

Cellule photovoltaïque de Graetzel :

Quels sont les facteurs majeurs influant sur le rendement ?

BOUGHNIM Nahed
TRIPOUL David
AUDIBERT Jonathan

Encadrant: PERSELLO Jacques

SOMMAIRE :

I) <u>Introduction</u>	3
II) <u>Principe de la cellule de Graetzel</u>	3
1) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique	
2) Principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel	
III) <u>Fabrication de notre cellule</u>	7
1) Dépôt du TiO ₂ sur l'anode	
2) Dépôt du colorant sur le TiO ₂	
3) Ajout de l'électrolyte	
IV) <u>Facteurs entrants en jeu dans le rendement de la cellule</u>	9
1) Importance et étude du dépôt de TiO ₂	
a) Importance de la couche de TiO ₂	
b) Théorie fractale	
c) Etude de la surface de TiO ₂	
2) Autres facteurs	
3) Evaluation de la cellule	
V) <u>Ouvertures</u>	13
1) Avantages et inconvénients de la cellule photovoltaïque de Graetzel : Comparaison avec une cellule photovoltaïque classique	
2) Applications possibles	
VI) <u>Conclusion</u>	14
VII) <u>Remerciements</u>	14
VIII) <u>Bibliographie/sources</u>	15

I) Introduction :

De nos jours, avec l'augmentation du prix des énergies fossiles, les crises géopolitiques au Moyen-Orient et les problèmes qu'occasionne l'énergie nucléaire sur l'environnement, il devient nécessaire de diversifier nos sources d'énergies en les rendant moins coûteuses et plus propres pour l'environnement. Une des possibilités prometteuse est de développer les énergies renouvelables et notamment celles reposant sur l'énergie solaire. En effet, le soleil fournit une énergie colossale : environ 400.000 zetaWatts en une seconde soit $145 \cdot 10^{24}$ Watts chaque année [1]. On estime la puissance reçue sur la terre à 1000 W/m^2 (à l'équateur en été par ciel dégagé). L'énergie fournie par le soleil et reçue par la Terre est plus de 11 000 fois supérieure à la demande énergétique de toute la population mondiale. Les cellules photovoltaïques reposent sur le principe de l'effet photoélectrique, qui est la capacité par un métal d'éjecter un électron après l'absorption d'un photon d'énergie suffisante. Il fut découvert en 1839 par les français Alexandre Edmond BECQUEREL et son fils Antoine BECQUEREL.

Les cellules aujourd'hui commercialisées sont dites de première et de deuxième génération : elles incluent les cellules en silicium dont le rendement peut aller jusqu'à 20 % (en laboratoire) à base de cadmium et de gallium. Les cellules de deuxième génération sont composées de films ultra-minces et offrent un rendement jusqu'à 25 %. Cependant, les méthodes de fabrication de ces cellules sont très coûteuses et peu respectueuses de l'environnement. Une nouvelle génération de cellules voit actuellement le jour, dont la fabrication est beaucoup moins coûteuse et plus propre pour l'environnement, elles incluent les cellules Grätzel de qui peuvent offrir un rendement jusqu'à 11 %. Et c'est en 1991 que la cellule de Graetzel fut découverte par Michael GRÄTZEL, un chimiste suisse et professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

Tout l'enjeu de ces cellules est d'augmenter leur rendement, en gardant les mêmes composants, afin de ne pas ajouter d'autres éléments, comme les terres rares, qui pourraient être nocifs pour l'environnement.

Durant ce rapport, nous allons dans un premier temps décrire le principe de fonctionnement de ces cellules et présenter les éléments la constituant, dans un deuxième temps nous présenterons la manière dont nous avons procédé pour fabriquer notre propre cellule de Graetzel, dans un troisième temps nous mettrons en évidence les facteurs entrant en jeu dans le rendement de la cellule et notamment l'importance du semi-conducteur, nous évaluerons aussi notre cellule, puis enfin nous discuterons des avantages et des inconvénients de cette cellule.

II) Principe de la cellule de Graetzel

Toutes les cellules photovoltaïques sont assimilables au modèle suivant :

□

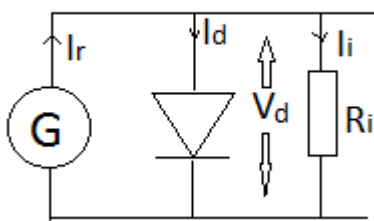


Figure 1 : modèle cellule photovoltaïque

Ce système comprend une diode, une résistance interne R_i et un générateur.

De nos jours, il existe trois principaux types de panneaux photovoltaïques classiques qui sont différenciés par le type de cellules qui les composent ; toutes les cellules sont produites à base de silicium mais c'est la méthode de fabrication qui les différencie. Nous avons les cellules monocristallines qui ont le meilleur rendement (entre 13 et 17%) et qui sont par conséquent les plus chères à la production, mais

aussi les plus efficaces. C'est à dire celles qui produisent le plus d'énergie par unité de surface. Elles sont utilisées dans l'aérospatial où le rendement est prioritaire par rapport au prix.

Ensuite il y a les cellules polycristallines, elles ont un rendement légèrement inférieur aux monocristallines (entre 11 et 15%) mais leur coût de production est lui aussi inférieur. Celles-ci sont utilisées pour les panneaux domestiques (toitures, jardins, etc)

Et enfin les cellules amorphes qui ont un rendement très inférieur aux deux autres types de cellule (entre 3 et 8%) mais dont le coût de fabrication est le moins élevé. C'est celle utilisée pour les calculatrices et les montres dites « solaires ».

Outre ces trois principaux types de cellules photovoltaïques, il existe les cellules « tandem », les cellules « multi-jonction », les cellules « CIGS », les cellules « organique » et les cellules « à colorant ».

Dans notre cas nous allons étudier les cellules à colorant et plus particulièrement la cellule de Graetzel.

1) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique (figure 2) :

Le rôle d'une cellule photovoltaïque est de produire de l'électricité grâce aux rayons du soleil (considéré comme un corps noir à 5800kelvin).

