Tests en cellules solaires

Le choix du colorant à intégrer dans la cellule solaire n'est qu'un des nombreux paramètres influençant son efficacité. En effet, tous les matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif photovoltaïque vont avoir un impact sur le rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité. Il est donc primordial de définir en premier lieu les matériaux à utiliser pour une efficacité optimale de la part de la cellule.

Il nous faut utiliser des électrodes transparentes pour que la lumière du soleil puisse arriver jusqu'au sensibilisateur. Le semi-conducteur doit être assez poreux pour accueillir une grande quantité de molécules du colorant. Il doit également posséder un bon coefficient de diffusion pour que les électrons injectés dans sa bande de conduction puissent arriver jusqu'à l'électrode. Enfin, nous allons voir que le médiateur rédox doit respecter plusieurs critères. Pour ne citer qu'un exemple pour l'instant, il ne doit pas absorber la lumière du soleil au-delà du domaine de l'ultra-violet.

I. Choix des matériaux

A. Les électrodes

Les électrodes utilisées doivent être transparentes pour laisser passer la lumière à travers la cellule jusqu'au sensibilisateur, et elles doivent également être conductrices. Pour répondre à ces critères, les plus répandues sont en dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Ces électrodes sont privilégiées car elles possèdent de bonnes stabilités et durabilités du point de vue thermique, chimique et physique¹⁵². Ces électrodes sont peu chères et peu toxiques, ce qui les rend encore plus attractives.

L'électrode en oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO, 10 % de dioxyde d'étain) est aussi couramment employée. Ses propriétés conductrices sont plus performantes comparées à l'électrode en FTO mais elle reste sensible aux hautes températures ainsi qu'aux milieux basiques et acides^{152,153}. Elle est donc peu compatible avec la plupart des fonctions d'ancrages choisies pour les colorants.

¹⁵² Gordon, R. G., *MRS Bull.* **25**, 52 (2000)

¹⁵³ Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Nat. Photonics 4, 611 (2010)

Des nanomatériaux à base de carbone ont aussi été étudiés par l'emploi de nanotubes de carbones¹⁵⁴ ou de graphène¹⁵⁵ par exemple. Mais leurs résistances et transmittances restent inférieures aux critères souhaitées. Il en résulte de faibles performances des dispositifs photovoltaïques dues à des injections de charges plus difficile et donc une augmentation de la durée de vie des électrons favorisant les recombinaisons de charges¹⁵⁶.

La contre-électrode se voit dotée d'une fine couche de platine (5 μ g/cm²). Sans cette caractéristique, le substrat transparent conducteur serait peu efficace, dû à sa haute résistance de transfert de charge¹³. De plus, cet élément permet de catalyser la réduction de l'ion triiodure I₃⁻ en ion iodure Γ qui est à l'origine du retour à l'état fondamental du colorant oxydé. Son prix assez élevé et sa dégradation au cours du temps en contact avec la solution électrolyte tendent à devoir utiliser d'autres matériaux comme le graphite¹⁵⁷ ou le graphène¹⁵⁸. Mais leurs activités catalytiques pour procéder à la réduction de l'ion triiodure restent beaucoup moins performantes.

B. Le semi-conducteur

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus connu, le plus utilisé et qui donne les efficacités les plus élevées en cellules solaires. Ce dernier est stable, non toxique et peut également être intégré dans les dentifrices, les crèmes solaires ou encore dans les peintures comme pigment blanc. Le TiO₂ possède une légère déficience en oxygène (TiO_{2-x} avec x < 0.08)¹⁵⁹. Ces lacunes en oxygène sont la cause d'un dopage n du matériau qui est donc responsable de sa contribution semi-conductrice. Ce dernier est toujours associé à un colorant sensibilisateur car comme tout semi-conducteur, il possède un gap énergétique élevé, ce qui limite ses transitions de charges au domaine de l'ultra-violet¹⁶⁰.

¹³ Hauch, A. & Georg, A. *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)

¹⁵⁴ Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. & Rinzler, A. G. **305**, 1273 (2004)

¹⁵⁵ Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ruoff, R. S. & Pellegrini, V. Science 347, 1246501 (2015)

¹⁵⁶ Golobostanfard, M. R. & Abdizadeh, H. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120, 295 (2014)

¹⁵⁷ Huang, Z., Liu, X., Li, K., Li, D., Luo, Y., Li, H., Song, W., Chen L. & Meng Q. *Electrochem. Commun.* **9**, 596 (2007)

¹⁵⁸ Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C. & Aksay, I. A. ACS Nano 4, 6203 (2010)

