



# Etude et Réalisation d'une Cellule Solaire Photovoltaïque Sensibilisée par un Colorant

M. DEBBAB\*, Z. BOUZID, M. BELAOUÏ, A. CHIALI, N. GHELLAI, N.E. CHABANE-SARI

Unité de Recherche en Matériaux et Energies Renouvelables (URMER), Université de Tlemcen, ALGERIE

\* Auteur correspondant : mus.debbab@gmail.com

**Résumé**— Aujourd'hui, les cellules photovoltaïques en silicium dominent le marché avec plus de 90% des ventes. Ces cellules, appelées cellules solaires de première génération, sont faites d'un matériau inorganique et au-delà de l'amélioration des performances en termes de fiabilité et d'efficacité des dispositifs photovoltaïques, le défi majeur est de réduire de manière significative le coût de fabrication des cellules. Pour ce faire, remplacer le matériau inorganique (silicium) par d'autres organiques, faciles à mettre en œuvre, est une solution très prometteuse, bien que des obstacles technologiques restent à surmonter. Dans ce contexte, nous proposons dans notre travail la réalisation d'une cellule solaire sensibilisée par colorant ou DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). La cellule que nous avons réalisée représente une étape préliminaire pour améliorer le développement de ce type de cellules dans notre laboratoire.

**MOTS CLES** — Cellule solaire, DSSC, photovoltaïque, colorant, Grätzel

## I. INTRODUCTION

Une cellule solaire à colorant, DSSC ou cellule Grätzel, est un dispositif photo-électrochimique qui convertit la lumière du soleil en électricité avec un coût relativement faible. Elle est essentiellement composée d'un colorant (photogénération) et d'un semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [1].

Le schéma de fonctionnement d'une DSSC typique est illustré sur la figure 1. Il montre une couche de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> sur un verre TCO (oxyde transparent conducteur). Le colorant est greffé à la surface de ce film semi-conducteur en contact avec l'électrolyte et le tout est fermé par une contre électrode de Platine [2].

Notre travail est consacré aux différentes étapes de réalisation d'une DSSC. La première partie a pour but d'élaborer des lamelles de verre conducteur transparent par dépôt physique en phase vapeur des couches minces d'or (PVD). La seconde est consacrée à la préparation de la pâte de TiO<sub>2</sub>, le colorant et l'électrolyte, et la dernière partie a pour but de monter la cellule en se basant sur la structure : électrode/TiO<sub>2</sub>/colorant/électrolyte/contre électrode.

## II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE DSSC

En analysant la figure 1, nous pouvons expliquer le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant :

- Un photon incident est absorbé par la molécule de colorant et un électron de cette molécule qui se trouvait dans l'état S accède à l'état excité S\* (1).
- L'électron excité est injecté à la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> laissant les molécules du colorant dans un état oxydé S<sup>+</sup> (2).
- L'électron injecté traverse la structure nanocristalline poreuse du semi-conducteur jusqu'au substrat TCO.
- L'électron continue sa course à travers le circuit extérieur jusqu'à l'électrode opposée (électrode positive ou cathode), la régénération des électrons du colorants se produit grâce à un don de l'électrolyte redox (3) [3].
- A l'électrode opposée l'électron est transféré de I<sup>3-</sup> dans l'électrolyte au I<sup>-</sup> (4), et le cycle est fermé par la réduction du colorant oxydé par le I<sup>-</sup> dans l'électrolyte (5) [3].

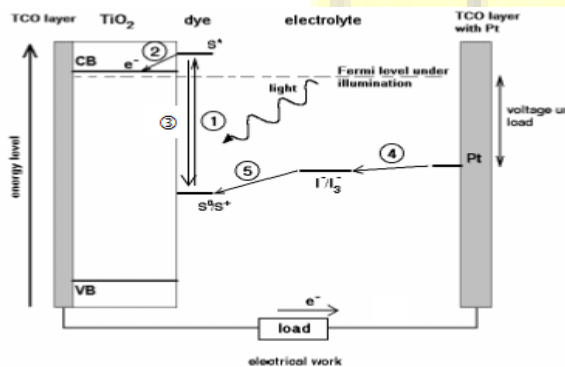
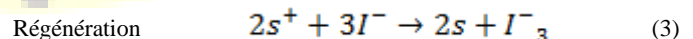
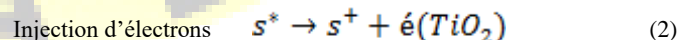
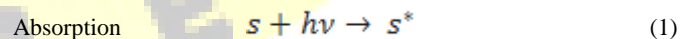
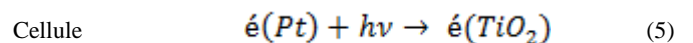
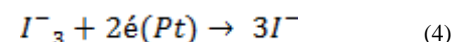