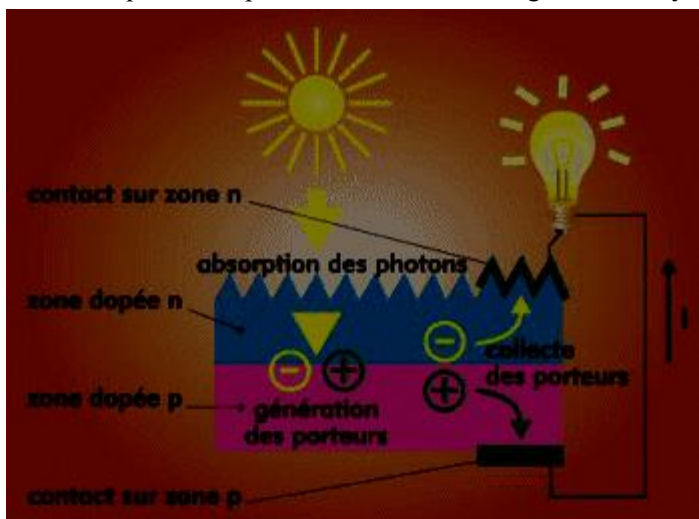


Figure 2 : principe cellule classique.

Nous considérons un matériau semi-conducteur exposé à la lumière (ou rayonnement solaire). Les semi-conducteurs ont une structure électronique caractérisée par l'existence d'une énergie de transition entre la bande de valence et la bande de conduction, appelé *gap*. Ce saut d'énergie de l'ordre de 0,5 à 2eV permet à ce matériau de capter les photons composant la lumière. Le photon est alors absorbé par la cellule si son énergie $h\nu$ est supérieure ou égale à l'énergie du *gap* (E_g). Cette énergie absorbée permet à un électron de la bande de valence de sauter vers la bande de conduction : une paire électron/trou, appelé excitation e^-/h^+ est ainsi formée au sein du conducteur.

Plus précisément le photon capté arrache un électron et crée un « trou », une paire « électron-trou » est aussi créée. Normalement l'électron retrouve un trou, et l'énergie apportée par le photon ($E=h\nu$) est dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du semi-conducteur, pour éviter la recombinaison, et ainsi créer une différence de potentiel qui sera à l'origine du courant circulant entre les deux faces. Une solution couramment utilisée, pour extraire séparément les électrons et les trous, est l'utilisation d'un champ électrique à l'aide d'une jonction P-N, entre deux couches dopées respectivement N et P.

Une jonction P-N est une zone où le passage d'un dopage P à un dopage N varie brusquement.

Pour créer une telle jonction, il faut mettre en contact la partie du matériau comportant un excès d'électrons (zone dopée N) avec celle comportant un déficit d'électrons (zone dopée P). Les électrons en excès dans N diffusent dans le matériau P, ainsi la zone dopée N devient chargée positivement et la zone dopée P négativement. Il se crée un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone dopée N et les trous vers la zone dopée P.

Voilà comment est faite une jonction P-N dans notre cas.

A savoir que les électrons ne circulent que de la zone P vers la zone N et inversement pour les trous.

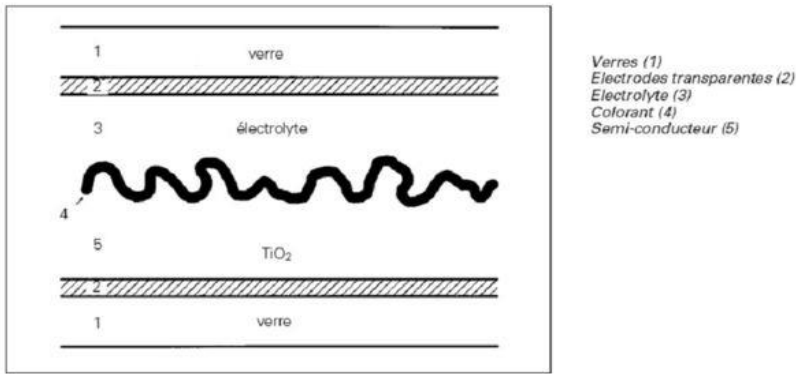
Une cellule photovoltaïque est l'équivalent d'un générateur de courant auquel on ajoute une diode. Pour faire une diode nous ajoutons juste des contacts métalliques sur les zones N et P.

Cependant ce procédé de fonctionnement mais aussi de fabrication est coûteux et très polluant car il met en oeuvre des énergies pas toujours saines pour l'environnement. Ces cellules possèdent un bon rendement mais le retour énergétique n'est pas bon (deux à trois ans pour produire l'énergie qui a été nécessaire à la fabrication). Ainsi nous allons nous orienter vers un modèle moins polluant et dont le retour énergétique est plus rapide ; la cellule photovoltaïque à colorant dite de Graetzel dans notre cas.

2) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de Graetzel :

A la différence des cellules classiques à jonction p-n, l'absorption du photon et le transport des charges sont dissociés dans la cellule à colorant. Une cellule de Graetzel est constituée d'une cathode et d'une anode, en verre conducteur, sur laquelle se trouve une couche de semi-conducteur, ici le dioxyde de titane TiO_2 , où est adsorbée à sa surface un sensibilisateur ou colorant, entre les deux plaques se trouve une solution aqueuse : l'électrolyte. (figure 3)

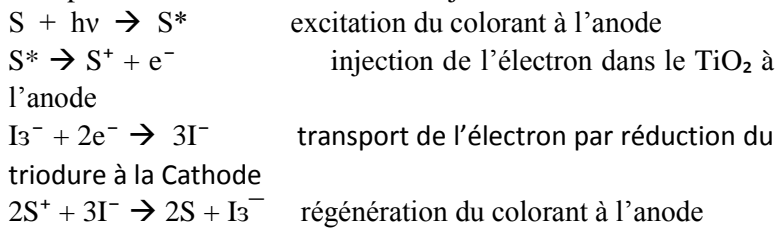
Figure 3 : schéma de la cellule :



Concrètement, le fonctionnement d'une cellule de Graetzel est un cycle régénératif (figure 4) :