¹⁵⁹ Cho, E., Han, S., Ahn, H. S., Lee, K. R., Kim, S. K. & Hwang, C. S. *Phys. Rev. B* 73, 193202 (2006)

¹⁶⁰ Boschloo, G. K., Goossens, A. & Schoonman, J. J. Electrochem. Soc. **144**, 1311 (1997)

L'anatase, le rutile et le brookite sont les trois formes cristallines les plus couramment rencontrés dans la nature pour le dioxyde de titane¹⁶¹. L'anatase dont la géométrie se rapproche de l'agencement octaédrique, est la structure la plus prisée pour la fabrication des DSSC. En effet, il s'agit de la forme la plus stable thermiquement (elle est convertie en rutile à partir de 700°C) et elle possède un niveau d'énergie élevé de sa bande de conduction de par son large gap énergétique (3,2 eV). Cette caractéristique résulte en une tension de courant élevée dont la valeur est calculée par la différence d'énergie entre la bande de conduction du TiO₂ et la HOMO du médiateur rédox.

L'utilisation du TiO₂ sous forme de nanoparticules donne les meilleurs rendements de conversion. Une augmentation de la taille des particules entraîne une diffusion plus efficace des électrons à travers le semi-conducteur pour arriver jusqu'à l'électrode¹⁶². Le diamètre peut ainsi varier entre 10 et 30 nm avec un degré de porosité d'environ 50 à 60 %. Ce pourcentage de porosité pourrait être augmenté par changement de pression au cours du processus de préparation pour pouvoir accueillir plus de molécules à la surface du TiO₂, mais un seuil critique existe aux alentours des 76 %¹⁶³. En effet, le transport des électrons de particules en particules devient plus difficile et beaucoup plus long, ce qui diminue la cinétique du transport des charges¹⁶⁴.

L'épaisseur du film du TiO₂ est typiquement de 10 μ m. Il peut être réduit pour améliorer les transferts de charges jusqu'au substrat conducteur et ainsi diminuer les recombinaisons de charges. Pour cela, des nanotubes de dioxyde de titane peuvent être employés offrant des efficacités quasi équivalentes¹⁶⁵ (4,5 % contre 4,7 % avec les nanoparticules avec le colorant *N719*).

L'oxyde de zinc (ZnO) peut aussi être employé en tant que semi-conducteur. Son gap énergétique et le niveau de sa bande de conduction sont similaires à ceux du TiO₂. Sa structure cristalline est facile à obtenir en synthèse et son procédé de déposition sur l'électrode transparente est plus simple de mise en œuvre¹⁶⁶.

¹⁶¹ Henderson, M. A. Surf. Sci. Rep. **66**, 185 (2011)

¹⁶² Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25174 (2006)

¹⁶³ Ofir, A., Dor, S., Grinis, L., Zaban, A., Dittrich, T. & Bisquert, J. J. Chem. Phys. **128**, 064703 (2008)

¹⁶⁴ Benkstein, K. D., Kopidakis, N., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. J. Phys. Chem. B **107**, 7759 (2003)

 ¹⁶⁵ Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P. & Walker, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13364 (2008)
 ¹⁶⁶ Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Wöhrle, D., Sugiura, T. & Minoura H. *Chem. Mater.* **11**, 2657 (1999)

Cependant, ce matériau possède une mauvaise stabilité dans les milieux acides et basiques. Il y a dissolution du ZnO avec l'utilisation de groupes acides carboxyliques comme fonctions d'ancrage choisies sur les colorants. Les ions Zn^{2+} créés vont donc former des complexes insolubles avec ces colorants, ce qui entraîne une précipitation dans les pores du film semi-conducteur¹⁶⁷.

L'oxyde d'étain peut également être employé (SnO₂). Il possède une bonne stabilité mais une bande de conduction un peu plus stable en énergie par rapport au TiO_2^{168} , le dispositif fonctionne donc avec une tension de courant plus faible.

C. Le médiateur rédox

Le médiateur rédox doit remplir plusieurs critères nécessaires pour assurer un fonctionnement efficace de la cellule solaire. Afin que la quasi-totalité du spectre solaire arrive jusqu'au sensibilisateur, la solution électrolyte nécessite de posséder une faible absorption de la lumière du soleil au-delà du domaine de l'ultra-violet. Pour permettre une tension de fonctionnement élevée, le potentiel du couple rédox doit se situer haut en énergie mais en même temps suffisamment bas pour garantir la réduction de l'état oxydé du colorant. Une solubilité élevée est requise dans le solvant dans le but d'augmenter le nombre des porteurs de charges. Un coefficient de diffusion élevé leur est primordial pour en assurer des transports efficaces dans la solution électrolyte. Et comme pour le colorant, il est exigé une grande stabilité de la part de chaque espèce du médiateur pour une durée de vie plus importante du dispositif photovoltaïque.

