

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة  
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا  
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك  
Département d'Électronique



## Mémoire de Master

Mention Électronique  
Spécialité Micro-électroniques

présenté par

Djeddour Yakoub

&

Bakouche Fouad

# Réalisation et caractérisation d'une cellule Grätzel

Proposé par : Monsieur Bounemri

Année Universitaire 2017-2018

## Remerciements

---

*Louange à Dieu le tout puissant qui nous a donné la foi, la santé et le courage pour pouvoir réaliser ce travail.*

*Notre mémoire s'est déroulée conjointement à l'Université de Saad Dahlab de Blida1, faculté des sciences et technologie, département d'électronique, au sein de l'équipe OPTO dans le cadre d'un projet PRFU, sous la responsabilité du **Pr.S.Nacer** et au centre CRTSE. Une pensée va à l'équipe du CRTSE, surtout à Monsieur **Keffous Aissa** l'adjoint directeurs du CRTSE, à **Guenda Abd El Kader** et à Madame **S.Saam** pour leur aide et leur disponibilité concernant la réalisation et la caractérisation  $I=f(V)$ , mais aussi pour leur bonne humeur. En effet, on n'aura jamais pu réaliser ce travail sans leur soutien. Madame **S.Saam** pour ses contributions à la réalisation de la cellule, merci pour sa grande gentillesse et son optimisme et Monsieur **Guenda** pour ses contributions à la partie caractérisation I-V de ce travail, les discussions que nous avons eu ont été très enrichissantes. C'est grâce à eux qu'on a eu le grand plaisir de travailler pendant tout la période de stage.*

*Ces prochaines lignes sont destinées à remercies tout personne qui a contribué à la réalisation de ce travail.*

### **A Notre Promoteur,**

*En premier lieu, nous témoignons un grand respect et une profonde gratitude à notre encadreur Monsieur **Bounemri**, c'est à lui que nous adressons nos remerciements pour son encadrement, sa disponibilité, et ses conseils de grandes qualités. Nous avons été extrêmement sensibles à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail, mais aussi pour leur unique sense d'humour. Merci d'avoir toujours réussi, dans un emploi du temps chargé, à prendre quelques minutes pour discuter ensemble.*

***Au Président du Jury,***

*Nous commençons par remercier vivement Monsieur le Pr. **Nacer** qui a répondu aimablement à nos questions et pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que président du Jury.*

***A Madame,***

*Nous adressons nos sincères remerciements à Madame **Zerrouk** d'avoir acceptée d'examiner notre travail et pour nous avoir fait l'honneur d'être membre examinateur du jury.*

## **Dédicaces**

*Ce travail est dédié à :*

*A nos chers parents.*

*Toute la famille.*

*A tous nos professeurs et collègues.*

*Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce mémoire*

---

## ملخص:

الهدف من هذا العمل كان تصنيع خلية شمسية من نوع غراتزل لتتكون من الكتروليت ودين ،  
الأول ناقل شفاف الآخر ناقل مصنوعا أساسا من الكربون ،  
(N<sub>719</sub>) بين الكتروليت ودين نحننا المحلل (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>) نضع أكسيد التيتانيوم المكثف حسب تقنية الدكتور بليد على الكتروليت الأول  
نضيف إلى أكسيد التيتانيوم ملون عضوي يصيغته التجارية

**كلمات المفاتيح:** خلية شمسية; غراتزل; أكسيد التيتانيوم; الدكتور بليد; ملون عضوي; المحلل.

---

## Résumé :

Le but de ce travail est la réalisation et la caractérisation d'une cellule solaire de type Grätzel réalisé à partir d'électrodes l'une est conductrice et transparente et l'autre conductrice à base de carbone, on dépose l'oxyde de titane texturé par la méthode dite Doctor Blade sur la première électrode et on met sur le  $TiO_2$  un colorant Organique (N<sub>719</sub>). Entre les deux électrodes on met l'électrolyte (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>).

**Mots clés :** cellule solaire; Grätzel;  $TiO_2$ ; BLADE ; colorant Organique ; électrolyte.

---

## Abstract :

The aim of this work is to elaborate and to characterize a Grätzel's solar cell. It is realized from two electrodes, one is conductive and transparent and the other is a carbon-based conductor, the textured oxide of titanium is deposited on the first electrode using Doctor Blade's method, and the  $TiO_2$  is sensitized by an organic dye (N<sub>719</sub>). Between the two electrodes, we have the electrolyte.

**Keywords :** solar cell;  $TiO_2$ ; Grätzel; BLADE; Organic dye ; electrolyte

---

## Listes des acronymes et abréviations

AM → Masse d'air

IR → Infrarouge

UV → Ultra violée

$E_g$  → Gap énergétique

HOMO → Highest occupied molecular orbital

LUMO → Lowest unoccupied molecular orbital

CdTe → Tellerure de Cadmium

CIS → Sélénure de Cuivre et Indium

ITO → Indium tin oxide

GaAS → Arséniure de Gallium

FTO → Fluorine tin oxide

TCO → Transparent conductive oxide

ZnO → Oxyde de zinc

TiO<sub>2</sub> → Dioxyde de titane

N3 → Cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanato ruthenium

n → Indice de réfraction

n → Facteur d'idéalité

AMO → Masse atmosphérique (nombre d'air masse)

PV → Photovoltaïque

DSSC → Dye-sensitized solar cell

CSSC → Cellules solaires sensibilisées par colorant

ssDSSC → Solid-state dye-sensitized solar cells

FF → Facteur de forme

EQE → Rendement quantique

$I^- / I_3^-$  → Couple redox iode/iodure

$I(V)$  → Courant-Tension

$J_{sc}$  → Densité de courant de court-circuit

## Liste des symboles

$I_{cc}$	→ courant de court-circuit	(A)
$V_{co}$	→ tension à circuit ouvert	(V)
$I_{opt}$	→ courant optimal	(A)
$V_{opt}$	→ tension optimale	(V)
$I_{mpp}$	→ courant au point de puissance maximale	(A)
$k$	→ constante de Boltzman = $1.38 \times 10^{-23}$	(J/K)
$q$	→ charge de l'électron = $1.602 \times 10^{-19}$	(C)
$I_s$	→ courant de saturation	(A)
$P_m$	→ puissance maximale	(W)
$I_m$	→ courant maximal	(A)
$V_m$	→ tension maximale	(V)
FF	→ facteur de forme	(%)
$P_{in}$	→ puissance incidente	(W)
$\eta$	→ rendement de la cellule	(%)
$d_{CAR}$	→ épaisseur de la couche antireflet	( $\mu\text{m}$ )
$n_{CAR}$	→ indice de réfraction de la couche antireflet	
$\lambda$	→ longueur d'onde	(nm)
$\epsilon$	→ constante diélectrique	
$d$	→ distance inter réticulaire	( $\mu\text{m}$ )
$\theta$	→ angle de diffraction	(rad)
R	→ résistance	( $\Omega$ )
$\rho$	→ résistivité électrique	( $S.m^{-1}$ )
$\sigma$	→ conductivité électrique	(S)
e	→ épaisseur de la couche conductrice	(cm)

$R_{carrée}$	→ résistance carrée	( $\Omega$ )
$I_{ph}$	→ photo-courant	(A)
$R_s$	→ résistance série	( $\Omega$ )
$R_{sh}$	→ résistance shunt (parallèle)	( $\Omega$ )
$I_s$	→ courant de saturation de la diode	(A)
A	→ facteur de qualité de la diode	
T	→ température de la cellule	(K)

# Table des matières

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 GENERALITES SUR LE PHOTOVOLTAÏQUE .....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 Energie solaire .....	4
1.2.1 Rayonnement solaire .....	4
1.2.2 Type de rayonnement solaire .....	5
a Rayonnement direct .....	5
b Rayonnement diffus.....	5
c Rayonnement réfléchi .....	5
d Rayonnement global.....	5
1.2.3 Spectre solaire.....	6
1.3 Energie photovoltaïque .....	6
1.3.1 Historique du photovoltaïque.....	7
1.3.2 Principe de la conversion photovoltaïque .....	7
1.4 Cellule photovoltaïque .....	8
1.4.1 Définition d'une cellule photovoltaïque .....	8
1.4.2 Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques .....	8
1.4.3 Paramètres et caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....	12
a Caractéristiques courant-tension et schémas équivalents .....	13
b Paramètres d'une cellule photovoltaïque .....	15
1.5 Les filières technologiques des cellules photovoltaïques .....	16
1.5.1 Les cellules photovoltaïques inorganiques .....	16
a Cellules solaires à base de silicium .....	17
b Cellules solaires en films minces.....	18
1.5.2 Les cellules photovoltaïques organiques .....	19

a	Les cellules à base de matériaux moléculaires.....	20
b	Les cellules à base de polymères.....	21
1.5.3	Les cellules sensibilisées par colorant(Grätzel).....	21
1.6	Association des modules photovoltaïques.....	22
1.6.1	Montage en série .....	22
1.6.2	Montage en parallèle .....	23
1.6.3	Montage mixte .....	24
1.7	Influence de quelques paramètres extérieurs sur le rendement Photovoltaïque.....	24
1.7.1	Influence de la température .....	24
1.7.2	Influence du rayonnement.....	25
1.8	Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque .....	26
1.8.1	Avantage :.....	26
1.8.2	Inconvénients :.....	26
1.9	Conclusion .....	27
Chapitre 2	Les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel .....	29
2.1	Introduction.....	29
2.2	Description des différents constituants .....	30
2.2.1	La photo anode .....	30
2.2.2	L'oxyde métallique semi-conducteur.....	31
2.2.3	Le Colorant (ou Chromophore).....	32
2.2.4	L'électrolyte.....	32
2.2.5	La contre-électrode .....	33
2.3	Principe de fonctionnement.....	34
2.4	Etude théorique de la cellule solaire sensibilisée par colorant.....	35
2.4.1	Absorption de la lumière.....	36
2.4.2	Séparation de charges.....	37

2.4.3	Transport de charges .....	39
a	Transport électronique dans la couche de <b>TiO<sub>2</sub></b> .....	39
b	Transport ionique dans l'électrolyte redox .....	39
2.4.4	Recombinaison .....	39
2.5	Optimisation des cellules à colorant .....	40
2.5.1	Limite des dispositifs actuels.....	40
2.5.2	Promesses des cellules Grätzel (Améliorations possibles) .....	41
2.5.3	Elaboration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide	43
2.6	Exemples d'applications .....	43
2.6.1	Mêmes applications que celles en silicium .....	43
2.6.2	Nouvelles applications possibles.....	44
2.7	Conclusion .....	46
Chapitre 3	Partie expérimentale, résultats et discussion .....	49
3.1	Introduction .....	49
3.2	Structure de la cellule sensibilisée par colorant ou la DSSC .....	49
3.2.1	Les composants de cellule DSSC .....	50
3.2.2	La couche active .....	50
3.3	Matériaux et outils .....	51
3.3.1	Le verre-FTO (oxyde d'étain dopé au fluor,).....	51
3.3.2	La couche nanostructurée d'oxyde semi-conducteur .....	51
a	Ouverture.....	51
b	Technique d'élaboration des couches de <b>TiO<sub>2</sub></b> technique de « doctor BLADE » .....	52
3.3.3	Le colorant.....	53
3.3.4	Nature de l'électrolyte .....	53
3.3.5	Contre électrode .....	54
3.4	Démarches expérimentales et procédures de montage.....	55

3.4.1	Nettoyage des substrats .....	55
3.4.2	Préparez de la suspension.....	56
3.4.3	Préparation de photo-anode .....	58
3.4.4	Sensibilisation des couches minces .....	60
3.4.5	Préparation de l'électrolyte .....	62
3.4.6	La contre-électrode.....	62
3.4.7	Assemblage de la cellule .....	63
3.5	Moyen de caractérisation.....	64
3.5.1	Test de cellule .....	64
3.5.2	Technique utilisée pour la caractérisation de cellule photovoltaïque à colorant65	
3.6	Résultats de notre cellule.....	67
3.6.1	Mesure des caractéristiques courant-tension $I=f(V)$ .....	67
a	Tests de cellule sous éclairement et sous obscurité. ....	68
3.6.2	Mesure des caractéristiques puissances -tension $P=f(V)$ .....	70
3.6.3	Discussion des résultats .....	73
3.7	Etude comparative de nos résultats.....	75
3.8	Conclusion .....	78
	Conclusion générale.....	80
	Annexes.....	82
	Bibliographie .....	84

## Liste des figures

### Figures de chapitre 1

<b>Figure 1.1 :</b> Spectre de rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer.....	6
<b>Figure 1.2 :</b> Schéma illustrant la conversion photovoltaïque. ....	8
<b>Figure 1.3 :</b> Photo d'un satellite météorologique alimenté par des panneaux solaires, en orbite autour de la Terre. ....	9
<b>Figure 1.4 :</b> Schéma correspondant à la définition d'un semi-conducteur.....	10
<b>Figure 1.5:</b> illustration représentant le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur après absorption d'un photon. ....	10
<b>Figure 1.6:</b> Principe simplifié d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges.....	11
<b>Figure 1.7:</b> Illustrations de la génération de charges au sein d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n sous illumination et de création du photo courant .....	11
<b>Figure 1.8:</b> Représentation conventionnelle de les courbes $I=f(V)$ et $P=f(V)$ [5]. ....	12
<b>Figure 1.9:</b> Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV sous éclairement(b). ....	13
<b>Figure 1.10:</b> schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique [6]. ....	14
<b>Figure 1.11:</b> schéma équivalent d'une cellule solaire organique [6]. ....	15
<b>Figure 1.12:</b> Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin [9]. ....	17
<b>Figure 1.13:</b> Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) [9]. ..	18
<b>Figure 1.14:</b> Structure d'une cellule de type Schottky .....	20
<b>Figure 1.15:</b> Structure d'une cellule de type bicouche.....	21
<b>Figure 1.16:</b> Structure d'une cellule de type DSSC .....	22
<b>Figure 1.17:</b> Caractéristique d'un groupement de modules PV en série [5]. ....	23
<b>Figure 1.18:</b> Caractéristique d'un groupement de modules PV en parallèle [3]. ....	23
<b>Figure 1.19:</b> Caractéristique d'un groupement mixte de modules PV [16]. ....	24
<b>Figure 1.20 :</b> Influence de la température sur une cellule solaire [17]. ....	25
<b>Figure 1.21:</b> Influence de l'éclairement sur la cellule solaire [17]. ....	25
<b>Figure 2.1:</b> structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel .....	34
<b>Figure 2.2:</b> Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel .....	34
<b>Figure 2.3:</b> Diagramme schématique des différents processus de transfert de charge dans une cellule de DSSC [32]. ....	35
<b>Figure 2.4:</b> Structure de quelques sensibilisant (de gauche à droite) : ruthénium $\text{RuL}_3$ , $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ (colorant N3), $\text{RuL}(\text{NCS})_3$ (la teinture noire).....	36
<b>Figure 2.5:</b> Transfert de charge entre la teinture et le réseau $\text{TiO}_2$ : 1. MLCT excitation, 2. injection électronique 3. Recombinaison des charges. ....	37
<b>Figure 2.6:</b> vitre semi réfléchissante en DSSC [37] .....	44
<b>Figure 2.7:</b> élément de décor [38].....	45
<b>Figure 2.8:</b> Lampions décoratifs entourés de cellules solaires à colorants [38] .....	45

<b>Figure 2.9:</b> une radio numérique autonome « Helio » par l'ENSCI .....	46
<b>Figure 2.10:</b> chargeurs portatifs pour téléphone mobile ou ordinateur portable .....	46
<b>Figure 3.1:</b> structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel. ....	50
<b>Figure 3.2:</b> Schéma de procédé de « doctor BLADE » .....	52
<b>Figure 3.3:</b> L'outil de nettoyage de verre-FTO .....	55
<b>Figure 3.4:</b> Le bain à ultrason utilisé.....	56
<b>Figure 3.5:</b> Outils de préparation de la pâte de TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Figure 3.6:</b> Préparation de la suspension de TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Figure 3.7:</b> La couche est prête à subir l'étape suivante .....	57
<b>Figure 3.8:</b> Scotch sur une borne du substrat verre-FTO .....	58
<b>Figure 3.9:</b> étalement de la pâte TiO <sub>2</sub> sur la face conductrice de FTO.....	59
<b>Figure 3.10:</b> Echauffement de la photo-anode sur une plaquette chauffante .....	59
<b>Figure 3.11:</b> Cuisson le film de TiO <sub>2</sub> dans un four de carbolite à 400c° .....	60
<b>Figure 3.12:</b> Sensibilisation TiO <sub>2</sub> de par le colorant N_719 .....	61
<b>Figure 3.13:</b> Elimination de l'oxydant du colorant dans la photo-anode par l'Ethanol .	61
<b>Figure 3.14:</b> Séchasse de photo-anode par l'azote.....	62
<b>Figure 3.15:</b> Dépôt d'un catalyseur en surface conductrice de contre électrode .....	63
<b>Figure 3.16:</b> Pénétration de l'électrolyte à l'intérieure.....	64
<b>Figure 3.17:</b> la cellule finale .....	64
<b>Figure 3.18:</b> Test de cellule par le simulateur solaire. ....	65
<b>Figure 3.19 :</b> Potentiostat galvanostat+Logiciel NOVA .....	66
<b>Figure 3.20:</b> Simulateur solaire du laboratoire CRTSE.....	67
<b>Figure 3.21:</b> Caractérisation $I=f(V)$ de la cellule solaire [Sun1] sous illumination et obscuration .....	68
<b>Figure 3.22:</b> Caractérisation $I=f(V)$ de la cellule solaire [Sun2] sous illumination et obscuration .....	69
<b>Figure 3.23:</b> Caractérisation de la cellule solaire [Sun3] sous illumination et obscuration .....	69
<b>Figure 3.24 :</b> schéma illustrative de filtrages.....	70
<b>Figure 3.25:</b> filtrage et smoothing par "Table Curve" .....	71
<b>Figure 3.26:</b> Caractérisations $P=f(V)$ et $I=f(V)$ obtenues après le filtrages et smoothing	71
<b>Figure 3.27:</b> Caractérisations $P=f(V)$ et $I=f(V)$ obtenues après un filtrages et smoothing .....	72
<b>Figure 3.28:</b> Caractérisations $P=f(V)$ et $I=f(V)$ obtenues après un filtrages et smoothing .....	72
<b>Figure 3.29:</b> graphe de caractérisation de cellule solaire « F. Zhang et al. / Dyes and Pigments81(2009) 224–230 » [39] .....	75
<b>Figure 3.30:</b> graphe de caractérisation des cellules solaires I, II monté au laboratoire LMESM[40] .....	76
<b>Figure 3.31:</b> caractéristique $I(V)$ de la cellule TiO <sub>2</sub> /C343 sous éclairnement [41] .....	77
<b>Figure 3.32:</b> caractéristique $I(V)$ de la cellule TiO <sub>2</sub> /Framboise sous éclairnement [41]... 77	77



## Liste des tableaux

<b>Tableau 3.1.</b> Résultats de caractérisation électrique de notre cellule .....	73
<b>Tableau 3.2.</b> Résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I réalisée par Mr MELOUKI Mohamed [40] .....	76
<b>Tableau 3.3.</b> Paramètres photovoltaïques des cellules à base de TiO <sub>2</sub> réalisée par HOURI Nadia [41] .....	78

# Introduction générale

---

Au cours du dernier siècle, le mot énergie a gagné en importance et en signification. Il est au cœur de tous les débats.

La grande majorité de la consommation énergétique mondiale est assurée par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables, ce type de ressources pose, du fait de la demande énergétique mondiale grandissante, d'importants questionnements concernant la garantie de l'accès à l'énergie pour les générations futures, là il a fallu plusieurs travaux pour assurer leur droit en énergie. C'est une obligation de notre part.

Une attention croissante est donc actuellement portée au développement d'alternatives aux ressources fossiles. Dans ce contexte, les ressources renouvelables apparaissent comme une solution viable dans la production énergétique et une stratégie prometteuse pour diversifier nos sources.

Parmi toutes les technologies permettant la production d'énergie renouvelable, notre travail se concentrera sur le domaine du solaire, et plus précisément sur la filière photovoltaïque. Actuellement, les cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin ou polycristallin qui dominent le marché ( $\approx 90\%$ ) offrent des rendements de conversion énergie lumineuse/énergie électrique de l'ordre de 20 à 30%, mais en face, le degré de pureté et le contrôle de la morphologie requis pour les matériaux les plus performants limitent leur application dans le domaine "grand-public" du fait des coûts élevés des dispositifs[1].

Les recherches vers des dispositifs alternatifs efficaces et à faible coût suscitent un grand intérêt. Parmi eux, les cellules solaires sensibilisées à colorant qui sont sorties des laboratoires dans les années 2000 pour pouvoir être développées à l'échelle industrielle,

constituent une technologie prometteuse pour le remplacement des cellules solaires classiques.

Aujourd'hui, ces cellules à colorant présentent non seulement des rendements de conversion énergétique attrayants mais elles font aussi partie d'une nouvelle technologie de cellules écologiques et à faibles coûts de fabrication. C'est une solution plus originale est de s'inspirer de la nature dans le cas de la photosynthèse des plantes et ne nécessitant pas l'utilisation de terres rares [2].

Cependant, le véritable enjeu de nombreux travaux qui ont été réalisés par un grand nombre d'équipes de part le monde est de comprendre les mécanismes de fonctionnement des cellules Grätzel « DSSC ». L'objectif technologique de ces travaux était d'augmenter les rendements de photo conversion de cette nouvelle famille de cellules solaires ainsi que d'accroître leurs durées de vie afin qu'elles deviennent des solutions viables de production d'électricité dans de nombreuses conditions.

