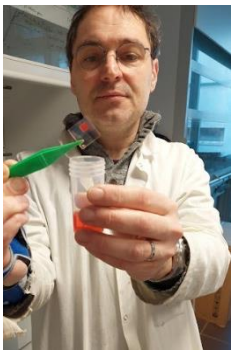
Pourquoi et comment fabriquer des cellules de Graetzel ?

Par CHRISTMANN Raphaëlle, RAVENEL Tangi, HAKIMI Arthur, PALUD Lilou, MAGNIN Ainhoa, RIVALIN Gabriel; et encadré par M. Balavoine du Lycée Gabriel Guist'hau de Nantes *(lecture de la photo de gauche à droite)*

Photo prise aux laboratoires CEISAM



M. Yann Pellegrin, chercheur aux laboratoires CEISAM présentant une électrode d'une cellule à colorant

Remerciements :

En ce début de présentation de projet pour le concours CGénial, nous aimerions tout d'abord remercier les élèves qui, bien qu'ayant participé au projet, n'ont pu se joindre à nous dans le cadre du concours CGénial. Nous aimerions aussi remercier M. Balavoine, notre professeur qui nous a guidés dans notre projet depuis le début de l'année scolaire, ainsi que Yann Pellegrin, chercheur au Laboratoire CEISAM, qui nous a également aidés dans notre projet et qui nous a ouvert les portes de son laboratoire.

Introduction :

Ce projet a été créé dans le cadre du Passeport Recherche en Pays de la Loire, mené par Nantes Université qui permet aux étudiants ligériens de découvrir les métiers de la recherche scientifique. Il incite les lycéens à se lancer dans la recherche autour d'une problématique scientifique étudiée par des laboratoires de recherche de la région. Dans notre cas, nous avons réalisé notre projet avec le Laboratoire CEISAM de l'Université de Nantes. Notre professeur, M. Balavoine, avait déjà réalisé plusieurs projets du même type en collaboration avec celui-ci : l'année dernière, un groupe de terminales du lycée Guist'hau a travaillé autour de la dépollution de l'eau par électrolyse. Cette année, M. Pellegrin, un chercheur de cet organisme, nous a proposé de travailler autour des cellules solaires de Graetzel, sujet sur lequel il travaille.

Nous nous sommes donc demandé pourquoi et comment fabriquer ces cellules.
Cette problématique nous a immédiatement plu. En effet, ce thème est en lien direct avec les enjeux environnementaux actuels comme nous le verrons par la suite. De plus, c'est un sujet de recherche ouvert, sur lequel nombre de chercheurs professionnels travaillent actuellement. Ainsi, nous avons pu nous immerger dans le monde passionnant des sciences grâce à une thématique concrète.

Sommaire :

I. **Pourquoi une cellule de Graetzel ?**

A. Les cellules au silicium : des avantages mais aussi des inconvénients

B. La cellule de Graetzel : une alternative intéressante ?

II. **Fonctionnement d'une cellule de Graetzel**

A. Aperçu général

B. Détails théoriques

III. **Premières tentatives de fabrication d'une cellule de Graetzel**

A. Introduction à la fabrication des cellules de Graetzel

B. Cellules fabriquées par nos soins

C. Cellule fabriquée au laboratoire CEISAM

IV. **Pistes d'améliorations du rendement**

V. **Perspectives**

I. Pourquoi une cellule de Graetzel ?

A. Les cellules au silicium : des avantages mais aussi des inconvénients

Nous pourrions nous demander les raisons de l'engouement pour les recherches autour de la cellule de Graetzel alors que des cellules photovoltaïques existent et sont déjà commercialisées à grande échelle : les cellules au silicium. C'est pourquoi nous allons, dans cette partie, étudier dans un premier temps le fonctionnement de ces dernières, de manière à ensuite comparer leur fonctionnement avec celui des cellules de Graetzel. Dans un second temps nous nous intéresserons aux problèmes liés à l'exploitation des cellules au silicium.

1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques au silicium

La structure des panneaux solaires est conçue pour convertir la plus grande partie possible de l'énergie solaire en énergie électrique, c'est-à-dire avec le meilleur rendement possible. Le fonctionnement d'une cellule au silicium repose sur l'effet photovoltaïque (cf. Annexe 1). En quelques mots : les électrons du silicium se situent dans le plus bas niveau d'énergie initialement dans un domaine énergétique nommé "bande de valence". Après avoir été exposés à la lumière, certains électrons sont promus à un niveau d'énergie supérieur contenu dans "la bande de conduction". Ce sont ces électrons qui par leur déplacement d'ensemble dans le circuit extérieur à la cellule forment un courant électrique.
Le silicium utilisé est dit "dopé" : le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du silicium. Ces niveaux apparaissent entre la bande de valence et la bande de conduction initiale dite "gap". Pour ce faire, on ajoute de petites impuretés au silicium.

Dopage N : Il consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés. Une pseudo-bande de conduction est créée sous la bande de conduction : l'énergie nécessaire pour passer le gap est donc moindre.

Exemple : On apporte un atome de phosphore (P) au silicium. Cela va ajouter un électron, c'est un dopage N.

Dopage P : Il consiste à produire un déficit d'électrons, donc un trou, considéré comme positivement chargé. Une pseudo-bande de conduction apparaît au-dessus de la bande de valence : l'énergie nécessaire pour passer le gap est donc plus importante.

Exemple : On apporte un atome de Bore (B) au silicium. Cela crée un déficit d'électron, c'est un dopage P.

Cela va permettre de créer des bornes positives et négatives dans le panneau solaire.

Revenons à présent au principal constituant de ces cellules et à l'effet photovoltaïque. Le silicium, selon la théorie des bandes, est un semi-conducteur. Un semi-conducteur est un matériau constitué d'atomes dont les électrons de la bande de valence peuvent passer librement, via un apport d'énergie, dans la bande de conduction. Dans un atome, les électrons sont représentés comme étant répartis en niveaux d'énergie très précis. Plus un électron est proche de l'atome, plus il y est "attaché", et plus il est dans une couche éloignée, plus il est

“éjectable” de l'atome. Les niveaux d’énergie correspondent à l’énergie nécessaire pour déloger un électron. Dans un solide, la bande de valence est celle qui assure la cohésion des atomes entre eux. En gagnant de l’énergie, certains électrons de valence peuvent se délocaliser dans une nouvelle bande : la bande de conduction. Ces électrons délocalisés sont alors en capacité de se déplacer librement dans le solide, créant alors un mouvement d’ensemble d’électrons et, par définition, un courant électrique.

Ce qui distingue alors un isolant d’un semi-conducteur, et un semi-conducteur d’un conducteur, est l’énergie nécessaire pour amener l’atome à un nouveau niveau d’énergie et lui permettre de créer une bande de conduction. Cette différence d’énergie, entre la bande de valence et la bande de conduction, est nommée bande interdite ou gap (“écart”). Dans le cas d’un isolant, ce gap est trop grand pour permettre un quelconque transfert d’électron, le courant électrique est alors presque totalement bloqué. Dans le cas d’un matériau conducteur, les deux bandes se chevauchent, ce qui permet aux électrons de passer de l’une à l’autre avec une énergie presque nulle. Ils accèdent alors facilement à la bande de conduction et circulent dans tout le solide, la conductivité est alors bonne voire excellente. Enfin, pour les semi-conducteurs, il y a un gap entre les deux bandes, mais faible : une quantité d’énergie peu conséquente permet alors à certains électrons de se déplacer dans la bande de conduction et ainsi de créer un courant électrique. Cette énergie peut provenir de la création d’un champ magnétique autour du solide, par chauffage ou, dans le cas des cellules photovoltaïques, par exposition à de la lumière. C’est donc ainsi que le silicium produit un courant électrique par exposition au rayonnement solaire.

2. Les avantages des cellules photovoltaïques au silicium

Tout d’abord, la cellule à silicium est une cellule photovoltaïque qui a fait ses preuves. Depuis de nombreuses années maintenant elle domine dans le secteur de transformation de l’énergie solaire en électricité. Un autre avantage considérable réside dans sa durabilité. En effet, les cellules à silicium ont une durée de vie comprise entre 20 et 30 ans. Enfin, l’élément qui la démarque de ses concurrentes est son rendement. Il est de 3 à 4 % pour une cellule au silicium amorphe, de 12 à 14 % avec du silicium polycristallin et de 20 % avec un silicium monocristallin. C’est aujourd’hui le meilleur rendement qui existe dans le commerce. De plus, ce rendement n’a cessé d’augmenter au cours des dernières années. Ce sont toutes ces raisons qui font de la cellule à silicium une bonne alternative aux énergies fossiles et une redoutable concurrente pour les autres cellules solaires. Cependant, elle présente aussi des désavantages qui sont négligeables à petite échelle devant ses points forts, mais qui risqueraient de devenir problématiques en cas d’utilisation globalisée.