Le couple I_3^{-}/I^{-} en solution dans l'acétonitrile est le système qui offre les meilleures performances et qui est donc le plus utilisé pour la fabrication des cellules DSSC. Son succès est notamment dû à sa stabilité, son simple processus de préparation et à des transferts de charges qui sont efficaces. Le contre-ion de ce couple possède aussi une influence sur les performances des cellules¹⁶⁹. En effet, le retour à l'état fondamental du colorant oxydé est plus rapide en présence d'ions comme Li⁺ et Mg²⁺ que les ions *n*-tétrabutylammonium plus encombrants. Ceci est assimilé à une concentration locale des ions I beaucoup plus proches du semi-conducteur par effet d'adsorption des charges positives à sa surface, favorisant un positionnement du couple rédox à proximité du sensibilisateur.

¹⁶⁷ Keis, K., Linggren, J., Lindquist, S. E. & Hagfeldt, A. *Langmuir*, **16**, 4688 (2000)

¹⁶⁸ Ferrere, S., Zaban, A. & Gregg, B. A. J. Phys. Chem. B **101**, 4490 (1997)

¹⁶⁹ Pelet, S., Moser, J. E. & Grätzel, M. J. Phys. Chem. B 104, 1791 (2000)

La régénération plus rapide du colorant entraîne par conséquence une diminution des recombinaisons de charges entre l'électron injecté dans le TiO₂ et l'état oxydé du colorant. Cette diminution peut aussi être amplifiée en employant une solution électrolyte plus concentrée. Mais dans ce cas-là il y a un risque de recombinaison de charge entre cette fois-ci l'ion I_3^- et l'électron injecté dans le semi-conducteur. De plus, une concentration trop élevée créé un problème de corrosion de la fine couche de platine déposée sur la contre-électrode au cours du temps¹⁷⁰.

Une autre solution consiste à utiliser des couples différents du I_3/I^- avec un potentiel rédox plus haut en énergie afin d'améliorer la tension de fonctionnement. Cependant, différentes fonctionnalisations seront donc à prévoir sur les colorants déjà existants afin de réajuster les niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO pour garder des forces motrices efficaces durant les différents transferts de charges.

Des complexes de cobalt ont par exemple été utilisés. Il s'agit d'un système rédox à un électron formé par le couple Co^{3+}/Co^{2+} . Les ligands utilisés sont souvent comparables à ceux des colorants comme la 4'-(4-chlorophényl)-terpyridine)¹⁷¹, la bipyridine¹⁷² ou encore la 2,6bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridine)¹⁷³ (Figure 128). Ce dernier offre le complexe [Co(dbbip)₂] dont l'utilisation en cellule solaire a donné une efficacité de 7,9 % testé en combinaison d'un dérivé du colorant N3. Ces complexes de cobalt sont à l'origine de hautes tensions de fonctionnements dues à des potentiels plus élevés comparés au couple $I_3^{-/1}$, mais les photocourants mesurés sont plus faibles. En effet, les complexes de cobalt diffusent moins bien dans la solution électrolyte. La réduction du colorant oxydé est donc plus difficile, ce qui favorise certains phénomènes de recombinaisons de charges qui impactent négativement l'efficacité de la cellule.

¹⁷⁰Olsen, E., Hagen, G. & Eric Lindquist, S. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 63, 267 (2000)

¹⁷¹ Salvatori, P., Marotta, G., Cinti, A., Mosconi, E., Panigrahi, M., Giribabu, L., Nazeeruddin, M. K. & De Angelis, F. *Inorganica Chim. Acta* **406**, 106 (2013) ¹⁷² Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez-García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K.,

Grätzel, M. & De Angelis, F. J. Am. Chem. Soc. **134**, 19438 (2012) ¹⁷³ Nusbaumer, H., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E. & Grätzel, M. Chem. Eur. J. **9**, 3756 (2003)



Figure 128 : Exemples de structures de complexe de cobalt utilisés comme médiateurs rédox.

L'acétonitrile est le solvant le plus employé pour préparer la solution électrolyte, du fait de sa stabilité et de sa faible viscosité¹⁷⁴ permettant des diffusions de charges rapides. De plus, il n'absorbe pas la lumière du soleil dans le domaine de l'ultra-violet et celui du visible. Cependant, plusieurs inconvénients lui sont rattachés comme sa toxicité et puisqu'il s'agit d'un solvant organique, cela peut engendrer des problèmes de fuites et donc d'évaporation de par son faible point d'ébullition.

