

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](mailto:Fabrice.Odobel@univ-nantes.fr)

*Collège de France, 12 avril 2010*



## *DEUX PARTIES*

*-1- Notions de base sur les cellules à colorants*

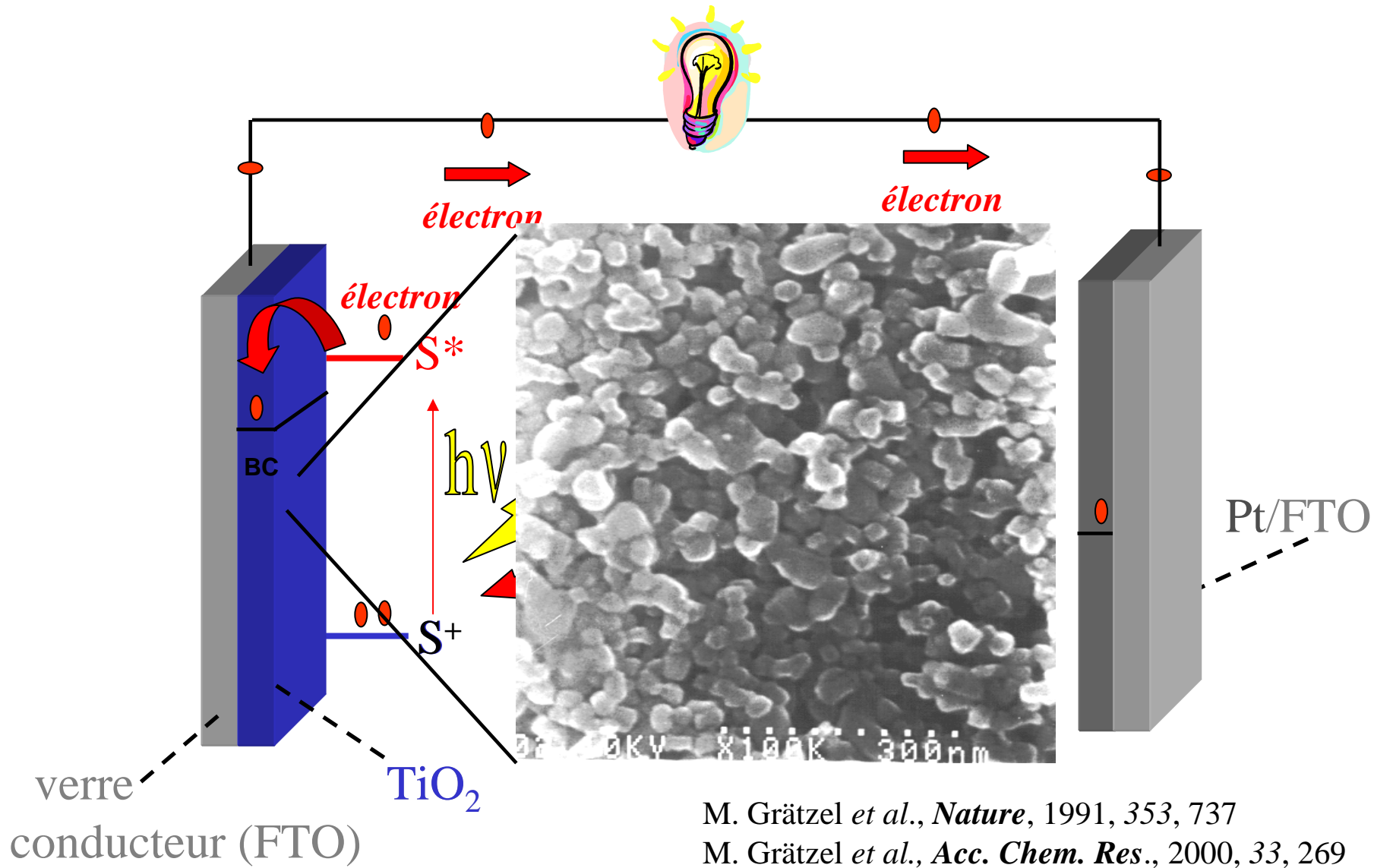
*-2- Variations autour d'un thème*

*- 2.1- Cellules "tout solide"*

*- 2.2- Sensibilisation de semi-conducteurs de type p*

*- 2.3- Photocatalyse avec semi-conducteurs sensibilisés*

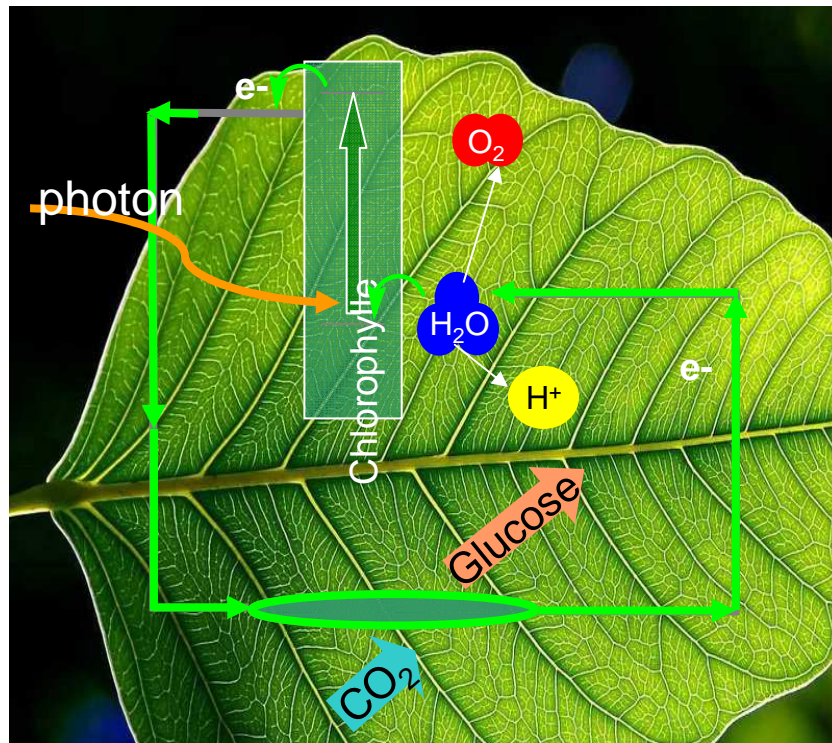
# PRINCIPLE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE A COLORANT



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

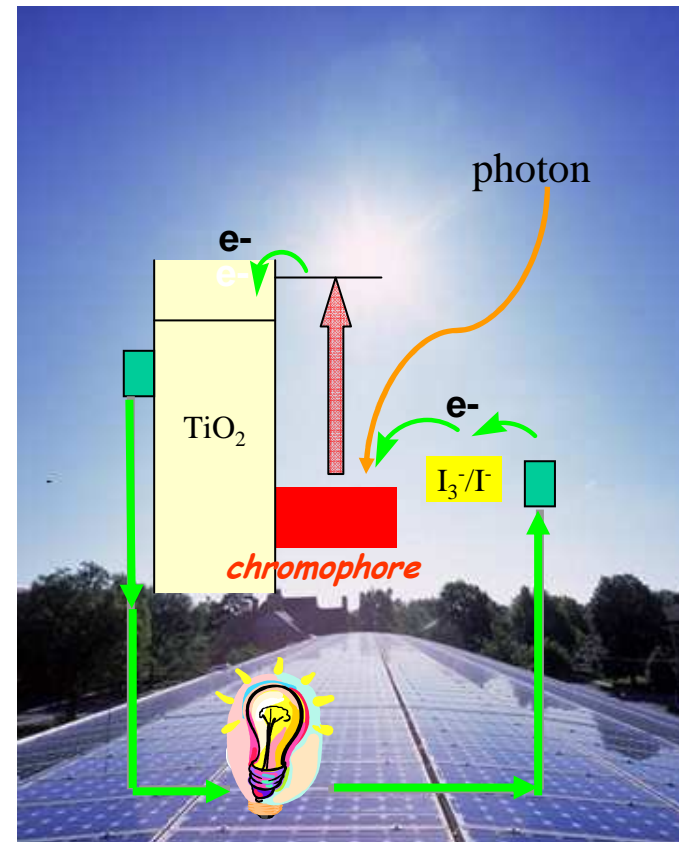
# ANALOGIE AVEC LA PHOTOSYNTHESE LES CELLULES SOLAIRES DE LA NATURE

Conversion de l'énergie lumineuse  
en énergie chimique



↳ La photosynthèse des plantes

Conversion de l'énergie lumineuse  
en énergie électrique

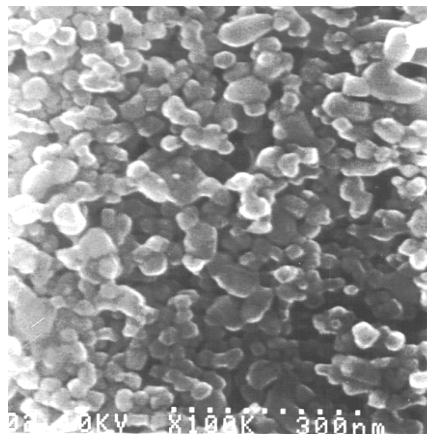
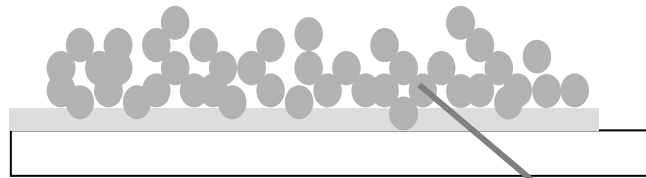
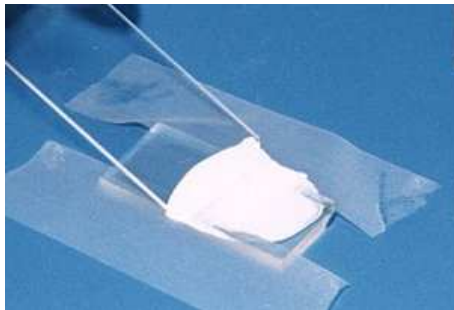
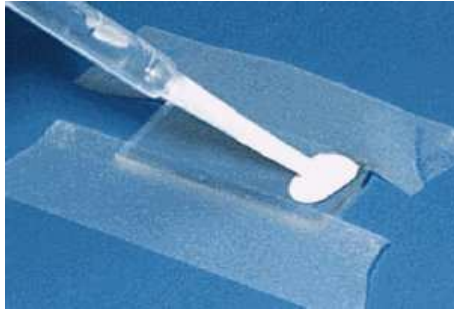


↳ La conversion photovoltaïque

COMMENT FABRIQUE T'ON  
UNE CELLULE ?



# Dépôt du semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ )



*Nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (anatase)*

Dépôt selon différentes méthodes:

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

# Frittage à haute température

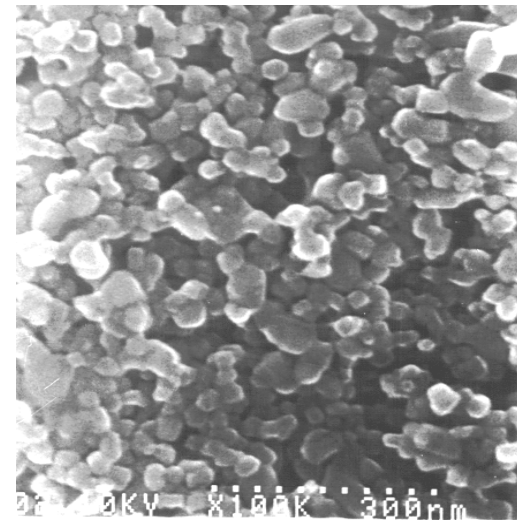
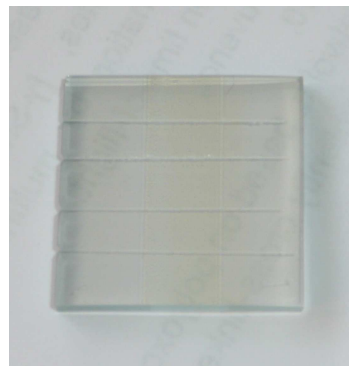


Au four à 450°C:

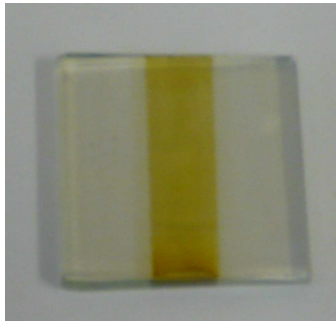
- élimination des ingrédients organiques de la solution colloïdale
- agglomération des particules de  $\text{TiO}_2$  pour créer un chemin de conduction pour les électrons injectés
- adhésion des particules de  $\text{TiO}_2$  sur FTO



après  
→  
frittage

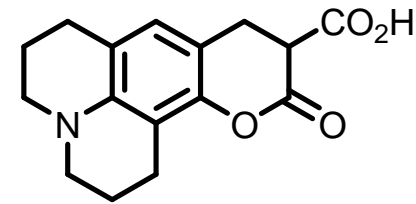


# Adsorption du sensibilisateur

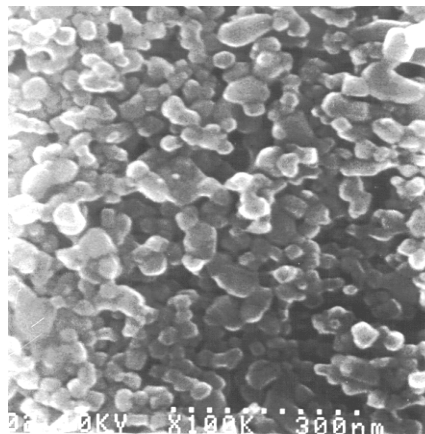
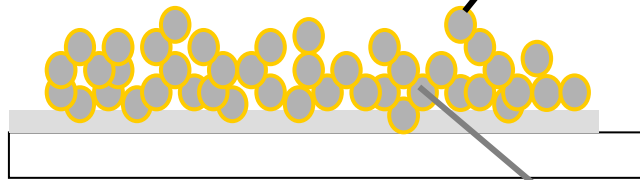


## Sensibilisateur

Auto-assemblage du colorant par chimisorption à la surface de  $\text{TiO}_2$



coumarine C343



Nanoparticles of  $\text{TiO}_2$

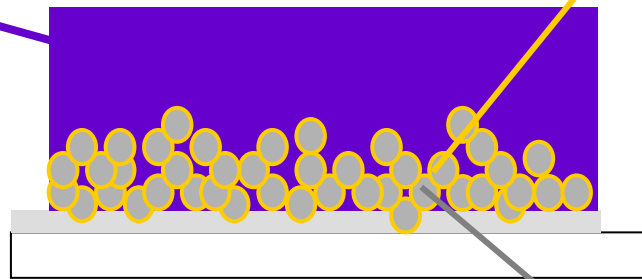
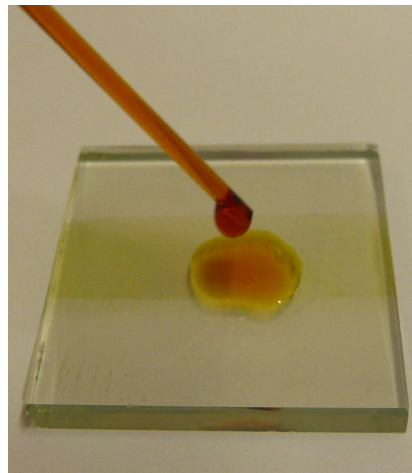


