

TIPE - Cellules photovoltaïques de Grätzel à colorant

Baptiste TARTERET
13457



Figures 0.2 : cellule DSSC vue de dos (à gauche) et de face (à droite)

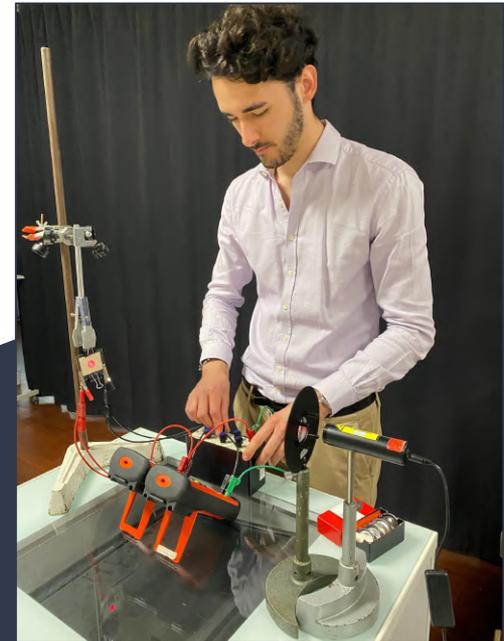


Figure 0.1 : Mesure du taux d'injection des électrons

Introduction

Présentation générale des DSSC et du contexte scientifique et technique

DSSC : Dye-sensitized solar cell

Avantages par rapport aux cellules photovoltaïques “classiques” :

- plus écologique
- plus économique
- plus facilement recyclable
- plus flexible

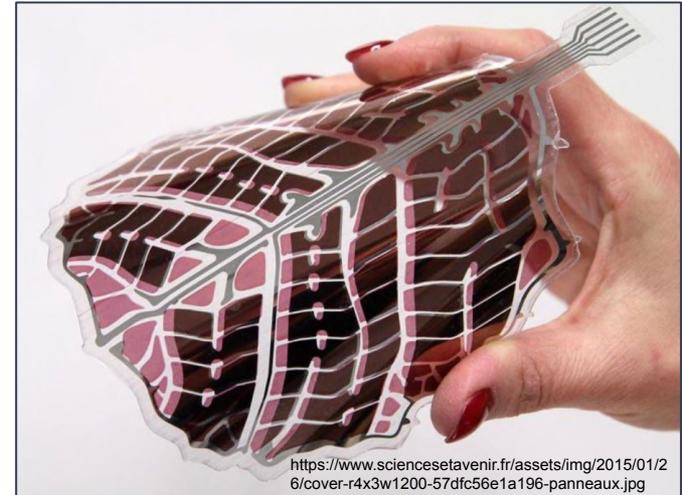


Figure 0.3 : cellule de Grätzel

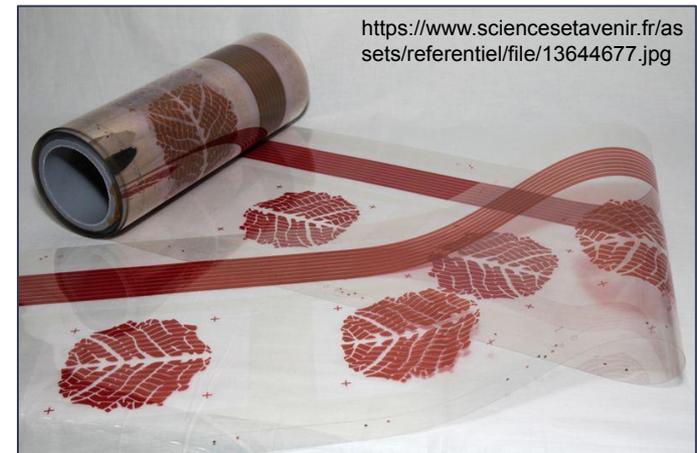


Figure 0.5 : cellule de Grätzel sous forme de rouleau

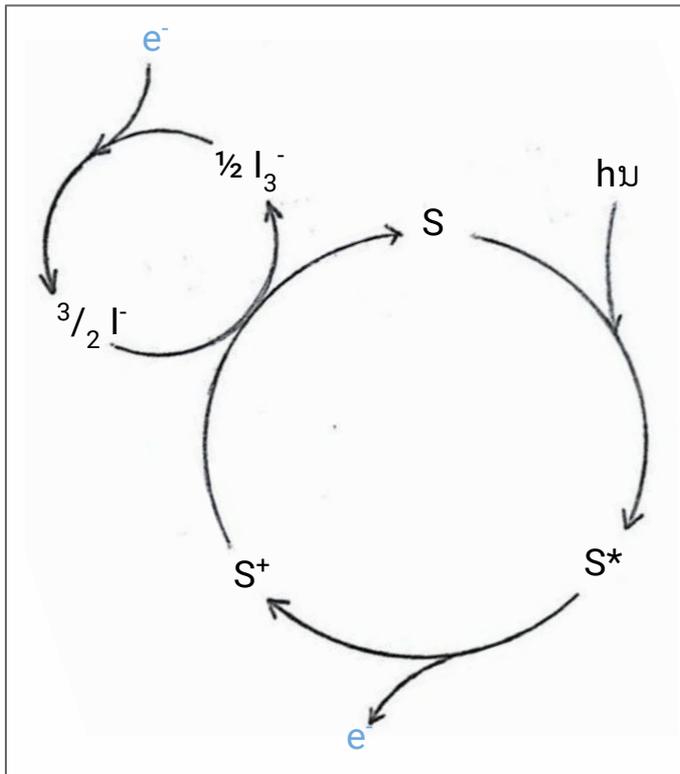


Figure 0.4 : DSSC au SwissTech Convention Center (crédit : Alain Herzog)

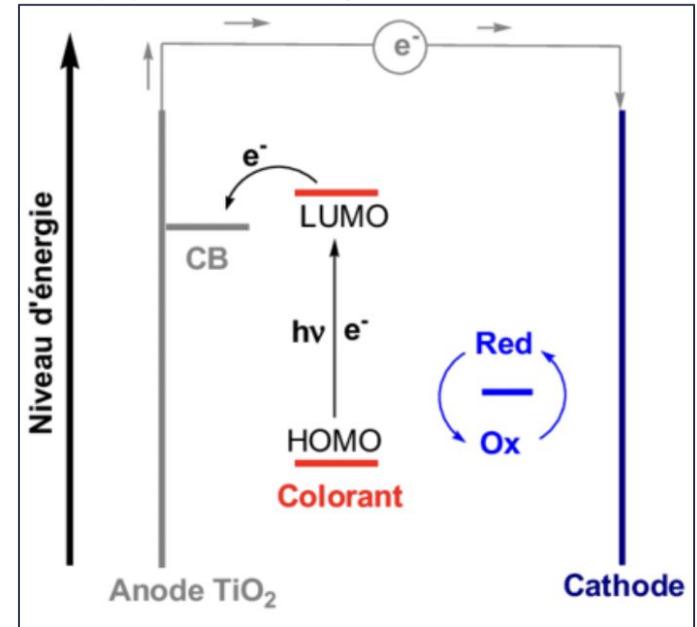
Introduction

Principe de fonctionnement

figure 0.6 : cycle de la cellule



https://www.researchgate.net/figure/Presentation-schematique-dune-cellule-DSSC-et-son-principe-de-fonctionnement-Schematic_fig1_260990946



Figures 0.7 : fonctionnement d'une DSSC

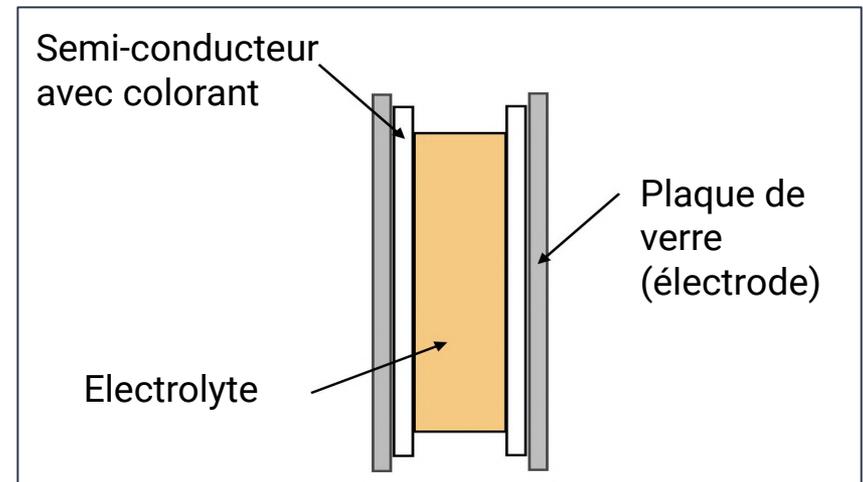


Figure 0.8 : tranche d'une cellule DSSC

Introduction

Répartition des tâches

Problématique : Comment caractériser et optimiser l'efficacité d'une cellule photovoltaïque à colorant ?