L'utilisation d'espèces stables comme les liquides ioniques permet de résoudre ces problèmes de volatilité grâce à leur faible pression de vapeur¹⁷⁵. Mais leur viscosité élevée entraîne une faiblesse dans la diffusion des espèces réduites et oxydées du médiateur à travers l'électrolyte, ce qui impacte négativement l'efficacité du dispositif photovoltaïque. Des états quasi-solides sous formes de gels sont aussi envisageables. En 2004, le 1,3:2,4-di-*O*-diméththylbenzylidène-D-sorbitol (DMDBS) a été employé en combinaison du 3-méthoxypropionitrile¹⁷⁶ (**Figure 129**). Un rendement de 6,1 % a été obtenu en testant le colorant *Z907 (versus* 10,2 % avec le couple I_3^-/Γ), la faible diffusion des charges à travers le gel est là encore le problème majeur.

¹⁷⁴ Aminabhavi, T. M. & Gopalakrishn, B. J. Chem. Eng. Data **40**, 856 (1995)

¹⁷⁵ Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Adv. Funct. Mater. **19**, 2187 (2009)

¹⁷⁶ Mohmeyer, N., Xans, P., Schmidt, H. W., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. J. Mater. Chem. **14**, 1905 (2004)



Figure 129 : Composition d'un état quasi-solide élaboré à partir du DMDBS et du méthoxypropionitrile.

Pour les tests en cellules solaires, nous avons voulu utiliser des conditions standards afin de comparer plus facilement nos résultats à ceux déjà décrits dans la littérature. De plus, nous voulons d'abord nous concentrer sur le choix du colorant. Nous avons donc employé des électrodes en dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Le dioxyde de titane a été choisi comme semi-conducteur pour accueillir les différents sensibilisateurs synthétisés. Le couple I_3^-/I^- dans le 3-méthoxypropionitrile a été utilisé comme solution électrolyte pour permettre la réduction du colorant oxydé.

II. Fabrication des cellules

Les cellules solaires DSSC peuvent être soumises à des tests d'efficacité à l'échelle d'un laboratoire. Un ou deux jours suffisent à mettre au point un prototype pour évaluer les performances de chaque matériau employé (électrodes, semi-conducteur, médiateur rédox et dans notre cas le colorant). Des kits de laboratoires ont même été mis en places par la société Solaronix dans un but éducatif avec le slogan : « make your own solar cell ».



Figure 130 : Fabrication de la cellule DSSC.

Les supports FTO (**Figure 130**, étape (1)) sont dans un premier temps plongés dans une solution de TiCl₄ (40 mmol.L⁻¹) à 70°C pendant 30 minutes, rincées puis séchées. Ce traitement permet de forger un meilleur contact entre l'électrode et le semi-conducteur qui viendra s'y déposer.

Différentes couches de dioxyde de titane vont être déposées sous formes de pâtes colloïdales par sérigraphie. Un premier dépôt compact de TiO_2 de 50 nm d'épaisseur recouvre le support FTO (étape 2). Il agit comme une couche protectrice empêchant le contact entre l'électrode et le médiateur rédox en solution électrolyte. Cela va réduire fortement les recombinaisons de charges lors du fonctionnement de la cellule solaire¹⁷⁷.

Une couche d'environ 10 micron (étape (3)) vient recouvrir le premier dépôt avec des tailles de particules d'environ 20 nm. Une large surface spécifique est obtenue et permet ainsi d'accueillir une grande quantité du sensibilisateur¹⁷⁸. Une épaisseur plus importante permettrait l'accueil d'une plus grande quantité du colorant. Dans ce cas le transport des électrons jusqu'à l'électrode serait plus difficile (favorisant les phénomènes de recombinaisons) car la diffusion des charges se limite aux alentours des 10 µm¹⁷⁹, valeur à préciser selon la taille des particules¹⁸⁰. Dans le sens contraire, une épaisseur plus fine de l'ordre de 1 micron serait à l'origine d'une diminution des recombinaisons de charges, le dépôt peut alors être effectué par spin-coating¹⁸¹ (dépôt à la tournette). Grâce à cette fine couche, des versions flexibles des dispositifs solaires sont alors envisageables.

Une dernière couche d'environ 3 μ m de dioxyde de titane est déposée dont la taille des particules avoisine les 400 nm (étape ④). Elle permet la diffusion de la lumière à travers toute la photoanode pour que les rayons lumineux arrivent sur chaque molécule du colorant.

Une calcination de cette électrode a ensuite lieu à une température de 450°C. La porosité du TiO₂ est ainsi générée, la connexion entre les nanoparticules est établie et les traces résiduelles de solvants et d'impuretés organiques sont éliminées¹⁸².

