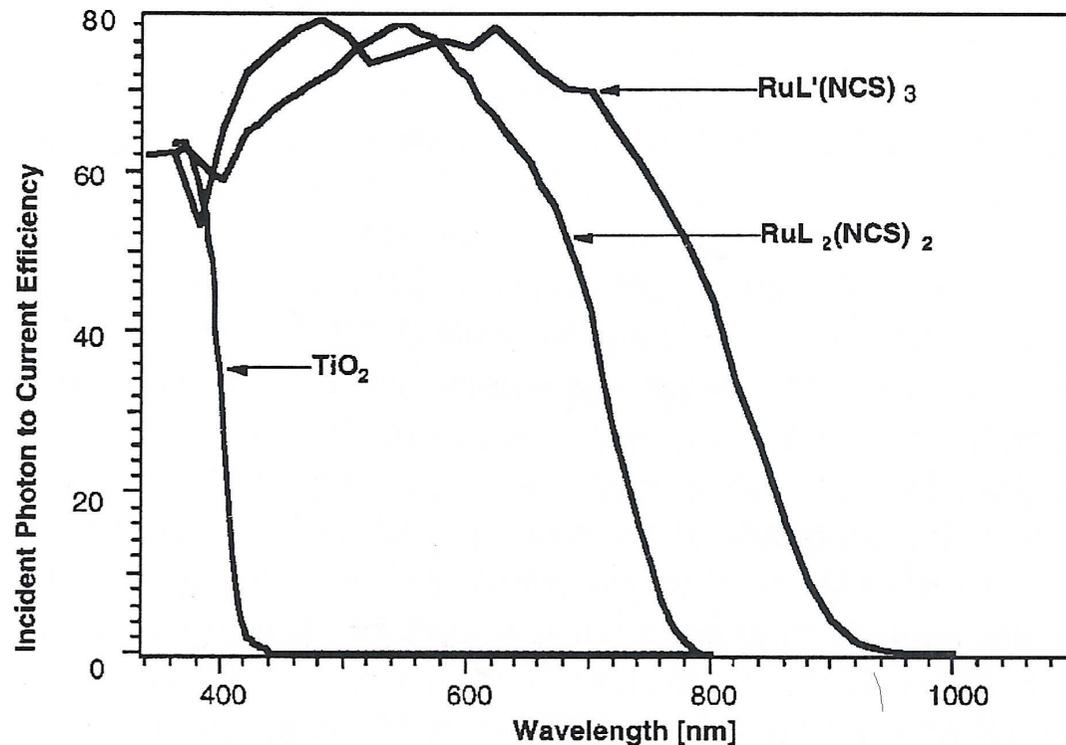
$$S = 0,18 \text{ cm}^2$$

Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1613

SPECTRE D'ACTION RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE

Incident Photon to Current Efficiency

$$\text{IPCE} = \frac{\text{nbre d'é collectés dans le circuit électrique externe}}{\text{nbre de photons incidents}}$$



RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \times \Phi_{\text{inj}}(\lambda) \times \eta_{\text{collec}}(\lambda)$$

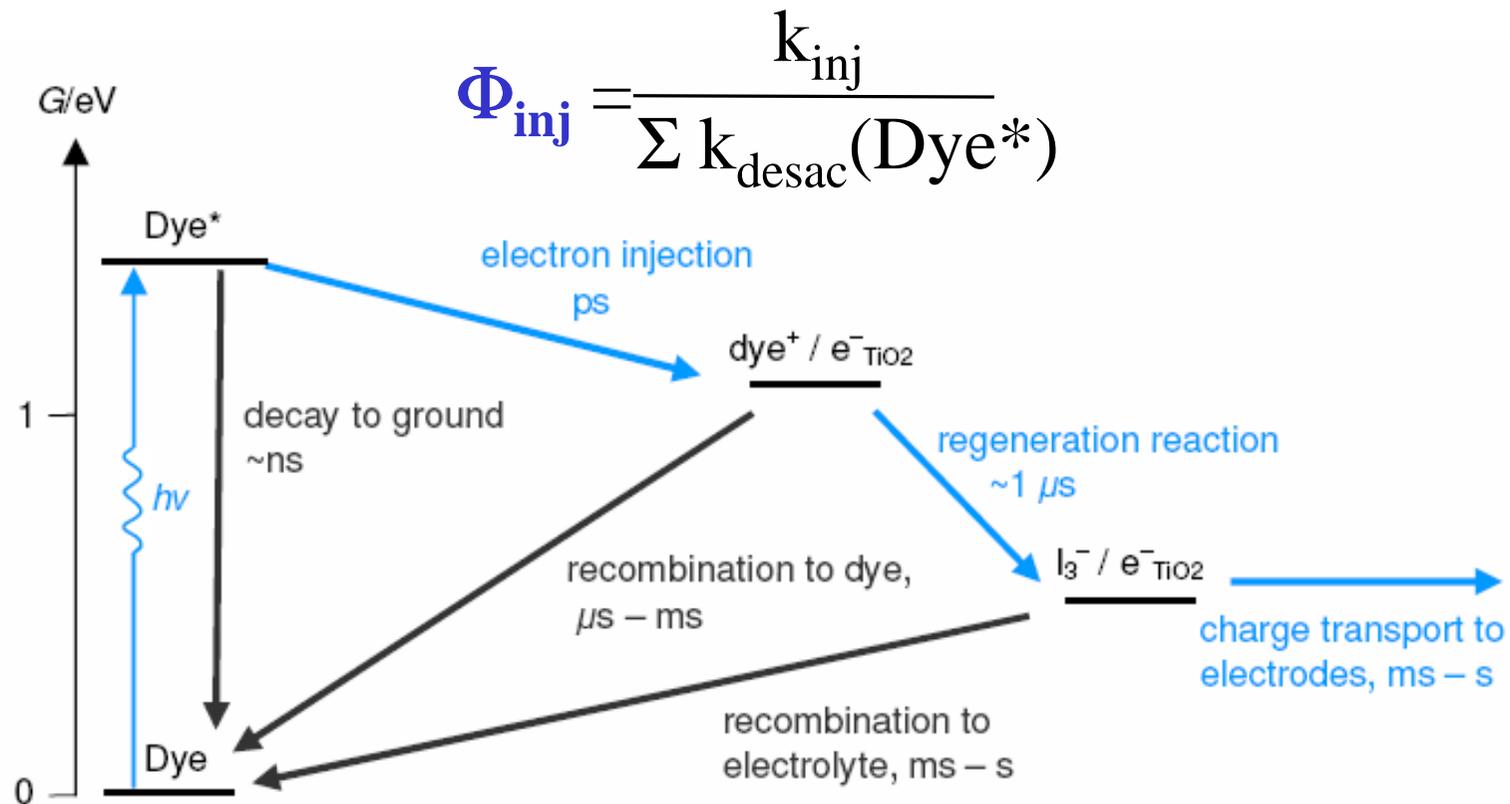
$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad \text{par ex si Abs} = 1, \text{LHE} = 0,9$$

$$\Phi_{\text{inj}} = \frac{k_{\text{inj}}}{\sum k_{\text{desac}}(\text{Colorant}^*)}$$

η_{collec} = correspond à la fraction des électrons collectés dans le circuit électrique extérieur, c'est-à-dire ceux qui ont échappé à la recombinaison des charges.

CINETIQUES DES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE CHARGES

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj}(\lambda) \times \eta_{collec}(\lambda)$$



LES SENSIBILISATEURS

Propriétés clefs du colorant:

-1- absorber les photons de la lumière solaire



large couverture spectrale et epsilon élevé

-2- un puissant donneur d'électron à l'état excité



un état excité de haut niveau d'énergie (E_{00})



$E_{ox}(S^+/S)$ bas

-3- un puissant oxydant à l'état fondamental

pour oxyder le médiateur rédox ($S^+ + I^- \rightarrow S + I_3^-$)



($E_{ox}(S^+/S)$ élevé)

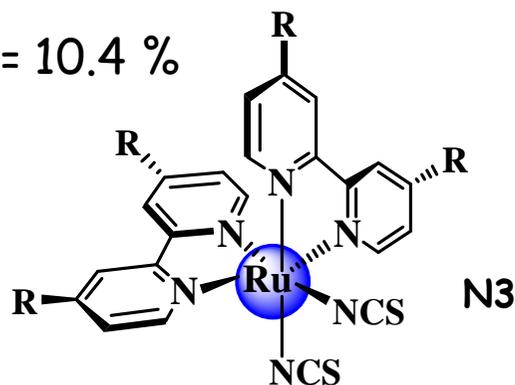
-4- stable photochimiquement et électrochimiquement
pour une longue durée de vie de la cellule

compromis

Sensibilisateurs à base de complexes organo-métalliques

☀ Complexes de ruthénium

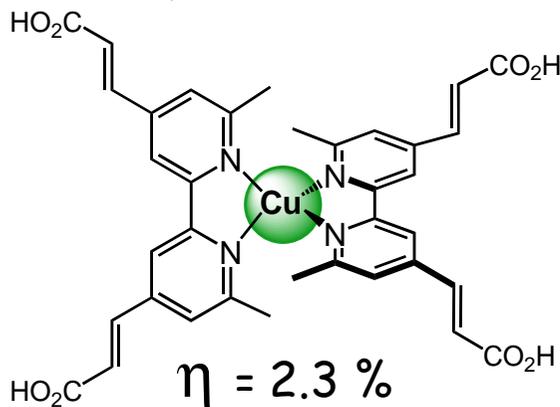
$\eta = 10.4 \%$



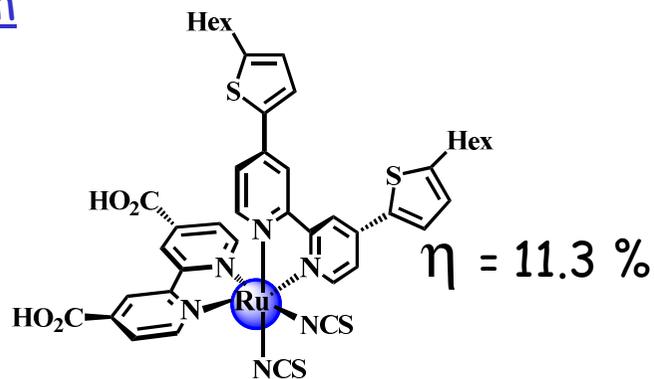
R = CO₂H; Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737

R = PO₃H₂; Odobel, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 6655

☀ Complexes de cuivre

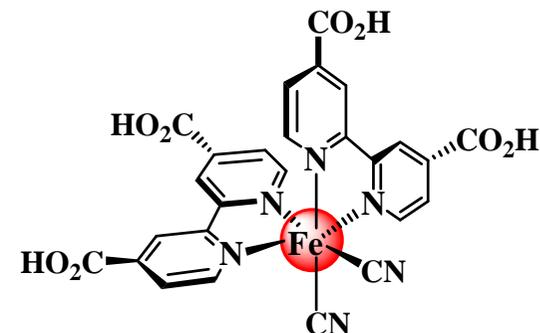


Grätzel, *Chem. Commun.* 2008, 3717



Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720

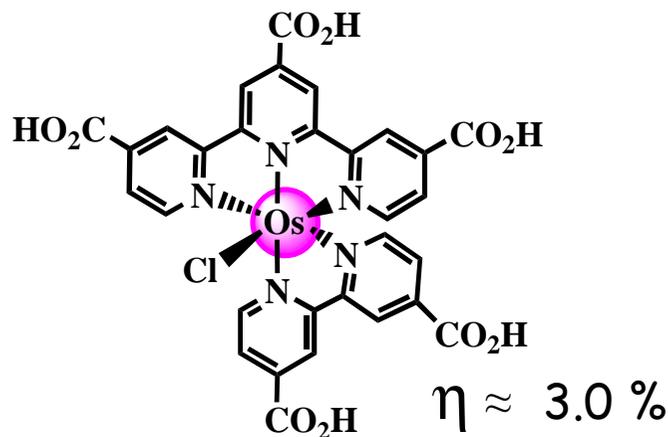
☀ Complexes de fer



$\eta = 0.1 \%$

Ferrere, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 843

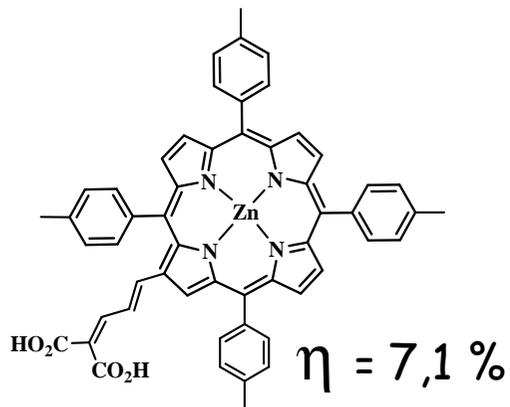
☀ Complexes d'osmium



Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15342

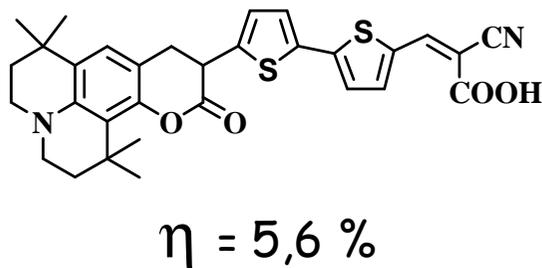
Sensibilisateurs à base de colorants organiques