Baptiste TARTERET

semi-conducteur : **ZnO**
liaisons covalentes
entre colorant et
semi-conducteur

Rosa LACORDAIRE

semi-conducteur : **TiO₂**
liaisons de coordination
entre colorant et semi
conducteur

Objectifs :

- Étudier et modéliser des cellules DSSC au ZnO
- Établir une comparaison des colorants utilisés
- Comparer les caractéristiques du ZnO et du TiO₂
- Analyser la longévité des cellules

Objectifs :

- Modéliser une cellule de Grätzel au TiO₂
- Expliquer le phénomène de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique
- Étudier les cellules sous différents éclairagements
- Établir une comparaison avec des cellules photovoltaïques au silicium

SOMMAIRE :

Problématique : Comment caractériser et optimiser l'efficacité d'une cellule photovoltaïque à colorant ?

I. Fabrication

II. Caractérisation des cellules

1. Caractéristique courant/tension
2. Coefficient d'idéalité
3. Comparaison des résultats
4. Rendement

III. Etude des colorants

1. Spectres d'absorption
2. Groupements fonctionnels
3. Injection des électrons

IV. Etude des semi-conducteurs

1. Porosité et stabilité de l'adsorption
2. Choix du solvant

V. Longévité des cellules

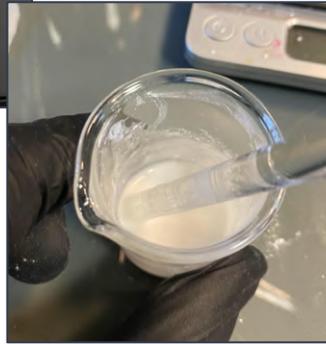
1. Fabrication et vieillissement
2. Etudes des résultats

I. Fabrication

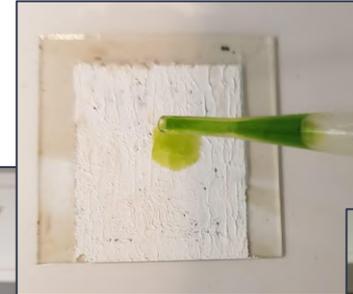
Etape 2 :
étalement du
semi-conducteur



← Figure 1.3 : étallement de la pâte
← Figure 1.2 : pâte du semi-conducteur



Etape 3 :
répartition du
colorant



← Figure 1.5 : dépôt du
colorant sur la cellule
← Figure 1.4 : filtration de la
chlorophylle

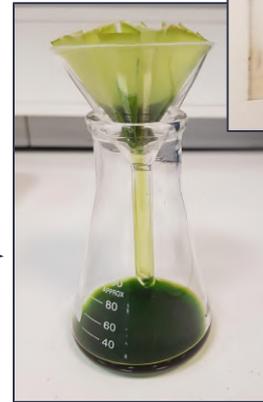
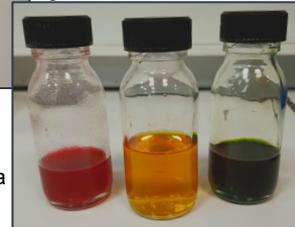


Figure 1.6 : colorants utilisés



anthocyane caroténoïde chlorophylle
(framboise) (tomate) (spiruline)

Etape 1 :
détection de
la face
conductrice



Figure 1.1 : détection de la face
conductrice

Etape 4 :
disposition de l'
électrolyte I^-/I_3^-

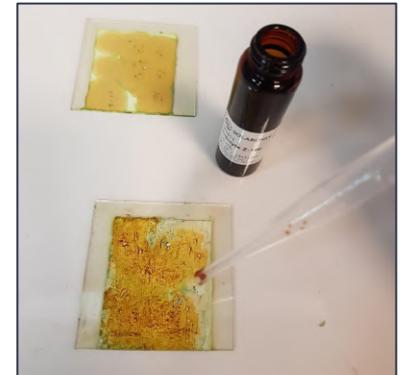


Figure 1.7 : dépôt de l'électrolyte

I. Fabrication

Étape 5 :
dépôt du
catalyseur
carboné



Figure 1.8 : dépôt du catalyseur



Figure 1.9 : assemblage



Étape 6 :
assemblage
des deux
électrodes

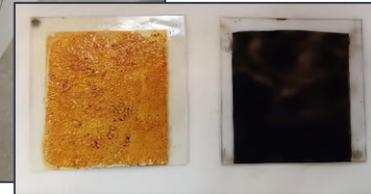


Figure 1.10 : électrodes supérieure (à gauche) et inférieure (à droite)

Résultat final :
cellules DSSC



Figures 1.11 : cellule DSSC vue de dos (à gauche) et de face (à droite)