¹⁷⁷ Ito, S., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Péchy, P., Bach U., Schmidt-Mende, L., Zakeeruddin, S. M., Kay, A., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Chem, Commun.* **34**, 4351(2005)
¹⁷⁸ Ito, S. Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Péchy, P., Comte, P. Grätzel, M., Mizuno, T., Tanaka, A. &

¹⁷⁶ Ito, S. Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Péchy, P., Comte, P. Grätzel, M., Mizuno, T., Tanaka, A. & Koyanagi, T. *Int. J. Photoenergy* **2009**, 517609 (2009)

¹⁷⁹ Leng, W. H., Barnes, P. R. F., Juozapavicius, M., O'regan, B. C. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 967 (2010)

 ¹⁸⁰ Nakade, S., Saito, Y., Kitamura, T., Wada, Y. & Yanagida, S. J. Phys. Chem. B 107, 8607 (2003)
 ¹⁸¹ Pichot, F., Pitts, J. R. & Gregg, B. A. Langmuir 16, 5626 (2000)

¹⁸² Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Thin Solid Films* **516**, 4316 (2008)

Cette étape est suivie d'un second traitement au $TiCl_4$ dans le but de créer une augmentation du niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO_2 . Ceci pour améliorer l'efficacité de l'injection des charges depuis l'état oxydé du colorant vers le semi-conducteur¹⁸³.

Cet édifice est par la suite immergé dans une solution contenant le colorant (étape (5)) durant plusieurs heures pour obtenir une adsorption maximum à la surface du TiO₂. La photoanode est ensuite retirée de la solution, rincée et séchée.

Une fine couche de platine (5 μ g/cm²) est déposée à la surface de la contre-électrode (étape ⑦). Les meilleures performances et stabilités de la cellule solaire ont été obtenues avec des clusters de platine préparés par décomposition thermique de chlorure de platine (II) préalablement déposé sur le substrat conducteur¹⁸⁴. Plusieurs caractéristiques intéressantes ont déjà été décrites dans ce manuscrit (amélioration de la conductivité de la contre-électrode, catalyseur de la réduction des ions triiodure en ions iodures). Mais il faut aussi citer que cette couche va permettre de réfléchir les rayons lumineux qui auraient traversé la cellule sans exciter de molécules du colorant.

L'étanchéité du dispositif entre les deux électrodes est assurée à l'aide d'un joint espaceur (étape (6)). Ce dernier permettra également de pouvoir injecter une solution électrolyte au sein de la cellule solaire. Cette injection est possible avec une seringue par l'ouverture présente sur la contre-électrode ((8)). Par la suite, cet orifice est scellé par chauffage d'un petit joint rond possédant une fine épaisseur.

Des additifs peuvent être ajoutés à la solution électrolyte comme la 4-*tert*butylpyridine (TBP) où lorsqu'il est adsorbé à la surface du semi-conducteur, un déplacement négatif de la bande de conduction est observé¹⁸⁵. La tension de fonctionnement peut ainsi être améliorée, ce qui réduit les phénomènes de recombinaisons¹⁸⁶. La TBP supprime également la perte des ligands NCS sur les complexes à base de ruthénium, augmentant la stabilité de ces sensibilisateurs au cours des années¹⁸⁷.

¹⁸³ O'Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M. & Bakker, N. J. J. Phys. Chem. C 111, 14001 (2007)

¹⁸⁴ Papageorgiou, N., Maier, W. F., & Grätzel, M. J. Electrochem. Soc. 144, 876 (1997)

¹⁸⁵ Haque, S. A., Tachibana, Y., Willis, R. L., Moser, J. E., Grätzel, M., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 538 (2000)

¹⁸⁶ Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A., Grätzel, M. & Frank, A. J. J. Phys. Chem. B 101, 2576 (1997)

¹⁸⁷ Greijer, H., Lindgren, J. & Hagfeldt, A. J. Phys. Chem. B **105**, 6314 (2001)

Un co-adsorbant est généralement employé en plus du colorant. Il va occuper l'espace entre chaque molécule, ce qui supprime les phénomènes d'agrégations¹⁸⁸. Cependant, les photocourants mesurés sont un peu faibles mais sont compensés par une augmentation significative des recombinaisons de charges entre l'état oxydé du colorant et le médiateur rédox. Le co-adsorbant est préparé dans la même solution que le colorant lors de l'étape d'adsorption et une forte concentration est nécessaire du à sa faible affinité avec le TiO₂. L'acide chénodéoxycholique et l'acide bis-méthoxyphénylphosphonique sont les plus souvent rencontrés (**Figure 131**).