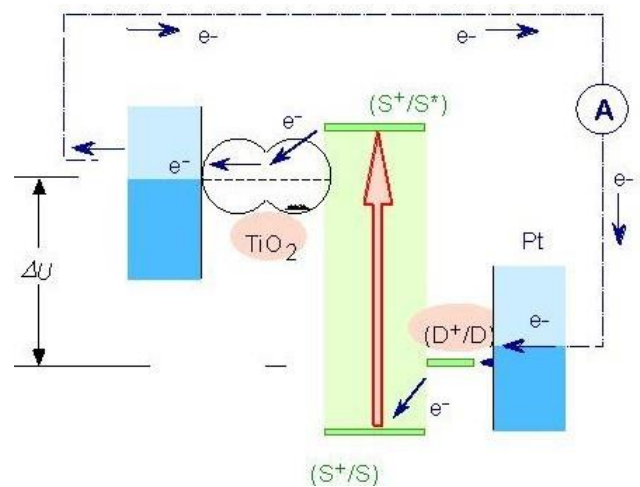
Un photon incident traverse le verre et la couche de semi-conducteur jusqu'au colorant où il sera absorbé. Le colorant perd un électron, et devient S⁺. Cet électron sera ensuite injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cette injection n'est possible que si l'énergie de l'électron produit par le colorant est élevée et correspond à celle de la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron injecté traverse alors la couche de semi-conducteur jusqu'à l'anode et passe dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode. A la cathode, cet électron qui a perdu de l'énergie durant son parcours se recombine au réducteur de l'électrolyte, l'ion triiodure, pour former l'ion iodure I⁻. Finalement, I⁻ réagira avec le colorant oxydé et lui fournira un électron, ce qui fait revenir le système à son état initial. Tout ceci forme une boucle, ce qui permet d'avoir un circuit électrique. C'est la position des énergies dans le système qui permet d'avoir une tension entre les électrodes.

Récapitulatif des réactions entrant en jeu dans la cellule :



Ce cycle est donc bien régénératif, puisque aucune substance n'a été consommée ou produite durant le processus. Mentionnons le fait que la vitesse des réactions et des recombinaisons sont très importantes dans ce cycle. En effet, pour que ce cycle se fasse dans ce sens, et pas dans un autre, la vitesse d'injection des électrons dans le semi-conducteur doit être très rapide. Ce transfert de charge doit être la plus rapide de toutes les réactions dans le cycle (elle est de l'ordre de la femtoseconde) pour ne pas que le colorant puisse se recombinaison avec l'électron et revenir à sa configuration initiale (de l'ordre de la microseconde) ou que l'électron émis réagisse avec l'électrolyte [2]. Nous observons que cette cellule a un fonctionnement similaire à la photosynthèse dans la mesure où le rôle du colorant est similaire à celui de la chlorophylle.

Figure 4 : fonctionnement de la cellule



3) Les différents composants constituant la cellule:

-verres conducteurs :

Ce sont des verres transparents sur lequel il a y une fine couche d'oxyde conducteur. Nous, nous utiliserons des verres traités au SnO₂ dopé à la fluorine. Ce verre doit avoir une grande transparence à la lumière et avoir une faible résistance électrique, pour que les électrons puissent circuler facilement. Cette résistance doit aussi être indépendante de la température jusqu'à 450-500°C, car le procédé de dépôt du semi-conducteur sur la plaque nécessite une grande température.

-l'électrolyte :

Nous utiliserons un électrolyte à base d'iode dont le couple redox est le I^-/I_3^- . Cet électrolyte offre les meilleures performances et nous connaissons sa concentration optimale. Cependant, d'autres électrolytes peuvent être utilisés comme le brome Br^-/Br_2 . L'électrolyte doit avoir une faible résistance et une faible viscosité pour que les ions puissent se mouvoir sans difficultés.

-le TiO_2 :

Le TiO_2 est un semi-conducteur et est l'élément le plus important dans notre cellule. Il est utilisé depuis des décennies dans l'industrie comme pigment blanc pour la peinture, les cosmétiques (écran total), le dentifrice... Il connut un engouement accru avec la découverte par Fujishima et Honda en 1970 de son caractère photo-électrique et par l'invention en 1991 par Gratzel de cellules photovoltaïques l'utilisant. Le TiO_2 se trouve dans trois formes cristallines principales : l'anatase, le rutile et le brookite. Cependant d'autres formes moins communes existent comme la columbite (utilisé pour les batteries au lithium), ou la cottunite (qui est un des matériaux polycristallins le plus dur). Dans notre cellule de Graetzel, la forme utilisée est celle anatase : c'est un arrangement tridimensionnelle d'octaèdres TiO_6 , qui a une bonne adsorption avec le colorant. Si elle est chauffée à $700^\circ C$ elle devient rutile. Sa densité est de 3.84 g/cm^3 et possède un gap de 3.2 eV , c'est la différence d'énergie des électrons entre la bande de valence et celle de conduction du TiO_2 . Il absorbe dans l'UV (figure 4), qui pénètre peu dans l'atmosphère, d'où la nécessité d'utiliser un colorant absorbant dans le visible pour le sensibiliser.

-le colorant :

Nous utiliserons un colorant à base de Ruthénium : le $RuL_2(NCS)_2$ (figure 5) qui est rouge. Le colorant doit posséder trois propriétés principales : il doit avoir un spectre d'absorption le plus large possible et absorber dans le visible, il doit pouvoir se lier fortement au TiO_2 et lui injecter facilement et très rapidement ses électrons, enfin il doit pouvoir subir des millions de cycles d'oxydoréduction sans se dégrader. Les complexes de Ruthénium et d'Osmium possèdent toutes ces propriétés (figure 6).