II. Caractérisation des cellules

1. Caractéristique courant/tension : mesures

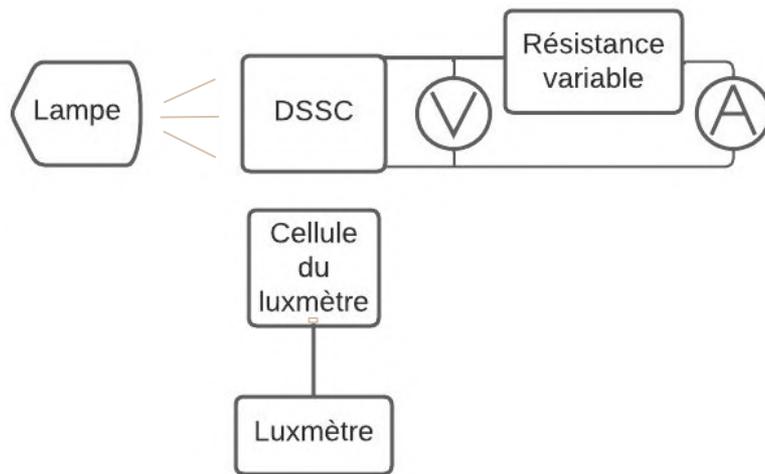


Figure 2.1 : schéma du montage expérimental

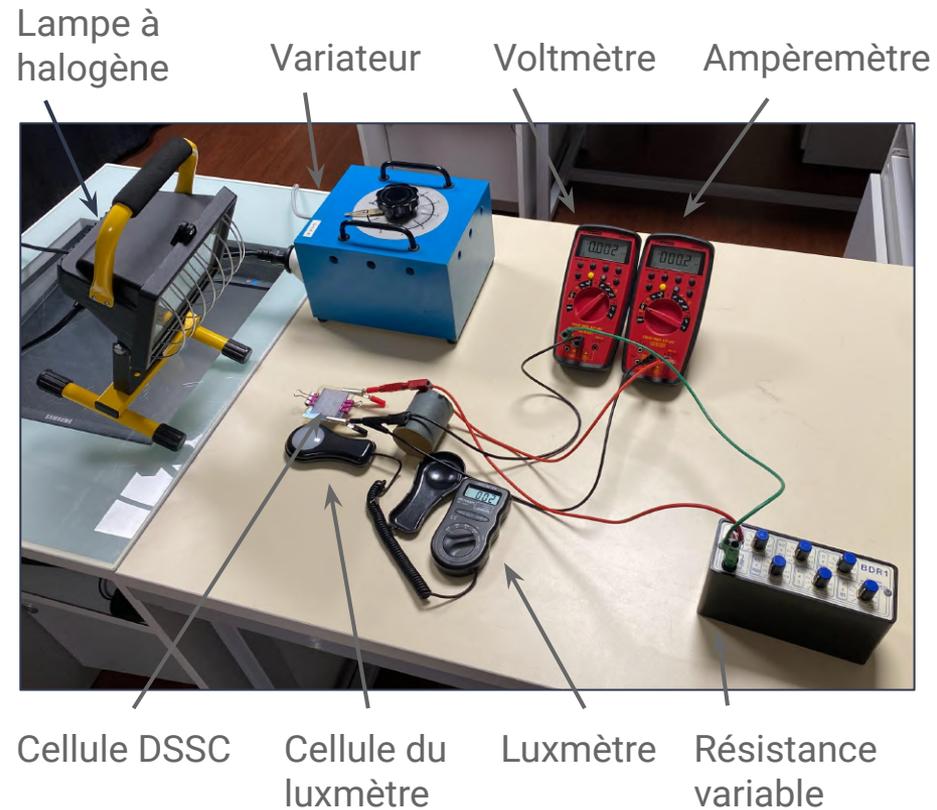


Figure 2.2 : montage expérimental

II. Caractérisation des cellules

1. Caractéristique courant/tension : courbes

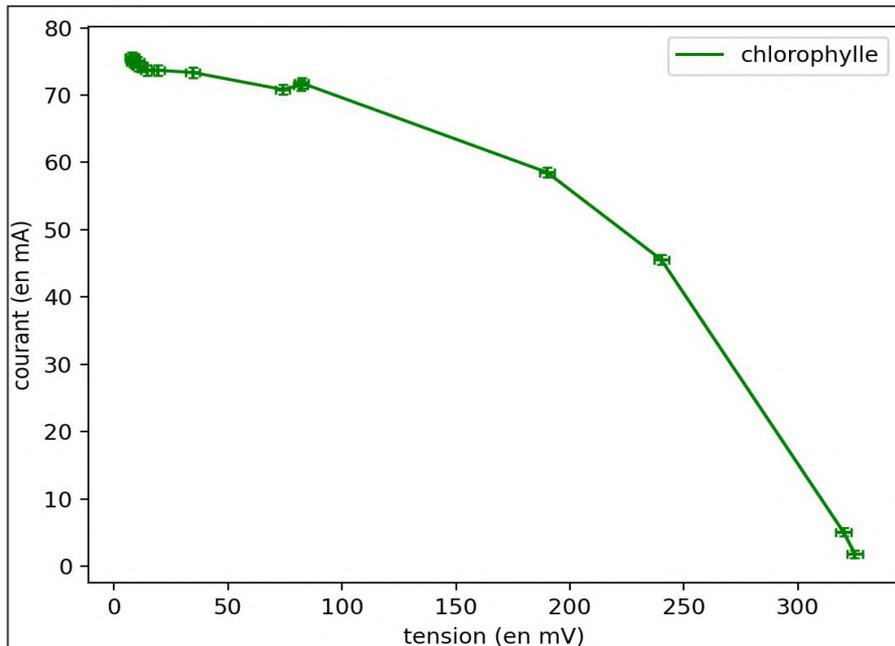


Figure 2.3 : caractéristique U/I de la cellule à base de chlorophylle

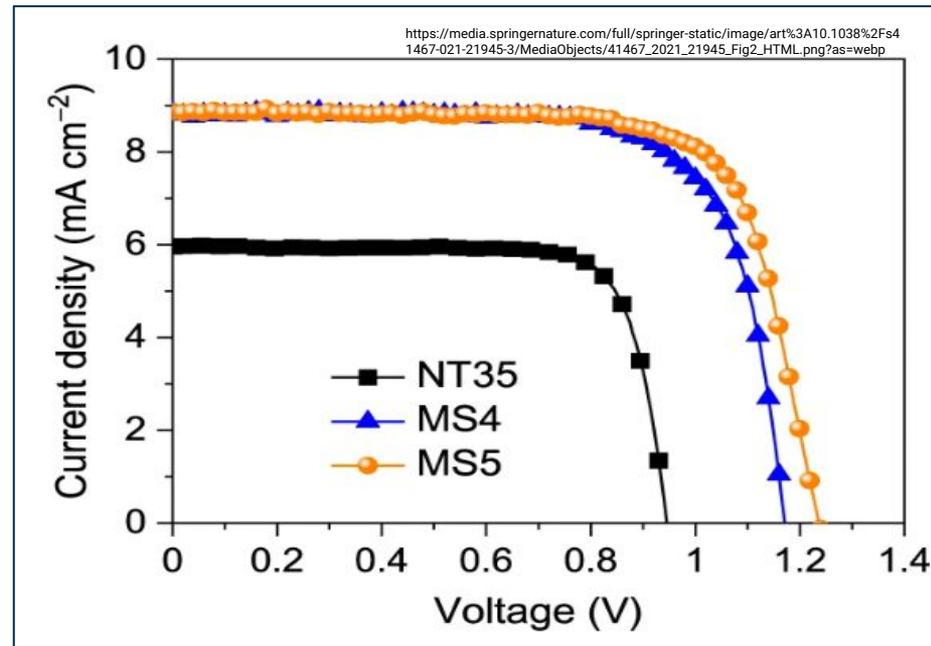


Figure 2.4 : caractéristiques U/I de cellules issues d'une étude

Observations :

- Les résultats sont cohérents avec les études réalisées.

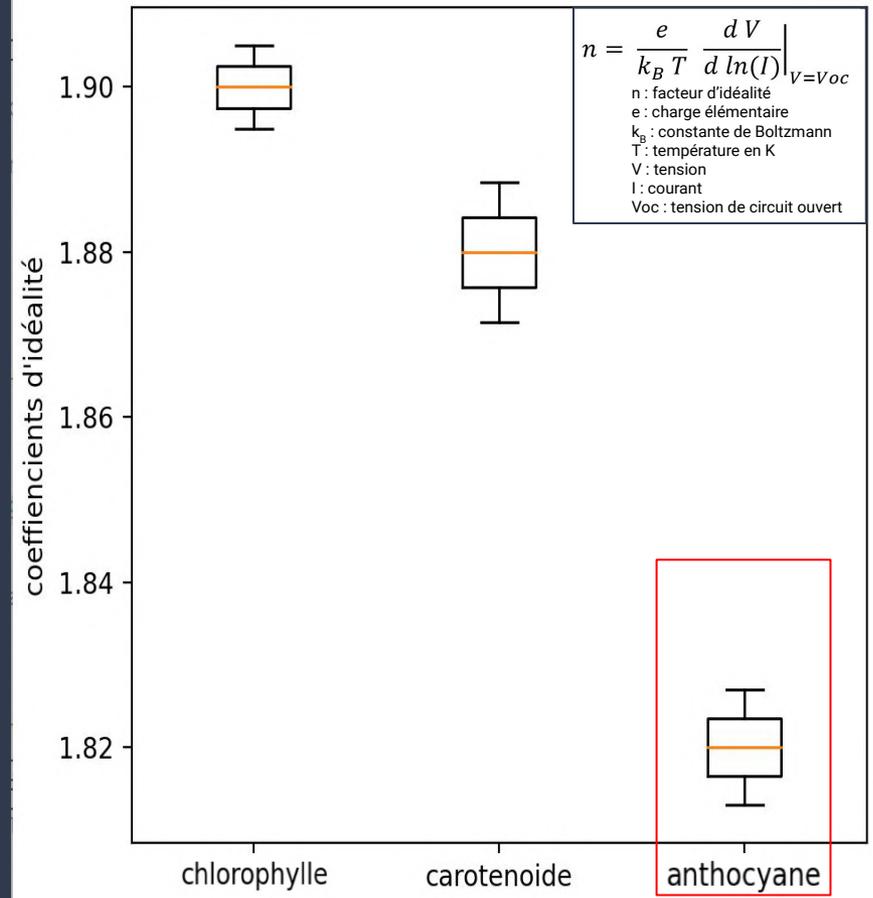
II. Caractérisation des cellules

2. Coefficient d'idéalité

Coefficient d'idéalité :

- caractérise la présence d'une résistance électrique entre l'oxyde métallique et la plaque de verre.
- $n = 1$: Résistance nulle.
- valeurs minimum de thèse $\approx 1,2$.

Figure 2.5 : Coefficient d'idéalité de la cellule en fonction du colorant utilisé