3. Les inconvénients de l’utilisation des cellules photovoltaïques au silicium

La fabrication des cellules solaires au silicium requiert principalement, comme leur nom l’indique, du silicium. C’est un semi-conducteur qui est produit à l’aide de dioxyde de silicium ou silice (SiO_2). La silice est très abondante sur Terre (sable, quartz, …), mais la roche dont elle est extraite doit être composée à plus de 98% de SiO_2, et doit aussi être granuleuse et friable. Tous ces critères sont nécessaires à sa transformation en silicium métallurgique, qui sera ensuite converti en silicium de qualité électronique.

Le problème est que le quartz nécessaire est extrait dans des carrières qui engendrent des problèmes d'érosion, dégradant alors l'environnement sur des zones très étendues. À ce jour, le silicium a une abondance d'un peu moins de 30% dans la croûte terrestre, mais il n'est pas toujours facilement accessible. Les stocks de silicium qui le sont s'épuisent très rapidement, et nous nous dirigeons vers des forages de plus en plus profonds, donc des dégâts de plus en plus importants sur notre environnement, et finalement à un épuisement de cette matière première.

Dans un second temps, une fois le quartz extrait, il est nécessaire de faire subir une transformation à la silice (SiO_2) qu'il contient pour obtenir du silicium (Si) pur. Elle consiste à en extraire l'oxygène. On l'appelle carbo-réduction de la silice. Son équation simplifiée est :

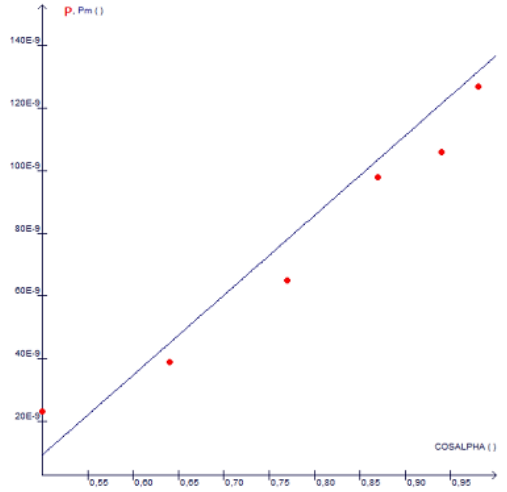
$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

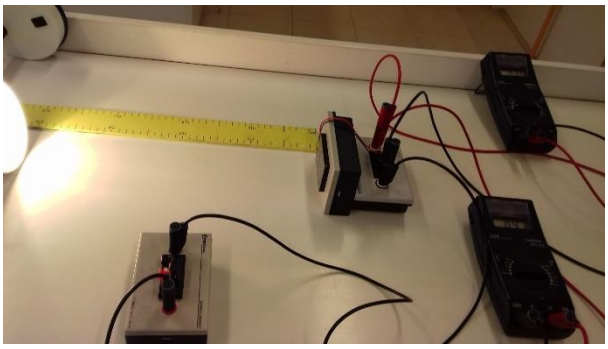
Le quartz est chauffé avec des espèces qui contiennent du carbone qui sous la chaleur se combine avec l'oxygène et forme du monoxyde de carbone. À la fin de cette réaction, le silicium n'est pas encore pur, il est de qualité dite métallurgique et il est encore nécessaire de le purifier pour qu'il soit apte à être utilisé pour les panneaux solaires. On lui fait alors subir de nouveaux procédés chimiques qui nécessitent du chlore en grande quantité. Il doit ensuite être fondu, puis cristallisé sous forme de lingots, à partir desquels il sera enfin possible de fabriquer les panneaux photovoltaïques.

Nous pouvons noter ici plusieurs problèmes. En premier lieu, la carbo-réduction de la silice produit de la fumée de silice, du monoxyde de carbone (présentant un danger de mort si inhalé), du dioxyde de carbone, des particules fines, des composés organiques volatiles, des traces de métaux lourds… La majorité de ces produits sont issus de réactions intermédiaires qui n'apparaissent pas dans l'équation finale mais présentent un risque bien réel pour notre santé. En 2021, la production de silicium pur est estimée à 750 000 tonnes. Cela représente donc des centaines de milliers de tonnes de produits dangereux créés. De plus, les réactifs doivent être chauffés à près de 2000°, ce qui requiert un apport en électricité énorme, et est quelque peu contre-productif. Évidemment ces transformations et cette énergie ont aussi un coût non négligeable.

De surcroît, le recyclage des panneaux solaires au silicium est faisable mais compliqué : il est nécessaire de séparer et d'isoler chaque couche composante pour qu'elles soient ensuite transformées individuellement. Dans le cas de panneaux solaires fins, il faut passer par un traitement chimique qui utilise encore une fois des matériaux annexes, avant qu'ils ne soient broyés et le silicium refondu. Même si nous sommes en capacité de les recycler, c'est un processus très énergivore.

On peut également ajouter que les cellules solaires au silicium ont un encombrement au sol assez conséquent : il faut prévoir un espace au sol d'environ 3 m² par m² de panneau solaire afin d'éviter le chevauchement de ceux-ci. Lorsqu'ils sont placés au sol dans des champs de panneaux solaires, ils doivent être inclinés selon un angle d'approximativement 30° à 35° pour que leur rendement soit optimal. Cet angle permet de recevoir un maximum de lumière solaire au cours de la journée. Voici des mesures que nous avons pu réaliser avec une cellule au silicium placée à 40 cm d'une lampe de bureau, et une résistance de 27 Ohms (résistance pour laquelle nous avons constaté que la puissance électrique produite est maximale) :





On vérifie que P = f(cos(α)) est une droite passant par l'origine avec un coefficient de corrélation de 99,9%. Cela signifie que la puissance produite par la cellule est proportionnelle au cosinus de l'angle α, angle qu'elle forme avec les rayons lumineux incidents. Par conséquent, elle est maximale lorsque cos(α) est maximal, c'est-à-dire quand α=0°.

Angle α en °	0	10	20	30	40	50	60	70	80
U(V)	0,03E-3	0,027E-3	0,024E-3	0,023E-3	0,019E-3	0,015E-3	0,011E-3	0,003E-3	0,002E-3
I(A)	5,4E-3	4,62E-3	4,40E-3	4,28E-3	3,45E-3	2,63E-3	2,05E-3	0,75E-3	0,46E-3
P(W)	Pmax = 1,68E-7	1,27E-7	1,06E-7	9,8E-8	6,5E-8	3,9E-8	2,3E-8	2,25E-9	9,2E-10
Cos α	1	0,98	0,94	0,87	0,77	0,64	0,50	0,34	0,17
Pmax x cos α	1,68E-7	1,24E-7	1,0E-7	9,0E-8	5,0E-8	2,5E-8	1,15E-8	7,65E-10	1,56E-10

On remarque donc que plus l'inclinaison de la cellule photovoltaïque par rapport à la lampe est importante, plus la puissance est faible. Cela est une contrainte importante en ce qui concerne l'implantation des panneaux solaires au silicium. L'inclinaison des toitures par exemple, n'est pas toujours optimale pour une implantation efficace de ceux-ci.

Outre l'inclinaison, les conditions météorologiques influent aussi amplement sur le rendement d'un panneau au silicium. En effet, des températures trop clémentes entraînent aussi une diminution de la puissance électrique produite :

T(°C)	23,3	43,4	50	61.7	80
U(V)	0,98	0,84	0,83	0,80	0,79
I(A)	43,2	35,2	34,2	33.3	32,8
P(W)	42,3	29,7	28,5	26.7	26,0
ΔP / ΔT	xxxxxxxxxxxxxxx	-0,62	-0,20	-0,15	-0,03

(Mesures réalisées avec un sèche-cheveux placé à quelques centimètres de la cellule pour la chauffer et un thermomètre placé sur la cellule. Circuit avec une résistance de 200 Ohms et une lampe de bureau de 700 lux à 40 cm)

D'après la littérature scientifique, on doit compter une baisse entre 0,2 et 0,5 % de la puissance électrique à chaque degré supplémentaire au-delà de 25°C. Les résultats ne sont pas tout à fait en accord quant à la valeur de la baisse de puissance, mais l'on observe bien le phénomène.

