

Clément GIRAULT  
Emmanuel JAMES  
Aurélien MONFORT

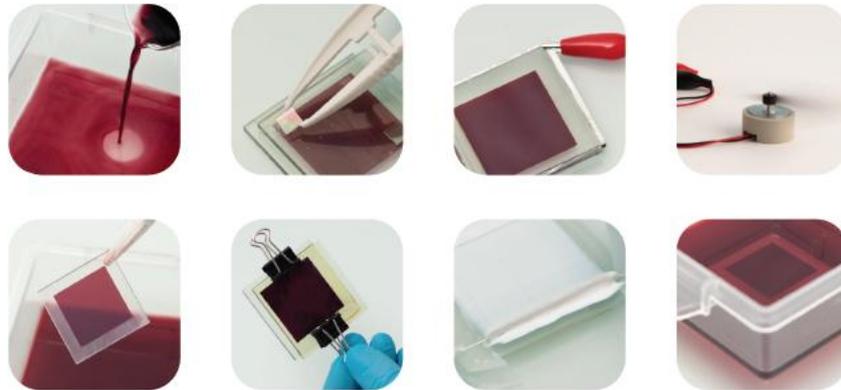
C04 - Energies Renouvelables

---

*Les cellules Grätzel :*  
*L'avenir de la filière photovoltaïque ?*

---

ENSTA ParisTech – Promotion 2011





# SOMMAIRE

Introduction..... p.4

## **1- Les cellules Grätzel ou le photovoltaïque inspiré de la photosynthèse**

*1.1 Retour sur le principe de fonctionnement du photovoltaïque conventionnel..... p.5*

*1.2 Les cellules Grätzel : une rupture avant tout théorique ..... p.6*

*1.3 Une combinaison inédite de matériaux organiques et inorganiques ..... p.8*

## **2- Quels sont les coûts d'une cellule Grätzel ?**

*2.1 Coût d'un module DSSC..... p.10*

*2.2 Le LEC ou Coût par kWh..... p.13*

*2.3 Comparaison avec le photovoltaïque classique ..... p.13*

## **3- Quelles sont les applications possibles des cellules Grätzel ?**

*3.1 Analyse des avantages et des inconvénients des cellules Grätzel..... p.16*

*3.2 Les différents domaines d'applications..... p.17*

*3.3 Quel modèle pour pénétrer le marché ?..... p.19*

Conclusion..... p.20

Bibliographie..... p.21

Sites internet.....p. 22

## Introduction

En 1839, le français Alexandre Edmond BECQUEREL découvre l'effet photovoltaïque. Dès le début, les recherches s'orientent vers l'emploi de semi-conducteur pour absorber les photons de la lumière et produire un courant électrique. Il faudra cependant attendre 1954 pour que la première cellule à base de Silicium soit réalisée aux laboratoires Bell grâce à trois chercheurs américains Daryl CHAPLIN, Calvin FULLER et Gerald PEARSON. Dès lors, tout s'accélère. Les premières applications militaires pour l'aérospatial voient le jour en 1960 avec des cellules photovoltaïques qui atteignent 14% de rendement. La commercialisation auprès du grand public suit très vite et, en 1982, le premier parc d'une puissance de 1MW est installé aux Etats-Unis. Il faudra attendre les années 80 pour que la recherche se tourne vers d'autres cellules non-basées sur une technologie de type Silicium. En 1990, les premières cellules organiques sont développées, notamment grâce à la découverte des polymères conducteurs par Alan HEEGER, Alan G. MACDAIRMID et Hideki SHIRAKAWA, prix Nobel de Chimie en 2000. Néanmoins, cette nouvelle technologie ne marque pas une véritable rupture théorique<sup>1</sup> ; celle-ci sera faite avec l'élaboration des cellules Grätzel en 1991.

La cellule Grätzel (ou *dye-sensitized solar cell*) porte le nom de son créateur, le chimiste suisse Michael GRÄTZEL, professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Lui et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques. Pour cette invention, Michael GRAËTZEL a déjà remporté de nombreux prix, notamment le *Millenium Technology Prize* en 2010 ou le prix Balzan en 2009. Cette nouvelle technologie s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant, ou *dye*, et un semi-conducteur, le dioxyde de titane. Le dioxyde de titane est déjà utilisé comme pigment et opacifiant dans toute sorte de substances, comme le dentifrice, les peintures ou les crèmes solaires par exemple. L'emploi de matières premières aussi communes constitue une véritable prouesse dans la filière photovoltaïque, liée depuis toujours à l'industrie polluante et énergivore du Silicium.

Tout au long de ce rapport, nous allons étudier les différences entre la technologie historique, le photovoltaïque à base de Silicium, et ces nouvelles cellules Grätzel. Dans la première partie, nous expliquerons en quoi cette technologie est nouvelle, inventive plutôt qu'évolutive. Puis, nous ferons une analyse économique de ces cellules, afin de déterminer si ce projet peut concurrencer les cellules photovoltaïques classiques. Enfin, nous parlerons des premières applications industrielles de ce procédé, qui pourrait, d'ici quelques années, révolutionner les façades de nos immeubles, nos voitures et permettre à chacun de disposer d'une source d'énergie à la fois durable, écologique, et économique.

---

<sup>1</sup> C.f. le paragraphe 1.1 Retour sur le principe de fonctionnement du photovoltaïque classique

# 1. Les cellules Grätzel ou le photovoltaïque inspiré de la photosynthèse

## 1.1 Retour sur le principe de fonctionnement du photovoltaïque conventionnel

La cellule photovoltaïque la plus répandue aujourd'hui est celle composée d'un matériau semi-conducteur, généralement du Silicium (Si). 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, appelée *gap*. Ce saut d'énergie de l'ordre de 0,5 à 2 eV 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 sur la bande de conduction : une paire électron/trou, appelée exciton  $e^-/h^+$  est ainsi formée au sein du semi-conducteur.