Malgré tous ces efforts, beaucoup de travaux restent à faire. En effet cette technologie reste encore freinée dans son développement à grande échelle et besoin de bénéficier d'une grande maturité technologique. Le problème principal de cette technologie s'apparaitre essentiellement dans le rendement de conversion énergétique qui est encore trop faibles et s'apparaitre aussi dans l'instabilité de la cellule à cause de l'évaporation de l'électrolyte liquide.

L'objectif principal de ce mémoire est développé dans cette optique. Il consiste à élaborer un protocole expérimental fiable permettant la réalisation d'une cellule solaire de type Grätzel de rendement entre 1% et 3% à base d'une couche nanocristallines et poreuses d'oxydes métalliques  $TiO_2$ . Leur sensibilisation a été effectuée par un colorant organique  $N_{719}$  et la régénération est assurée par un électrolyte élaboré au sein de laboratoire. Enfin, les étapes de montages et la technique de caractérisation de la cellule sont détaillées.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

**Le chapitre I** présente des généralités sur le domaine du photovoltaïque en décrivant les différents types de cellules solaires, le fonctionnement, la constitution et les

différents paramètres qui caractérisent une telle cellule. Les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque sont aussi cités.

Le **chapitre II** décrit l'architecture générale d'une cellule sensibilisée à colorant, en détaillant les caractéristiques des différents constituants qui la composent par une étude théorique détaillée sur les transferts des charges entre ces constituants. Nous présentons les avantages et inconvénients des cellules DSSC puis nous citons quelques optimisations connues pour favoriser l'obtention de rendements de conversion élevés. Finalement, quelques exemples d'applications développées par les industriels sont mentionnés pour montrer que cette technologie est d'ores et déjà commercialement viable.

Le **Chapitre III** décrit quant à lui les procédures et les méthodes expérimentales de l'élaboration et de la caractérisation utilisées. Ensuite, la préparation des différents constituants de notre cellule solaire de type Grätzel en justifiant notre choix pour chacun de ces constituants. A la fin nos résultats sont comparés avec les travaux réalisés par d'autres auteurs.

Finalement nous proposerons quelques perspectives de travail pour une meilleure efficacité et nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

## **1. Titre**

# Chapitre 1 GENERALITES SUR LE

# PHOTOVOLTAÏQUE

---

## 1.1 Introduction

De nos jours les énergies renouvelables sont devenues un enjeu incontournable pour la survie de l'humanité en raison de leurs présences permanentes et de leurs sources inépuisables. L'énergie solaire est jusqu'à aujourd'hui l'énergie renouvelable la plus explorée sous ses différentes sortes : photovoltaïque et thermique.

L'énergie photovoltaïque est la plus jeune des énergies renouvelables, elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable. Elle désigne l'énergie récupérée et transformée directement en électricité à partir de la lumière du soleil par des panneaux photovoltaïques. Elle résulte de la conversion directe dans un semi-conducteur (le silicium, le CdTe, l'AsGa, le CIS, etc.) d'un photon en électron.

Ce premier chapitre est consacré aux généralités sur la conversion photovoltaïque, en introduisant les notions de base ainsi que le principe de fonctionnement de la cellule solaire.

## 1.2 Energie solaire

### 1.2.1 Rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est un paquet d'ondes qui est émis par le soleil et reçu par la terre 8 minutes plus tard. Ces ondes selon leurs longueurs sont faites d'ultraviolet, visible et infrarouge.

En traversant l'atmosphère, une partie de ce rayonnement arrive à parvenir jusqu'à la terre, alors que l'autre partie est soit réfléchi ou absorbée par la couche d'atmosphère.

### 1.2.2 Type de rayonnement solaire

En fonction du type du rayonnement solaire et de la technique utilisée, l'énergie solaire peut permettre de produire de la chaleur ou de l'électricité.

On distingue 3 types de rayonnement solaire :

#### ***a Rayonnement direct***

Reçu directement du soleil, ce sont les rayons UV. Il a une trajectoire linéaire (il y a en effet, de légères déviations) C'est ce type de rayonnement qui est utilisé dans les systèmes à concentration.

#### ***b Rayonnement diffus***

Ce sont des rayons qui proviennent de toute la voûte céleste. Des rayons lumineux issus du soleil traversent les nuages et se diffusent sur toute la surface de la terre. Il contribue à l'éclairage mais ne peut pas être concentré à l'inverse du rayonnement direct.

#### ***c Rayonnement réfléchi***

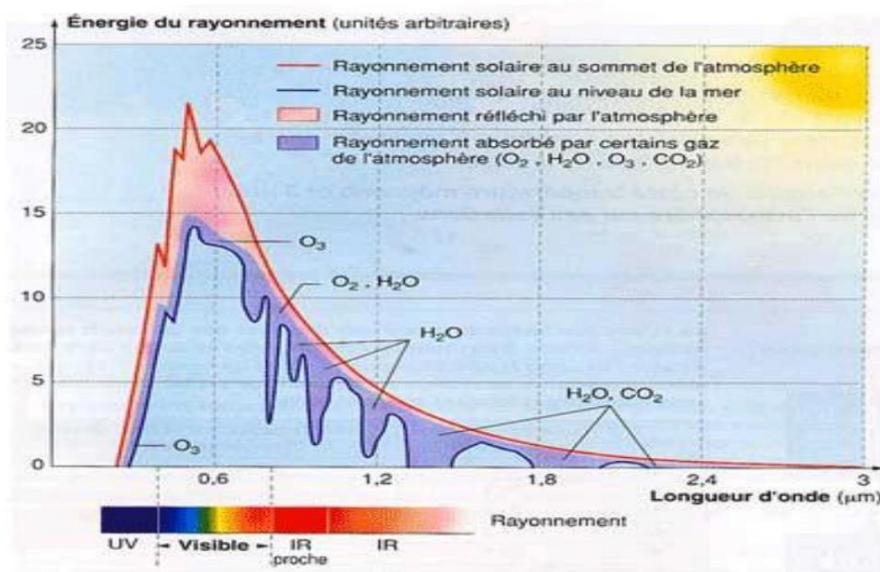
C'est le rayonnement qui est réfléchi par le sol ou par des objets se trouvant à sa surface. Ce rayonnement dépend de l'albédo du sol et il peut être important lorsque le sol est particulièrement réfléchissant (eau, neige).

#### ***d Rayonnement global***

C'est l'ensemble des trois précédents rayonnements (direct, diffus et réfléchi). C'est celui-ci qui est utilisé pour faire fonctionner les panneaux solaires thermiques et photovoltaïques [3].

### 1.2.3 Spectre solaire

D'après la (Figure 1.1), on peut constater que la plus grande partie du spectre solaire reçu par la terre se concentre dans la bande du visible et de l'infrarouge. Le rayonnement solaire mesuré au niveau de la mer est beaucoup moins important que celui mesuré au sommet de l'atmosphère.



**Figure 1.1 :** Spectre de rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer

## 1.3 Energie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque est la conversion du rayonnement solaire en électricité. Photovoltaïque est un mot grec qui réunit photo qui veut dire lumière et volt qui est une unité qui mesure la tension électrique et qui tient son nom du physicien Volta.

### 1.3.1 Historique du photovoltaïque

L'histoire du PV débute en 1839 lorsque le physicien français Antoine César Becquerel découvre le principe photovoltaïque (C'est son petit-fils, Antoine Henri Becquerel qui découvrira la radioactivité). L'effet photovoltaïque en tant que tel a été découvert en 1887 par le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz. C'est Albert Einstein qui, le premier, a pu expliquer le principe photovoltaïque, avec à la clef, le prix Nobel de physique en 1921.

En 1955, des chercheurs américains (Chapin, Fuller, Pearson et Prince) travaillant pour les laboratoires Bell Téléphone (devenus aujourd'hui Alcatel-LucentBell Labs) développent une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6 %.

Les américains lancent en 1959 le satellite Vanguard qui est alimenté par des piles photovoltaïques ayant un rendement de 9% [4].

La première maison avec une installation photovoltaïque voit le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique. C'est en 1983 que la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt 4000 kilomètres en Australie.

Aujourd'hui, l'énergie photovoltaïque est à la disposition des entreprises et des particuliers et les panneaux photovoltaïques ont des rendements de l'ordre de 20% [4].

### 1.3.2 Principe de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable, a lieu lorsqu'un photon de lumière d'énergie suffisante heurte un atome sur la partie négative de la cellule, le photon va exciter un électron et l'arracher de sa structure moléculaire, créant ainsi un électron libre sur cette partie, cet électron participe à la conduction électrique. Mais seulement les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de bande-gap vont créer une paire électron trou.

## 1.4 Cellule photovoltaïque

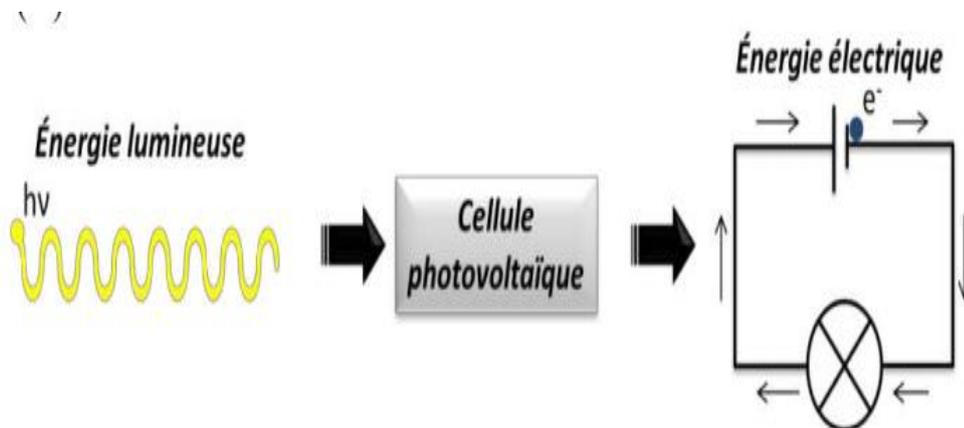
### 1.4.1 Définition d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui convertit le photon reçu en une tension électrique continue, et cela se fait à partir d'un processus nommé l'effet photo-électrique.

Elle est généralement faite de matériaux semi-conducteurs. Ces cellules réunies forment le module ou le panneau photovoltaïque.

### 1.4.2 Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Principalement développé pour l'aérospatial, la technologie des cellules photovoltaïques à base de silicium permet, entre autres, de garantir le fonctionnement des satellites artificiels situés en orbite autour de la Terre, en convertissant l'énergie lumineuse du soleil en énergie électrique (Figure 1.2) et (Figure 1.3).

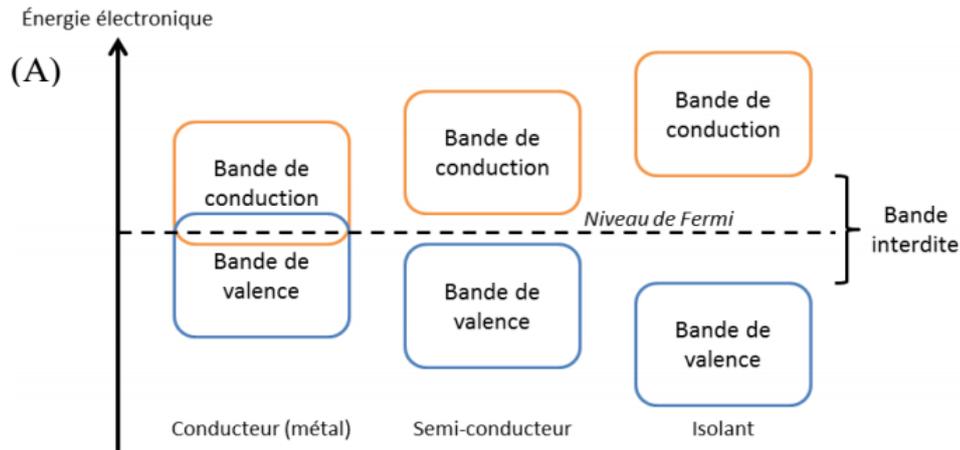


**Figure 1.2 :** Schéma illustrant la conversion photovoltaïque.

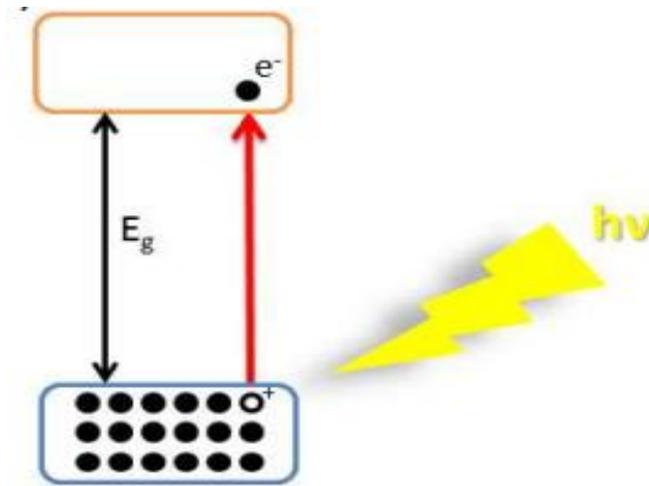


**Figure 1.3 :** Photo d'un satellite météorologique alimenté par des panneaux solaires, en orbite autour de la Terre.

Cette technologie exploite les propriétés de matériaux dits semi-conducteurs tels que le silicium, qui est le plus couramment utilisé. Comme illustré sur la (Figure 1.4), un semi-conducteur est un matériel intermédiaire entre un conducteur électrique et un isolant. Tout comme un matériau isolant, il possède une bande interdite (ou gap énergétique), entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Certains matériaux semi-conducteurs possèdent un gap suffisamment faible permettant à un électron de passer de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau, quand celui-ci est placé sous illumination solaire (Figure 1.5). Des charges négatives (électrons) et des charges positives (trous) sont alors simultanément créées au sein de celui-ci. S'il existe un champ électrique dans le système permettant de séparer les paires électron-trou, les deux types de porteurs de charge, nommés p et n, peuvent être collectés sur deux électrodes distinctes, donnant ainsi naissance à un courant. Ceci constitue l'effet photovoltaïque.

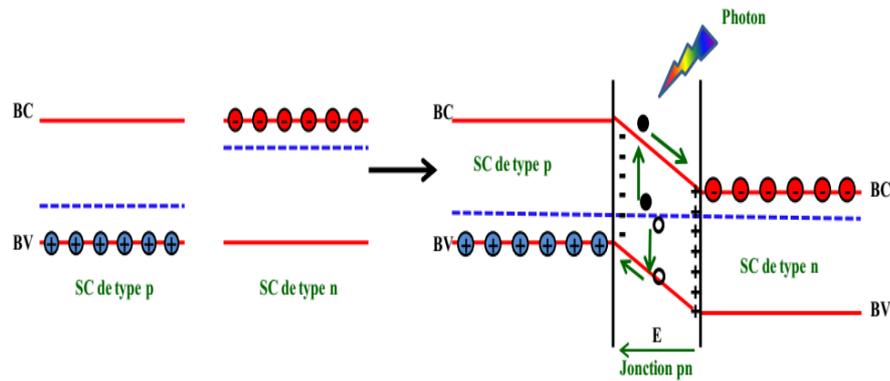


**Figure 1.4 :** Schéma correspondant à la définition d'un semi-conducteur



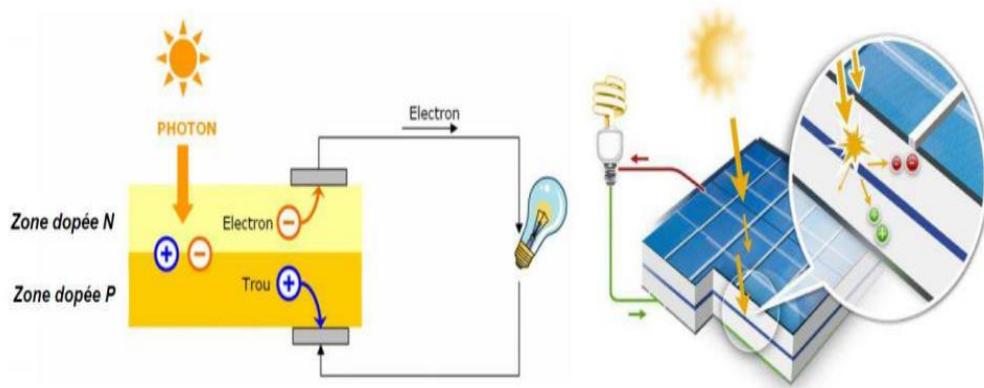
**Figure 1.5:** illustration représentant le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur après absorption d'un photon.

De manière à obtenir cette séparation de charges, les couches actives dans les cellules photovoltaïques classiques comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériel n diffusent dans le matériel p, conduisant à une jonction (dite p-n). La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p ce qui permet de réaliser la séparation de charges (Figure 1.6).



**Figure 1.6:** Principe simplifié d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir dans la bande de valence, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel et générant ainsi un courant (Figure 1.7).



**Figure 1.7:** Illustrations de la génération de charges au sein d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n sous illumination et de création du photo courant

### 1.4.3 Paramètres et caractéristiques électriques d'une cellule

#### solaire

Les paramètres d'une cellule photovoltaïque sont déterminés à partir de la courbe caractéristique courant-tension ( $I=f(V)$ ) qui décrit le fonctionnement de la cellule (Figure suivante).

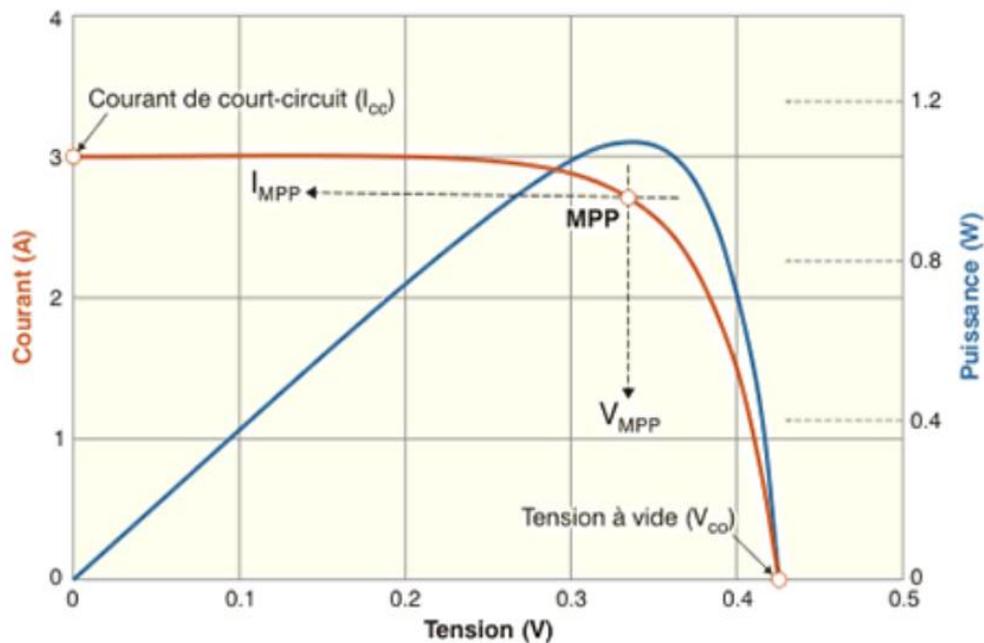


Figure 1.8: Représentation conventionnelle de les courbes  $I=f(V)$  et  $P=f(V)$  [5].

Les trois grandeurs physiques qui définissent cette courbe sont :

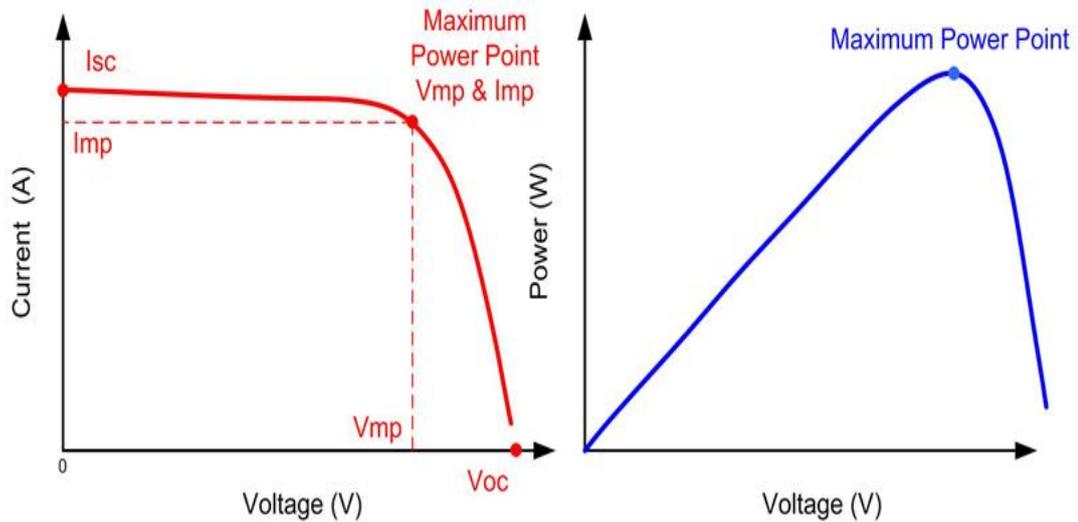
$V_{co}$ : Tension en circuit ouvert, cette valeur représente la tension générée par une cellule éclairée non raccordée.

$I_{cc}$ : Courant court-circuit, cette valeur représente le courant généré par une cellule éclairée raccordée à elle-même.

Son point de puissance maximal : MPP (en anglais : *maximal power point*) obtenu pour une tension et un courant optimal :  $V_{opt}, I_{opt}$  (parfois appelés aussi :  $V_{mpp}, I_{mpp}$ ) [5].

**a Caractéristiques courant-tension et schémas équivalents**

Le tracé de la variation de courant en fonction de la tension d'une cellule ( $I=f(V)$ ) dans l'obscurité et sous illumination (Figure 1.9) permet d'accéder à un bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant.