Tous ces défauts combinés étant tout de même conséquents, des chercheurs se sont tournés vers de nouveaux modèles de cellules photovoltaïques. Par contre, signalons que les cellules au silicium ont le mérite d'absorber les rayonnements de longueurs d'onde qui ont une valeur maximale de 1100 nanomètres. Ce qui signifie qu'elles absorbent dans le domaine de l'UV, du visible et du proche infra-rouge ce qui est remarquable (le gap du silicium est de 1,13 électrons-volt, cela veut dire que pour qu'un électron de la bande de valence du silicium accède à la bande de conduction, il doit recevoir une énergie d'au minimum 1,13 eV et à partir de cette donnée, nous pouvons calculer quelles longueurs d'onde sont utiles au silicium pour obtenir de l'électricité : on sait que $E = h * \nu$ et $\lambda = c / \nu$, alors $\lambda = h * c / E$ avec E en J, h en J/s, c en m/s et λ en m soit : $\lambda = (6{,}63*10^{-34} * 3{,}00*10^{8}) / (1{,}81*10^{-19}) = 1{,}10 * 10^{-6}$ m =1100 nm).

B. La cellule de Graetzel : une alternative intéressante ?

Pour aborder ce sujet, remarquons que cette cellule a deux principales dénominations : cellule de Graetzel et DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell), la première faisant référence à son créateur, Michael Graetzel.

Michael Graetzel est professeur à l'École Polytechnique de Lausanne. Un jour, en se promenant dans le jardin botanique de Lausanne, il regarde les plantes et a une idée : si les plantes sont capables d'absorber la lumière du soleil et d'en faire de l'énergie (sous forme de glucose) grâce à la photosynthèse, pourquoi ne pas faire la même chose pour répondre à nos besoins en électricité ? C'est ainsi qu'il a eu l'idée de la conception d'une cellule solaire à colorant dans les années 90, qui reprendrait le principe de fonctionnement d'une plante. Une telle cellule se servirait d'un colorant pour absorber la lumière du soleil et la transformerait en énergie électrique, ce serait une cellule dite organique. Ce processus étant encore à conceptualiser, Michael Graetzel entama des recherches pour créer une cellule qui depuis a

pris son nom. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux détails du fonctionnement de la cellule.

II. Fonctionnement de la cellule de Graetzel

A. Aperçu général

La cellule de Graetzel ou cellule à colorant est donc une cellule solaire qui se présente comme une alternative aux panneaux photovoltaïques au silicium, les plus utilisés dans le secteur de l'énergie solaire.

Pour produire de l'électricité, ces cellules comportent un semi-conducteur. Pour nous c'est le dioxyde de titane. Le problème de certains semi-conducteurs qui pourraient être intéressants à exploiter pour produire de l'énergie est le fait qu'ils sont blancs, donc qu'ils renvoient toute la lumière. Pour pallier ce problème et donc pour pouvoir les utiliser, il faut donc les colorer. C'est de là que provient l'idée de la cellule à colorant.

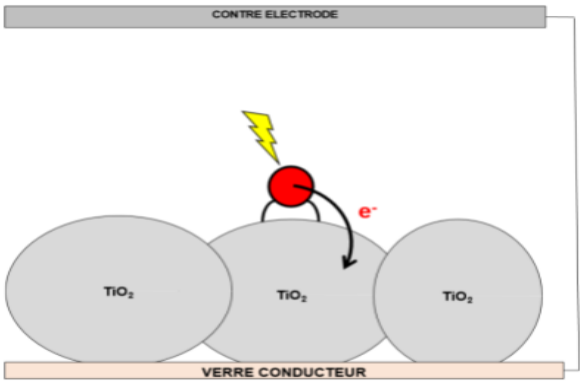


Figure 1: Schéma du début de la chaîne de réaction, Yann Pellegrin

Ainsi, les rayons lumineux qui arriveront sur la cellule seront absorbés par le colorant (en rouge sur le schéma), ce qui permettra de commencer la réaction en chaîne. Comme on le voit sur le schéma, l'électron va ensuite passer du TiO_2 au verre conducteur, puis passera jusqu'à la contre-électrode. Ce mouvement d'électron créé par définition un courant électrique. Cependant un problème se poserait si l'on se limitait à mettre du colorant sur le semi-conducteur le tout entre un verre conducteur et une contre-électrode. En effet, une fois que le colorant a donné son électron, c'est-à-dire qu'il s'est oxydé, il devient obsolète. D'où la nécessité d'introduire un électrolyte qui va réduire le colorant pour qu'il puisse à nouveau réagir. Dans nos cellules, nous utilisons le couple redox $I_3^- \cdot / I^-$ qui a pour demi-équation :

$3I^- = I_3^- + 2e^-$.

Ainsi I^- va faire une réaction d'oxydo-réduction avec le colorant. Celle-ci a pour équation de réaction : $2colorant^+ + 3I^- \rightarrow 2colorant + I_3^-$

Cependant il semble que l'on ait seulement déplacé le problème… Certes le colorant est maintenant régénéré mais l'électrolyte est oxydé et c'est également problématique… Heureusement, l'électrolyte va pouvoir se régénérer grâce aux électrons qui vont passer dans

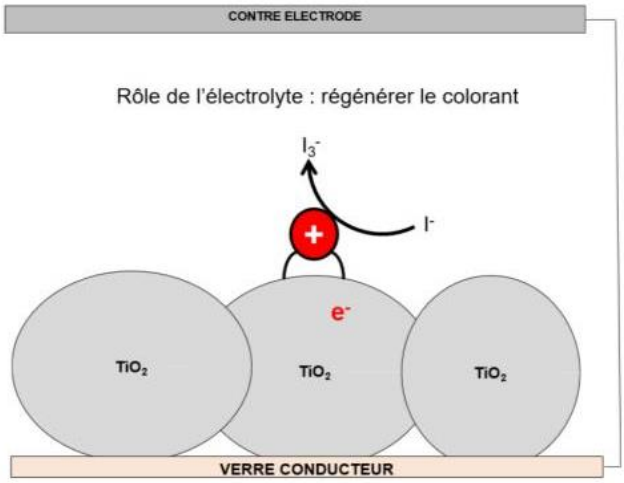


Figure 2: Schéma de la réaction d'oxydo-réduction avec l'électrolyte dans la cellule, Yann Pellegrin

le circuit extérieur et arriver jusqu'à la contre-électrode. Ainsi la boucle est bouclée !

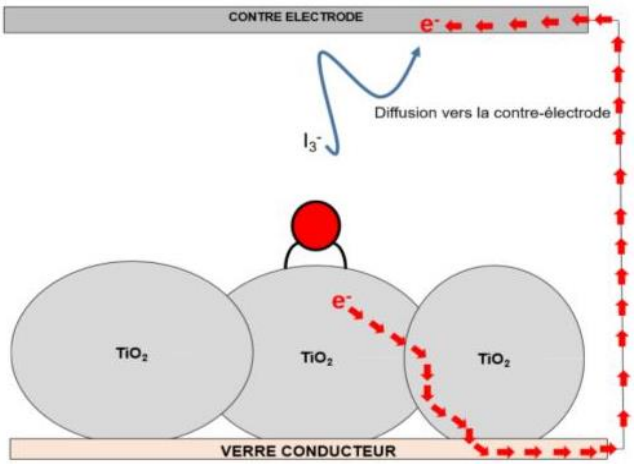


Figure 3: Schéma de la régénération de l'électrolyte, Yann Pellegrin

B. Détails théoriques

1. Les propriétés et intérêts du TiO_2

Bien qu'aujourd'hui il soit le plus utilisé pour les DSSC, le dioxyde de titane n'a pas été le premier oxyde utilisé dans les cellules à colorant. En effet, les premières cellules à colorant étaient faites avec de l'oxyde de zinc. Mais pourquoi lui préfère-t-on maintenant le TiO_2 ? C'est

d'abord pour son faible coût de production. Ensuite, il présente un large gap (3,2 eV), ce qui a une importance dans la tension finale délivrée par la cellule. Enfin, il peut être synthétisé par voie sol-gel. C'est grâce à sa stabilité qu'il est compatible avec de nombreux groupements d'ancrage, notamment le groupement acide carboxylique présent dans certains colorants. C'est autant qualités qui lui ont permis d'être dominant désormais.