☀ Porphyrines



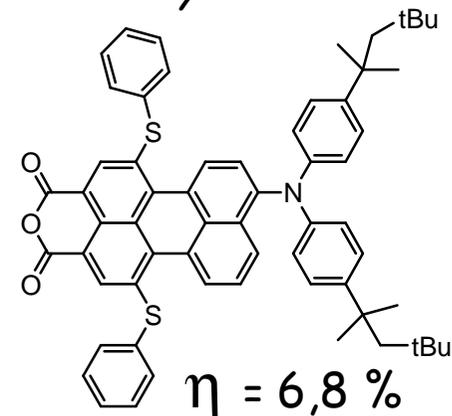
Officer *J. Phys. Chem.* 2007, 111, 11760

☀ Coumarine



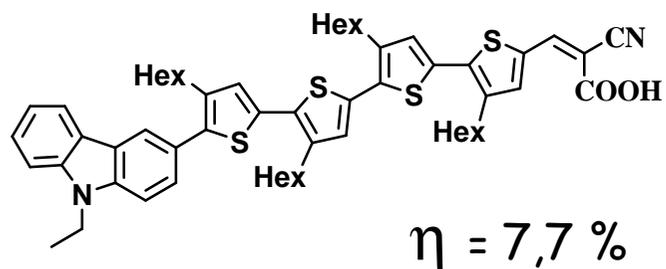
Arakawa et coll. *Chem. Commun.* 2001, 569

☀ Pérylène imide

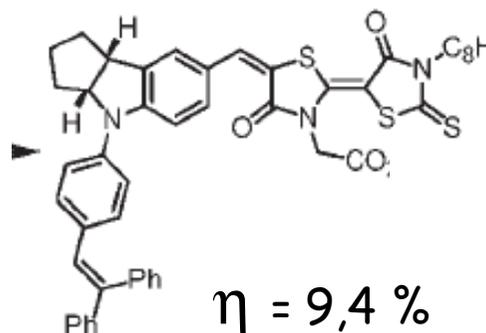


Müllen, *ChemSusChem*, 2008, 1, 615

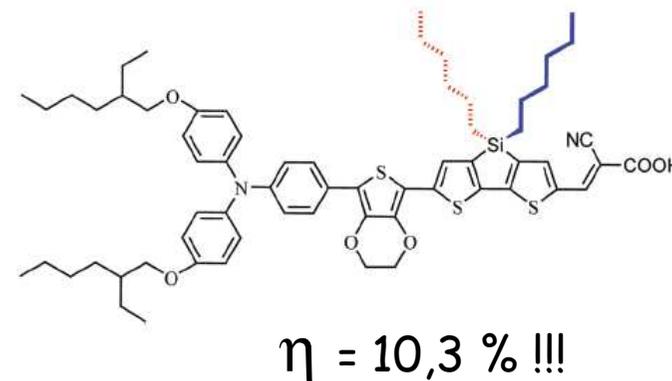
☀ Composés push-pull



Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14256



Ito, *Chem. Commun.* 2008, 129, 5194



Wang, *Chem. Mater.* 2010, 22, 1915

LE MATERIAU SEMICONDUCTEUR

Les principaux SC de "type n" utilisés : -TiO₂ (*le plus utilisé*)
- SnO₂
- ZnO
- Nb₂O₅

Propriétés clefs du SC

- 1) Large bande interdite (stabilité à la corrosion)
- 2) Niveau Fermi (\Rightarrow potentiel délivré par la cellule)
 $E_{BC}(\text{TiO}_2) = -0,8 \text{ V}$; $E_{BC}(\text{SnO}_2) = -0,4 \text{ V}$; $E_{BC}(\text{ZnO}) = -1,0 \text{ V}$; (vs SCE)
- 3) Conductivité (transport des charges ds particules)
- 4) Surface spécifique
50-200 m²/g soit 100-1000 fois + que surface géométrique

LE TRANSPORTEUR DE CHARGES

Propriétés clefs médiateur rédox (M^+/M)

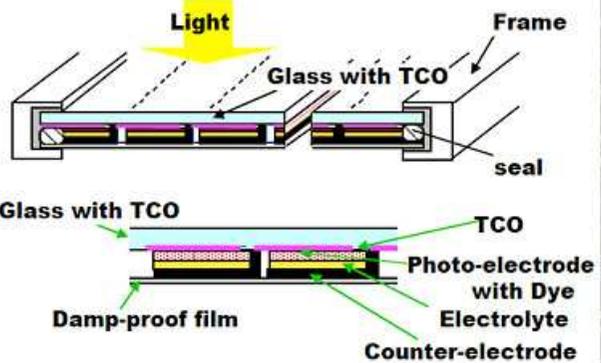
- 1) Incolore sous formes oxydée (M^+) et réduite (M)
- 2) Potentiel rédox adapté pour régénérer S^+
($S^+ + M \rightarrow S + M^+$ favorable)
- 3) Coefficient de diffusion importante
- 4) Couple redox M^+/M irréversible
($M \rightarrow M^+$ rapide mais $M^+ \rightarrow M$ lent)

Le seul adapté est le couple I_3^-/I^- solubilisé dans l'acétonitrile, le méthoxyacétonitrile ou le carbonate de propylène

INDUSTRIALISATION

AISIN Prototype production

- Search of new module design from industrial point of view < performance, durability, number of parts, production time, cost >



Aisin (Japon)
Greatcell Solar
(Suisse)
Dyesol (Australie)
G24 Innovation (UK)
Konarka (USA)
Peccell Technologies

CENTRALE PHOTOVOLTAÏQUE



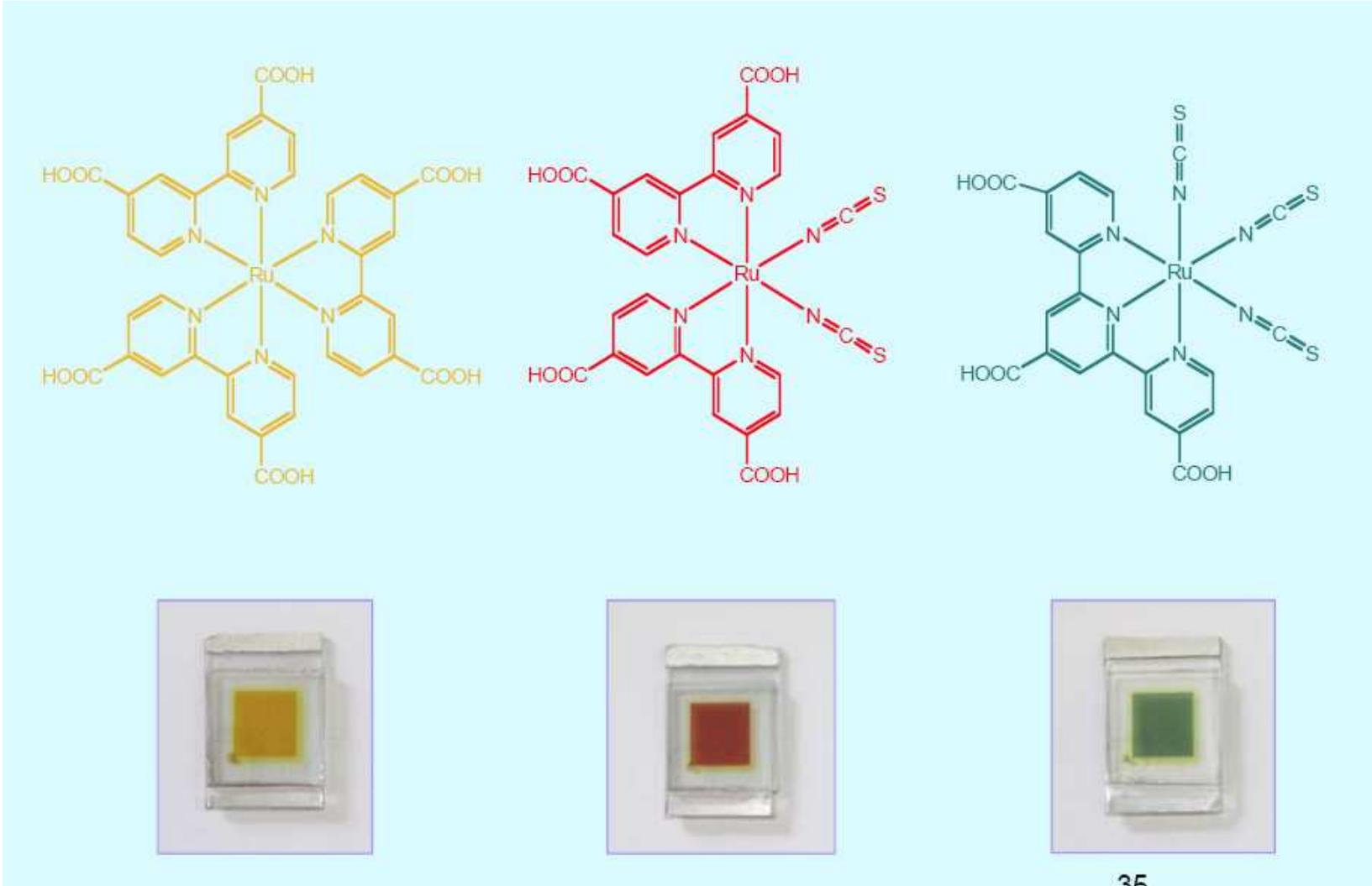
Modules DSSC à Kariya (Japon) inclinaison 35° exposition sud

VITRAGE PHOTOVOLTAÏQUE



VITRAGE PHOTOVOLTAÏQUE





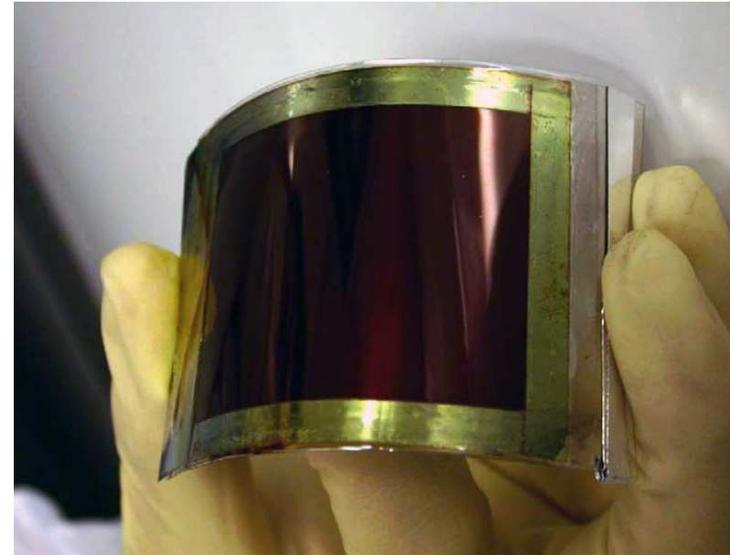
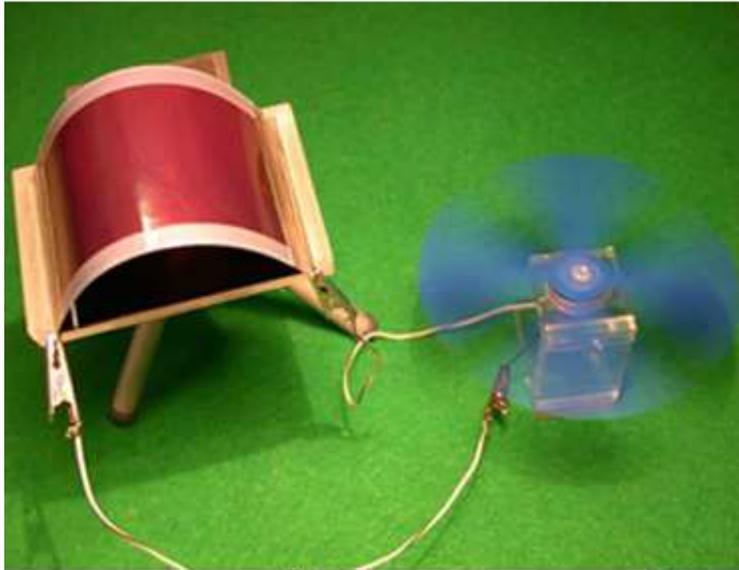
Cellules avec différents colorants