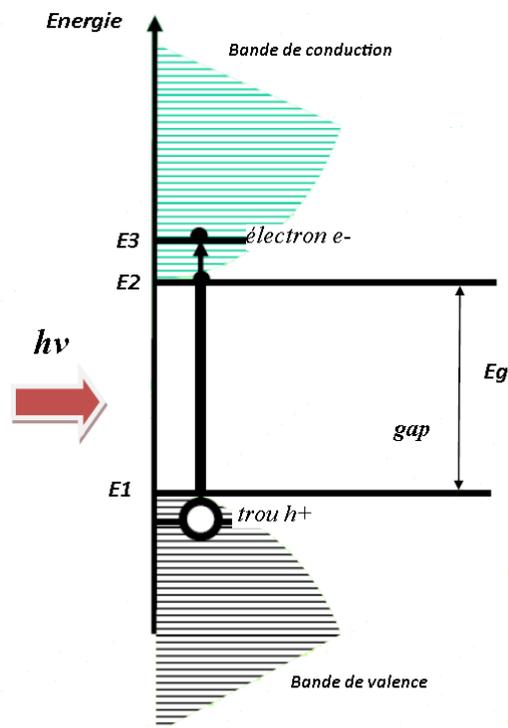


Figure 1 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur comme le Silicium

Les excitons créés ont un temps de relaxation très court. Afin de récupérer les charges aux électrodes de la cellule photovoltaïque, il faut donc empêcher la recombinaison de la paire électron/trou. Pour cela, les semi-conducteurs sont dopés. Le dopage est l'introduction d'un élément dans le réseau cristallin du Silicium modifiant le rapport numérique entre les électrons et les trous. Ainsi, un dopage de type N correspond à l'introduction d'atomes de Phosphore pourvus d'un électron de valence de plus que le Silicium. Ce dopage favorise la conduction électrique en introduisant un excès d'électrons. Au contraire, l'ajout d'atomes de Bore, dont la couche électronique de valence possède un électron de moins que celle du Silicium, permet un dopage de type P qui favorise, lui, la conduction électrique par l'introduction d'un excès de trous. La juxtaposition du Silicium dopé P et du Silicium dopé N crée une zone appelée la jonction PN. Localement, les électrons en excès du Silicium dopé N vont alors diffuser dans le Silicium dopé P, initialement en défaut d'électrons. Ainsi, une différence de potentiel apparaît au niveau de la jonction par création locale d'une zone chargée positivement et d'une zone chargée négativement. Le champ électrique résultant de

cette différence de potentiel permet la séparation de la paire  $e^-/h^+$  à l'instant où elle est formée à la jonction PN lors de l'absorption d'un photon.

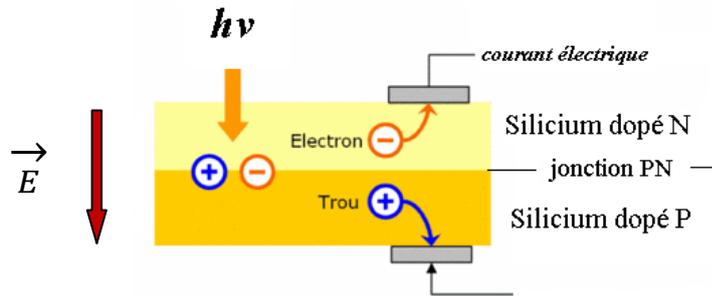


Figure 2 : Séparation de la paire  $e^-/h^+$  à la jonction PN et création d'un courant électrique

Il est important de noter que tout se passe dans le Silicium qui absorbe les photons, sépare les paires créées  $e^-/h^+$  et assure le transport des charges vers les électrodes. Toutes les cellules photovoltaïques ont été jusqu'à présent pensées sur ce principe. Les cellules multi-jonctions, par exemple, élargissent le spectre d'absorption de la lumière visible grâce à différentes énergies de *gap*, mais ont un fonctionnement similaire. Même le développement des cellules organiques a été basé sur le principe expliqué ci-dessus<sup>2</sup> : la création d'un système  $\pi$ -conjugué complexe permet une séparation entre les orbitales les plus hautes occupées et les plus basses vacantes semblable au *gap* d'un semi-conducteur. Les cellules Grätzel rompent totalement avec ce mécanisme.

### 1.2 Les cellules Grätzel : une rupture avant tout théorique

Contrairement au photovoltaïque conventionnel, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans les cellules Grätzel, dont le fonctionnement s'inspire de la photosynthèse. La lumière est absorbée par un pigment photosensible, appelé *dye*, déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane  $TiO_2$ . Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure ( $I^- / I_3^-$ ), assurant la conduction jusqu'aux électrodes.

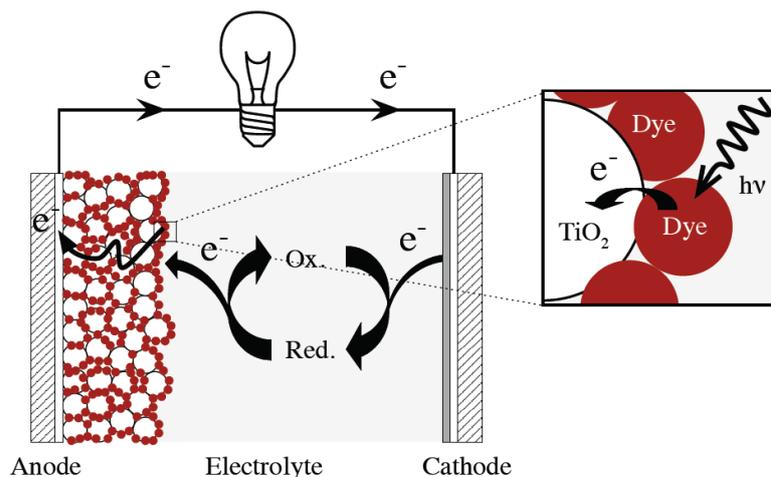


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel

<sup>2</sup> On pourra se référer aux travaux d'Alan HEEGER, de G. MacDAIRMID et de Hideki SHIRAKAWA, prix Nobel de Chimie en 2000 pour leur découverte des polymères conducteurs [15]. Par exemple, l'article [13] traite du meilleur rendement atteint avec une cellule organique, 6.1%.

Le colorant *dye*, adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$ , absorbe les photons d'énergie  $h\nu$  qui le font passer d'un état électronique  $S$  à un état excité  $S^*$ . La relaxation se fait par transfert de l'électron excité à la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de  $\text{TiO}_2$  jusqu'à une électrode, l'anode, et circulent dans un circuit électrique externe. Le colorant a donc perdu un électron et se trouve dans un état  $S^+$  : il peut capter un électron et constitue donc un oxydant. Il réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. Ce médiateur oxydé, l'ion triiodure, est finalement réduit à une électrode, la cathode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'au nouveau photon<sup>3</sup>.