II. Caractérisation des cellules

3. Comparaison des résultats

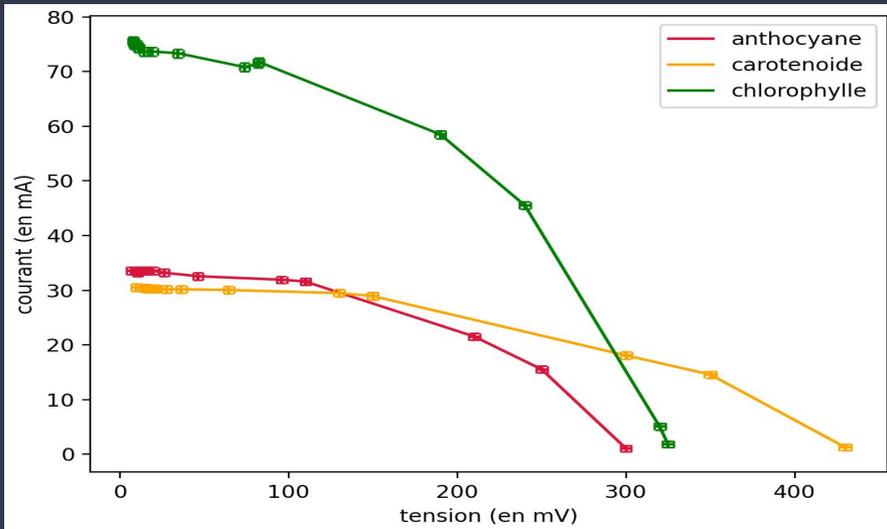


Figure 2.6 : les trois courbes U/I précédentes superposées

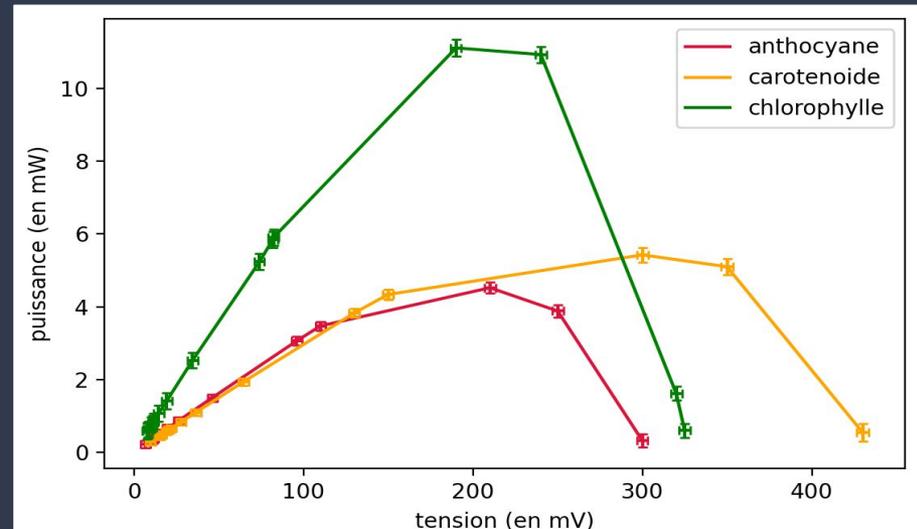


Figure 2.7 : les trois courbes $P = f(t)$ précédentes superposées

Observations :

- Les caractéristiques de tous les colorants ont une forme similaire.
- La chlorophylle est le colorant le plus productif.

II. Caractérisations des cellules

4. Rendement

Observations :

- La chlorophylle est le colorant le plus efficace.
- Les études récentes atteignent des rendements de 14,5% en laboratoire.
- Rendement d'un panneau solaire : 20%.