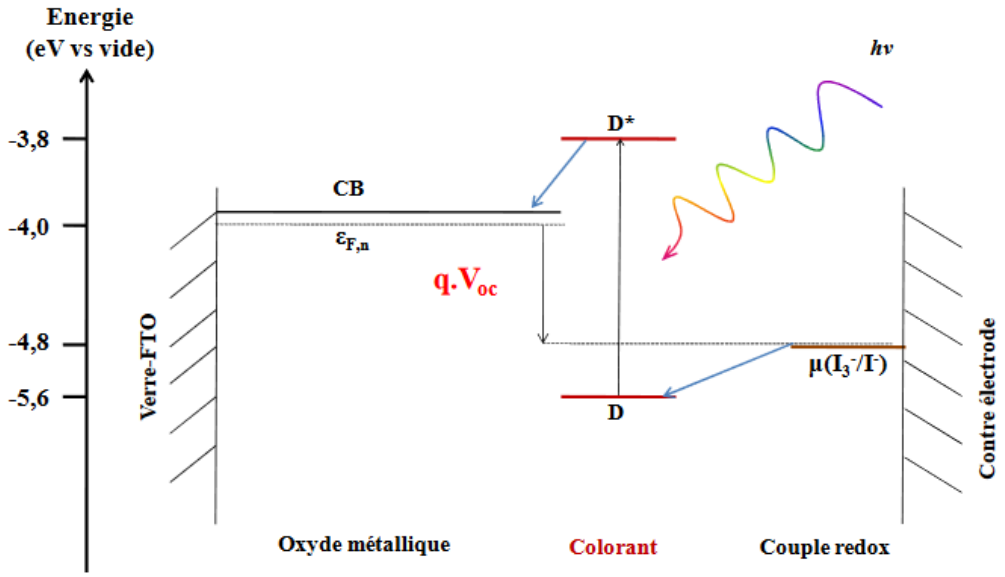
Penchons-nous justement sur ces avantages. Pourquoi ces caractéristiques sont-elles recherchées pour le protagoniste de notre cellule ?

2. L'importance du gap et choix de la forme cristalline du TiO_2

Il n'est pas forcément intuitif de se dire qu'avoir un plus grand gap permettra un meilleur rendement. En effet, on sait que plus le gap est grand, plus l'électron aura besoin d'énergie pour passer de la bande de Valence à la bande de conduction. Mais, la tension étant une différence de potentiel, on comprend que le fait que la bande de conduction soit très énergétique peut avoir un intérêt. C'est le cas car c'est la différence de potentiel entre la bande de conduction et le couple redox qui va créer une photo-tension comme l'illustre le schéma suivant:

Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. Les valeurs numériques correspondent au couple TiO_2/N712 (colorant de la famille des complexes de ruthénium polypyridines), T. Le Bahers. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée

Il reprend en fait ce que nous avons vu dans l'aperçu général, mais en y ajoutant des précisions quantiques sur les différents niveaux d'énergie des protagonistes de la cellule.



Cependant, il y a une autre raison bien plus pragmatique à la nécessité d'avoir un large gap. Cette raison vient du fait que plus le niveau d'énergie nécessaire est grand, plus la longueur d'onde du photon incident doit être petite (cela vient de la relation de Planck-Einstein $E = h*c/\lambda$). Cela permet de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire, évitant ainsi qu'il puisse faire concurrence avec le colorant.

Cela étant dit, présentons les deux principales structures cristallines du TiO_2 : l'anatase et le rutile. Dans la DSSC, nous utilisons la forme anatase. C'est d'ailleurs pour cela que lorsque l'on chauffera le TiO_2, on veillera à ne pas dépasser une certaine température au-delà

de laquelle celui-ci se cristallise dans sa forme rutile. Nous ne voulons pas de cette forme car elle oppose une trop forte résistance au passage des électrons. Tandis que dans l'anatase, plusieurs propriétés nous intéressent. Tout d'abord, le fait que cette forme soit poreuse permet l'augmentation de la surface exposée au soleil. Ensuite, dans cette forme, des joints de grains se créent entre les nanoparticules et ceux-là sont favorables au passage des électrons.

Nous fournirons d'autres détails théoriques sur le TiO_2, notamment sur comment on peut optimiser son dépôt, lorsque nous vous ferons part des pistes d'amélioration du rendement que nous avons explorées. Mais parlons désormais de la structure même de la cellule : les deux plaques de verre.

3. La composition du verre conducteur

Il est vrai que depuis le début, on prend comme une évidence quelque chose qui ne l'est pas : comment faire pour permettre à notre TiO_2 d'être exposé à la lumière tout en étant entouré de matériau conducteur, condition sine qua non pour que les électrons effectuent leur périple et arrivent jusqu'à réduire l'électrolyte. Pour l'exposition à la lumière, une idée vient tout de suite à l'esprit : le verre. Mais, si l'on ne le transforme pas un peu, il manquera alors une des deux conditions que l'on vient d'énoncer pour prétendre à être utilisé dans la cellule de Graetzel. C'est là qu'intervient le FTO : Fluor-doped Tin Oxide (SnO_2: F), ou oxyde d'étain dopé au fluor. Le FTO fait partie de la plus large catégorie des TCO : Transparent Conductive Oxide, ou oxydes transparents et conducteurs. Ils sont extrêmement importants dans le domaine du photovoltaïque car ils permettent d'allier exposition lumineuse et conductivité. Sur nos verres, il y a donc une fine couche de FTO d'un côté. L'épaisseur de la couche est d'une importance primordiale : il faut qu'elle soit suffisamment épaisse pour pouvoir conduire efficacement, mais pas trop pour qu'elle absorbe le moins possible de lumière incidente.

Pour revenir à la structure de la cellule, on rappelle qu'il y a deux plaques de verre conducteur: la première est nommée électrode et accueille le dépôt de TiO_2, la seconde est appelée contre-électrode. C'est à celle-ci que nous allons nous intéresser désormais.

4. La contre-électrode, ou l'hébergeuse du catalyseur

La contre-électrode ferme la DSSC. C'est un rôle anodin mais primordial car elle permet à la cellule de revenir à son état initial et donc à la réaction d'être un cycle régénératif. Pour cela, elle doit donc récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant, puis régénérer le triiodure en iodure. Il faut donc qu'elle offre le moins de résistance possible au passage de l'électron. Elle est aussi le lieu qui accueille la réaction chimique pour rétablir l'électrolyte, c'est pour cela qu'on y dépose un catalyseur.

La catalyse de la réaction est primordiale pour obtenir de bons rendements. Or, on sait que, dans le cas d'une catalyse hétérogène, plus la surface de contact offerte par le catalyseur est grande, plus la réaction est accélérée. C'est pour cela que l'on recherche des substances qui pourront offrir une grande étendue propice à la régénération de l'électrolyte. Mais ce n'est pas le seul critère. En effet, il faut également trouver une substance qui empêche l'apparition d'une surtension lors de la réduction de l'I_3^- en I^-. C'est pour cela que le platine est très utilisé, puisqu'il offre une surtension quasi nulle. Cependant, on essaie au plus de s'en passer car c'est un métal onéreux et qu'une alternative est en train de prendre de l'ampleur : le carbone et ses dérivés. On loue surtout leur grande surface spécifique qui présente des capacités

catalytiques analogues à celles du platine. Nous en reparlerons lorsque l'on évoquera les différents catalyseurs que l'on a utilisés.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la contre-électrode n'est pas exposée au soleil. Ainsi, nous n'avons aucunement à nous soucier de la transmittance du produit que l'on utilisera. Des catalyseurs, comme le noir de carbone, qui empêcheraient le passage des rayons lumineux ne sont donc pas un problème. A contrario, l'électrolyte et le colorant sont évidemment exposés, ce qui peut parfois poser des problèmes de concurrence.

5. L'électrolyte et le colorant: une cohabitation sous tension

Il nous faut ici évoquer les conditions nécessaires pour qu'un colorant soit utilisé dans la cellule de Graetzel. Premièrement, il faut qu'il soit apte à se dépouiller de ses électrons lorsqu'il est soumis à la lumière, et aussi que ceux-ci soient suffisamment énergétiques pour pouvoir combler le gap du semi-conducteur. Ensuite, il faut qu'il puisse s'adsorber, "s'accrocher" en quelque sorte, à la surface de l'oxyde. Il doit donc être doté d'un groupement ancreur. C'est pour cela que M. Pellegrin nous a dit qu'il devait absolument contenir un groupe fonctionnel carboxyle. Enfin, un dernier critère est qu'il doit absorber au maximum les longueurs d'onde présentes dans le spectre solaire. Nous verrons des exemples de colorants que nous avons utilisés lorsque nous présenterons nos différentes versions de cellules.

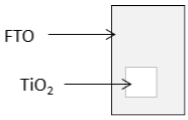
Quant à l'électrolyte, il doit aussi répondre à certains critères. D'abord, il doit évidemment être un couple redox, car son rôle est avant tout de réagir avec le colorant oxydé pour pouvoir le régénérer. Pour pouvoir réagir de façon adéquate avec celui-ci, il doit donc avoir un potentiel d'oxydation adapté à celui du colorant. Il peut aussi y avoir un danger si l'on se contente de n'importe quel couple redox adapté au colorant: celui de la recombinaison interfaciale. En effet, l'oxydant voulant absolument récupérer l'électron qu'il vient de donner au colorant, pourrait être amené à le récupérer avant qu'il n'arrive au TiO_2. C'est pour cela que l'on privilégie des couples dont l'oxydant nécessite deux charges pour pouvoir se transformer en réducteur. Cela diminue fortement les risques de perte par recombinaison. Pour finir, comme il est exposé à la lumière, il peut donc intercepter certaines longueurs d'onde, ce qui constitue également un risque de perte. Ce facteur est non négligeable, et d'ailleurs le couple que nous utilisons (I_3^-/I^-) absorbe une fraction significative de la lumière sous 500 nm. Il est aussi relativement agressif envers les autres matériaux de la cellule. Il reste cependant l'un des électrolytes les plus utilisés de par son accessibilité et sa non-toxicité; et c'est donc celui que nous utiliserons.