STATION DE RECHARGE PHOTOVOLTAÏQUE



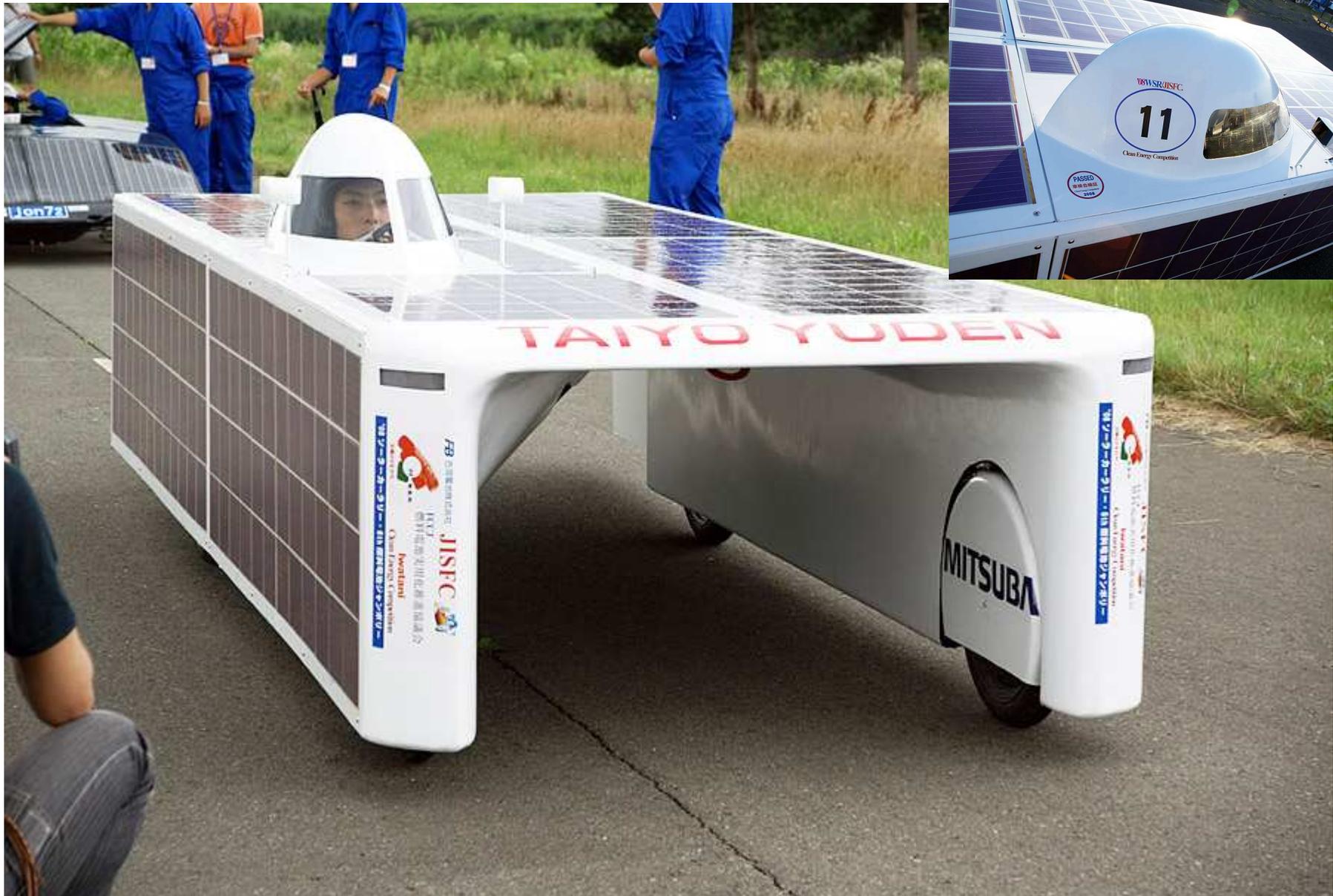
CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE DANS GADGETS



1^{ère} VOITURE PHOTOVOLTAÏQUE BASEE SUR DES DSSCs



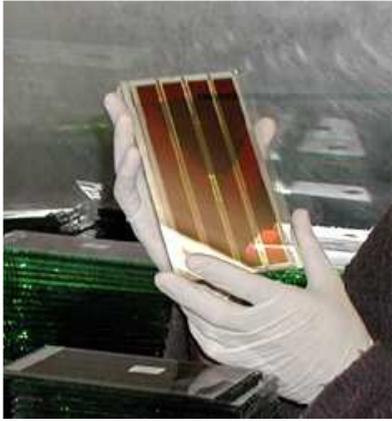
1ère VOITURE PHOTOVOLTAÏQUE BASEE SUR DES DSSCs



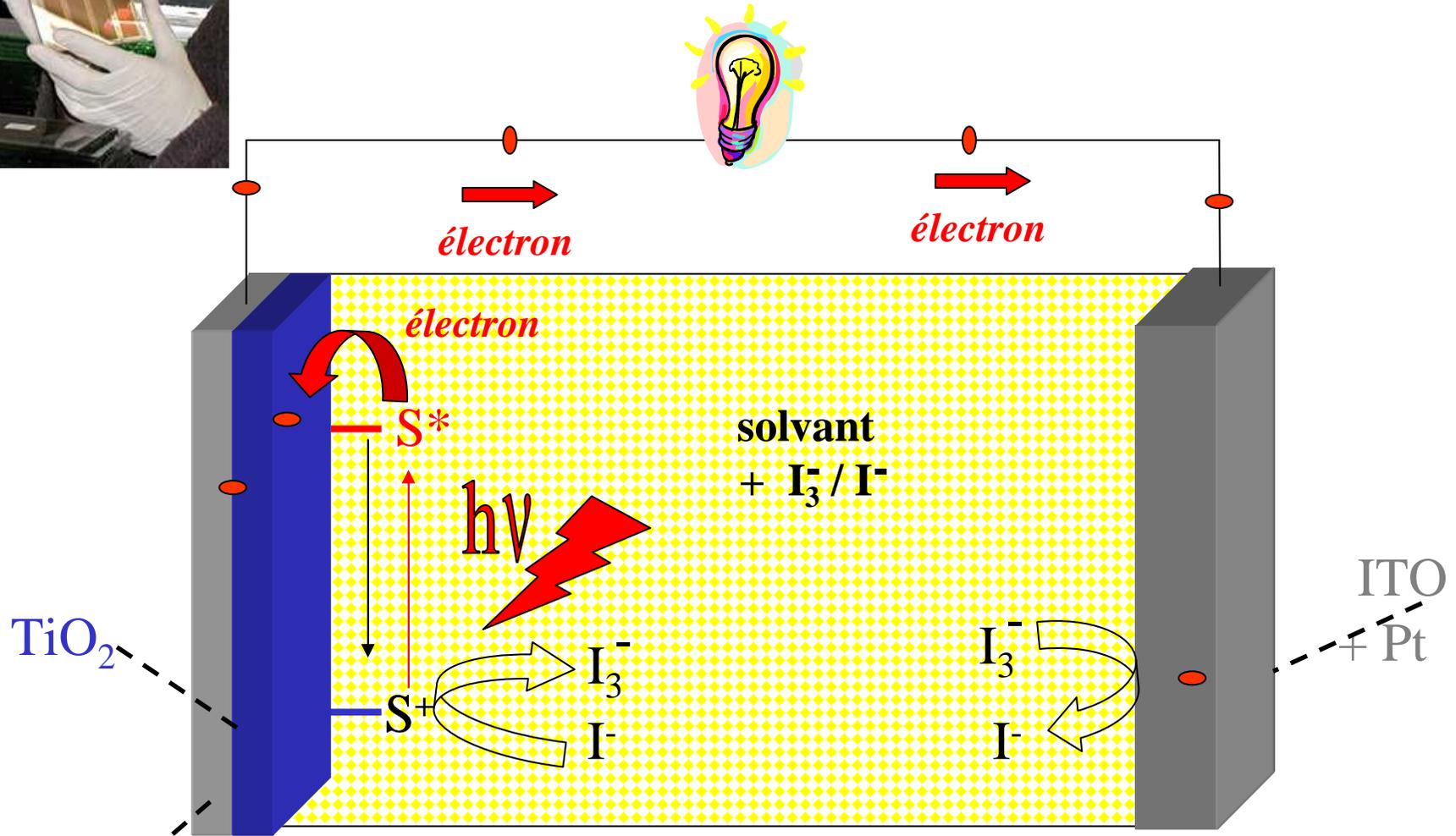


Variations autour d'un thème

- *2.1- Cellules "tout solide"*
- *2.2- Sensibilisation de semi-conducteurs de type p*
- *2.3- Photocatalyse avec semi-conducteurs sensibilisés*



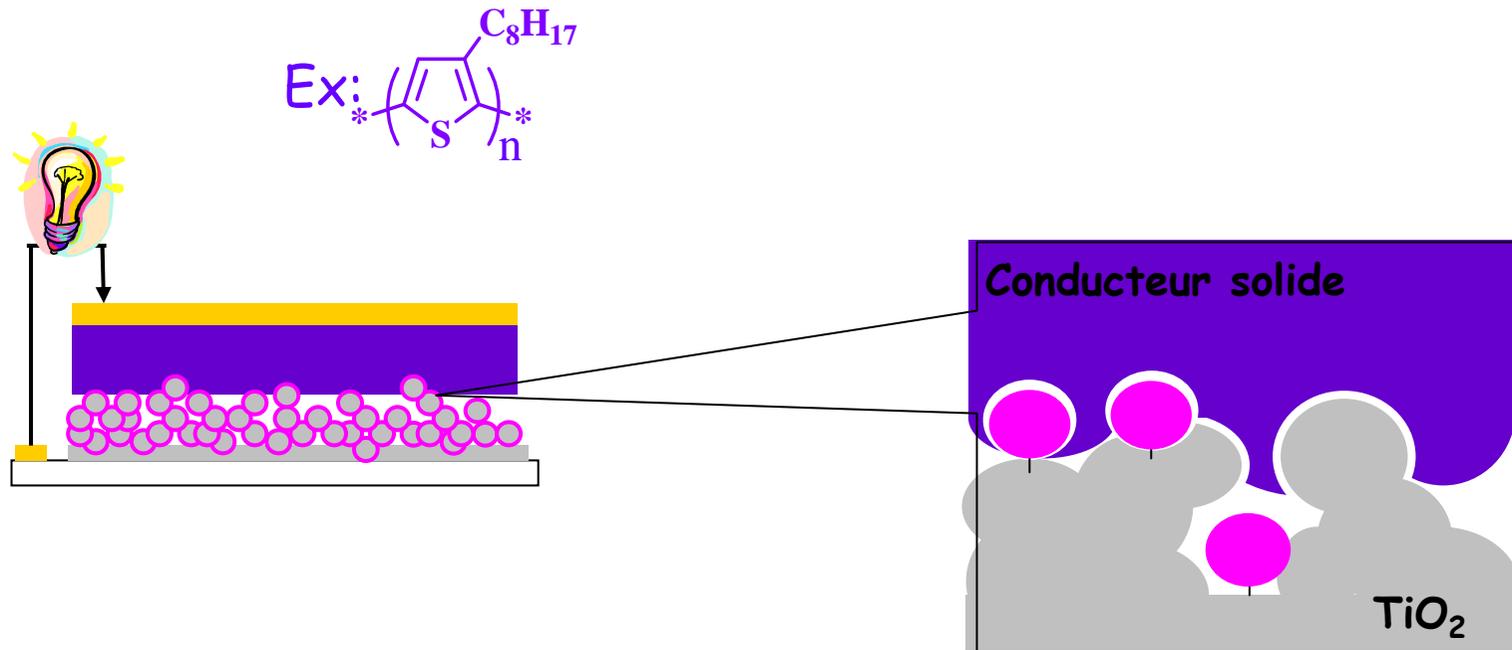
CELLULES SOLIDES



L'électrolyte liquide est corrosif (iode, acetonitrile) : pble d'encapsulation des électrodes