Figure 131 : Structures de l'acide chénodéoxycholique (CDCA) et de l'acide bisméthoxyphénylphosphonique (BMPP).

III. Mesures expérimentales

A. Reproduction de la lumière du soleil en laboratoire

Lors des tests des dispositifs solaires, il est nécessaire de reproduire les conditions naturelles d'exposition à la lumière du soleil. Cela dépend des conditions météorologiques, de l'orientation de la terre, de la position du soleil et de l'endroit où se trouvent les panneaux solaires à la surface de la terre. En laboratoire, les performances des cellules photovoltaïques vont donc être établies sous le standard AM1.5G. Il s'agit d'une norme d'illumination utilisée pour chaque test afin de comparer plus facilement les résultats à des valeurs déjà décrites dans la littérature¹⁸⁹.

¹⁸⁸ Neale, N. R., Kopidakis, N., Van De Lagemat, J., Grätzel, M. & Frank, A. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23183 (2005)

¹⁸⁹ Gueymard, C. A., Myers, D. & Emery, K. Sol. Energy **29**, 291 (2002)

AM est l'abréviation de « Air Mass », ce qui signifie masse d'air en français. Ce standard prend en compte la longueur du trajet des rayons du soleil à travers la couche atmosphérique. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$AM = 1/\cos(\varphi)$$

Où φ est l'angle d'élévation du soleil. Le standard d'illumination AM1.5 (avec φ = 48,2°) correspond donc à un spectre solaire mesuré à la surface de la terre après qu'il ait parcouru un chemin dans l'atmosphère d'une distance égale à 1,5 fois l'épaisseur atmosphérique (**Figure 132**). Ce standard correspond finalement à une irradiation lumineuse sur terre par un temps ensoleillé.



Figure 132 : Les illuminations AM.

Le standard AM1.5 permet de prendre en considération la lumière du soleil qui a été absorbée par les différents éléments présents dans l'atmosphère avant qu'elle n'arrive sur terre (**Figure 133**).





Une partie des rayons UV est filtrée par l'ozone tandis que le dioxygène, l'eau et le dioxyde de carbone sont responsables de bandes d'absorptions dans le domaine de l'infrarouge. Les lampes au xénon sont couramment utilisées pour reproduire une lumière blanche du fait des hautes intensités offertes. Les lampes à arcs d'halogénures métalliques reproduisent également assez bien la lumière du jour mais les arcs ont tendances à se briser après seulement quelques centaines d'heures d'utilisation. La plupart des simulateurs solaires ne fournissent pas un spectre AM1.5 idéal, une correction doit souvent être apportée ^{190,191}. La société Solaronix¹⁹² a mis sur la marché le dispositif Lumixo¹⁹³, une lampe qui reproduit très bien la lumière du soleil (**Figure 133**), pouvant fonctionner près de 20 000 heures sans discontinuité. Dans ce cas, un plasma est excité dans une ampoule scellée grâce à un système de radiofréquence. Dans chacun des cas, la puissance globale reçue par la cellule est finalement ramenée à 100 mW/cm² par normalisation.

¹⁹⁰ Seaman, C. H. Sol. Energy **29**, 291 (1982)

¹⁹¹ Sommeling, P. M., Rieffe, H. C., Van Rossmalen, J. A. M., Schönecker, A., Kroon, J. M., Wienke, J. A. & Hinsch, A. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **62**, 399 (2000)

¹⁹² Solaronix – Innovative Solutions for Solar Professionals. Disponible : https://www/solaronix.com/. (Accès : 26 juillet 2017)

¹⁹³ Solaronix – Equipment, Custom Units. Disponible : https://solaronix.com/equipement/smallunits/. (Accès : 26 juillet 2017)

B. Caractéristiques des performances des cellules solaires

L'efficacité des dispositifs photovoltaïques à convertir la lumière du soleil en électricité est évaluée en fonction de plusieurs caractéristiques⁹ :

La densité de courant **Jsc** (mA/cm²) qui correspond au photocourant généré par la cellule solaire en court-circuit, c'est-à-dire lorsque le potentiel est nul. Une valeur élevée est le résultat d'un colorant qui est apte à absorber les rayons lumineux sur une large gamme spectrale ainsi qu'à générer et transférer des charges.

Le potentiel en circuit ouvert **Voc** (V) dont la valeur est calculée par la différence de potentiel entre la bande de conduction du semi-conducteur et la HOMO du médiateur rédox. Cette valeur peut diminuer à cause des phénomènes de recombinaisons de charges entre l'électron injecté dans le TiO_2 et l'état oxydé du colorant.