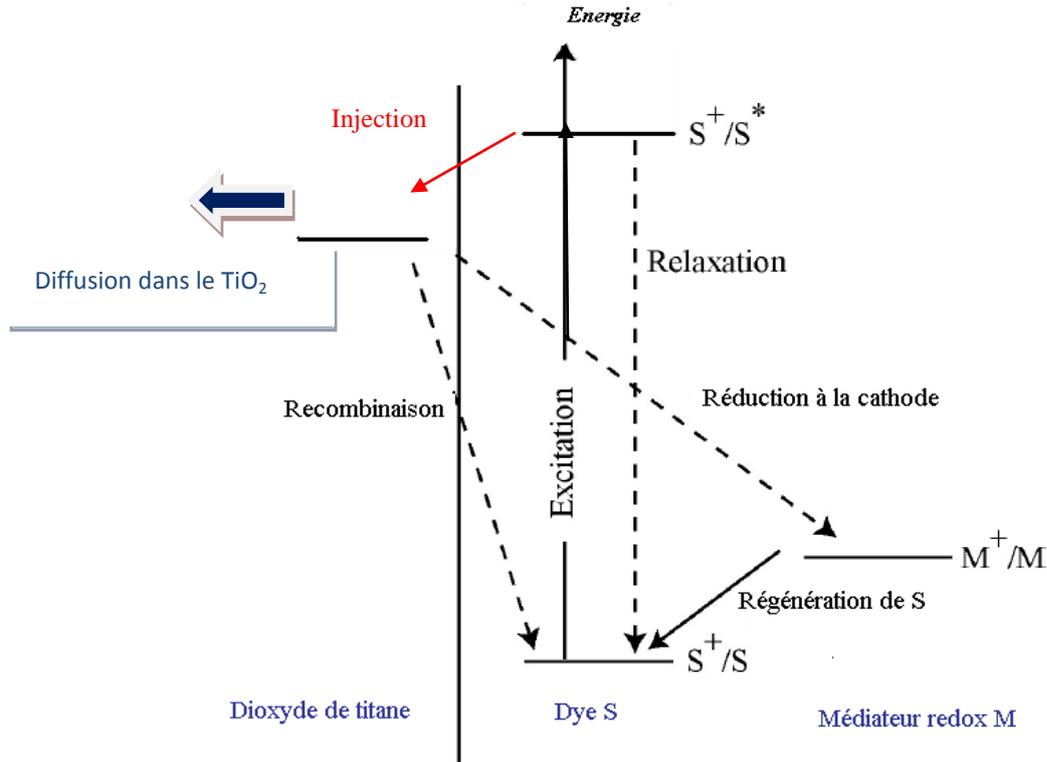
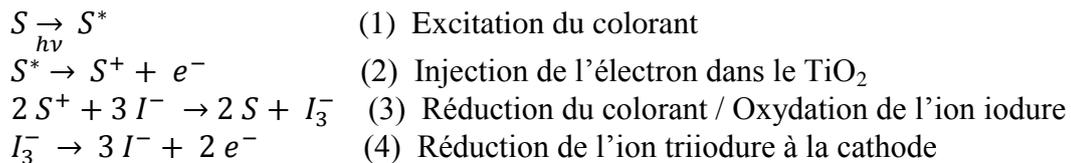


Figure 4 : Transferts électroniques dans une cellule Grätzel

Le temps de recombinaison de l'électron, injecté précédemment dans la bande de conduction du dioxyde de titane, est plus faible que le temps de réaction entre  $S^+$  et le réducteur de la solution (de l'ordre de la nanoseconde). Ce différentiel de vitesse empêche toute recombinaison une fois l'électron injecté dans le semi-conducteur et assure une bonne séparation des charges.

L'ensemble du cycle redox est résumé par les équations chimiques suivantes :



<sup>3</sup> L'article [5] est l'article fondateur des cellules Grätzel ; le fonctionnement y est présenté.

### 1.3 Une combinaison inédite de matériaux organiques et inorganiques

#### a) Le dioxyde de titane

Les cellules Grätzel sont composées d'un film d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  constitué par l'assemblage de grains d'une dizaine de nanomètres de diamètre. La production de ce film, déposé sur un verre conducteur, se fait par un procédé sol-gel : les molécules de  $\text{TiO}_2$ , d'abord en solution aqueuse, vont se souder au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau jusqu'à former une solution colloïdale, puis un gel. Ce gel, déposé sur un verre conducteur, sera cuit à  $450^\circ\text{C}$  pour assurer la cohésion du film. La taille nanométrique des particules (10-30nm) donne au film une rugosité importante : sa surface interne est ainsi équivalente à mille fois la surface apparente. Ce procédé permet de mettre en contact avec le rayonnement solaire le maximum de colorant adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$ <sup>4</sup>.

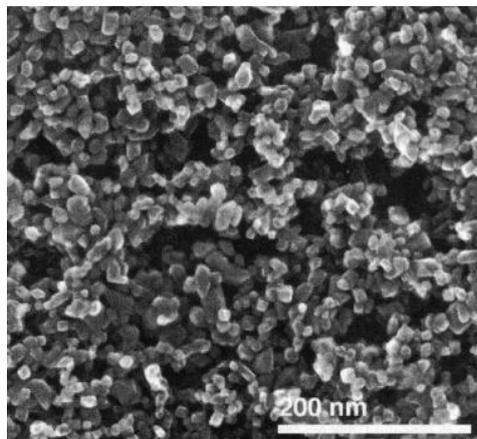


Figure 5 : Image par microscopie électronique à balayage d'un film de  $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui présente de nombreux avantages. Il est avant tout bon marché et abondant. Par ailleurs, il n'est pas toxique et est présent dans de nombreuses substances comme pigment et opacifiant, notamment les pâtes dentifrices ou les produits cosmétiques. Il est insensible à la lumière visible mais absorbe dans le proche ultraviolet avec un *gap* de 3,2eV. Cette énergie de *gap*, relativement importante par rapport au Silicium (1,12eV), empêche le dioxyde de titane d'être utilisé dans un processus photovoltaïque classique, mais lui permet d'être sensibilisé à une grande variété de colorants dans un processus Grätzel.

#### b) Le colorant ou dye

Le colorant constitue l'élément clef de la cellule Grätzel car il doit remplir trois critères majeurs. Tout d'abord, son spectre d'absorption doit être le plus large possible et se situer dans le visible. Ensuite, il doit pouvoir transférer aisément ses électrons excités à la bande de conduction du dioxyde de titane, c'est-à-dire que les orbitales moléculaires mises en jeu doivent avoir un bon recouvrement. Enfin, le colorant doit pouvoir assurer des centaines de millions de cycles d'oxydoréduction sans se dégrader. Ce dernier critère élimine les principaux colorants organiques.