**Figure 1.9:** Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV sous éclairement(b).

On peut voir clairement dans cette figure que dans la courbe sous illumination est décalée d'une valeur  $I_{cc}$  qui traduit la génération constante du courant par la lumière.

➤ Pour une cellule solaire non éclairée on a :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qv}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

Avec :

$I_s$  Le courant de saturation.

$q$  Charge de l'électron.

$n$  Facteur d'idéal la diode.

$K$  Constante de Boltzmann.

➤ Pour une cellule sous éclairement on a :

Un courant supplémentaire inverse  $I_{ph}$  vient s'ajouter (avec  $I_{ph}$  : photocourant) on a :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qv}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.2)$$

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur/accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son caractéristique est comparable à celle d'une cellule photovoltaïque en silicium. Son schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant (Figure 1.10). Les résistances séries  $R_s$  et shunt  $R_{sh}$  modélisent les pertes engendrées par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite [6].

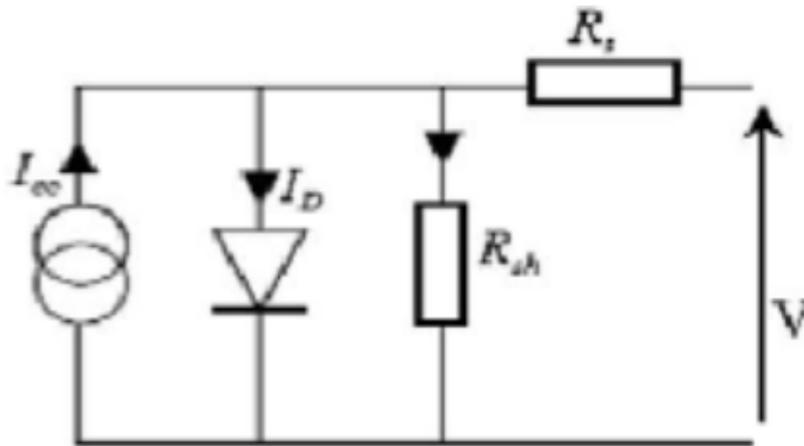
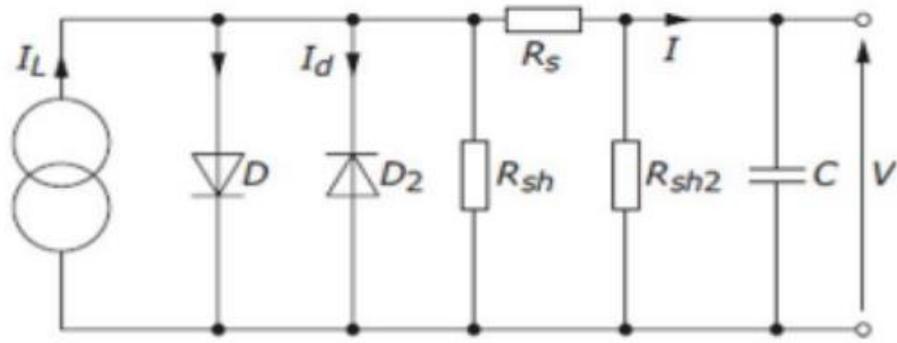


Figure 1.10:schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique [6].

Pour une cellule PV organique il est nécessaire d'introduire : D2 une deuxième diode ; C une capacité supplémentaire qui prend en compte les phénomènes de charge et décharge ainsi que d'autres effets qui dépendent du temps ;  $R_{sh2}$  une deuxième résistance shunt qui rend compte de la recombinaison des charges au voisinage des électrodes. Cette résistance est prise en compte seulement si  $R_s < R_{sh}$  et  $R_s < R_{sh2}$  ; avec  $R_s$  résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance(Figure 1.11).



**Figure 1.11:**schéma équivalent d'une cellule solaire organique [6].

### **b Paramètres d'une cellule photovoltaïque**

Ces paramètres sont définis par :

#### **Courant de court-circuit $I_{cc}$**

Le courant de court-circuit est la valeur maximale du courant lorsque sa tension est égale à zéro ( $V=0$ ). Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend de: la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température.

#### **Tension à circuit-ouvert $V_{co}$**

La tension à circuit-ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du type de la cellule solaire, des matériaux de la couche active et de l'éclairement de la cellule.

$V_{co}$  Est donné par :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (1.3)$$

### **Puissance maximale $P_m$**

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale:

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (1.4)$$

### **Facteur de forme FF**

Il détermine la qualité électrique de la cellule, il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.5)$$

### **Le rendement $\eta$**

Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivré par la cellule  $P_m$  et la puissance lumineuse incidente  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad (1.6)$$

## **1.5 Les filières technologiques des cellules photovoltaïques**

Selon la nature des matériaux utilisés on distingue trois classes : les cellules PV inorganiques, les cellules PV organiques et les cellules PV hybrides :

### **1.5.1 Les cellules photovoltaïques inorganiques**

Les cellules photovoltaïques inorganiques représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée, pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire d'un pied carré qui ont un rendement de 20,8 % ; ainsi le rendement du meilleur module commercial de grande taille (1 m), est de 15,3 % [7].

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo conversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient d'en distinguer plusieurs types :

***a Cellules solaires à base de silicium***

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques. Le silicium offre de nombreux avantages, c'est un matériau stable et non toxique et il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N). Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de par la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication :

➤ ***Cellules en silicium monocristallin***

Les cellules au silicium monocristallin offrent le meilleur rendement parmi les panneaux solaires disponibles dans le commerce : entre 13 à 15%. Il faudra donc moins de cellules pour atteindre la puissance désirée, mais comme le silicium monocristallin est aussi le plus cher, son seul avantage est finalement d'utiliser une surface réduite : il faut environ 7m<sup>2</sup> pour obtenir 1 kilo-Watt-crête (kWc) (Figure 1.12) [8].



***Figure 1.12: Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin [9].***

➤ **Les cellules au silicium poly cristallin (multi cristallin)**

Cette méthode est moins couteuse d'un point de vue énergétique mais aussi financière. Les cellules poly cristallines supportent mieux la présence d'impuretés que les cellules monocristallines (Figure 1.13). On utilise donc généralement du silicium de moindre pureté, moins onéreux mais aussi nécessitant moins d'énergie. Le silicium multi cristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Le contrôle de la taille de ces cristaux est primordial puisque les joints de grain ont un effet néfaste sur les performances photovoltaïques [10].

Les cellules poly cristallines sont légèrement moins efficaces que les cellules monocristallines (environ 12%), mais elles ont la même durée de vie, c'est -à- dire de 20 à 30 ans. Leur rendement, tout comme celui des modules monocristallins, diminue lorsque le rayonnement solaire est faible [11].



**Figure 1.13:** Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : 10×10 cm<sup>2</sup>) [9].

**b Cellules solaires en films minces**

➤ **Les cellules à base de silicium amorphe**

Le silicium amorphe (c.à.d. un ensemble d'atomes désordonnés) est produit par la déposition de silicium sur un substrat. Le substrat peut être rigide ou flexible ce qui rend

possible la réalisation de cellules sur des surfaces courbes et des modules « pliables ». Les cellules en silicium amorphe peuvent aussi être plus fines car une épaisseur de couche de l'ordre de quelques micromètres est suffisante.

C'est pour cette raison que le silicium amorphe est aussi connu sous le nom de « film mince ». Le rendement des cellules amorphes est plus faible que celui des cellules cristallines, mais ces cellules demandent bien moins de silicium et leur prix les rend très attractives pour beaucoup d'applications (par exemple, sur des calculatrices ou sur des montres).

#### ➤ **Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)**

Le faible rendement des cellules à base de silicium amorphe a motivé les scientifiques à chercher des alternatives. Le matériau le plus prometteur est le tellure de cadmium (CdTe) qui offre la possibilité de produire des modules à des coûts plus faibles avec un rendement de 10%, et un avantage qui réside dans la forte absorption du tellure de cadmium. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie [12].

#### ➤ **Les cellules à base de CIS et CIGS**

- Le **CIS** est composé de disélenure de cuivre et d'indium (CIS), c'est un matériau qui possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe [11].

- Le **CIGS** fait intervenir en plus du gallium, ce type de cellule présente un inconvénient majeur du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement de 12,8 % a été obtenu sur le plan industriel par ZSW [11].

### 1.5.2 **Les cellules photovoltaïques organiques**

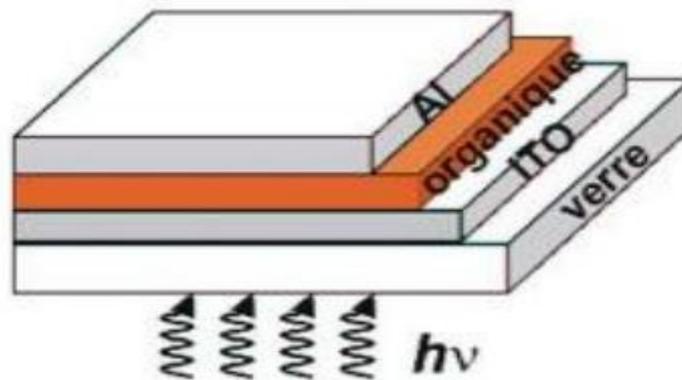
Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent beaucoup d'avantages : la possibilité d'être déposée en

grande surface, la facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, et grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles, Il existe deux types de cellules organiques [13]:

#### **a Les cellules à base de matériaux moléculaires**

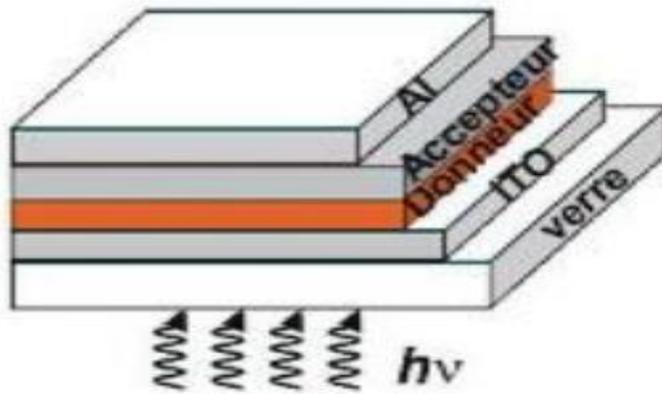
Au cours de ces dernières années deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été intensivement étudiés : celles qui ont une structure monocouche et celles à structure bicouche.

➤ Les cellules moléculaires monocouches décrites comme étant de type Schottky utilise un semi-conducteur de type p (ou n) et se présentent sous la forme métal/organique/métal, tel que le semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur (Figure1.14).



**Figure 1.14:** Structure d'une cellule de type Schottky

➤ Les cellules moléculaires bicouches utilisent deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, qui sont en contact formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs (figure 1.15).



**Figure 1.15:** Structure d'une cellule de type bicouche

### ***b* Les cellules à base de polymères**

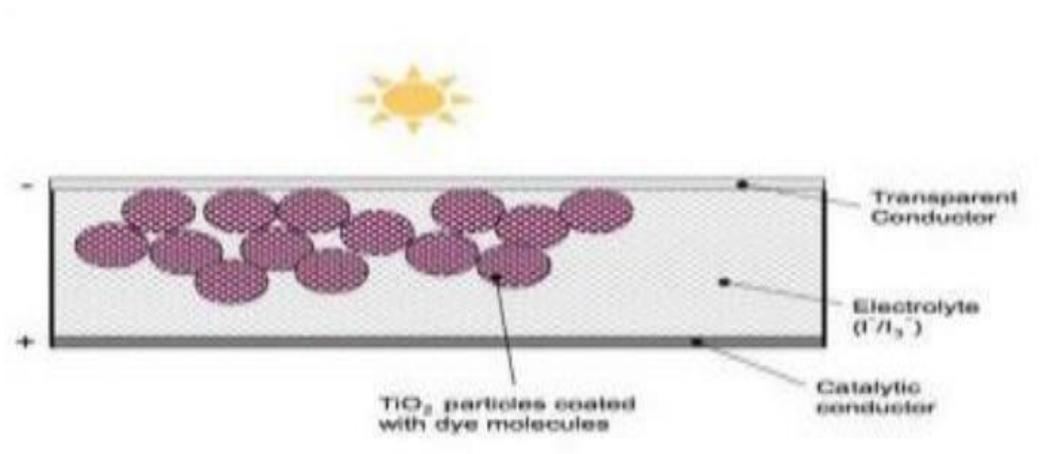
Les cellules photovoltaïques à base de polymères désignent une technique de cellules solaires organiques produisant de l'électricité à partir de la lumière à l'aide de polymères semi-conducteurs. Il s'agit d'une technique relativement récente étudiée en laboratoire par des groupes industriels et des universités à travers le monde.

Largement au stade expérimental, les cellules polymères photovoltaïques offrent néanmoins d'intéressantes perspectives. Les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux mis en œuvre pour les cellules à base de semi-conducteurs minéraux. Leur coût de revient est bien plus faible et elles sont plus légères et moins fragiles. Leur nature flexible les rend même aptes à s'intégrer à des matériaux souples en polymères organiques ou en silicones, voire à des fibres textiles [14]. Leur principale faiblesse réside dans leur durée de vie encore limitée induite par la dégradation des polymères lorsqu'ils sont exposés au soleil. Actuellement des rendements de plus de 4 % ont été obtenus avec de nouveaux types de cellules polymères récemment développées [15].

### **1.5.3 Les cellules sensibilisées par colorant(Grätzel)**

Ils sont communément appelés DSSC (Dye-Sensitized -Solar- Cells) ou cellules Grätzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane  $TiO_2$  (semi-conducteur de type n),

est recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière et est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox (Figure 1.16)).



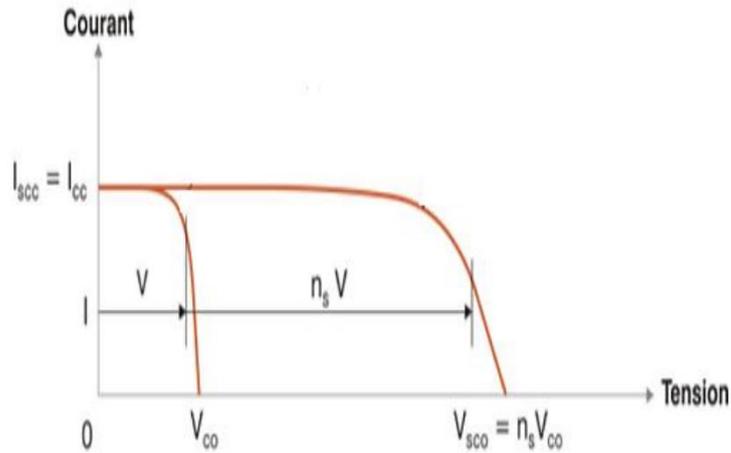
*Figure 1.16: Structure d'une cellule de type DSSC*

## 1.6 Association des modules photovoltaïques

Dans la pratique les cellules solaires ne sont pas utilisées seules. Regroupées et liées électriquement entre elles, elles forment un module photovoltaïque. Ce module à son tour, regroupé et lié électriquement avec d'autres modules, ils forment un générateur photovoltaïque. Ces modules peuvent être associés d'une des manières suivantes :

### 1.6.1 Montage en série

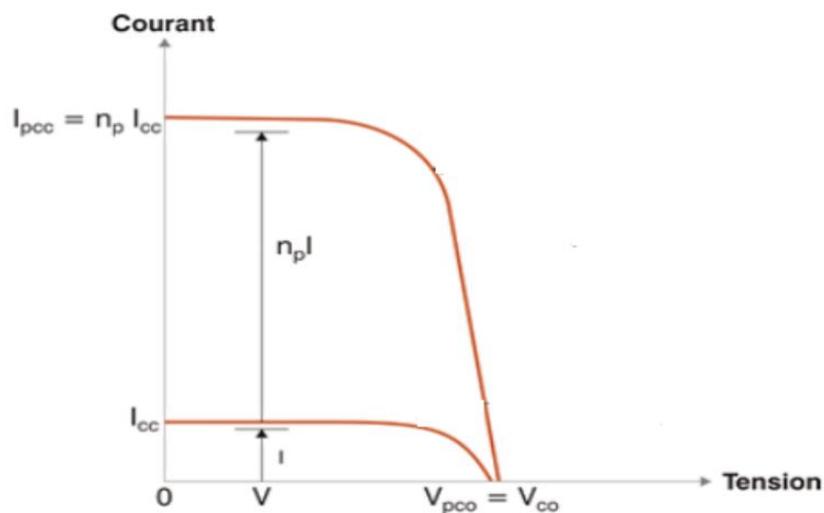
Dans un montage en série les tensions s'additionnent et le courant traversant les modules reste identique. Lorsque les panneaux sont montés en série, l'intensité traversant les panneaux sera celle du panneau le moins performant de la série. Ainsi, si une ombre apparaît sur un des panneaux, toute la série aura pour rendement celui du panneau le plus faible (Figure 1.17).



**Figure 1.17:** Caractéristique d'un groupement de modules PV en série [5].

### 1.6.2 Montage en parallèle

Une association parallèle de  $n$  modules est possible et permet d'accroître le courant de sortie du générateur. Dans un groupement de modules identiques connectés en parallèle, les modules sont soumis à la même tension et la caractéristique résultante du groupement est obtenue par addition des courants, la (Figure 1.18) résume à son tour les caractéristiques électriques d'une association parallèle de  $n$  modules [3].



**Figure 1.18:** Caractéristique d'un groupement de modules PV en parallèle [3].

### 1.6.3 Montage mixte

Afin d'obtenir des puissances de quelques kW, sous une tension convenable, il est nécessaire d'associer les modules en panneaux et de monter les panneaux en rangés de panneaux série et parallèle (Figure 1.19), afin de former ce que l'on appelle un générateur photovoltaïque [16].

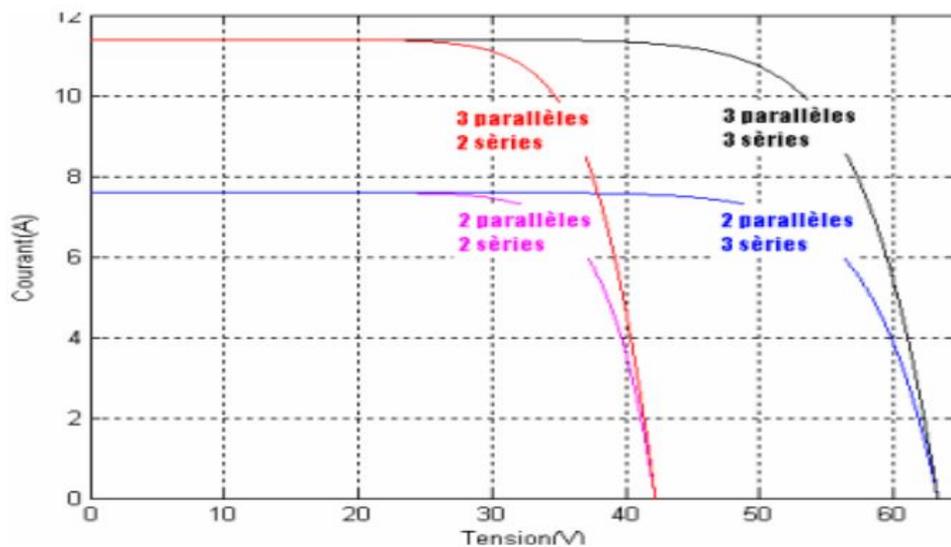


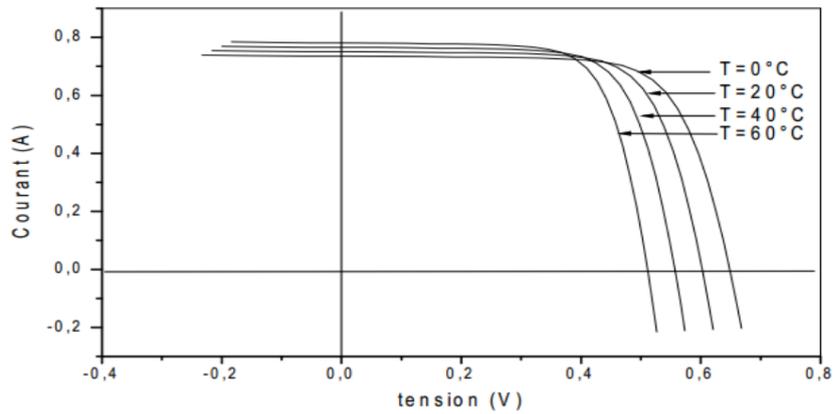
Figure 1.19: Caractéristique d'un groupement mixte de modules PV [16].

## 1.7 Influence de quelques paramètres extérieurs sur le rendement Photovoltaïque

### 1.7.1 Influence de la température

La température a une influence considérable sur le comportement de la cellule et donc sur son rendement. Cette influence se traduit principalement par une diminution de la tension générée (et une très légère augmentation du courant) (Figure 1.20).