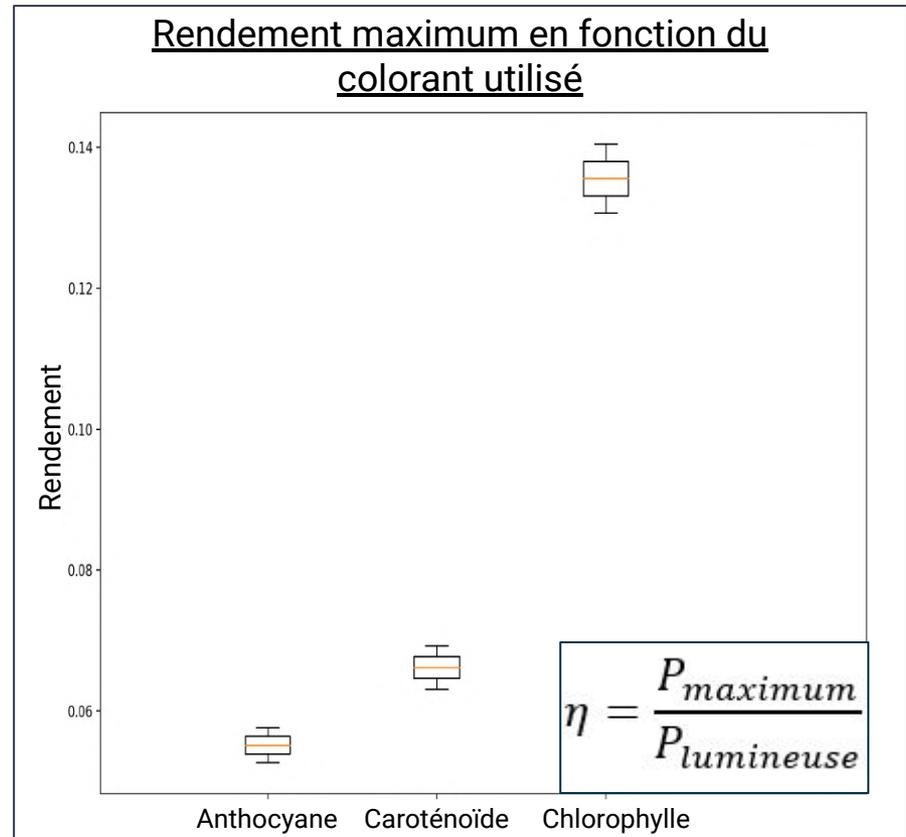


Figure 2.8 : rendement de la cellule en fonction du colorant utilisé

III. Etude des colorants

1. Spectres d'absorption

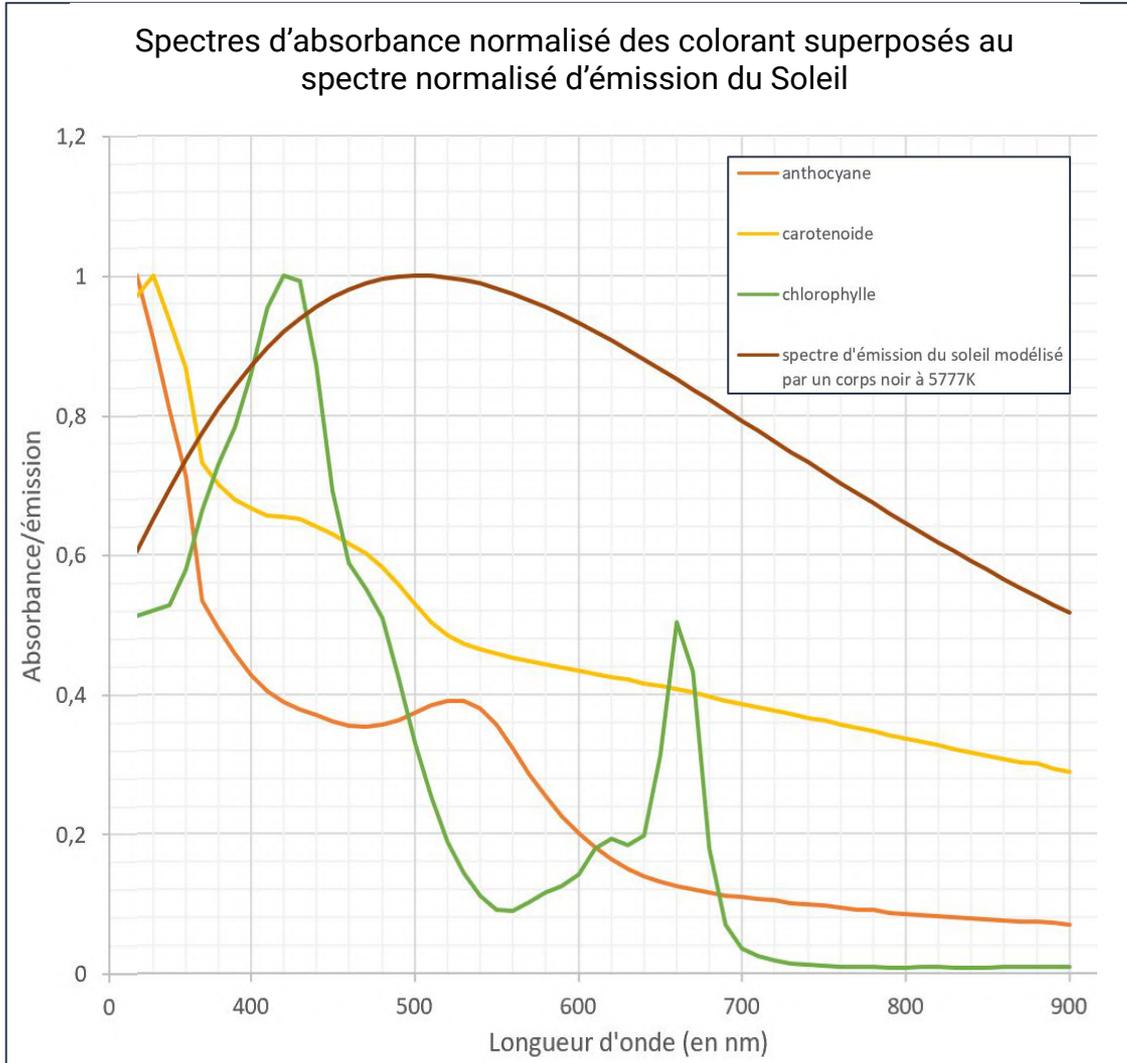


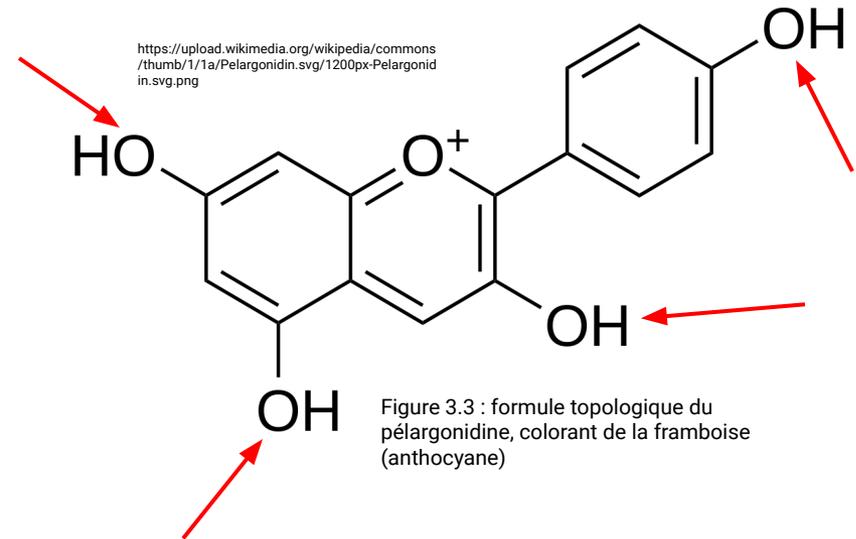
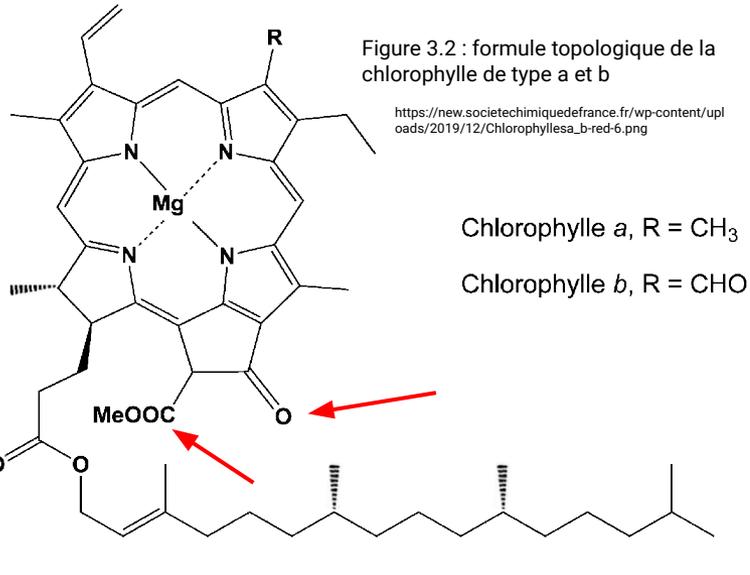
Figure 3.1 : spectres d'absorbance normalisés des colorants superposés au spectre normalisé d'émission du Soleil (corps noir à 5777K)

Observations :

- **Chlorophylle** : forte absorbance dans le maximum d'émission du Soleil.
- **Anthocyane et caroténoïde** : absorbance moyenne dans le maximum d'émission du Soleil.

III. Etude des colorants

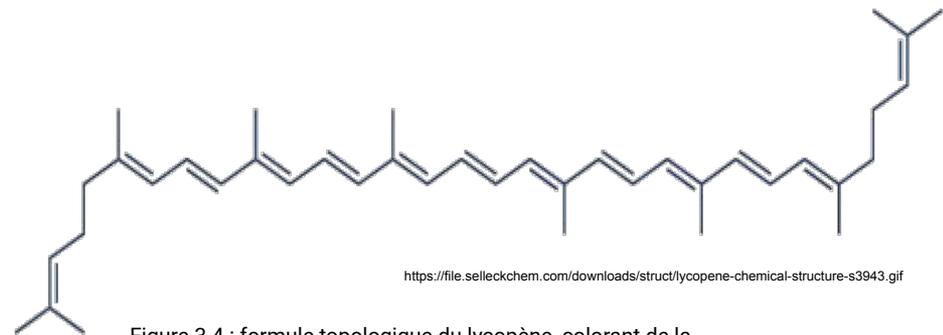
2. Groupements fonctionnels



→ : fixation du ZnO sur le colorant

Groupements favorisant l'absorption du ZnO sur les colorants :

- alcools
- carbonyles
- alcènes



III. Etude des colorants

3. Injection des électrons : mesures

Figure 3.5 : Formule du taux d'injection en électrons

$$\tau = \frac{P_e \times e^A}{P_l \times (e^A - 1)}$$

τ : taux d'injection en électrons

P_e : puissance électrique mesurée

A : absorbance à la longueur d'onde d'étude

P_l : puissance du laser utilisé

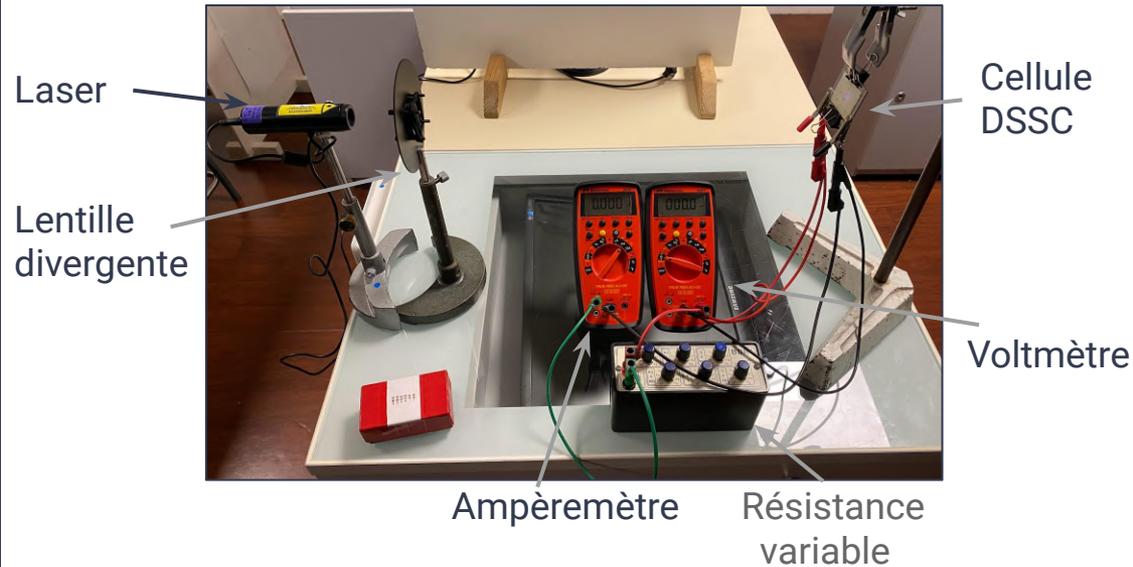
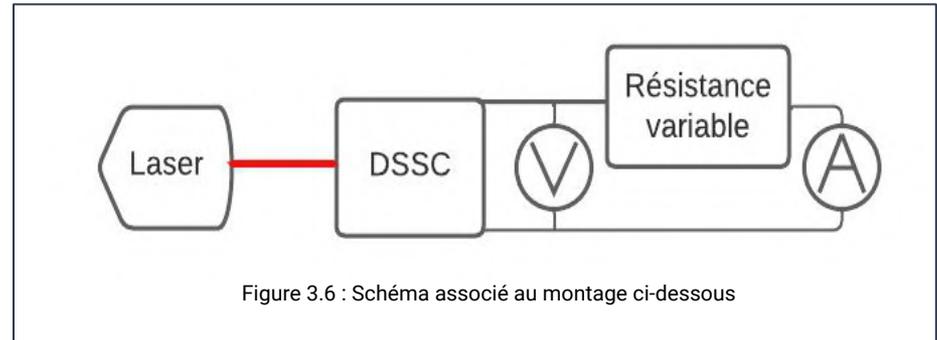


Figure 3.7 : montage expérimental

III. Etude des colorants

3. Injection des électrons : résultats

Observation :

- L'anthocyane est le colorant avec le meilleur taux.

Causes :

- Absorption partielle du colorant par le semi-conducteur.
- Imperfections dues au dépôt de semi-conducteur.