CELLULES SOLIDES

✱ Remplacer solution I_3^-/I^- par conducteur électronique solide



↪ Faible remplissage des pores de TiO_2 (contact électrique)
Rendement diminué par rapport à cellule avec électrolyte

CONDUCTEURS ELECTRONIQUES SOLIDES

☀ Transporteurs de trous (SC de type p)

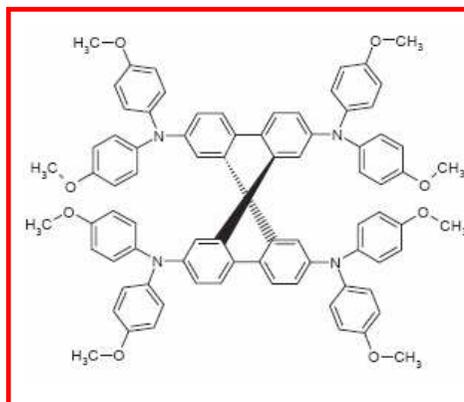
-1- **Inorganiques** : NiO et CuI ou CuSCN (*pble cristallisation, conductivité faible dégradation $CuI \rightarrow CuO + I_2$*)

-2- **Organiques**

2.1 Petites molécules

trisaryl-amine

Grätzel, *Nature*, 1998, 395, 583
Grätzel, *Nano Lett.*, 7, 2007, 3373

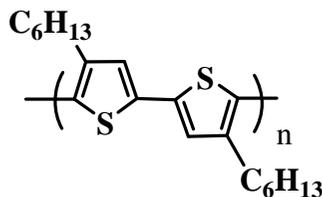


OMe-TAD best $\eta = 5,1\%$

2.2 Polymères conjugués

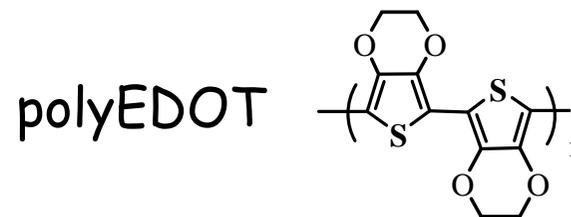
Polythiophène

P3HT



$\eta = 2,45 \%$

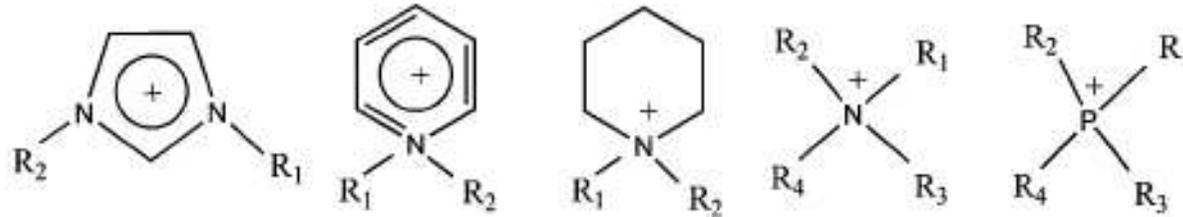
Ramakrishna, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 994



$\eta = 2,85 \%$

Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1258

QUASI-SOLIDE DSSC: LIQUIDE IONIQUE



Anions: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- et al

- Propriétés :
- faible tension de vapeur
 - ininflammable
 - vaste zone électro-activité
 - bonne conductivité ionique
 - excellente stabilité thermique et chimique

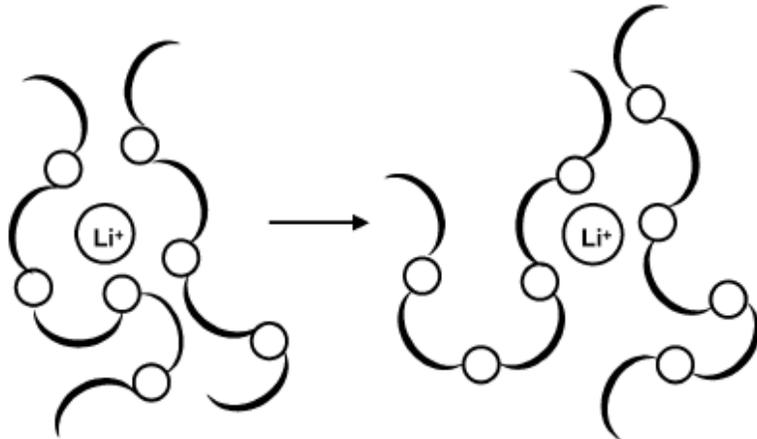
Inconvénient: forte viscosité \Rightarrow faible diffusion de I_3^-/I^-

↳ Mélange de liquides ioniques pour \downarrow la viscosité

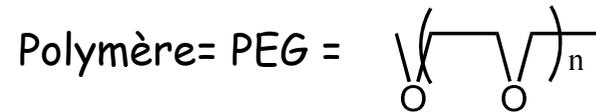
Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6850 $\eta = 7,4 \%$

POLYMERES ELECTROLYTES

Polymère électrolyte solide $\Rightarrow \eta = 4,5 \%$



Kim, *Chem. Commun.*, 2004, 1662



Inconvénient: formation de cristaux
 \rightarrow limite la conduction ionique

effet plastifiant
source d'ions conducteurs

Polymère électrolyte solide + liquide ionique/solvant

Gel électrolyte

$\Rightarrow \eta = 6,1 \text{ et } 8,2 \%$

Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6850
Grätzel, *Nature Mater.*, 2008, 7, 626

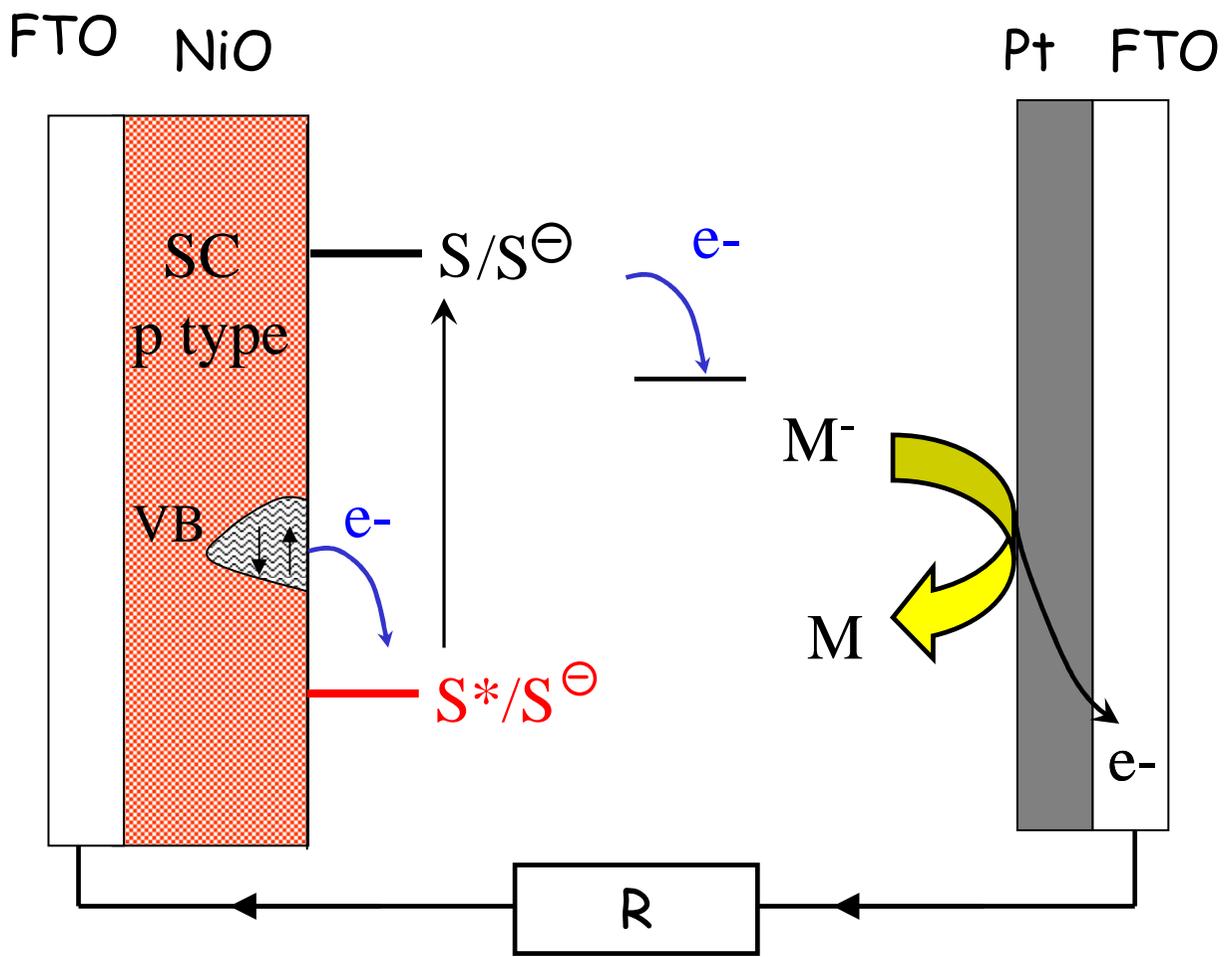
Inconvénient: gel = système
thermodynamiquement instable



Variations autour d'un thème

- 2.1- Cellules "tout solide"
- 2.2- Sensibilisation de semi-conducteurs de type p
- 2.3- Photocatalyse avec semi-conducteurs sensibilisés

SENSIBILISATION DE SCs DE TYPE p



flux d'électrons inverse

photoélectrode \rightleftharpoons solution

POURQUOI S'INTERESSER A LA SENSIBILISATION SEMICONDUCTEURS DE TYPE p ?

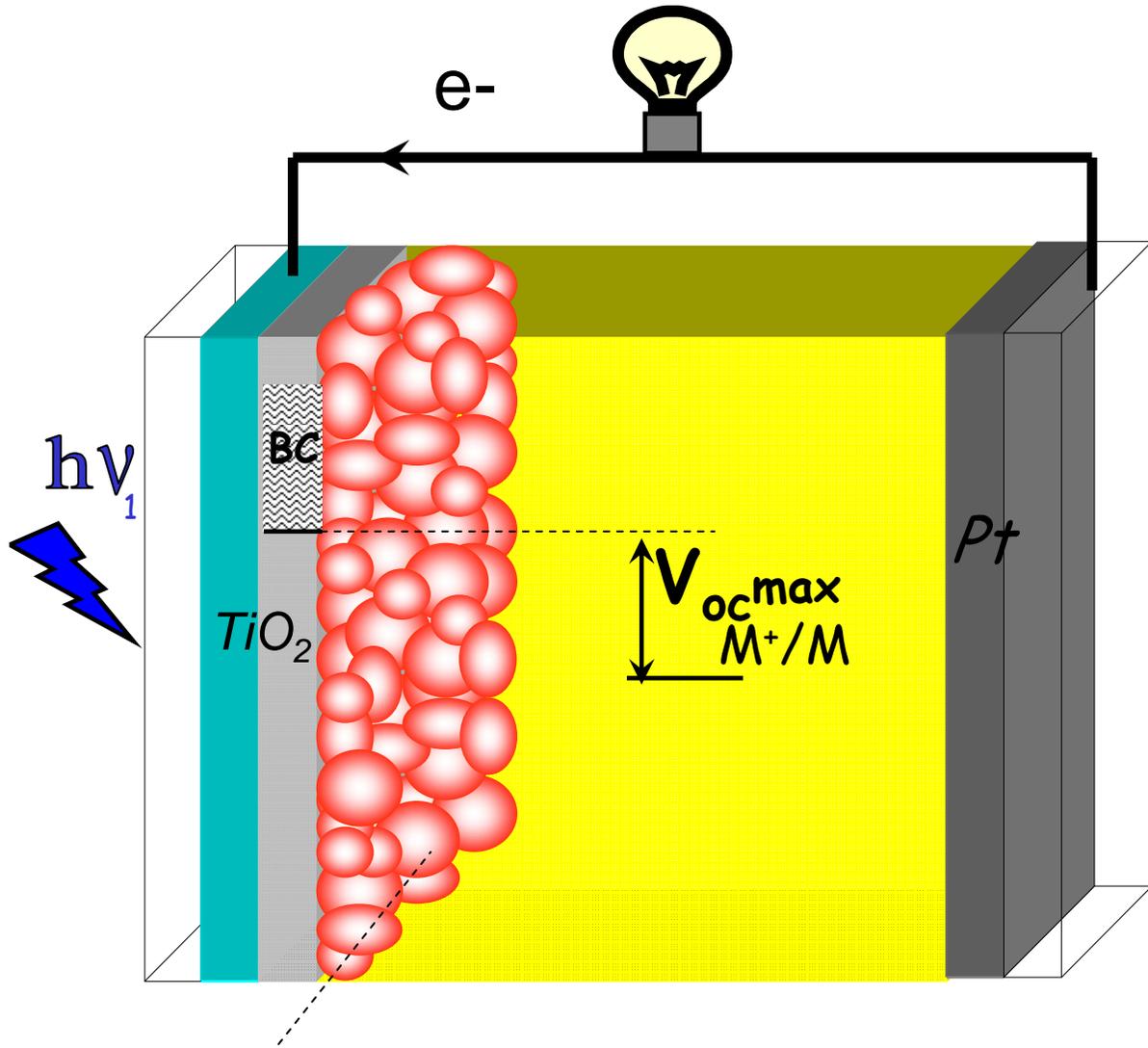
➤ DSSCs de type n

- film mésoporeux : article de Grätzel en 1991 (*Nature*, 1991, 353, 737)
- Plus de 3000 publications sur cellules à colorant basées sur TiO_2 !!!

