





ENERGIE SOLAIRE SANS MÉTAUX RARES : RÊVE OU RÉALITÉ ?

Philippe C. Gros

UMR CNRS 7053-L2CM Université de Lorraine & CNRS, Nancy, France philippe.gros@univ-lorraine.fr

Complexes de métaux & Photochimie



- Matériaux luminescents
- Photosensibilisateurs (énergie-imagerie)
- Optoélectronique
- Comprendre les interactions lumière-matière
- Contrôler les états excités à l'aide de la chimie



Energie Solaire



- Source d'énergie la plus importante de notre système solaire.
- La fusion nucléaire produit des rayonnements électromagnétiques : les photons
- La terre reçoit en une heure plus d'énergie que l'humanité en utiliserait en une année (1,5 h = 13 TW/an)





Effet Photoélectrique - Effet Photovoltaïque

 Effet photovoltaïque découvert en 1839 par Antoine Becquerel et Edmond Becquerel







The Nobel Prize in Physics 1921 was awarded to Albert Einstein *"for his services to Theoretical Physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect".*



4

Effet photoélectrique

 Quand la matière absorbe la lumière, les photons provoquent une excitation des électrons vers des niveaux d'énergie plus élevés,





- Après excitation, la matière retourne à son état fondamental en dissipant l'énergie accumulée.
- Elle peut, soit dissiper cette énergie en vibration (non-radiative)
- Soit en émettant un photon, c'est alors une désexcitation radiative ou de la luminescence



Cellule solaire : semiconducteur



Si un photon possède une énergie supérieure au « band gap », un électron de la BV du matériau passe dans la BC.



Cellule à jonction P/N



2 CM

Première cellule (6%, jonction P/N)

Laboratoires Bell (1954)

• 1958 : satellite explorer 1









Cellules au silicium



REINDEIVIEIN I S		
Industriel	Laboratoire	
Silicium polycristallin	: 17-25%	
Silicium amorphe :	14%	

INCONVÉNIENTS

- Demande en énergie importante : environ 5 années pour reproduire l'énergie nécessaire à sa fabrication.

- Coût élevé : amortissement sur plus de 10ans.



17%

12%



Cellules à colorants : DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells)





11





Analogie photosynthèse-DSSC





Charge separation by kinetic competition as in photosynthesis

	PhotoSynthèse	DSSC
Accepteur d'électrons	CO ₂	TiO ₂
Donneur d'électrons	H ₂ O	Régénérateur (R)
Absorption de photons	Chlorophylle	Sensibilisateur (D)





Cascade réactionnelle

Activation $TiO_2 | Dye \longrightarrow TiO_2 | Dye^*$

Electron injection $TiO_2 | Dye^* \longrightarrow TiO_2 | Dye^+ + e^- (TiO_2)$ $e^- (TiO_2) \longrightarrow e^- (SnO_2:F)$ (verre conducteur)

Electron reception I_{3} + 2e (Pt) \longrightarrow 3I-

Interception reaction $3/2 \text{ I} + \text{TiO}_2 | \text{Dye}^+ \longrightarrow 1/2 \text{ I}_3^- + \text{TiO}_2 | \text{Dye}$



14

Processus mis en jeu



VITESSES RELATIVES





Caractérisation : Le spectre solaire et l'atmosphère



- Pour nos latitudes on applique la norme Air mass 1.5 (AM 1.5) (1000 W.m⁻²) (zangle zénithal solaire de 48.2°)
- AM 0 dans l'espace (pas d'atmosphère à traverser)
- AM1 pour les zones tropicales et équatoriales



Efficacité d'une DSSC



LHE = Light harvesting efficiency φ_{inj} = Charge injection efficiency

 η_{coll} = Charge collection efficiency

Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE)

IPCE $(\lambda) = LHE(\lambda) \times \varphi_{inj} \times \eta_{coll}$

Densité de photocourant-Voltage (J-V)









Structure de TiO₂

15kU X50,000 0.5km 0947 25/MAY/01



Figure 1.3: Scheme of the different surface titanium ions. From left to right, hydroxylated, protonated, deprotonated and dehydroxylated.













Structure de TiO₂: Effet sur le photocourant



Limitation de la recombinaison électrons/trous



Le sensibilisateur



Complexes de Ruthénium



Ruthénium tris-bipyridine







Structure électronique et processus interfacial







J. Phys. Chem. A, 2011, 3596



F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Grätzel J. Am. Chem. Soc. 2007



25



Bande additionnelle $Ru \rightarrow NCS$ à faible énergie

N3

 $\eta = 11.03 \%$







Z907

 $\eta = 9.5 \%$

Black dye $\eta = 11.1 \%$



Modulation des couleurs















Cellules solaires à colorants











EPFL's SwissTech Convention Center



Complexes de Ruthénium





Abondance croûte terrestre: 0,001 ppm 2500 USD/kg Toxicité



Limitation du développement à large échelle







Trouver des alternatives durables !

