

CHIMIE ET EFFET PHOTOVOLTAÏQUE D'EDMOND BECQUEREL À NOS JOURS

Guillaume Millez

Parties des programmes de physique-chimie associées

Programme de spécialité physique-chimie de première générale :

- ▶ Ondes et signaux. Partie 2B : Modèles ondulatoire et particulaire de la lumière (énergie d'un photon ; description qualitative de l'interaction lumière-matière).

Programme de physique-chimie de première STL :

- ▶ Ondes électromagnétiques.

Programme de spécialité physique-chimie de terminale générale :

- ▶ Ondes et signaux. Partie 2B : Décrire la lumière par un flux de photons (effet photoélectrique ; absorption de photons ; rendement d'une cellule photovoltaïque).

Programme de physique-chimie de terminale STL

- ▶ Énergie et ondes.

Programme d'enseignement scientifique de terminale générale :

- ▶ Le futur des énergies (Partie 2). Partie 2.1 : Deux siècles d'énergie électrique (matériaux semi-conducteurs, en particulier le silicium). Partie 2.2 : Les atouts de l'électricité (conversion de l'énergie radiative).

Programme de physique-chimie BTS photonique :

- ▶ Optique ondulatoire/Interaction photon-matière/Optique énergétique.

Mots-clés : effet photovoltaïque, photon, rendement, cellules et panneaux photovoltaïques, énergie du photon, interaction photon-matière, absorption

INTRODUCTION

Depuis la découverte de l'effet photovoltaïque par Edmond Becquerel en 1839, l'efficacité des dispositifs de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique a considérablement augmenté. Après une présentation de l'effet photovoltaïque, nous nous proposons ici de mettre en évidence l'importance des apports de la chimie dans le développement de l'énergie solaire. Nous verrons ensuite quels sont les usages actuels du photovoltaïque et, pour finir, quels seront sans doute ses usages futurs.

L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE ET LA CONVERSION D'ÉNERGIE

Découverte de l'effet photovoltaïque

L'effet photoélectrique fut découvert en 1839 lors d'une expérience menée par Edmond Becquerel au Muséum National d'Histoire Naturelle. Le scientifique plongea des électrodes couvertes de chlorure d'argent ou de cuivre oxydé dans un électrolyte relié à un galvanomètre (appareil pouvant mesurer de très faibles courants électriques). Sous l'effet de la lumière, le galvanomètre indiqua la circulation d'un courant. Becquerel eut ensuite l'idée d'étudier la variabilité du courant sous l'effet de la longueur d'onde utilisée, préfigurant ainsi l'étude de l'effet photoélectrique et des propriétés des semi-conducteurs. Aujourd'hui, cette expérience peut être reproduite en oxydant une petite pièce de cuivre (les pièces de quelques centimes d'euros) plongée

dans une solution saline ; on observe alors un courant de l'ordre de quelques $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, créé par la lumière, proportionnel à son intensité et circulant entre le contact pris sur la pièce oxydée et un autre contact plongé dans l'électrolyte. Ces cellules solaires élémentaires ont des rendements 100 000 fois plus faibles que ceux des cellules solaires actuelles, mais elles constituent une démonstration simple de l'effet photovoltaïque, tel que Becquerel a pu l'observer.

La conversion photovoltaïque et son rendement

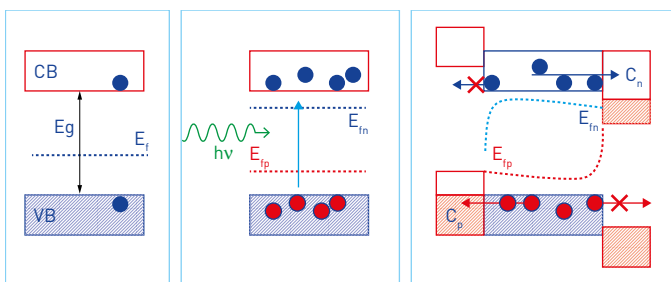


Figure 1 – Principe du transfert des électrons via l'apport énergétique d'un photon et récupération de l'énergie.