➤ DSSCs de type p

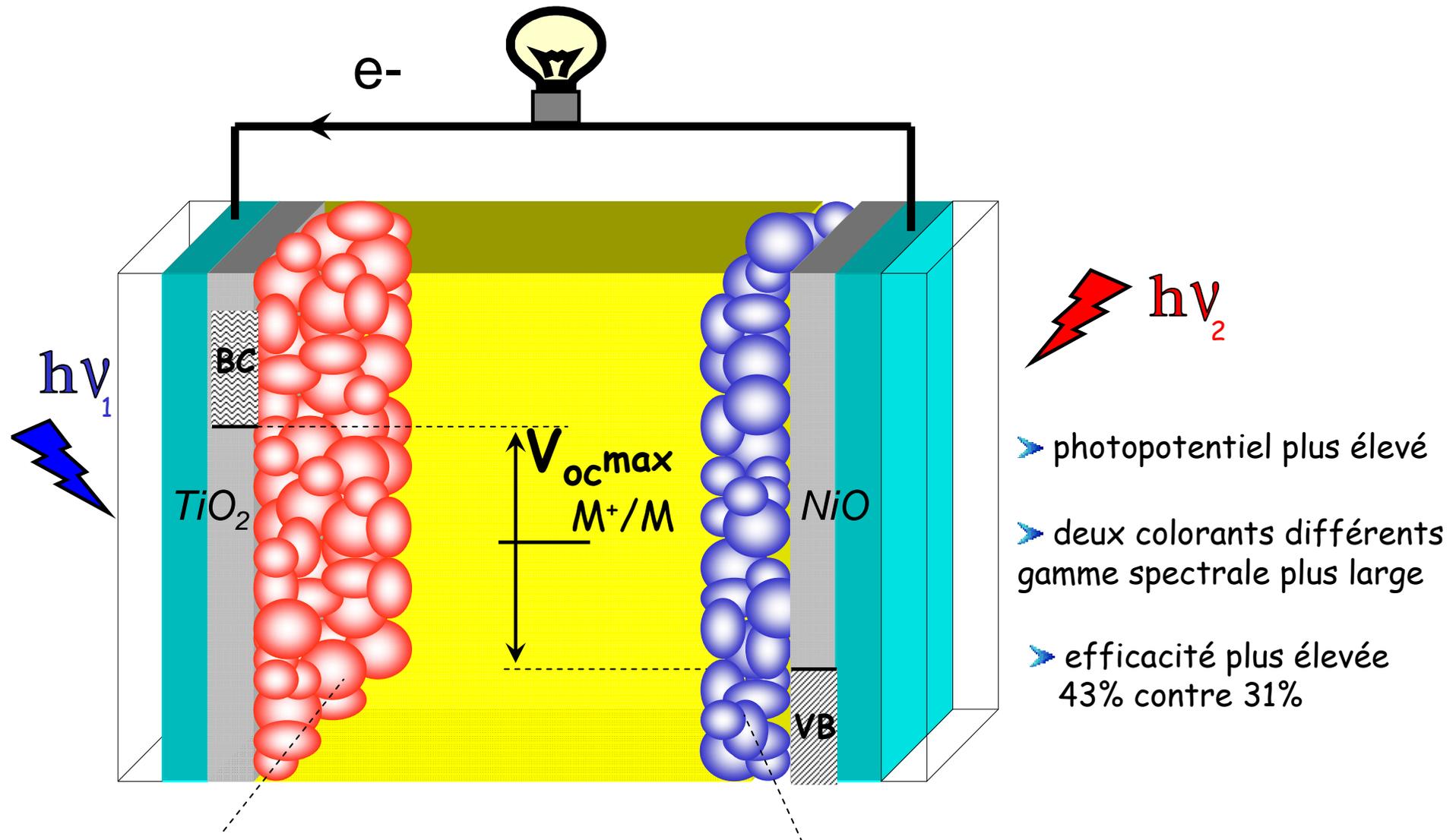
- 1^{er} article en 1999 de Linquist
- environ 25 publications 1999 – aujourd'hui (~ 10 years)
- Recherche Fondamentale (injection de trou ds BV vs injection d'électron ds CB)
- Different type de colorants (accepteurs d'électrons vs donneurs d'électron)
- Conception de cellules tandem: la voie royale vers les rdt >> 11%
- Photocatalyse de réduction de protons