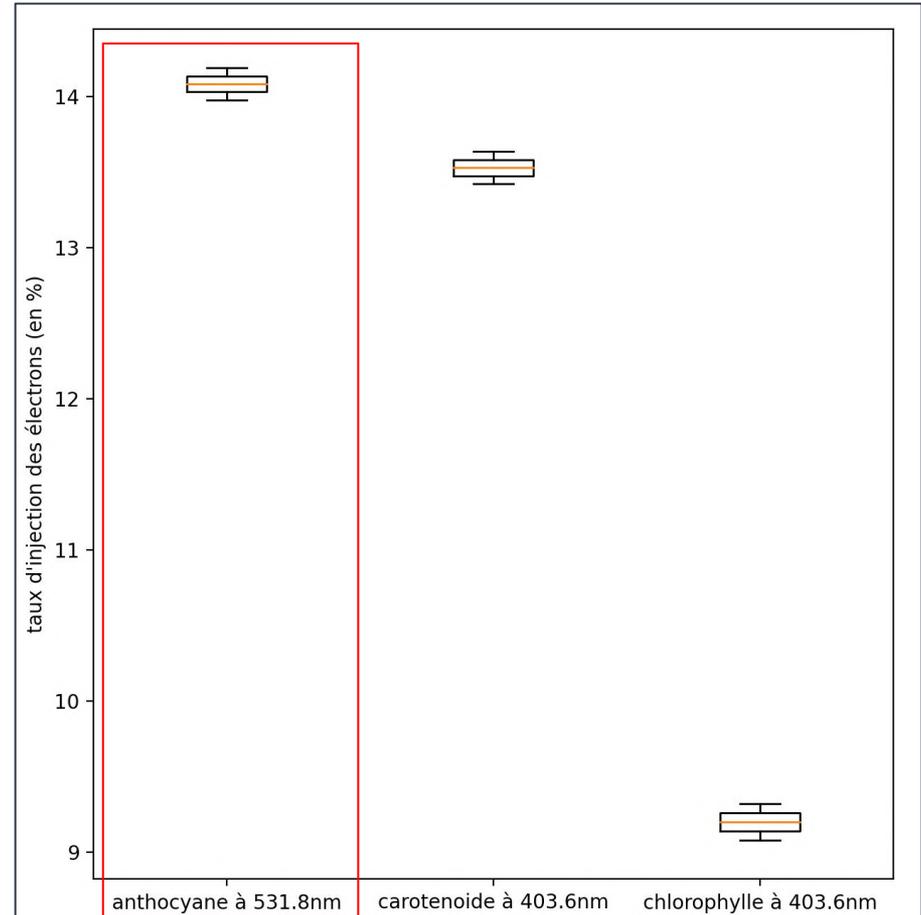


Figure 3.8 : taux d'injection des électrons selon le colorant utilisé

IV. Etude des semi-conducteurs

1. Porosité et stabilité de l'adsorption

ZnO

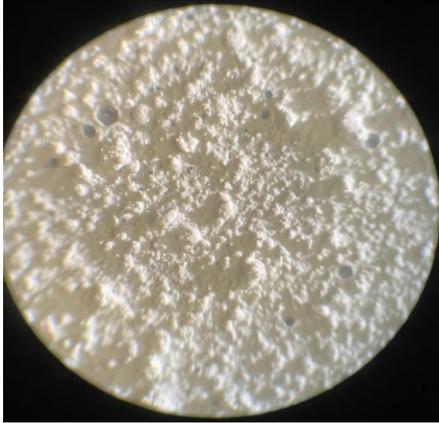


Figure 4.1 : dépôt de ZnO au microscope (*40)

TiO₂



Figure 4.2 : dépôt de TiO₂ au microscope (*40)

Comparaison de la qualité du dépôt et de la porosité entre le TiO₂ et de ZnO.

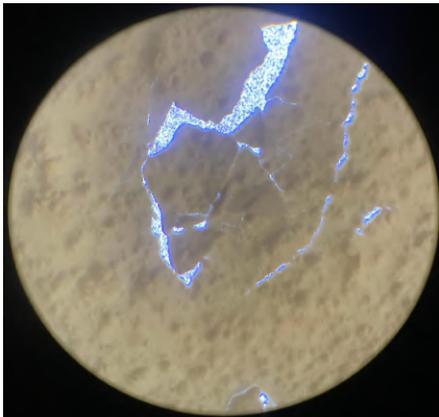


Figure 4.3 : dépôt de ZnO au microscope (*100)



Figure 4.4 : dépôt de TiO₂ au microscope (*100)

Comparaison de l'effet de désorption du dépôt par le colorant.

Observations :

- TiO₂ : plus stable et moins poreux.
- ZnO : moins stable et plus poreux.

IV. Etude des semi-conducteurs

2. choix du solvant

Solvant : 3-méthoxyprionitrile

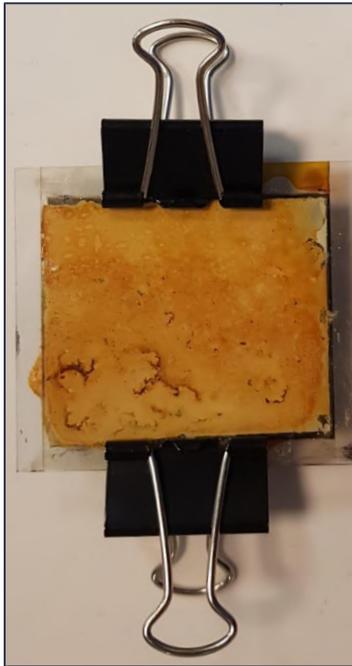


Figure 4.5 : cellule à base de chlorophylle et de ZnO

Solvant : eau



Figure 4.6 : cellule à base de chlorophylle et de ZnO

Observations :

- Eau : désorption totale du semi-conducteur.
- 3-méthoxypropionitrile : légère désorption.

V. Longévité des cellules

1. Fabrication et vieillissement

Etape 2 :
dépôt des colorants
sur l'électrode et du
catalyseur carboné
sur la contre-
électrode



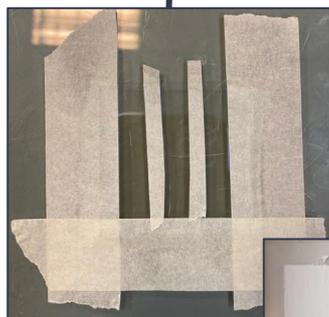
Figure 5.3 : contre-électrode (en haut) et électrode (en bas)



Figure 5.4 : cellule finale

Etape 3 :
assemblage des deux
électrodes afin de
former la cellule

Etape 1 :
répartition du
semi-conducteur



← Figure 5.2 : mise en place de scotch
↗ Figure 5.1 : étalement du semi-conducteur



Etape 4 :
emballage de la
cellule dans du
cellophane
(hermétique et
transparent), puis
fixation sur une
fenêtre



Figure 5.5 : cellule en conditions d'utilisation

V. Longévité des cellules

2. Etude : caractéristique courant/tension de la cellule à base de chlorophylle

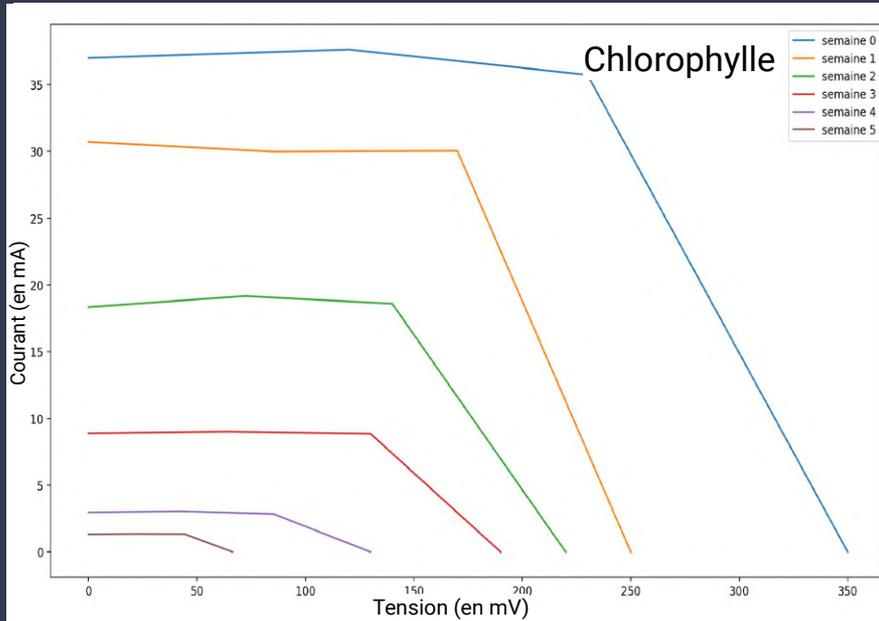


Figure 5.6 : caractéristique I/U de la cellule contenant de la chlorophylle selon le nombre de semaines d'utilisation