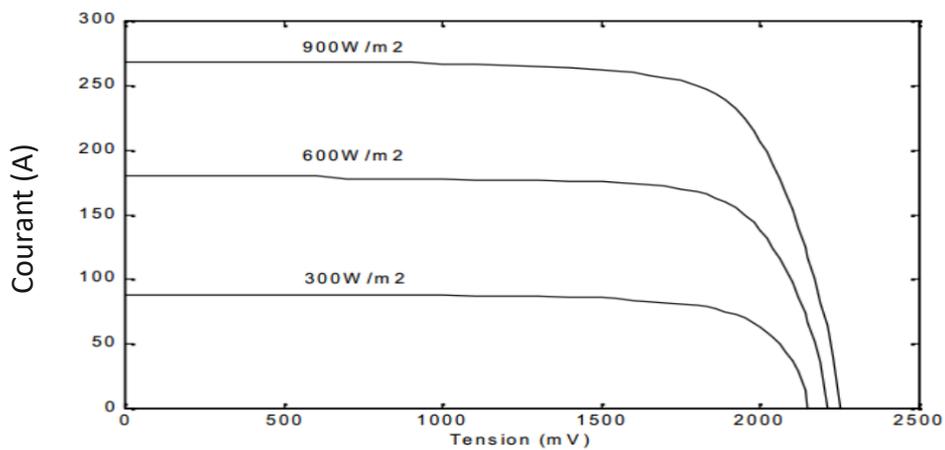
Suivant les modèles, ce comportement induit, par degré, une perte de 0.5 % du rendement par rapport au rendement maximum de la cellule. On comprendra donc tout l'intérêt d'une ventilation correcte à l'arrière des panneaux [17].



**Figure 1.20 :** Influence de la température sur une cellule solaire [17].

### 1.7.2 Influence du rayonnement

L'éclairement correspond à l'intensité lumineuse captée par le module photovoltaïque, et se mesure en  $W/m^2$ . La nuit, il est nul ( $0 W/m^2$ ). Il varie au cours de la journée entre 0 et  $1\ 000 W/m^2$  (valeur maximum), en fonction de la saison. L'éclairement a une nette incidence sur la valeur de  $I_{cc}$ , lorsqu'il double,  $I_{cc}$  double aussi. L'éclairement a très peu d'incidence sur la tension à vide  $V_{co}$  (Figure 1.21) [17].



**Figure 1.21:** Influence de l'éclairement sur la cellule solaire [17].

## 1.8 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

### 1.8.1 Avantage :

Cette énergie présente de nombreux avantages, à savoir :

- Les installations photovoltaïques sont en général de haute fiabilité, peu sujettes à l'usure, elles demandent peu d'entretien.
- Le montage des installations photovoltaïques est simple et les installations sont adaptables aux besoins de chaque projet.
- Il s'agit d'une source d'énergie électrique totalement silencieuse ce qui n'est pas le cas, par exemple des installations éoliennes.
- Il s'agit d'une source d'énergie inépuisable.
- L'énergie photovoltaïque est une énergie propre et non-polluante qui ne dégage pas de gaz à effet de serre et ne génère pas de déchets.
- Les systèmes photovoltaïques sont fiables : aucune pièce employée n'est en mouvement. Les matériaux utilisés (silicium, verre, aluminium), résistent aux conditions météorologiques extrêmes.
- Sur les sites isolés, l'énergie photovoltaïque offre une solution pratique pour obtenir de l'électricité à moindre coût.
- Le contrat d'achat est conclu pour une durée assez longue.

### 1.8.2 Inconvénients :

- Un cycle de vie en question : la durée de vie d'une installation photovoltaïque n'est pas éternelle mais de l'ordre de 20 à 30 ans.
- Le rendement des cellules photovoltaïques diminue avec le temps qui passe. On parle en général pour les panneaux photovoltaïques, d'une perte de rendement de 1 % par an.
- De plus, les panneaux solaires contiennent des déchets toxiques : cuivre, chrome, silicium, cadmium et tellure.

- Les rendements des panneaux photovoltaïques sont encore faibles et de l'ordre de 20 % (pour les meilleurs). L'énergie photovoltaïque convient donc mieux pour des projets à faible besoins, comme une maison unifamiliale, par exemple.

## **1.9 Conclusion**

L'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable. Jusqu'à présent, la plupart des cellules solaires sont fabriquées à partir du silicium. Ces cellules convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque. La fabrication de ces cellules est par conséquent onéreuse, ce qui limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle. Il est donc utile de réfléchir à des procédés moins coûteux comme l'utilisation de nouveaux matériaux dont font partie les matériaux organiques. Dans le second chapitre nous allons étudier un autre type de cellules solaires qui vont nous offrir par leur simplicité de fabrication, l'espoir d'une réduction significative du prix de l'électricité solaire.

## **2.Titre**

# Chapitre 2 Les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel

---

## 2.1 Introduction

Le photovoltaïque est considérée comme une technologie clé pour la production d'énergie future, en effet, on va diversifier nos sources d'énergies avec des moyens de production alternatifs aux combustibles fossiles en les rendant moins couteuses et plus propres pour l'environnement.

De nos jours, le photovoltaïque représente un enjeu important dans les énergies renouvelables, et plusieurs nouvelles cellules solaires sont en cours de développement en plus de celles actuellement commercialisées, mais celle à base de silicium continuera comme la technologie dominante, Le degré de pureté et le contrôle de la morphologie requis pour les matériaux les plus performants limitent leur application dans le domaine "grand-public" du fait des coûts élevés des dispositifs.

Par conséquent, les chercheurs sont motivées pour développer de nouveaux matériaux destinés aux cellules photovoltaïques, parmi les nouveaux concepts étudiés, on désigne les cellules solaires sensibilisées par colorant, elles ont été activement développées comme l'un des candidats de nouvelles technologies photovoltaïques respectueuses de l'environnement depuis le premier rapport de Grätzel en 1991.

Le véritable enjeu du photovoltaïque est de réduire de façon significative le cout du *KW / heure* produit ainsi d'assurer une propreté environnementale d'où la nécessité de développer une technologie propre on évitant l'utilisation de produits toxiques ou de terres rares, les cellules photovoltaïques sensibilisées par colorant sont développées

dans cette optique, on ouvre une nouvelles brèche à la communauté photovoltaïque, en s'inspirant des mécanismes de photosynthèse.

Ces cellules ont ensuite été améliorées et les rendements atteignent désormais plus de 11% en laboratoire [18]. Cependant ces systèmes présentent encore certaines limitations en particulier du fait de nombreux phénomènes de recombinaison et de problèmes de stabilité sous lumière UV liés aux propriétés du  $TiO_2$  ainsi que des problèmes de fuites et de corrosions liées à l'électrolyte liquide utilisé, donc les DSSC ont besoin de bénéficier d'une grande maturité technologique avant devenir des excellent sources d'énergie propres de la prochaine génération.

## 2.2 Description des différents constituants

### 2.2.1 La photo anode

La photo anode correspond au substrat où est déposée la couche de semi-conducteur. Dans le cas de DSSC rigides, elle est constituée d'un verre rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO pour « Transparent Conductive Oxide »). Deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ( $In_2O_3:S_n$ ) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ( $SnO_2:F$ )

Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit présenter une transparence maximale dans le domaine du visible, mais doit également posséder une conductivité électrique élevée. Bien que, pour des épaisseurs de TCO comparables, le verre ITO soit plus conducteur que le verre FTO[19], ce dernier possède une meilleure stabilité thermique, caractéristique non négligeable sachant que le procédé de mise en forme des cellules solaires à colorant, utilisant le  $TiO_2$  comme semi-conducteur, nécessite plusieurs étapes de recuit à haute température (500°C).

Du fait de cette contrainte de stabilité thermique, la photo anode des cellules solaires à colorant est donc généralement constituée d'un substrat de verre conducteur de type FTO. La couche FTO d'environ 600 nm d'épaisseur lui confère une faible résistivité, de l'ordre d'une dizaine d'ohms par unité de surface.

Dans le cas du développement de DSSC souples, la nature du support de type plastique contraint à utiliser des procédés de mise en forme à basse température. Ceci rend alors l'utilisation de l'ITO possible, voire même préférable au FTO car la couche de TCO oppose alors moins de résistance au passage du courant. Des photos anodes de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphthalate-ITO (PEN-ITO) sont ainsi généralement employées pour la mise en forme de cellules solaires à colorant sur support plastique [20], [21].

### 2.2.2 L'oxyde métallique semi-conducteur

Le film de  $T_iO_2$ , déposé sur la photo anode avant sensibilisation par le colorant, est composé de trois parties distinctes :

- Une couche de  $T_iO_2$  dense obtenue par un traitement chimique avec une solution aqueuse de  $T_iCl_4$ . Ce film de  $T_iO_2$  dense, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, permet : d'une part, d'améliorer l'adhésion entre la surface FTO et le film de  $T_iO_2$  poreux, et d'autre part, d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et la couche conductrice FTO de la photo anode, éliminant ainsi le court-circuit qui pourraient être générés à cette interface.
  
- Une couche poreuse constituée de nanoparticules de  $T_iO_2$  d'un diamètre de l'ordre de 20 nm, formant un film de  $T_iO_2$  méso poreux (taille des pores comprise entre 2 et 50 nm), d'une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  et possédant une surface spécifique importante. Cette partie est nommée couche active car c'est elle qui concentre la quasi-totalité des molécules de colorant, une fois le semi-conducteur sensibilisé, du fait de sa grande surface spécifique de l'ordre de 80  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ [22].
  
- Une deuxième couche poreuse, nommée couche diffusante, constituée de nanoparticules de  $T_iO_2$  d'un diamètre de l'ordre de 200 à 400 nm. Cette partie du film de  $T_iO_2$ , d'une épaisseur proche de 5  $\mu\text{m}$ , permet de piéger une quantité plus importante de photons lors du fonctionnement de la cellule. En effet, du fait de la taille importante des nanoparticules qui la constituent, contrairement à la couche active qui est

transparente lorsqu'elle n'est pas sensibilisée, la couche diffusant est de couleur blanche et réfléchit donc la lumière. Les photons n'ayant pas été absorbés en traversant la couche active, sont ainsi renvoyés vers cette dernière, augmentant de ce fait la probabilité globale qu'ils rencontrent une molécule de colorant. Des molécules de colorant se greffent également sur cette couche de  $TiO_2$ , permettant ainsi de piéger la lumière à ce niveau, mais cela reste négligeable par rapport à la quantité de chromophores présents au niveau de la couche active.

### 2.2.3 Le Colorant (ou Chromophore)

Le chromophore peut être considéré comme étant le cœur de ce système. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépendra le rendement total de la cellule photovoltaïque. De très nombreux exemples de colorants pour les cellules à oxyde photosensibilisé existent dans la littérature, les deux principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium comme le  $N_3$  ou le  $N_{719}$  et les colorants de type « pushpull » (donneur-accepteur) comme le  $YD_2 - o - C_8$ , une porphyrine de zinc, et le  $Y_{123}$  un chromophore dit « tout organique » de la famille des triarylamines. Ces deux derniers chromophores sont ceux qui ont permis d'atteindre le meilleur rendement de conversion en laboratoire à ce jour [23] [24].

La majorité des recherches menées dans le but d'augmenter l'efficacité de telles cellules porte principalement sur l'amélioration de chromophores existants, ou l'élaboration de colorants innovants [25].

### 2.2.4 L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule : il assure la régénération du chromophore après que celui-ci ait injecté un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Les systèmes les plus performants utilisent un électrolyte liquide où le médiateur redox est dissous dans un solvant organique polaire de faible viscosité, permettant une grande mobilité des ions en solution et donc des processus de régénération rapides.

Les électrolytes liquides les plus utilisés contiennent un système redox de type iode/iodure, le couple  $I^-/I_3^-$ , possédant en effet un potentiel standard adapté à la régénération d'une majorité des colorants utilisés pour les DSSC. L'utilisation de ce système redox présente néanmoins quelques inconvénients : une fraction significative de la lumière est absorbée en dessous de 500 nm, d'autre part il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule et il peut réagir avec le colorant.

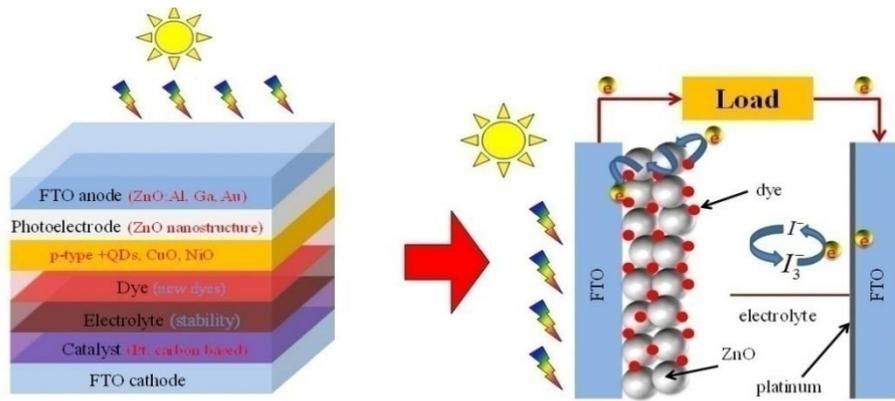
D'autres électrolytes ont également été développés pour les DSSC, on retrouve ainsi des électrolytes à base de ferrocène ( $Fc/Fc^+$ ) ou encore de brome ( $Br^-/Br_3^-$ ), Le potentiel d'oxydation de ces systèmes redox étant plus élevé que celui du couple ( $I^-/I_3^-$ ) [26].

### 2.2.5 La contre-électrode

La contre-électrode (CE) a pour rôle de régénérer la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée venant elle-même de régénérer le chromophore. En fonction du substrat employé (rigide ou souple) et/ou de l'électrolyte utilisé dans le dispositif, différentes contre-électrodes et mises en forme adaptées ont été développées et étudiées au fil des années [27], [28].

En qualité de standard dans le domaine des DSSC, un verre conducteur de type FTO recouvert d'une fine couche de platine, déposée par voie thermique, est généralement employé pour constituer la contre-électrode du système. Ce métal montre en effet une forte conductivité, favorisant les transferts d'électrons, mais aussi une cinétique d'échange électronique élevée avec le médiateur redox, notamment dans le cas où un électrolyte de type iode/iodure est employé. Le platine est cependant un matériau relativement coûteux, ce qui incite au développement de contre-électrodes de substitution, comme par exemple des (CE) à base de carbone (sous forme pyrolytique ou de nanotubes), matériau moins onéreux et présentant de plus une grande stabilité chimique [29], [30].

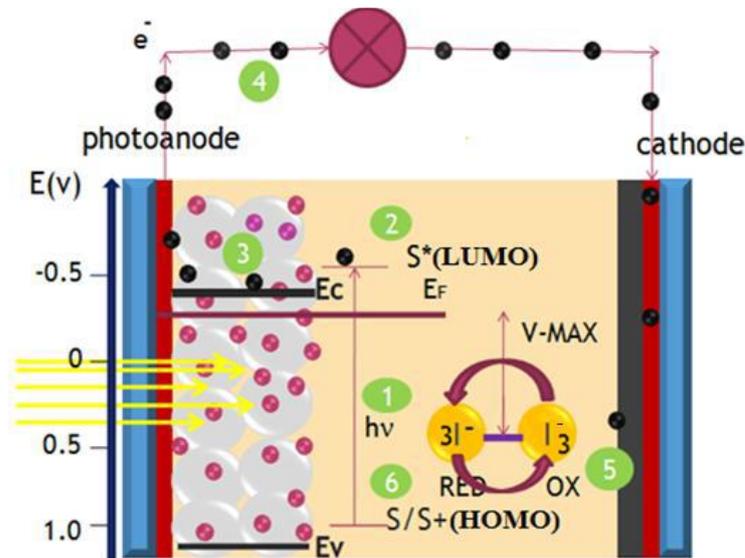
La (Figure 2.1) résume tous les constituants de cellule Grätzel.



**Figure 2.1:** structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel

### 2.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des cellules sensibilisées basées sur l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> comme semi-conducteur est inspiré du phénomène de photosynthèse (Figure 2.2).



**Figure 2.2:** Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel

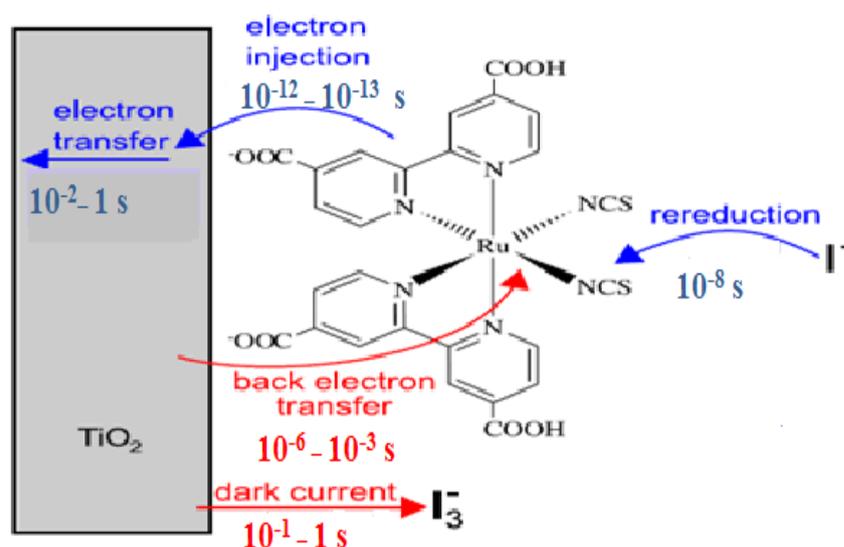
La conversion photovoltaïque dans ce type de cellules, est initiée par l'absorption des photons incidents par le colorant (1), qui les font passer de leur état d'énergie fondamentale  $S$  à un état électroniquement excité  $S^*$  (2). A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau  $HOMO$  au niveau  $LUMO$  ce qui permet d'injecter les électrons

dans la bande de conduction de l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) pourvu que la LUMO du sensibilisateur se situe à une énergie supérieure au bas de la BC du semi-conducteur.

Les électrons après l'injection circulent dans les couches poreuses  $TiO_2$  vers l'électrode transparente conductrice TCO (3) (électrode négative ou anode). Ensuite traversent le circuit extérieur (CE) et sont transférés à la contre électrode (électrode positive ou cathode) (4). L'électrolyte contenant un couple redox iodure/tri iodure ( $I^-/I_3^-$ ) reçoit les électrons, le trio d'iodure est réduit à son tour à la contre électrode (5). Le cycle est fermé par une réduction du colorant oxydé par l'iodure  $I^-$  dans l'électrolyte (6). La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur [31].

## 2.4 Etude théorique de la cellule solaire sensibilisée par colorant

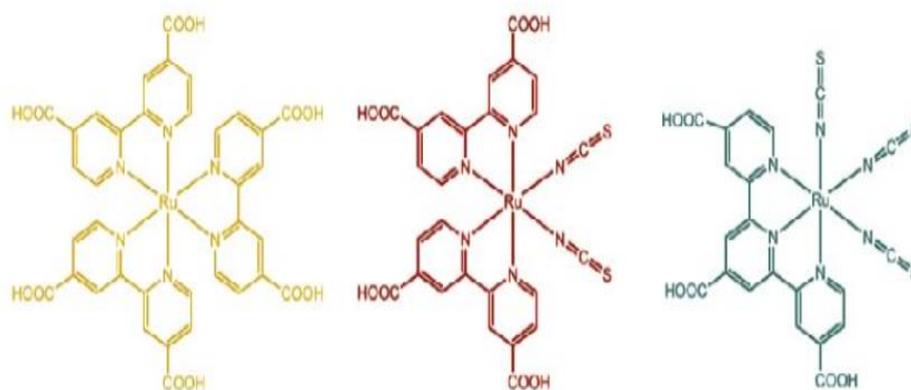
Dans cette section on va, théoriquement, résumer les différents mécanismes qui interviennent à la génération du photo-courant au sein des cellules solaires sensibilisées par colorant DSSC. La (Figure 2.3) résume les différents processus de transfert électronique dans une cellule de DSSC.



**Figure 2.3:** Diagramme schématisant des différents processus de transfert de charge dans une cellule de DSSC [32].

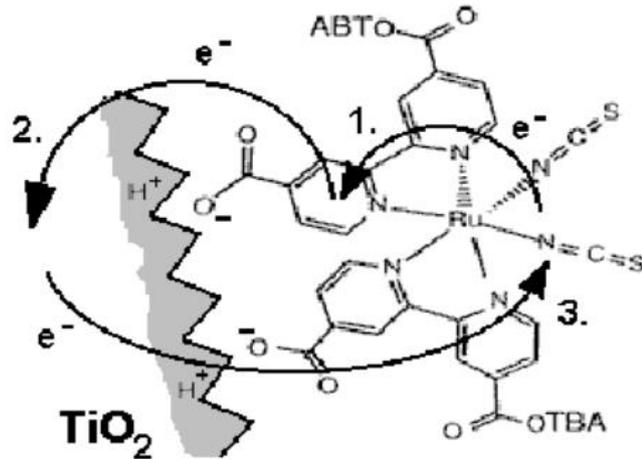
### 2.4.1 Absorption de la lumière

Comme mentionné plutôt, dans les DSSC, l'absorption des photons incidents se fait en posant sur la surface interne de l'électrode poreuse avec le  $TiO_2$  une couche spéciale de colorant. La (Figure2.4) représente les structures moléculaires de trois photo sensibilisateurs efficaces pour les cellules Grätzel.



**Figure 2.4:** Structure de quelques sensibilisant (de gauche à droite) : ruthénium  $RuL_3$ ,  $RuL_2(NCS)_2$  (colorant N3),  $RuL(NCS)_3$  (la teinture noire).

L'adsorption de la photo sensibilisatrice à la surface du semi-conducteur se fait généralement via des groupes d'ancrage spéciaux attachés à la molécule de colorant. Dans le colorant N3, par exemple, ce sont les quatre groupes carboxyliques ( $COOH$ ) à la fin des anneaux pyridyles : le ( $COOH$ ) forme une liaison avec la surface treillis du  $TiO_2$  en lui donnant un proton (Figure2.5).



**Figure 2.5:** Transfert de charge entre la teinture et le réseau  $TiO_2$  : 1. MLCT excitation, 2. injection électronique 3. Recombinaison des charges.

L'excitation des complexes *Ru* par absorption de photons est de type 'transfert de charge de métal à ligand' (MLCT pour Métal to Ligand Charge Transfert en anglais). Cela veut dire que l'orbital moléculaire occupant la plus haute (HOMO) du colorant est localisée à côté de l'atome métallique, *Ru* dans ce cas, alors que l'orbital moléculaire occupant la plus basse (LUMO) est localisée dans l'espèce de ligand, dans ce cas dans les anneaux bipyridyl.

