



Etude de la stabilité chimique de deux colorants utilisés dans la conception des Cellules Photovoltaïques à Colorant

K. Madoui^{#1}, A. Medjahed^{#2}, H. Amardjia^{*3}

[#]First-Second Laboratoire d'optique Appliquée,
Université Ferhat Abbas, D.O.M.P, Sétif 19000

1. Karima_Numidia@yahoo.fr

2. Aicha_medjahed@yahoo.fr

^{*}Laboratoire Dosage, Analyse et caractérisation en haute résolution
Université Ferhat Abbas, Sétif 19000

3. adnani2dz@yahoo.fr

Résumé — Ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure, de nombreuses voies de recherches se sont orientées vers l'utilisation des énergies renouvelables dont l'énergie solaire. Les cellules photovoltaïques représentent la solution la plus simple et la plus sûre pour satisfaire les besoins en électricité à bord des satellites.

Les cellules photovoltaïques organiques présentent de réelles perspectives d'avenir. En effet, certains chercheurs ont développé un modèle de cellule photovoltaïque, à la fois organique et inorganique « cellule de Graetzel » qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles, ils ont élaboré une cellule photovoltaïque nanocristalline qui reproduit la photosynthèse des plantes, cette photosynthèse est produite par des chromophores qui sont des molécules organiques pigmentées « colorant », ce dernier absorbe la lumière et libère ainsi des électrons.

Le colorant constitue l'élément clé des cellules solaires. Son choix est déterminé par une large bande d'absorption dans le domaine du visible, une bonne stabilité chimique, et par conséquent ses propriétés optiques sont invariantes dans le temps. Ceci permettra aux cellules nanocristallines de fonctionner pendant des temps très longs, avec un rendement très proche de celui de départ.

L'objectif de notre travail est d'étudier la stabilité chimique de deux colorants de l'éosine Y et du rouge neutre utilisés pour la conception de ce type de cellules photovoltaïques nanocristallines en fonction du temps et de la température.

Les expériences effectuées sur ces deux colorants, ont montré :

- Que les spectres d'absorptions l'UV- VIS présentent des bandes larges et intenses, ceci permet une grande absorption de l'énergie solaire ;
- Que le solvant joue un rôle très important dans la stabilité chimique et la réactivité des molécules des colorants en fonction du temps et de la température.
- Que le pic d'absorption maximal présente une stabilité en fonction du temps et de la température.

Mots clés — Cellule de Graetzel, Colorant, stabilité, température, temps.

I. INTRODUCTION

La cellule de Graetzel, ou cellule à colorant a été inventée en 1990 par le professeur Michael Graetzel de l'Institut fédéral suisse de Technologie. Graetzel s'est inspiré à partir du processus de la photosynthèse, il reproduit le mécanisme utilisé par les plantes pour transformer les rayons du soleil en énergie [1]. Au sein de ce mécanisme, chaque fonction est exécutée par différentes substances, qui sont: Un colorant organique (sensibilisateur photo) pour absorber la lumière et créer des paires électrons trou ; Une couche d'oxyde de métal nanoporeux pour transporter les électrons ; Un matériau conducteur de trous, généralement un électrolyte liquide [2,3]. La figure 1 montre le principe de fonctionnement de La cellule de Graetzel.

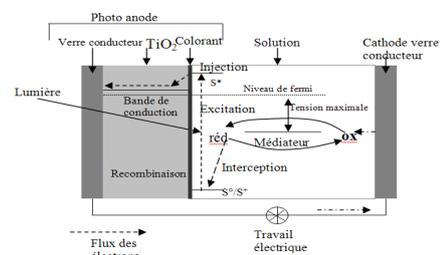


Fig.1: Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant

Le colorant constitue l'élément clé de la cellule de Graetzel. Son choix est déterminé par : Une large bande d'absorption dans le domaine du visible, Une bonne stabilité chimique, Ses propriétés optiques sont invariantes dans le



temps. Ceci permettra aux cellules nanocristallines de fonctionner pendant des temps très longs, avec un rendement très proche de celui de départ [1,3].