Le facteur de forme **FF** qui désigne la qualité de la cellule dans son intégralité. En effet, la puissance qui est fournie par le dispositif peut être dissipée durant les transferts de charges par la résistance des contacts (résistances en séries ou en parallèles). Le facteur de forme doit idéalement arriver à une valeur maximum de 1, ce qui signifierait que le dispositif photovoltaïque ne possède aucune résistance. Ce terme est défini par le ratio suivant :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} . J_{sc}} = \frac{V_{max} . J_{max}}{V_{oc} . J_{sc}}$$

où Pmax (mW/cm²) est la puissance maximum qui peut être fournie par la cellule DSSC par unité de surface et est le résultat du produit entre Vmax et Jmax (**Figure 134**).

Sous irradiation lumineuse, le courant électrique de la cellule solaire est mesuré en fonction de la tension qui lui est appliquée. L'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité peut finalement être calculée par le rapport de puissances surfaciques suivant :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{reçue}} = \frac{Voc.Jsc.FF}{P_{reçue}}$$

⁹ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Chem. Rev. 110, 6595 (2010)





Figure 134 : Courbe intensité-potentiel pour un complexe.

C. Mesures photovoltaïques

Une première série de colorants a été testée comme sensibilisateurs au sein de cellules solaires afin de photogénérer les charges (**Figure 135**).



Figure 135 : Structures des colorants testés en cellules solaires lors des premiers essais.

Chaque complexe a été expérimenté seul puis en combinaison de différents coadsorbants, l'acide chénodéoxycholique (CDCA) dans un premier temps et l'acide bisméthoxyphénylphosphonique (BMPP) dans un second temps. Le *black dye* a été choisi comme référence dans le but de comparer nos résultats avec un colorant connu. Chaque test a été répété 3 fois afin de réaliser une moyenne sur les rendements de conversion évalués pour chaque colorant (**Figure 136**).



Figure 136 : Cellules solaires préparées en laboratoire.

Nous pouvons constater que les rendements obtenus sont faibles (**Tableau 11**). Il en va de même pour les cellules testées avec le *black dye* qui donnent les plus mauvais rendements. Normalement des performances devraient approcher les 6% au minimum, ce qui nous aurait permis de comparer facilement nos résultats. Il n'est donc pas envisageable d'affirmer à coût sûr que les colorants **C1** à **C4** offrent de meilleurs efficacités comparées au *black dye*. Aucune conclusion ne peut également être prononcée sur l'influence d'un co-adsorbant, ils ont tendance à faire diminuer légèrement le rendement contrairement à leurs utilités premières.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
C1	0,59	3,08	0,77	1,39
C1 CDCA	0,58	2,37	0,68	0,93
C1 BMPP	0,60	2,49	0,69	1,03
C2	0,60	3,91	0,71	1,67
C2 CDCA	0,60	3,60	0,75	1,62
C2 BMPP	0,60	3,05	0,74	1,35
C3	0,60	3,60	0,74	1,59
C3 CDCA	0,60	3,16	0,81	1,54
C3 BMPP	0,61	2,74	0,78	1,29
C4	0,59	3,08	0,77	1,39
C4 CDCA	0,58	2,37	0,68	0,93
C4 BMPP	0,60	2,49	0,69	1,03
Black dye	0,56	2,05	0,68	0,78
Black dye CDCA	0,56	1,94	0,69	0,75
Black dye BMPP	0,57	1,27	0,70	0,50

Tableau 11: Rendements de conversion obtenus pour les complexes C1 à C4.

Les facteurs de formes ainsi que les tensions de fonctionnement mesurés sont dans les normes par rapport à ce qui est habituellement rapporté dans la littérature, ce qui est plutôt satisfaisant. Nous pouvons apercevoir des Voc plus faibles pour le *black dye* dues à la présence d'une troisième fonction d'ancrage CO₂H. En effet, le niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO₂ est dépendant du pH. L'ajout d'un groupe acide carboxylique diminue le pH à l'anode, ce qui créé un déplacement positif de la bande de conduction du semi-conducteur et par conséquence une diminution du Voc¹⁹⁴.

¹⁹⁴ Wang, Z. S. & Zhou, G. J. Phys. Chem. C. 113, 15417 (2009)

Les photocourants mesurés sont responsables des faibles rendements obtenus, ils sont compris entre 1,27 et 3,91 mA.cm⁻² (**Figure 138**). Cela peut venir de faiblesses dans les injections des charges depuis l'état excité du complexe vers le TiO₂. En effet, due à l'agencement géométrique de ces nouveaux colorants, les molécules sont ancrées à la surface du TiO₂ via un seul point d'ancrage (**Figure 137**).