A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau HOMO au niveau LUMO. En outre, le niveau LUMO s'étendant même à des groupes d'ancrage *COOH*, est spécialement à proximité de la surface du  $TiO_2$ , ce qui signifie qu'il y a un chevauchement du niveau LUMO de la teinture et la bande de conduction du  $TiO_2$ . Cette directivité de l'excitation est l'une des raisons pour laquelle le processus de transfert d'électrons est très rapide à l'interface colorant -  $TiO_2$  [32].

## 2.4.2 Séparation de charges

La séparation de charge dans les cellules Grätzel est basée sur un processus de transfert d'électrons de la molécule de colorant au  $TiO_2$  et un processus de transport des trous de la teinture ainsi oxydée vers l'électrolyte.

Le mécanisme de transfert d'électrons est fortement dépendant de la structure électronique de la molécule absorbante de colorant et de l'adéquation des niveaux d'énergie entre l'état excité de la teinture et la bande de conduction du  $TiO_2$ .

Bien que la séparation de charge dans les jonctions p-n se fait grâce à un champ électrique naissant de la charge d'espace dans la zone de jonction, la situation dans une DSSC est très déférente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, typiquement de quelque dizaine de nanomètres, est trop petite pour la formation d'une couche de charge d'espace à l'intérieur de ces particules.

En outre, il n'existe aucun champ électrique significatif entre les nanoparticules individuelles dans le volume de l'électrode. Dans ce cas, l'absence d'une bande de flexion est le résultat de l'individualité de chaque particule nanocristalline : un film de nanoparticules suffisamment épais pourrait avoir une charge d'espace collective s'il se comporte comme un ensemble. Cependant, l'électrolyte entourant de manière efficace toutes les particules découple ces dernières et les écarte de tous les champs électriques au sein d'un nanomètre.

Même si la bande de pliage à l'intérieur des particules est inhibée, il existe toutefois un champ électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte en raison de la teinture absorbée. Les molécules de colorant ont généralement des groupes acides ( $COOH$ ,) qui jouent le rôle de système de fixation en libérant un proton  $H^+$  ( $H+$ ) à la surface de l'oxyde de titane laissant ainsi la molécule de colorant chargée négativement. La différence de potentiel à travers la couche formée (dite Helmholtz) est estimée à environ 0,3 eV, elle aidera à distinguer les charges et à réduire les recombinaisons.

Le mécanisme majeur pour la séparation des charges est cependant relié directement au positionnement des niveaux d'énergies entre la molécule de colorant et les autres nanoparticules. L'état excité  $S^*$  de la teinture (Le niveau LUMO) est supérieur à la limite de la bande de conduction du  $TiO_2$ , et le niveau HOMO de cette même teinture est inférieur au potentiel chimique de la paire redox iodure/triiodure dans l'électrolyte. Ces

ceux-là présentent une force motrice énergétique pour la séparation des électrons et des trous.

### 2.4.3 Transport de charges

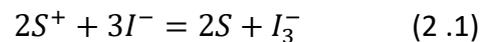
On distingue deux types de transport des charges, le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée  $T_iO_2$  et le transport de trous via l'électrolyte[33].

#### *a Transport électronique dans la couche de $T_iO_2$*

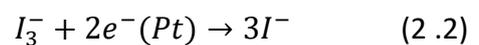
Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop faibles (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse exister. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique, le temps de diffusion caractéristique étant de l'ordre de la milliseconde.

#### *b Transport ionique dans l'électrolyte redox*

L'électrolyte dans les DSSC est généralement un solvant organique contenant un couple redox  $I^-/I_3^-$ , qui dans ce cas joue le rôle d'intermédiaire pour le transport des trous. A la surface de l'électrode  $T_iO_2$ , le colorant oxydé, laissé ainsi après l'injection d'électrons, est régénéré par le  $I^-$  de l'électrolyte d'après la réaction suivante :



Et à la contre électrode, le  $I_3^-$  est réduit à  $I^-$  d'après la réaction :



### 2.4.4 Recombinaison

La recombinaison des électrons générés avec les trous dans l'électrode nanostructure de  $T_iO_2$  peut en principe se produire à la fois après l'injection d'électrons, ou au cours de leurs migration sur leur chemin de retour vers la contre-électrode. L'illumination de

ces cellules initialement en équilibre (dans le noir) génère un champ électrique transitoire entre les électrons injectés dans  $T_iO_2$  et les espèces oxydées dans l'électrolyte. Ce champ électrique pourrait en principe s'opposer à la séparation des charges et promouvoir les recombinaisons. Toutefois, dans la cellule à colorant les ions mobiles dans l'électrolyte peuvent facilement réorganiser et efficacement projeter (retransmettre), dans des conditions stables, le champ photo-induite adverse à travers le film d'électrode, et ainsi permettre une séparation de charge efficace.

Dans les électrodes  $T_iO_2$  des CSSC, il y'a une énorme quantité de particules sur les bords et un énorme rapport surface/volume. Pourtant, la cellule à colorant ne semble pas souffrir des pertes par recombinaisons. La raison en est que seuls les électrons sont transportés par les particules de semi-conducteur, tandis que les trous (ions oxydés) sont portés par l'électrolyte [34].

## **2.5 Optimisation des cellules à colorant**

### **2.5.1 Limite des dispositifs actuels**

De nombreux travaux ont été réalisés par un grand nombre d'équipes de part le monde dont les finalités furent de comprendre les mécanismes de fonctionnement des DSSC. L'objectif technologique de ces travaux était d'augmenter les rendements de photo conversion de cette nouvelle famille de cellules solaires ainsi que d'accroître leurs durées de vie afin qu'elles deviennent des solutions viables de production d'électricité dans de nombreuses conditions.

Malgré tous ces efforts, beaucoup de travaux restent à faire, en effet cette technologie reste encore freinée dans son développement à grande échelle et besoin de bénéficier d'une grande maturité technologique.

Le problème major de cette technologie s'apparait essentiellement dans le rendement de conversion énergétique qui est encore trop faible. En plus de ça, la plupart des technologies de cette génération sont encore au stade du développement et ne sont pas encore commercialisées.

Cependant, il a fallu plusieurs années de recherche pour trouver un électrolyte qui résiste à la dégradation à haute température en donnant en même temps un bon rendement et en ne montrant aucune baisse de performance sous illumination prolongée. De nos jours, l'électrolyte de la cellule à colorant utilisé est instable, les solvants qui le compose sont volatils et présentent un risque d'évaporation et même d'explosion de la cellule. Les sels d'iode augmentent le risque de corrosion de la cellule et donc le risque de fuite.

En résumé, et d'un point de vue purement scientifique, de nombreux mécanismes intervenant lors du fonctionnement des DSSC ne sont pas encore totalement élucidés. Ainsi, le « multi trap model », qui explique la diffusion des électrons dans le semi-conducteur, ne permet pas encore d'expliquer quantitativement le comportement de la tension aux bornes de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse incidente. Ces mécanismes dépendent de la combinaison oxyde/colorant/électrolyte utilisée ce qui rend leurs déterminations très difficiles et pas toujours transférables d'un système à l'autre.

### **2.5.2 Promesses des cellules Grätzel (Améliorations possibles)**

Les cellules photovoltaïques à colorant en général offrent de nombreux avantages pratiques. Mais en face, il reste toujours des difficultés à surmonter. Afin d'améliorer les performances de ces cellules, de nombreuses stratégies ont été entreprises par des équipes de chercheurs dans le monde entier. Les principaux axes d'études actuellement développés sont les suivants :

- L'élaboration de nouveaux photo sensibilisateurs, de manière à augmenter la collecte de la lumière solaire, constitue notamment l'un des principaux axes de recherche du domaine.
- Utilisation possible d'autres semi-conducteurs : synthèse de colorants « tout organique » comme des complexes au fer ou au cuivre (université de Nantes).
- Utilisation de plusieurs colorants sur une même cellule pour absorber le plus de longueur d'onde.

- Recherche de colorants absorbants dans l'infrarouge, afin que la cellule puisse produire de l'électricité la nuit.
- Recherche de lien colorant/semi-conducteur plus robuste : synthèse de colorants avec des fonctions d'ancrage phosphonates (université de Nantes).
- Amélioration des procédés de fabrication, pour s'affranchir des hautes températures : synthèse et dépôt du semi-conducteur par électrolyse à température ambiante (IRDEP) -> diminution de cout de la fabrication.
- Fabrication de cellules solides avec polymère conducteur, pour s'affranchir des contraintes liées à l'électrolyte liquide (université de Nantes).
- Pour pouvoir passer à la production à l'échelle industrielle, les cellules solaires à colorants doivent être scellées, c.-à-d. que l'ensemble des composants doivent être liés de manière imperméable les uns aux autres. Cette étape permet d'éviter l'évaporation de l'électrolyte et d'empêcher l'entrée d'eau dans la cellule, qui doit rester inférieure à  $10^{-6}$ gd'eau/m<sup>2</sup>/jour.
  
- Afin d'améliorer ces cellules, autant du point de vue du rendement, que de la durée de vie, plusieurs points sont adressables :
- Augmenter l'absorption lumineuse, soit en augmentant l'épaisseur du film nanocristallin, soit en adaptant le colorant. En plus, par le choix de l'épaisseur de la couche nanocristalline et la taille des particules de  $TiO_2$ , il est possible de réaliser des verres photovoltaïques transparents.
- Adopter un autre matériau semi-conducteur autorisant un meilleur transport des électrons et donc une diminution des pertes par recombinaison. En effet, le transport dans les nanoparticules de  $TiO_2$  est de nature diffusif et l'électron doit traverser un très grand nombre de joints de grain.
- optimiser les électrodes notamment l'anode transparente, actuellement formée par une couche d'oxyde d'indium (ITO) ou d'oxyde d'étain dopé au fluor ( $S_nO_2:F$ ) sur un substrat de verre.

### 2.5.3 **Elaboration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide**

La filière la plus récente et la plus prometteuse, qui enflamme les recherches depuis 2012, est celle de la pérovskite. Le rendement des cellules pérovskite-hybride a quadruplé en l'espace de 5 ans, passant de 6,5% en 2010 à 20,8% en 2015.

Plus récemment, les ssDSSC ont permis la démonstration d'une nouvelle classe de cellules solaires performantes à base de matériaux pérovskites hybrides, permettant d'atteindre des performances sans précédent au-delà de 17% [35].

En tout court, Les performances des cellules sensibilisées par colorant sont influencées d'une part majeure et d'une manière considérable par les propriétés des matériaux qui constituent cette cellule.

## 2.6 **Exemples d'applications**

Les cellules à colorants sont en cours de commercialisation. Grâce à leur nombreux avantages leur utilisation pourraient être très diverses et plus variées que les cellules classiques.

### 2.6.1 **Mêmes applications que celles en silicium**

- Rendre les bâtiments autonomes : les toitures, d'habitats, d'entreprises ou encore d'écoles.
- Les appareils portables, aujourd'hui les montres et calculettes, demain les téléphones et les micro-ordinateurs.
- Les applications « professionnelles », panneaux de signalisation, les bornes de secours autoroutières, horodateurs de stationnement, etc.....
- Les satellites artificiels pour lesquels le photovoltaïque constitue la seule source d'énergie qui réponde à toutes les contraintes.
- Des systèmes dédiés à l'électrification de sites isolés, à l'alimentation d'un réseau électrique.

- En production d'énergie, modules sensibilisés aux colorants avec un rendement de 10% sont un choix attrayant pour remplacer les modules à base de Si cristallin commun [36].

## 2.6.2 Nouvelles applications possibles

En raison de la nature physique des cellules solaires sensibilisées au colorant, peu coûteux, respectueux de l'environnement matériaux, traitement et réalisation de différentes couleurs (type de sensibilisant utilisé, colorant), les cellules DSSC permettent des utilisations diverses et variées.

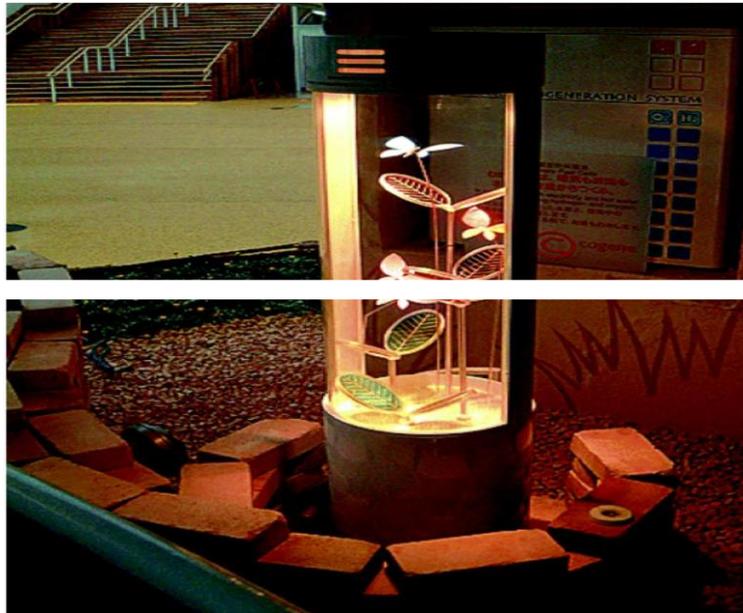
Voici quelques applications des panneaux solaires à colorants, aux stades de recherche mais aussi de commercialisation :

- La cellule de Grätzel contrairement aux autres cellules donne la possibilité d'intégrer celle-ci directement dans la construction d'un bâtiment grâce à ses caractéristiques en termes de multiples couleurs, de flexibilité (pour les cellules "souples" à base de polymères conducteurs), de formes, de transparence, qui fait que l'on peut la mettre sur les toits mais également sur les façades, les murs et les fenêtres (*Figure 2.6*).



**Figure 2.6:** vitre semi réfléchissante en DSSC [37]

- La cellule solaire sensibilisée par colorant peut être conçue en tant que des éléments décoratifs colorés d'intérieur (Figure 2.7), (Figure 2.8) [38].



**Figure 2.7:** élément de décor [38]



**Figure 2.8:** Lampions décoratifs entourés de cellules solaires à colorants [38]

- La disponibilité de modules flexibles légers de DSSC est attrayante pour les intégrées avec de nombreux appareils et applications : dans les calculatrices, les gadgets et les mobiles alimentés par la lumière ambiante ou extérieure portatifs, bagages, engrenages ou tenues et les chargeurs portatifs pour téléphone mobile ou ordinateur portable.



*Figure 2.9: une radio numérique autonome « Helio » par l'ENSCI*



*Figure 2.10: chargeurs portatifs pour téléphone mobile ou ordinateur portable*

## **2.7 Conclusion**

La cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC) est classée comme un coût bas, favorable à l'environnement et capable d'être une cellule hautement efficace principalement due aux matériaux, génération et transport de porteurs de charge au sein de la structure cellulaire.

Un DSSC fonctionne avec d'excellentes performances dans les conditions d'une très faible irradiation lumineuse et d'un grand angle d'incidence de la lumière lorsque les cellules solaires conventionnelles ne peuvent pas fonctionner avec leurs meilleures performances.

Ces caractéristiques permettront diverses applications de DSSC comme sources d'énergie utiles dans le domaine de la récupération d'énergie et on pense que les cellules solaires sensibilisées par colorant deviennent un concurrent viable et une alternative économiquement crédible au présent jour p-n jonction photovoltaïque pour un avenir à grande échelle convertisseurs d'énergie solaire.

L'optimisation des performances de la cellule passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques de ces constituants.

### **3.titre**

# **Chapitre 3    Partie expérimentale, résultats et discussion**

---

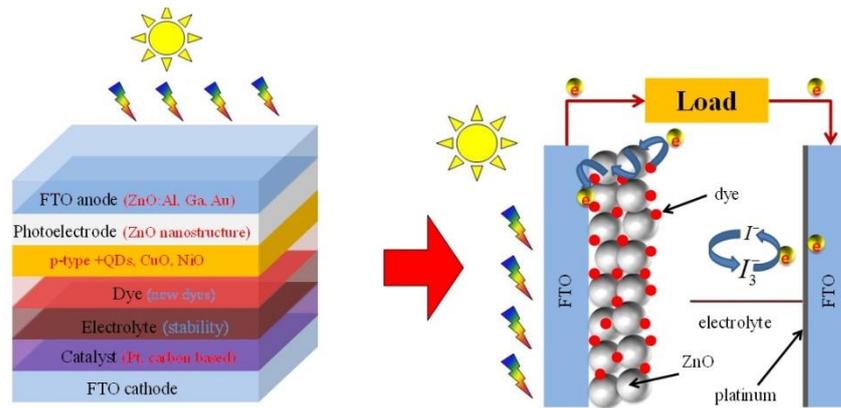
## **3.1 Introduction**

Le troisième chapitre est une illustration pour la fabrication d'une DSSC. Qui est consacrée aux différentes étapes de réalisation des cellules Grätzel.

La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration et les techniques de dépôt constituent des facteurs essentiels qui peuvent altérer les performances de cellule réalisée ainsi que leur reproductibilité. Les étapes de préparation des substrats ainsi que les techniques de dépôt seront présentées en détail dans les paragraphes suivants, avant de caractériser la cellule et citer les résultats expérimentaux et leur discussions.

## **3.2 Structure de la cellule sensibilisée par colorant ou la DSSC**

La structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel est présentée sur la figure suivante :



**Figure 3.1:** structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel.

### 3.2.1 Les composants de cellule DSSC

La cellule contient typiquement cinq composants :

- Un substrat de verre ou de plastique recouvert par un oxyde conducteur et transparent jouant le rôle d'électrode transparente (TCO, FTO).
- Une couche nanostructurée d'oxyde semi-conducteur. La couche la plus utilisée est la couche poreuse de  $TiO_2$ , avec une taille de particule entre 10 et 30 nm, une porosité de l'ordre de 50 à 60%, une épaisseur de 2 à 15  $\mu m$  en fonction des types de cellules (liquides, quasi-solides, solides).
- Une monocouche de colorant (molécules photosensibles ou chromophore) adsorbée à la Surface du semi-conducteur.
- Un électrolyte liquide ou solide.
- Une contre électrode.

### 3.2.2 La couche active

La couche active est formée par un semi-conducteur de type n ( $TiO_2$  poreux qui joue le rôle d'accepteur d'électrons) et un colorants adsorbée à la surface de l'oxyde métallique qui est responsable de l'absorption des photons.

### 3.3 Matériaux et outils

#### 3.3.1 Le verre-FTO (oxyde d'étain dopé au fluor,)

Dans la grande majorité des travaux réalisés sur les DSSC, le semi-conducteur est déposé sur un verre à la surface duquel une couche d'un oxyde métallique conducteur et transparent a été déposé (TCO, « thin conductive oxide »). Dans le domaine des DSSC, il s'agit généralement d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO) mais quelques études ont aussi été réalisées avec l'oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO)

La stabilité thermique des substrats de FTO conduit à les utiliser principalement pour les cellules DSSC, qui nécessitent la plupart des cas des recuits à ces températures afin d'obtenir une couche poreuse d'oxyde métallique électriquement percolant est bien cristallisée. Et ça qui justifié le choix de FTO dans notre cellule. Mais il faut trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche d'oxyde conducteur car plus elle est épaisse plus elle sera bonne conductrice mais moins elle sera transparente.

#### 3.3.2 La couche nanostructurée d'oxyde semi-conducteur

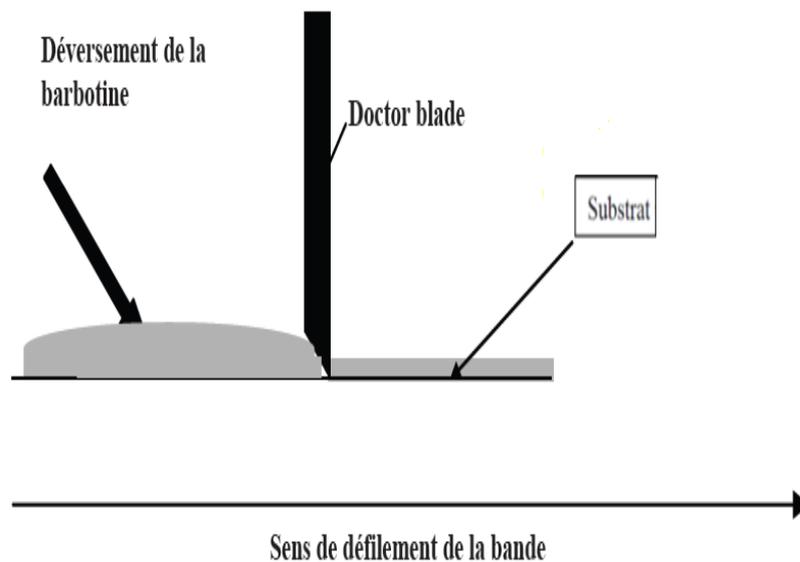
##### *a Ouverture*

La couche conventionnelle est une couche poreuse de  $\text{TiO}_2$  nanocristallin, qui reste encore jusqu'à présent la couche la plus efficace à grand gap ( $E_g > 3\text{eV}$ ) qui ne présente aucune contribution dans le domaine visible. En effet la morphologie de  $\text{TiO}_2$  influence particulièrement les performances des cellules solaires élaborées, il existe un fort couplage entre sa surface et les colorants métallo-organiques ou organiques du fait du caractère de la bande de conduction (BC) de  $\text{TiO}_2$ .

**b Technique d'élaboration des couches de  $TiO_2$  technique de « doctor BLADE »**

Le dépôt de  $TiO_2$  se fait au sein de laboratoire de CRTSE, il se trouve sous forme de poudre, et la méthode de dépôt utilisé c'est la méthode de DOCTOR BLADE. C'est une technique de coulage en bande, elle est devenue une technique largement utilisée pour la fabrication des couches à base des poudres.