# Dépôt de l'électrolyte

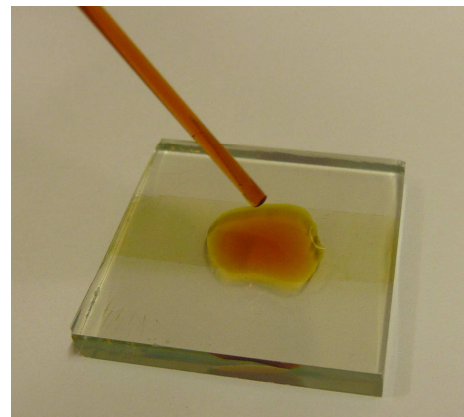
## Electrolyte

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

## Sensibilisateur



## Nanoparticles of $TiO_2$



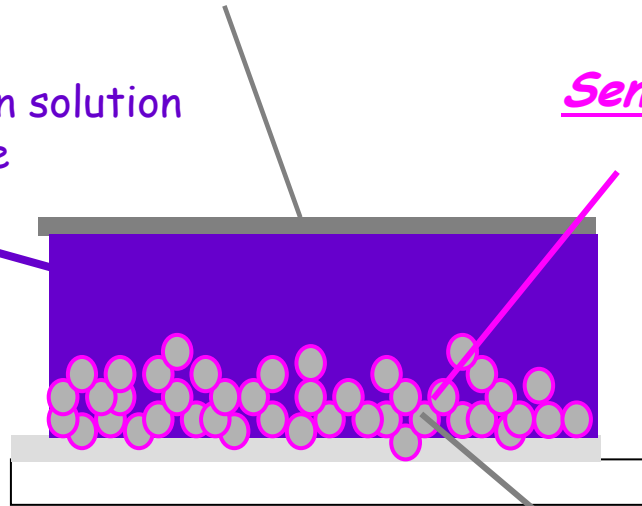
# Assemblage de la contre électrode de Pt

contre électrode de platine

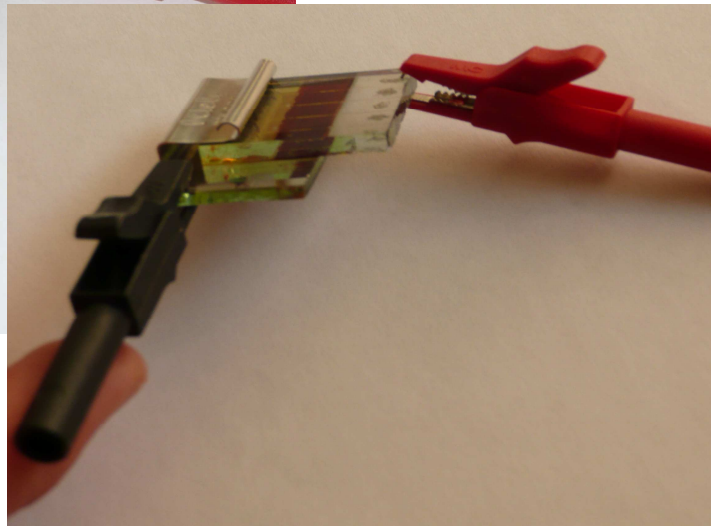
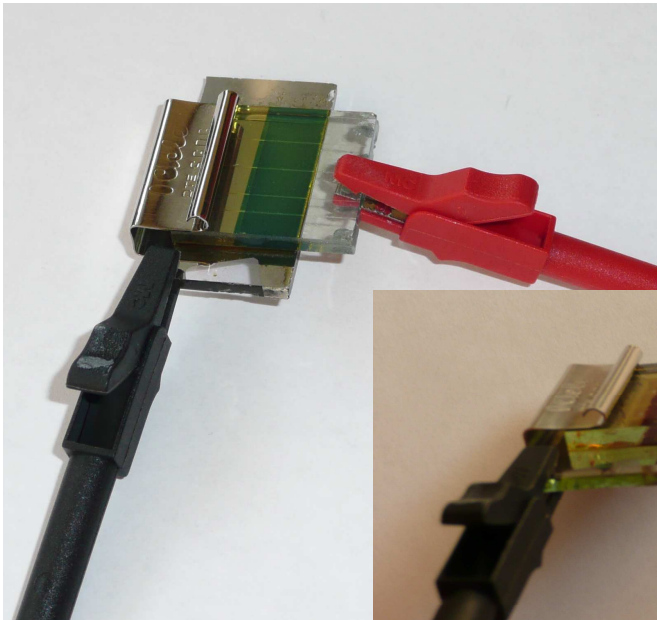
## Electrolyte

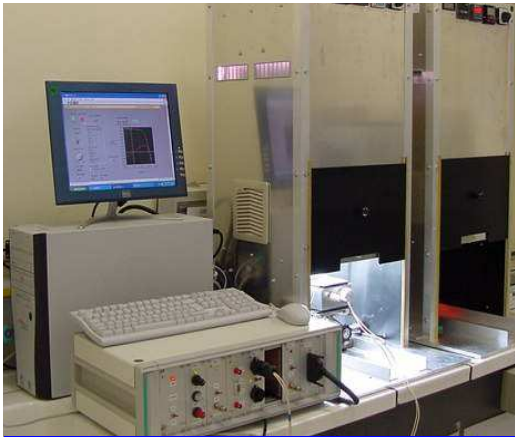
Médiateur rédox ( $I_3^- + I^-$ ) en solution dans carbonate de propylène

## Sensibilisateurs



## Nanoparticules de $TiO_2$ (anatase)

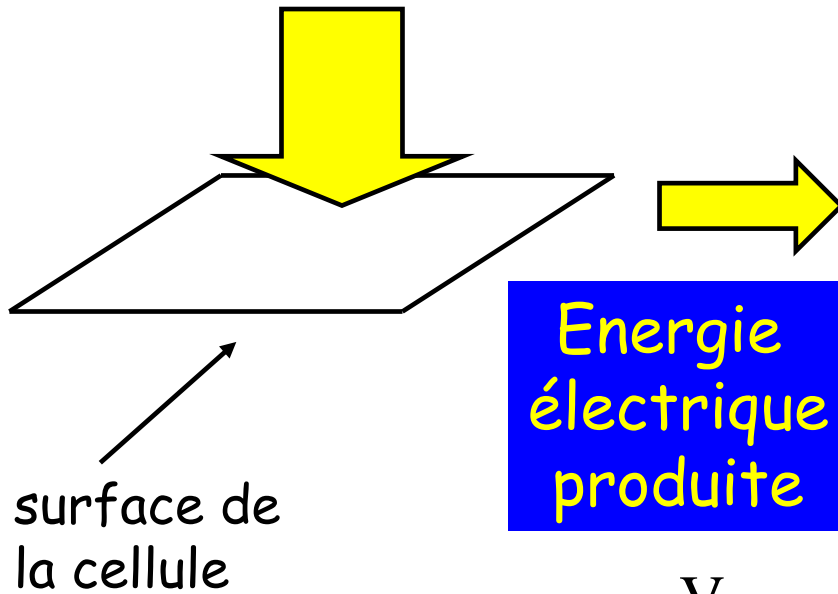




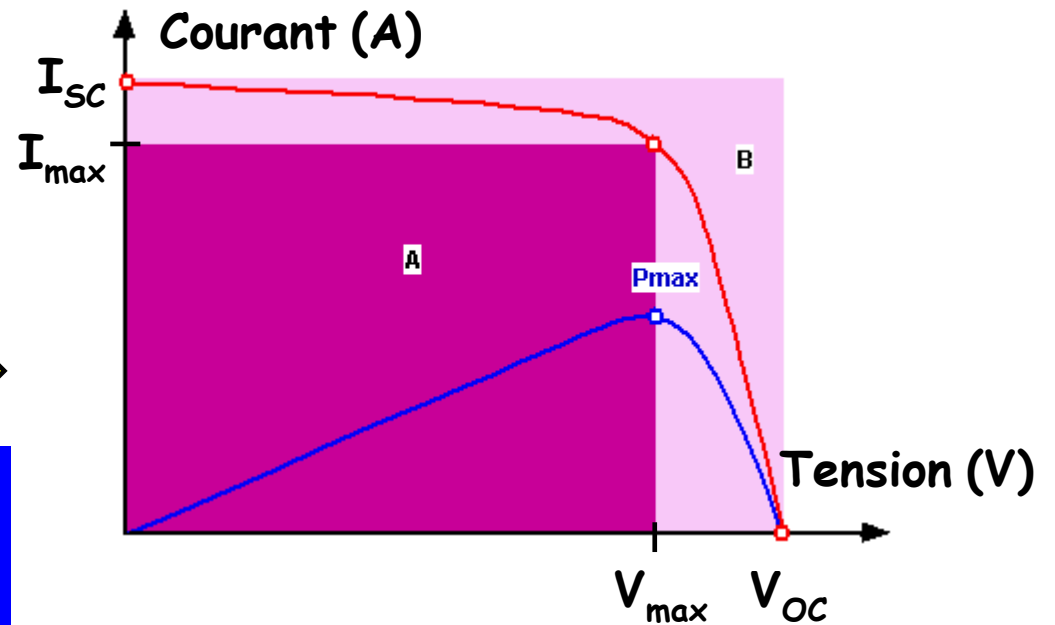
# PARAMETRES ET MESURES POUR CARACTERISER LA CELLULE

Energie lumineuse incidente

1000 W/m<sup>2</sup>



Caractéristiques courant/tension sous éclairage



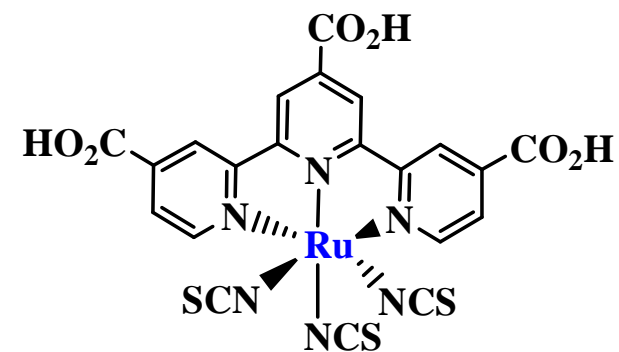
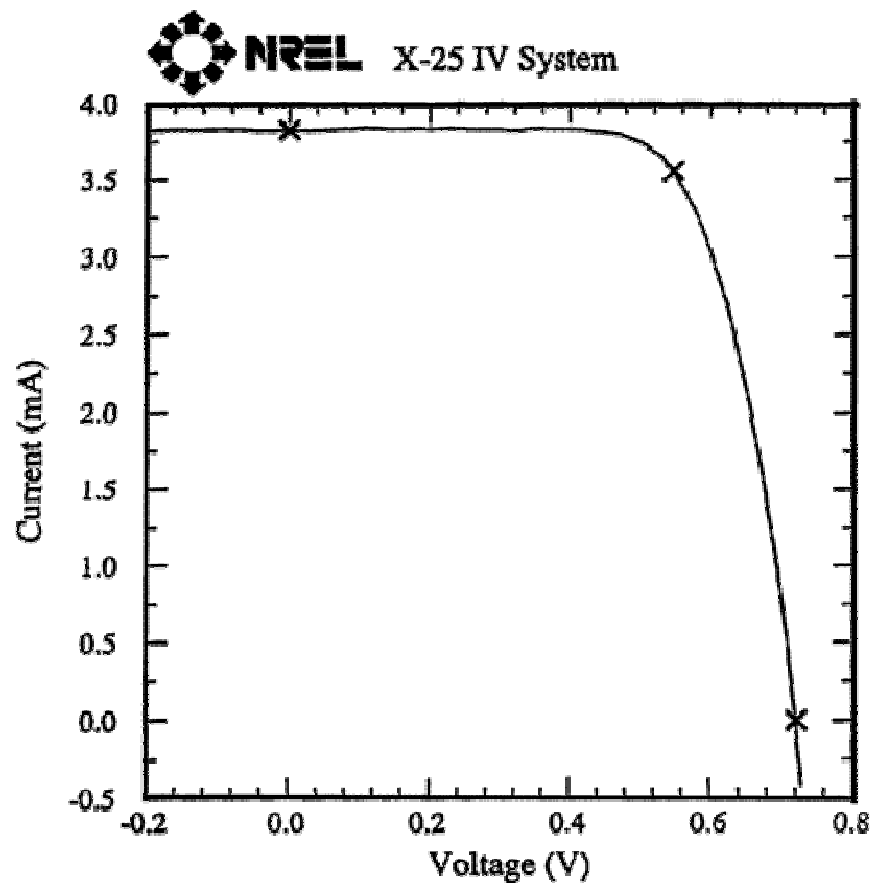
$$ff = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (A)$$

$$(B)$$

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

# PARAMETRES ET MESURES POUR CARACTERISER LA CELLULE

Caractéristiques courant/tension sous éclairage



$$V_{OC} = 0.72 \text{ V}$$

$$I_{SC} = 20,5 \text{ mA/cm}^2$$

$$ff = 70,4\%$$

$$\eta = 10,4\%$$

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

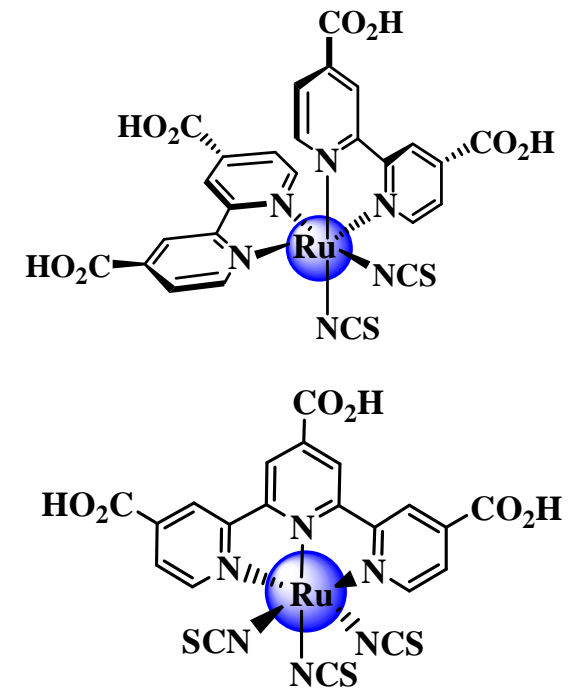
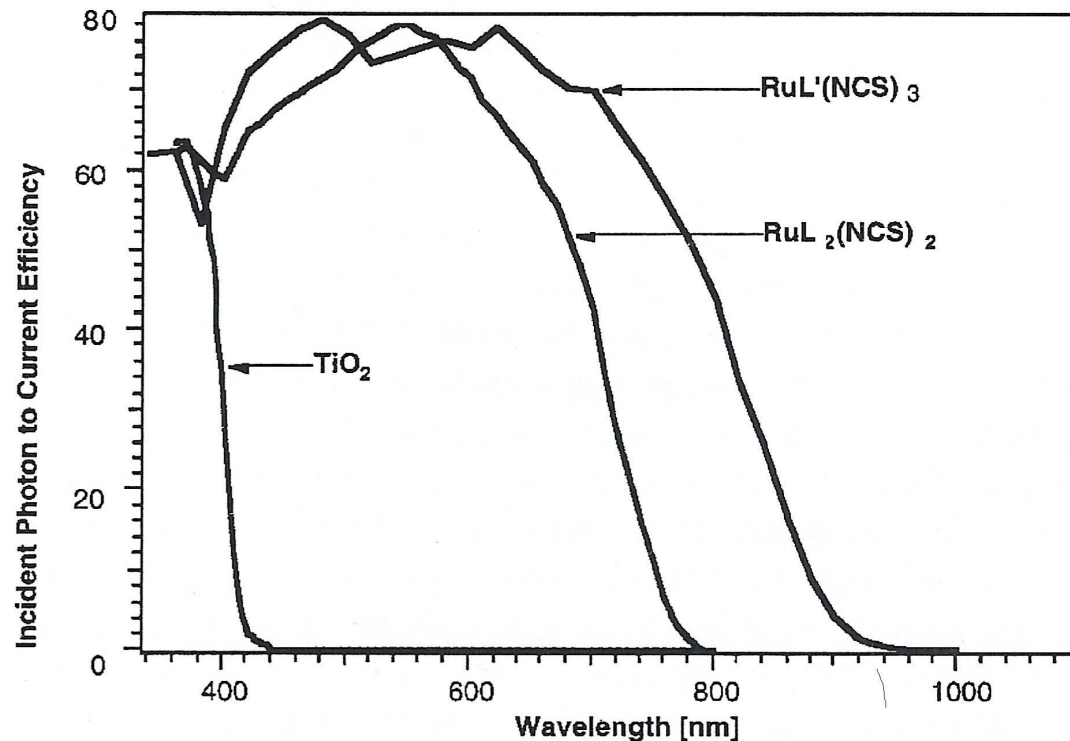
Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1613