III. Premières tentatives de fabrication d'une cellule

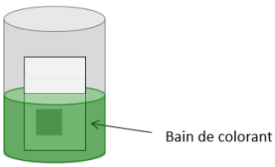
Dans le cadre de notre projet de recherche nous avons été amenés à fabriquer plusieurs cellules de Graetzel. Dans cette partie nous introduirons tout d'abord les étapes de la fabrication d'une cellule de Graetzel, avant de nous intéresser aux spécificités des différentes cellules que nous avons fabriquées et d'enfin les comparer avec une cellule de Graetzel produite en laboratoire.

A. Introduction à la fabrication des cellules de Graetzel

Sur le papier, la fabrication d'une cellule de Graetzel est plutôt aisée. Nous expliquerons plus tard les subtilités de chaque étape, qui ont évolué au cours de nos différentes expérimentations. Présentons d'abord le protocole qui nous a été introduit par M. Pellegrin :

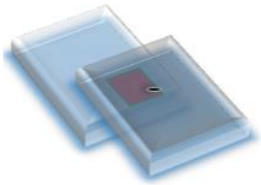


- On commence par chercher le côté conducteur d'une plaque FTO en utilisant un ohmmètre.
- On applique du TiO_2 sur le FTO du côté conducteur.
- On imprègne le TiO_2 du colorant de notre choix.



On obtient alors l'électrode, constituée de FTO et de TiO_2 imprégnée de colorant qui grâce à un groupement auxochrome s'est liée au TiO_2.

- On fabrique ensuite la contre électrode constituée de FTO et d'un catalyseur.
- On colle les deux plaques ensemble (nous verrons différents moyens de le faire par la suite).
- On insère ensuite l'électrolyte entre les deux plaques. On obtient alors une cellule de Graetzel fonctionnelle !

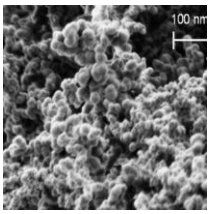


Allure d'une cellule de Graetzel de laboratoire

B. Cellules fabriquées par nos soins

1. Versions 1.1 et 1.2 et améliorations nécessaires (Cf. Annexe 2)

Pour notre première fabrication de cellules de Graetzel, nous avons choisi un colorant naturel : le jus de framboise. Ce type de colorant d'origine naturelle est appelé anthocyane. Le semi-conducteur choisi a été le TiO_2 et l'électrolyte une solution de I^-/I_3^- car ce sont les composants, comme nous l'avons vu précédemment, les plus utilisés dans la fabrication de ces cellules. Le dépôt de TiO_2 a été réalisé à température ambiante, en utilisant de la poudre de TiO_2 ainsi que de l'acide acétique pour la transformer en pâte. Afin d'isoler des facteurs permettant d'atteindre un meilleur rendement de la cellule, nous avons choisi de commencer par expérimenter différents catalyseurs sur la contre-électrode. Nous avons donc fait deux versions : la version 1.1 ayant comme catalyseur du graphite et la 1.2 du noir de carbone.



L'idée du noir de carbone nous vient de M. Pellegrin qui nous a dit de le préférer par rapport au graphite. Nous avons cherché à expliquer cela et nous avons appris que celui-ci est composé de nanoparticules de carbone qui s'organisent sous forme d'amas (photo ci-contre).

Cela permet à ce catalyseur d'offrir une très grande surface de contact avec la solution, bien plus grande que celle qu'offre le graphite (qui est déposé sous forme de feuillets sur le verre et donc occupe vis-à-vis de la solution la surface du verre). Ceci

est un facteur important pour une catalyse dite hétérogène (les réactifs et le catalyseur ne forment pas un mélange homogène).

Les résultats ont confirmé nos hypothèses et ont prouvé que les conseils de M. Pellegrin étaient avisés : nous avons obtenu seulement quelques mV de tension lorsque nous avons présenté notre cellule 1.1 en extérieur contre une tension de 160 mV pour la cellule 1.2. Nous pouvons noter que ces premières mesures ont été réalisées par temps nuageux.

Pour aller plus loin, nous avons cherché à déterminer expérimentalement le rendement de la version 1.1., car la cellule ne doit pas fournir seulement une tension électrique : elle doit aussi débiter une intensité électrique. La cellule était soumise à un rayonnement lumineux de 700 lux. La formule qui donne la puissance lumineuse reçue en fonction de l'éclairement et de la surface est : $P_{Lum} = E * S$; ici E est l'éclairement en W/m² et S la surface de la cellule.

On admet qu'un éclairement de 100 lux correspond à 1 Watt/m² (livre spécialité physique programme 2012, édition Hachette). La surface de la cellule étant d'environ 4 cm² ou $4 * 10^{-4}$ m² alors : $P_{lum} = 7 * 4 * 10^{-4}$ m² $= 2.8 * 10^{-3}$ W

Le rendement r a pour expression $r = P_{max} / P_{lum}$ avec P_{max} la puissance électrique maximale fournie.

Dans le tableau, P_{max} a pour valeur 0.12 µW.

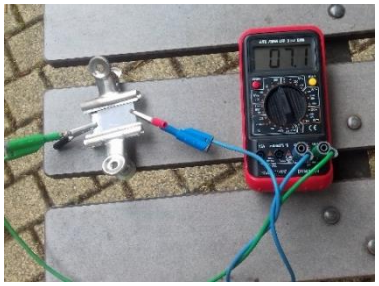
<u>A.N</u> : $r = 0.12 * 10^{-6} / 2.8 * 10^{-3} = 4.3*10^{-3}$ %

C'est un résultat que nous pouvons qualifier de très faible comparée à un rendement de 7% pour les cellules à colorants produites en laboratoire (chiffre donné dans la conférence inaugurale de notre travail par M. Pellegrin). Cela s'explique certainement par le fait que la résistance interne de la cellule fabriquée est élevée et que des « recombinaisons » entre porteurs de charge ont lieu (réactions parasites évoquées dans une conférence de M. Pellegrin).

Tableau récapitulatif des mesures effectuées en laboratoire cette fois avec la version 1.1.

R(Ohm)	I (en m A)	U (mV)	P (microW)
0	0,015	1,30	0,02
1	0,013	1,5	0,02
2	0,018	1,6	0,03
6	0,018	2	0,04
8	0,018	2	0,04
10	0,017	1,9	0,03
20	0,019	2,2	0,04
30	0,018	2,4	0,04
40	0,02	2,8	0,06
100	0,02	3,7	0,07
200	0,019	5,5	0,10
300	0,017	7	0,12
400	0,01	6,3	0,06
500	0,008	4,7	0,04
800	0,006	5,6	0,03
1000	0,005	5,3	0,03
2000	0,009	1,1	0,01
3000	0,013	1,4	0,02
4000			0,00
5000			0,00

Dans le cas de la version 1.2, nous obtenons une tension de 160 mV donc bien supérieure à la version 1.1. dans les mêmes conditions d'ensoleillement.



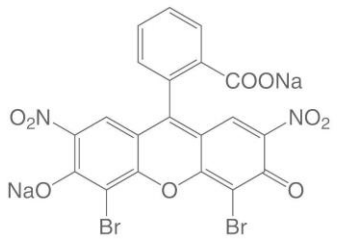
Mesure de la tension pour les 2 versions en vidéo

Cependant, si la tension produite est plus élevée, nous nous sommes rendus compte au bout de quelques jours du fait que le carbone n'adhère pas très bien à la contre-électrode de verre de la version 1.2 et migre dans la cellule. Cela obscurcit la solution, ce qui empêche l'absorption de la lumière par le colorant, la cellule ne fonctionna donc plus au bout de quelques jours. Ainsi n'avons-nous pas eu la possibilité de réaliser des mesures de rendement dans de bonnes conditions pour cette version.

Il nous fallait alors penser à de nouvelles améliorations permettant d'obtenir un bon rendement tout en ayant une meilleure durabilité de la cellule.