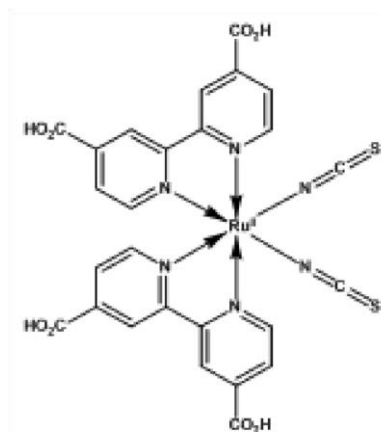


Figure 5 : RuL_2 ou N-3

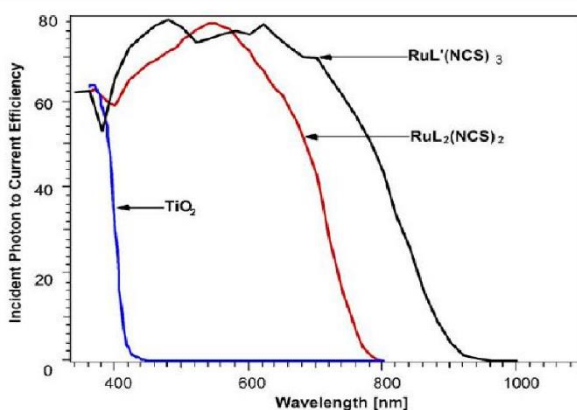


figure 6 : Spectre d'émission du TiO_2 et de deux complexes au Ru

III) Fabrication de notre cellule :

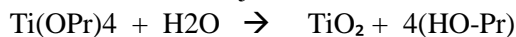
1) Dépôt du TiO₂ sur l'anode :

Dans un premier temps, nous avons déposé la couche de TiO₂ sur une face d'une des plaques en verre conducteur de dimension 9cm*18cm (plaque que nous avons nous même découpé).

Tout d'abord, nous devons fabriquer le TiO₂. Plusieurs méthodes de synthèse du TiO₂ existent, comme la voie solvothermale ou hydrothermale par exemple, cependant nous avons choisi celle du procédé sol-gel, pour des raisons que l'on mentionnera plus tard.

On appelle sol une suspension colloïdale de nanoparticules solides dans un fluide et un gel un réseau connecté de particules nanométriques de géométrie fractale c'est-à-dire un « squelette » solide tridimensionnelle inclus dans une phase liquide.

Cette méthode est basée sur la polymérisation de précurseur du TiO₂, l'isopropoxyde de titane Ti(OPr)₄ ou TIP , par des réactions d'hydrolyses et de condensations à des températures plus basses que les autres méthodes de synthèses du TiO₂ . L'hydrolyse du précurseur s'amorce dès l'ajout d'eau suivant la réaction suivante :



On ajoute, de plus, de l'acide acétique, pour rendre la solution acide et ainsi avoir un TiO₂ chargé positivement pour qu'il puisse se lier au colorant, qui est lui négatif. Les concentrations sont telles qu'on atteint un seuil de gélification et grâce au Ph acide, les particules vont s'agréger et former un réseau : on obtient un gel.

Pour faire notre solution, on mélange :

- 8.0 g d'éthanol,
- 1.0 g d'acide acétique,
- 1.22 g de Ti(OPr)₄,
- 0.155 g d'eau.

En veillant à mettre le TIP en dernier car il réagit très rapidement avec l'eau.

Puis, une fois la solution de TiO₂ préparée, nous procédons au dépôt du TiO₂ sur la plaque qui se fera par la méthode du roll-coating, qui consiste à faire rouler sur la plaque, sans faire glisser, un rouleau métallique rugueux imprégné de la solution. Ce rouleau est tel, par la taille de ses micro-cavités, qu'il permet une épaisseur de dépôt de quelques micromètres. Après ce dépôt, on obtient la forme anatase voulu du TiO₂ en chauffant la plaque à 120° puis à 450° pendant 15 minutes sous vide, pour ne pas oxyder le dépôt (figure 7).



Figure 7 : plaque après le dépôt

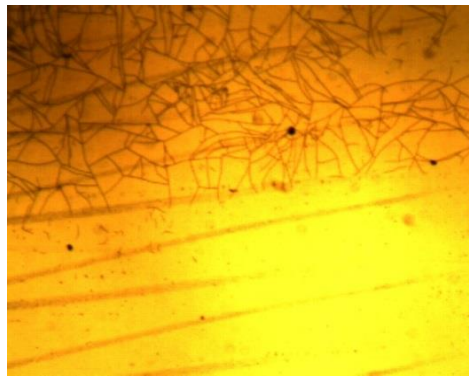


Figure 8 : observation du dépôt au microscope

Au microscope, on observe que notre dépôt n'est pas parfait (figure 8) : il y a des zones où le dépôt est bien fait et où on ne voit pas la couche de TiO₂ car très fine (zone inférieure de l'image) mais aussi des zones fracturées ou le dépôt est plus épais (partie supérieure de l'image).

2) dépôt du colorant sur le TiO₂ :

Nous préparons une solution de colorant avec 58 mg de colorant à base de ruthénium (RuL₃)⁴⁻ et 100 g d'eau, cette concentration est calculée en fonction de la surface de la plaque. Puis, nous trempions tout simplement la plaque dans la

solution, dans une bassine (figure 9), pendant quelques minutes. Le colorant étant négatif, il se liera au TiO_2 , qui lui est positif.

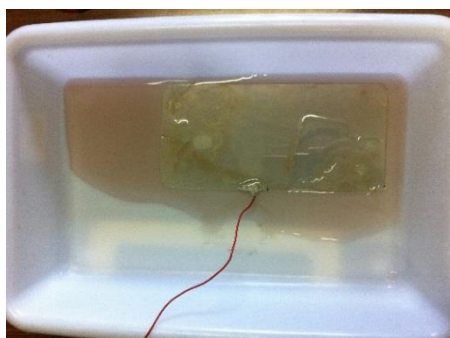


Figure 9 : adsorption du colorant



Figure 10: depot du joint.

Une fois le colorant adsorbé sur le TiO_2 , nous collons un fil électrique sur chaque plaque avec de la colle en argent, et mettons une couche d'époxy sur cette colle afin de l'isoler pour ne pas créer de pile (les deux plaques conductrices ne doivent pas se toucher). Puis, nous appliquons le joint en silicone entre et au bord des deux plaques de verre (figure 10).