Les complexes de métaux, tels que les complexes de ruthénium ou d'osmium, sont d'excellents candidats. Deux complexes ont été longtemps utilisés : le  $\text{cis-Ru}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ , où le

<sup>4</sup> Le lecteur intéressé pourra se reporter aux articles [6], [7] et [1].

groupe L est le 2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate, et le  $\text{Ru}(\text{SCN})_3\text{L}'$ , où le groupe L' est le 2,2,2-terpyridyl-4,4,4-tricarboxylate.

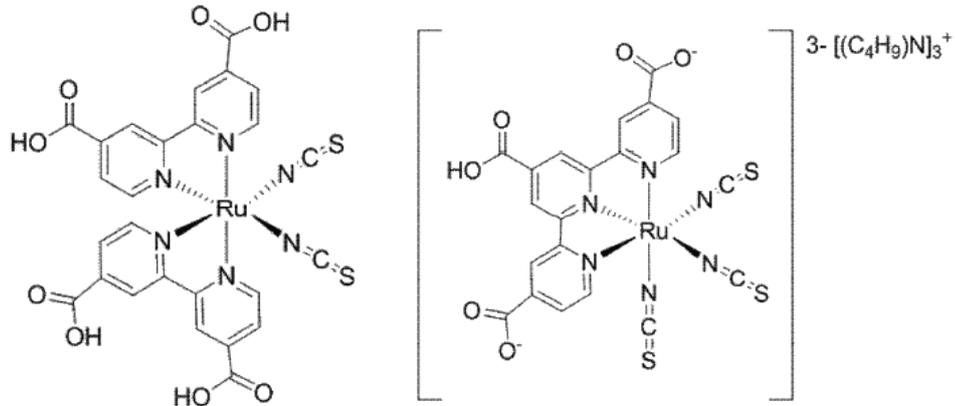


Figure 6 : Les complexes  $\text{cis-Ru}(\text{SCN})_2\text{L}_2$  (à gauche) et  $\text{Ru}(\text{SCN})_3\text{L}'$  (à droite)

Ces deux complexes présentent une large bande d'absorption dans la lumière visible, ainsi qu'une très bonne aptitude à injecter les électrons dans le dioxyde de titane. Le taux de conversion d'un photon incident en électron, à une longueur d'onde donnée, est très élevé dans le rayonnement visible.

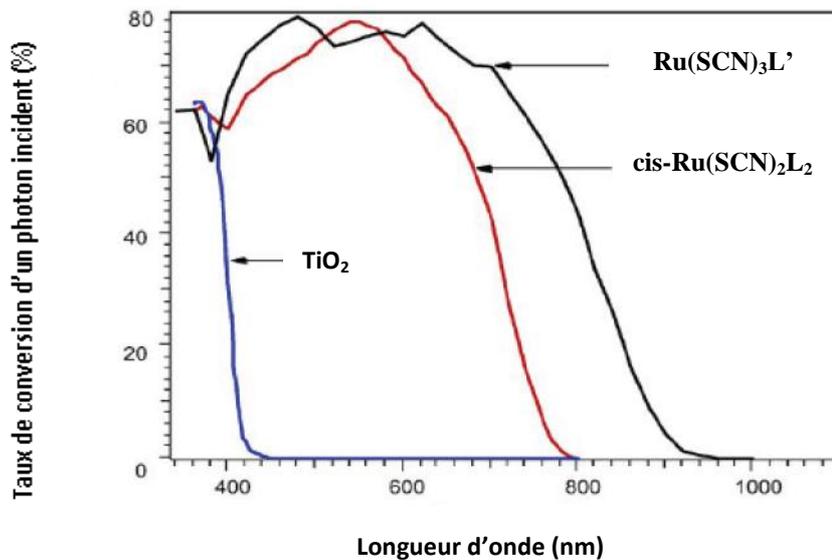


Figure 7 : Taux de conversion des photons incidents en électrons en fonction de la longueur d'onde

Les complexes au Ruthénium (Ru) permettent d'obtenir les meilleurs rendements pour les cellules Grätzel, entre 11% et 12%.

## 2. Quels sont les coûts d'une cellule Grätzel ?

La simplicité des procédés de fabrication des cellules DSSC (*Dye-Sensitized Solar cells*) ou Grätzel, couplée à des matières premières relativement abondantes permet de construire des cellules à un coût abordable.

### 2.1 Coût d'un module DSSC

Tout d'abord, détaillons le prix des matières premières constituant une cellule DSSC, ce qui nous permettra d'obtenir le prix de fabrication d'un module DSSC. Dans cette partie, la plupart des données<sup>5</sup> viennent du groupe Dyesol, leader mondial de la cellule DSSC.

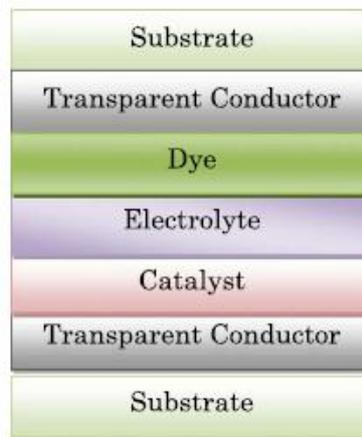


Figure 8 : Architecture Simplifiée d'une DSSC

#### a) Le Colorant (Dye)

Le colorant choisi le plus souvent est le N719, fabriqué à base de Ruthénium (Ru). Les complexes de ruthénium sont utilisés car ils absorbent majoritairement dans le spectre de la lumière visible<sup>6</sup>. Il faut environ 0,1 gramme de Ru par m<sup>2</sup> de cellule.