# 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

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

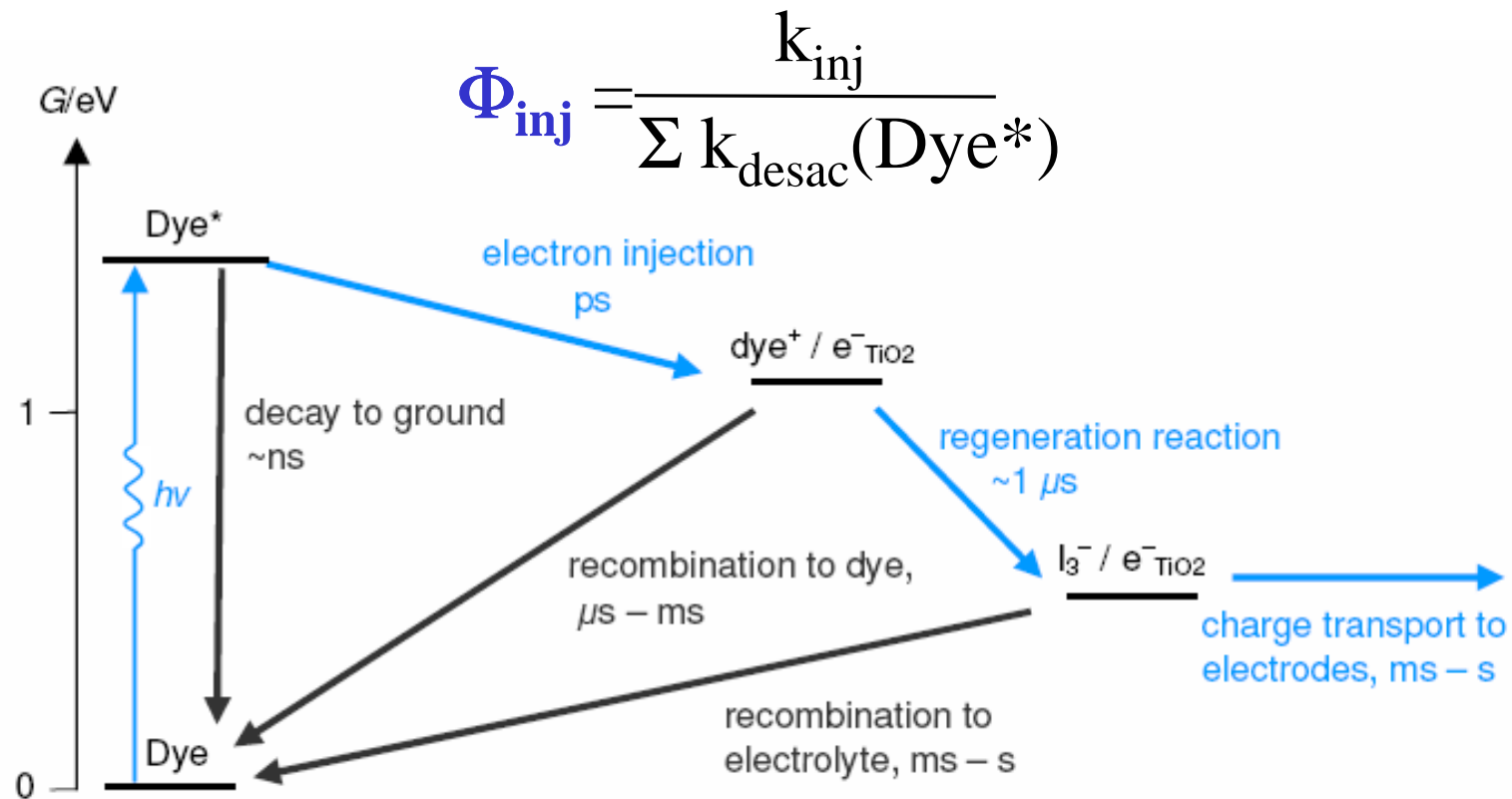
$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad \text{par ex si Abs} = 1, \text{LHE} = 0,9$$

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

$\eta_{\text{collec}}$  = 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*

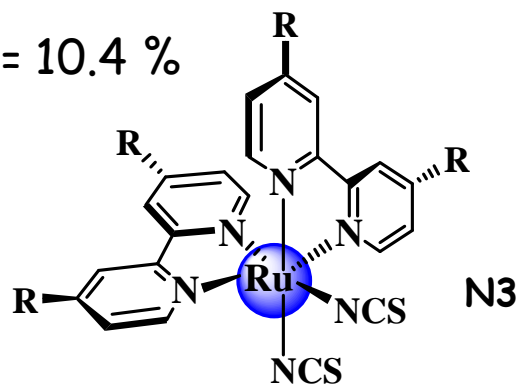
compromis



# Sensibilisateurs à base de complexes organo-métalliques

## ☀ Complexes de ruthénium

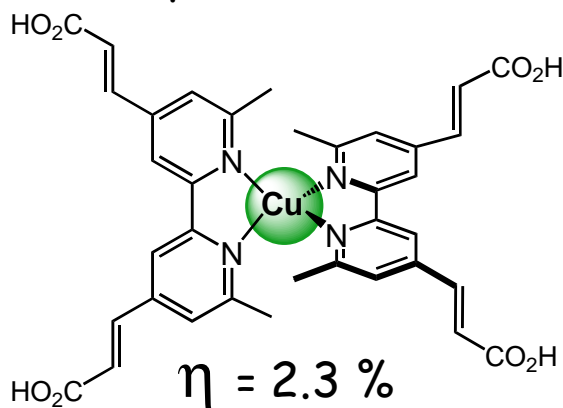
$\eta = 10.4 \%$



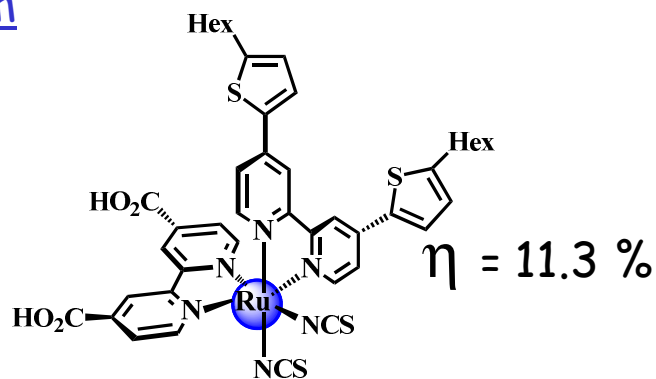
R = CO<sub>2</sub>H; Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737

R = PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>; Odobel, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 6655

## ☀ Complexes de cuivre

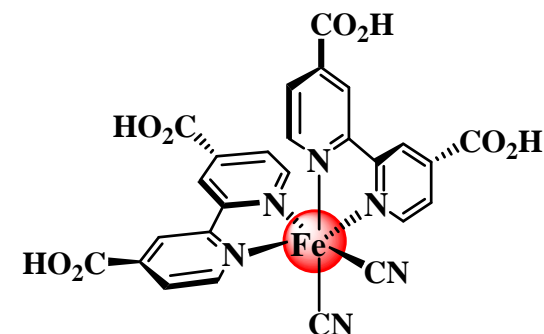


Grätzel, *Chem. Commun.* 2008, 3717



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

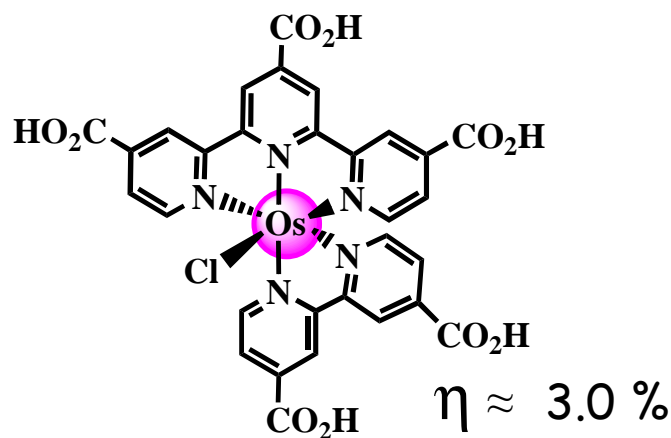
## ☀ Complexes de fer



$\eta = 0.1 \%$

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

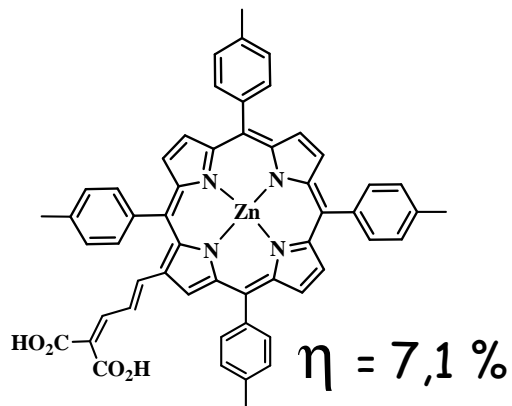
## ☀ Complexes d'osmium



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

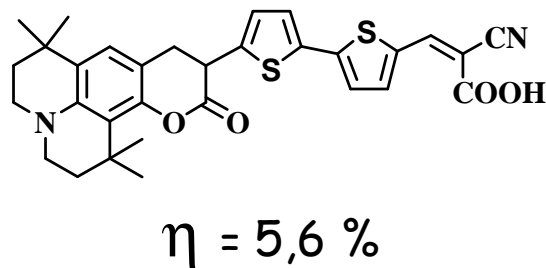
# Sensibilisateurs à base de colorants organiques

## ☀ Porphyrines



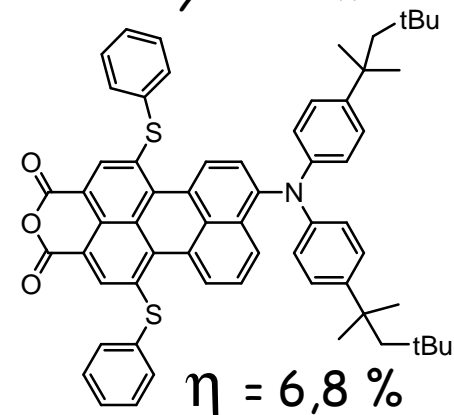
Officer *J. Phys. Chem.* 2007, 111, 11760

## ☀ Coumarine



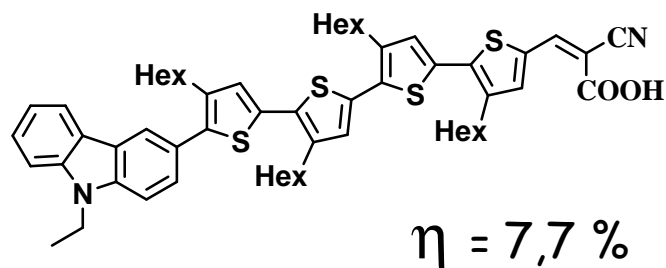
Arakawa et coll. *Chem. Commun.* 2001, 569

## ☀ Pérylène imide

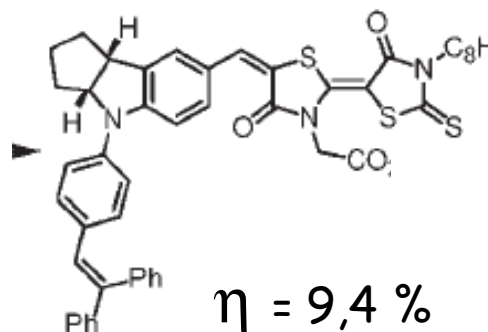


Müllen, *ChemSusChem*, 2008, 1, 615

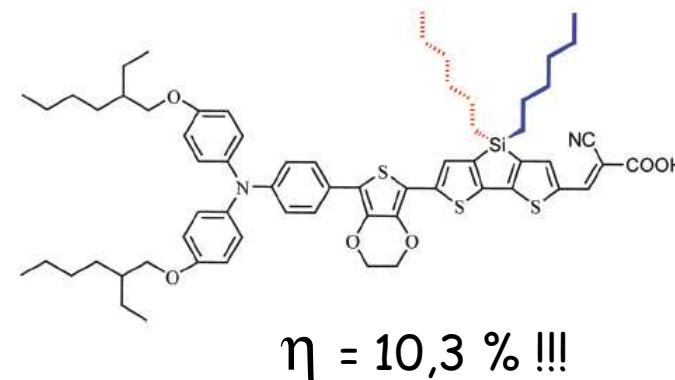
## ☀ Composés push-pull



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 : -TiO<sub>2</sub> (*le plus utilisé*)  
- SnO<sub>2</sub>  
- ZnO  
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## 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 m<sup>2</sup>/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)

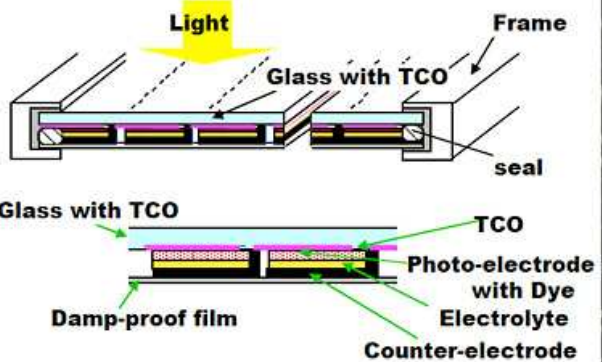
Le seul adapté est le couple  $I_3^-/I^-$  solubilisé dans l'acétonitrile, le méthoxyacétonitrile ou le carbonate de propylène



# 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



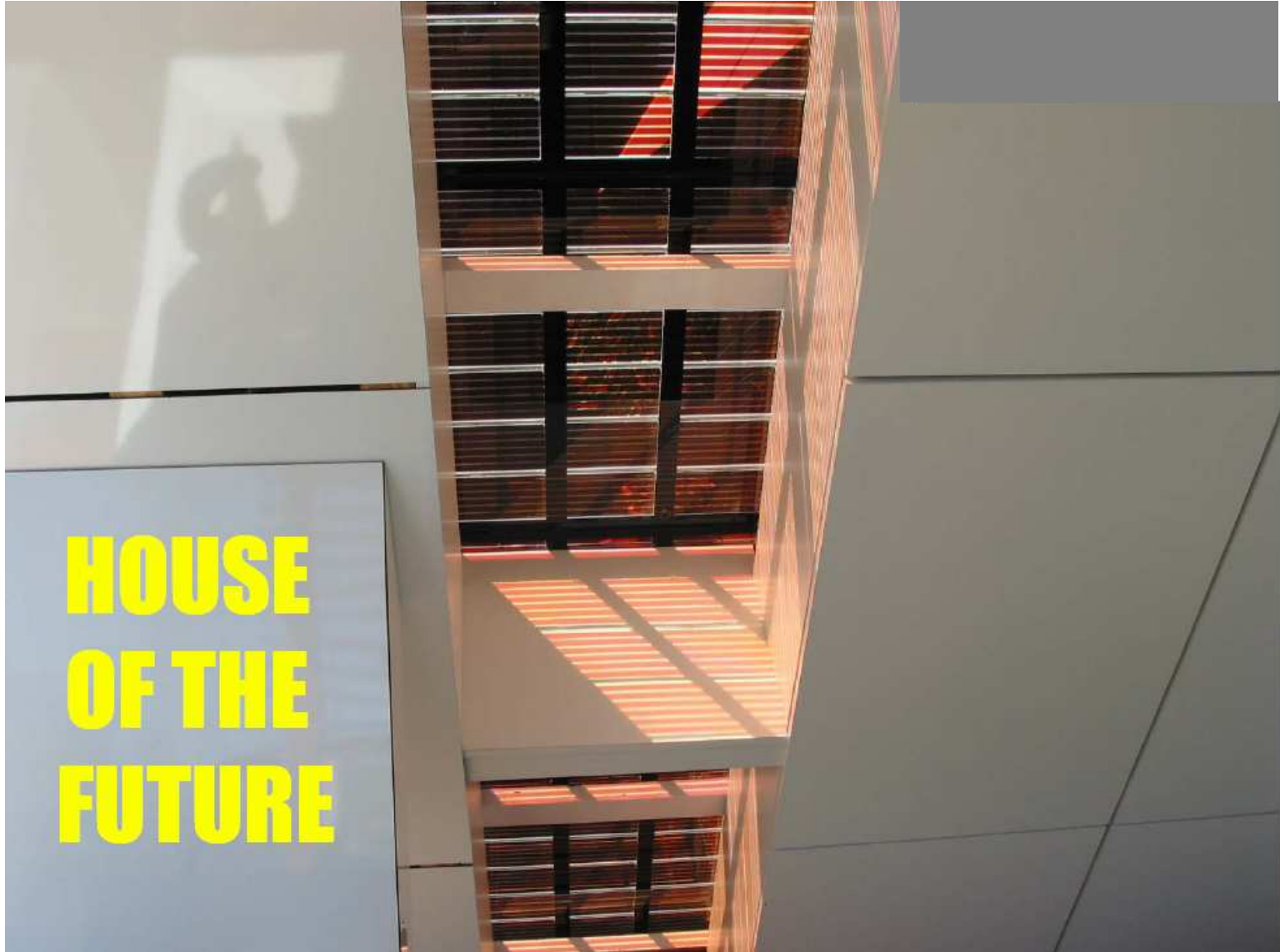
Modules DSSC à Kariya (Japon) inclinaison 35° exposition sud