CELLULE TiO_2 CONVENTIONNELLE



nanoparticule of TiO_2 /colorant1

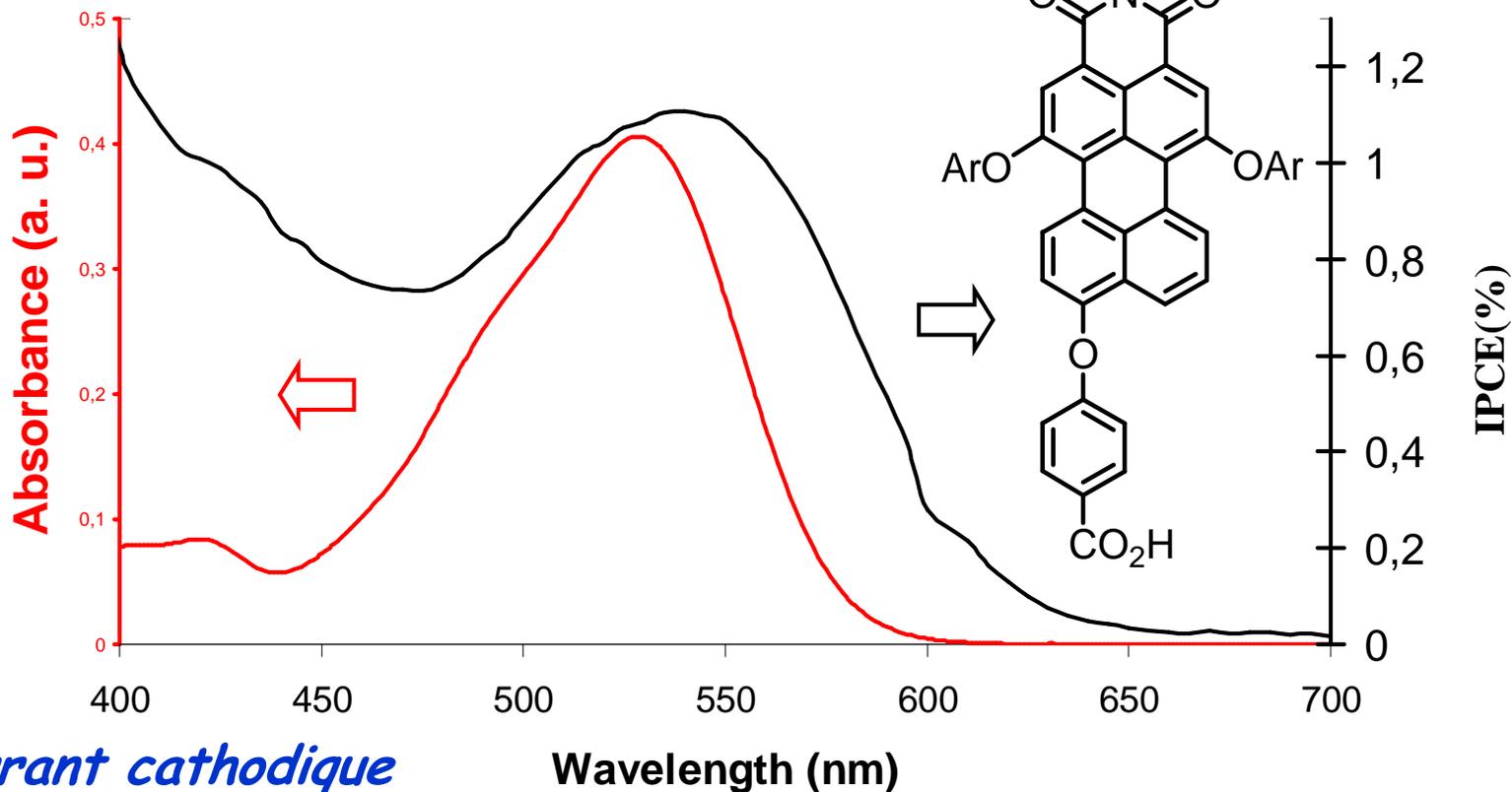
CELLULES TANDEM DSSC



nanoparticule de TiO_2 /**colorant1** nanoparticule de NiO/**colorant2**

SENSIBILISATEUR PERYLENE MONOIMIDE

— spectre d' action sur photocathode NiO
 — spectre d'absorption

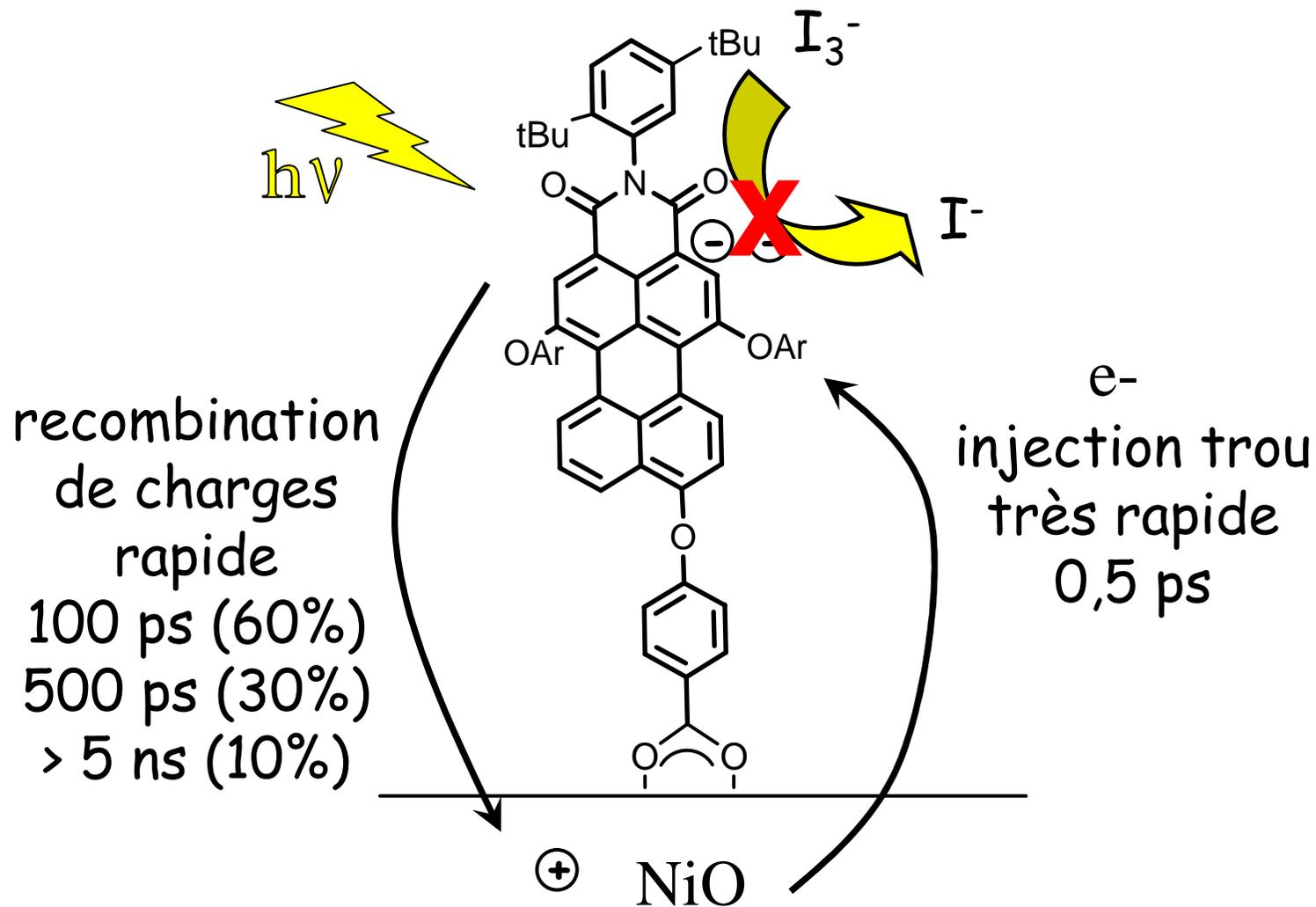


→ *Courant cathodique en accord avec le mécanisme postulé*

J. Phys. Chem. C 2008, 112, 1721

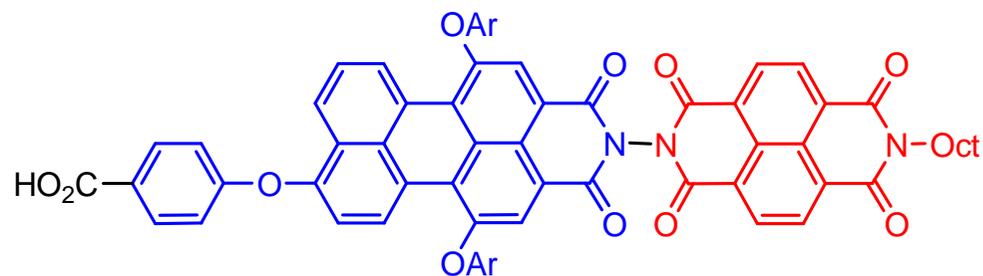
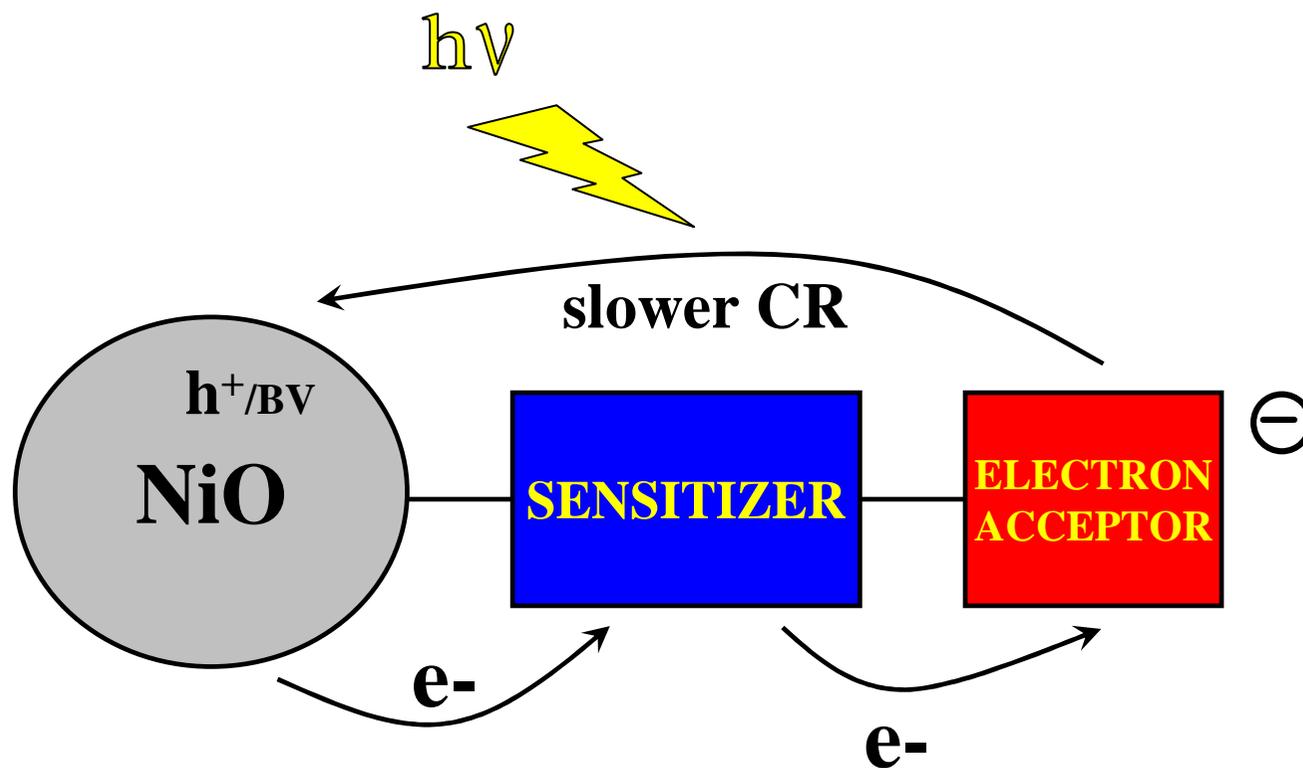
→ $\left\{ \begin{array}{l} \eta = 0.015 \% \\ V_{oc} = 100 \text{ mV et } I_{sc} = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \end{array} \right.$

RESUME DE L'ETUDE PHOTOPHYSIQUE



⇒ réaction de recombinaison des charges très rapide
limite l'étape de réduction du médiateur rédox par le colorant réduit

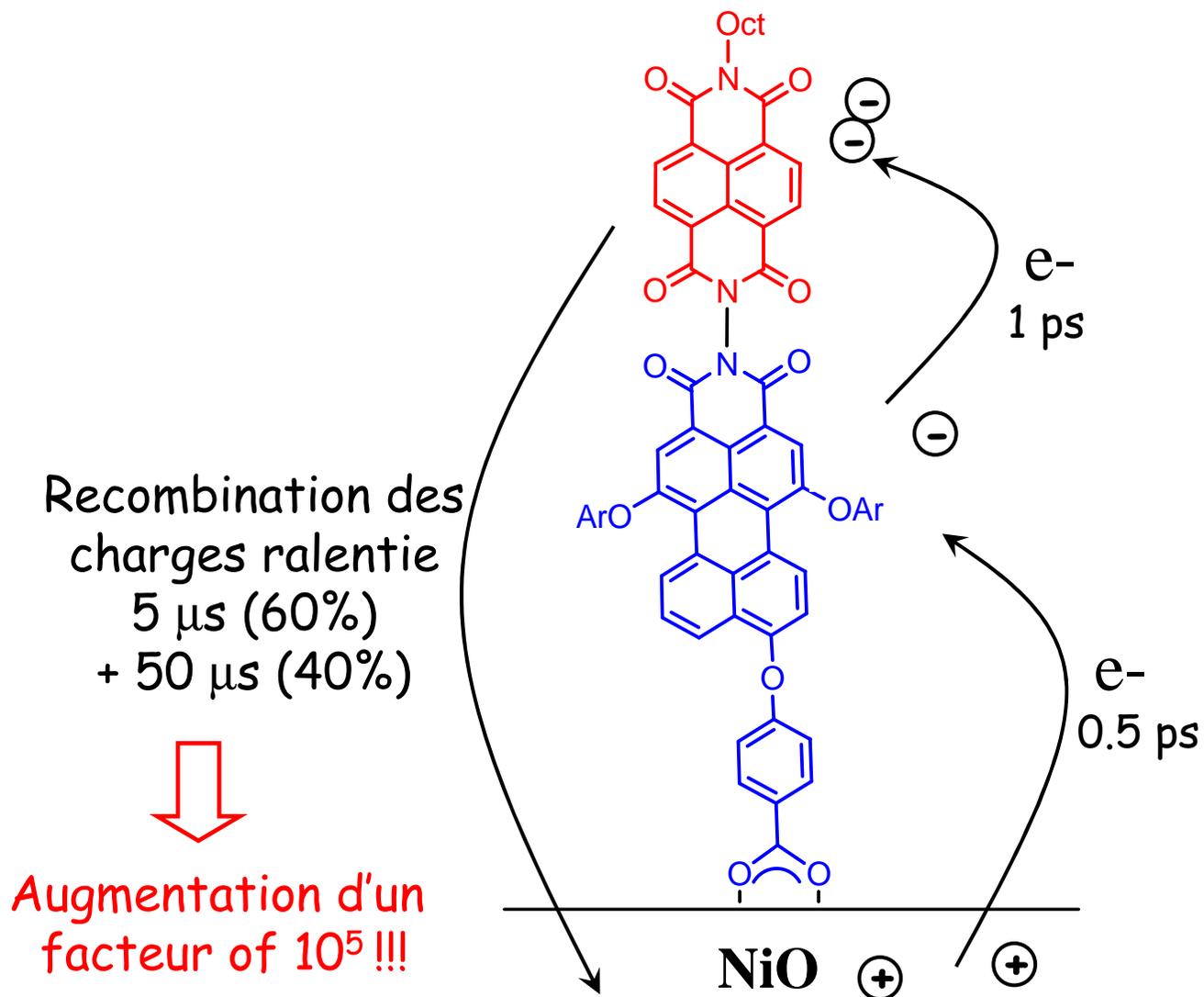
UNE DYADE POUR RALENTIR LA RECOMBINATION