Le colorant est un composé chimique coloré, naturel ou synthétique, en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué. La couleur d'un colorant dépend essentiellement de sa structure, cette structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont les composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants [4].

L'adsorption du colorant sur la surface de TiO₂

La grande variété de colorants avec les groupes de liens a été examinée comme photo-sensibilisateur dans la cellule de Graetzel. L'ancrage du TiO₂, a été réalisé par un ou plusieurs des ces groupes fonctionnels, qui sont: Le salicylate; Acide carboxylique; Acide sulfonique; Acide phosphorique. Jusqu'ici le plus employé couramment et le plus réussi c'est l'acide carboxylique. Les groupes d'acide carboxylique, tout en assurant l'adsorption efficace du colorant sur la surface, favorisent également l'accouplement électronique entre les niveaux de distributeurs du chromophore et les niveaux d'accepteurs du semi-conducteur TiO₂, voir figure 2 [5].

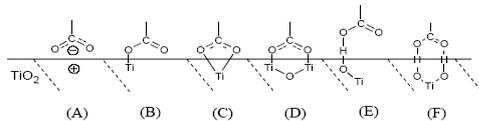


Fig. 2 : Les modes d'attachement possibles .

Plusieurs chercheurs, ont orienté leurs travaux pour mieux connaître les liaisons chimiques qui se trouvent entre le groupe carboxylique et le Titane (Ti). Ceci a été analysé par deux techniques l'Infrarouge (IR) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [6-9] :

- ✓ 63% de l'attache de surface résulte de la formation B d'ester;
- ✓ 34% de liaison C et de jeter un pont sur D;
- ✓ 3% de l'anion A et de la liaison d'hydrogène E, F.

L'objectif de notre travail est d'étudier la stabilité chimique de deux colorants de l'éosine Y (utilise comme colorant de référence [10]) et du rouge neutre (colorant testé) utilisés pour la conception de ce type de cellules photovoltaïques nanocristallines en fonction du temps et de la température.

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. Les colorants utilisés dans notre expérience

Les colorants utilisés dans notre expérience sont l'Éosine Y et le rouge neutre. Les figures ci-dessous représentent les structures chimiques de ces deux colorants.



Fig. 3 : Structure chimique de l'éosine Y

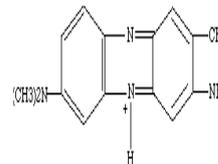


Fig. 4 : Structure chimique du rouge neutre

Ces colorants sont des colorants organiques sensibilisant le couple SnO₂/ TiO₂, pourraient être utilisés pour la fabrication de cellules solaires à bas prix.

B. La largeur des spectres d'absorption dans l'UV-VIS

Afin de déterminer l'absorbance des solutions en fonction de longueurs d'onde dans la gamme allant de 180 à 800nm, on a fait appel au spectrophotomètre UV- Visible. Ce dernier nous donne un spectre d'absorbance, qui présente des bandes, résultant des transitions électroniques.

Le taux d'absorbance de nos colorants, a été analysé au niveau du laboratoire de biologie (UFAS Sétif) à l'aide du spectrophotomètre [Tech Comp UV-VIS 8500].

La figure ci-dessous, représente les spectres d'absorbances de colorant de l'éosine Y et du rouge neutre, d'une solution de différentes concentrations en fonction de la longueur d'onde λ .

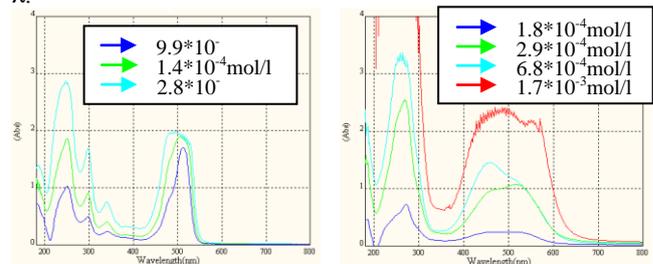


Fig. 5 : Spectres d'absorbances de l'éosine Y et du rouge neutre en fonction de la longueur d'onde.