Ce procédé nécessite la mise en suspension de poudres de  $TiO_2$  dans un solvant, L'ensemble de ces constituants forme une barbotine qui est coulée sur le substrat, cette couche va être parfaitement lisse et plane, après cela elle va être séché pour éliminer le solvant. La technique de DOCTOR BLADE nécessite peu de matériel pour sa mise on ouvre, c'est pour cela qu'elle est favorisée à l'utilisation(Figure3.2).



**Figure 3.2:** Schéma de procédé de « doctor BLADE »

L'avantage principal que présente ce procédé de fabrication est la production de feuilles de faible épaisseur (entre 5 et 500  $\mu\text{m}$ ) à un coût réduit.

L'épaisseur de la couche poreuse peut donc atteindre la quinzaine de micromètres, ce qui conduit à une couche active dans laquelle une grande quantité de colorant est disponible.

### 3.3.3 Le colorant

D'assurer des dizaines voire des centaines de millions de cycles excitation-oxydation-réduction qu'il sera appelé à subir durant les 20 années requises de fonctionnement d'une cellule solaire. Le colorant constitue l'élément clé de la cellule. Il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable à l'état excité, d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur et, finalement présenter une excellente stabilité qui lui permette

Les colorants à base de complexes de métaux de transition comme le ruthénium sont d'excellent candidats et constituent surtout une référence pour évaluer les performances des couches poreuses de  $TiO_2$  élaborées ; par conséquent notre choix s'est porté sur ces derniers et en particulier le  $N_{719}RuL_2(NCS)_2$ .

### 3.3.4 Nature de l'électrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de régénérer le colorant réduit suite à l'injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur.

L'électrolyte liquide reste actuellement le meilleur en termes de performances. En effet, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions redox. Cependant, il impose une limite à la durée de vie de la cellule à cause de l'évaporation avec le temps de son solvant organique, puisque le système d'étanchéité n'est pas sans limite d'efficacité, surtout dans les conditions de fonctionnement extrême.

Plusieurs stratégies ont été employées, en remplaçant l'électrolyte liquide par des liquides ioniques et des électrolytes solides. Parmi les trois types de cellules, la cellule liquide montre les rendements de conversion de puissance les plus élevés, ceci est attribué à la grande facilité de remplissage de couches poreuses. De plus, la régénération du colorant oxydé par l'électrolyte liquide est rapide. Le couple  $(I^-/I_3^-)$ , est à la base des électrolytes les plus utilisés et le plus efficace encore aujourd'hui.

### 3.3.5 Contre électrode

La contre électrode (CE) est l'électrode en contact avec l'électrolyte, et qui doit permettre sa régénération, donc son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant. Les CE doivent être très conductrices et stables, différents types de matériaux sont utilisés dans la littérature :

#### ➤ Matériaux nobles

Des matériaux nobles, notamment le platine, sont largement utilisés comme contre électrodes, en raison de leur excellente stabilité chimique et thermique et de leur très bonne conductivité. Ils présentent aussi généralement une bonne activité électro-catalytique favorable pour la réduction de l'électrolyte oxydé. En général, trois formes de Pt sont utilisées : Pt massif, Pt nanostructurée ou Pt sous forme nano-composite.

#### ➤ Polymères

Des polymères conducteurs peuvent être aussi une solution alternative au platine. Une DSSC avec électrode en Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a montré un rendement de 5.08%. Récemment, Tang *et al*, ont utilisés le Poly pyrrole (PPy) et la Poly -aniline (PANI) comme CE, et obtenu un rendement maximal de près de 6.6%.

#### ➤ Matériaux carbonés

Pour le choix des matériaux, le coût est un paramètre important. Pour obtenir des cellules à faible coût, des matériaux carbonés sont de plus en plus utilisés comme matériaux de CE. Différents types de matériaux carbonés, par exemple le noir de carbone, le carbone méso poreux, le Graphene, et des nanotubes de carbone, ont largement été utilisés. Les rendements des cellules basées sur ces matériaux sont comparables à ceux des cellules basées sur les électrodes de Pt.

Dans ce travail, en considérant le coût et l'efficacité, donc un fin film de carbone a été choisi comme CE.

## 3.4 Démarches expérimentales et procédures de montage

### 3.4.1 Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des couches minces dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante qui nous permet l'obtention des couches minces propres et sans des impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique et de vérifier que la surface du substrat ne comporte des défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante, propriétés électriques et optiques).

Le type de substrat (verre+FTO) utilisé à la fabrication de cellule est nettoyé selon le Protocol suivant :

- Le substrat est lavé avec l'eau savonneuse.
- Rinçage à l'eau des ionisée sous ultrasons pendant 10 minutes.
- Trempe dans l'Acétone pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons.
- L'acétone est ensuite remplacée par 30 ml d'éthanol suivi de 10 min d'ultrasons afin
- D'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Séchage avec l'azote gazeux.

Et voici les outils utilisés durant la procédure, illustrés au(Figure3.3) et au (Figure3.4).



**Figure 3.3:** L'outil de nettoyage de verre-FTO



**Figure 3.4:** Le bain à ultrason utilisé

### 3.4.2 Préparez de la suspension

On a réalisé le dépôt par la méthode de DOCTOR BLADE, parce qu'elle est simple, ne demande pas des appareils et les pertes en matériaux sont minimales contrairement au (spin coating). En plus que l'utilisation de cette méthode peut permettre d'améliorer le facteur de remplissage de couches épaisses (5  $\mu\text{m}$ ).

Ce procédé nécessite la mise en suspension de poudre de  $TiO_2$  bien broyé dans un mortier on l'Agate, puis, on l'ajoute de le polyéthylène glycol(  $PEG_{400}$  produit organique de forme gel) afin d'obtenir la taille nanométrique dans un solvant de l'Ethanol(  $CH_3 - CH_2 - CH$ ) comme illustré dans la (Figure3.5) et la (Figure3.6). Avec des proportions contrôlées qui sont les suivantes :

- 2g de poudre de  $TiO_2$ .
- 2g de  $PEG_{400}$ . Ce dernier a la capacité d'augmenter la porosité du  $TiO_2$ , ce qui pourrait permettre d'augmenter la surface spécifique de semi-conducteur et donc le nombre de molécules de colorant favorable à la génération des charges importantes.
- 5ml de l'Ethanol( $ETOH$ ).



**Figure 3.5:** Outils de préparation de la pâte de  $TiO_2$



**Figure 3.6:** Préparation de la suspension de  $TiO_2$

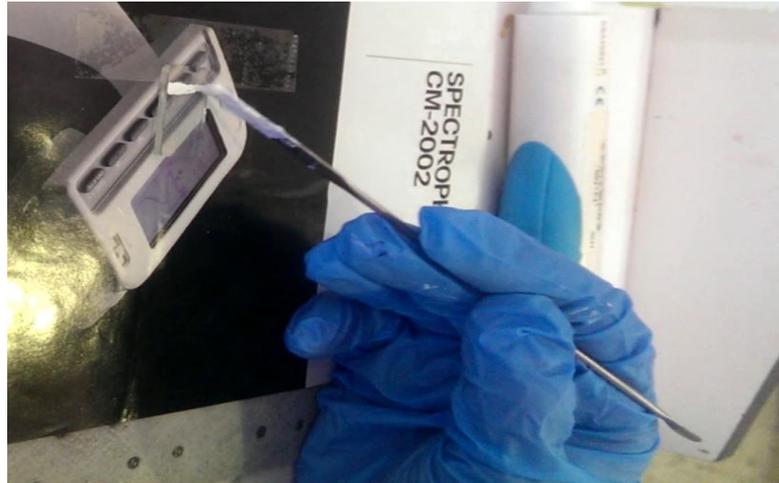
La couche est alors prête à subir l'étape suivante (Figure 3.7).



**Figure 3.7:** La couche est prête à subir l'étape suivante

### 3.4.3 Préparation de photo-anode

Une fois la pâte est prête à subir l'étape suivante, et avant de l'étalé sur la surface de FTO on doit préparer le substrat; on met du scotch sur la borne du substrat pour former une sorte de moule dans lequel le  $TiO_2$  pourra être « versé » : c'est l'électrode(Figure3.8).



**Figure 3.8:** Scotch sur une borne du substrat verre-FTO

On termine par l'étalement de cette pâte préparée sur la face conductrice de FTO par une lame de verre (plus rugueuse) (Figure3.9).



**Figure 3.9:** étalement de la pâte  $TiO_2$  sur la face conductrice de FTO

La pâte préparée doit ensuite subir un traitement thermique pour assurer une bonne adhésion du film au substrat :

- On chauffe la photo-anode sur une plaquette chauffante à environ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant une heure pour évaporer l'Ethanol et pour l'élimination des espèces organiques du solvant(Figure3.10).



**Figure 3.10:** Echauffement de la photo-anode sur une plaquette chauffante

- Cuisson notre film de  $TiO_2$  dans un four à  $400^{\circ}\text{C}$ (Figure3.11) pendant une heure pour évaporer lePEG<sub>400</sub>.



**Figure 3.11:** Cuisson le film de  $TiO_2$  dans un four de carbolite à  $400c^\circ$

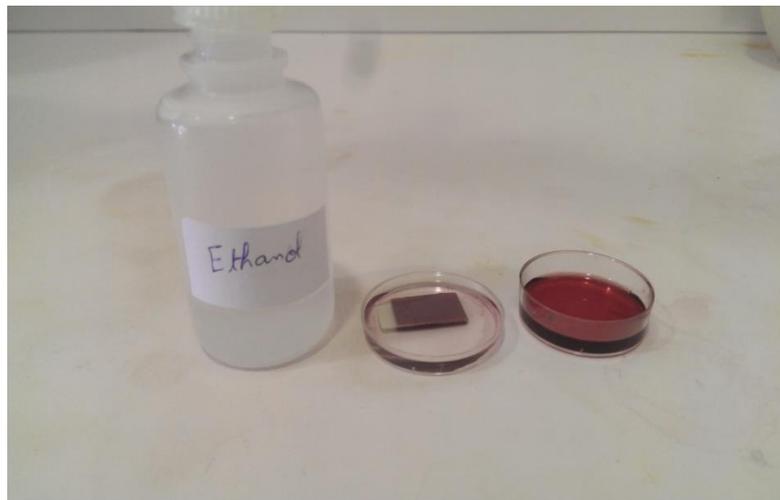
#### 3.4.4 Sensibilisation des couches minces

Le colorant utilisé pour la réalisation de notre cellule est de type  $N_{719}(NCS)_2$ . La photo-anode est plongée dans une solution de sensibilisateur  $N_{719}$  pendant 24 heures pour permettre le greffage de colorant sur le  $TiO_2$  (Figure 3.12).

Pour éliminer l'oxydant du colorant on a traité la photo-anode par l'Ethanol (Figure 3.13). Et enfin, elle doit être séché par l'azote (Figure 3.14).



**Figure 3.12:** Sensibilisation  $TiO_2$  de par le colorant N\_719



**Figure 3.13:** Elimination de l'oxydant du colorant dans la photo-anode par l'Ethanol



**Figure 3.14:** Séchasse de photo-anode par l'azote

### 3.4.5 Préparation de l'électrolyte

La composition de l'électrolyte dépend beaucoup du colorant utilisé, car certains additifs ne sont pas compatibles avec certains couples oxyde-colorant, et notre composition pour la cellule à base de  $TiO_2$  est la suivante :

- 0,5 M 4-tertbutylpyridine.
- 0,05 M de  $I_2$
- Solvant : acetonitrile
- 0,6 M dimethyl-propyl imidazolium iodide
- 0,1 M LiI

### 3.4.6 La contre-électrode

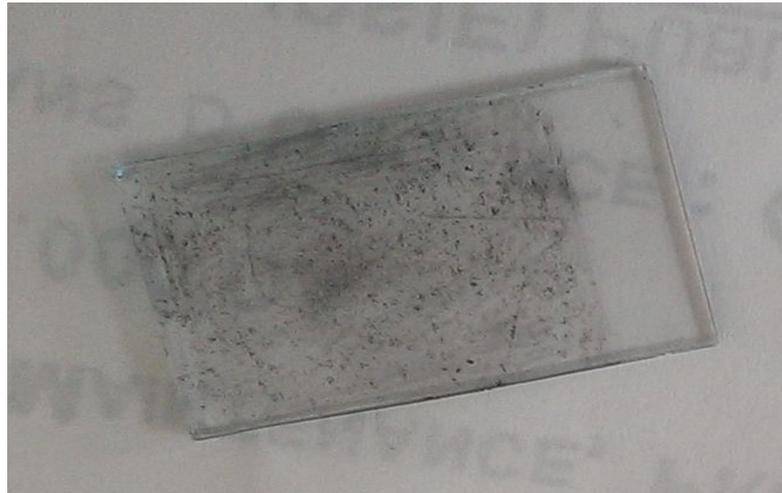
La contre électrode va fermer la DSSC. On la fabrique par l'élimination de toutes les traces de graisse et de poussière suivant le Protocol suivantes :

- Un échantillon de verre-FTO est lavé avec l'eau savonneuse.
- Rinçage à l'eau desionisée sous ultrasons pendant 10 minutes.
- Le substrat de verre-FTO est placé dans l'acétone pendant 10 min aux ultrasons.
- L'acétone est ensuite remplacée par 30 ml d'éthanol suivi de 10 min d'ultrasons
- Séchasse avec l'azote.

La recombinaison de l'électrolyte par la contre électrode (la cathode) doit être plus rapide que la recombinaison du colorant par les électrons injectés. C'est pour cette

raison que l'on dépose un catalyseur en surface de la lame conductrice. Le catalyseur qu'on a utilisé est un simple dépôt d'un fin film de carbone à l'aide du crayon sur la face conductrice de verre-FTO(Figure3.15).

Pour améliorer la conductivité et pour éviter les pertes ohmiques on ajoute une plaquette d'argent au contact de la photo-anode et de la contre-électrode.

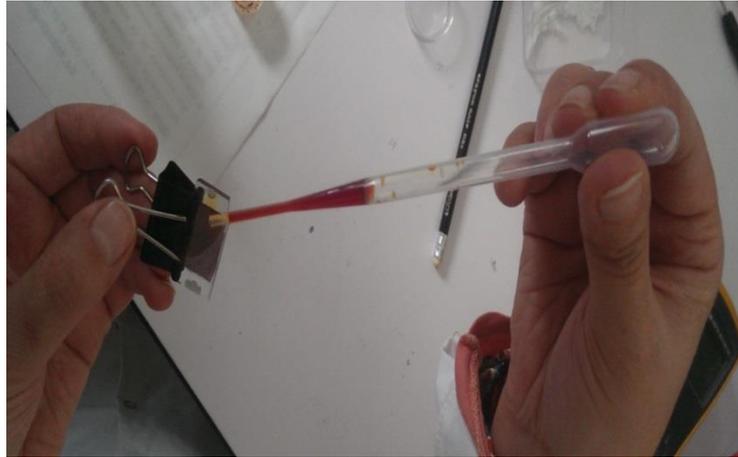


**Figure 3.15:** Dépôt d'un catalyseur en surface conductrice de contre électrode

### 3.4.7 Assemblage de la cellule

L'assemblage des différents éléments de notre cellule est le suivant :

- La face carbonée de la contre électrode est en contact avec le film de  $TiO_2$  de l'électrode.
- En décale légèrement les deux lames pour apparaitre une fine bande non recouverte de l'oxyde.
- En place deux clips de part et d'autre de la cellule pour maintenir les deux lames ensemble.
- En dépose une ou deux gouttes d'électrolyte sur les bords des lames par une pipette et en ouvrant et fermant alternativement les deux clips pour que l'électrolyte pénètre entre les deux lames(Figure3.16).

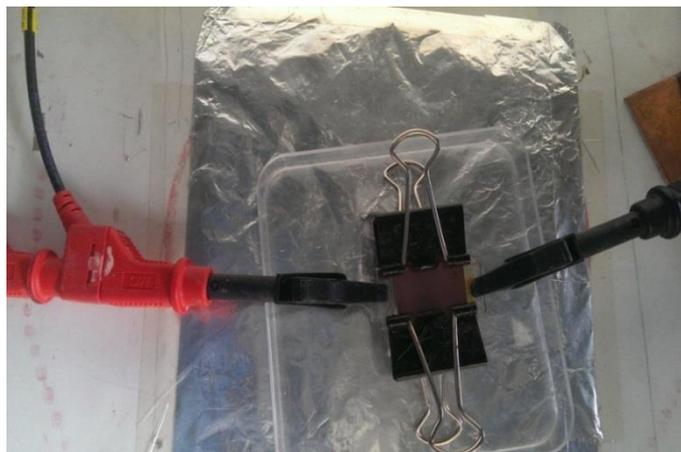


*Figure 3.16: Pénétration de l'électrolyte à l'intérieure*

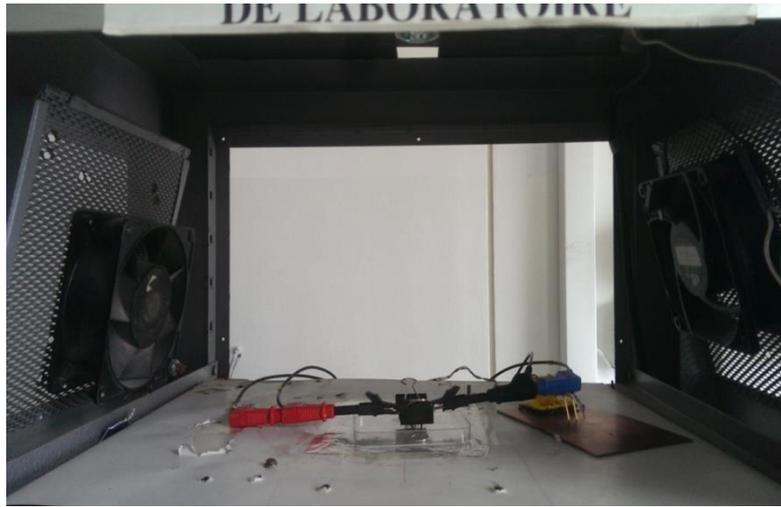
## 3.5 Moyen de caractérisation

### 3.5.1 Test de cellule

Avant d'entamer la caractérisation ( $I=f(V)$ ) de la cellule, un test de bon fonctionnement est nécessaire pour vérifier qu'aucune étape n'a été mal exécutée. Pour cela, on relie les bornes de la cellule à un millimètre pour vérifier que la cellule débite bien un courant et une tension(Figure3.17). Durant cette étape, le  $I_{cc}$  et le  $V_{co}$  de la cellule seront également mesures sous un éclairage ambiante(Figure3.18).



*Figure 3.17: la cellule finale*



*Figure 3.18: Test de cellule par le simulateur solaire.*

### 3.5.2 Technique utilisée pour la caractérisation de cellule photovoltaïque à colorant

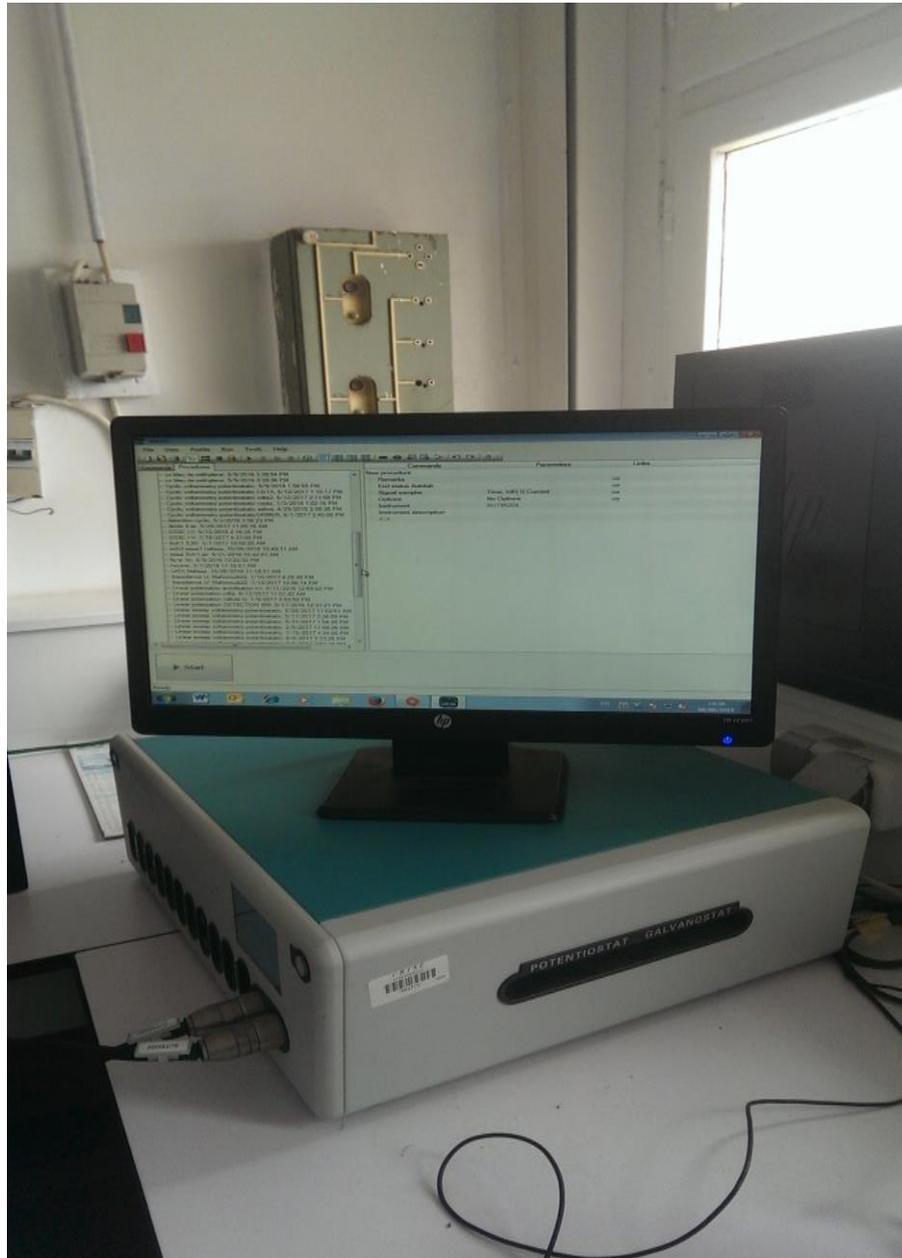
L'analyse des données et la préparation des courbes suivant la technique de caractérisation  $I=f(V)$  est standard dans la littérature de la cellule solaire comme un moyen de comparer les performances des cellules.