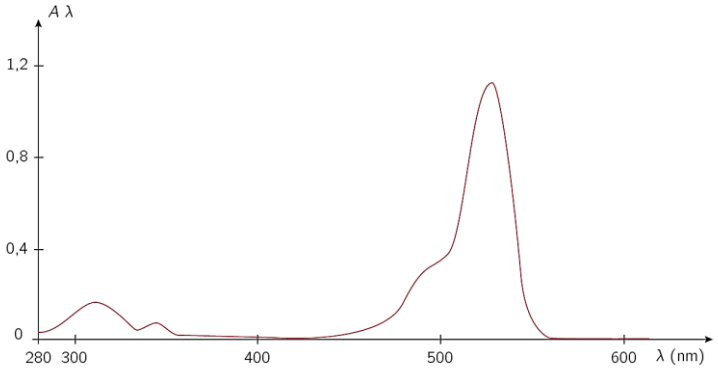
2. Versions 2.1 et 2.2

Nous avons d'abord cherché à améliorer le rendement de notre cellule en changeant le colorant. Nous recherchons un colorant avec un coefficient d'extinction molaire important, c'est-à-dire qui absorbe intensément la lumière, surtout dans le domaine du visible (rayonnements les plus présents à la surface de la Terre). Après quelques recherches, nous avons trouvé deux colorants qui correspondent à nos exigences : l'éosine et le rouge de cochenille.

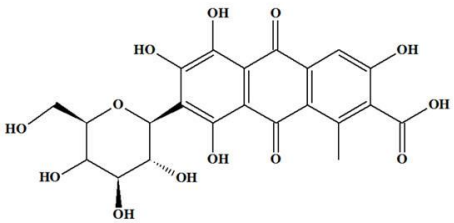


L'éosine est présente dans certains antiseptiques (formule topologique ci-contre).
Elle contient un groupe carboxyle (c'est en fait un sel d'acide carboxylique), ainsi, elle peut se lier au TiO_2 avec cette fonction d'accroche.

Son pic d'absorption se situe dans le visible, elle semble donc être un bon candidat pour fabriquer une cellule :

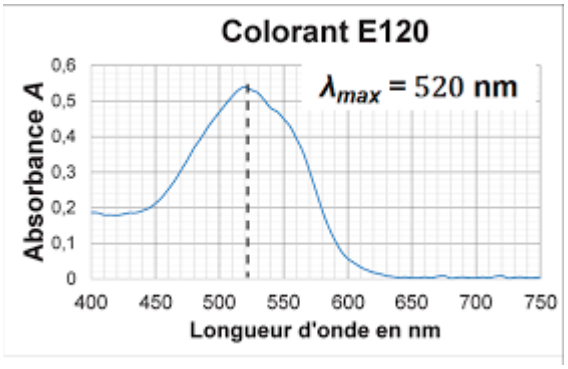


Ci-contre nous pouvons maintenant voir la formule du rouge cochenille :



Tout comme l'éosine, le rouge cochenille possède une fonction acide carboxylique lui permettant de se lier au TiO_2.

Mais son pic d'absorption se situe, comme celui de l'éosine, dans le visible mais pour une même concentration et une même épaisseur, il absorbe de manière moins intense la lumière (coefficient d'extinction molaire plus faible), donc nous avons plutôt utilisé l'éosine :



D'autre part, nous avons également cherché à améliorer le rendement de la cellule en essayant de fixer le TiO_2 au verre FTO efficacement. Pour cela nous avons fait chauffer la plaque de FTO à 400°C après l'ajout du TiO_2 à l'aide d'un bec bunsen. Et, afin d'éviter la même mésaventure avec le noir de carbone que sur la version 1.2, nous sommes finalement revenus au graphite comme catalyseur.

Nous avons alors effectué une mesure de rendement sur la version 2.2, en utilisant cette fois encore une lampe de bureau qui fournit un éclairage de 400 lux (mesurée à l'aide d'un luxmètre).

U	I	P	R
V	mA	mW	ohm
0,09	0,082	0,00738	100
0,102	0,085	0,00867	200
0,108	0,083	0,008964	300
0,114	0,082	0,009348	400
0,12	0,08	0,0096	500
0,136	0,076	0,010336	800
0,145	0,073	0,010585	1000
0,212	0,071	0,015052	2000
0,253	0,051	0,012903	4000
0,276	0,046	0,012696	5000
0,335	0,03	0,01005	10000
0,42	0,02	0,0084	20000

Nous avons déterminé que la puissance électrique maximale est $P_{max} = 0.015$ mW. En utilisant la même méthode que pour la version 1.1, avec une cellule de dimension 3 cm par 3 cm, nous avons : $P_{lum} = 9 * 10^{-4} * 4 = 3,6$ mW
Nous avons donc : r = 0.015 / 3,6 = 0,42 %
Ce résultat est environ 100 fois plus élevé par rapport à la version 1.1. Cela s'explique certainement par le fait d'une plus grande absorption de la lumière par le colorant et une meilleure accroche de celui-ci sur le TiO_2.

C. Cellule fabriquée au laboratoire CEISAM (cf. Annexe 3)

M. Pellegrin nous a ouvert les portes du laboratoire CEISAM et donné l'occasion de réaliser avec lui un prototype de cellule de Graetzel dans des conditions optimales. Nous avons ainsi pu mieux voir et comprendre le processus de fabrication, quelles étapes sont nécessaires et pourquoi.

1. Application du TiO_2 sur le verre conducteur

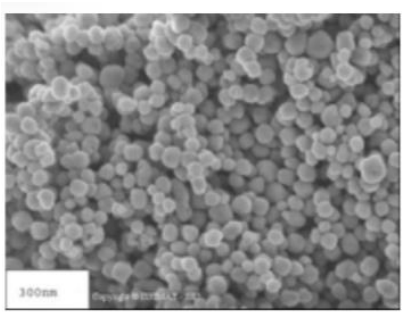
On réalise un dépôt de TiO_2 sur du verre FTO, par sérigraphie, grâce à des pochoirs d'une épaisseur de quelques micromètres. Le TiO_2 est sous forme de pâte composée de poudre de TiO_2 et d'acétonitrine, qui fait office de solvant. Une seule application donne une couche transparente, laissant passer la lumière. Afin de maximiser le rendement des cellules, on peut réaliser plusieurs dépôts afin d'obtenir une couche opaque (couche d'une épaisseur d'environ 4 microns). En effet, les rayons lumineux vont se réfléchir au sein de la structure du TiO_2 et exciter un grand nombre de fois le colorant, ce qui va permettre de gagner environ 2 mA en intensité électrique pour la cellule étudiée. Il est nécessaire, entre chaque couche, de faire sécher la plaque à 120°C afin d'évaporer le solvant et d'éventuelles traces d'eau.

On réalise ensuite une étape de frittage, ou étape de recuit dans un four en titane (M. Pellegrin nous a expliqué que c'est un métal qui ne perturbera pas la réaction). Cette étape est effectuée en respectant différents paliers de chauffe. On élimine d'abord doucement l'éthanol à 75° C. Il ne faut surtout pas atteindre les 78° C qui correspondent à la température d'ébullition de l'éthanol : l'ébullition détruirait la pâte de TiO_2. On continue ainsi pour tous les autres solvants, un à un, jusqu'à une température de 375°C. Cette étape de frittage dure approximativement 2 heures. Elle est nécessaire car elle met les nanoparticules de TiO_2 en contact, ce qui permettra au courant de passer. On cherche à coaliser les nanoparticules en anatase, espèce cristalline du TiO_2, qui maintient une certaine porosité. Des joints de grain vont se former entre les nanoparticules pendant le recuit. Ils permettront aux électrons provenant de l'excitation du colorant de se déplacer dans la couche de semi-conducteur. En revanche, il ne faut pas chauffer trop longtemps ni trop fort (ne pas dépasser les 450°C) car la surface de dioxyde de titane est très réactive. Si l'on chauffe trop longtemps, les particules se coalisent en rutile, l'ensemble du TiO_2 est alors cristallisé et n'est plus fonctionnel pour les cellules de Graetzel car les électrons ne peuvent plus s'y déplacer.

2. Application du colorant

La plaque de FTO est trempée dans le colorant 24 h dans un milieu non exposé à la lumière. On évite également tout contact de celle-ci avec des éléments métalliques (cela pourrait apporter des impuretés qui donneraient lieu à des réactions chimiques parasites). Pour le colorant, on utilise l'alcétonitrine comme solvant (H_3C-C≡N).

3. Fabrication de la contre électrode



Nanoparticules de TiO2

La contre électrode est composée de la seconde plaque FTO et de platine car le platine est un bon catalyseur. Le chercheur réalise un trou à la perceuse dans la contre électrode de manière à ensuite pouvoir introduire la solution de I^-/I_3^- après le montage de la cellule. Il applique ensuite le platine sous forme d'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6) sur la plaque de FTO toujours en préservant l'ensemble du métal. Il s'ensuit une étape de recuit à 375°C afin de fixer le platine.