Après l'observation de ces courbes, on a pu constater que :

- _Pour les concentrations trop faibles, les bandes d'absorption ne se distinguent pas;
- _Pour les concentrations trop grandes, il y a une saturation et les bandes d'absorption sont coupées (des perturbations puis une ligne droite);
- _Le taux d'absorbance est influencé par la concentration du colorant.



Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



C. Analyse par IR

Les pastilles préparées à base de l'éosine Y et de rouge neutre, ont été analysées au sein du laboratoire de chimie de UFAS de Sétif par un spectrophotomètre FTIR, de type PERKINELMER FT-IR spectrometer – SPECTRUM 1000. Le signal de sortie donne le spectre d'absorption ou de transmission en fonction du nombre d'onde $1/\lambda$ (cm^{-1}), c'est-à-dire de 4000 à 1500cm^{-1} .

Les figures ci-dessous représentent les spectres de transmission des colorants de l'éosine Y et du rouge neutre.

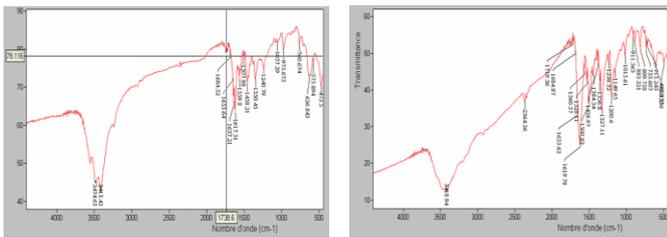


Fig. 7 : Spectre de transmittance de l'éosine Y (à droite) et du rouge neutre (à gauche) en fonction du nombre d'onde

L'utilisation du spectrophotomètre IR moyen, nous a permis de voir les groupes fonctionnels, dus à des vibrations fondamentales des molécules, qui se trouvent entre 4000 à 1500cm^{-1} .

Les composants carboxyliques C=O, se trouvent généralement dans les gammes spectrales suivantes:

- 1630-1690.
- 1690-1750.
- 1770-1830.

Les composants O-C-O, se trouvent dans la gamme spectrale de 1050 à 1150.

Les pics caractéristiques des groupes carboxyliques, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I

Représentation des pics des groupes carboxyliques pour les colorants choisis

Type du colorant	Les pics caractérisés les groupes C=O	Les pics caractérisés les groupes O-C-O
éosine Y	1684.52 - 1738.6 - 1653.64 - 1637.21	1057.29
rouge neutre	1719.36- 1684.84- 1653.62- 1780- 1634.87 - 1657.62 - 1636.4	1149.65

Ce tableau, montre que ces colorants possèdent tous les deux des groupes carboxyliques C=O et O-C-O, permettant d'adhérer avec la couche de TiO_2 .

D. Etude de la stabilité chimique de deux colorants en fonction du temps et de la Température

Afin de vérifier expérimentalement l'influence du temps et de la température sur l'élargissement des spectres et la position des maxima des λ_{max} , ainsi que les taux d'absorption, nous avons analysé nos deux colorants choisis, préparés avec deux solvants différents.

a. En fonction du temps

Les solutions des colorants choisis (l'éosine Y et rouge neutre) ont été analysées quatre fois durant une période de un mois avec le même spectrophotomètre UV-Visible. Les solvants qui ont été utilisés, sont l'eau distillée et l'éthanol. Les figures ci-dessous montrent la variation de l'absorbance de ces deux colorants en fonction de la longueur d'onde.