3) Ajout de l'électrolyte :

Une fois les deux plaques collées entre elle, nous fabriquons l'électrolyte avec 8.0 g de iodure de potassium KI, 50 g d'eau, et deux petites billes de I_2 . D'après la littérature, c'est la concentration optimale. Avec un ohmmètre chimique, nous mesurons la résistance de la solution d'électrolyte soit $0.5 \text{ k}\Omega$ par cm d'épaisseur. Puis, nous injectons cette solution entre les plaques à l'aide de deux seringues : une pour injecter la solution, l'autre pour faire un appel d'air (figure 11 et 12). Nous estimons l'épaisseur de l'électrolyte entre les deux plaques à environ 2.5 mm soit une résistance de $5 \text{ m}\Omega$, qui est très petit et donc convenable pour notre cellule dans la mesure où l'électrolyte doit conduire facilement le courant et donc avoir une petite résistance interne.



Figure 11 et 12 : insertion de l'électrolyte entre les deux plaques.

On obtient la cellule finale :



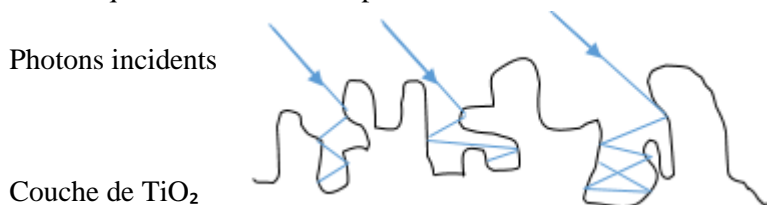
Figure 13 : cellule finale

IV) Facteurs entrant en jeu dans le rendement de la cellule

1) Importance et étude du dépôt de TiO_2 :

a) Importance du dépôt de TiO_2 :

Un bon rendement de la cellule reflète sa capacité à transformer le maximum d'énergie lumineuse reçue en énergie électrique. Ainsi plus la cellule absorbe de photons, plus elle pourra produire d'électrons. Une façon de parvenir à cela est de faire en sorte que la surface de TiO_2 soit la plus grande possible et que sa rugosité soit élevée, on cherche alors à avoir un dépôt fractal. En effet, plus cette surface est grande, et plus le nombre de photon réagissant avec le colorant, qui est adsorbé à la surface du TiO_2 , sera élevé. On pourra donc s'attendre à ce qu'un maximum d'électrons soit éjectés du colorant et donc que le rendement soit plus élevé.



Dans cette illustration, on voit comment les photons réagissent avec un dépôt rugueux : lorsqu'un rayon lumineux, contenant beaucoup de photons, arrive sur le dépôt, il subira un grand nombre de réflexions dans ses « micropores » et à chaque réflexion le colorant réagira avec les photons du rayon lumineux. Si le dépôt n'était pas rugueux il y aurait beaucoup moins de réflexions.

Nous avons donc cherché, lors de la fabrication de la cellule, à avoir une couche de TiO_2 ayant une surface la plus grande possible. C'est pour cela que nous avons utilisé le procédé sol-gel, qui permet la fabrication de particules nanométriques et un dépôt de grande rugosité.

b) Un peu de théorie sur les fractales :

Un objet fractale est un objet mathématique dont la structure est la même à toutes les échelles. Voici quelques exemples :

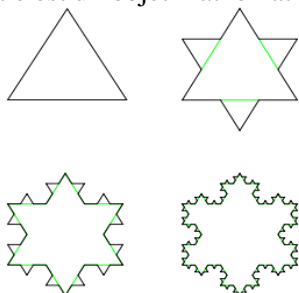


Figure 14 : Flocon de Koch

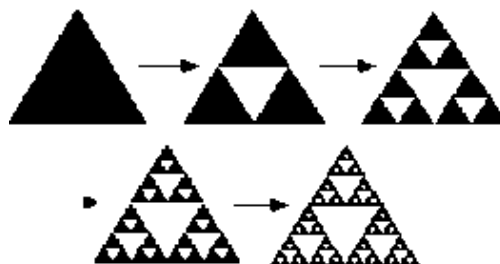


Figure 15 : Triangle de Sierpinski

Une fractale présente quelques caractéristiques :

- ses détails sont similaires à des échelles différentes,
- elle est auto-similaire à l'infini, c'est-à-dire que sa forme générale est semblable à une de ses parties quelques soit l'échelle,
- elle est trop irrégulier et complexe pour être décrit avec la géométrie classique,
- elle possède une dimension fractale qui n'est pas entière et qui la caractérise.

En mathématique, ces objets sont considérés comme des « monstres mathématique » car ils possèdent des propriétés très particulières : ils sont continus partout mais nulle part dérivables, ce sont des courbes remplissant tout l'espace, tout point est un point de ramification... C'est Mandelbrot qui a montré, en 1982 («The fractal geometry of Nature»), la réalité, et l'applicabilité de la géométrie fractale. Il existe dans la nature des objets considérés comme fractales, citons le chou romanesco (figure 16), une fougère (figure 17), les branches ou encore la côte Bretonne.

Cependant, les objets fractals naturels ne sont pas parfaitement auto-similaires à des échelles différentes, et leur structure peut varier suivant la zone de l'objet. De plus, cette auto-similarité n'est pas infinie mais seulement valable dans un domaine fini d'échelle, au-delà de laquelle on retrouve une structure homogène.



Figure 16 : chou de romanesco

figure 17 : fougère

c) Etude du dépôt de TiO_2 :

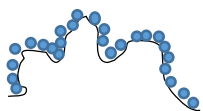
Cette partie est destinée à l'étude du dépôt de TiO_2 . Nous calculerons ainsi la dimension fractale de sa surface, sa surface spécifique ainsi que l'épaisseur du dépôt.

Cette étude n'a pas été faite sur la plaque en verre de notre cellule final, mais sur une petite plaque en verre conducteur de surface $25mm*25mm$. Le dépôt de TiO_2 a été réalisé avec une solution élaborée par procédé sol-gel et ayant la même concentration que celle utilisée pour notre cellule, mais la méthode de dépôt a été différente: nous avons tout simplement déposé la solution sur la plaque, à l'aide d'une pipette, la plaque étant trop petite pour pouvoir réaliser un roll-coating. Cependant, les calculs suivants sont aussi valables pour le dépôt réalisé par roll-coating, les caractéristiques de la surface fractale ne dépendant pas de la méthode de dépôt utilisée, mais plutôt de la méthode de fabrication des nanoparticules de TiO_2 , qui est la même ici (procédé sol-gel).

c-1) Calcul de la dimension fractale de la surface de la couche de TiO_2 :

Une fractale est caractérisée par une dimension fractale. En effet, prenons l'exemple de la côte bretonne : si on s'amuse à mesurer sa longueur, on peut montrer qu'elle varie en la mesurant sur des cartes d'échelles différentes. La notion de longueur n'a donc plus de sens pour les fractales et on préfère les décrire par un nombre non entier que l'on appelle dimension fractale.