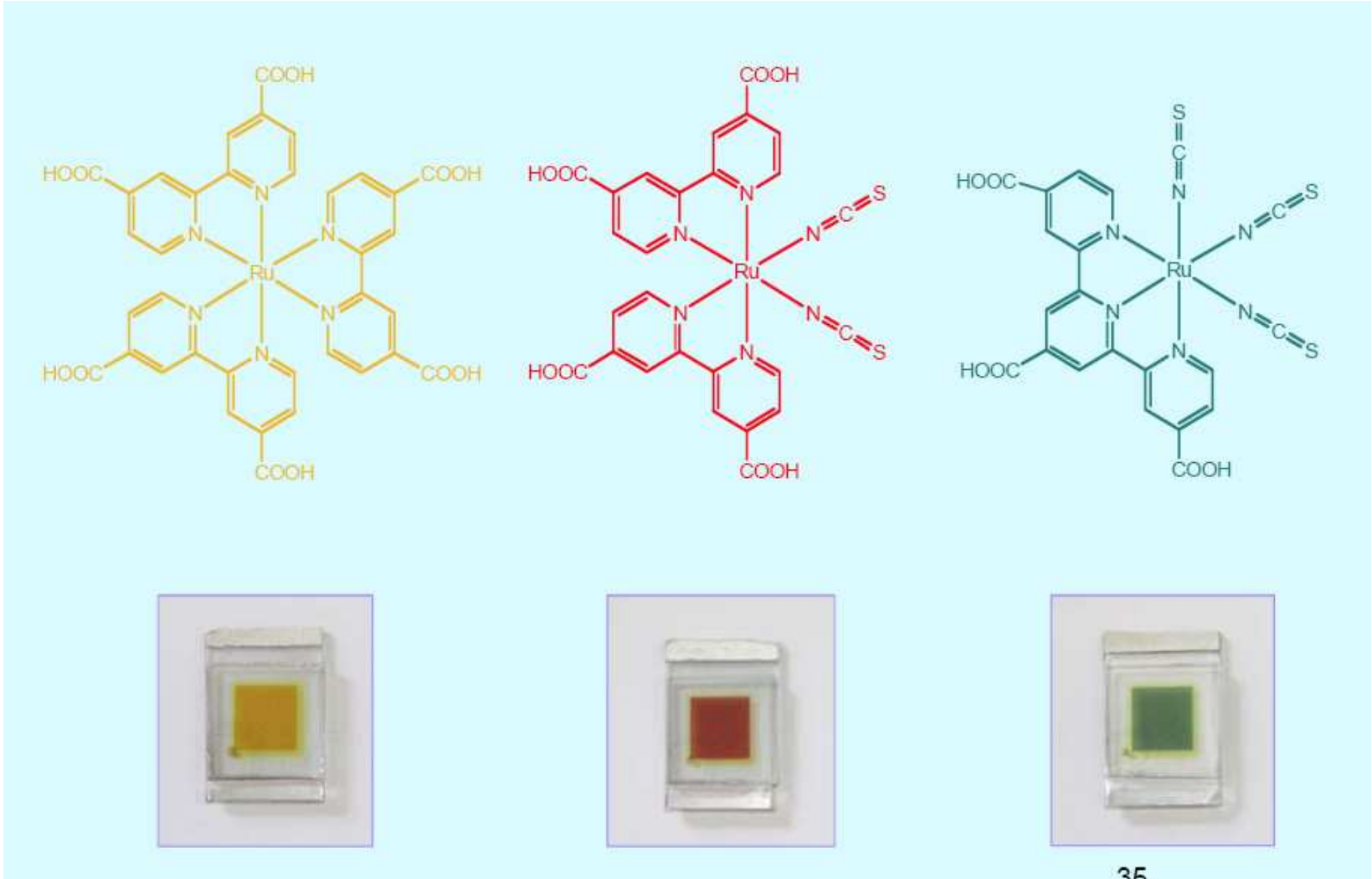


# VITRAGE PHOTOVOLTAÏQUE



# VITRAGE PHOTOVOLTAÏQUE





*Cellules avec différents colorants*

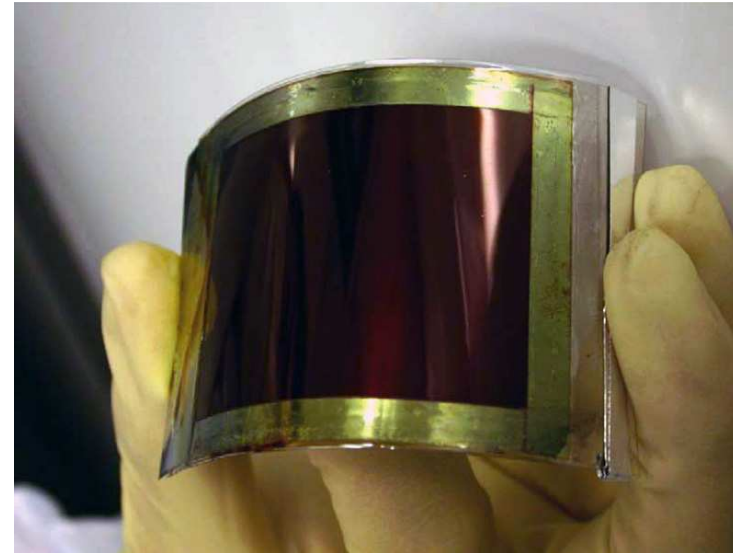
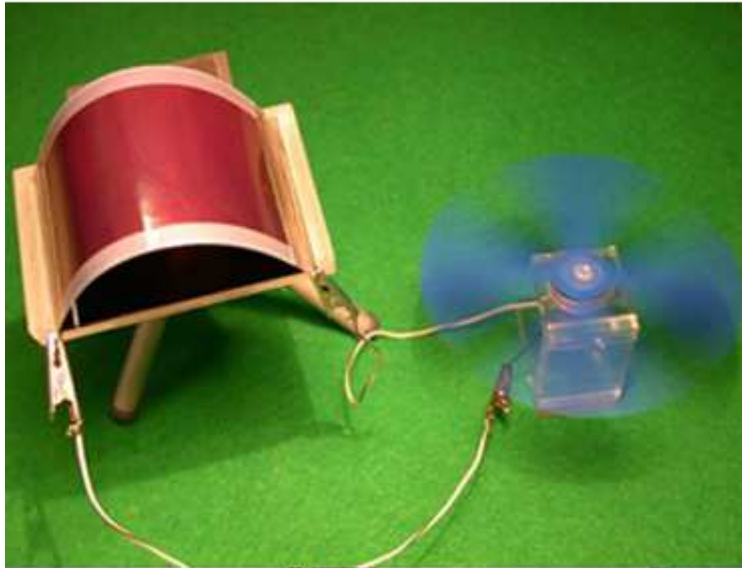