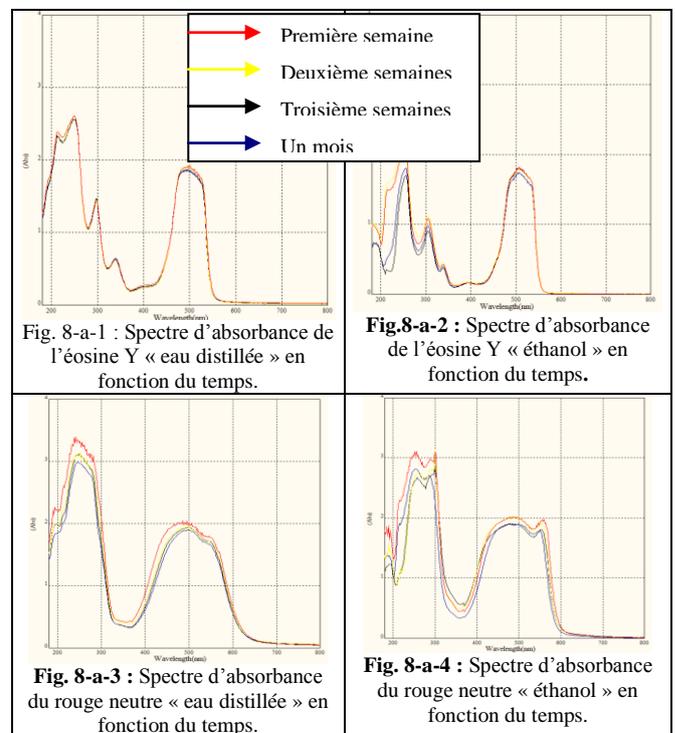


Fig. 8-a-1 : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction du temps.

Fig.8-a-2 : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction du temps.

Fig. 8-a-3 : Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction du temps.

Fig. 8-a-4 : Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction du temps.

A partir de ces figures, on remarque que durant la période de un mois, les deux colorants étaient presque stables.

b. En fonction de la température

La solution de chaque colorant est divisée en trois parties égales. Chacune d'elle est soumise à trois températures différentes (5°C , 25°C et 60°C). Ensuite, on fait l'analyse spectroscopique de chaque solution, quatre fois durant un mois. Les solvants utilisés sont toujours, l'eau distillée et l'éthanol.