On peut voir la dimension fractale d'une surface comme le « taux de remplissage d'espace », en effet si on divise l'espace en cellules d'aire a , le nombre $N(a)$ de cellules nécessaires pour recouvrir la surface se comporte comme :



$$N(a) = a^{-df} \rightarrow \ln(N(a)) = -df * \ln(a) \quad \text{d'où} \quad df = -\frac{\ln(N(a))}{\ln(a)} \quad \square$$

Nous allons appliquer cette méthode pour calculer la dimension fractale de la surface de TiO_2 . Expérimentalement, ceci consiste à déposer un composant ayant de forte affinité avec le TiO_2 pour qu'il puisse se lier à lui et ne former qu'une monocouche. On déterminera ensuite le nombre de ces particules liées au TiO_2 , et en connaissant leur surface on déterminera la dimension fractale de la surface du TiO_2 . Le composé idéal semble être la phtalocyanine de cuivre (PB15). D'après la littérature, ces particules ont un diamètre égale à $d = 0.94nm$.

Nous préparons une solution de PB15 contenant $n_i = 3.67 * 10^{-6}$ mol de PB15. Puis nous plongeons quelques minutes la petite plaque en verre recouverte de TiO_2 dans cette solution, les particules se lient alors au TiO_2 . Nous retirons la plaque et mesurons la nouvelle concentration de PB15 de la solution à l'aide d'un spectromètre et déterminons $n_f = 3.26 * 10^{-6}$ mol. On détermine alors le nombre de particules adsorbées par le TiO_2 , soit $2.46 * 10^{17}$ particules. D'où $df = 1.8$ cette dimension n'est donc pas entière notre dépôt est donc bien fractal.

c-2) Calcul de la surface spécifique de la couche TiO₂ :

Nous avons donc démontré précédemment que le dépôt de TiO₂ possède une surface qui est fractale, on doit donc s'attendre à ce que la surface développée par la couche de TiO₂ soit nettement plus grande que la surface de la plaque, on appelle cette surface, divisée par la masse de TiO₂ sur la plaque, la surface spécifique, Sp, en m²/g. Grâce au dépôt de PB15 nous pouvons la déterminer. En effet, on a :

Surface du dépôt de TiO₂ : $S_d = N(a) * a$ en m² ;

Surface développée par TiO₂ en m² par m² de plaque : $S_m = \frac{S_d}{S_{plaque}}$

Surface spécifique, en m²/g : $S_p = \frac{S_d}{m(TiO_2)} = N(a) * \frac{a}{m(TiO_2)}$

avec $N(a) = 2.46 * 10^{17}$; $a = 0.88$ nm² ; $m(TiO_2) = 0.001$ g ; et $S_{plaque} = 6.25$ cm²

on a donc : $S_d = 0.217$ m² ;

$S_m = 347.2$ m²/m² ;

$S_p = 201$ m²/g .

Comme nous nous attendions à avoir, la surface développée par le TiO₂ est grande par rapport à la surface de la plaque.

Comparaison avec la valeur théorique donnée par :

$$S_p = \frac{S(TiO_2)}{V(TiO_2) * \rho} = \frac{3000}{r * \rho} = 240 \text{ m}^2/\text{g}$$

C'est la surface spécifique que devrait normalement développer le TiO₂ si le dépôt est correctement fait.

avec $S(TiO_2)$ = surface d'une particule de TiO₂ ;

$V(TiO_2)$ = volume d'une particule de TiO₂ ;

$\rho = 3.84$ g/cm³ = densité du TiO₂ ;

$r = 3.25$ nm = rayon d'une particule de TiO₂ , nous avons mesuré cette valeur par spectrométrie de corrélation de photon, à partir de la solution de TiO₂ avant le dépôt sur la plaque.

On observe que la valeur expérimentale et théorique de Sp diffère. Nous pouvons expliquer cela par le fait que la totalité de la plaque de verre n'était pas correctement recouverte de TiO₂ et que ce calcul ne donne qu'une estimation de la surface spécifique car on néglige les distances inter-particulaires. Avec ces approximations, nous pouvons tout de même dire que ces valeurs coïncident.

c-3) Calcul de l'épaisseur du dépôt de TiO₂ :

Grâce à la détermination de la surface du dépôt de TiO₂, et de la quantité massique de TiO₂ déposée sur la plaque nous pouvons estimer l'épaisseur moyenne de la couche de TiO₂ :

$$e = \frac{V(TiO_2)}{S_d} = \frac{m(TiO_2)}{\rho * 10^6 * S_d}$$

Avec $V(TiO_2)$ = volume du dépôt de TiO₂ sur la plaque.

Dans le cas d'une couche fractale, cette épaisseur est estimée à 0.1 μm en prenant comme densité effective de la couche :

$\rho^{eff} = \rho(\xi / 2r)^{d_f - 3}$ où ξ est la longueur de persistance évaluée à 100 nm dans le cas de TiO₂.

On a bien une couche très fine nanométrique de TiO₂ sur la plaque.

2) Autres facteurs entrant en jeu dans le rendement de la cellule :

Les autres composants de la cellule interviennent aussi dans le rendement de la cellule, mais de façon plus négligeable.

Le but est d'avoir une résistance interne la plus petite possible et de faciliter la mobilité des charges dans la cellule. Ainsi, l'électrolyte doit avoir une épaisseur la plus petite possible, car sa résistance dépend de son épaisseur, il doit être bon conducteur de charge et posséder une petite viscosité. Comme nous l'avons vu, le couple I^-/I_3^- semble être le meilleur candidat. Le verre aussi doit avoir une petite résistance interne, ce qui est le cas pour le verre traité à l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ou ITO) ou le verre traité SnO_2 dopé à la fluorine, que nous avons utilisé. Le colorant lui peut jouer sur le rendement en possédant un grand spectre d'absorption et en absorbant dans le visible mais aussi dans le proche IR (et la cellule pourrait produire de l'électricité la nuit) comme c'est le cas pour le terpyridine ruthénium appelé black dye. On pourrait éventuellement associer plusieurs colorants, ayant des spectres d'absorptions différents, pour avoir une plus large gamme de longueur d'onde absorbé.