Fig. 1 Schéma général d'une DSSC

Anode :



Cathode :





### III. PROTOCOLE EXPERIMENTALE

#### A. Préparation de l'électrode

Nous utilisons des lamelles de verre classique non conducteur et transparent de dimension (40/20/2mm). Nous commençons par leur nettoyage tel que cette étape est très importante car elle permet d'éliminer toute trace de poussière et de graisse. Ces conditions sont indispensables pour avoir de bonnes adhérences et une uniformité des couches minces que nous allons déposer. Le protocole de nettoyage à suivre est le suivant [4] :

- bain dans l'acétone sous ultrason pendant 10 min.
- bain dans l'éthanol pendant 10 min.
- rinçage à l'eau des ionisée 10 min.
- séchage par le gaz d'azote.

Pour rendre ces lamelles conductrices nous effectuons un dépôt d'une couche mince d'or par pulvérisation cathodique. Cette technique repose sur un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau lorsque celui-ci est bombardé par un flux énergétique. Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte sous vide. Cette cible est fixée sur une électrode (la cathode) avec une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode), qui contient le porte-substrat, est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques centimètres (figure 2) [5].

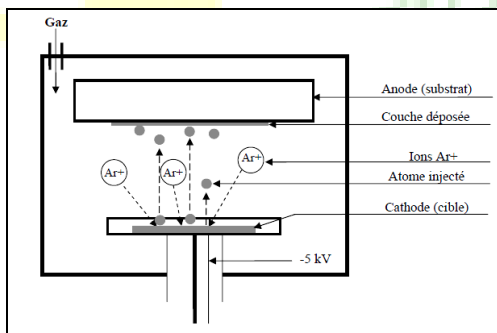


Fig. 2 Principe de la pulvérisation cathodique



Fig. 3 Photo de la machine du dépôt SCANCOUT SIX SEM SPUTTER COATER

La machine utilisée est illustrée sur la figure 3. Si la pression dans l'enceinte de cette machine est comprise entre 1 et  $10^2$  Pa, le champ électrique crée entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel qui devient conducteur, il contient alors des :

- Electrons qui sont attirés par l'anode.
- Ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si une pièce est placée devant la cible, nous observons que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible (dans notre cas l'or). Dans notre travail, nous effectuons deux dépôts suivants les réglages définis sur le tableau 1.

Numéro du dépôt	HT	T (min)
1 <sup>ère</sup> dépôt	7	3
2 <sup>ème</sup> dépôt	7	5

Tableau 1 : réglage de la machine

#### B. Préparation de la contre électrode

Afin de préparer la contre électrode, nous avons besoin de :

- Verre non conducteur (40/20/2mm).
- Colle.
- Feuille d'aluminium
- Une bougie

Les étapes suivies sont illustrées sur la figure 4.

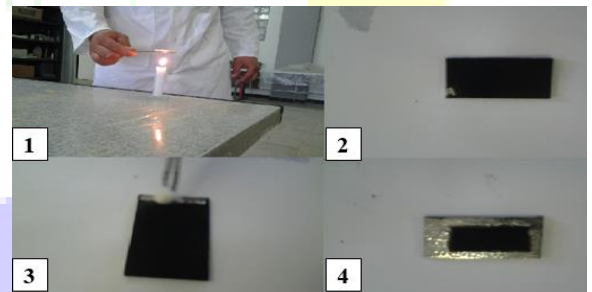


Fig. 4 Les étapes de la préparation du contre électrode

#### C. Préparation de la pâte de $TiO_2$

Le dioxyde de titane possède une bonne stabilité chimique, contrairement aux matériaux semi-conducteurs comme le Si, le GaAs, le InP, ou encore le CdS. Il présente en plus l'avantage d'être non toxique et non polluant pour l'environnement [6]. Pour la préparation de la pâte de  $TiO_2$ , nous avons utilisé : poudre blanche de  $TiO_2$ , de l'acide acétique ainsi que de l'eau distillée (figure 5).