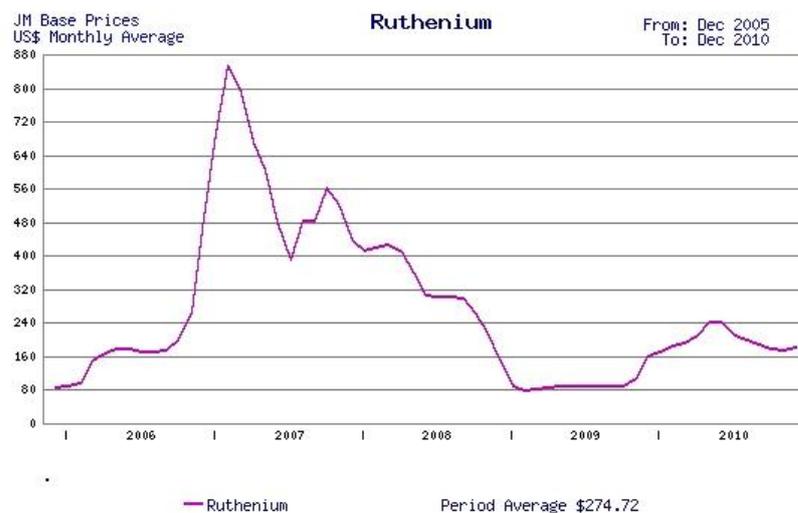


Figure 9 : Evolution du Prix du Ruthénium, en \$/once (Source: Johnson Matthey)

<sup>5</sup> C.f. l'article [2] de DESILVESTRO, 2009.

<sup>6</sup> C.f. le paragraphe 1.3

Le marché du Ruthénium est assez volatil et a subi ces dernières années de fortes fluctuations, notamment dues à de la spéculation sur les matières premières. Il s'est stabilisé ces derniers mois autour de 200\$ par once, soit environ 7000\$/kg. Le coût du Ruthénium dans la fabrication d'un m<sup>2</sup> de cellule est donc de 0,7\$.

Avant de passer à un développement industriel, il est nécessaire de regarder si les ressources en matières premières sont suffisantes. Pour le ruthénium, c'est le cas. En effet, même s'il est de plus en plus utilisé dans la fabrication de composants électroniques, la production mondiale de ruthénium n'est que de 40 tonnes par an et ses réserves sont estimées à 5000 tonnes<sup>7</sup>. Il faudrait un peu plus d'une tonne de Ruthénium pour fabriquer l'équivalent d'un GWp de cellules DSSC, correspondant à environ 2,5% de la production mondiale.

La fabrication du colorant coûte actuellement 20\$/g, mais l'objectif est de diminuer cette dépense de moitié. Pour parvenir à cet objectif, il faudrait augmenter la production de colorant car les coûts fixes sont importants (Réacteurs, R&D...), ou réussir à fabriquer des colorants avec des coefficients d'absorption plus grands ou sans Ru.

#### b) Semi-conducteurs transparents : TiO<sub>2</sub>

La fabrication d'une cellule nécessite de poser des fines couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Le prix de ce matériau dépend fortement des quantités produites, les équipements, notamment les autoclaves, coûtant très chers. Ainsi, si produire 10kg coûte environ 1500\$/kg, en produire 500kg permet d'atteindre 1000\$/kg et l'objectif est de fabriquer plusieurs tonnes de TiO<sub>2</sub> à moins de 500\$/kg.

Le coût du semi-conducteur lors de la fabrication d'une cellule DSSC passerait alors de 20-25\$/m<sup>2</sup> à moins de 7\$/m<sup>2</sup>.

#### c) Electrolyte (Liquides ou Gel)

L'électrolyte est l'élément clé afin d'obtenir une cellule performante et stable à long terme. Le coût de l'électrolyte est déterminé par les coûts des composants individuels (solvant, sel électrolyte, solution tampon, agent stabilisant).

Les solvants sont en général peu coûteux et les agents stabilisant dépendent du niveau de pureté exigé. Par exemple l'électrolyte Iodolyte AN-50<sup>8</sup> offre de bonnes performances à court terme et l'Iodolyte R-50 est utilisé si on souhaite avoir un électrolyte stable à long terme.

Pour que le coût de l'électrolyte ne dépasse pas 10% du coût total des matériaux, le prix de l'électrolyte doit être inférieur à 140\$/kg.

#### d) Les Substrats

Afin de laisser passer la lumière jusqu'au colorant, un des deux doit être transparent. On utilise des substrats en verre sur lesquels on a gravé des couches de TCO (*Oxyde Conducteur Transparent*). On utilise notamment le TCO22-7, qui est un substrat de 2,2mm d'épaisseur et une résistance surfacique de 7Ω/sq.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le substrat ITO (Indium-Tin-Oxyde), mais il ne pourra pas être utilisé dans le cas d'un développement à grande échelle des DSSC. En effet, même s'il n'est mis que sur un seul côté, pour produire 1GWp, il faudrait au moins consommer 38t d'indium par an, alors que la production mondiale d'Indium est inférieure à 600t/an.

---

<sup>7</sup> C.f. l'article [4].

<sup>8</sup> Vendu par Solaronix : Leader mondial de la vente de composants destinés à la fabrication de cellules DSSC

Aucun saut technologique n'est nécessaire dans ce domaine. Pour avoir des coûts raisonnables, inférieurs à 10\$/m<sup>2</sup>, il faudrait produire de grandes quantités de substrat.

e) Le catalyseur (Pt)

Le platine est le catalyseur le plus utilisé mais son prix élevé restreint souvent son utilisation. Cependant, de faibles quantités sont nécessaires, 0,02g/m<sup>2</sup>, pour obtenir des cellules avec de bons rendements.

Même à 2000\$ l'once, soit 70\$/g, le coût du platine dans la fabrication d'une cellule Grätzel n'est que de 1,4\$/m<sup>2</sup>, ce qui est très peu comparé aux prix des colorants et des substrats.

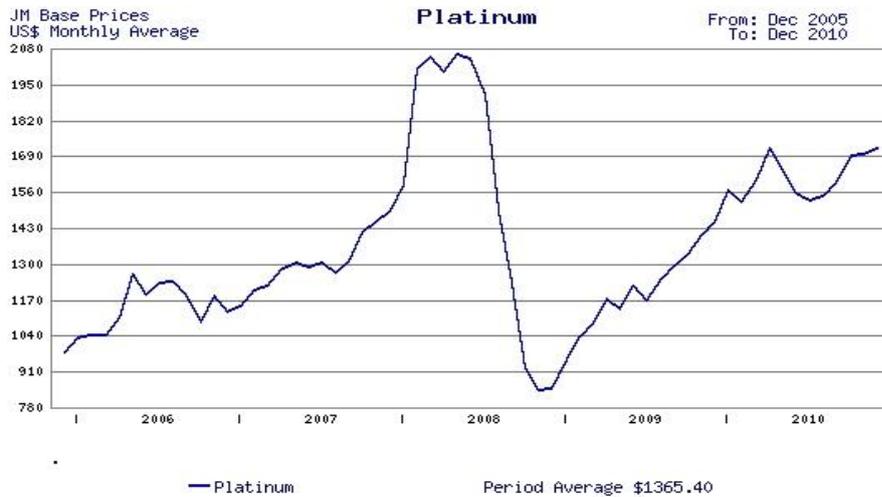


Figure 10 : Evolution du prix du platine, en \$/once (Source : JOHNSON MATTHEY)

f) Coût total d'une cellule Grätzel

En recouvrant 100 000m<sup>2</sup> de cellules DSSC, on produirait, avec des cellules ayant un rendement de 7%, 7MWp. Si on produisait des semi-conducteurs et des substrats en grande quantité, le coût total des matériaux serait inférieur à 60\$/m<sup>2</sup>, soit pour 7MWp, 6 millions de dollars. Le coût des matériaux pour installer 1MWp est donc inférieur à un million de dollars.