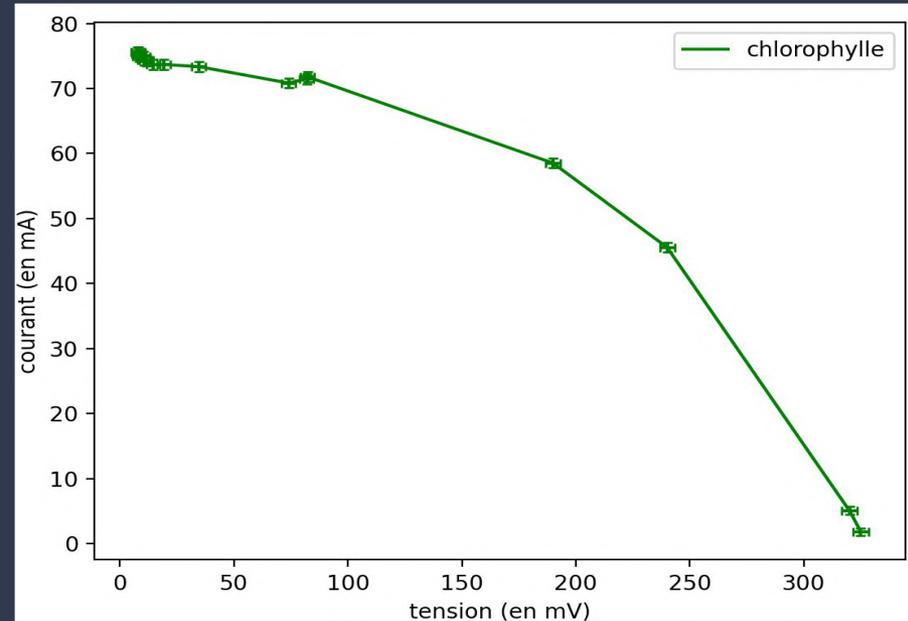


Figure 5.7 : caractéristique I/U de la cellule contenant de la chlorophylle

Observations :

- Allure cohérente.
- Décroissance de l'intensité avec le temps.

V. Longévité des cellules

2. Etude : Rendement

Causes possibles de la baisse de rendement :

- Évaporation du solvant de l'électrolyte.
- Désorption du semi-conducteur et/ou du colorant.
- Déstructuration du colorant à la lumière.

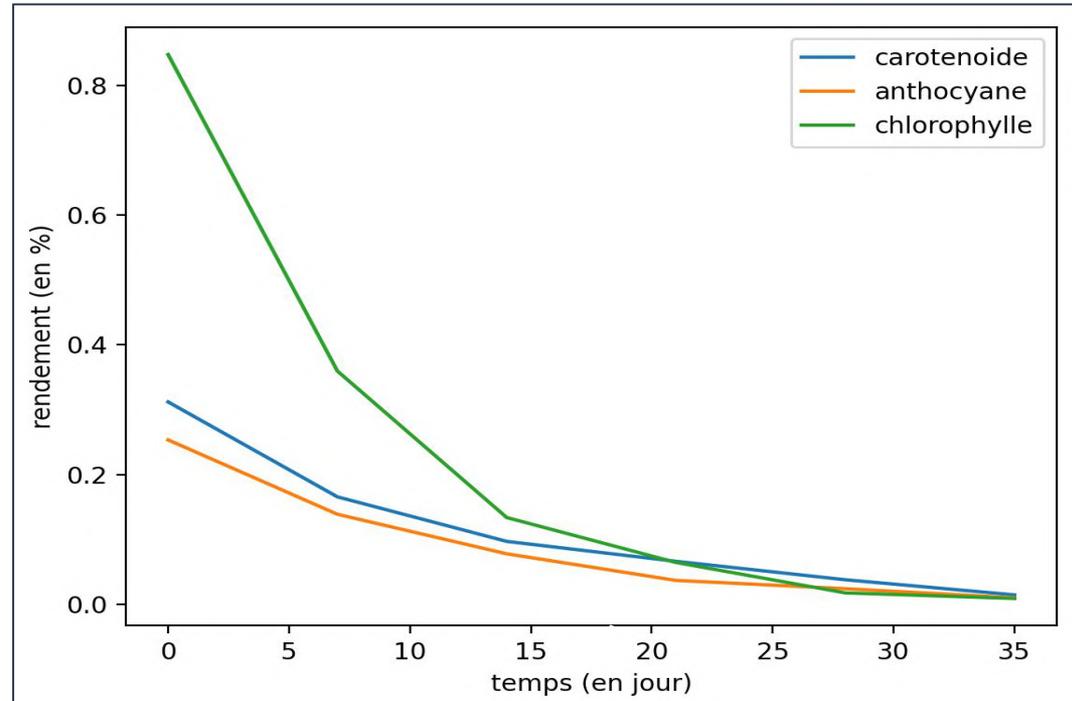


Figure 5.8 : rendement des cellules en fonction du temps selon le colorant

V. Longévité des cellules

2. Etude : Rendement

Observations :

- Modèle de décroissance exponentiel validé.

Temps de demi-vie : $t_{1/2} = -\ln(2)/a$

avec a le coefficient de la régression

- Chlorophylle : 8,50 jours
- Caroténoïde : 7,75 jours
- Anthocyane : 5,28 jours
- Panneau solaire classique \approx 10 ans.