Cette méthode permet non seulement, d'évaluer rapidement la performance photovoltaïque d'une cellule de type Grätzel mais aussi, elle permet de valider le protocole de fabrication de la cellule et vérifier que la cellule reste toujours en fonctionnement après une série de mesures sous éclairage.

Les caractéristiques courant-tension  $I=f(V)$  sont réalisées en mesurant le courant généré par la cellule de Grätzel en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. L'application de la tension et la mesure du courant parcourant le dispositif sont effectuées à l'aide d'un Potentiostat, un logiciel NOVA (Figure 3.19), et un simulateur solaire (Figure 3.20), sous lequel nous avons éclairé la cellule avec une puissance de  $100 \text{ mw/cm}^2$  dans le laboratoire de CRTSE.

Quatre facteurs clés sont déterminés à l'aide de cette courbe :

- La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ .
- Le courant de court-circuit  $I_{cc}$ .
- Le facteur de forme (ou fill factor) FF.
- Le rendement de conversion photovoltaïque.



**Figure 3.19 :** Potentiostat galvanostat+Logiciel NOVA



*Figure 3.20: Simulateur solaire du laboratoire CRTSE*

## 3.6 Résultats de notre cellule

### 3.6.1 Mesure des caractéristiques courant-tension $I=f(V)$

Nous avons effectué des mesures  $I=f(V)$  pour déterminer les performances de la cellule telle que :

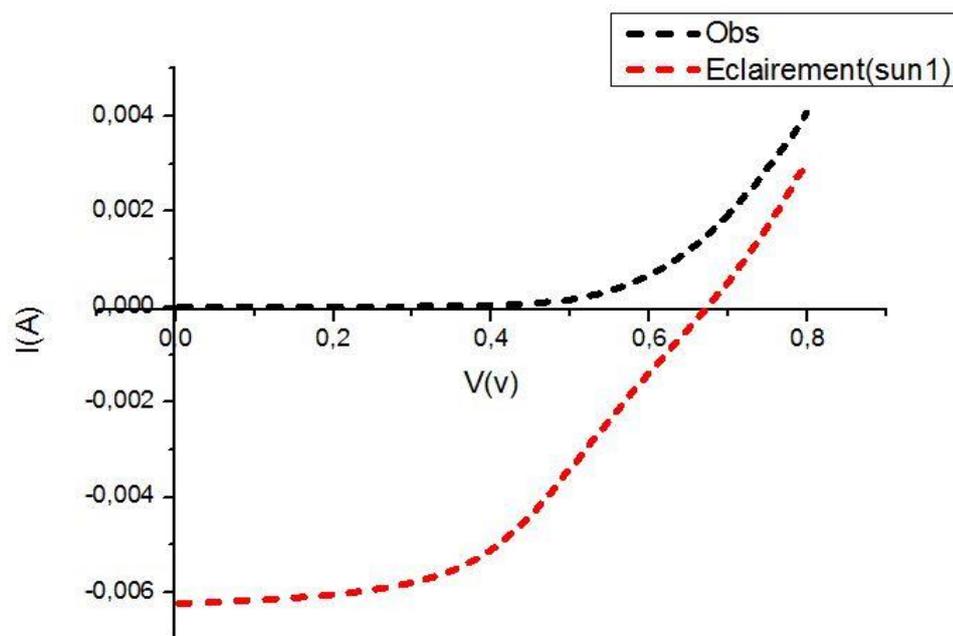
- La surface de cette cellule étant très faible (environ  $1.1 \text{ cm}^2$ ), il est cependant difficile de faire des mesures de tension et d'intensité reproductibles.
- Le simulateur solaire utilisé pour éclairer notre cellule délivre une radiation égale à  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Donc pour que nous caractérisions notre cellule, on l'éclaire immédiatement après l'assemblage.

La courbe  $I=f(V)$  représente la réponse en photo courant en fonction du potentiel imposé. Lorsque la cellule est en mode production de courant,  $I$  et  $V$  sont de signes opposés (car la puissance fournie doit être négative). Néanmoins, par convention, on trace après la mesure, la caractéristique  $I=f(V)$  dans le premier quadrant du plan ( $I$  et  $V$  positifs).

**a Tests de cellule sous éclairage et sous obscurité.**

Sur les figures suivantes (Figure3.21), (Figure3.22) et (Figure3.23), on présente les évolutions de courant en fonction de la tension  $V(I=f(V))$ , ces tests sont faits sous éclairage et sous obscurité (les DATA et les courbes sont obtenues à l'aide de simulateur solaire au sein de laboratoire).

➤ **Premier test**



**Figure 3.21:** Caractérisation  $I=f(V)$  de la cellule solaire [Sun1] sous illumination et obscurité

➤ Deuxième test

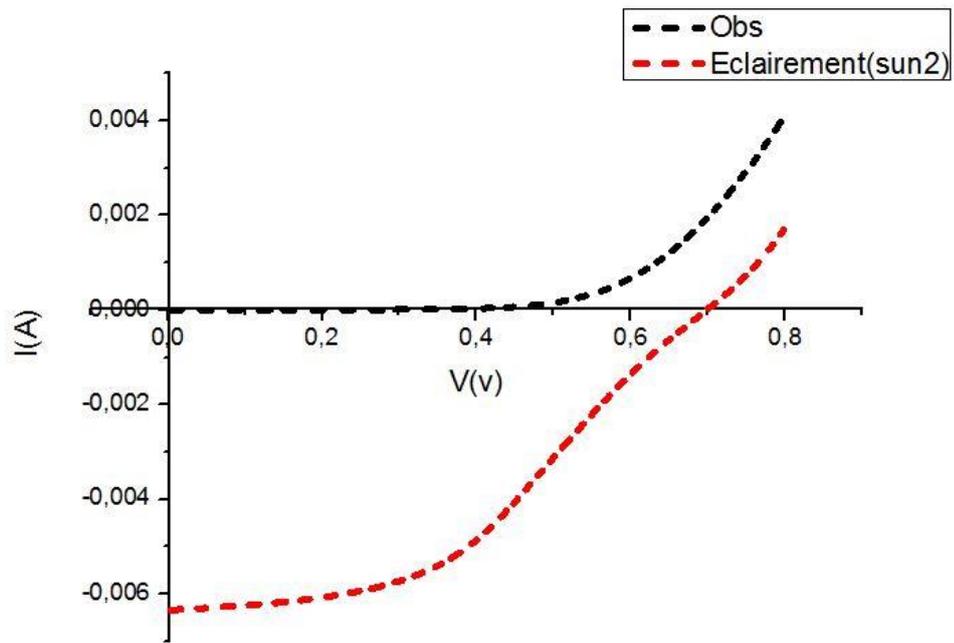


Figure 3.22: Caractérisation  $I=f(V)$  de la cellule solaire [Sun2] sous illumination et obscuration

➤ Troisième test

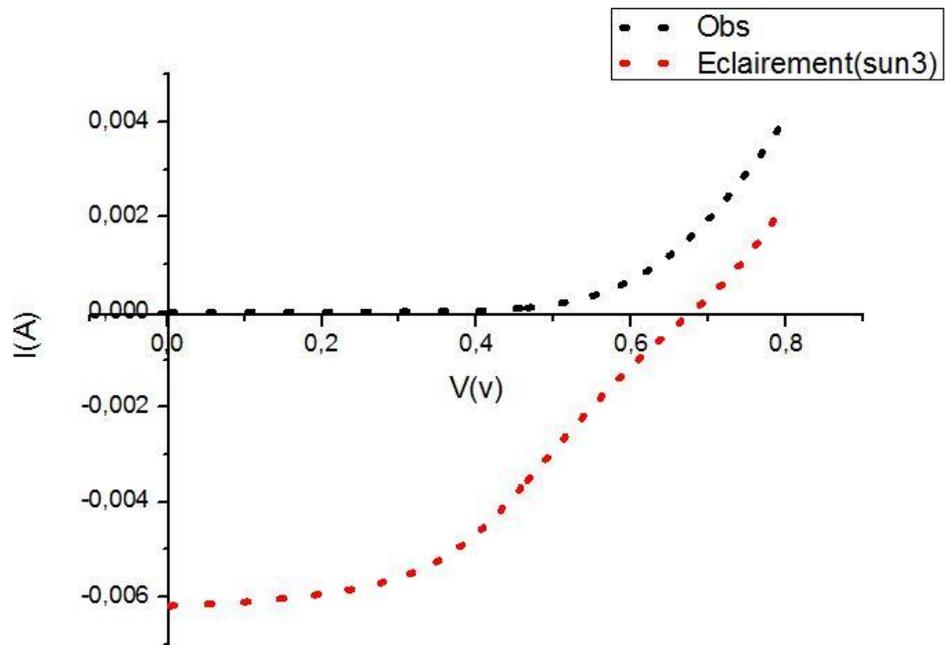


Figure 3.23: Caractérisation de la cellule solaire [Sun3] sous illumination et obscuration

On peut voir clairement dans ces figures que dans l'obscurité la courbe  $I=f(V)$  passe par l'origine tandis que la courbe sous illumination est décalée par rapport à la première d'une valeur ( $I_{sc}$ ) qui traduit la génération constante de courant par la lumière, Et que les courbes  $I=f(V)$  se déforme après chaque test.

### 3.6.2 Mesure des caractéristiques puissances -tension $P=f(V)$

Il existe deux méthodes pour la puissance maximum de la cellule réalisée :

- La première c'est de tracer le carré entre le zéro et la courbe de manière à ce que ce carré ait l'aire maximum.
- Pour déterminer  $P_{max}$  fournit on a tracé la courbe de la variation de la puissance fournit en fonction de la variation de la tension mesurée  $P=f(V)$ .

Dans notre projet on a utilisé la courbe  $P=f(V)$  pour déterminer la puissance maximum. Cette méthode de détermination de  $P_{max}$  permet de normaliser ce calcul.

Pour une étude plus précise et plus fiable on a effectué un filtrage suivi par un « smoothing », le tout en utilisant le « Table Curve 2D v5.01 » comme un logiciel d'analyse(Figure3.24) et (Figure3.25).

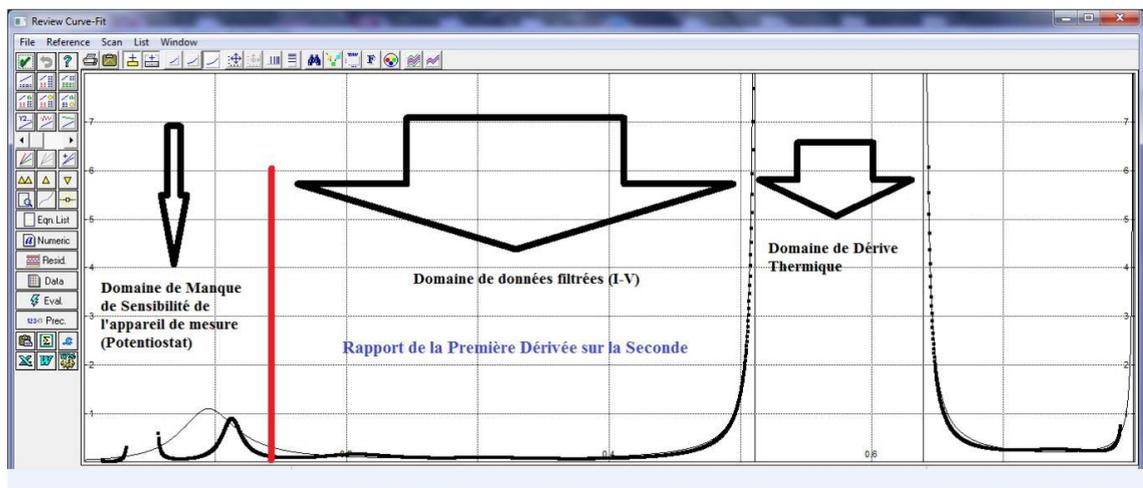


Figure 3.24 : schéma illustrative de filtrages

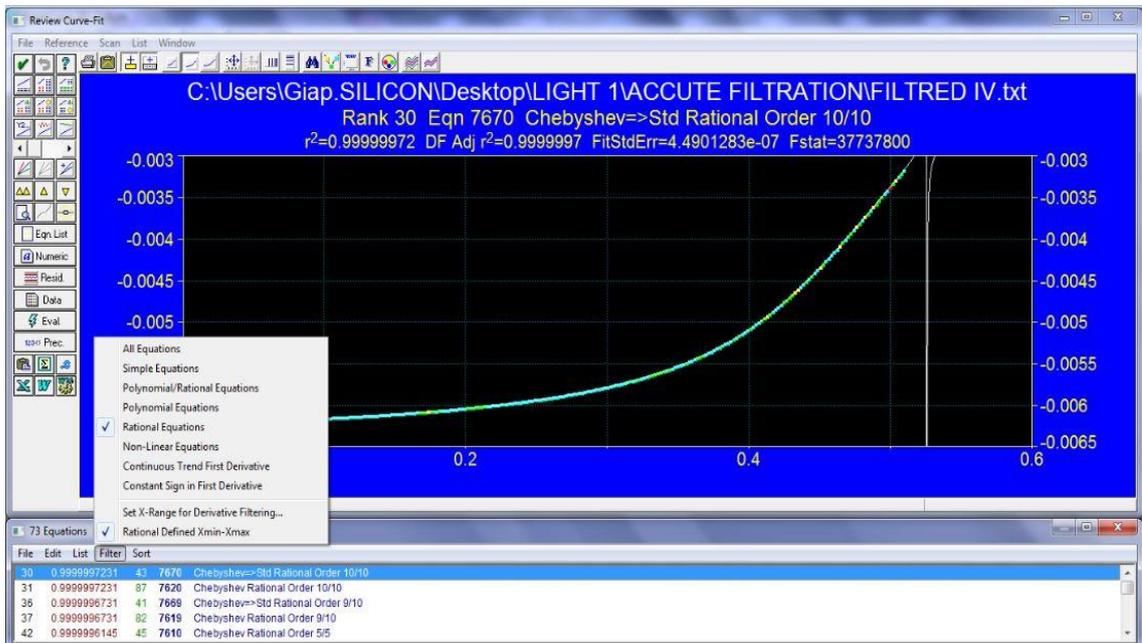


Figure 3.25: filtrage et smoothing par "Table Curve"

➤ Premier test

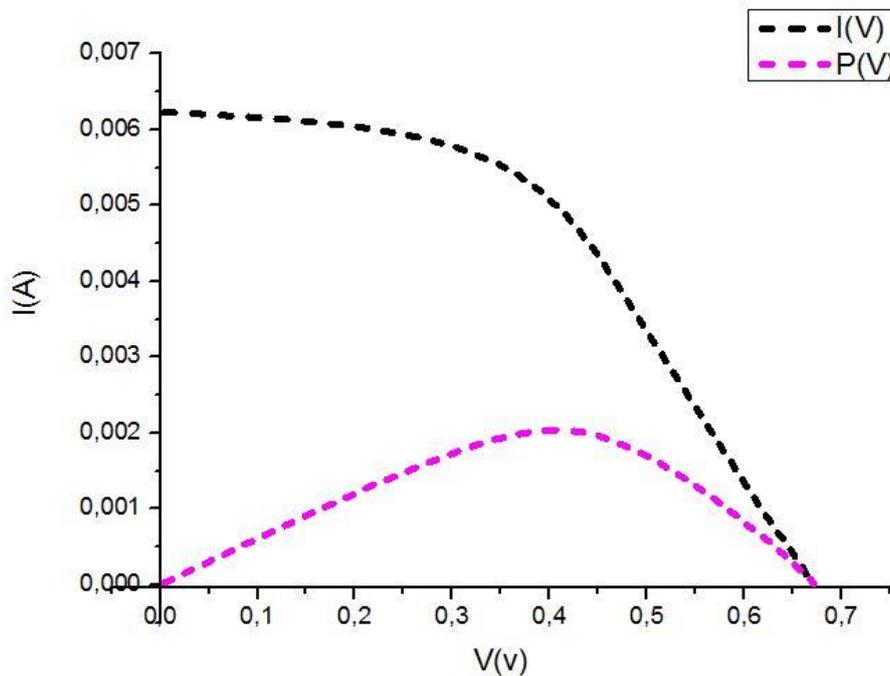


Figure 3.26: Caractérisations  $P=f(V)$  et  $I=f(V)$  obtenues après le filtrages et smoothing

➤ Deuxième test

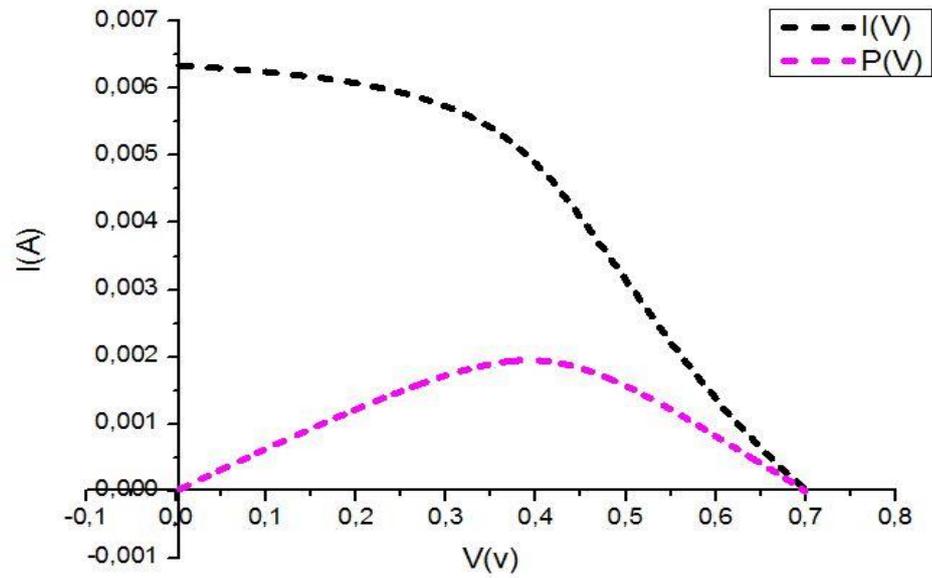


Figure 3.27: Caractérisations  $P=f(V)$  et  $I=f(V)$  obtenues après un filtrages et smoothing

➤ Troisième test

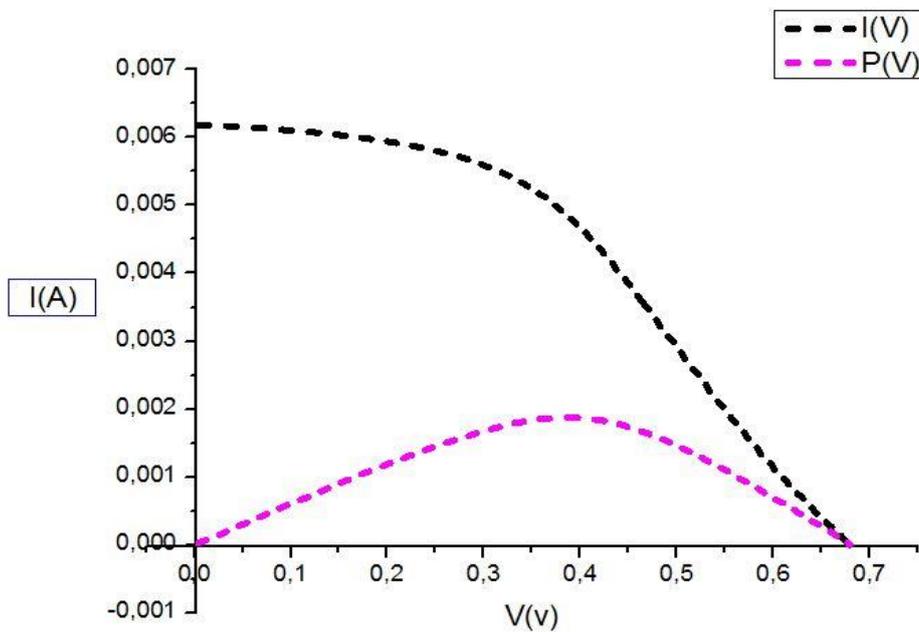


Figure 3.28: Caractérisations  $P=f(V)$  et  $I=f(V)$  obtenues après un filtrages et smoothing

Les trois courbes montrent les variations de la puissance délivrée par la cellule à la charge en fonction de la tension de polarisation. On constate que la puissance passe par un maximum pour une tension de l'ordre de 0.4 V.

Les courbes  $P=f(V)$  de la (Figure3.26), (Figure3.27) et (Figure3.28) montre respectivement que la cellule solaire joue le rôle d'un générateur de courant qui transmet une puissance max dans le cas où il y a une adaptation entre la source d'énergie (la cellule) et la charge.