Fig. 5 Produits utilisés pour préparer la pâte de TiO<sub>2</sub>

Afin de préparer la pâte de dioxyde de titane, nous commençons par prendre 2g de TiO<sub>2</sub> dans un bécher et on y ajoute de l'acide acétique goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange commence à prendre la forme d'une pâte. Ensuite, nous ajoutons 2 à 3 gouttes d'eau distillée et le mélange est agité avec une spatule afin d'obtenir une pâte homogène.

#### D. Préparation du colorant

Le colorant utilisé doit [2] :

- Absorber fortement le rayonnement solaire.
- Posséder un premier état excité d'énergie supérieure au bas de la bande de conduction de l'oxyde pour permettre l'injection.
- Avoir un potentiel redox suffisamment positif afin de favoriser une régénération rapide du colorant et éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde.
- Etre suffisamment stable dans ses états fondamentaux, excité et oxydé afin de pouvoir subir 108 cycles électrochimiques soit potentiellement 20 ans en conditions réelles.
- Etre doté des groupements permettant l'adsorption sur la surface de l'oxyde.
- Etre bon marché (pas cher).

Nous avons opté pour le jus de fraise comme colorant. Pour l'extraire, nous avons suivi les étapes illustrées sur la figure 6.

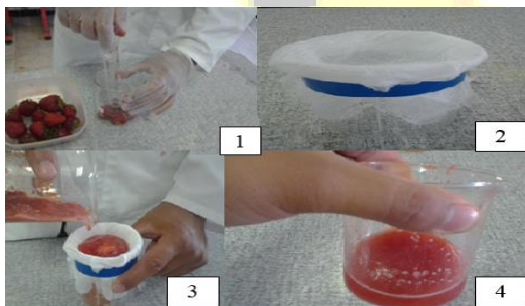


Fig. 6 Extraction du colorant

#### E. Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte que nous utilisons contient des ions redox I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>. Afin d'en préparer 100 ml, nous utilisons une concentration de 0,1 M de I<sub>2</sub> et 0,5 M de KI :

- Nous mettons 1,27 g de I<sub>2</sub> dans un bécher et 50 ml d'acétonitrile et nous activons l'agitation magnétique jusqu'à voir les cristaux de I<sub>2</sub> fondre complètement (solution I).
- Nous mettons 4.15 g de KI dans un bécher et nous y ajoutons 50 ml d'acétonitrile. Le mélange est mis sous agitation magnétique (solution II).
- Nous mélangeons les solutions I et II et laissons la solution obtenue se décanter : c'est l'électrolyte.

#### F. Montage de la cellule

Une fois que nous avons préparé tous les composants de notre cellule, nous passons au montage. Les étapes de ce dernier sont les suivantes :

- Nous prenons l'électrode et nous mettons du scotch sur les bords de la face conductrice (Figure 7).
- Nous appliquons la pâte de TiO<sub>2</sub> sur la même face conductrice de l'électrode (Figure 8).
- Nous mettons l'électrode sur une plaque chauffante à 450 °C pendant 30 min.
- Nous ajoutons 2 à 3 gouttes de colorant et nous laissons reposer à température ambiante pendant 10 min (Figure 9).
- Nous prenons la cathode et on ferme notre cellule (Figure 10). Nous injectons l'électrolyte par une seringue.



Fig. 7 Application de 3 bandes de ruban adhésif sur le substrat en verre conducteur



Fig. 8 Application de la pâte de TiO<sub>2</sub>



Fig. 9 Injection du colorant sur la couche de TiO<sub>2</sub>



Fig. 10 Cellule solaire à colorant

#### IV. RESULTATS ET DISCUSSION

##### A. Transmittance et conduction électrique de l'anode

La figure 11 (b) montre le verre obtenu après nettoyage. Les figures 11 (c) et 11 (d) montrent le verre après les deux dépôts cités dans le tableau 1 :

- 1<sup>er</sup> dépôt : la lamelle est recouverte d'une couche fine d'or et devient de couleur grise.
- 2<sup>ème</sup> dépôt : la couleur de la lamelle devient rouge brique.