Complexes de fer

Abondance : 6,3% Métal peu cher (< 1% du prix du ruthénium) Faible toxicité





Quel est le challenge ?



Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire

Ligands Pyridyl-NHC



+ Durée de vie à l'état excité atteint 9 ps

- Effet σ -donneur induit un effet hypsochrome

Liu et al Chem. Comm., 2013, 6412-6414.



Comment induire un effet bathochrome?

• Mixer les ligands terpyridines et NHC







Duchanois et al Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 3747





oNTO

vNTO

oNTO

vNTO





Absorption transitoire



 $\Delta A = \Delta A(t,\lambda)$ Difference between the sample absorption with and without pump pulse











³MLCT lifetime : 0,5 ps



Modulation de la durée de vie à l'état excité MLCT avec des ligands pyridyl-NHC





Modification de la partie NHC





Modification de la partie NHC



Effets Electroattracteurs





Effets électroattracteurs : pyrazine et pyrimidine









C0	Durée de vie état excité
C1	21 ps
C2	22 ps
C 3	12 ps
C4	32 ps (record)

Darari et al. Dalton Trans 2019, 10915



Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculair

Effet électroattracteur (COOH)



Spectroscopie d'absorption transitoire









Liu et al PCCP. 2016, 12550









Phys Chem Chem Phys 2016, 12550







Calculs TD-DFT







Propriétés photovoltaïques

 $I_3\sp{-}/I^\circ$ (AN 50: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, $I_2,$ acetonitrile), TiO_2 (10 $\mu m)$ surface 0.36 cm^2

AM 1.5G (100 mW/cm²)





Optimisation des performances



<u>SC</u>: TiO₂ (10 μ m) transparent, **±** Couche bloquante (CB) <u>Régénérateur</u>: I₃-/I⁻ (1-propyl-3-méthylimidazolium iodide, I₂, **+** X, acetonitrile)

		V _{oc}	J _{sc}	FF	PCE%
$\begin{array}{c} O \\ H_{3}C \\ N \\ H_{3}C \\ N \\ $	Électrolyte #1	0.46	0.41	68	0.13
	« X »				
	no BL, LiI, MgI ₂	0.38	2.34	55	0.49
	with CB , LiI, MgI ₂	0.38	3.34	59	0.75
	with CB , LiI, MgI ₂ , GuNCS	0.45	3.30	63	1.00
ОТОН					

Mesuré sur 5 cellules

Surface : 0.36 cm² AM 1,5G (100mW cm⁻²)

Coll. S. Caramori, E. Marchini (Ferrara)

Marchini et al, Chem, Commun. 2020, 543







Propriétés photovoltaïques





Complexes Hétéroleptiques : PV

	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc(V)	FF(%)	PCE(%)
	4.02	0.49	58	1.14
N Fe ^{2±} N OH	4.98	0.47	62	1.45
	2.90	0.45	62	0.81
N Fe ² [±] N OH	3.89	0.43	57	0.95



<u>Moyenne de 5 cellules</u> <u>Surface</u> : 0.36 cm² AM 1,5G (100mW cm⁻²)

<u>SC</u>: TiO₂ (10 μm) transparent **Couche bloquante** <u>Electrolyte</u>: I_3^-/I^- (PMII, I_2 , **MgI₂, GuNCS**, **TBAI** acetonitrile

J Mater Chem A 2021











ARM14

ARM16

О҉ОН

ARM122

ARM132

Dye	Jsc/mA/cm ²	Voc/V	FF%	PCE%
ARM14	6.03±0.34	0.47±0.01	59±1	1.68±0.14
ARM15	6.07±0.45	0.43±0.01	61±3	1.58±0.13
ARM16	5.81±0.41	0.47±0.01	57±3	1.56±0.18
ARM122	6.11±0.46	0.39±0.01	49±2	1.17±0.15
ARM130	6.80±0.17	0.47±0.02	57±1	1.83±0.10
ARM132	5.20±0.33	0.35±0.01	61±2	1.11±0.12
C1	5.60±0.29	0.44±0.01	56±1	1.39±0.13











ARM14

ARM15

ARM16

О҉ОН

ARM130

ARM122









Le Fer pour l'énergie solaire devient une réalité !

Design moléculaire

- ✓ Augmentation de la durée de vie de l'état excité
- Élargissement de la fenêtre d'absorption

Sensibilisateurs organoferreux pour les DSSCs

Génération de photocourant

1,9 % d'efficacité : Record!
design moléculaire et composition de l'électrolyte !!

- X Voc (0,4-0,5 V) et FF (45-50) à améliorer
- X Efficacité encore à améliorer : séparation de charge
- X Interactions interfaciales







Remerciements

Synthesis-L2CM





C. Cebrian

M. Beley



T. Duchanois





K. Magra



A. Reddy

Computations-LPCT



X. Assfeld





A. Monari



M. Pastore A. Frances







S. Haacke

Li, Liu



Photophysics-IPCMS

E. Domenichini





shockley queisser