4. Assemblage et ajout de l'électrolyte

On scelle les deux plaques préalablement préparées grâce à un polymère que l'on fait fondre. Lors de cette étape, la minutie nécessaire à la manipulation du polymère requiert une pince de précision en métal. Cela ne pose pas de problème tant que la pince n'entre pas en contact avec la zone où sont déposés les différents composants chimiques de la cellule, puisque le polymère lui-même n'interfère pas avec la réaction. On ajoute ensuite l'électrolyte par le trou dans la contre-électrode. Pour ce faire, on dépose une goutte de la solution de diiode sur le trou puis on place la cellule sous vide. En coupant le vide, le diiode pénètre dans la cellule grâce à l'appel d'air.

5. Finitions

On colmate le trou grâce à un polymère que l'on fait fondre et une lame de verre très fine. Pour créer les bornes de la cellule, on réalise une soudure avec un fer à souder équipé d'un canon à ultrasons, afin que le métal adhère à la plaque de verre. Attention, le métal ne doit pas toucher la plaque opposée à celle où il est déposé, sinon la cellule risque de court-circuiter. Ainsi pourra-t-on relier l'ensemble à un système électrique, chaque plaque de verre faisant office de borne.

M. Pellegrin nous a ensuite aidés à réaliser au mieux les mesures de puissance produite, et nous avons obtenu un rendement globalement stable de 7%. C'est 16 fois mieux que notre meilleure version de cellule, à savoir la version 2.2 fabriquée au lycée.

D. Influence de l'inclinaison sur la cellule de Graetzel

Nous avons vérifié que l'inclinaison de la cellule de Graetzel vis-à-vis de la source de lumière a peu d'influence sur la puissance électrique fournie par la cellule. En effet, si l'inclinaison de la cellule a peu d'importance, cela veut dire que celle-ci peut être facilement apposée à même les bâtiments contrairement aux cellules au silicium. Par exemple, nous pouvons voir ci-contre des vitrages verticaux d'un bâtiment de l'école polytechnique fédérale de Lausanne constitué uniquement de cellule de Graetzel, ce qui permet de le fournir partiellement en électricité.

Pour montrer que l'inclinaison n'influence pas la tension fournie par la cellule à colorant, nous avons étudié la tension produite par la cellule de Graetzel de laboratoire à différentes inclinaisons : elle n'a effectivement que peu changé en fonction de l'inclinaison : https://youtu.be/sEyEmE8fbsU (lien vers la vidéo expérimentale). Cela signifie que contrairement aux cellules au silicium, la cellule à colorant peut fonctionner sans perte de performance grâce aux rayonnements diffus !

IV. Pistes d'amélioration du rendement

Néanmoins, le rendement d'une cellule de Graetzel reste faible par rapport aux cellules au silicium du commerce qui peuvent atteindre plus de 20 % de rendement. En vue d'une commercialisation, de nombreuses études ont été menées pour trouver un moyen d'augmenter encore ce dernier et donc de rendre cette cellule à colorant compétitive et rentable. Améliorer le rendement signifie créer plus d'énergie électrique avec la même quantité d'énergie lumineuse reçue. Mais comment faire ?
Présentons deux pistes d'améliorations envisagées :

- Améliorer le colorant :

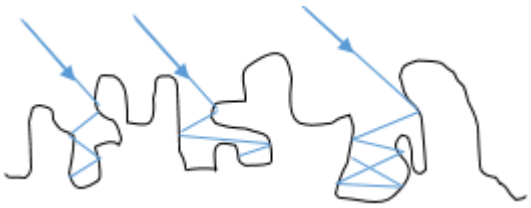
La stratégie permettant d'améliorer et de maximiser l'absorption de la lumière par le colorant de la cellule se décompose en trois étapes. La première est le « cocktail dye » : il s'agit d'un mélange de colorants, sur le principe de la synthèse soustractive de couleurs, permettant d'absorber la lumière sur une plus grande partie du spectre. La deuxième étape se pose sur le principe de « l'effet d'antenne » : on accroche sur notre colorant principal, comme par

exemple le colorant squaraine absorbant dans le rouge, deux « antennes », c'est-à-dire deux autres colorants. Ces nouveaux colorants sont les pérylènes, ils absorbent les rayons lumineux du vert et du rouge dans l'exemple du colorant squaraine, mais ces antennes peuvent aussi être des pérylènes qui absorbent les rayons lumineux bleu et vert si le colorant principal absorbe dans le rouge, comme les phthalocyanines. Les pérylènes ne génèrent pas directement de charge électrique mais transmettent l'énergie perçue au colorant principal qui, lui, est capable de produire un courant électrique. Enfin, la dernière étape de la stratégie d'optimisation de l'absorption de la lumière par le colorant de la cellule repose sur les colorants panchromatiques. Ces colorants sont des colorants dont le spectre couvre la totalité du spectre des radiations solaires, c'est-à-dire de 400 à 2500 nanomètres. Les colorants panchromatiques sont la suite logique de l'effet d'antenne. La molécule du colorant panchromatique est une molécule composée des différents colorants principaux et pérylènes.

Cela permet donc avec une même quantité de lumière de produire plus d'énergie. L'étude menée par des chercheurs de Stanford et de l'EPFL (école polytechnique fédérale de Lausanne) a montré que cette nouvelle technique permettrait d'améliorer de 25 % le rendement !

- **Procédé sol-gel**

Comme nous l'avons expliqué, pour améliorer le rendement il faut produire plus d'énergie électrique avec la même quantité d'énergie lumineuse. Or plus la cellule absorbe de photons, plus elle produit d'énergie électrique. Pour améliorer l'absorption de photons on peut élargir le spectre d'absorption (introduire de nouveaux colorants) mais l'on peut aussi augmenter la surface de captation des photons. C'est la couche de TiO_2 sur laquelle est appliqué le colorant qui détermine la surface d'absorption des photons. Pour améliorer le rendement il faudrait donc agrandir cette surface de TiO_2 tout en restant dans une même taille de cellule évidemment. Pour augmenter cette surface il faut chercher à déposer le TiO_2 sous forme « rugueuse », il faut chercher à avoir un dépôt fractal. Une forme rugueuse permet de créer plus de surface grâce à plus d'angles et de recoins sur lesquels pourront rebondir les rayons lumineux.



Photons incidents

Un dépôt fractal permet donc d'augmenter la réflexion des rayons lumineux et par conséquent l'interaction entre les photons et le colorant. Plus d'électrons seront éjectés, donc plus d'énergie électrique sera produite et ce qui donnera un meilleur rendement.

La question réside maintenant dans la technique à adopter pour transformer notre dépôt de TiO_2 en un dépôt rugueux. C'est là qu'intervient le procédé sol-gel (contraction de solidification-gélification). Ce procédé est utilisé pour synthétiser le TiO_2 (en phase liquide). Cette synthèse se fait en deux étapes, la première synthèse en "sol" puis dans un deuxième temps la transformation en "gel".

Un « sol » est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales (c'est-à-dire qui ne décantent pas). La synthèse d'un « sol » se fait à température

ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs moléculaires. Elle met en jeu une réaction d'hydrolyse d'un précurseur. Le précurseur du TiO_2 est le $Ti(OPr)_4$ ou TIP

Équation de la réaction d'hydrolyse du précurseur :

$Ti(OPr)_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 + 4(HO\text{-}Pr)$

Le « sol » est créé. Puis par une relation de condensation, on peut transformer ce sol en un gel. Un gel est défini comme un système ayant un comportement de solide dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau réticulé. On parle aussi de réseau tridimensionnel à viscosité infinie. On ajoute, de plus, de l'acide acétique, pour rendre la solution acide et ainsi avoir un TiO_2 chargé positivement pour qu'il puisse se lier au colorant, qui est lui négatif. L'ajout d'acide acétique rend la solution acide et donc capable de rassembler les particules et de former le gel.

Cette synthèse du dioxyde de titane par voie sol-gel nous permet d'obtenir de l'anatase avec une taille de particules nanométriques. Cette synthèse, de par la géométrie qu'elle confère au dioxyde de titane, rend le dépôt rugueux. Pour un meilleur rendement il est donc préférable d'utiliser la méthode de synthèse sol-gel.

Enfin, il existe plusieurs pertes qui expliquent la différence entre le rendement maximal théorique de 30 % et le rendement obtenu en laboratoire de 14 %. En plus d'une partie de la lumière qui n'est pas récoltée par la DSSC, plusieurs types de pertes sont possibles dans la cellule photovoltaïque. Nous pouvons tout d'abord rappeler qu'il peut exister des pertes par recombinaison : après l'envoi d'un électron d'une molécule de colorant vers le TiO_2, il se peut que cet électron retourne directement à cette même molécule. Une autre perte par recombinaison est possible : la recombinaison interfaciale. Après que le colorant a envoyé un électron au TiO_2, ce colorant est alors régénéré par l'électrolyte, passant de la forme I^- à I_3^-. Tandis que I^- est riche en électron, I_3^- est « pauvre » en électron et va chercher à s'en procurer par tous les moyens. Normalement, comme vu plus tôt, I_3^- récupère des électrons après que ceux-ci sont passés par la contre-électrode. Cependant, lors de la perte par recombinaison interfaciale, I_3^- récupère directement l'électron du TiO_2 avant qu'il ait pu créer du courant. Les électrons injectés dans le TiO_2 sont alors perdus.