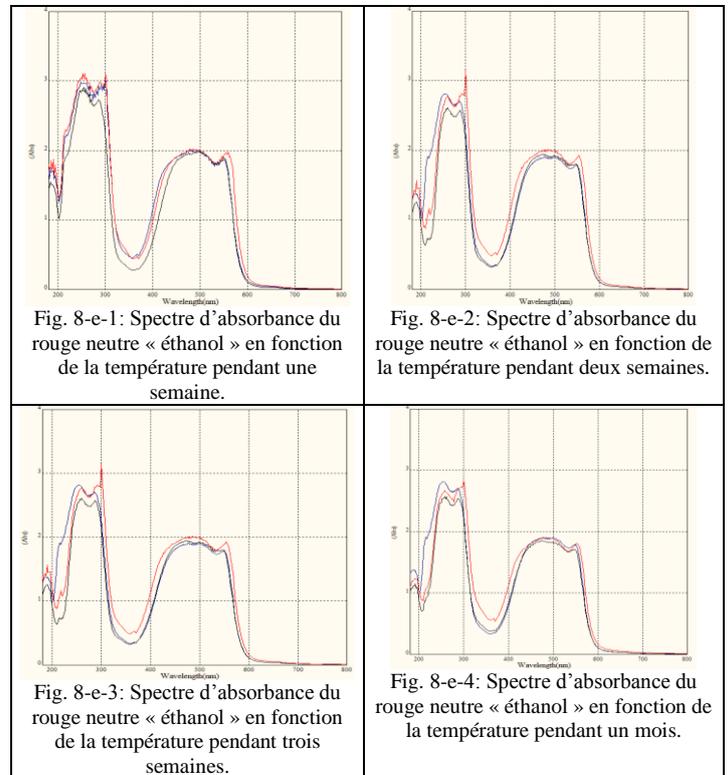
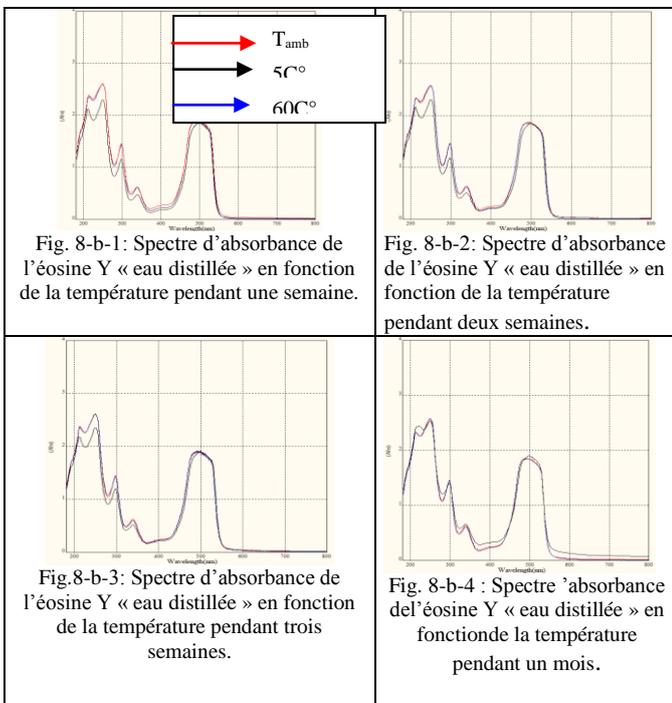
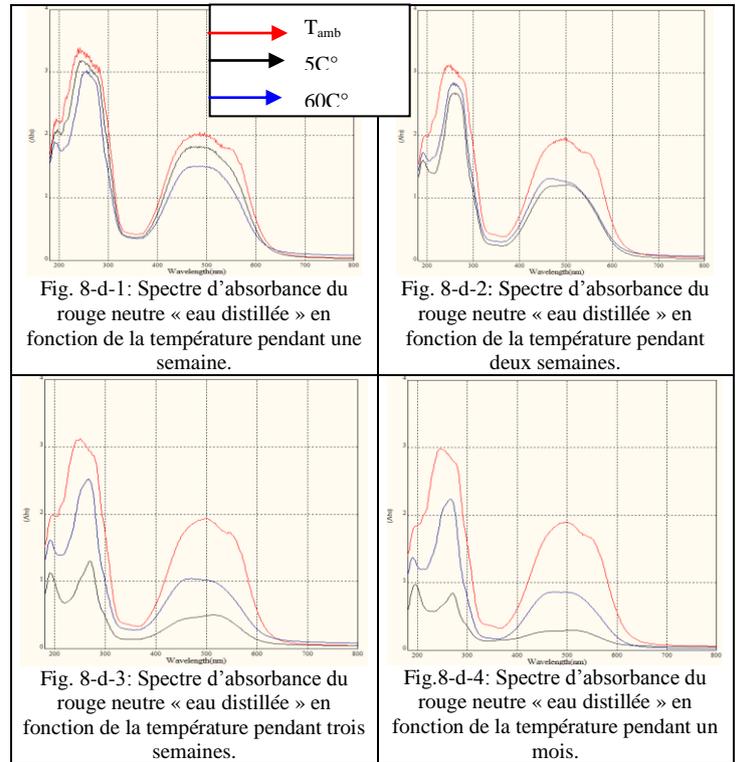
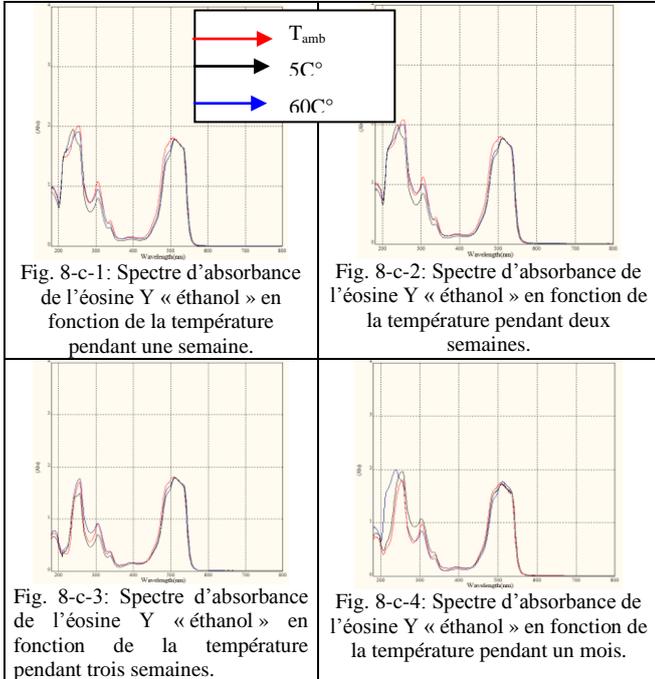
Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