A) Situation d'équilibre : à l'obscurité, le potentiel électrochimique E_e est le même pour tous les électrons du matériau. B) Sous l'effet de la lumière, la bande de conduction (CB) est enrichie en électrons et son potentiel électrochimique augmente (E_{en}), le contraire se produit pour les électrons de la bande de valence (VB). C) Avec des contacts électriques dont les niveaux d'énergie sont correctement conçus, on peut récupérer les électrons énergétiques seulement dans le contact de droite et les renvoyer sélectivement dans la bande de valence par le contact de gauche. E_{gap} , différence entre le niveau de la VB le plus haut et celui de la CB le plus bas, est l'énergie de seuil d'absorption, ou de « gap ».

Dans les matériaux, les niveaux d'énergie accessibles aux électrons sont regroupés en bandes. L'absorption de photons par certains de ces matériaux, permet à des électrons de passer des niveaux peuplés moins énergétiques (bande de valence, VB) vers des niveaux non peuplés plus énergétiques (bande conduction, CB). Cela crée un potentiel électrochimique (Figure 1B). Si l'on sait extraire les électrons des niveaux fortement énergétiques et les ramener dans les niveaux à plus basse énergie après les avoir fait passer dans le circuit électrique extérieur à la cellule, on peut récupérer l'énergie électrique produite. Pour cela, il faut associer au matériau absorbant des contacts sélectifs qui vont permettre aux électrons d'être extraits des niveaux de haute énergie vers l'un des contacts (la borne négative n, du côté de la bande de conduction), et revenir par l'autre contact, pour fermer le circuit en revenant dans le matériau à un niveau de plus

basse énergie (dans la bande de valence, contact positif p), et ainsi être prêt pour un nouveau cycle avec l'absorption d'un nouveau photon. Ces contacts sélectifs de part et d'autre peuvent être conçus grâce à une habile ingénierie des niveaux d'énergie à l'interface (Figure 1C). Les rendements de la conversion sont alors de l'ordre de 30 % au mieux (voir encadré ci-dessous). En effet, une partie importante des photons ne pourra pas être absorbée car ils auront une énergie insuffisante pour exciter les électrons : ils traversent le matériau sans être absorbés. En revanche, les photons qui ont une énergie plus grande que nécessaire ($E_{\text{photon}} > E_{\text{gap}}$) vont créer des électrons qui vont rapidement perdre leur excédent d'énergie avant d'être collectés dans le contact. Approximativement, dans le meilleur des cas, un tiers de l'énergie des photons passe à travers le matériau, un tiers est dissipé en chaleur et un tiers seulement fournira *in fine* de l'électricité.

Le rendement η d'une cellule photovoltaïque est donné par la relation :

$$\eta = \frac{P_{elec}}{P_{lumi}} = \frac{P_{elec}}{\varepsilon S} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P_{elec} : \text{puissance électrique en watts (W)} \\ P_{lumi} : \text{puissance lumineuse reçue en watts (W)} \\ \varepsilon : \text{éclairage en watts par mètre carré (W}\cdot\text{m}^{-2}\text{)} \\ S : \text{surface de la cellule en mètre carré (m}^2\text{)} \end{cases}$$

L'énergie d'un photon

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E : \text{énergie du photon en joules (J)} \\ h : \text{constante de Planck en joules.secondes (J}\cdot\text{s)} : \\ h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)} \\ c : \text{célérité de la lumière dans le vide en mètres par seconde (m}\cdot\text{s}^{-1}\text{)} : \\ c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \\ \lambda : \text{longueur d'onde du photon en mètres (m)} \end{cases}$$

réalisés par une société française, NEXCIS, avec des procédés dans lesquels les matériaux actifs ont été réalisés en solution par des procédés électrochimiques. Ces rendements remarquables sont largement suffisants pour bien des applications.