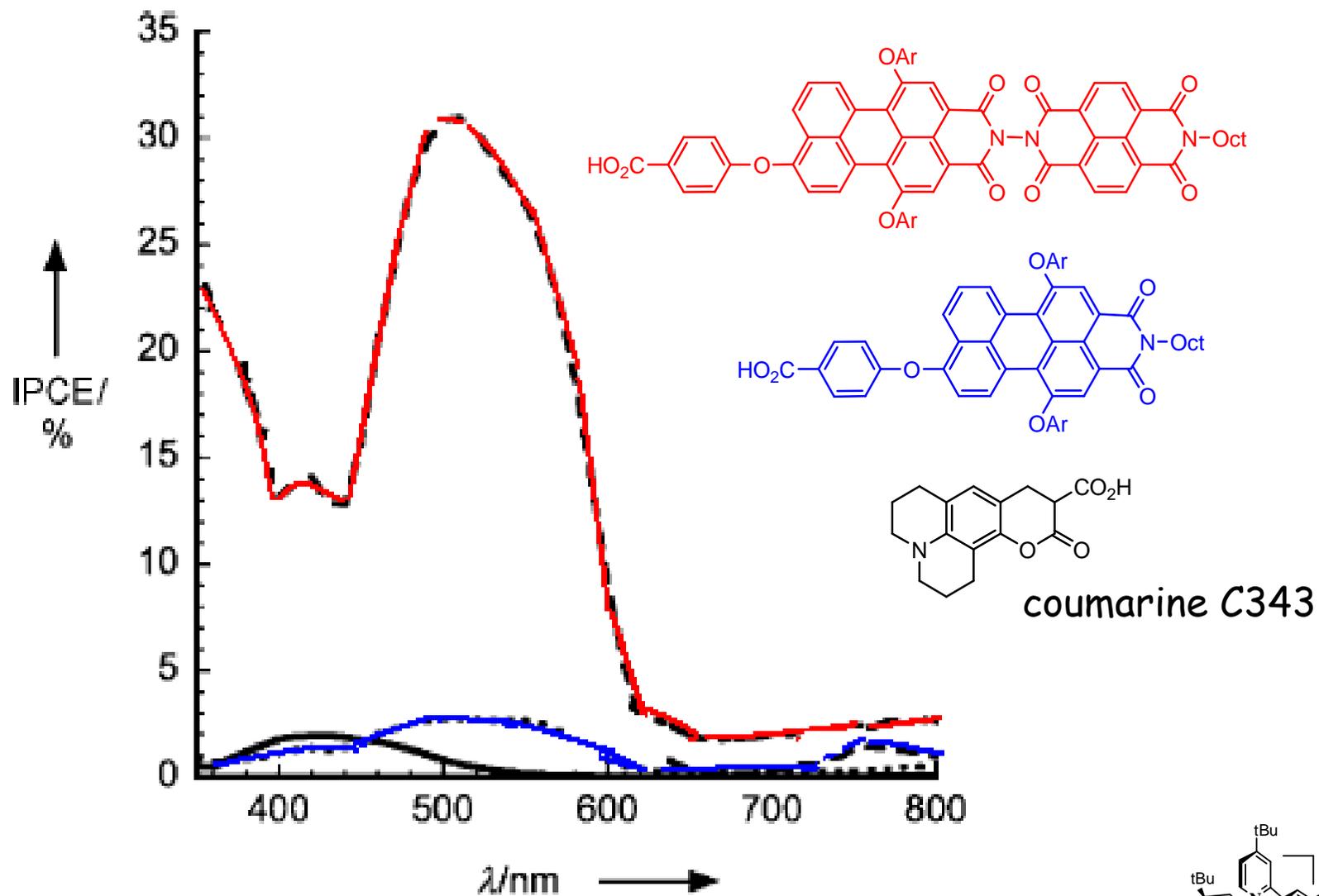
PI

NBI

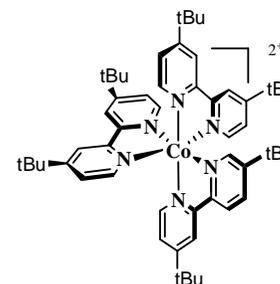
RESUME DE L'ETUDE PHOTOPHYSIQUE



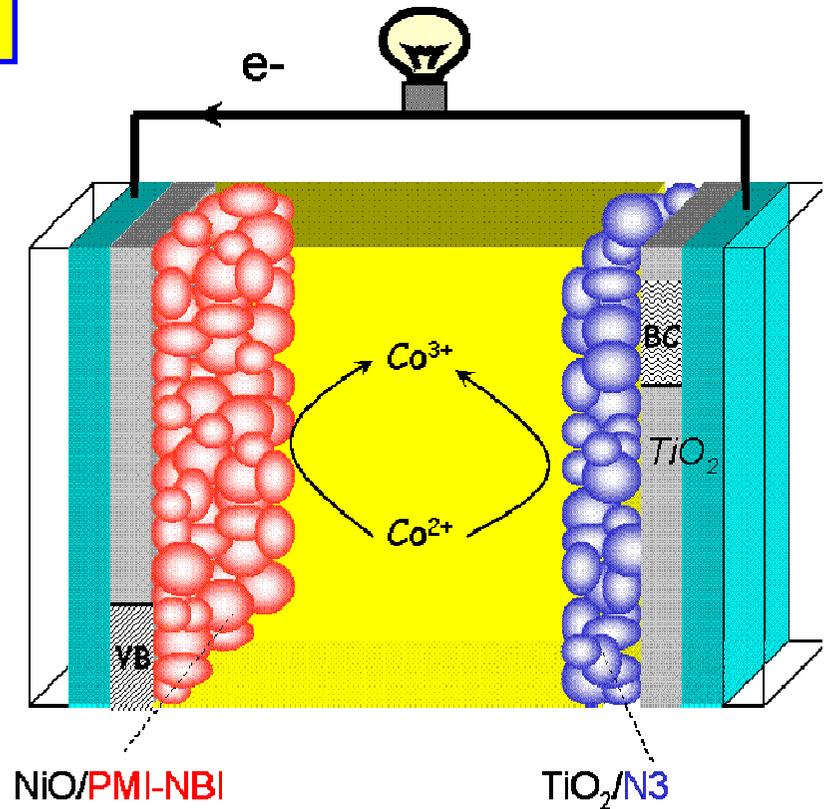
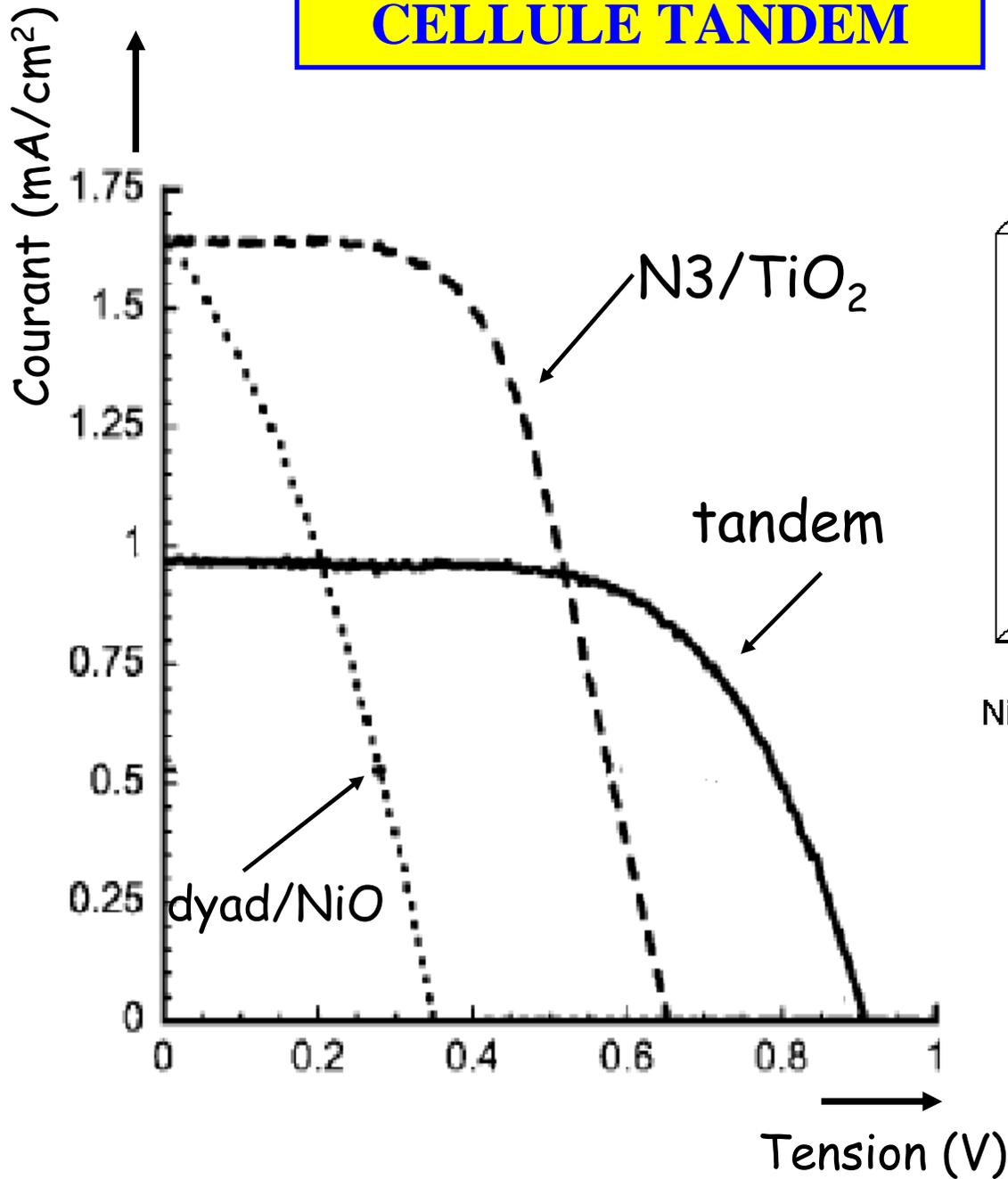
SPECTRE D'ACTION SUR NiO



Electrolyte: $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$: 1/1 (0.1 M) with LiClO_4 (0.1 M)
in propylene carbonate



CELLULE TANDEM



	V_{OC} V	I_{SC} mA/cm ²	η (%)
dyad/NiO	0.35	1.66	0.2
N3/TiO ₂	0.66	1.64	0.61
tandem	0.91	0.97	0.55

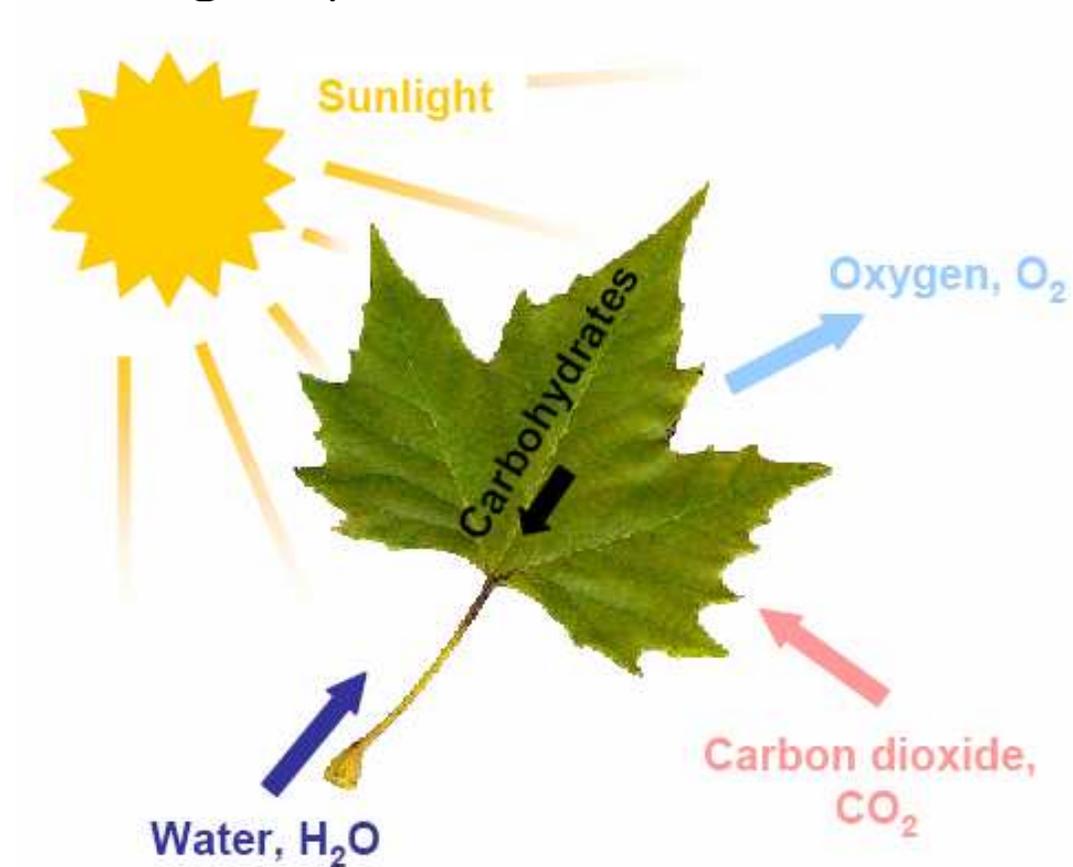


Variations autour d'un thème

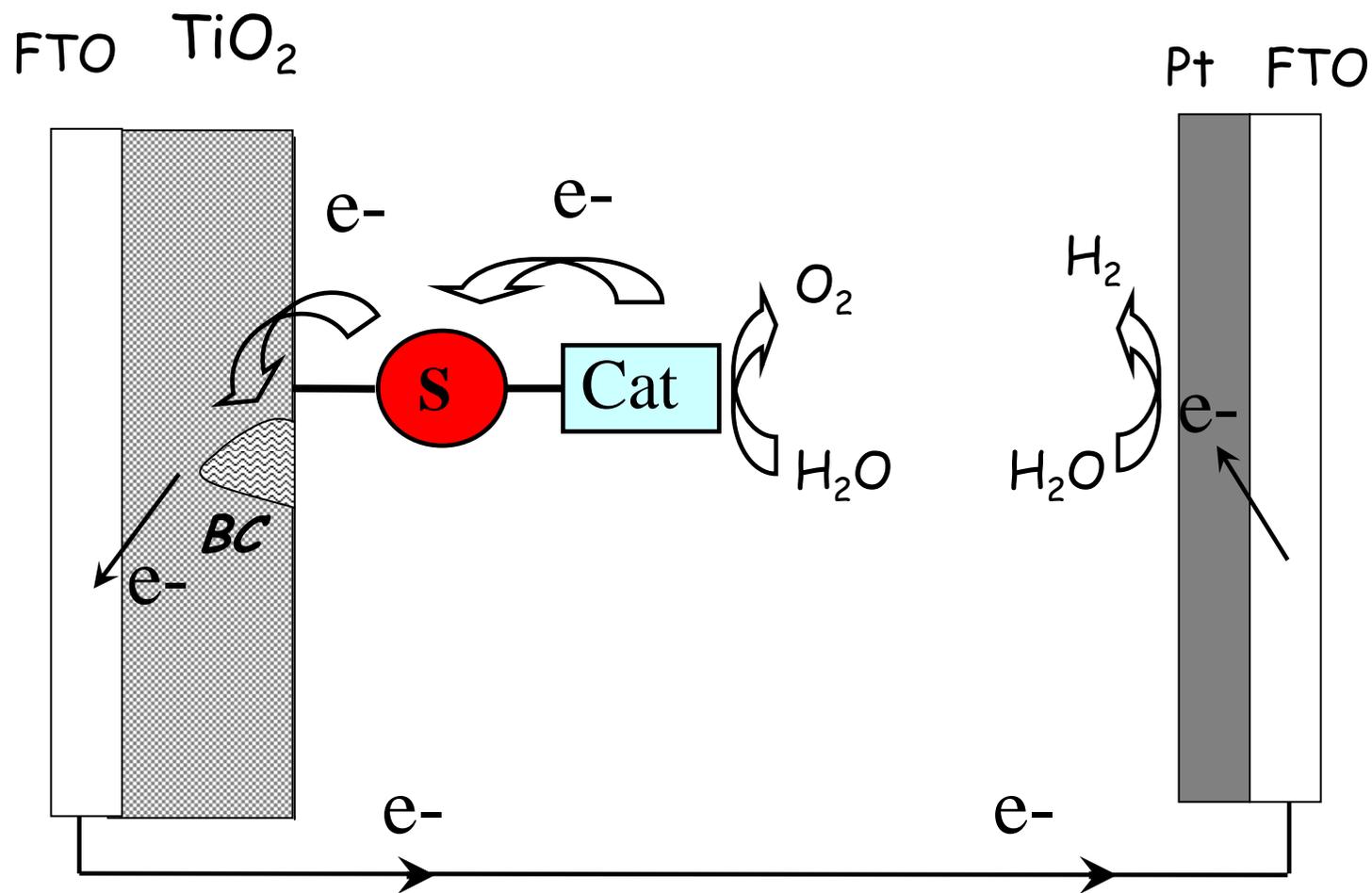
- 2.1- Cellules "tout solide"
- 2.2- Sensibilisation de semi-conducteurs de type p
- 2.3- Photocatalyse avec semi-conducteurs sensibilisés

DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES MIMES DE LA PHOTOSYNTHESE

Utilisation des équivalents oxydants et réducteurs pour activer des molécules en combustibles à haut contenu énergétique

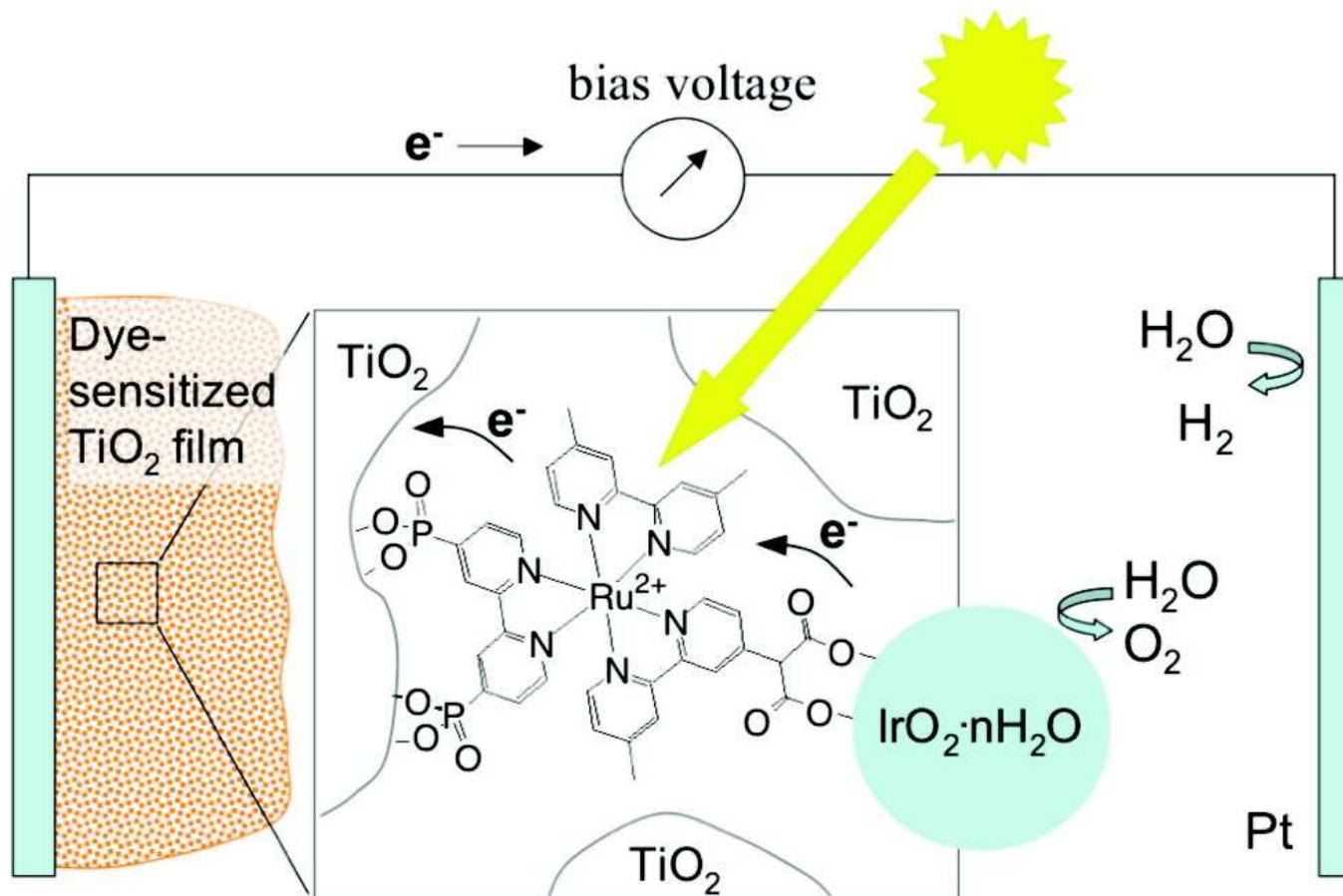


DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES MIMES DE LA PHOTOSYNTHESE



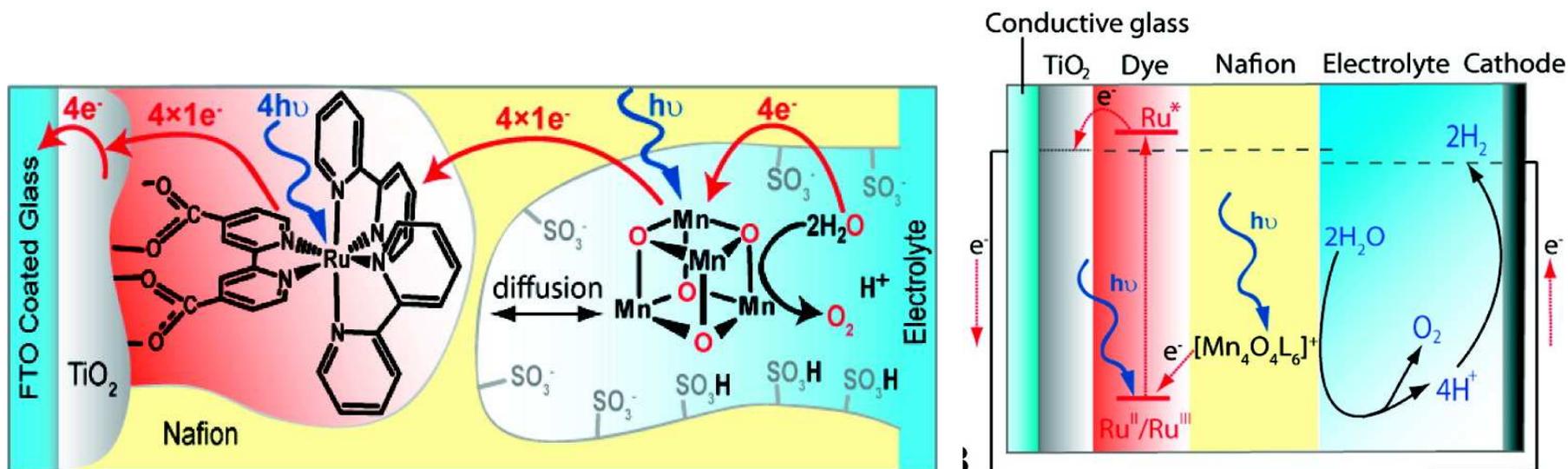
T. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1954

DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES BASES SUR TiO_2



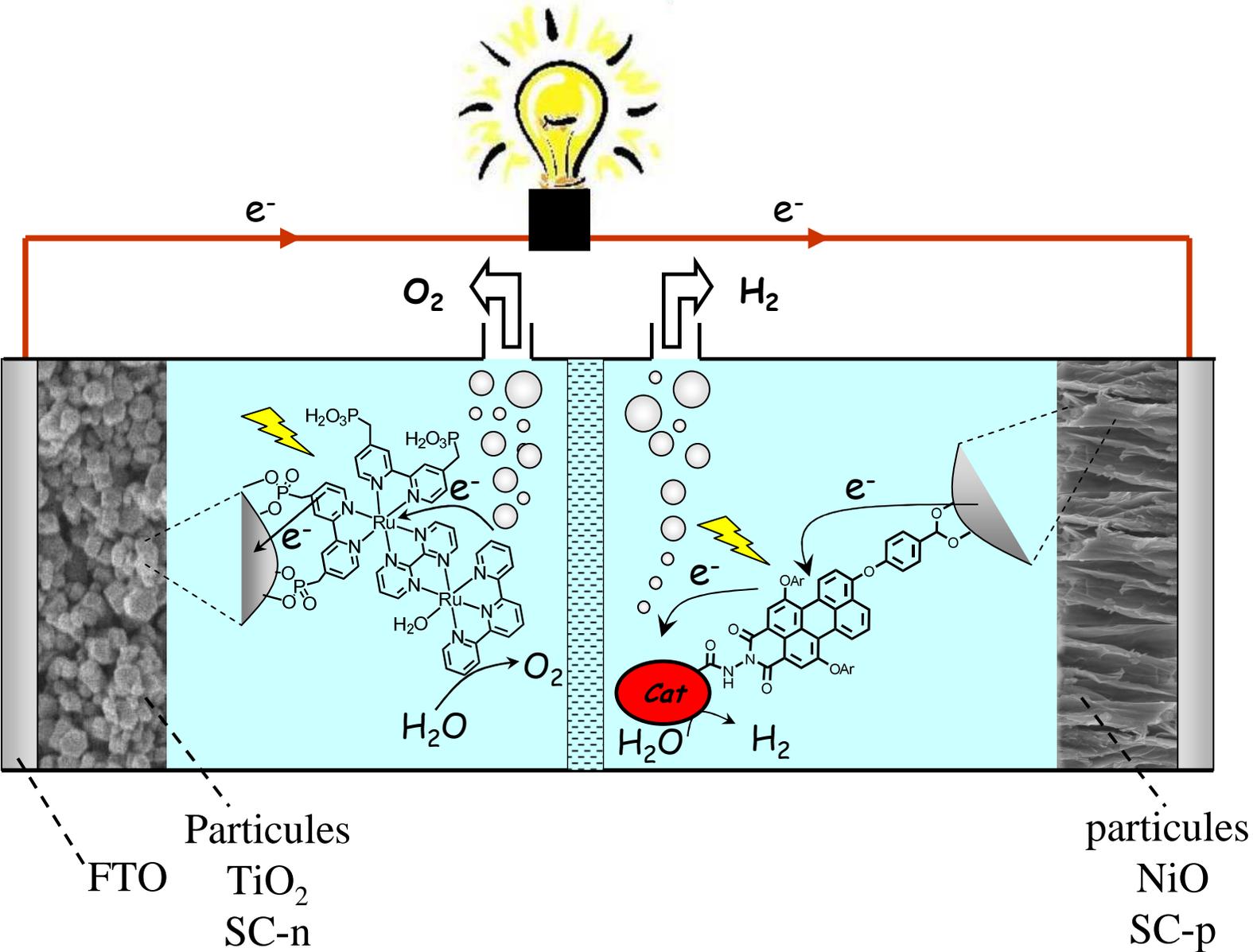
T. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2009, 926

DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES BASES SUR TiO_2



L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2892

**SCHEMA EN Z: PRODUCTION D'ENERGIE
ELECTRIQUE + ENERGIE CHIMIQUE (H₂ + O₂)**



**Merci pour
votre attention**