D'après ce graphe et à l'aide du logiciel Originpro on peut déduire la valeur de la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ), le facteur de forme ( $FF$ ), et le rendement ( $\eta$ ), sont présentes dans le tableau 3.1:

	$V_{oc}[V]$	$I_{sc}[A]$	$V_{max}[V]$	$I_{max}[A]$	$P_{max}[A]$	$FF$	$\eta[\%]$
Sun1	0,671783	0,006233	0,408822	0,005007	0,002044	0,488151	1,858
Sun2	0,697540	0,006343	0,393157	0,004954	0,001947	0,440160	1,770
Sun3	0,679718	0,006192	0,385253	0,004870	0,001876	0,445791	1,705

**Tableau 3.1.** Résultats de caractérisation électrique de notre cellule

### 3.6.3 Discussion des résultats

Les courbes  $I=f(V)$  et  $P=f(V)$  présente les caractéristiques courant- tension / puissance-tension de la cellule étudié sous un éclairnement de 100 mW/cm<sup>2</sup> à la température ambiante (300 K).

Toutes les cellules testées au cours de cette étude génèrent des photos courantes significatives sous illumination indiquant qu'ils réalisent la conversion photovoltaïque.

Dans l'obscurité, la cellule ne produit pas du courant ; le dispositif est passif. Une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique, car la courbe caractéristique est la

même que celle d'une diode simple. Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Et sous éclairement, la courbe est décalée vers le bas d'une valeur égale au photo-courant  $I_{ph}$ . En effet, le courant augmente exponentiellement, lorsque la tension  $V$  augmente, c'est le comportement typique d'une diode en direct.

Le courant de court-circuit avoisine 6,2 mA alors que la tension de circuit ouvert est de l'ordre de 0.7 V.

Les DSSC gardent un rendement proche du maximum lorsque la luminosité devient diffuse contrairement aux cellules au silicium qui voient leurs rendements chuter rapidement lorsque la proportion de lumière directe est réduite. Cependant, on constate que le rendement diminuera après chaque test de cellule, l'électrolyte est donc évaporé.

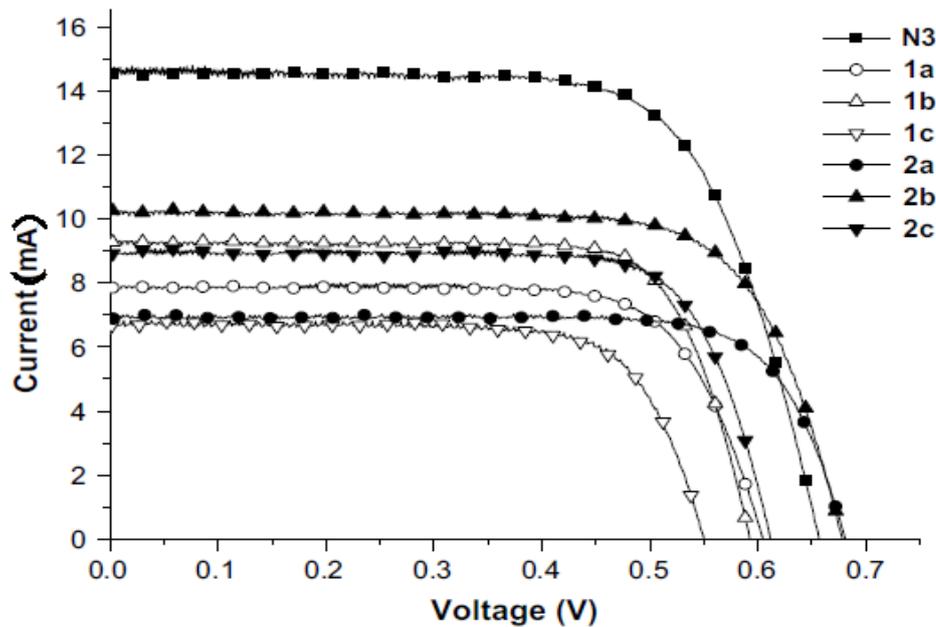
### **Remarques**

La source lumineuse artificielle qui remplace le soleil est un handicap majeur pour vérifier les caractéristiques de notre cellule.

### 3.7 Etude comparative de nos résultats

Notre travail a été confronté avec plusieurs travaux récents, et sont :

➤ *Travaux de « F. Zhang et al » I.*



**Figure 3.29:** graphe de caractérisation de cellule solaire « F. Zhang et al. / Dyes and Pigments 81(2009) 224–230 » [39]

Le rendement pour ces cellules solaires et comme suite :

1a :  $3.40 \pm 0.16$  ; 1b :  $4.02 \pm 0.19$  ; 1c :  $2.64 \pm 0.11$  ;

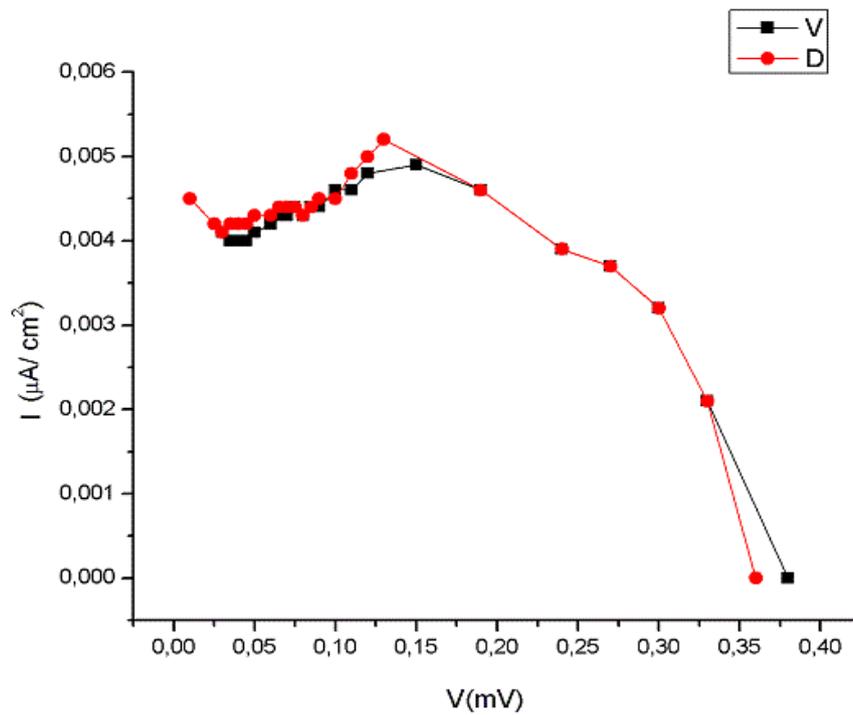
2a :  $3.77 \pm 0.12$  ; 2b :  $4.88 \pm 0.18$  ; 2c :  $4.01 \pm 0.17$  ;

N3 :  $6.63 \pm 0.07$

➤ *Travaux de « Mr MELOUKI Mohamed ».*

Le graphe suivant montre la caractérisation des deux cellules solaires montées au sein de laboratoire de microscopie électronique et des Sciences des matériaux, ces résultats

trouvés par Mr MELOUKI Mohamed. (Pour l'obtention du diplôme de Magister en physique):



**Figure 3.30:** graphe de caractérisation des cellules solaires I, II monté au laboratoire LMESM[40]

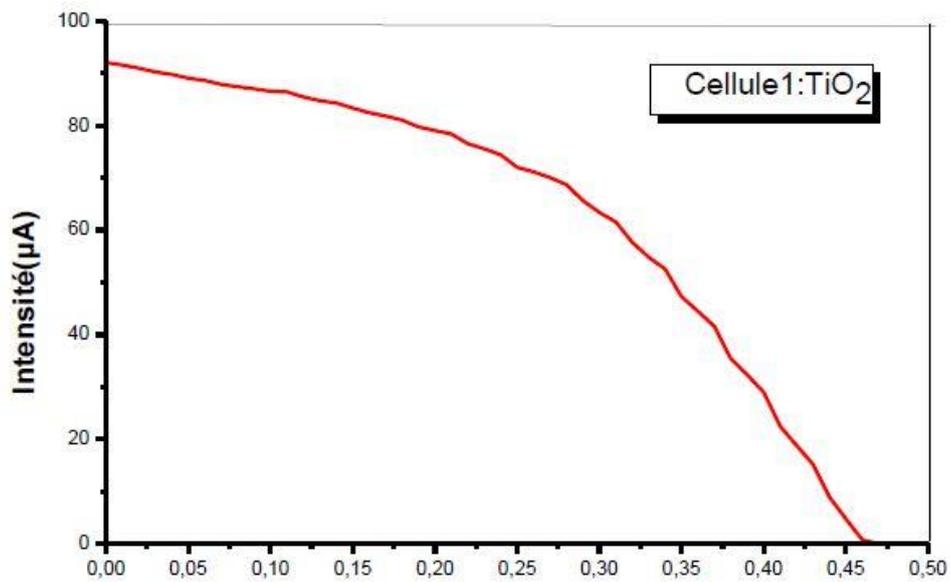
$I_{sc}$	$V_{oc}$	$V_{max}$	$I_{max}$	FF
0.097µA	0.36mV	0.3mV	0.06µA	0.515

**Tableau 3.2.** Résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I réalisée par Mr MELOUKI Mohamed [40]

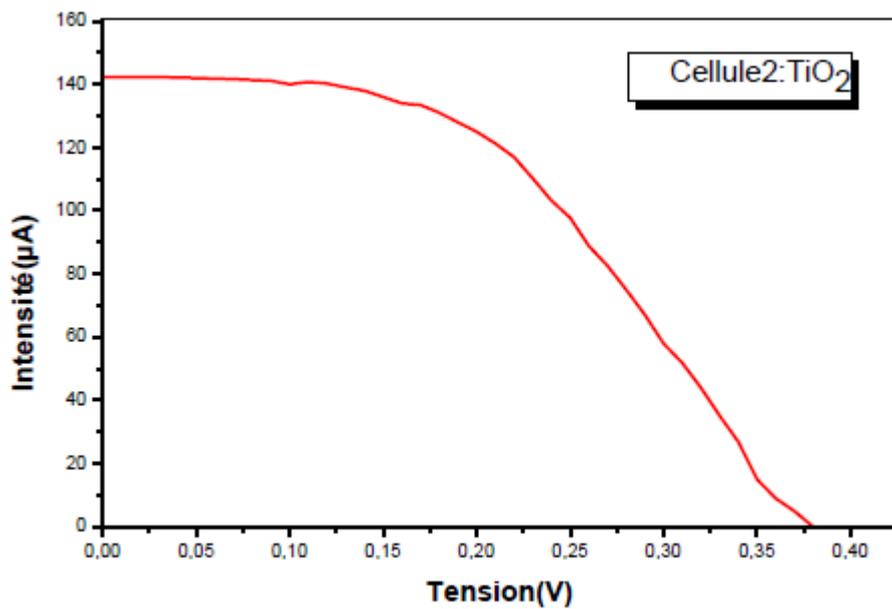
➤ **Travaux de « Mme : HOURI Nadia »**

Le graphe suivant montre la caractérisation des deux cellules solaires qui a été réalisé au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « L.M.E.S.M »

de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf » par  
Mme : HOURI Nadia pour qu'elle obtienir le diplôme de magister en physique.



**Figure 3.31:** caractéristique  $I(V)$  de la cellule  $TiO_2/C343$  sous éclaircment [41]



**Figure 3.32:** caractéristique  $I(V)$  de la cellule  $TiO_2/Framboise$  sous éclaircment [41]

Cellule : N°	Type de colorant	Surface (cm <sup>2</sup> )	I <sub>cc</sub> (μA)	J <sub>cc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (V)	P <sub>max</sub> (μW)	FF	η %
Cellule1:TiO <sub>2</sub>	Coumarin C343	4,0	92,00	23,00	0,47	19,22	0,44	<b>0,006</b>
Cellule2:TiO <sub>2</sub>	Framboise	1,5	142,30	94,89	0,38	25,74	0,47	<b>0,0215</b>

**Tableau 3.3.** Paramètres photovoltaïques des cellules à base de TiO<sub>2</sub> réalisée par HOURI Nadia [41]

### ➤ Notre travail

Nous avons obtenu un rendement de 1,858 %, le rendement semble être correct et mieux qu'elle était trouvée par les deux précédents. Mais il faut savoir qu'ils nous restent grand chemin à parcourir pour arriver à un rendement proche de records de 11%. Cependant et comme il dit le proverbe : « un pas après un pas on peut faire 1Km ».

## 3.8 Conclusion

Au terme de ce projet nous avons pu nous rendre compte du potentiel des cellules photovoltaïques à colorant, et un rendement de 1,858 % a été obtenu, le rendement semble être correct sachant notre manque d'expérience dans les manipulations. Ce rendement un peu faible a pu être attribué à la faible surface spécifique de cette structure, l'épaisseur de l'électrolyte qui était peut-être un peu grande, et l'imperfection de notre dépôt.

Bien sûr, la production de cellule Grätzel au niveau industriel peut être un peu plus compliquée et perfectionnée. Même si à ce jour, et d'un point de vue de nombreux chercheurs dans le monde, la fabrication de cellule solaire sensibilisée par colorant est la plus facile et la moins coûteuse en comparaison avec les cellules à base de silicium ou les cellules composite polymère conjugué/fullerène. En effet c'est une cellule très

prometteuse; et grâce à son bilan carbone qui est très favorable elle offre une propreté environnementale supérieure.

D'un point de vue purement scientifique, de nombreux mécanismes intervenant lors du fonctionnement des DSSC ne sont pas encore totalement élucidés et avant la cellule être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significatif, et il a fallu plusieurs années de recherche pour trouver un électrolyte qui résiste à la dégradation à haute température en ne donnant aucune baisse de performance sous illumination prolongée.

En fin, il faut dire qu'il était un projet très intéressant par son sujet d'actualité, son aspect expérimental et aussi théorique.

## Conclusion générale

---

Dans le cadre de ce mémoire de Master, nous nous sommes intéressés aux cellules solaires de type DSSC comme une technologie photovoltaïque de 3ème génération avec un fort potentiel économique et une efficacité importante de conversion des photons en électricité.

L'étude théorique montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération de photo-courant au sein de ce type de cellules.

Au terme de ce projet nous avons pu nous rendre compte du potentiel des cellules photovoltaïques à colorant. En effet ce type de structure offre des rendements intéressants tout en offrant des couts de construction bien moindre en comparaison avec les cellules courantes (a base de silicium notamment) et une propreté environnementale supérieure. Nous avons choisi de travailler avec des matériaux organiques originaux, qui ont été synthétisés au laboratoire de CRTSE. Tous ces matériaux ont déjà été utilisés pour des études antérieures au laboratoire.

Nous avons effectué une construction artisanale et nous avons été confronté à des problèmes tels que le temps d'attente des résultats, ce qui nous a ralenti dans l'étude, la recherche du protocole adapté (l'adaptation nécessaire à effectuer en cas de soucis), ainsi que notre inexpérience dans le domaine expérimental.

Le rendement de notre cellule est 1,858 %, semble faible comparé au rendement maximum mesuré en laboratoire 11%, cependant les cellules à colorants commercialisées ont un rendement ne dépassant pas les 5-6%. Notre rendement est donc plutôt correct.

Par conséquent, ces résultats sont encourageants et méritent d'être suivis par d'autres malgré le faible rendement qu'on a obtenu. Ils ouvrent la voie à plusieurs perspectives.

Tout d'abord, l'optimisation de la technique de « Doctor Blade » afin d'obtenir une couche homogène avec une épaisseur contrôlée. L'utilisation de colorants organiques à fortes propriétés d'absorption optiques et adsorption sera une étape cruciale pour obtenir des rendements de conversion de puissance supérieurs. L'optimisation de l'électrolyte peut aussi permettre de réduire les fortes recombinaisons de charges.

La meilleure compréhension des mécanismes de fonctionnement des DSSC laisse penser que dans les années à venir, des nouvelles étapes devraient être franchies à la fois du point de la vue du rendement de photo conversion et de la durabilité.

Pour cela on peut s'attendre à l'industrialisation de ce procédé avec, pourquoi pas, la mise en place des panneaux et des peintures (sur les murs des bâtiments...). Mais avant être capable passer à la production à l'échelle industrielle, les cellules solaires à colorants doivent être scellées, c.-à-d. que l'ensemble des composants doivent être liés d'une manière imperméable les uns aux autres. Cette étape permet d'éviter l'évaporation de l'électrolyte et d'empêcher l'entrée d'eau dans la cellule.

## HUMO LUMO

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. L'un des exemples les plus courants pour illustrer l'importance des interactions entre ces orbitales est la réaction de Diels-Alder. Le premier à mettre en évidence le rôle de ces orbitales dans les mécanismes réactionnels en chimie fut le chimiste japonais Ken'ichi Fukui.

## Spin coating

Le revêtement de spin a été utilisé pendant plusieurs décennies pour le l'application de films minces. Un processus typique implique le dépôt une petite flaque d'une résine fluide sur le centre d'un substrat puis filer le substrat à grande vitesse (généralement autour 3000 tr / min). L'accélération centripète entraînera la résine à se propager jusqu'au bord du substrat, et éventuellement s'en détacher laissant un mince film de résine sur la surface. Epaisseur finale du film et d'autres propriétés dépendront de la nature de la résine (viscosité, taux de séchage, pourcentage de solides, tension de surface, etc.) et les paramètres choisis pour le processus de rotation. Des facteurs tels comme vitesse de rotation finale, accélération et évacuation des fumées contribuer à la

définition des propriétés des films enduits. L'un des facteurs les plus importants dans le revêtement par centrifugation est la répétabilité. Variations subtiles dans la paramètres qui définissent le processus de spin peuvent entraîner des variations drastiques dans le film enduit. Le ce qui suit est une explication de certains des effets de ces variations.

## Bibliographie

---

[01] : Mathieu Urien, cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible, Université Bordeaux I, 2008.

[02] : LECHAT Isabelle, Etude expérimentale et développement d'un prototype de caractérisation de cellule solaire à colorant, Université de la Réunion 2007.

[3] : M. MISSOUM, Contribution de l'énergie photovoltaïque dans la performance énergétique de L'habitat à haute qualité énergétique en Algérie, thèse de magister, université de Chelf, 2011.

[4] <http://www.energie-photovoltaique-et-solaire.com/historique.html>

[5] <http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16696>

[6] Les cellules photovoltaïques par Pierre Destruel et Isabelle Seguy.

[7] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, Applied Physics Letters 1998, 73, 1991.

[8]: M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2008, 16, 61.

[9] N. BANDADLA, optimisation des émetteurs sélectifs et passivables des cellules solaires conventionnelles, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2012.

[10] Travail de maturité, Alexandra Catana, 3M7 Assistée par L. de Schoulepnikoff Gymnase Auguste Piccard, Novembre 2009.

[11] J.-C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579.

- [12] K. AMARA, Contribution à l'étude d'une conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1MW) interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension, thèse de magister, université de Tizi- Ouzzou, 2015.
- [13] M. BELARBI, Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant, mémoire de master, université de Tlemcen, 2013.
- [14] : J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 84, 3013.
- [15] : P. Peumans et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2001, 79, 126.
- [16] M. LASLAD, simulation numérique des cellules solaires troisième génération pour des applications spatiales, thèse de magister, université de Sétif, 2014.
- [17] S. BENSALÉM, Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires, thèse de magister.
- [18] H.Melhem, « Nouvelles électrodes poreuses de TiO<sub>2</sub> à base de nanocristaux Synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide », Thèse doctorat, Univ.Limoge, (2011).
- [19] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y.Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C. S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* 2009.
- [20] N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* 2006, 30, 689.
- [21] J. F. Yin, D. Bhattacharya, Y. C. Hsu, C. C. Tsai, K. L. Lu, H. C. Lin, J. G. Chen, K. C. Ho, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 7036.
- [22] : M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16835.

- [23] J.-J. Kim, H. Choi, C. Kim, M.-S. Kang, H. S. Kang, J. Ko, *Chem. Mater.* 2009, 21, 5719.
- [24] a) C.-W. Hsu, S.-T. Ho, K.-Lin, Wu, Y. Chi, S.-H. Liu, P.-T. Chou, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7549.
- b) K.-L. Wu, C.-H. Li, Y. Chi, J. N. Clifford, L. Cabau, E. Palomares, Y.-M. Cheng, H.-A. Pan, P.-T. Chou, *J Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7488.
- [25] T. Ripolles-Sanchis, B.-C. Guo, H-P Wu, T.-Y. Pan, H.-W. Lee, S. R. Raga, F. FabregatSantiago, J. Bisquert, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4368.
- [26] a) K. C. D. Robson, P. G. Bomben, C. P. Berlinguette, *Dalton Transactions* 2012, 41, 7814.
- b) S. H. Wadman, J. M. Kroon, K. Bakker, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Chem. Commun.* 2007, 1907.
- [27] M. Ince, F. Cardinali, J.-H. Yum, M. V. Martinez-Diaz, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, T. Torres, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 6343.
- [28] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int.Ed.* 2010, 49, 6646.
- [29] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Science* 2011, 334, 629.
- [30] J. Warnan, F. Buchet, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *Org. Lett.* 2011, 13, 3944.
- [31]. D.Mathews,P.Infeltat ,M.Gratzel,*SolarEnergyMaterials and SolarCells* 44(1996) 119- 155.
- [32] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitizedsolarcells.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–663, Nov. 2010.
- [33] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 1995, 95, 49.

[34] A.Benyoucef, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires »Thèse doctorat, Univ de Franche-Comté, (2008).

[35] X. Zhang, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated nanoporous TiO<sub>2</sub> electrode for solid-state dye-sensitized solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, no. 3, pp. 315–326, Nov. 2003.

[36] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res.Appl.* 2013, 21, 1.

[37]<http://www.dyesol.com>

[38] <https://msc.sony.jp>

[39] : A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1839, 9, 145.

[40] MELOUKI Mohamed /*Réalisation et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> pour cellules solaires de type Gratzel(2012) 69-82.*

[41] HOURI Nadia / Mise en oeuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO et du colorant (2014) 60-69.