Composant	Prix /m <sup>2</sup>
Dye (N719)	20
Ru(N719)	0,7
TiO <sub>2</sub>	20
Electrolyte	7
TCO	10
Pt	1,4
<b>Total</b>	<b>59,1</b>

Figure 11 : Cout des differents materiaux

## 2.2 Le LEC ou Coût par kWh

Une fois le coût du module calculé, il est intéressant de calculer combien coûte la production d'un kWh. Pour cela, il faut tout d'abord ajouter au coût du module, les coûts d'installation, de transport, de location de terrain, de liaison au réseau... Ce coût est appelé BOS (*Balance of System Cost*) et pour un projet de cellules photovoltaïques à base de silicium, il est de 75\$/m<sup>2</sup>. Quelque soit la technologie photovoltaïque utilisée, le BOS est identique<sup>9</sup>.

Le coût total du système est la somme des coûts du module et du BOS, soit 134,1\$/m<sup>2</sup> ou encore 1,92\$/Wp pour les cellules DSSC. Ce coût est noté ICC (Coût d'installation du Capital).

Pour arriver au LEC (*Levelized Energy Cost*), il est nécessaire d'amortir le coût du capital installé sur la durée de vie du module photovoltaïque. Pour cela, on calcule le coefficient d'annuité constante, le CRF (*Capital Recovery Factor*), sur la base d'un taux d'actualisation de 10% et d'une durée de vie du module de 20 ans.

$$\text{CRF} = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = 11,75\%$$

Pour déterminer la quantité d'énergie produite pendant 1 an par 1W de photovoltaïque installé, on détermine un facteur de capacité (CF), égal à 20%. Ce facteur prend en compte le fait que les cellules photovoltaïques ne produisent de l'électricité qu'une partie du temps (cycle diurne, variations saisonnières, couverture nuageuse...).

En prenant comme coût de maintenance et d'exploitation, CME = 0,1c\$/kWh, on obtient le LEC via la formule de Zweibel<sup>10</sup> :

$$\text{LEC} = \frac{(\text{ICC} \times 1000 \times \text{CRF})}{\text{CF} \times 8760} + \text{CME}$$

$$\text{LEC} = 13\text{c}\$/\text{kWh}$$

Pour comparaison, le nucléaire possède un LEC=6c\$/kWh. La technologie DSSC, et plus généralement le photovoltaïque, pour être compétitive, doit bénéficier de tarif d'achat par les compagnies d'électricité.

## 2.3 Comparaison avec le photovoltaïque classique

### a) Coût total d'une cellule Grätzel

L'un des avantages des cellules DSSC par rapport à la technologie Silicium est la faible incidence de l'orientation des cellules sur le rendement. Cependant, elles sont encore moins performantes que des cellules photovoltaïques classiques, surtout si ces dernières sont orientées plein Sud.

<sup>9</sup>C.f. l'article [12].

<sup>10</sup>C.f. l'article [16].

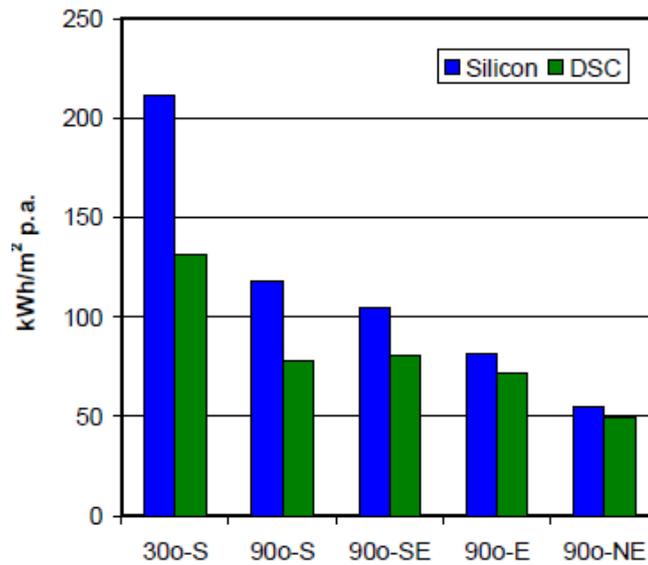


Figure 12 : Comparaison de la production d'énergie solaire annuelle en fonction de l'orientation Silicium vs DSSC

En prenant un coût de 2\$/Wp pour les cellules DSSC, le LEC (*Levelized Cost of Energy*) de ces dernières est inférieures aux cellules fabriquées avec du silicium, quelque soit l'exposition<sup>11</sup>.

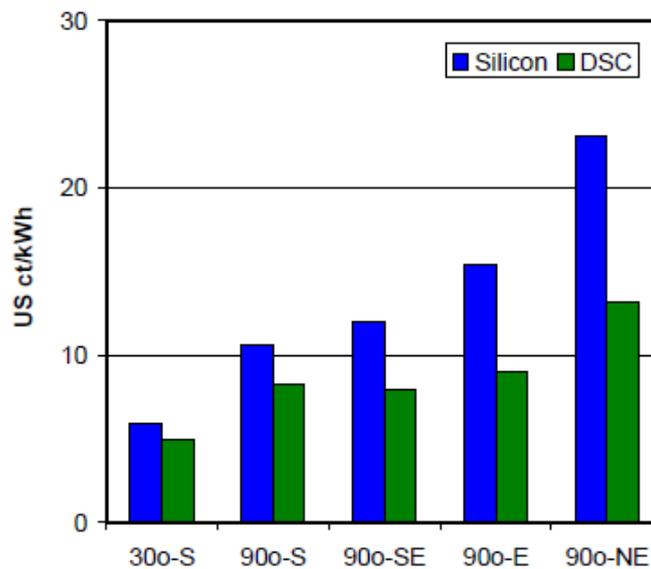


Figure 13 : Coûts LEC Silicium vs DSSC

b) Coût environnemental

Le photovoltaïque est une énergie n'émettant pas de CO<sub>2</sub> lors de la phase de production d'électricité mais la fabrication et le recyclage sont souvent énergivores. Ainsi, pour des cellules photovoltaïques à base de Silicium, lors de la fabrication et du recyclage, on dépense autant d'énergie que 3 années de production. On dit que la dette énergétique de cette technologie est de 3 ans, ce qui est relativement élevé en comparaison avec la durée de vie (15 ans).