Les cellules à colorants et cellules solaires organiques

La Figure 4 présente des cellules colorées faites à partir d'oxydes à nano-porosité contrôlée, préparés par électrochimie. Ces oxydes incorporent des colorants moléculaires organiques qui peuvent être de couleurs très diverses. Puisque ces dispositifs se fabriquent à basse température, on peut les réaliser sur toutes sortes de supports, et particulièrement sur des plastiques flexibles, et par toute une variété de procédés, dont des procédés d'impression. Ces cellules solaires qui utilisent des colorants permettent de fabriquer des capteurs en forme de feuilles ou de fleurs (Figure 5). Ces dispositifs peuvent également comporter des batteries en couches minces, réalisées par des



Figure 5 – Cube composé de plaques de verre sur lesquelles sont imprimées des cellules solaires (les feuilles) et des batteries en couches minces (les fleurs). Source : Pr. Yoshida, Université de Yonezawa.

procédés similaires à de l'impression. Ces systèmes élégants, dans lesquels les cellules solaires chargent les batteries, offrent des dispositifs complets capables de stocker l'énergie

solaire. On doit également citer les progrès remarquables de l'électronique organique qui ont conduit, après la première réalisation d'une cellule solaire composée de matériaux organiques par W. C. Tang en 1985, à des cellules solaires très performantes (autour de 17 % de rendement aujourd'hui). Tout cela avec des matériaux classés dans la catégorie des très mauvais conducteurs d'électricité ! Ces matériaux font désormais l'objet de développements industriels.

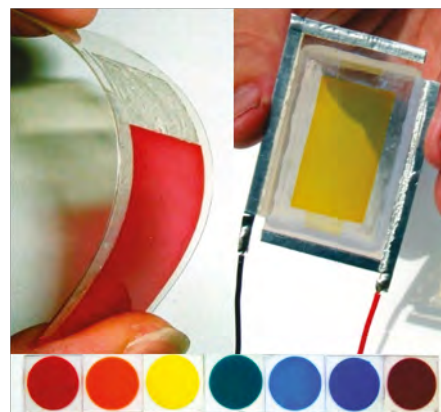


Figure 4 – Gamme de cellules solaires colorées et flexibles. On change la couleur en choisissant un colorant moléculaire adapté. Certaines de ces couleurs peuvent être données par des pigments naturels, comme les anthocyanes. Source : Pr. Yoshida, Université de Yonezawa.

Un empilement de matériaux

Le matériau absorbant, s'il est essentiel et déterminant pour la qualité de la cellule photovoltaïque, n'est pas le seul matériau constitutif du dispositif. Ce dernier est en réalité constitué d'un empilement de matériaux. La physico-chimie de ces interfaces et leur compréhension ont joué un rôle crucial dans le développement des cellules solaires. Par ailleurs, les systèmes recherchés par les utilisateurs doivent fonctionner pendant 20 ans ou plus, malgré tous les processus de dégradation à l'œuvre dans des environnements qui peuvent être difficiles : mers, déserts, espace, avec des cycles thermiques importants, de la corrosion, etc. C'est toute la question de la stabilité des matériaux en fonctionnement. Là encore, la chimie est en première ligne pour essayer d'améliorer et d'assurer cette fiabilité dans le temps.

USAGES ACTUELS DU PHOTOVOLTAÏQUE

Développement industriel et applications

En 2020, on comptait environ 600 GW de panneaux solaires installés dans le monde pour produire de l'électricité, ce qui correspondait à environ 2,5 % de l'électricité totale produite. Ces investissements ont été rendus possibles grâce à l'augmentation des rendements des matériaux, mais aussi grâce à l'amélioration des procédés de fabrication et à une fabrication de masse synonyme de réduction des coûts. Aujourd'hui, le coût de l'électricité produite à partir de l'effet photovoltaïque (quelques centimes d'euros par kWh par exemple en Allemagne) est comparable à celui des autres moyens de production, voire inférieur dans les cas les plus favorables.