3) Evaluation de notre cellule :

Dans cette partie nous allons mesurer le rendement de notre cellule. Le rendement, η , met en évidence l'efficacité de la cellule à transformer l'énergie lumineuse reçue en énergie électrique. Il est défini comme le rapport de la puissance maximale de la cellule sur la puissance reçue du soleil. Nous devons donc déterminer la puissance de notre cellule, pour cela nous branchons une résistance variable R_L aux bornes de la cellule et nous mesurons l'intensité en fonction de la tension pour tracer la courbe tension-courant.

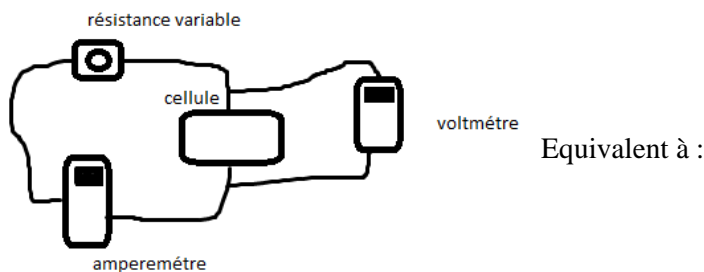


figure 18 : schéma du montage

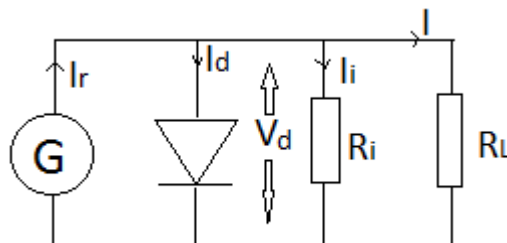


figure 19 : montage

Pour une résistance variable allant de quelques ohm à plusieurs centaines d'ohm, nous obtenons la courbe suivante :

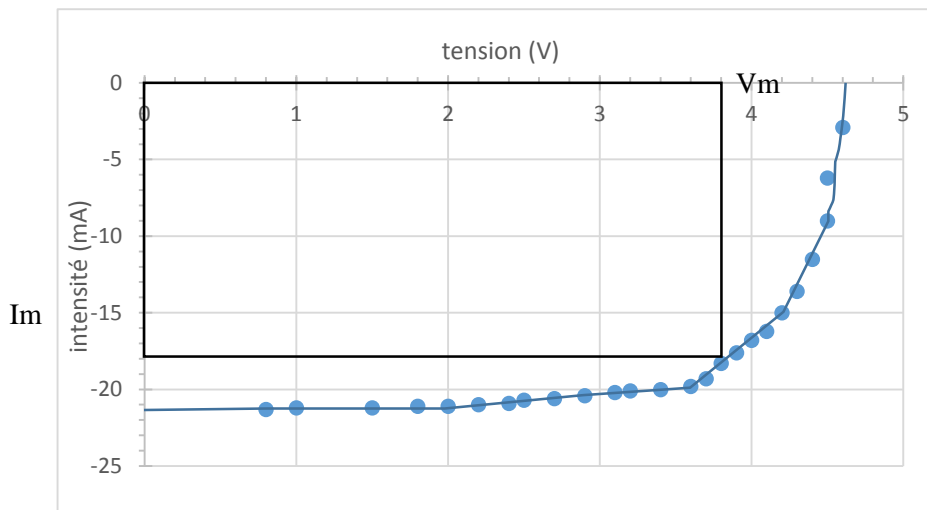


Figure 20 : courbe tension-courant.

Pour déterminer la puissance maximum de la cellule, nous traçons le carré entre le zéro et la courbe de manière à ce que ce carré ait l'aire maximum. Ses intersections avec l'axe des abscisses et des ordonnées donne le couple I_m et V_m tel que le produit I_m par V_m , qui correspond à la puissance, soit maximum. Cette méthode de détermination de la puissance maximum d'une cellule permet de normaliser ce calcul, ainsi tous les laboratoires qui mesurent le rendement d'une cellule procèdent de cette manière. Soit alors :

$P_m = 6.8 \text{ W/m}^2$ et comme nous avons fait l'expérience par temps nuageux on a $P_{\text{soleil}} = 170 \text{ W/m}^2$ d'après la littérature et $\eta = P_m/P_{\text{soleil}} = 0.04$, le rendement de notre cellule est donc d'environ 4 %.

V) Ouvertures

1) Avantages et inconvénients de la cellule photovoltaïque de Graetzel : Comparaison avec une cellule Photovoltaïque classique :

La cellule de Graetzel à colorant comporte des avantages comme des inconvénients :

-Le cout : Pour ce qui est du cout des matériaux, une cellule photovoltaïque de Graetzel est bien moins couteuse qu'une cellule photovoltaïque en Silicium (les composantes, les traitements d'ordre chimique, technologiques etc sont bien plus cher pour la cellule en silicium). De plus on peut également introduire ce qu'on appelle un «cout environnemental» : La phase fabrication et le recyclage d'une cellule photovoltaïque classique est très « énergivore », on parle pour celle-ci de dette énergétique de 3 ans, c'est-à-dire qu'il faut dépenser pour ces phases autant d'énergie équivalente à 3 ans de production d'électricité à partir de cette cellule. Pour la cellule de Graetzel la dette énergétique est de 2 à 4 mois.

-Rendement : Le rendement de la cellule à colorant peut atteindre jusqu'à 11% en laboratoire. Celui d'une cellule photovoltaïque au Silicium peut atteindre 25%. Le rendement de la cellule classique est donc plus élevé que celui de la cellule de Graetzel.