Et nous avions vu en modélisation moléculaire que l'orbitale LUMO était placée sur l'ensemble du motif terpyridine. 50% des électrons sont donc injectés dans la bande de conduction du TiO_2 via le seul groupe CO_2H adsorbé à sa surface. Le reste d'électrons serait donc dispersé dans la cellule via le second groupe CO_2H . Des recombinaisons de charges de ces électrons avec par exemple le couple rédox pourraient donc avoir lieu.

Des problèmes de sensibilisations pourraient aussi en être l'origine avec un nombre de molécules adsorbées sur le semi-conducteur insuffisant. Une étude de dye-loading serait intéressante à réaliser pour savoir quelle quantité de molécules est ancrée à la surface du semi-conducteur par unité de surface.

Le complexe **C2** offre une meilleure efficacité pour les dispositifs photovoltaïques. La présence d'une chaîne hexyle est à l'origine d'une diminution des phénomènes de recombinaisons de charges comme cela a déjà été admis auparavant³⁸.

³⁸ Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *Phys. Rev. B* 63, 205321 (2001)

Chapitre 5 : Tests en cellules solaires



Figure 138 : Courbes intensité-potentiel des complexes C1 à C4 et du *black dye*.

Ces faibles rendements rendent compte d'une optimisation à apporter sur la construction des cellules solaires. C'est ainsi que nous testerons à nouveau le colorant **C2** (choisi parce qu'il a offert les meilleurs performances) seul et en combinaison d'un co-adsorbant (le CDCA). Dans ce cas, nous opterons pour un kit de cellules tests mis sur le marché par la société Solaronix¹⁹⁵. Le kit contient des contre-électrodes et des photoanodes déjà préparées. Ces dernières sont dotées d'un film de TiO₂ d'une épaisseur de 10 μ m (*versus* 7 μ m pour la première série de test) pouvant donc accueillir plus de molécules.

Les colorants C7 à C10 seront bientôt testés en cellules solaires. Les résultats DFT ont montré que la substitution du ligand terpyridine par une chaîne hexyloxyméthyle en position 4'' favorisait une localisation des orbitales LUMO très proche de l'unique fonction d'ancrage. Cette fois-ci, la totalité de la LUMO sera localisée proche du semi-conducteur. On pourra donc s'attendre à ce que la quasi-totalité des électrons s'injectent dans le TiO₂ au lieu qu'une partie aille se perdre dans la cellule.

¹⁹⁵ Test Cell Kits – Solar cell Kits – Solaronix Onlne Shop. Disponible : https://shop.solaronix.com/solar-cell-kits/test-cell-kit.html. (Accès : 27 juillet 2017)

D. Partie expérimentale

Le dépôt du semi-conducteur par sérigraphie (TiO₂, Ti-nanoxide SP, Solaronix) sur le support FTO (20 x 20 mm, H: 2 mm) a été réalisé sur une surface de 0,36 cm². Les supports FTO sont dans un premier temps plongés dans une solution de TiCl₄ (40 mmol.L⁻¹) à 70°C pendant 30 minutes, rincées puis séchées. Un premier dépôt compact de TiO₂ de 50 nm d'épaisseur est déposé sur le support FTO. Une couche d'environ 10 micron de TiO₂ est ensuite déposée sur la première couche, avec des tailles de particules d'environ 20 nm. Une dernière couche d'environ 3 µm de dioxyde de titane est déposée avec des tailles de particules d'environ 400 nm. Une calcination de cette électrode a lieu à une température de 450°C. Un second traitement au TiCl₄ est ensuite réalisé. Cet édifice est par la suite immergé dans une solution contenant le colorant (1 mmol. L^{-1} dans l'éthanol) et le co-adsorbant (10 mmol. L^{-1}) durant plusieurs heures. L'étanchéité du dispositif entre les deux électrodes est assurée à l'aide d'un joint espaceur. La contre-électrode provient de la société Solaronix. 3 couches de Solaronix' Platisol T ont été déposées sur le support FTO. Cette contre-électrode est calcinée à 400°C pour générer la couche de platine. La solution électrolyte commerciale (Solaronix Iodolyte Z-150) a ensuite été injectée au sein de la cellule à l'aide d'une seringue. Elle est composée du couple I_3^{-}/I^{-} à une concentration de 150 mmol.L⁻¹ dans le 3méthoxypropionitrile. Les additifs présents dans cette solution sont l'iodure de 1,3diméthylimidazolium et des espèces thiocyanates. L'illumination des cellules solaires est effectuée par le simulateur Lumixo de classe A de chez Solaronix (100 mW/cm², AM1.5).