<sup>11</sup> C.f. [8]

Pour les DSSC, la dette énergétique n'est que de 2 à 4 mois, pour une durée de vie des cellules supérieure à 20ans.

Les rapports entre la dette énergétique et la période de production sont donc de 20% pour les cellules Silicium, et de 2% pour les cellules Grätzel. Par ailleurs, en comparaison avec les films photovoltaïques ou la technologie en couches minces, les DSSC ne comportent pas d'éléments toxiques, comme le Cadmium (Cd), ou d'éléments rares (In, Ga, Te).

Cette nouvelle technologie, moins coûteuse économiquement, est aussi plus durable et plus écologique.

### 3. Quelles sont les applications possibles des cellules Grätzel ?

#### 3.1 Analyse des avantages et des inconvénients des cellules Grätzel

Depuis leur découverte il y a une vingtaine d'années, les cellules Grätzel ont subi de nombreuses améliorations, fruits des travaux de plusieurs laboratoires de recherche. Il s'agit notamment de progrès concernant la stabilité des composants et des performances, ainsi que l'apparition d'un procédé de fabrication associé à un électrolyte quasi-solide, le *roll and print*, similaire aux procédés classiques d'imprimerie.

En effet, deux problèmes ont longtemps empêché les applications industrielles de voir le jour. D'une part la stabilité des performances, de laquelle découle la durée de vie de la cellule, a longtemps été faible en raison de la dégradation du colorant, mais la mise au point de nouveaux complexes de Ruthénium pour le colorant a considérablement amélioré ce point. D'autre part, la nature liquide de l'électrolyte était un vrai point faible, puisqu'elle imposait une encapsulation solide et fiable durant toute la durée de vie de la cellule, afin d'éviter toute libération de liquide et toute évaporation, et exposait les autres composants à des dégradations éventuelles en cas de gel. Ce problème était de plus une cause supplémentaire de la faible durée de vie de l'ensemble. L'introduction d'électrolytes quasi-solides, sous forme de gel, permet de résoudre ce défaut tout en apportant de nouvelles améliorations comme la flexibilité des cellules et la possibilité d'utiliser de nouveaux procédés de fabrication, encore plus simples et moins coûteux. Par conséquent, des applications commerciales variées sont aujourd'hui plus que jamais envisageables dans un avenir proche, et de nombreux prototypes existent déjà.

Avant de détailler les différents domaines dans lesquels les cellules Grätzel pourraient s'illustrer, il nous apparaît intéressant de récapituler les points forts et les points faibles de ces cellules, à mettre en relation avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché.

Points forts	Points faibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût faible</li> <li>• Procédé de fabrication peu énergivore (dette énergétique entre deux et quatre mois)</li> <li>• Stabilité des performances à haute température et au cours du temps (durée de vie estimée à 20 ans)</li> <li>• Fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclairage</li> <li>• Panneaux souples et légers</li> <li>• Esthétique : transparence et couleurs au choix</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement maximal limité (11% en laboratoire, contre 25% pour une cellule silicium monocristallin classique)</li> <li>• Pas de retour d'expérience à l'échelle industrielle</li> </ul>

Figure 14 : Avantages et inconvénients des cellules Grätzel

### 3.2 Les différents domaines d'applications

#### a) Le bâtiment et la production d'électricité

L'utilisation de panneaux solaires photovoltaïques de type Grätzel posés sur le toit d'habitations ou de locaux d'entreprises, afin de produire de l'électricité, est *a priori* envisageable avec les performances actuelles. En effet, même si le rendement des cellules est inférieur à celui des technologies Silicium qui dominent aujourd'hui le marché, il varie peu avec l'éclairement et l'angle des rayons incidents, ce qui permet d'une part de produire de l'électricité en lumière diffuse même en cas de faible ensoleillement mais aussi la pose de panneaux en facade

Cependant, l'élément qui différencie véritablement les cellules Grätzel de ses concurrents est la perspective d'incorporer les panneaux dès la construction du bâtiment. La multitude des possibilités offertes par les caractéristiques de ces cellules, en termes de couleurs, de formes, de transparence et de flexibilité mécanique, associée à la faible influence de l'orientation, permet d'envisager d'intégrer les panneaux aussi bien dans les toits que dans les façades, les murs, les fenêtres ou les vitraux, sans la nécessité d'avoir une grande surface plane. De surcroît, l'intégration de ces technologies dès la construction permet de mutualiser les coûts de la construction et de l'installation photovoltaïque, et, par conséquent, de baisser sensiblement le coût total de l'ensemble tout en améliorant le bilan énergétique du bâtiment.

C'est dans cette optique que s'est noué un partenariat entre Dyesol, fabricant de cellules Grätzel, et le géant de l'acier Tata Steel. Le développement du marché est aujourd'hui estimé à 1 milliard de mètres carré constructibles par an.

Il faut néanmoins noter que l'utilisation de cellules Grätzel sur des installations dédiées à la production d'électricité, comme des fermes solaires, n'est pour l'instant pas une piste privilégiée. En effet, le rapport rendement/coût des cellules Grätzel, pour produire de l'électricité sur de grandes surfaces planes bien orientées avec un ensoleillement important la majeure partie de l'année, n'est pas encore suffisant pour rivaliser avec les technologies Silicium.



**Figure 15** : Panneaux solaires intégrés à l'habitat

(Photographie de Thomas Bloch ; Source : [www.dyesol.com](http://www.dyesol.com))

b) Les applications mobiles

De par leurs caractéristiques, les cellules Grätzel sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles. D'une part, leur faible poids et leur flexibilité mécanique permettent un transport aisé, d'autre part leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement.