Les figures ci-dessous montrent la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pendant un mois, pour trois températures déjà citées.





**Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 2nd International Seminar on New and Renewable
Energies**

**Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012**



A partir des figures de 8-b-1,2,3,4 et 8-c-1,2,3,4, on remarque que les spectres d'absorption de l'éosine Y, en fonction de la longueur d'onde pour les trois températures, présentent une bonne stabilité pour toutes les solutions préparées que ce soit à base d'eau distillée ou bien l'éthanol.

Pour les figures 8-d-1,2,3,4, on remarque que les spectres d'absorption du rouge neutre, sont très instables pour les solutions préparées à base d'eau distillée, par contre dans les figures 8-e-1,2,3,4, on observe, qu'il y a une stabilité dans le cas de la solution préparée à partir d'éthanol.

III. CONCLUSION

Les spectres d'absorptions des colorants de l'éosine Y et du rouge neutre dans l'UV- VIS sont caractérisés par des bandes larges et intenses. Ces colorants présentent les groupes C=O, O-C-O, permettant une adhérence avec la couche de TiO₂. Ceci confirme ce qui a été montré en théorie; c'est-à-dire que ces groupes sont liés avec les groupes, Ti, Ti-O, O-Ti-O, Ti-O-Ti.

Le solvant joue un rôle très importants dans la stabilité chimique et la réactivité des molécules des colorants en fonction du temps et de la température. Ceci a été confirmé, en utilisant l'éthanol, qui a joué le rôle de conservateur pour le colorants de l'éosine Y, le rouge neutre.

L'influence de la température sur le taux d'absorption, est probablement due à un début de décomposition de la structure moléculaire.

Il est clair que notre étude sur les colorants utilisés, qui a donné des résultats plausibles pour la fabrication des cellules solaires nanocristallines à colorants, ne peut être considérée comme définitive. Des études complémentaires plus ciblées et plus systématiques devront être faites, notamment en fabricant des cellules avec les colorants choisis.

IV. References

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [2] M. Graetzel, P. Bonhote « Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées des films semi-conducteurs nanocristallines » Lausanne 1995.
- [3] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Eds.), *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [4] P.F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in color*, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [5] Wayne M. Campbell, Anthony K. Burrell, David L. Officer, Kenneth W. Jolley, « Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell », *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1363–1379.
- [6] P. Falaras, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 53 (1998) 163.
- [7] N.W. Duffy, K.D. Dobson, K.C. Gordon, B.H. Robinson, A. Mc-Quillan, *J. Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 451.
- [8] T. Ma, K. Inoue, K. Yao, H. Noma, T. Shuji, E. Abe, J. Yu, X. Wang, B. Zhang, J. *Electroanal. Chem.* 537 (2002) 31.
- [9] Y.-X. Weng, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G.-Z. Yang, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4356.
- [10] Weon-Piltai, Kozo Inoue « Eosin Y-sensitized nanostructured SnO₂/TiO₂ solar cells » *Materials Letters* 57 (2003) 1508–1513.