Pour vérifier que la couche d'or déposée est bien conductrice d'électricité, nous avons effectué un test en utilisant un Metrix (figure 11 (a)).

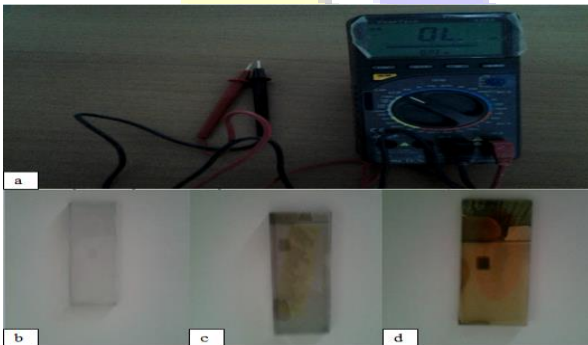


Fig. 11 (a) METRIX, (b) verre nettoyé, (c) 1<sup>er</sup> dépôt, (d) 2<sup>ème</sup> dépôt.

Après la conduction, la deuxième caractéristique des lamelles de verre que nous avons traité avec l'or est transmittance de la lumière. Afin de vérifier que les dépôts effectués sont bien transparents et laissent passer de la lumière, nous les caractérisons avec un spectrophotomètre. La

figure 12 montre la transmittance du substrat en fonction de la longueur d'onde. Nous voyons que le substrat transmet dans une grande partie du spectre visible (de 400 à 800 nm). Avec une valeur de coefficient de transmittance qui peut atteindre une valeur maximum de 0.48 autour de 600 nm. Nous concluons qu'afin de préparer une couche d'or transparente conductrice on doit régler les paramètres de la machine comme montré dans le tableau 1.

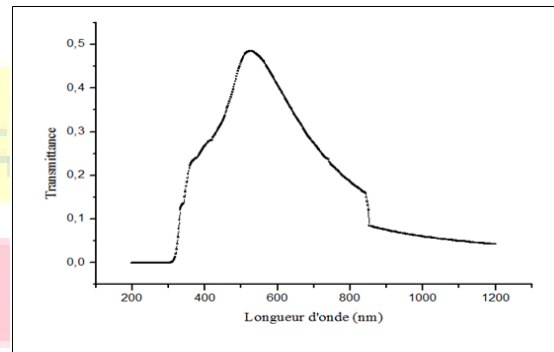


Fig. 12 Test de la transmittance

##### B. Absorbance du colorant

Comme nous l'avons déjà cité, le colorant utilisé est extrait des fraises. Nous avons préparé trois échantillons de différentes concentrations. Nous nous intéressons spécialement à l'absorption du colorant (figures 13, 14 et 15).

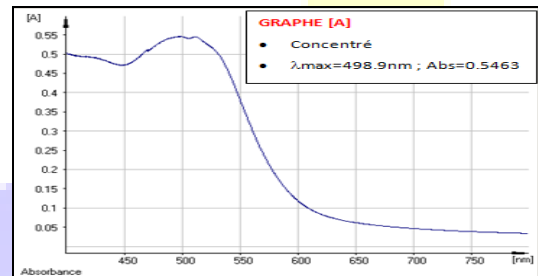


Fig. 13 Spectre d'absorbance du colorant concentré

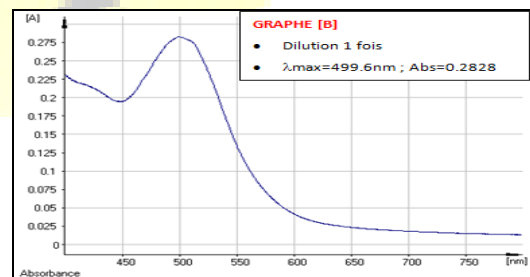


Fig. 14 Spectre d'absorbance du colorant dilué 1 fois

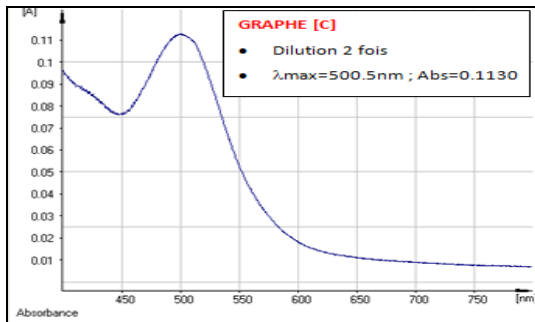


Fig. 15 Spectre d'absorbance du colorant dilué 2 fois

Il est à noter qu'avant son introduction dans le spectrophotomètre, le colorant a subi une centrifugation pour avoir une solution claire à analyser.

Sur les figures 13, 14 et 15 nous distinguons trois courbes différentes d'absorption en fonction de la concentration utilisée. En les analysant, nous voyons clairement un pic autour de 500 nm, mais l'absorbance change en fonction de la concentration utilisée. Pour la solution concentrée Abs = 0.54, dilué 1 fois Abs = 0.28, dilué 2 fois Abs = 0.11. Donc nous concluons que pour obtenir une bonne absorbance l'extrait de fraise ne doit subir aucune dilution.

### C. Test de la cellule montée

Après la réalisation de notre cellule, nous l'éclairons avec un simulateur solaire nous effectuons un test avec le voltmètre. Le résultat affiché indique une tension de 0.452 V (figure 16 (a)). Malheureusement, le fonctionnement de la cellule n'a pas duré trop longtemps et cela à cause de l'attaque chimique de la couche d'or (figure 16 (b)).



Fig. 13 (a) test de la cellule, (b) cellule dégradée

### V. CONCLUSIONS

Dans notre travail nous avons réalisé une cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC). Nous avons utilisé comme semi-conducteur le  $\text{TiO}_2$  qui a un rôle important dans le fonctionnement de la cellule en sa qualité de transporteur d'électrons. Nous utilisons aussi un colorant naturel à base d'extrait de fraise ayant une valeur d'absorbance de 0.546 V.

Après avoir mis en évidence les problèmes qui se posaient dans l'élaboration de l'électrode conductrice transparente, nous avons varié différents paramètres pour élaborer cette dernière en effectuant des dépôts de couches d'or minces sur un substrat de verre par la technique de pulvérisation cathodique. Après plusieurs essais, nous avons réussi à combiner entre les deux paramètres, la transparence et la conductivité, et nous avons déposé une couche d'or transparente conductrice sur le substrat de verre.

En effectuant le montage de notre cellule solaire, nous l'avons exposé à la lumière d'un simulateur solaire. La tension de sortie a atteint 0.456 V, mais nous avons néanmoins rencontré une autre difficulté concernant la couche d'or déposée qui n'est pas compatible avec l'électrolyte. Donc pour une meilleure performance il faut utiliser des substrats de verre avec des couches de TCO (oxyde transparent conducteur comme ITO, FTO...), ou des substrats de polymère conducteur à faible coût.

### REFERENCES

- [1] M. PAGLIARO, G. PALMISANO, R. CIRAMINNA, "Working principles of dye sensitized solar cells and future applications", *Photovoltaïque international journal*, Vol. 2, no. 1, pp 47-50, 2000.
- [2] M. Ahmad, I. Maxwell, D Ezra, A Francis, S Sarki, "Dye-Sensitized Solar Cells Using Natural Dyes Extracted from Roselle (*Hibiscus Sabdariffa*) Flowers and Pawpaw (*Carica Papaya*) Leaves as Sensitizers", *Journal of Energy and Natural Resources*, Vol. 5, no. 1, pp. 11-15, 2016.
- [3] G. E. Tulloch, "Light and energy dye- solar cells for the 21st century", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 164, no. 1-3, pp. 209-219, 2004.
- [4] A. KKERMAD, S. SAM, "Horseradish peroxidase-modified porous silicon for phenol monitoring", *Materials Science and Engineering*, vol 178, no 18, pp. 1159-1164, 2013.
- [5] V. DAVID, M. BEN KHALIFA, BESLAND, "Electrical and optical characteristics of indium tin oxide thin films deposited by cathodic sputtering for top emitting organic electroluminescent devices", *Materials Science and Engineering*, vol. 21, no 1, pp. 265-271, 2002.
- [6] G. J. Meyer, "Efficient light-to electrical energy conversion: nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films modified with inorganic sensitizers", *J. Chem. Edu.*, vol. 74, no 6, pp. 652-656, 1997