En dehors des pertes par recombinaison, il existe aussi des pertes internes. En effet, les différentes réactions chimiques et physiques nécessitent de l'énergie. Cela engendre une légère perte énergétique sous forme thermique.

Il faut donc pour améliorer la DSSC faire en sorte que les processus de recombinaison soient très limités, tout comme les pertes d'énergies entre le colorant et l'électrolyte. Il faut aussi s'assurer que le couple colorant/semi-conducteur permette une conversion efficace de la lumière en séparation de charge.

V. Perspectives

Dans le futur, les cellules de Graetzel pourraient envahir notre quotidien. En effet, cette nouvelle technologie pourrait être employée dans le secteur du bâtiment. Le développement de cellules transparentes permettrait de les incruster dans des menuiseries (porte, fenêtre,

véranda, velux, verrière…). L'un des avantages fondamentaux de la cellule à colorant est qu'elle n'a pas besoin d'être perpendiculaire aux rayons lumineux pour fonctionner (contrairement aux cellules au silicium). Son utilisation à la verticale comme fenêtre ne nuirait donc pas à son fonctionnement. De plus, le fait qu'elle fonctionne même en faible luminosité rend son utilisation comme élément architectural très intéressante. Enfin, la possibilité de choisir la couleur et la taille des cellules, démultiplie les possibles architecturaux. Cette utilisation de la cellule à colorant au service de l'architecture ouvre la voie à une construction plus durable, plus autosuffisante et plus respectueuse de l'environnement, tout en ayant un aspect plus esthétique que les cellules solaires jusque-là.

Par exemple, en 2014, l'EPFL où fut professeur M. Graetzel, inaugura son nouveau palais des congrès. La façade Ouest imaginée par l'agence d'architecture Richter, Dahl Rocha & Associés est composée de 300 m² de cellules à colorant. Le vitrage photovoltaïque doublant une façade constitue la première intégration architecturale en extérieur des cellules de Graetzel.

Cellules de Graetzel sur la façade du palais des congrès de l'EPFL

D'autres initiatives toutes aussi prometteuses ont vu le jour ces dernières années, comme les cellules photovoltaïques du projet IMPRESSIVE, financé par l'UE, qui avait pour but de mettre au point des cellules photovoltaïques transparentes pouvant être intégrées à grande échelle, notamment en tant que fenêtres dans les bâtiments.

La compagnie ASCA, filiale du groupe Armor (Nantaise !), quant à elle, développe et conçoit à l'échelle industrielle en France et en Allemagne un film photovoltaïque transparent ou coloré. Ce film résiste à un niveau élevé de torsion, de déformation et de vibration sans aucun impact sur les performances ou la durabilité. Grâce à cette caractéristique, il peut s'adapter à des surfaces courbes ou ondulées. Il est aussi notamment résistant aux conditions climatiques extrêmes et peut fonctionner à des niveaux d'intensité lumineuse plus faible que les technologies solaires actuelles. Ce film, qui peut produire de l'électricité pendant 20 ans selon la compagnie, est une solution durable ayant un faible impact carbone et n'utilisant que très peu de matière première et aucun composant rare ou toxique.

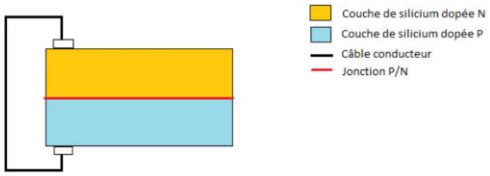
Conclusion

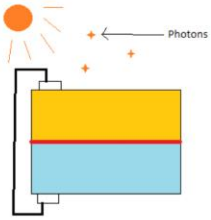
De notre point de vue, ce fut une expérience très intéressante. Nous avons pu étudier et expérimenter sur un sujet autour duquel de nombreux chercheurs travaillent actuellement. Le fait que ce soit tant d'actualité en termes de recherche de nouvelles sources d'énergie renouvelables était aussi très motivant.

Nous avons donc (presque) pu nous transformer en chercheurs le temps de ce projet, en expérimentant sur différentes possibilités de cellules, en cherchant à améliorer leur fonctionnement, en fabriquant un prototype au laboratoire CEISAM, et aussi en rendant compte de notre projet, dans ce dossier mais aussi lors d'une exposition au CDI de notre lycée pour faire découvrir nos travaux aux autres élèves. Ainsi, nous avons découvert de multiples facettes du métier de chercheur, en faisant de la science au-delà des livres de cours. Ceci nous a finalement permis d'affirmer notre orientation post-baccalauréat, en confirmant notre intérêt pour ce domaine.

Annexes :

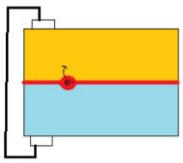
L'effet photovoltaïque





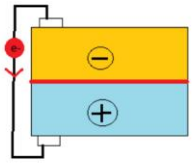
1- Effet des photons

La couche N est orientée vers le soleil. Au contact des photons, des électrons de la couche vont être arrachés.



2- Arrachement d'un électron de la couche P

La perte d'un électron va créer une lacune dans la couche N. Un électron de la couche P va donc sauter la bande P/N pour la combler.



3- Déplacement d'un électron

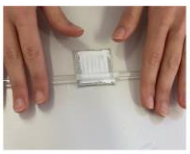
Une différence de potentiel importante se créé suite au saut de l'électron, créant des bornes + et -. L'électron libre décroché initialement va donc venir dans la couche P pour équilibrer les charges : un déplacement de charges s'opère, on obtient donc un courant électrique.

ANNEXE 1

Fabrication de notre cellule de Graetzel

On trouve le côté conducteur à l'aide d'un Voltmètre.

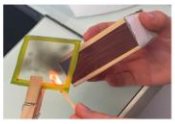
On réalise une pâte de TiO2 et d'acide acétique

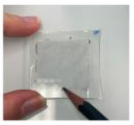


On applique finement le TiO2 sur le verre conducteur tout en protégeant les bords avec du scotch

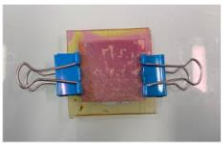
On fait cuire le TiO2 sur une plaque chauffante pour le fixer

On trempe la plaque de FTO dans un bain de colorant (ici du jus de framboise)





Nous fabriquons notre contre électrode, à droite avec du graphite, à gauche avec du noir de carbone.



On scelle les deux plaques grâce à des pinces, puis on introduit l'électrolyte à la pipette en la faisant couler sur le bord. On finalise en appliquant un joins sur les bords.

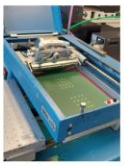
On obtient quelque Volts, pour une première cellule c'est très bien mais on peut mieux faire !

ANNEXE 2

Cellule de laboratoire

Application du TiO2 par sérigraphie

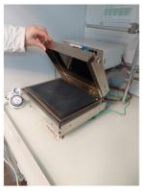
Sérigrapheuse, vue éloignée



Sérigrapheuse, vue de près

Pochoir permettant de fabriquer des cellules à la chaîne.

Frittage



Four en titane

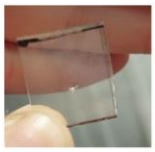
Application du colorant

Cellule tout juste sortie de son bain de colorant

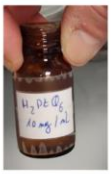
Ici tout est fait à la chaîne (colorants testés par les chercheurs).

Cellule de laboratoire, *suite*

Fabrication de la contre-électrode



Petit trou dans le FTO



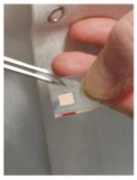
Flacon de dihexachloroplatine

Application du platine sur la contre électrode, on tient celle-ci avec une pince en plastique pour éviter toute trace de métal dans la contre électrode qui pourrait provoquer un court circuit.

Passage au four

Assemblage de la cellule

Polymère



Application du polymère sur l'électrode (avec précaution car la pince en métal ne doit pas toucher le TiO2)

Assemblage de l'électrode et de la contre-électrode

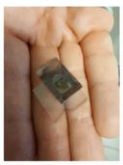
Fonte du polymère

Cellule de laboratoire, *suite*

Ajout de l'électrolyte

Dispositif de Büchner permettant de faire le vide

Finitions



On colmate le trou grâce à un autre polymère que l'on fait fondre et une lame de verre très fine

Fer à souder émettant des ultrasons afin de fixer sur le verre