-Pollution : Il faut savoir que la phase de fabrication de la cellule photovoltaïque classique à base de Silicium est très polluante. En effet celle-ci utilise des composantes toxiques, de plus les rejets chimiques dus au traitement de la cellule lors des diverses étapes de fabrication sont loin d'être anodins et ont une réalité non négligeable vis-à-vis de la pollution qu'ils engendrent. Par rapport à celle-ci, la cellule de Graetzel est quant à elle très peu polluante (niveau rejets et procédé de fabrication), le procédé calqué sur la photosynthèse et presque tous les composants utilisés sont « propres » ce qui est un réel avantage environnemental en comparaison de la cellule « classique ». Il faut néanmoins noter que la cellule de Graetzel utilise une couche de TiO₂ sous forme nanométrique, or les nanoparticules sont suspectées d'avoir des effets négatifs sur l'environnement, et sur la santé quand elles sont inhalées ou qu'elles pénètrent le corps via la peau, l'eau ou l'alimentation. La question de pollution est donc une vraie question à se poser vis-à-vis de l'utilisation de ces nanoparticules.

-Caractéristiques : Les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque de Graetzel permettent des utilisations diverses et variées. En effet ces cellules peuvent être souples (si on utilise comme électrolyte un polymère conducteur sous forme de gel et à la place du verre du plastique malléable traité conducteur), de différentes couleurs, elles sont légères, transparentes. Tous ces avantages permettent de trouver des utilisations variées et audacieuses.

2) Applications possibles :

-**Dans le bâtiment et la production d'électricité** : La cellule de Graetzel contrairement aux autres cellules donne la possibilité d'intégrer celle-ci directement dans la construction d'un bâtiment grâce à ses caractéristiques en termes de multiples couleurs, de flexibilité (pour les cellules «souples» à base de polymères conducteurs), de formes, de transparence, qui fait que l'on peut la mettre sur les toits mais également sur les façades, les murs, les fenêtres, etc.



Figure 21 : Des panneaux photovoltaïques de Graetzel produits par l'entreprise Solarinox

-Dans les appareils mobiles : En effet grâce au faible poids et à la flexibilité d'une cellule de Graetzel "souple" il serait possible d'intégrer celle-ci pour les applications mobiles comme d'éventuels chargeurs portatifs pour téléphone mobile ou ordinateur portable , ou encore pour baladeur mp3 . Cette possibilité dans ce secteur serait prometteuse dans notre société ou ces appareils sont devenus communs.



Figure 22 : chargeur d'appareil mobile qui fonctionne grâce aux cellules de Graetzel intégrés dans les lunettes

-L'automobile : Ce secteur est moins aboutie que les secteurs précédent ; néanmoins, certains projets sont en œuvre vis à vis du secteur automobile. Le principe est de mettre des cellules photovoltaïques sur des pièces de carrosserie qui permettrait d'avoir une source d'électricité complémentaire à une batterie. Cela permettrait d'alimenter l'électronique embarquée d'une voiture. Cette possibilité à grande échelle est concrète bien que éloignée dans le future.

VI) Conclusion :

Durant, ce projet nous avons montré qu'il était possible d'augmenter le rendement d'une cellule de Gratzel sans pour autant changer ses composants. Nous avons mis en évidence l'importance de la surface fractale du dépôt de TiO_2 dans le rendement de la cellule. C'est de loin, le facteur qui influe le plus le rendement de la cellule. Ainsi un dépôt de TiO_2 mal fait et avec une petite surface spécifique risque de faire chuter significativement le rendement de la cellule.

Concernant, le rendement de notre cellule de 4 %, il est un peu faible mais sachant qu'en laboratoire le rendement maximum de ces cellules est de 11%, ce rendement semble être correct sachant notre manque d'expérience dans les manipulations. Donc on peut expliquer cela par le fait que notre dépôt n'était pas parfait comme on le voit sur nos images obtenues avec le microscope, et l'épaisseur de l'électrolyte qui était peut-être un peu grande.

Les cellules à colorant sont très prometteuses, car peu coûteuses avec un assez bon rendement (inférieur tout de même en silicium) et son bilan carbone est très favorable.

Ce fut un projet très intéressant par son sujet d'actualité, son aspect expérimental mais aussi théorique. Nous avons pu nous introduire dans la vie des laboratoires de recherche. Ce qui nous donne un avant-goût du travail de chercheur.

VII) Remerciements

Nous tenons à remercier principalement le professeur Mr PERSELLO Jacques, qui nous a encadrés durant tout ce semestre. Il a su nous orienté et nous donné les bons conseils. Nous remercions aussi l'université de Nice-Sophia-Antipolis, et plus particulièrement le département physique qui nous a permis d'acheter les matériaux nécessaires à la fabrication de notre projet. Nous remercions aussi les professeurs, élèves et autres membres du bâtiment Fizeau et du LPMC à la Faculté des sciences de Valrose, sur qui nous avons pu compter lorsque nous avons rencontré des problèmes.

VIII) Bibliographie/sources

SITES INTERNET :

- www.planetoscope.com/ [1]
- <http://www.ecologie-shop.com/conseils/fonctionnement-d-un-panneau-photovoltaïque-1/category>
- <http://www.hncsolar.fr/photovoltaïque-panneaux-solaires-écologie.html>
- <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2011-03-02-17h00-support.html>

LIVRES :

- « L'énergie du soleil » ; GAILLARD Maylis
- « Le photovoltaïque pour tous » ; FALK Antony, CHRISTIAN Dürshner, KARL-NEINZ Remers
- « L'énergie solaire après Fukushima : La nouvelle donne » ; BOISGIBAULT Louis
- « Installations solaire photovoltaïques » ; Editions parisiennes
- « Énergie solaire photovoltaïque » ; LABOURET Anne, VILLOZ Michel

DOCUMENTS ANNEXES :

- James GIRAULT, cellules Gratzel
- « Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ films », A.P Xagas, E.Androulaki, A. Hiskia, P.Falaras, Institute of physical chemistry
- « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires » soutenue par Abdellah BENYOUCEF le 28 août 2008, Université de Franche Comté [2]
- « Etude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques » thèse de Bruno Pattier, 2010.
- « Formation of smooth and rough TiO₂ thin films on fiberglass by sol-gel method » J. Medina, M. Sanchez-Cardenas, C. Frausto-Reyes.