Relation entre l'énergie et la puissance électriques :

$$E = P \times \Delta t \text{ avec } \begin{cases} E: \text{énergie électrique en joules (J) ou en watt-heure (Wh)} \\ P: \text{puissance électrique en watts (W)} \\ \Delta t: \text{durée en secondes (s) ou en heures (h)} \end{cases}$$



Figure 6 – Le télescope Hubble et ses panneaux solaires.

Au départ, la production d'électricité à partir de l'énergie solaire a été développée pour les besoins des applications spatiales, dès les années 1960 ; il n'y avait pas beaucoup de solutions concurrentes ! (Figure 6). Cette application a favorisé les développements technologiques qui ont ensuite rendu possibles les autres applications sur Terre, largement majoritaires aujourd'hui. Les premières applications terrestres ont tout d'abord concerné les sites isolés (refuges, relais télécom, balises...) et l'électronique de consommation (montres et calculatrices solaires). La production connectée au réseau n'est arrivée que bien plus tard (dans les années 1980-1990 au Japon, à partir de 2002 en France). Aujourd'hui, plus de la moitié des panneaux solaires installés le sont dans le cadre de centrales photovoltaïques (Figure 7).



Figure 7 – Panneaux solaires d'une centrale photovoltaïque.

Tableau

Rendements records des cellules solaires obtenues par différentes technologies (colonnes) et en partant du composant élémentaire jusqu'au système complet. On donne une fourchette pour les couches minces car il en existe plusieurs technologies. CPV : photovoltaïques concentrés.

	Couches minces	C-Si	Photovoltaïque sous concentration
Lab.	21-29 %	26 %	46 %
Modules	16-19 %	24 %	39 %
Systèmes	14-17 %	21 %	30 %

Les performances

Les rendements obtenus en laboratoire pour la production d'électricité par énergie solaire sont élevés, que ce soit avec la technologie dominante, à base de silicium cristallin, ou avec les technologies en couches minces, ou encore avec la technologie du solaire sous concentration. Les gammes de rendements obtenues pour différentes technologies et dans différentes conditions sont indiquées dans le tableau ci-dessus.

En pratique, les cellules solaires élémentaires sont assemblées en modules, qui regroupent une cinquantaine de cellules élémentaires mises en série et encapsulées pour une meilleure protection. Ces modules sont ensuite réunis pour former des systèmes de plusieurs dizaines de milliers de modules. À chaque niveau d'organisation, on perd un peu en rendement, à cause des connexions, de l'électronique de pilotage, etc., mais les rendements finaux restent tout de même très intéressants.

Durée de vie et retour énergétique des cellules solaires



Figure 8 – Facteurs limitant la durée de vie des panneaux solaires.

Le développement technologique des cellules du laboratoire vers la commercialisation est souvent long, et pavé de nombreuses difficultés. Celles-ci concernent principalement la mise au point de matériaux qui doivent rester performants dans leur fonction (absorption et collecte de l'énergie photovoltaïque, protection des cellules et modules...), tout en étant soumis à des conditions difficiles d'illumination, à d'importantes variations thermiques et à des

agressions chimiques pendant des décennies (Figure 8). Les technologies actuelles ont permis d'apporter des solutions satisfaisantes à ces questions et garantissent des taux de dégradation extrêmement faibles, moins de 1 % de pertes relatives par an, pendant plus de vingt ans. Compte tenu des procédés déjà efficaces de fabrication, un système photovoltaïque met entre un et deux ans (selon la technologie et le lieu d'installation) pour produire l'énergie qu'il a fallu consommer pour le fabriquer, soit un temps beaucoup plus court que sa durée de vie, normalement supérieure à vingt ans.