# STATION DE RECHARGE PHOTOVOLTAÏQUE



# CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE DANS GADGETS

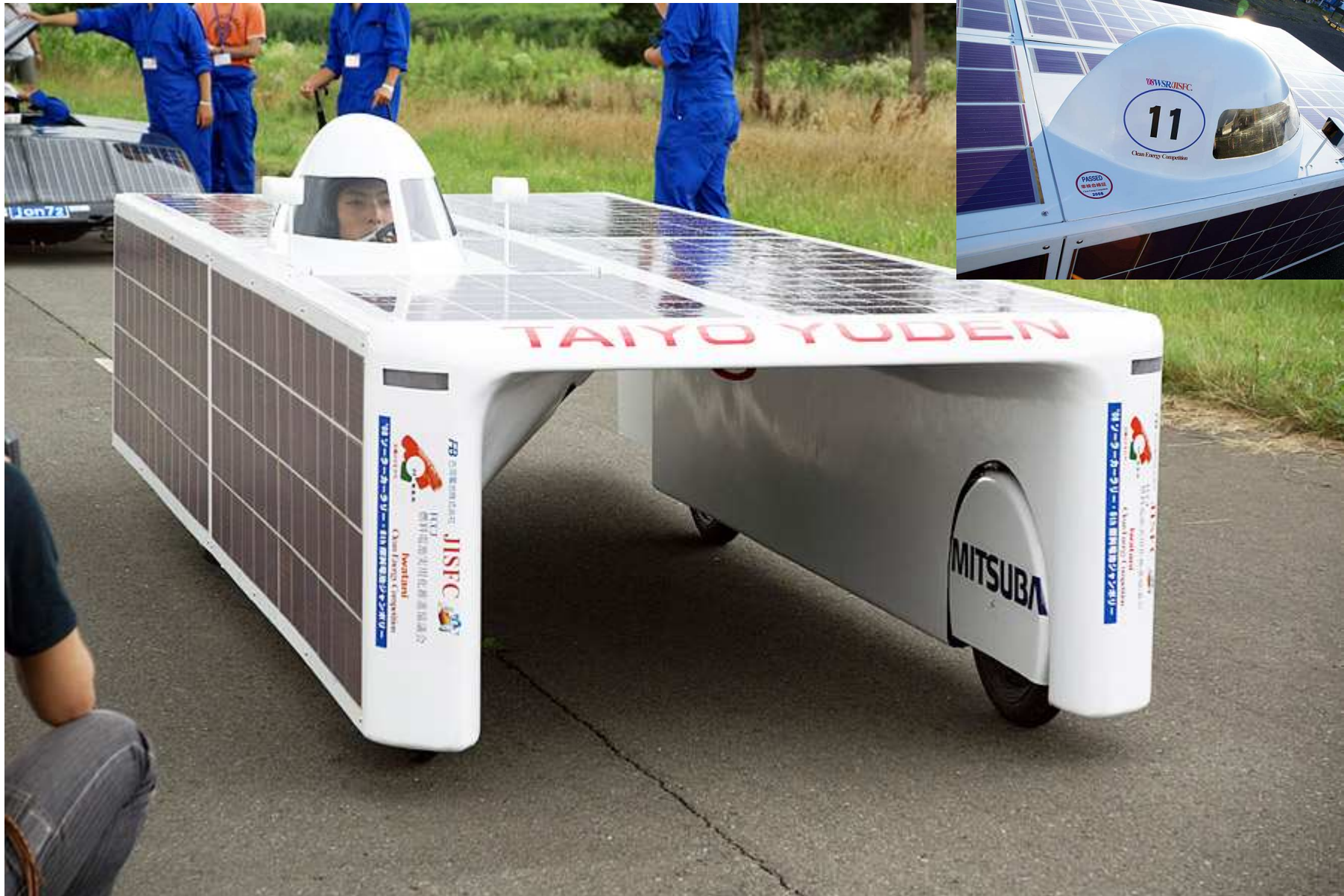




# 1<sup>ère</sup> VOITURE PHOTOVOLTAÏQUE BASEE SUR DES DSSCs



# 1<sup>ère</sup> VOITURE PHOTOVOLTAÏQUE BASEE SUR DES DSSCs

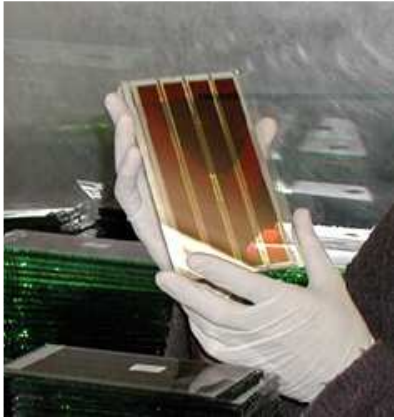




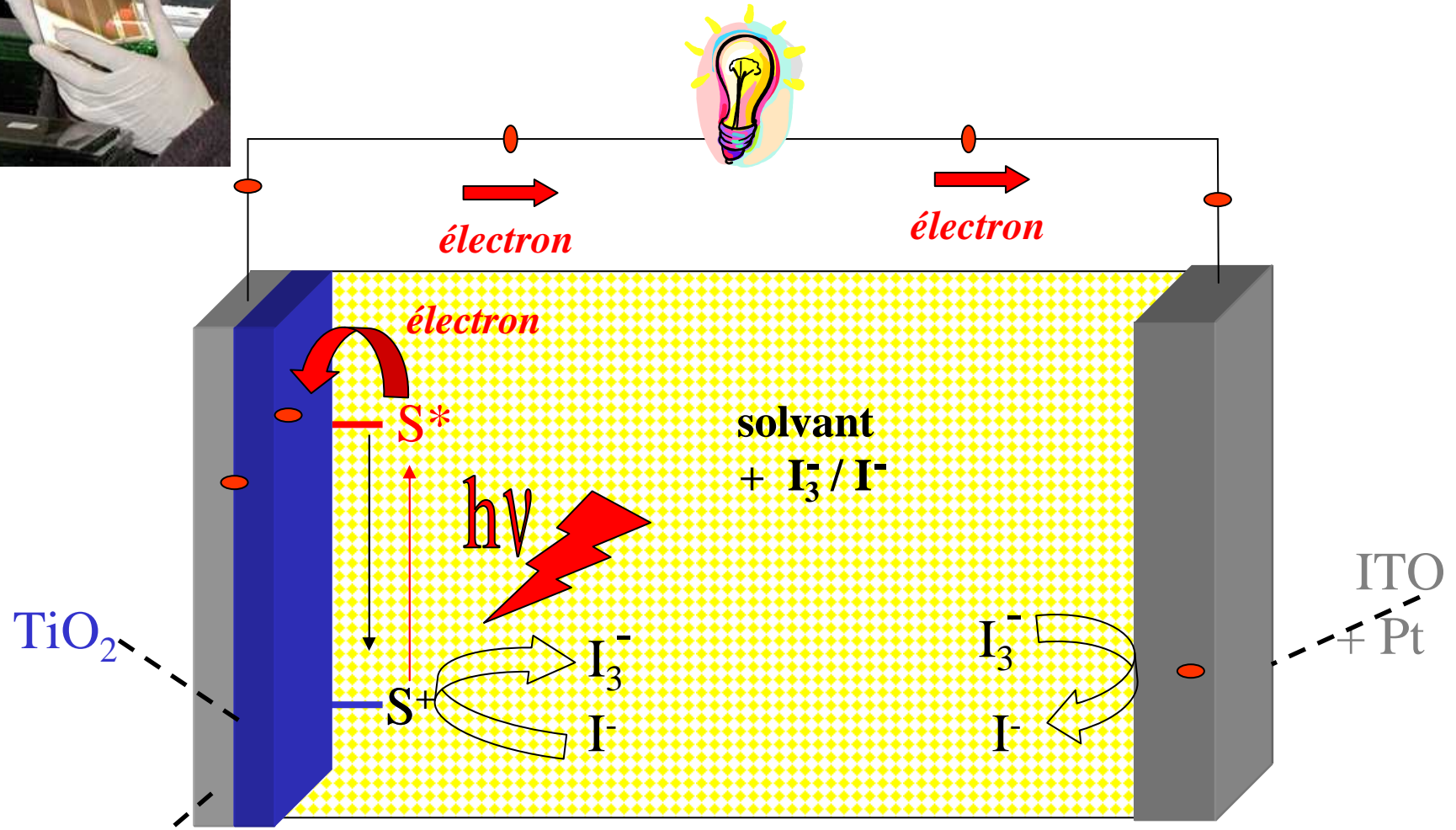


# Variations autour d'un thème

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



# CELLULES SOLIDES

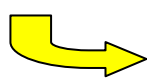


TiO<sub>2</sub>

ITO

ITO

+ Pt

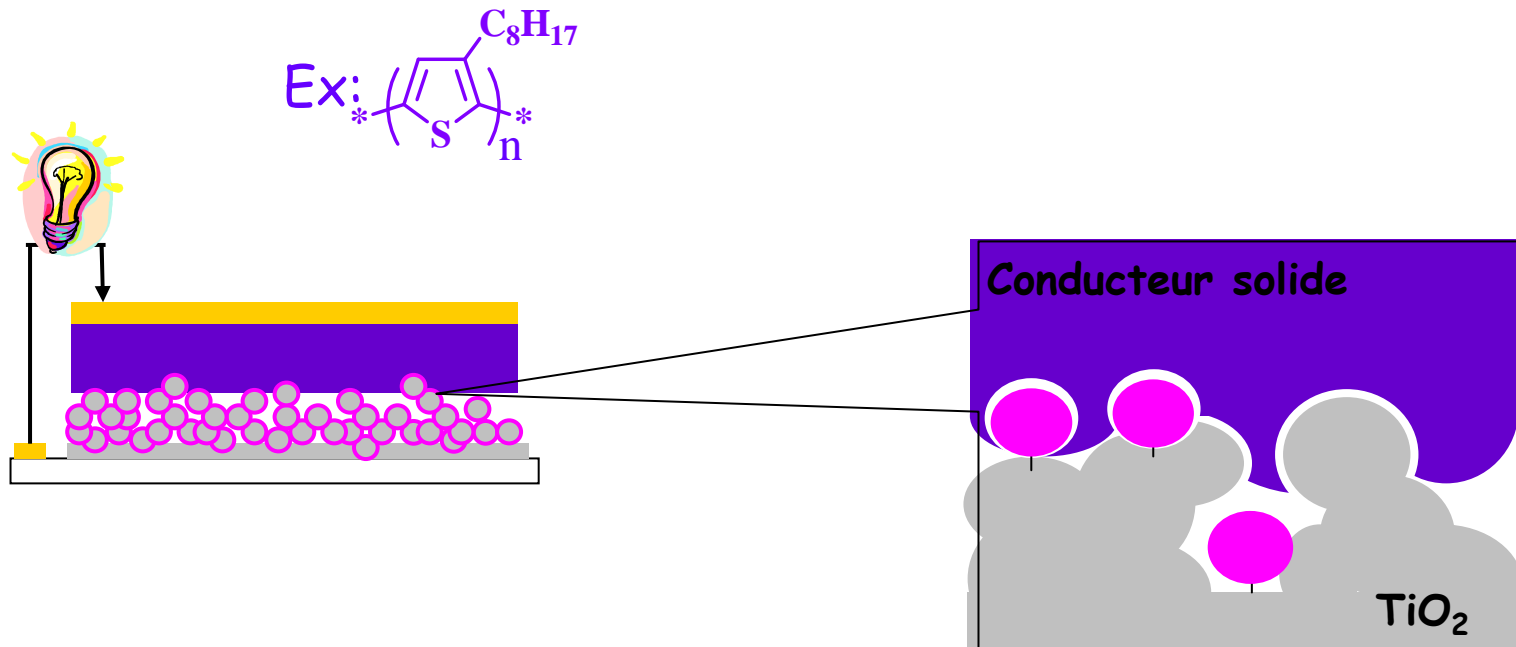


**L'électrolyte liquide est corrosif (iode, acetonitrile) : pble d'encapsulation des électrodes**



# CELLULES SOLIDES

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



↪ Faible remplissage des pores de  $\text{TiO}_2$  (contact électrique)  
Rendement diminué par rapport à cellule avec électrolyte

# CONDUCTEURS ELECTRONIQUES SOLIDES

## ☀ Transporteurs de trous ( SC de type p)

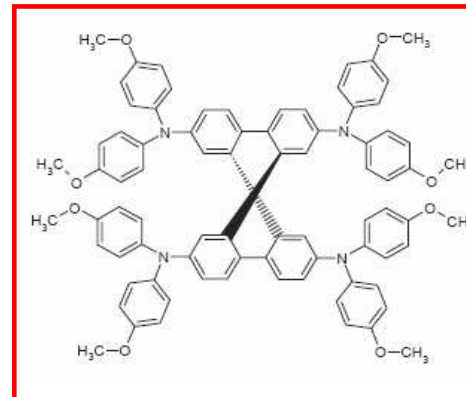
-1- **Inorganiques** : NiO et CuI ou CuSCN (*pble cristallisation, conductivité faible dégradation  $CuI \rightarrow CuO + I_2$* )

## -2- **Organiques**

### 2.1 Petites molécules

trisaryl-amine

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

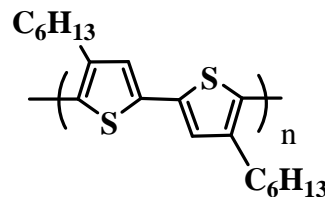


OMe-TAD best  $\eta = 5,1\%$

### 2.2 Polymères conjugués

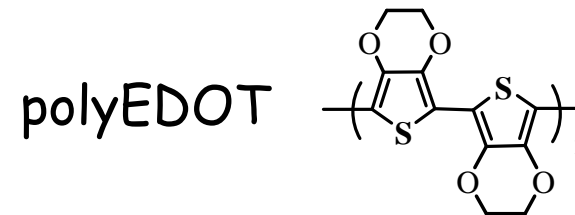
Polythiophène

P3HT



$\eta = 2,45 \%$

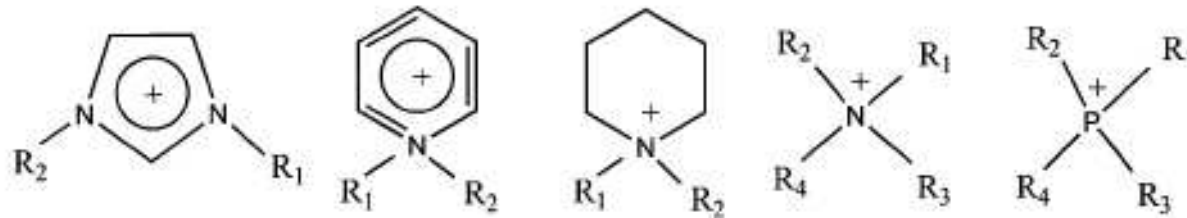
Ramakrishna, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 994



$\eta = 2,85 \%$

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

# QUASI-SOLIDE DSSC: LIQUIDE IONIQUE



Anions:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  et al

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

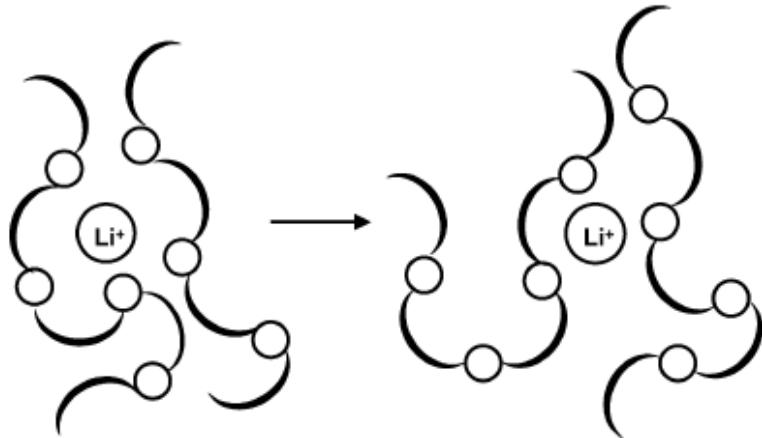
Inconvénient: forte viscosité  $\Rightarrow$  faible diffusion de  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$

↳ Mélange de liquides ioniques pour  $\downarrow$  la viscosité

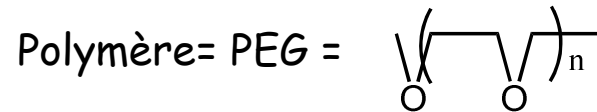
Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6850  $\eta = 7,4 \%$

# 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

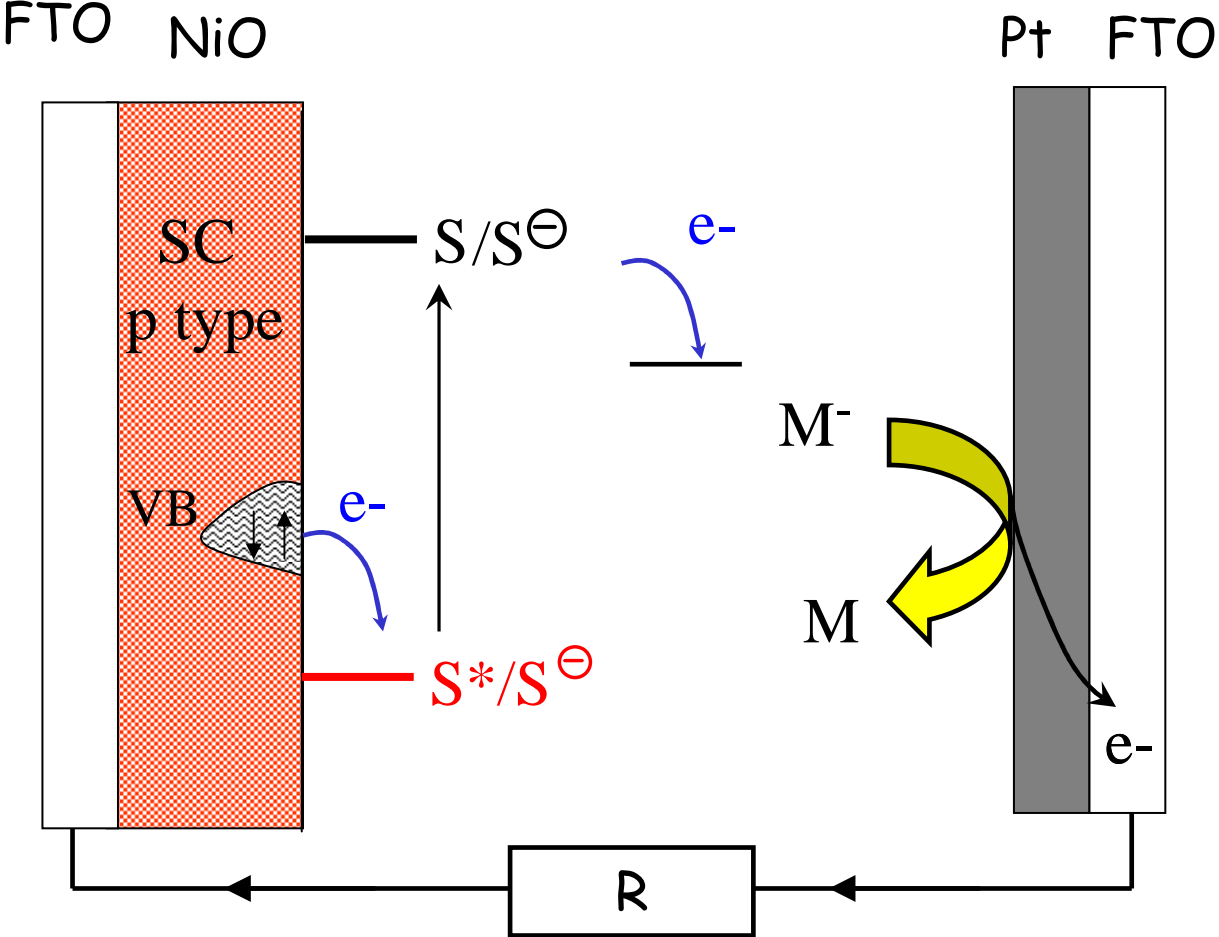
Inconvénient: gel = système  
thermodynamiquement instable



# 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 ?

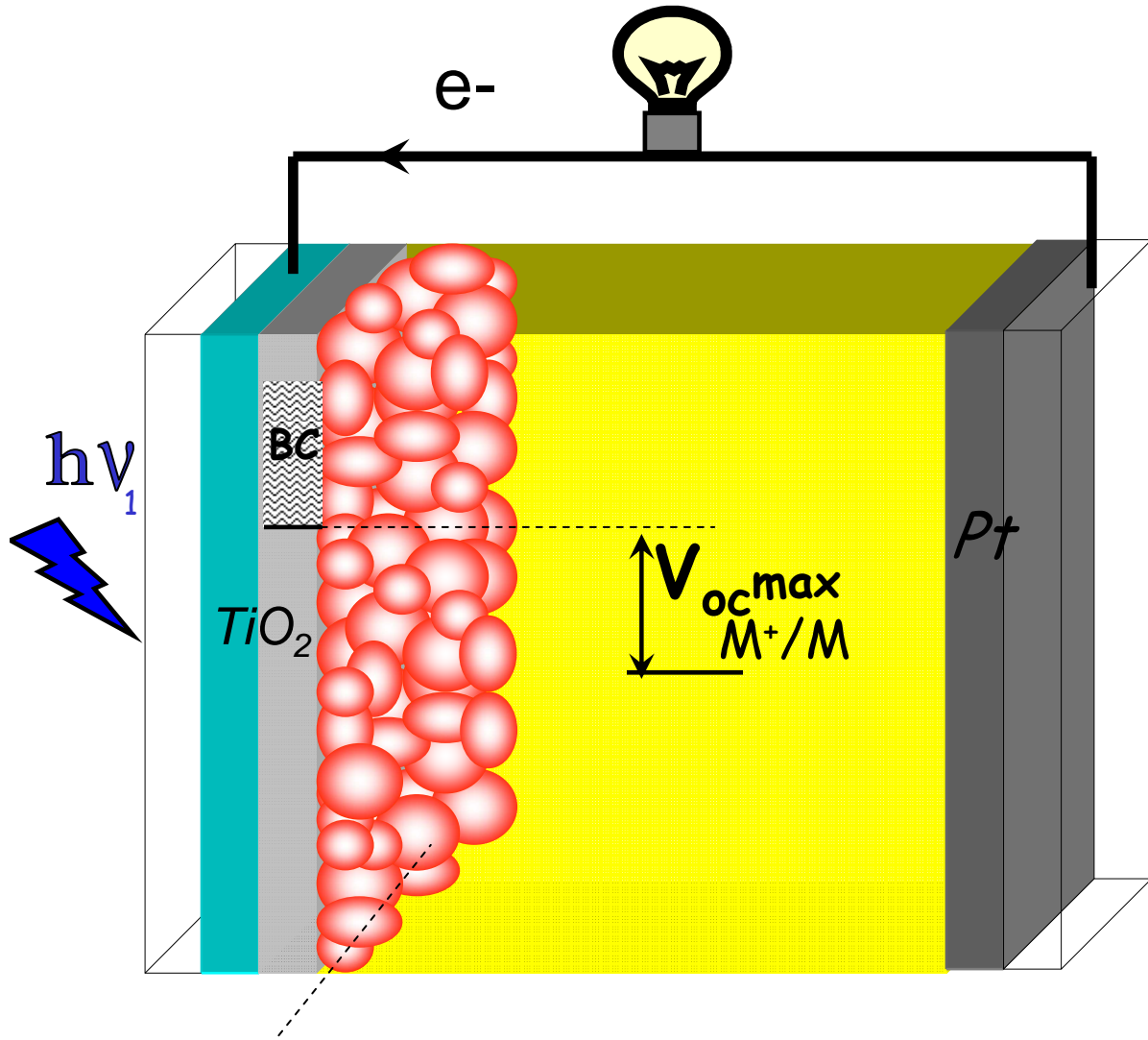
## ➤ DSSCs de type n

- film mésoporeux : article de Grätzel en 1991 (*Nature*, 1991, 353, 737)
- Plus de 3000 publications sur cellules à colorant basées sur  $\text{TiO}_2$  !!!

## ➤ DSSCs de type p

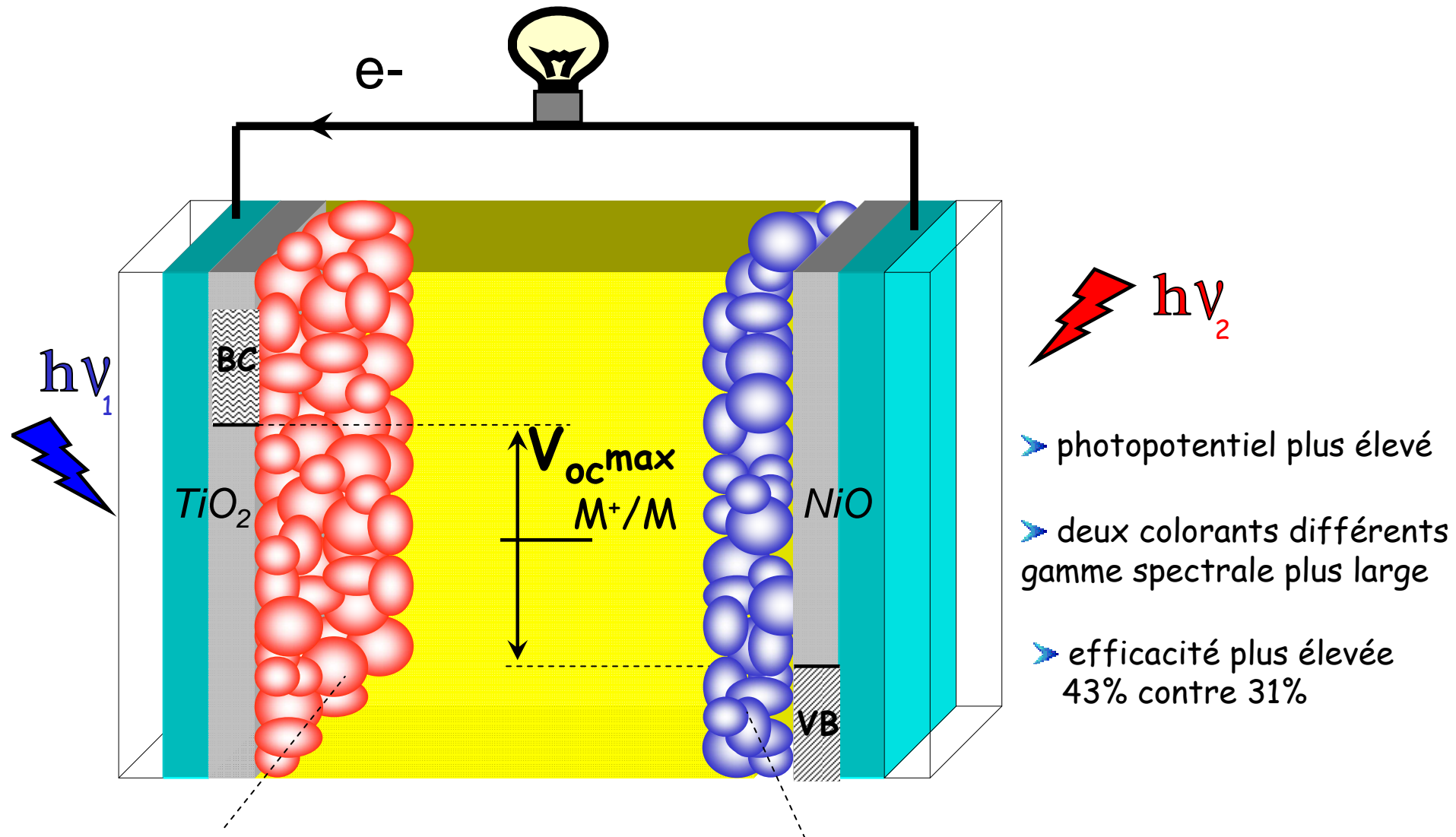
- 1<sup>er</sup> article en 1999 de Linquist
- environ 25 publications 1999 – aujourd'hui (~ 10 years)
- Recherche Fondamentale (injection de trou ds BV vs injection d'électron ds CB)
- Different type de colorants (accepteurs d'électrons vs donneurs d'électron)
- Conception de cellules tandem: la voie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

# CELLULE $\text{TiO}_2$ CONVENTIONNELLE



nanoparticule of  $\text{TiO}_2$ /colorant1

# CELLULES TANDEM DSSC

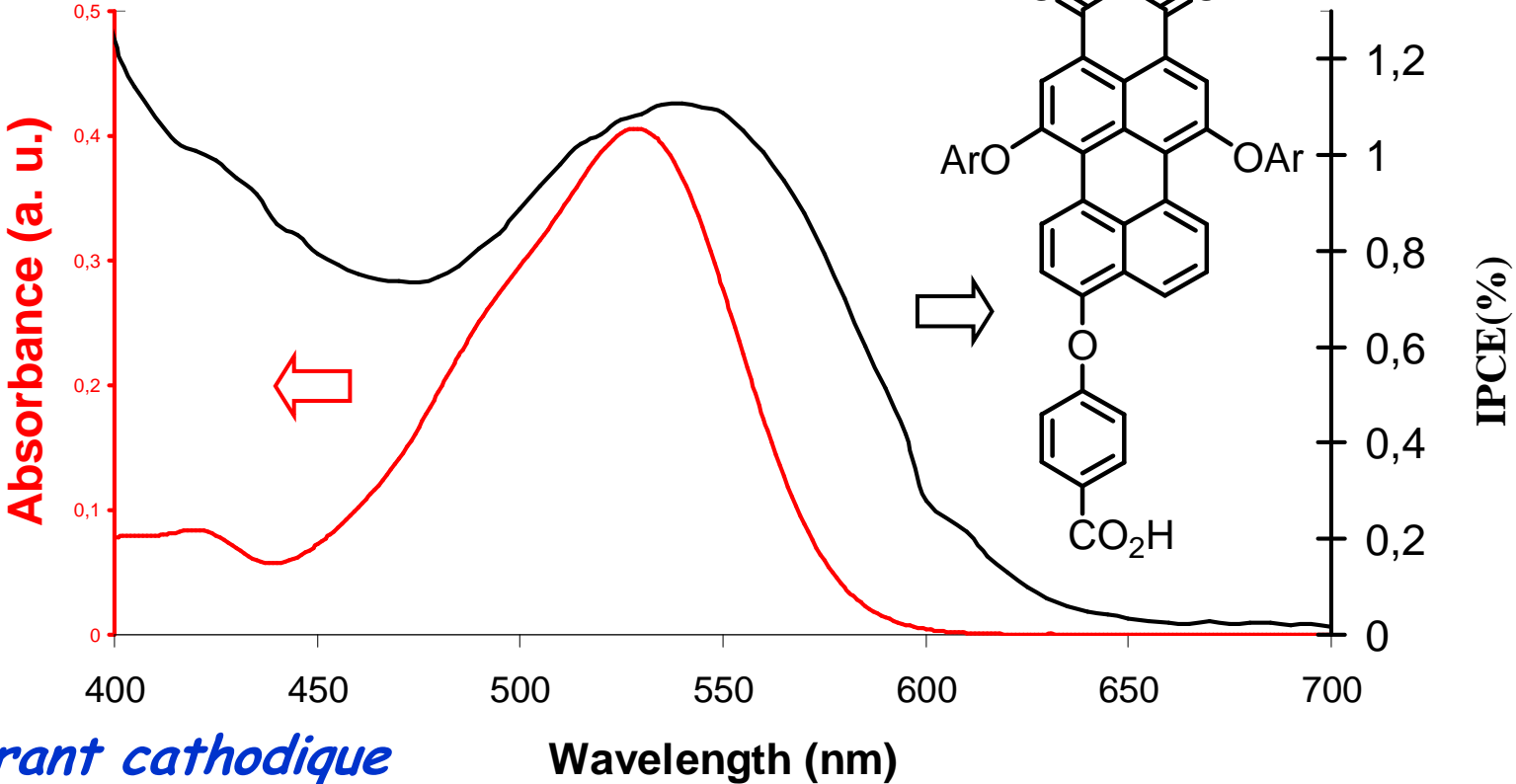


nanoparticule de  $TiO_2$ /**colorant1** nanoparticule de  $NiO$ /**colorant2**

- photopotential plus élevé
- deux colorants différents  
gamme spectrale plus large
- efficacité plus élevée  
43% contre 31%

# SENSIBILISATEUR PERYLENE MONOIMIDE

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

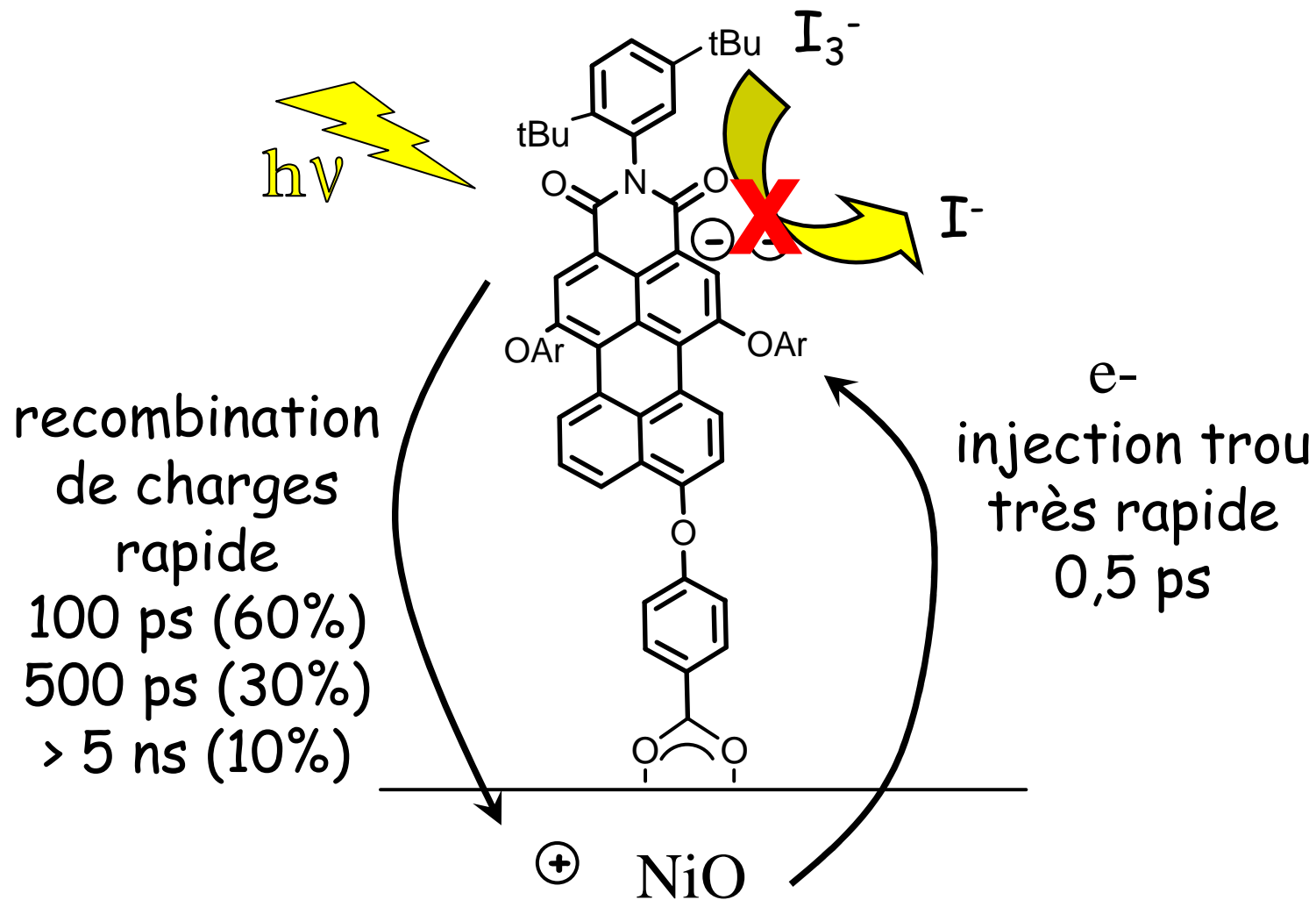


➔ *Courant cathodique en accord avec le mécanisme postulé*

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

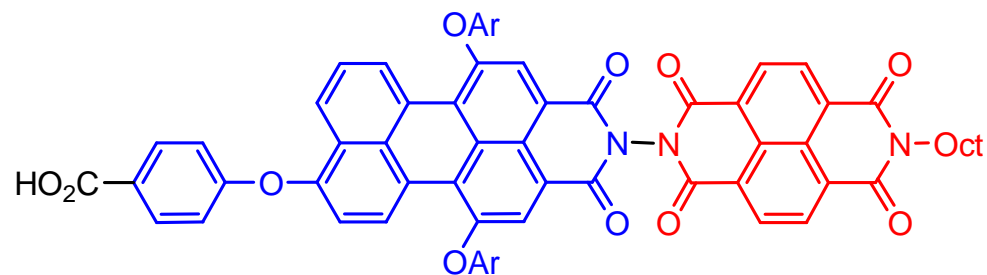
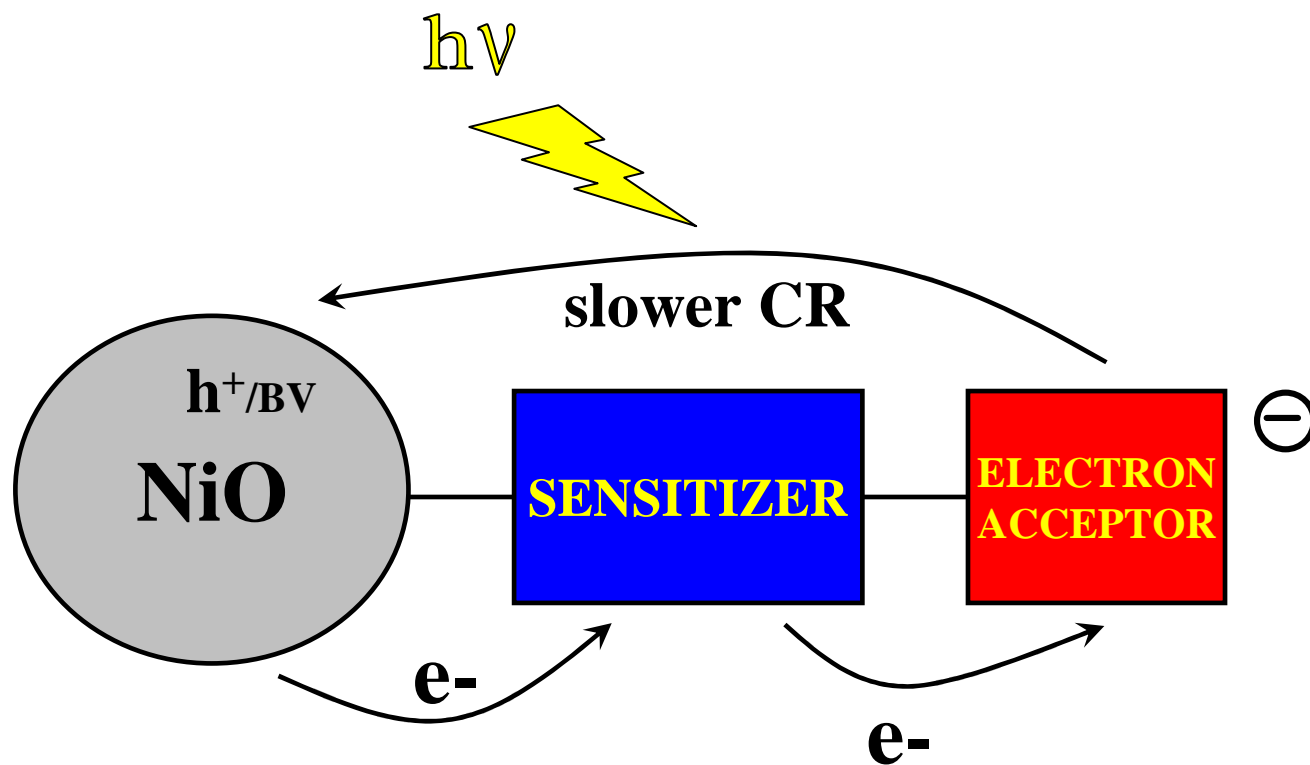
*J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 1721

## RESUME DE L'ETUDE PHOTOPHYSIQUE



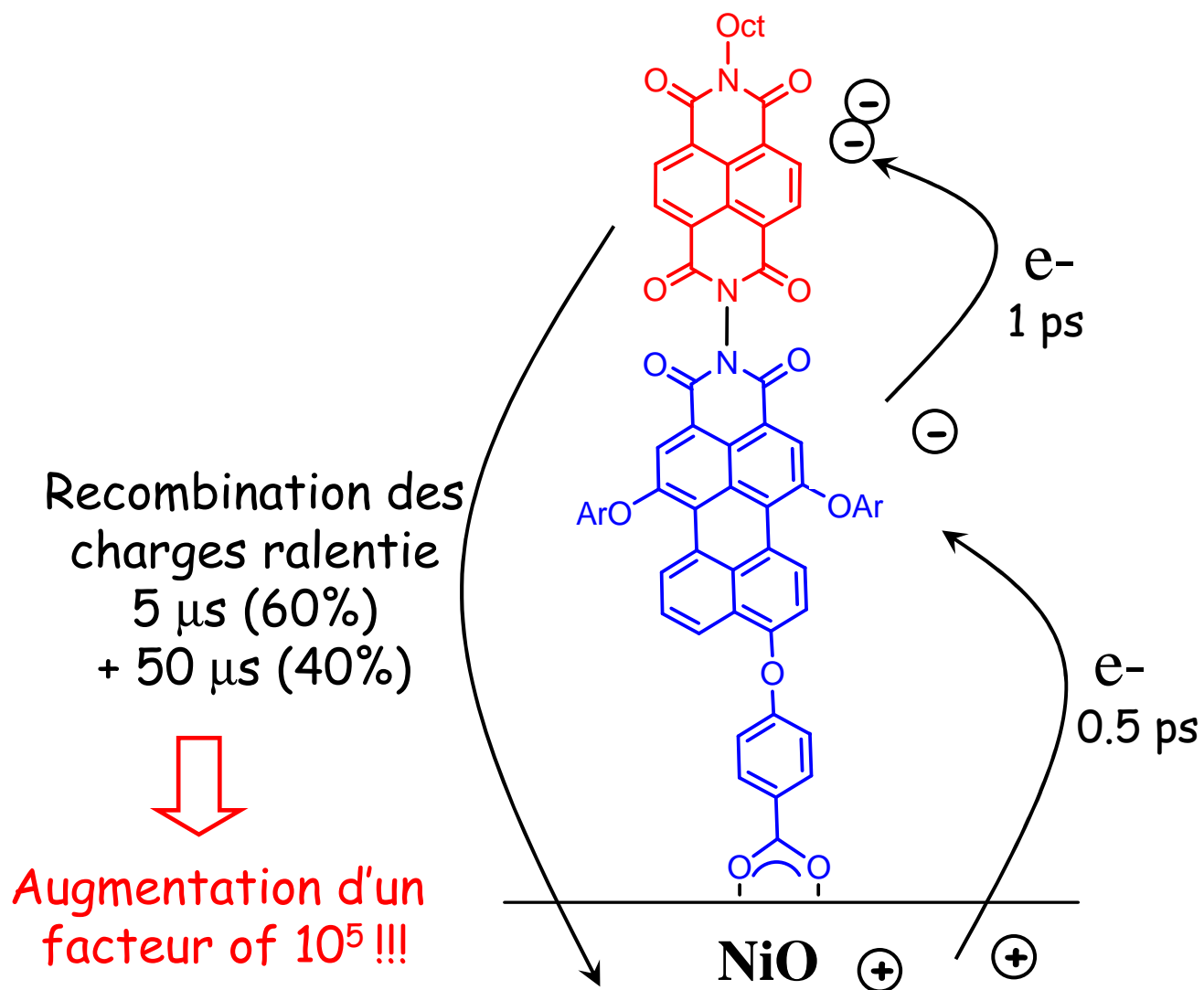
⇒ réaction de recombinaison des charges très rapide  
limite l'étape de réduction du médiateur rédox par le colorant réduit

# UNE DYADE POUR RALENTIR LA RECOMBINATION

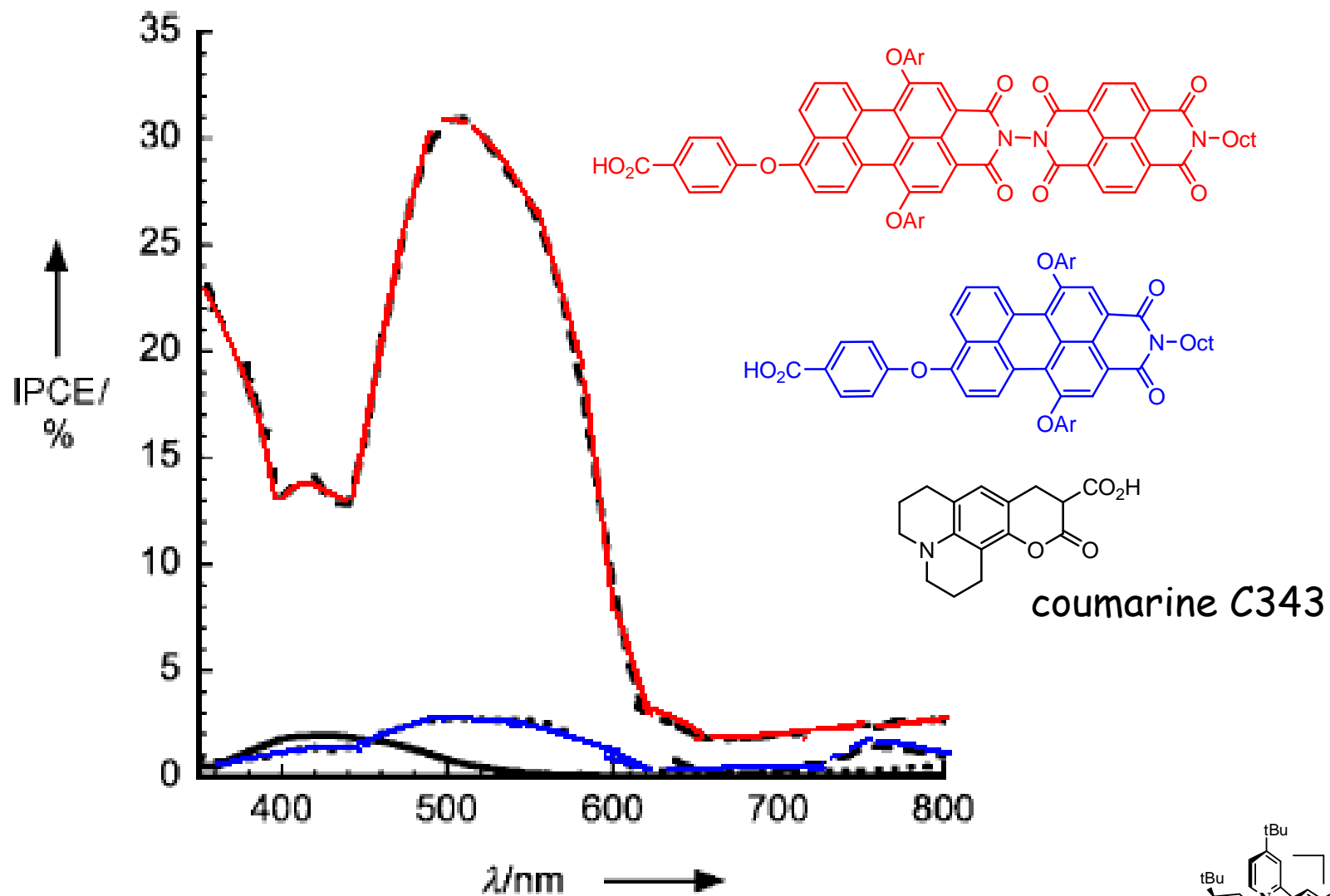




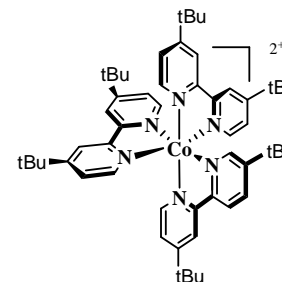
# RESUME DE L'ETUDE PHOTOPHYSIQUE



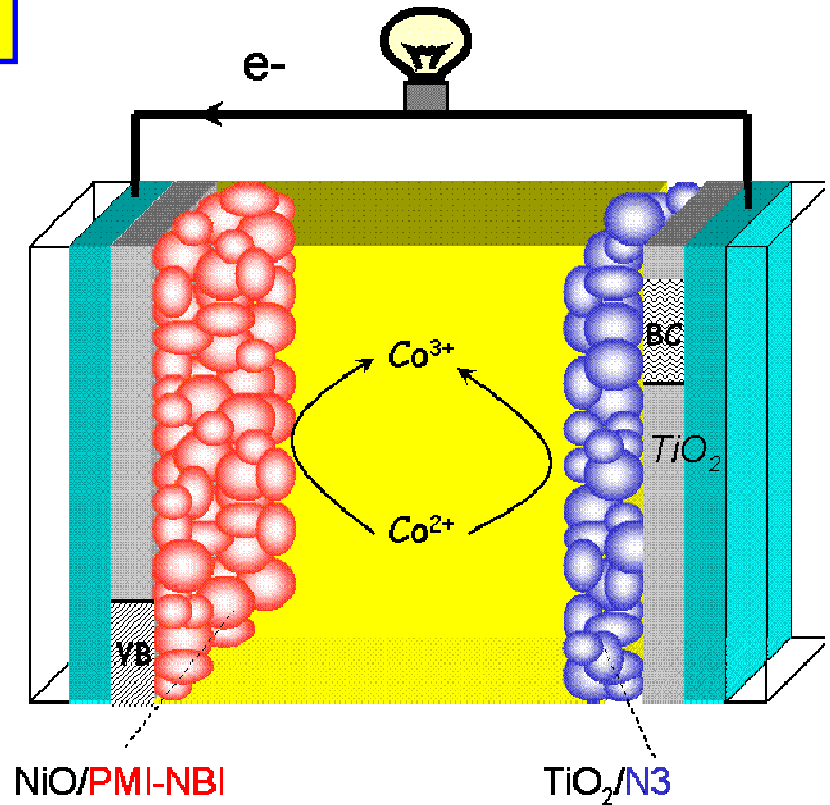
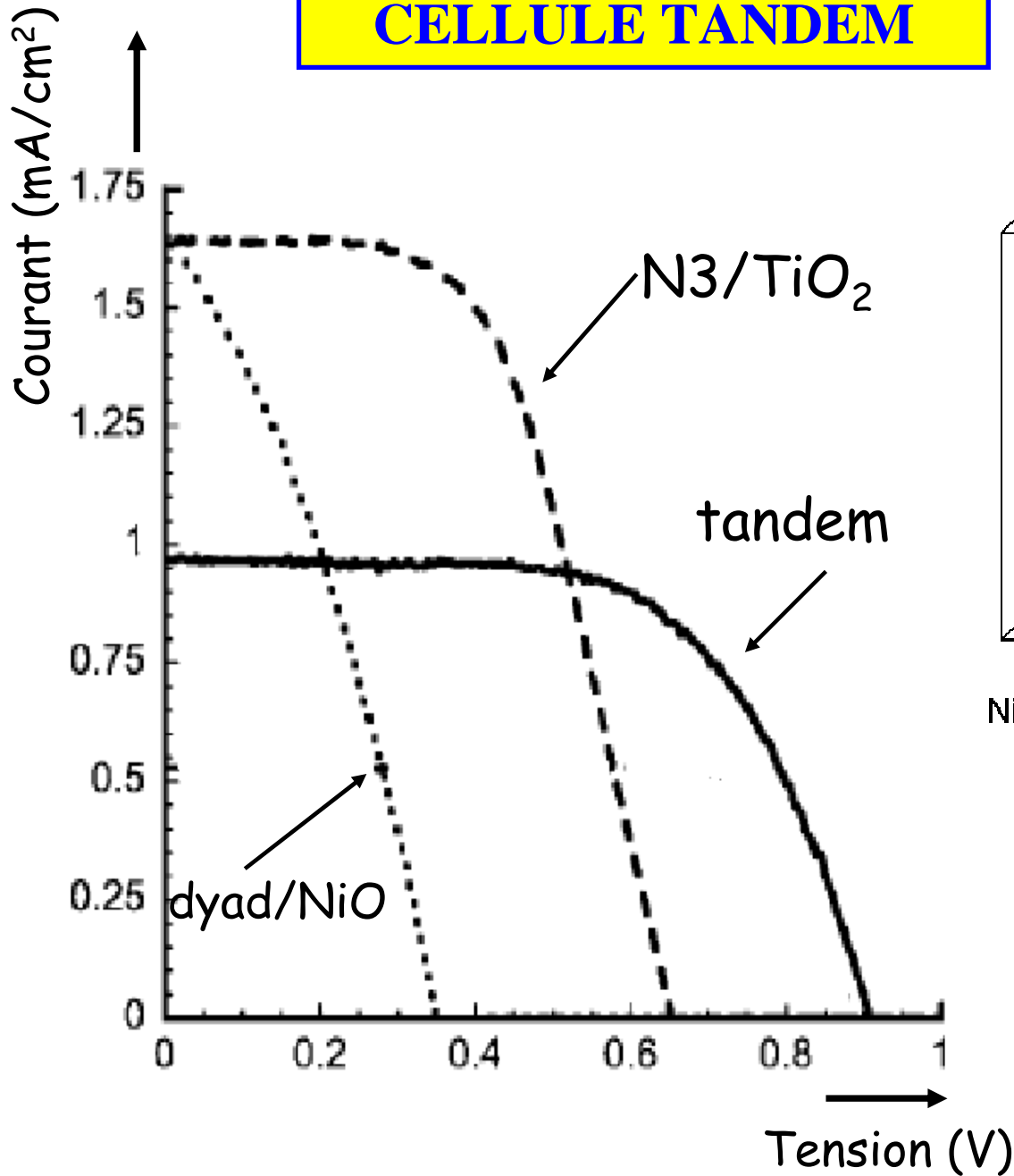
# SPECTRE D'ACTION SUR NiO



Electrolyte:  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  : 1/1 (0.1 M) with  $\text{LiClO}_4$  (0.1 M)  
in propylene carbonate



# CELLULE TANDEM



	$V_{OC}$ V	$I_{SC}$ mA/cm <sup>2</sup>	$\eta$ (%)
dyad/NiO	0.35	1.66	0.2
N3/TiO <sub>2</sub>	0.66	1.64	0.61
tandem	0.91	0.97	0.55