A l'heure où l'électronique devient de plus en plus nomade et où, même à domicile, les technologies sans-fil sont privilégiées, l'application des cellules Grätzel aux chargeurs portatifs pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les baladeurs audio, est prometteuse. De plus, l'adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n'importe quel objet, comme un sac à dos ou une tente de camping, ou bien directement sur l'appareil portatif, ceci avec un faible apport de poids. Par ailleurs, les cellules ouvrent à une multitude de possibilités en matière d'esthétique originale pour les appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de lunettes de soleil, dont les verres intègrent des cellules Grätzel, ce qui fait également de l'objet un chargeur d'appareil mobile.



**Figure 16** : Cellules Grätzel intégrées sur un sac à dos (source : [www.dyesol.com](http://www.dyesol.com))



**Figure 17** : Chargeur d'appareil mobile fonctionnant à l'aide de cellules Grätzel, incorporées dans des lunettes

(Source : <http://aartlife.com/design/infinite-energy-sig>)

Des applications pour l'électronique militaire mobile sont également possibles, dans la

mesure où l'adaptabilité en matière de transparence et de couleurs peut sensiblement améliorer le camouflage par rapport aux panneaux solaires classiques.

c) L'automobile

Bien que moins aboutis que les applications décrites ci-dessus, certains projets concernant l'automobile sont également en cours de développement. Il s'agit ici d'apposer les cellules photovoltaïques sur différents éléments de la carrosserie, et de posséder ainsi une source d'électricité complémentaire permettant, en association avec une batterie, d'alimenter l'électronique embarquée. Un partenariat entre Solarprint et le centre de recherche du constructeur automobile Fiat étudie actuellement un projet de ce type. Par ailleurs le premier véhicule tirant exclusivement son énergie de cellules Grätzel a récemment participé à une compétition dédiée aux véhicules solaires, avec des résultats honorables. Les possibilités d'application à plus grande échelle sont donc bien réelles, bien que dans un avenir relativement lointain.



**Figure 18** : Voiture solaire à l'étude par Fiat et Solarprint (source : [www.solarprint.ie](http://www.solarprint.ie))

### 3.3 Quel modèle pour pénétrer le marché ?

Comme on pu le voir à travers les exemples ci-dessus, les applications industrielles des cellules Grätzel sont, grâce aux innovations scientifiques récentes, envisageables dans un avenir proche, bien qu'elles soient encore l'objet d'un fort investissement de recherche et développement pour améliorer encore leur potentiel. Jusqu'à présent, les principaux acteurs des cellules Grätzel étaient essentiellement des laboratoires et des petites entreprises comme Solaronix, Dyesol, Solarprint ou encore G24-innovation, qui ont durant deux décennies considérablement améliorées la façon d'exploiter le principe de ces cellules afin d'arriver aujourd'hui à un niveau qui semble acceptable pour un développement commercial à plus grande échelle. L'enjeu pour ces entreprises, qui proposent déjà de nombreux prototypes de cellules, est de réussir à mettre en place des partenariats pérennes avec des grands industriels qui pourront alors créer de nouveaux produits tirant parti de ces nouvelles technologies, et constituer ainsi un débouché réel pour ces cellules de troisième génération.

## Conclusion

Aujourd'hui, vingt ans après la première découverte du procédé des cellules Grätzel par leur inventeur éponyme, notre analyse nous amène à penser que cette technologie est arrivée, enfin, à une maturité nécessaire pour son entrée en phase industrielle. L'amélioration constante des performances et des caractéristiques permet désormais d'entrevoir des applications novatrices et prometteuses pour ces cellules de 3<sup>ème</sup> génération, présentant de faibles coûts de production. Cependant, les cellules à base de Silicium, qui sont fiables et performantes sont solidement implantées sur un marché, qui voit déjà émerger d'autres technologies photovoltaïques, comme les cellules à base de polymères. Ainsi, la clé de la réussite pour les cellules Grätzel se trouve sans doute dans la diversité de ses applications, que ne permettent pas les autres technologies.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] COLODRERO Silvia, MIHI Agustin, HÄGGMAN Leif, *Porous One-Dimensional Photonic Crystals Improve the Power-Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells*, *Advanced Materials*, Vol.21, p. 764-770, 2009
- [2] DESILVESTRO, *Packaging, scaling up and commercialization of dye solar cells*, Juin 2009
- [3] DI CARLO Aldo, *Dye sensitized solar cells: toward a low cost, industrial viable, photovoltaics*, Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, 2008
- [4] EMSLEY J., "Ruthenium". *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford, England, UK: Oxford University Press. pp. 368–370, 2003
- [5] GRÄTZEL Michael, O'REGAN Brian, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, *Nature*, 1991
- [6] GRÄTZEL Michael, KRTIL P., KAVAN L., HENGERER R., *Orientation dependence of charge-transfer process on TiO<sub>2</sub> (anatase) single crystals*, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.174, p. 1467-1472, 2000
- [7] GRÄTZEL Michael, *Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Single Film of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Beads Achieve Power Conversion Efficiencies Over 10%*, *American Chemical Society*, vol. 4, p. 4420-4425, 2010
- [8] GRÄTZEL Michael, *The Advent of Dye Sensitized Solar Cells*, Novembre 2010
- [9] HALME Janne, *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells : technical review and preliminary tests*, Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2002
- [10] HAYASEA Shuzi, SHYAM S, YAMAGUCHI Yoshihiro, *Proposal to high efficiency dye sensitized solar cell -Harvesting light with wide range of wavelengths and fabrication of charge carrier paths*, 2008
- [11] HINSCH A., KROON J.M., KERN R., *Long-term stability of dye-sensitized solar cells*, *Prog. Photovolt:* 9:425-438, 2001
- [12] KALOWEKAMO J., BAKER E., *Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells*, *Sol., Energy*, 2009
- [13] LECLERC M., HEEGER A.J., *Nature Photonics*, vol. 3, 297-303, p.297, 2009
- [14] NUSBAUMER Hervé, *Alternative Redox Systems for the dye-sensitized solar cell*, Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2004
- [15] SHIRAKAWA Hideki, MACDIARMID Alan G., HEEGER Alan, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polycetylene*, *Journal of Chemical Society*, 1977
- [16] ZWEIBEL K., *The Terawatt Challenge for Thin Film PV*. Technical Report NREL/TP-520-38350, 2005

## Sites internet

<http://www.dyesol.com>, en particulier les documents présentés lors de la 4ème conférence internationale sur l'industrialisation des DSC su 1er au 4 novembre aux États-Unis.

<http://www.solaronix.com>

<http://www.g24i.com>

<http://www.solarprint.ie>