Pour autant, les travaux de recherche et les perspectives de nouvelles améliorations sur ces points n'ont pas disparu : l'amélioration de la durée de vie, du retour énergétique et de la recyclabilité (et plus largement du cycle de vie) des technologies continue à faire partie des enjeux clés d'une énergie qui veut être à la fois propre et compétitive.

LE FUTUR DU PHOTOVOLTAÏQUE : RECHERCHE FONDAMENTALE ET APPLICATIONS

La recherche fondamentale

Dans la description faite plus haut de la conversion photovoltaïque, il est apparu que les cellules solaires avaient un rendement limité à 30 %. Considérons à présent que la conversion d'énergie solaire peut se ramener à un transfert d'énergie d'une source chaude (le Soleil, dont la surface est à 6 000 K) vers une source froide (le panneau dont la température avoisine les 300 K). La thermodynamique et le rendement de Carnot (donné par la relation $\eta = 1 - T_{\text{froid}}/T_{\text{chaud}}$) montre alors que l'on pourrait théoriquement atteindre un rendement de 95 % (= 1 - 300/6000). Pour mieux utiliser l'ensemble de l'énergie disponible, il faut donc améliorer le système proposé ci-dessus.

Pour cela, on peut par exemple utiliser un ensemble de matériaux dont chacun est adapté à une fraction différente du spectre de longueurs d'onde. On réduit alors l'énergie excédentaire dissipée en chaleur et ces cellules solaires atteignent des rendements de plus de 45 %. Pour se rapprocher de la limite théorique du rendement, on étudie des matériaux colloïdaux, dont on peut contrôler par la taille les propriétés d'absorption et d'émission de lumière, de façon à avoir un matériau pour chaque gamme de photons, ou des empilements d'alliages de matériaux complémentaires quant à leur absorption.

Mais il existe d'autres possibilités, plus simples que de faire une cellule solaire pour chaque gamme spectrale. On peut tout d'abord faire en sorte qu'un maximum de photons incidents atteigne la région où ils doivent être absorbés. Même si la longueur d'onde est bien adaptée, des phénomènes parasites comme la diffusion doivent être maîtrisés. Des systèmes originaux comme des cristaux photoniques (nanostructures périodiques dans lesquelles seuls certains photons de longueurs d'ondes déterminées peuvent se propager), des opales par exemple, ouvrent la possibilité d'un contrôle fin de la lumière.

Pour s'assurer que la lumière parvient effectivement à l'endroit où elle doit être absorbée en évitant des absorptions parasites, il peut être nécessaire de changer sa longueur d'onde. Grâce aux fluorophores –

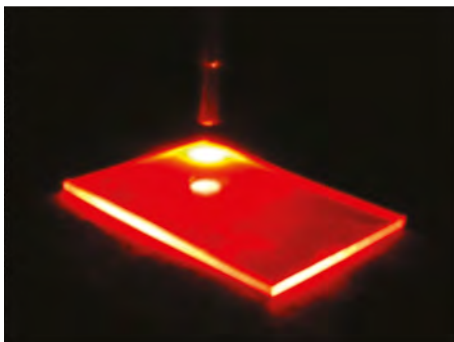


Figure 9 – Concentrateur plan luminescent utilisant des fluorophores.

substance chimique capable d'émettre de la lumière par fluorescence, c'est-à-dire par émission spontanée immédiatement après l'excitation des électrons de la substance –, dont l'efficacité dépasse les 95 %, il est possible d'absorber un photon et de le réémettre à une énergie un peu plus basse. On peut également mettre en œuvre ces fluorophores dans des concentrateurs luminescents, capables de concentrer la lumière incidente arrivant sur le plan de la plaque [Figure 9] vers les bords de la plaque où l'on peut alors positionner les cellules solaires, ce qui permet de réduire la quantité de cellules solaires utilisées. Il est même possible de faire mieux, car certains fluorophores développés dans les laboratoires de chimie permettent de produire deux photons visibles pour un photon de haute énergie

(qui, du fait de son important excédent d'énergie, donnerait lieu à beaucoup de dissipation thermique), ce qui accroîtrait fortement le rendement de la cellule.