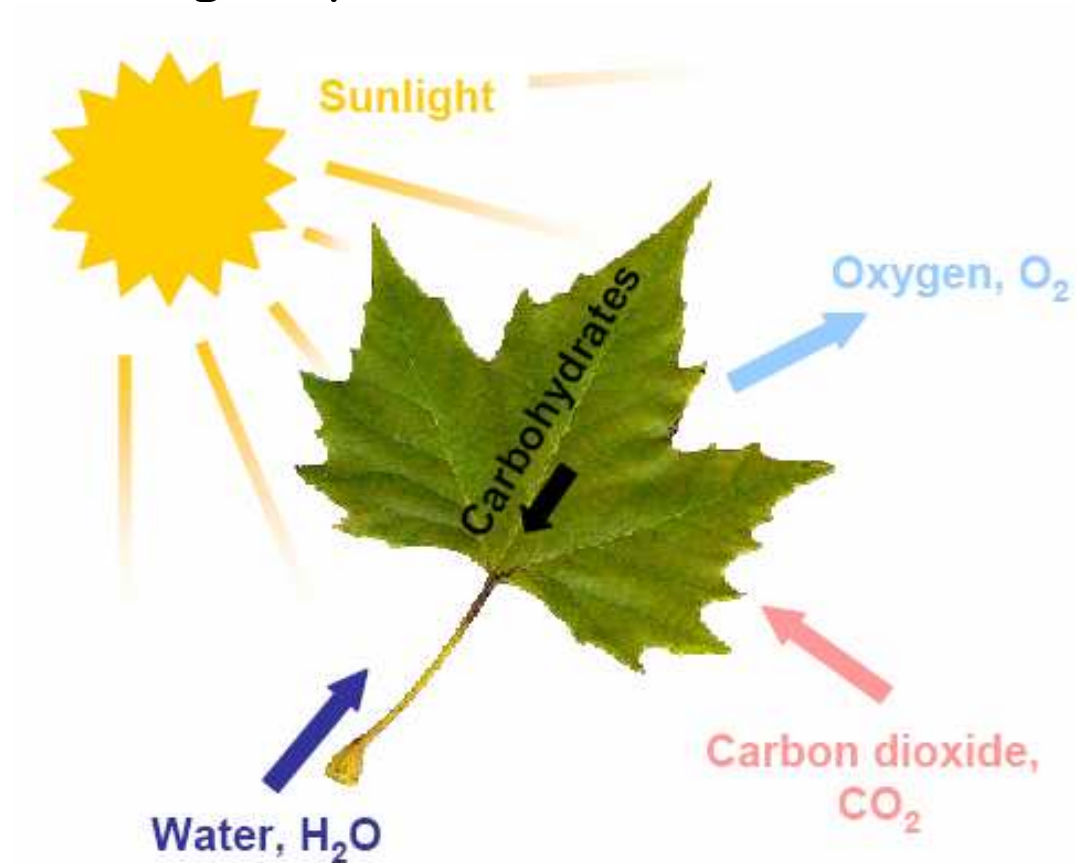


# Variations autour d'un thème

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

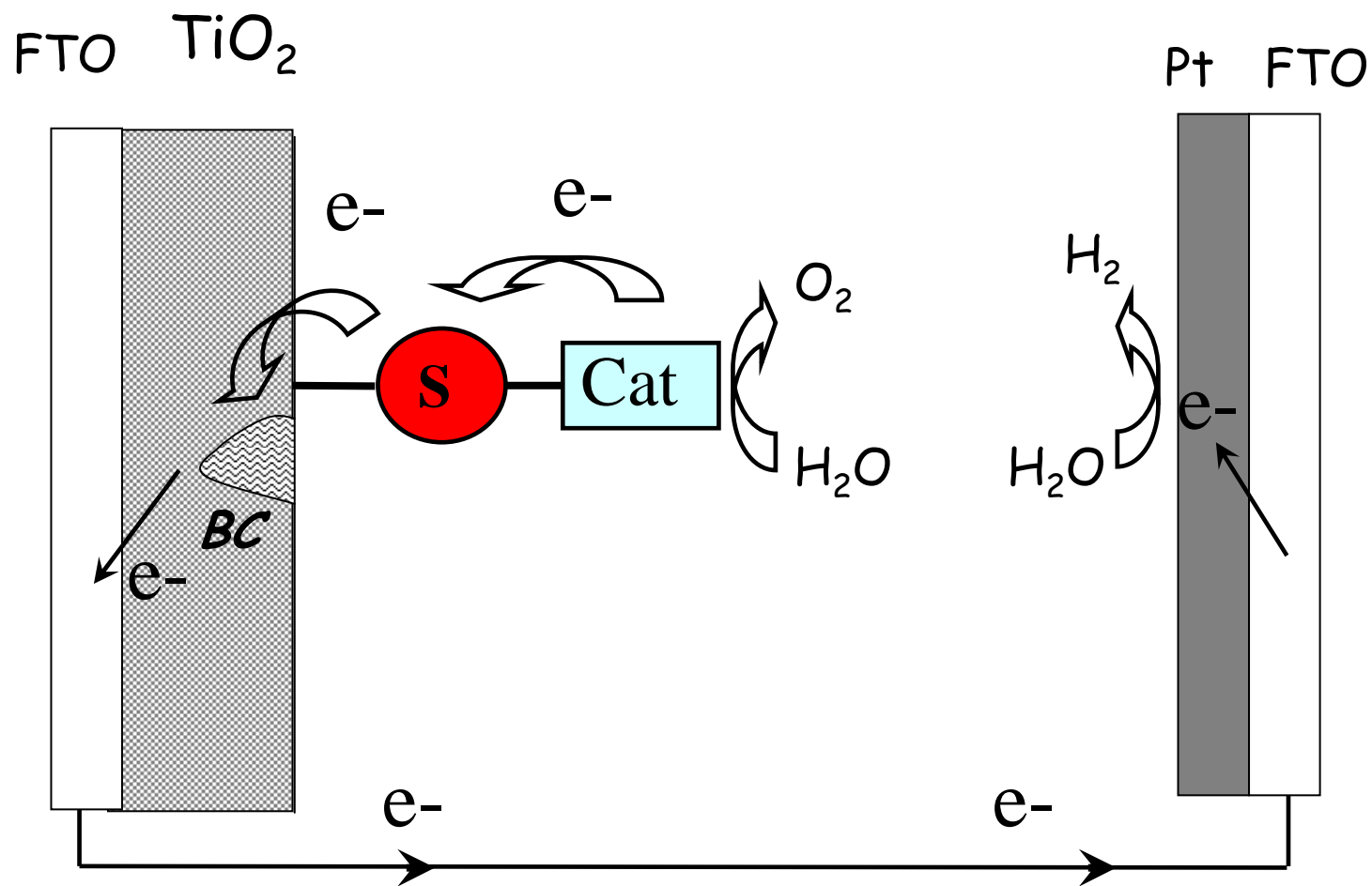
## DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES MIMES DE LA PHOTOSYNTHESE

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



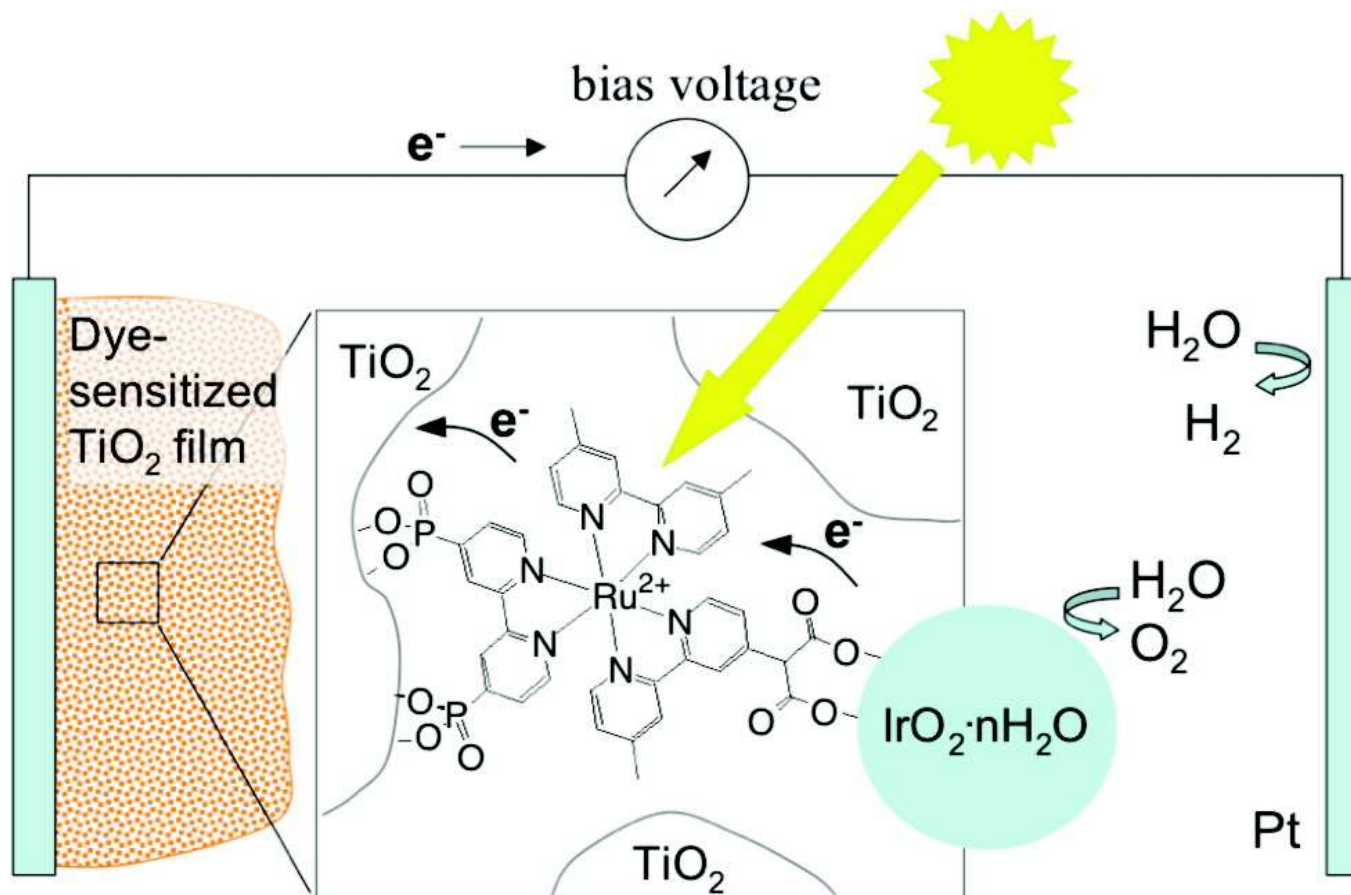


# DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES MIMES DE LA PHOTOSYNTHESE



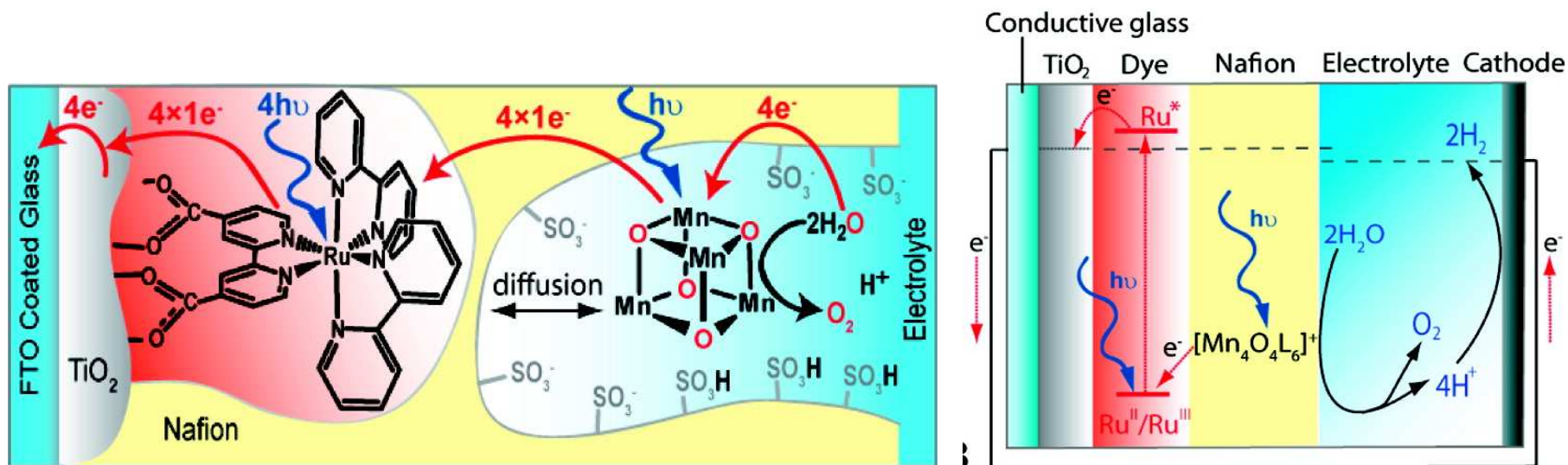
T. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1954

# DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES BASES SUR $\text{TiO}_2$



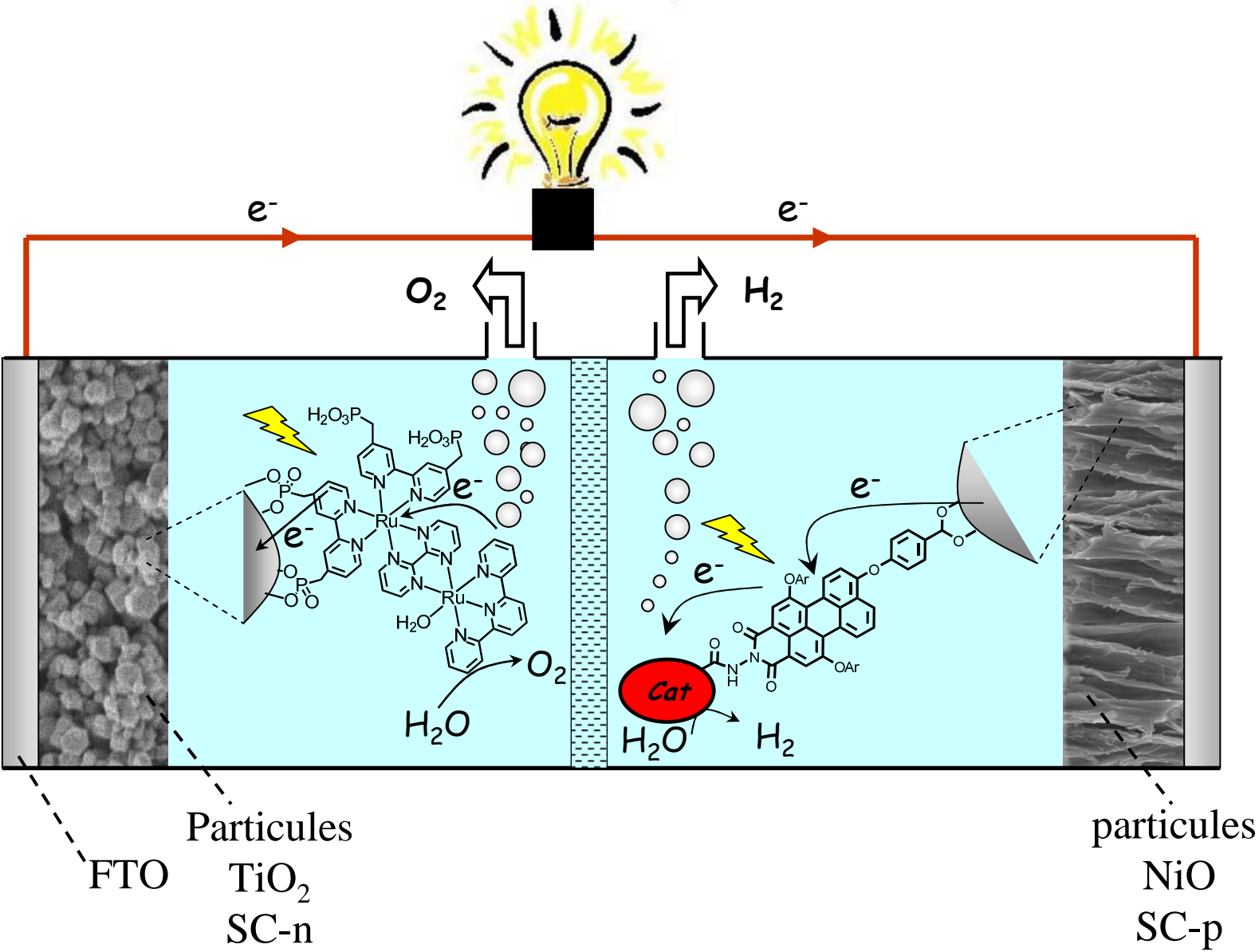
T. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2009, 926

# DISPOSITIFS PHOTO-ELECTROCATALYTIQUES BASES SUR $\text{TiO}_2$



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

# SCHEMA EN Z: PRODUCTION D'ENERGIE ELECTRIQUE + ENERGIE CHIMIQUE (H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)



**Merci pour  
votre attention**