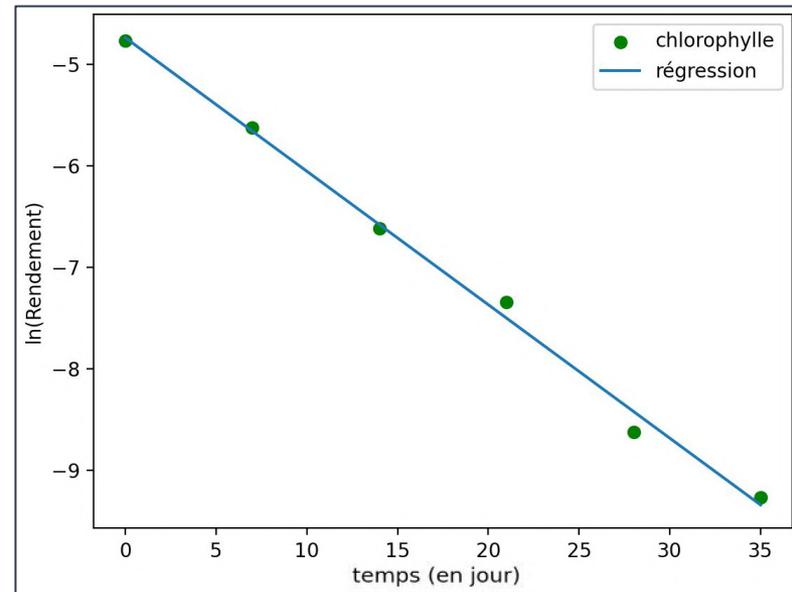


Figure 5.9 : régression linéaire de $\ln(\text{Rendement}) = f(t)$

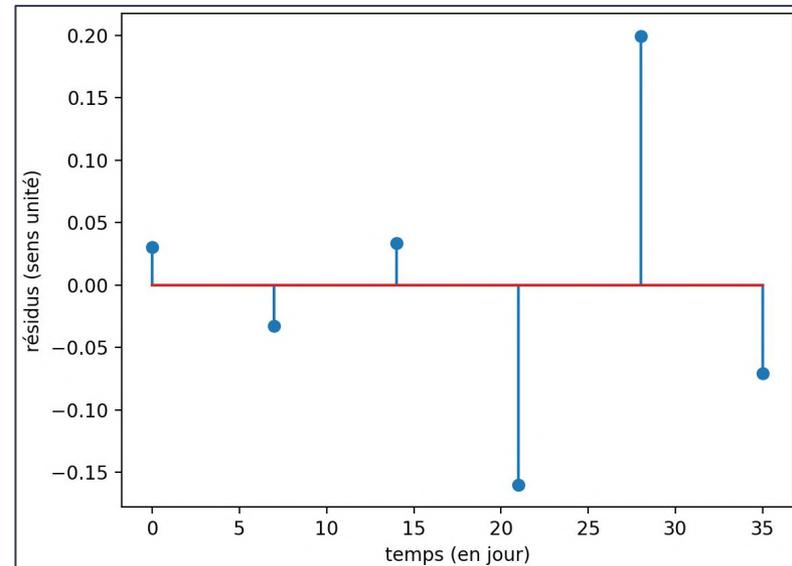


Figure 5.10 : résidus de la régression linéaire

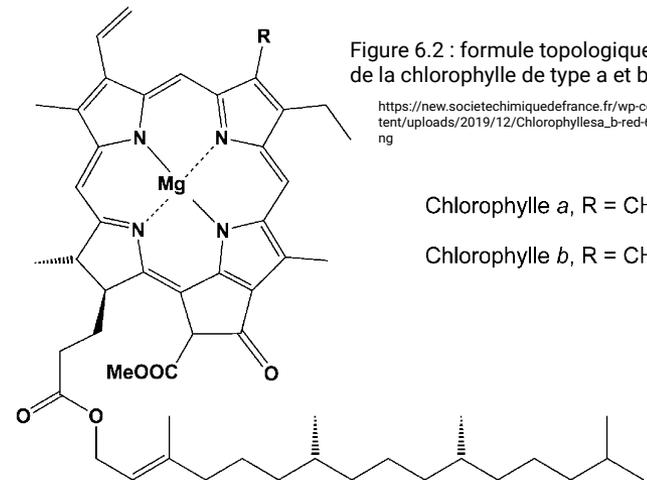
Conclusion

1. Comparaison des colorants

Figure 6.1 : tableau de comparaison des colorants sur le ZnO

Caractéristiques Colorants	Rendement	Coefficient d'idéalité	Domaine d'absorption	Taux d'injection des électrons	Efficacité dans le temps
Chlorophylle	+	-	+	-	0
Caroténoïde	0	0	0	0	0
Anthocyane	-	+	-	+	0

La **chlorophylle** est le colorant le plus adapté pour l'utilisation d'oxyde de zinc comme semi-conducteur.



Conclusion

2. Comparaison des semi-conducteurs à la cellule classique

Figure 6.3 : tableau de comparaison des semi-conducteurs

Caractéristiques Semi-conducteurs	Rendement maximum	Coefficient d'idéalité maximum	Taux d'injection maximum	Porosité	Stabilité du dépôt	Efficacité dans le temps
ZnO	-	-	+	+	-	0
TiO ₂	+	+	-	-	+	0
Cellule classique	+	✘	✘	✘	✘	+

Le TiO₂ est donc plus efficace que le ZnO avec l'anthocyane comme colorant.

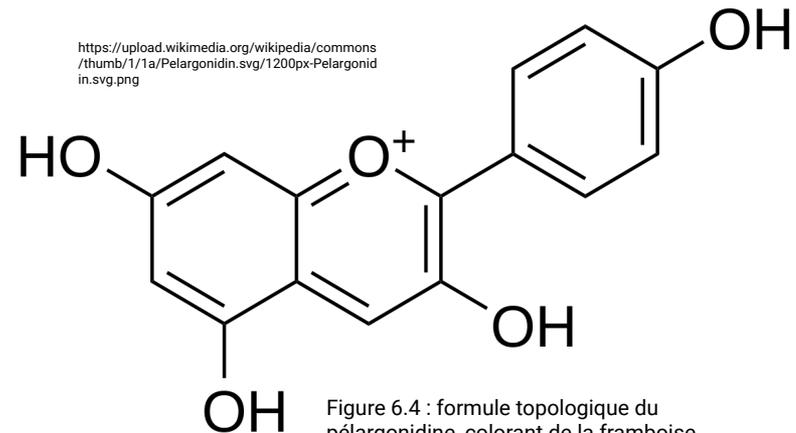


Figure 6.4 : formule topologique du pélagonidine, colorant de la framboise (anthocyane)

Merci pour votre attention.



Annexes

Grandeurs

```
colorants=['anthocyane','carotenoide','chlorophylle']
couleurs=['crimson','orange','green']
N=10000 # nombre de tirage
E=100000 # éclairement en lux
L1=4.5*10**(-2) # longueur en m
L2=3.6*10**(-2) # largeur en m
nu=20 # efficacité lumineuse en lux.m².W-1
```

incertitudes

```
u_L=5*10**(-4) # incertitude sur la longueur (en m)
u_E=100000*5/100/sqrt(3) # incertitude de l'éclairement (en lux)
u_nu=4 # incertitudes sur l'efficacité lumineuse (lux.m².W-1)
```

```
def u_U(x): # incertitude sur la tension en V
    return (0.25/100*x+5*10**(-3))/sqrt(3)
```

```
def u_I(x): # incertitude sur le courant en A
    return (0.5/100*x+1*10**(-3))/sqrt(3)
```

Monte-Carlo

Calcul

```
def incertitudes_experience_1(L_I,L_U): # Calcule les incertitudes par la méthode Monte-Carlo sur chaque
valeurs de U et I et renvoie leurs valeurs moyennes ainsi que la puissance et le rendement avec incertitudes
```

```
ret_U=[]
ret_I=[]
ret_P=[]
ret_Rendement=[]
L_n=[]
ret_uU=[]
ret_uI=[]
ret_uP=[]
ret_uRendement=[]
```

```
for i in range(len(L_U)):
```

```
    xL_I=[]
    xL_U=[]
    xL_P=[]
    xL_Rendement=[]
```

```
    for j in range(N):
```

```
        xU=L_U[i]+u_U(L_U[i])*normal(0,1)
        xI=L_I[i]+u_I(L_I[i])*normal(0,1)
        xE=E+u_E*normal(0,1)
        xL1=L1+u_L*uniform(0,1)
        xL2=L2+u_L*uniform(0,1)
        xnu=nu+u_nu*normal(0,1)
```

```
        xL_P.append(xU*xI)
        xL_U.append(xU)
        xL_I.append(xI)
        xL_Rendement.append((xU*xI)/(xE*xL1*xL2/xnu))
```

```
    ret_U.append(mean(xL_U))
    ret_uU.append(std(xL_U,ddof=1))
    ret_I.append(mean(xL_I))
    ret_uI.append(std(xL_I,ddof=1))
    ret_P.append(mean(xL_P))
    ret_uP.append(std(xL_P,ddof=1))
    ret_Rendement.append(mean(xL_Rendement))
    ret_uRendement.append(std(xL_Rendement,ddof=1))
```

```
for i in range(N):
```

```
    xU=array(ret_U) + array(ret_uU)*normal(0,1)
    xI=array(ret_I) + array(ret_uI)*normal(0,1)
    L_n.append(facteur_d_idealite(xU,xI))
```

```
n=mean(L_n)
u_n=std(L_n,ddof=1)
```

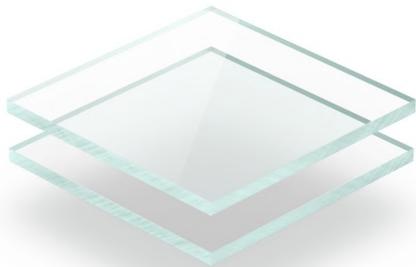
```
return array(ret_U), array(ret_uU), array(ret_I), array(ret_uI), array(ret_P), array(ret_uP),
array(ret_Rendement), array(ret_uRendement), n, u_n
```

Annexes

Composants

Electrodes

(deux plaques en verre FTO*)



<https://plexiglasssurmesure.fr/wp-content/uploads/2018/10/Plaque-pl-exiglass-teinte%CC%81-aspect-de-verre-4mm-1024x1024.png>

Figure 12 : plaques en verre FTO

Oxyde de zinc (ZnO)

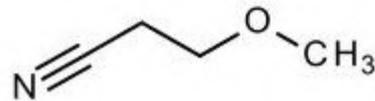


<https://www.aquaportail.com/pictures2302/oxyde-de-zinc.jpg>

Figure 14 : oxyde de zinc

Solvant

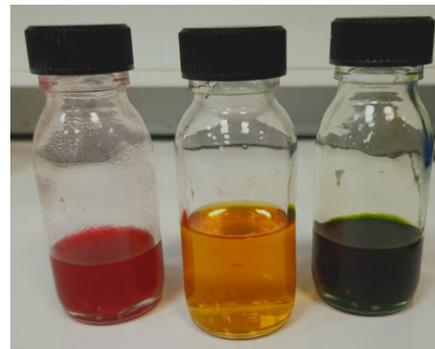
3-méthoxy-propionitrile



[https://www.merckmillipore.com/waroot/medium/805891_3-Methoxypropionitrile\[805891_3-Methoxypropionitrile-ALL\].jpg](https://www.merckmillipore.com/waroot/medium/805891_3-Methoxypropionitrile[805891_3-Methoxypropionitrile-ALL].jpg)

Figure 13 : molécule du solvant

Colorant



anthocyane (framboise) carotène (tomate) chlorophylle (spiruline)

Figure 15 : colorants utilisés

Electrolyte

Couple Redox : I^-/I_3^-



Figure 16 : électrolyte

*FTO : Fluorine-doped Tin Oxide