Les applications

La technologie photovoltaïque peut être mise en œuvre presque partout. Elle permet donc une utilisation optimale de l'espace lorsque cet espace est compatible avec d'autres usages. De ce point de vue, parmi les applications futures du photovoltaïque, on peut citer : le solaire flottant (les panneaux étant refroidis par l'eau pour plus d'efficacité), l'exploitation des routes, la mobilité (les avions, Figure 10). Les panneaux solaires peuvent aussi être flexibles, légers, et facilement installables. De fait, ils pourront connaître de nouveaux développements autour de la mobilité, dans le bâtiment, et autour de l'Internet des objets.



Figure 10 – Exemple d'avion fonctionnant grâce à l'énergie solaire (projet Helios de la NASA, 2001).

D'autres applications, plus prospectives, font l'objet de recherches intenses. Il s'agit par exemple de la production de « carburants solaires » qui seront utiles si l'on veut décarboner davantage l'énergie consommée. Avec des systèmes simples, en combinant des cellules solaires et des électrolyseurs, on arrive à des rendements de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique de plus de 30 % [Figure 11]. D'autres systèmes, basés sur la photoélectrochimie, dont certains s'inspirent de la photosynthèse, pourraient permettre un accès plus généralisé à cette nouvelle génération de carburants renouvelables.

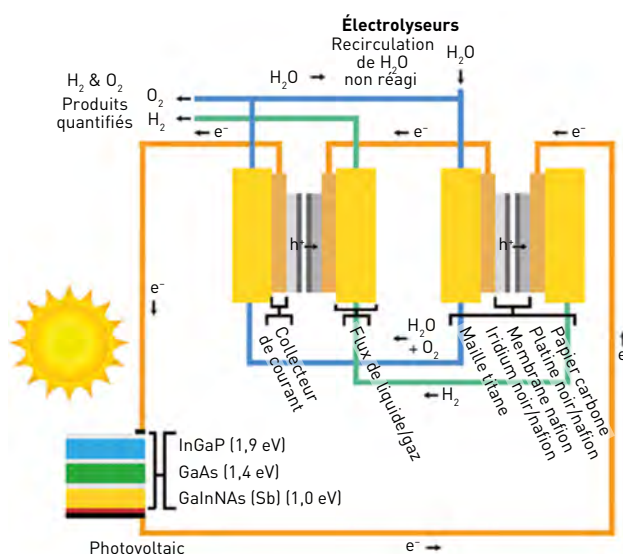


Figure 11 – Système photovoltaïque avec électrolyseur pour convertir de l'énergie solaire en carburant.

CONCLUSION

La chimie est et a donc toujours été au cœur du développement des cellules photovoltaïques. Mais, si l'énergie solaire présente de nombreux avantages (elle est propre dans son utilisation, car sans rejet, inépuisable à l'échelle de nos vies et en théorie accessible à tous), les installations productrices doivent aussi ménager l'environnement terrestre, marin et atmosphérique. Pour cela, il faut aussi que tous les équipements qui les constituent soient issus de matières premières et de procédés « propres ». Il faut enfin que les systèmes soient recyclables et que les émissions de polluants associés à leur fabrication et à leur exploitation soient minimisées. En somme, il faut que tout leur cycle de vie soit vertueux. Pour atteindre ces objectifs, là encore, à n'en pas douter, la chimie est et sera hautement mise à contribution.

SOURCE

Chimie et lumière, EDP Sciences, 2021, ISBN : 978-2-7598-2507-3, « Chimie et photovoltaïque : de Becquerel à nos jours, un parcours radieux » par Jean-François Guillemoles.

Guillaume Millez est professeur agrégé de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen