#### **REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE**



Ministere de l'enseignement superieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables, des Sciences de la Terre et de

l'Univers

Département des Energies Renouvelables

Mémoire

#### **MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine :** Science et Technologie **Filière :** Génie mécanique

Spécialité : Énergies Renouvelables

Présenté Par : Mr. CHERFAOUI Hamza Zine Eddine Mr. BEKHDIDJA Ziad Mr. HADJADJE Abderrahman

Thème:

## Étude perspective des matériaux utilisés dans

### la préparation des cellules photovoltaïques

Soutenu publiquement Le : 13 / 06 /2022

#### Devant le jury composé de :

Mr	HADJADJE Sadok	MCB (UKM Ouargla)	Président
Mr	GHERBI Brahim	MAA (UKM Ouargla)	Examinateur
Mme	ZOUBEIDI Chahinez	MCB (UKM Ouargla)	Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022

# **DEDICACES**

Je dédie ce mémoire à mes très chers parents surtout mon père à qui je souhaite une longue vie pleine de santé et bonheur.

À ma très chère Maman, mercí pour ton aíde, patience, compréhension et ton soutient permanant durant toute cette période d'étude et des examens.

À ma très chère sœur RIHAM, LINA en lui souhaitant santé, et CHAHINEZ que je le souhaite

> Succès et réussite surtout à son examen d'études BEM.

À mon cher frère YAHIA à qui je souhaite un avenir plein de joie, de succès et de bonheur.

À mes grands-parents surtout mon grand-père à quí je lui souhaite un bon rétablissement et une longue vie pleine de santé et bonheur.

À tous les membres de ma famílle oncles et tantes grand et petít.

Sans oublier ma chère fiancée qui m'a beaucoup aidé

María alloune et ma sœur Ahlam Benabdallah.

# HAMZA

Je dédie ce travail à Ma chère maman Mon cher père Mes chers frères et sœurs A ma grande famille A tous mes amies qui me son chers

ZIAD

A mes chers parents

A mes sœurs

A mes frères

A ma grande famílle HADJADJE

A tous mes amíes

Abderrahman

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu et le tout puissant pour la santé, la patience, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous adressons le grand remerciement à notre Encadreur Madame **ZOUBEIDI Chahinez** qui nous à proposer le thème de ce mémoire, pour sa gentillesse, sa encouragement Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance tous particulièrement :Monsieur **SADOK Hadjadje** nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous souhaitons exprimer notre gratitude à Monsieur **GHERBI Brahim** nous avoir fait l'honneur d'examiner et évaluer ce mémoire.

Nous Remercions nos enseignants du département Energies Renouvelables l'université **KASDI MERBAH OUARGLA**. Nous profitons aussi de cette occasion solennelle pour adresser nos remerciements à toute nos familles qui nous ont toujours encouragés et soutenu tout au long des années de notre étude. Nous remercions tous ce qui nos aidé de près ou de loin dans la réalisation des travaux sur terrain.

# Liste des figures

$\mathbf{N}^{\circ}$	Titre	Page
	Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques a base de silicium	
I.1	Illustration montre la structure d'une cellule solaire.	6
I.2	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	7
I.3	Plan organigramme explicative des différentes technologies des cellules photovoltaïques.	9
I.4	Schéma représente la structure de silicium.	10
	Photo représentent les étapes de fabrication des cellules : (1) minerai de	
I.5	Silicium – (2) raffinage (pour augmenter la pureté) – (3) Silicium en fusion donnant des lingot (4) après solidification – (5) wafer obtenu par sciage du lingot – (6) traitement	10
I.6	Photo montre la cellule en silicium monocristallin	11
I.7	Photo montre une cellule en silicium multi- cristallin.	11
I.8	Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe.	12
I.9	Répartition en pourcentage des différentes filières de cellules photovoltaïques.	13
I.10	Photo représente la composition couche par couche d'une cellule photovoltaïques au CIGS.	13
I.11	Schéma présente la structure du ZnO.	15
	Chapitre II : Choix de matériaux pour la préparation des cellules PV	
II.1	Schéma représentant la fabrication cellule photovoltaïques.	19
<b>II.2</b>	Schéma montre la structure Cellules Schottky.	24
II.3	Schéma représentant le principe d'une cellule Grätzel.	25
<b>II.4</b>	Schéma représente la structure de polyaniline.	26
II.5	Schéma représente la structure des différentes formes de polyaniline.	26
II.6	Échelle de conductivité électrique des polymères conducteurs.	27
	Chapitre III : Cellules solaires sensibilisées à colorant à base de Poly-aniline	
III.1	Mécanisme de conversion d'énergie par DSSC.	30
III.2	Schéma du mécanisme de fonctionnement d'un DSSC.	33
III.3	Formule générale de la polyaniline	36
	Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités.	
III.4	répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base;	37
	(c) Pernigraniline base.	
	En ajustant l'épaisseur de la couche déposée et la concentration de la solution conductrice utilisée (PANI), des couches de revêtement transparentes avec	
III.5	différentes nuances de couleur verdâtre (Panipol, Finlande) (a) et des tapis	49
	plastiques souples c conducteurs pour les circuits électroniques (Université du Texas) (b) [85]	

# Liste des tableaux

N°	Titre	Page
	Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques	
I.1	Applications de diverses cellules solaires à base du Silicium.	9
	Chapitre II : Choix de matériaux pour la préparation des cellules PV	
II.1	Systèmes Solaires – hors-série spécial recherche solaire.	24
II.2	Propriétés essentielles des produits chimiques utilisés.	27
	Chapitre III : Cellules solaires sensibilisées à colorant à base de Poly-aniline	
III.1	Définition et caractéristiques du substrat.	31
III.2	Définition et caractéristiques des électrodes nanostructures.	32
III.3	Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.	32
III.4	Définition et caractéristiques de l'électrolyte.	32
III.5	Définition et caractéristiques de la contre-électrode	33
	Comparaison de l'efficacité des DSSC avec la polyaniline conductrice en tant.	
III.6	que catalyseur de contre-électrode avec les méthodes de synthèse et de	43
	revêtement.	

ſ

## Liste des abréviations

PV	Photovoltaïque	
PANI Polyaniline		
CPV	Cellule photovoltaïque	
CIS Cuivre Indium Sélénium		
Si	silicium	
mc-Si	silicium monocristallin	
c-Si	Silicium cristallisée	
pc-Si	Silicium poly cristallin	
ZnO	Oxyde de zinc	
CdTe	Couches minces de tellurure de cadmium	
DSSC	Dye-sensitized solar cell	
NADPH	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate	

\_\_\_\_\_

# Liste des équations

N°	Titre	Page
	Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques	
I.1	Tension de circuit ouvert <i>Vco</i>	7
I.2	Rendement	8
	Chapitre III : Cellules solaires sensibilisées à colorant à base de Poly-aniline	
III.1	Absorption	34
III.2	Injection des électrons	34
III.3	Régénération	34
III.4	Cathode	34
III.5	Cellule	34
III.5	Cellule	34

### Sommaire

DEDICACES I
RemerciementsIV
Liste des figuresV
Liste des tableauxVI
Liste des abréviationsVII
Liste des équations VIII
SommaireIX
Introduction générale1
Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques a base de silicium
I.1. Introduction
I.2. Généralité sur les cellules photovoltaïques4
I.2.1. Historique4
I.3. Définition les cellules photovoltaïques5
I.4. Principe de fonctionnement les cellules photovoltaïques6
I.4.1. Principe de fonctionnement
I.4.2. Modélisation d'une cellule photovoltaïque7
I.4.3. Paramètre caractéristique des cellules photovoltaïque7
I.5. Groupement des cellules photovoltaïques8
I.5.1. Groupement en série
I.5.2. Groupement en parallèle
I.5.3. Groupement mixte
I.6. Déférent classification des cellules photovoltaïques9
I.6.1. Cellules photovoltaïques en silicium9
I.6.1.1. Cellules photovoltaïques en silicium cristallin Si9
I.6.1.2. Cellules photovoltaïques en Silicium monocristallin10
I.6.1.3. Cellules photovoltaïques en silicium multi cristallin11
I.6.1.4. Cellules photovoltaïques en silicium amorphe11
I.6.2. Cellules photovoltaïques en C.I.G.S
I.6.3. Cellules photovoltaïques d'Origine organique14
I.6.4. Cellules photovoltaïques en fer14
I.6.5. Cellules photovoltaïques en ZnO14

I.7. Avantages et inconvénients des systèmes photovoltaïques	15
I.7.1. Avantages	15
I.7.2. Inconvénients	15
I.8. Conclusion	15
Chapitre II : Choix de matériaux pour la préparation des cellules PV	
II.1. Introduction	
II.2. Fabrication des cellules photovoltaïques	
II.3. Procède de fabrication	
II.3.1. Choix de matériaux pour la préparation photovoltaïques	19
II.4. Déférent génération des matériaux de la conversion photovoltaïque	20
II.4.1. Première génération (Silicium cristallin)	20
II.4.1.1. Silicium : usage, avantages et inconvénients	20
II.4.1.2. Silicium monocristallin	20
II.4.1.3. Silicium poly cristallin	21
II.4.2. Deuxième génération « couches minces »	21
II.4.2.1. Couches minces de silicium	21
II.4.2.2. Couches minces de tellurure de cadmium (CdTe)	22
II.4.2.3. Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS)	22
II.4.3. Troisième génération « polymères et concentrateurs »	23
II.4.3.1. Cellules photovoltaïques organiques	23
II.4.3.2. Cellules de type Schottky	24
II.4.3.3. Cellules hétérojonctions de type bicouche	25
II.4.3.4. Cellule Grätzel	25
II.5. Polyaniline Semi-conducteur	25
II.6. Conclusion	27
Chapitre III : Cellules solaires sensibilisées à colorant à base de Poly-ani	line
III.1. Introduction	29
III.2. Définition une Cellule solaire sensibilisée par colorant	
III.3. Mécanisme de conversion d'énergie par DSSC	
III.4. Historique	
III.4. Matériaux utilisés dans cellules Dssc	31

III.4. Principe de fonctionnement	33
III.5. Efficacité de cellule DSSC	34
III.6. Poly-aniline	35
III.6.1. Généralité	35
III.6.2. Synthèse de la polyanilin	35
III.6.2.1. Synthèse chimique	35
III.6.2.2. Synthèse électrochimique	36
III.6.3. Formes de la polyaniline	36
III.6.4. Matériau à base de polyaniline pour remplacer le platine comme catalyseur de	
contre-électrode pour les DSSC	37
III.7. Pour quoi la poly aniline	48
III.8. Conclusion	49
Conclusion générale	51
Références bibliographiques	53
Résumé	61

# Introduction Générale

#### Introduction générale

La production des énergies reste toujours un des soucis de l'homme, l'énergie PV est l'une des énergies renouvelables très prometteuse pour avoir un monde propre et non pollué. Elle présente l'intérêt de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique et exploiter tous les spectres lumineux. Plusieurs matériaux à caractère semi-conducteurs sont utilisés dans cette conversion. Les cellules solaires photovoltaïques sont des dispositifs électroniques capables de faire la conversion de l'énergie lumineuse en un courant électrique [1].

Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des autres polymères conducteurs. Les cellules photovoltaïques à base de polymère peuvent être déposées sur des surfaces flexibles et donc permettre de réaliser des cellules photovoltaïques à bon marché. Pour l'instant ce type de cellules présentes des rendements ne dépassant pas 10% en laboratoire (contre 25% pour les cellules à base de silicium) et doivent donc être sensiblement améliorées avant de pouvoir jouer un rôle important dans la production d'énergie photovoltaïque [**2**].

Comme l'un des polymères conducteurs les plus importants, la poly-aniline PANI est probablement le plus ancien polymère organique synthétique connu. Les Chaînes de PANI ont deux sortes d'unités structurales : quinoïde et benzénique. Ces deux unités peuvent être transformées l'un dans l'autre par des procédés d'oxydo-réduction.

Récemment la PANI a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique. La PANI est un polymère conducteur unique pour ses propriétés : électrique, optiques et électro-optiques et ses nombreuses applications potentielles.

La Poly-aniline est la plus attrayante, car elle est moins cher et régit au dopage acide / base. Cette dernière propriété permet d'être utilisé dans la fabrication des cellules PV à faible couts. [3] .La recherche des matériaux à faible couts, facile à synthétiser et améliorant la stabilité et le rendement de conversion des cellules solaires a été le sujet étudié dans la plupart des laboratoires [4].

L'objectif de notre étude est l'élaboration le bon choix de matériaux utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques et leurs principes de fonctionnement ainsi que leurs états des techniques de développement.

Cette mémoire est due à étudier la possibilité d'étude perspective des matériaux utilisés dans la préparation des cellules photovoltaïques. Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à la description et généralité des cellules photovoltaïques ou une étude bibliographique touchant les principales propriétés des CPV été apporté ;
- Le deuxième chapitre présente la réalisation des cellules a base des différents matériaux ainsi que leurs procédés de fabrications ;
- Le troisième chapitre est porté sur une description de poly-aniline et une comparaison ente poly-aniline et autre matériau pour la fabrication des CPV.
- A la fin on termine par une conclusion générale.

# Chapítre I

# Généralité sur les cellules photovoltaïques a base de silicium

#### **I.1. Introduction**

La production des énergies reste toujours un des soucis de l'homme, l'énergie photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables très prometteuse pour avoir un monde propre et non pollué. Le domaine de recherche des cellules photovoltaïques est l'une de très grandes enquêtes énergétiques des sciences des matériaux.

Le premier chapitre est consacré à la description et généralité des cellules photovoltaïques ou recherche bibliographique touchant les principales propriétés des cellules été apportée.

#### I.2. Généralité sur les cellules photovoltaïques

#### I.2.1. Historique

En 1905, Einstein découvrit que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique. L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante. Le domaine spatial a besoin d'une énergie sans combustible embarqué. La recherche s'intensifie sur le photovoltaïque.

En 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire.

En 1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

En 1958 : Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

En 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

En 1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.

En 1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

La première cellule photovoltaïque (ou photopile) a été développée aux États-Unis en 1954 par les chercheurs des laboratoires Bell, qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des "impuretés" [5].

La cellule solaire, c'est un élément unitaire d'un module photovoltaïque, est aussi l'élément actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque. Celui-ci permet au matériau de cellule de capter l'énergie lumineuse (photons) et de la transformer en énergie électrique caractérisée par un déplacement de charges, positives et négatives.

La caractéristique commune à toutes les technologies photovoltaïques est la mise en présence dans le matériau de la cellule d'un donneur et d'un accepteur d'électrons pour permettre ce déplacement de charges. Une fois transféré dans un circuit électrique extérieur, celui-ci prend la forme d'un courant électrique continu [6].

Le principe repose sur l'interaction lumière-matière dans les semi-conducteurs. En effet, lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Si ces paires électron-trou ne sont pas séparées, leur recombinaison se fait très rapidement en libérant un phonon, selon l'énergie absorbée, et un photon.

Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel, donnant lieu à une photo courant. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semi-conducteur dopée P 1 et une autre couche dopée N 2 (jonction PN) ; La mise en contact d'un semi-conducteur dopé P et d'un semi-conducteur dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction. Les électrons majoritaires dans la couche P diffusent vers le côté N [7].

#### I.3. Définition les cellules photovoltaïques

La cellule photovoltaïque est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi- conducteurs de type P-N qui produisent un courant électrique sous l'effet des photons lumineux. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons par le matériau constituant le dispositif ;
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création des pairs d'électrons/trous dans le matériau semi-conducteur ;
- Collecte des particules générées dans le dispositif [8].



Figure I.1 : Illustration montre la structure d'une cellule solaire [8].

#### I.4. Principe de fonctionnement les cellules photovoltaïques

#### I.4.1. Principe de fonctionnement

Dans un semi-conducteur exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante arrache un électron à la matrice et crée ainsi un « trou ». En l'absence de dispositif supplémentaire, l'électron trouve rapidement un trou pour se recombiner et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner en son sein : il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile. L'une des solutions pour atteindre cet objectif, couramment utilisée, est de générer un champ électrique au moyen d'une jonction P-N, c'est à dire entre deux couches dopées respectivement P et N.

D'un point de vue électrique, une cellule photovoltaïque est l'équivalent d'un générateur de courant auquel on a adjoint une diode. Il faut ajouter des contacts électriques (qui laissent passer la lumière en face éclairée : en pratique, on utilise souvent un contact par une grille), une couche antireflet pour assurer une bonne transmission des photons vers l'absorbeur **[9]**.





#### I.4.2. Modélisation d'une cellule photovoltaïque

La modélisation des cellules photovoltaïques passe nécessairement par un choix judicieux des circuits électriques équivalents. Pour développer un circuit équivalent précis pour une cellule photovoltaïque, il est nécessaire de comprendre la configuration physique des éléments de la cellule aussi bien que les caractéristiques électriques de chaque élément. Plusieurs modèles mathématiques sont développés pour représenter un comportement fortement non linéaire. Résultant de celui des jonctions semi-conductrices qui sont à la base de la réalisation des cellules solaires. Ces modèles se différencient par les procédures mathématiques et le nombre de paramètres intervenant dans le calcul de la tension et du courant du module photovoltaïque. Nous présenterons deux modèles :

- Modèle à une diode ou (simple exponentielle) ;
- Modèle à deux diodes ou (double exponentielle) [10].

#### I.4.3. Paramètre caractéristique des cellules photovoltaïque

#### A) Courant de court-circuit *Isc*

Le courant de court-circuit est le courant débuté par la cellule sous éclairement en courtcircuitant la sortie. C'est-à-dire que : Isc = I (V = 0) Pour une cellule solaire idéale le courant de Court-circuit est égal au courant photovoltaïque Iph.

#### B) Tension de circuit ouvert Vco

Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donnée

$$\mathbf{Vco} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{lph}{ls} + \mathbf{1}\right) \approx \mathbf{Vco} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{lph}{ls}\right)$$
(Eq.I.1)

#### C) Puissance maximale **Pm**

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit V.I est maximum. Si Vm et Im sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côté Vm et Im qu'on peut inscrire sous la courbe I(V).

#### **D)** Rendement

La puissance P = I.V est nulle en court-circuit et en circuit ouvert. Elle passe par un maximum quand on parcourt la caractéristique I-V.

Le rendement est donné par :

$$\eta = \frac{Pm}{Pi}$$
(Eq.I.2)

Où : Pi est la puissance incidente [11].

#### I.5. Groupement des cellules photovoltaïques

La puissance fournie par une seule cellule solaire étant très faible, plusieurs cellules dont les caractéristiques sont semblables doivent être électriquement associées et encapsulées dans un plastique pour former une photovoltaïque pratique [12].

Dans ce qui suit, déférents groupements possibles des cellules solaires sont présentés, ainsi que les précautions à prendre pour contourner quelques aléas.

#### I.5.1. Groupement en série

Dans un groupement en série, les cellules sont traversées par le même courant et la tension générale de panneaux solaires est égale à la somme des tensions de chaque cellule.

#### I.5.2. Groupement en parallèle

Dans ce groupement on associe plusieurs cellules en parallèle le courant générale de panneaux solaires est égale à la somme des courants de chaque branche.

#### I.5.3. Groupement mixte

Dans ce type de groupement on fait regrouper les cellules en série et parallèle [13].

#### I.6. Déférent classification des cellules photovoltaïques

#### I.6.1. Cellules photovoltaïques en silicium

Tableau I.1:	Applications	de diverses	cellules	solaires à	base du	Silicium	[14].
	FF STORES						L J.

Type de Silicium	Domaines d'applications		
Silicium	- Pour les modules de grandes dimensions sur les toits et façades		
Monocristallin	d'immeubles.		
	- Pour l'espace (Satellites).		
Silicium	-Pour les modules de grandes dimensions sur lestoits et façades.		
Polycristalin	- Pour générateursphotovoltaïque toutes tailles.		
Silicium Amorphe	- Pour les appareils de faibles puissance (les calculatrices, montres).		
	- Pour les modules de grandes dimensions pour intégration aux		
	bâtiments.		

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvrer l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement.

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou poly-cristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIS (Cuivre Indium Sélénium) **[15].** 



Figure I.3: Plan organigramme explicative des différentes technologies des cellules photovoltaïques.

#### I.6.1.1. Cellules photovoltaïques en silicium cristallin Si

Les cellules au silicium (Si) peuvent être fabriquées à partir de plaquettes de silicium cristallisée (c-Si) dans deux catégories distinctes, le silicium monocristallin (mc-Si) et le silicium

poly cristallin (pc-Si). Le silicium monocristallin est plus cher que poly cristallin mais donne des rendements plus élevés **[15]**.



Figure I.4 : Schéma représente la structure de silicium [16].

#### I.6.1.2. Cellules photovoltaïques en Silicium monocristallin

Cette génération de cellule repose sur les wafers (fine tranches) de silicium cristallin. Ces wafers sont sciés dans des lingots de silicium. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification de manière à obtenir un matériau contenant 99.99999% de Silicium [17].



Figure I.5: Photo représentent les étapes de fabrication des cellules : (1) minerai de Silicium –
(2) raffinage (pour augmenter la pureté) – (3) Silicium en fusion donnant des lingot (4) après solidification – (5) wafer obtenu par sciage du lingot – (6) traitement .

Le silicium mono cristallin est difficile à obtenir. En effet, il nécessite un taux de pureté très élevé et donc plusieurs étapes de purification. Les cellules monocristallines ont un taux de

rendement excellent (16 à 24%) mais leur méthode de production est laborieuse et délicate, et donc, très chère ; il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir du cristal pur **[18]**.



Figure I.6: Photo montre la cellule en silicium monocristallin [19].

#### I.6.1.3. Cellules photovoltaïques en silicium multi cristallin

Le silicium multi cristallin (Poly cristallin) est devenu aujourd'hui la technologie la plus utilisée. A-t-elle seule elle représente près de 50% du marché. Les cellules poly cristallin ont un coût de production moins élevé et un rendement qui varie entre 14 à 18% **[20]**.



Figure I.7: Photo montre la cellule en silicium multi- cristallin [20].

#### I.6.1.4. Cellules photovoltaïques en silicium amorphe

Les cellules au silicium amorphe sont des cellules à couche mince, c'est-à-dire qu'elles sont fabriquées en déposant une fine couche de silicium sur un support (ou "substrat"), par exemple du verre. L'épaisseur de silicium utilisée est beaucoup plus faible que pour les cellules mono poly cristallines qui sont réalisées à partir de tranches de silicium **[18]** le silicium amorphe

(Sia) représentait un Rendement de 14 % (module 5 - 7% stabilisé) L'avantage de cette technique est l'utilisation de substrats à bas coût [21].



Figure I.8: Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe [21].

Les porteurs de charges minoritaires dans les cellules sur couches minces de silicium amorphe ne peuvent pas aller très loin dans le silicium amorphe et donc une structure de jonction p-n comme dans le cristallin ne pourrait, en aucun cas, collecter les porteurs des photons générés dans une très petite couche près de la surface illuminée. D'autre part les couches dopées p et n du silicium amorphe sont très défectueuses et présentent des taux de recombinaison importants. C'est pourquoi on place une zone intrinsèque beaucoup moins défectueuse entre deux couches dopées extrêmement minces.

Ces couches dopées créent un champ interne qui doit s'étendre sur toute l'épaisseur de la cellule afin de collecter les porteurs engendrés dans la zone intrinsèque **[22]**.





#### I.6.2. Cellules photovoltaïques en C.I.G.S

Il nécessite également une couche de CdS pour former une jonction p-n. On peut associer une quantité limitée de gallium (CIGS) pour améliorer ses propriétés d'absorption. Il présente le plus fort coefficient d'absorption des semi-conducteurs photovoltaïques. Sa stabilité, son haut rendement par rapport aux autres couches minces (11 - 18 % (max 21,7%)) ainsi que son coût de fabrication relativement peu onéreux permettent à cette technologie de croître rapidement [23].

Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de 1à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.



Figure I.10 : Photo représente la composition couche par couche d'une cellule photovoltaïques au CIGS [20].

#### I.6.3. Cellules photovoltaïques d'Origine organique

La cellule, composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion.

Ces cellules comprennent deux voies : la voie des cellules « humides » et la voie des cellules polymères organiques dites aussi cellules « plastiques ». Les progrès de ces technologies sont très rapides, des records de rendement sont très fréquemment battus (actuellement près de 6%).

Le principal frein à ces technologies est actuellement la stabilité de leurs performances ainsi que leur durée de vie (actuellement environ 1000 heures) **[21]**.

#### I.6.4. Cellules photovoltaïques en fer

Les cellules solaires à base de colorants photoactifs, dont le fonctionnement s'inspire des plantes, utilisent ces photosensibilisateurs pour absorber la lumière et la convertir en électrons qui alimenteront le semi-conducteur. Ces photosensibilisateurs sont à base de métaux nobles (Ru(II), Ir(III), ou Re(I)) car ils permettent d'absorber des photons dans une large gamme de longueurs d'ondes s'étendant de la région du visible à l'infra-rouge. Mais la rareté de ces métaux et donc le coût associé, mais aussi leur toxicité, freinent considérablement la production à grande échelle de ces systèmes.

D'où l'idée de remplacer ces atomes par un métal moins coûteux comme le fer (4e élément le plus abondant sur terre). Problème : la structure électronique du fer, très différente de celle du ruthénium, confine les électrons sur le fer. Il devient alors difficile de les transférer au semi-conducteur pour produire un courant électrique, ce qui est totalement improductif du point de vue photovoltaïque **[24].** 

#### I.6.5. Cellules photovoltaïques en ZnO

Le ZnO est un semiconducteur pressenti pour être utilisé dans les applications optoélectroniques comme les cellules solaires [25] [26] [27], les détecteurs de gaz [28] et les photodétecteurs [29]. Il est ausside plus en plus utilisé pour des applications biologiques comme par exemple les crèmes solaires grâce à sabiocompatibilité [30]. Les raisons de ce grand intérêt envers ce matériau sont diverses et l'on peut en particulier citer : sa structure cristallographique, sa facilité de croissances, sa structure de bande, pour lesquelles nous reviendrons dans cette partie.



Figure I.11: Schéma présente la structure du ZnO [31].

#### I.7. Avantages et inconvénients des systèmes photovoltaïques

#### I.7.1. Avantages

- Une haute fiabilité, les modules sont garantis durant 25 ans par la -plupart des constructeurs;
- Les panneaux solaires ne comportent pas de pièces mobiles, ce qui les rend particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de leur utilisation sur les engins spatiaux ;
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé ;
- La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, peu de déchet, pas de ligne électrique supplémentaire et pas de nuisance sonore [32].
- Optimisation de la surface utilisée.

#### I.7.2. Inconvénients

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- ✤ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- ✤ Le rendement réel de conversion d'un module est faible [32].
- Durée de vie limitée.

#### **I.8.** Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur les cellules photovoltaïques qui nous permettrons de mieux comprendre les prochains chapitres. La cellule photovoltaïque fonctionne grâce au rayonnement solaire pour générer de l'électricité, elle fait appel à l'effet photovoltaïque qui est obtenue à la suite du choc des photons issus de la lumière solaire sur un matériau semi-conducteur.

# Chapítre II

Choix de matériaux pour la préparation des cellules PV

#### **II.1. Introduction**

Les chercheures du monde entier travaillent sur des combinaisons entre ces différentes familles pour créer des cellules multi-jonction. L'association de plusieurs types de cellules permet en effet de dépasser largement le plafond théorique du rendement (33.5/), tout en maintenant des couts faibles. Les méthodes de production photovoltaïque se répartissent en familles en fonction de la technologie employée. Chacune possède ses avantages et ses inconvénients, et on se gardera bien d'une focalisation excessive sur la question des rendements.

#### II.2. Fabrication des cellules photovoltaïques

Aujourd'hui, la très grande majorité des cellules photovoltaïques sont constitués de silicium. Le silicium n'existe pas à l'état libre mais il existe sous différentes formes de minéraux tels que le sable ou encore le quartz. Le silicium est ainsi le deuxième élément le plus abondant sur Terre (si ce n'est pas un signe, je ne sais pas ce que c'est). La première étape est la fabrication de silicium dit "métallurgique".

Pour ce faire, il faut faire, ce que l'on nomme en chimie, une « réduction » à partir d'un mélange composé de morceaux de silice (généralement des morceaux de quartz) et de bois.

Le mélange est ensuite porté à très haute température (autour de 3 000°) avant d'être purifié à 99,9999 %. On obtient ainsi du silicium solaire qui prend la forme de « petits cailloux » ou de cristaux. Ces derniers sont enfin cuits à près de 1 450° afin de créer des lingots de silicium. Une fois refroidis, les lingots sont coupés en tranches, d'une épaisseur ne dépassant pas les 200 microns. Soit l'épaisseur d'une feuille de papier.

Les tranches de silicium, également appelées « wafers », reçoivent un traitement antireflet, qui leur donne cette couleur bleu caractéristique, afin d'augmenter la quantité de lumière absorbée. Elles sont ensuite dopées par l'ajout de phosphore ou de bore Nous obtenons ainsi des cellules qui, une fois exposées à la lumière du soleil, produisent de l'électricité. Ces cellules ne sont toutefois pas encore utilisables.

En effet, un circuit électrique doit encore être imprimé sur la surface du wafer pour que le courant recueilli puisse être transféré.

Il ne reste plus qu'à connecter les cellules (entre 48 et 72), les souder, les encapsuler entre une plaque de verre et une couche de polymère puis les encadrer pour former une cellule photovoltaïque **[33]**.

#### **II.3.** Procède de fabrication

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé aux photons de la lumière, produit de l'électricité. Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est fondé sur les

propriétés de semi-conducteurs qui, percutés par les photons, mettent en mouvement un flux d'électrons. Les photons sont des particules élémentaires qui transportent l'énergie solaire à 300 000 km/s et qu'Albert Einstein appelait dans les années 1920 les « grains de lumière ». Lorsqu'ils frappent un élément semi-conducteur comme le silicium, ils arrachent des électrons à ses atomes. Ces électrons se mettent en mouvement, de façon désordonnée, à la recherche d'autres « trous » où se repositionner.

Quand les photons viennent exciter les électrons, ceux-ci vont migrer vers la zone N grâce au champ électrique, tandis que les « trous » vont vers la zone P. Ils sont récupérés par des contacts électriques déposés à la surface des deux zones avant d'aller dans le circuit extérieur sous forme d'énergie électrique. Un courant continu se créé. Une couche antireflet permet d'éviter que trop de photons se perdent en étant réfléchis par la surface. Voir le schéma [34].



Figure II.1: Schéma représentant la fabrication cellule photovoltaïques [34].

#### II.3.1. Choix de matériaux pour la préparation photovoltaïques

Les performances des cellules solaires dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion exciton que, les états d'interfaces, etc.

Le choix des matériaux et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une structuration adéquate de la couche photo-active, ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule.

Dans notre étude, nous avons choisi le polyaniline. La stabilité et la durée de vie des cellules solaires à base de polymères conjugués sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules [35].

#### II.4. Déférent génération des matériaux de la conversion photovoltaïque

Depuis sa naissance, en 1954, le domaine de la conversion photovoltaïque est longtemps resté étroitement associé à la physique des semi-conducteurs classiques, qu'il s'agisse du silicium, des semi-conducteurs

Les dispositifs associés (appelés cellules photovoltaïques) sont basés sur des concepts dérivés des jonctions p-n et mettent en œuvre des matériaux tridimensionnels, qu'il s'agisse de plaquettes de l'ordre du dixième de millimètre pour le silicium et/ou des empilements de couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur pour les autres matériaux. Dont il commence à révolutionner certains aspects, avec l'espoir de créer de nouvelles ruptures vers les très hauts rendements ou au contraire les très bas coûts **[36]**.

#### II.4.1. Première génération (Silicium cristallin)

La production de modules photovoltaïques s'est traditionnellement opérée à partir de silicium (Si), ce qui explique que cette filière représente encore l'essentiel de la production d'équipements solaires, soit 80 % à 90 % du marché [**37**].

#### II.4.1.1. Silicium : usage, avantages et inconvénients

Le silicium est produit par réduction à partir de silice, notamment à partir du sable et du quartz. Il est utilisé de longue date dans la conception du verre et il tient un rôle important dans les nouvelles technologies, notamment dans les appareils électroniques ainsi que, bien sûr, dans les applications photovoltaïques. Ses avantages sont :

- $\checkmark$  Très bon rendement.
- ✓ Sensibilité accrue aux rayonnements directs.
- ✓ Coût élevé. [37].

#### II.4.1.2. Silicium monocristallin

Les monocristaux sont fabriqués par la fusion de silicium de grande pureté puis des lingots de silicium de section ronde sont formés et sciés en tranche (plaquettes) de 0,2-0,3 mm d'épaisseur. Ces tranches formant la base de la cellule, sont disposées les unes à côté des autres pour constituer un module comprenant des espaces vides inutiles. C'est pourquoi, afin d'intégrer plus de cellules dans un module, les cellules rondes sont taillées en forme plus ou moins carrée. D'autres traitements chimiques (dopage des faces des cellules, pose d'une couche antireflet) ainsi que la pose de contacteurs (grills collectrices) sur les faces avant et arrière complètent le processus. Ces cellules fabriquées en série ont des rendements compris entre 13 et 17%. Bien que leur fabrication demande plus d'énergie et de temps que les cellules poly cristallines, elles donnent les rendements les plus élevés parmi tous les types de cellules. Ces cellules ont une

dimension de 5" ou 6" avec des arêtes de 125 mm (1 pouce correspond à 25,4 mm).Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme est d'un coût élevé [**37**].

#### II.4.1.3. Silicium poly cristallin

Les cellules sont également fabriquées par la fusion : le silicium brut est fortement chauffé puis refroidi de façon contrôlée dans un moule. Les cristaux solidifiés s'orientent de façon irrégulière. Les lingots de silicium de section carrée sont sciés en tranches de 0.3 mm d'épaisseur et leur couleur bleu résulte de la couche antireflet (couleur qui réfléchit le moins la lumière et l'absorbe le plus). Des traitements chimiques ainsi que la pose des contacteurs complètent le processus de fabrication.

Ces cellules fabriquées en série ont des rendements compris entre 11 et 15 %, mais cependant moins bon que pour le monocristallin. Ces cellules ont une dimension de 5" ou 6" avec des arêtes de 125 mm ou 152 mm. Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. Ce genre de cellule est également bleu, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux [**37**].

#### II.4.2. Deuxième génération « couches minces »

Les inconvénients physiques du silicium cristallin ont encouragé l'orientation de la recherche vers la découverte de matériaux de substitution. Elle a particulièrement privilégié les couches minces, c'est-à-dire le dépôt sur un substrat de matériaux semi-conducteurs **[37]**.

#### II.4.2.1. Couches minces de silicium

La combinaison du silicium et d'hydrogène a permis la découverte d'un matériau à la fois semi-conducteur et désordonné, le silicium amorphe, doué de faibles qualités électroniques mais d'excellentes propriétés optiques. En effet, en dépit d'une mobilité des électrons en son sein bien plus faible que dans le silicium cristallin, une épaisseur inférieure au micron suffit à absorber le spectre solaire. De plus, son procédé de fabrication plasma permet de le déposer sur des supports très variés, y compris sur des polymères flexibles, ouvrant ainsi la voie à quantité d'applications industrielles la cellule, de couleur grise, se retrouve fréquemment intégrée dans des calculatrices solaires par exemple **[37]**.

Ces cellules possèdent divers avantages et inconvénients [37] :

- ✓ Sensibilité accrue aux rayonnements diffus ;
- $\checkmark$  Moins sensible à l'ombrage dû à la forme longitudinale des cellules ;
- ✓ Moins de matériau de base pour la fabrication.

- ✓ Moins sensible aux fortes températures.
- ✓ Permet la fabrication de panneaux souples et flexibles.
- ✓ Certains éléments très polluants lors de la fabrication (cadnium).
- ✓ Performance diminuant dans le temps.
- ✓ Rendement moindre que les cellules de 1ère génération [37].

#### II.4.2.2. Couches minces de tellurure de cadmium (CdTe)

Jusqu'à une date récente, la filière CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse des cellules solaires à couches minces. Le CdTe est un semi-conducteur à bande interdite directe Eg = 1,45 eV, qui est une valeur idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire puisque elle s'approche de l'optimum théorique Eg =1.4 eV. En raison de la méthode de fabrication relativement facile et un bon coefficient d'absorption dans le spectre solaire visible, le rendement de la cellule CdS / CdTe a été amélioré significativement au cours de la dernière décennie. En fait, le rendement de conversion maximal est de 18.7%. Comparé aux autres technologies couches minces, le CdTe est plus facile à déposer et donc, plus approprié à la production de module PV de surface importante. Toutefois, l'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium, qui empoisonne les tentatives de développement de cette filière, bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimes **[38]**.

#### II.4.2.3. Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS)

Malgré leur nature polycristalline, les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga) Se2 (CIGS) ont atteint étonnamment un rendement de conversion élevé qui s'approche de 20.8 % [**39**] au laboratoire pour un ensoleillement AM1.5 et de 25 % par simulation [**40**]. Ces résultats positionnent le CIGS comme le CdTe au dessus des cellules de silicium en termes de compromis coût-rendement. Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire (CuInGaSe2) et ses nombreuses variantes n'a pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe2 par l'utilisation d'alliages du type CuInSe2 et du CuGaSe2 (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des gaps, respectivement, 1.02 eV et de 1,67 eV [**41, 42**]. En plus cette filière possède certaines caractéristiques exceptionnelles telles que: le coefficient d'absorption qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV, ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 µm, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications

photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle.

#### II.4.3. Troisième génération « polymères et concentrateurs »

La troisième génération de cellules photovoltaïques met en jeu des polymères organiques voire inorganiques. Elles reposent sur des macromolécules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux mis en œuvre pour les cellules traditionnelles à base de semi-conducteurs minéraux.

Leur coût de revient très faible se double de caractéristiques particulièrement attrayantes : plus légères et moins fragiles, leur nature flexible laisse même envisager des matériaux souples en polymères organiques ou en silicones, voire des fibres textiles et des encres photovoltaïques.

D'une durée de vie forte courte, elles n'offrent pour l'instant que des rendements de moins de 5 % en laboratoire et devront donc être améliorées avant de pouvoir servir de base au développement d'une filière industrielle [37].

Ces objectifs :

- ✓ Superposition de multiples cellules (utilisant des bandes d'énergie différentes) Cellules à concentration.
- ✓ Utilisation de photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas abordé par la cellule.
- ✓ Cellules à électrons chauds produisant plus de pairs d'électron/trou pour des énergies supérieures à la bande d'énergie.
- Conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur. [37].

#### II.4.3.1. Cellules photovoltaïques organiques

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. A ce jour, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 5% et sont obtenus pour des cellules utilisant un polymère. Les rendements observés sont très inférieurs à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium.

Cependant l'utilisation de matériaux organiques permet d'envisager la réalisation de cellules solaires de grandes dimensions sur des substrats flexibles, par des procédés à faible coût (utilisant les matériaux organiques sous forme d'encre ou de peinture par exemple) [37].
# II.4.3.2. Cellules de type Schottky

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur **[37]**.



Figure II.2: Schéma montre la structure de cellules Schottky [37].

Ce tableau présente le rendement des CPV en fonction des matériaux utilisés.

Tableau II.1: Systèmes Solaires -	hors-série spécial	recherche solaire [43].
-----------------------------------	--------------------	-------------------------

Туре	Rendement cellule (en labo)	Niveau de développement
	1ère génération	
Silicium monocristallin	24,70%	Production industrielle
Silicium polycristallin	20,30%	Production industrielle
	2ème génération	
Silicium amorphe	13,40%	Production industrielle
Silicium cristallin en		Production industrielle
couche mince		
CIS	19,30%	Production industrielle
CdTe	16,70%	Prêt pour la production
3ème génération		
Cellule organique	5,70%	Au stade de la recherche
Cellule de Grätzel	11%	Au stade de la recherche
Cellules multi-jonctions	39%	Au stade de la recherche,
		production exclusivement
		pour applications spatiales

#### II.4.3.3. Cellules hétérojonctions de type bicouche

Dans ce type de cellule, le matériau donneur d'électrons et le matériau accepteur sont organisés en couches distinctes. De nombreux composés organiques peuvent être utilisés, aussi bien pour le matériau donneur que pour le matériau accepteur **[37]**.

#### II.4.3.4. Cellule Grätzel

Les cellules Grätzel, du nom de leur concepteur, (ou cellules sensibilisées par un colorant) ont un fonctionnement différent de celui décrit précédemment. Les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charges y sont différenciées ; la partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant (appelé sensibilisateur S) situé à l'interface entre une semiconducteur (SC) de type n et un électrolyte (système redox, généralement I-3/I-). Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité (S0  $\rightarrow$  S\*) et est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du SC de type n. L'électron injecté traverse la couche de SC pour rejoindre le circuit externe et générer le courant. Le sensibilisateur (alors sous la forme S) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde.

Le système redox donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet de revenir aussi à son état fondamental **[44]**.



Figure II.3: Schéma représentant le principe d'une cellule Grätzel [44].

# **II.5.** Polyaniline Semi-conducteur

Dans la présente thèse, nous allons nous intéresser à un polymère conducteur intrinsèque Particulier qui est la poly aniline.

La poly aniline (PANI) est un des polymères conducteurs Intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est Constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un Hétéroatome d'azote **[45]**.

La polyaniline est un polymère obtenu par oxydation de l'aniline. Il est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique pontés par un hétéroatome d'azote **[45]**.

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme (bande), plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autre bande appelées (bande d'énergie interdites ou bandes interdites) [46].



Figure II.4: Schéma représente la structure de polyaniline [45].



Figure II.5: Schéma représente la structure des différentes formes de polyaniline [45].

Ce tableau présente Propriétés essentielles des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	structure	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Point de fusion (°C)
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	93.13	1.02	-6.0

Tableau II.2: Propriétés essentielles des produits chimiques utilisés [45].

Cette échelle montre l'étendue de conductivité électrique des polymères conducteurs



Figure II.6 : Echelle de conductivité électrique des polymères conducteurs [45].

# **II.6.** Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les points importants de la cellule photovoltaïque pour la compréhension du sujet. Nous avons rappelé le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, ensuite nous avons montré les procèdes de fabrications cellule photovoltaïques. Par la suite, nous avons rappelé les différentes générations des cellule photovoltaïques. Finalement nous avons une petite aperçue sur la polyaniline semi-conductrice.

Chapítre III

Cellules solaires sensibilisées à colorant à base de Poly-aniline

#### **III.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 chercheures 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 ouvert 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 **[46]**. 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 *TiO2* ainsi que des problèmes de fuites et de corrosions liées à l'électrolyte liquide utilisé, donc les DSSC ont besoin de bénéficie d'une grande maturité technologique avant devenir des excellent sources d'énergie propres de la prochaine génération.

#### III.2. Définition une Cellule solaire sensibilisée par colorant

La cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC), également appelée cellule de Grätzel est la cellule solaire à base de colorant de troisième génération et respectueuse de l'environnement. C'est un appareil qui absorbe la lumière du soleil avec une couche de molécules de colorant et convertit directement en énergie électrique. Grätzel et O'Regan ont découvert en

1991 des cellules solaires à colorant (DSSC), considérées comme la plus récente technologie en cellules solaires, des cellules solaires sensibilisées par un colorant sont des dispositifs pour la conversion de la lumière visible en électricité, sur la base de la sensibilisation des semiconducteurs à bande interdite large [47].

# III.3. Mécanisme de conversion d'énergie par DSSC

Utilise le principe de la photosynthèse pour générer de l'énergie. Dans le DSSC, le colorant organique remplace les pigments absorbant la lumière ; le semi-conducteur à large bande interdite remplace le Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADPH) oxydé et le dioxyde de carbone en tant qu'accepteur d'électrons ; et l'électrolyte remplace respectivement l'eau et l'oxygène en tant que donneur d'électrons et produit d'oxydation. Cependant, la différence essentielle entre les plantes et DSSC est que les plantes stockent l'énergie sous forme d'amidon pour une utilisation ultérieure, alors que la DSSC ne peut pas stocker de l'énergie [48].



Figure III.1: Mécanisme de conversion d'énergie par DSSC

## **III.4.** Historique

Historiquement, la sensibilisation par colorant date du 19<sup>ème</sup> siècle lorsquela photographie a été inventée. Les travaux de Vogel à Berlin après 1873 peuvent être considérés comme les premières études importantes dans le domaine de la sensibilisation par colorant de semiconducteurs, où des émulsions d'halogénure d'argent ont été sensibilisées pour produire des films photographiques en noir et blanc **[49]**.

Toutefois, l'utilisation de cette technique dans le photovoltaïque est restée plutôt infructueuse, jusqu'à une percée au début des années 1991 où le professeur Grätzel et ses collègues ont réussi par la recombinaison d'électrodes nanostructurées et de l'injection efficace de charges par un colorant d'élaborer une cellule solaire de rendement supérieure à 7% en 1991 et 10% en 1993.

Cette cellule solaire est appelée cellule solaire sensibilisée par un colorant (En anglais : Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellule de Grätzel (en référence à son inventeur le professeur Michael- Grätzel).

Actuellement, plusieurs groupes de recherche dans le monde entier fournissent l'effort pour améliorer les propriétés de la cellule de Grätzel et sa durabilité **[50,51]**.

Des scientifiques de l'Université de Séville ont mis au point une nouvelle technologie qui améliore l'efficacité du processus de captage de l'énergie solaire tout en réduisant les coûts de production. Pour cela, les objectifs du projet consistent à réaliser une étude systématique du processus, qui permet d'analyser, de rationaliser et d'optimiser le processus d'excitation photonique dupigment et son transfert électronique vers la superficie.

Une compagnie du groupe Daiichi Kogyo Seiyaku a développé deux nouveaux types de cellules solaires sensibilisées par colorant, en partenariat avec l'université de Québec. Leur particularité vient du fait que leur fabrication n'implique pas l'utilisation de platine ou d'iode. L'une de ces cellules est composée d'un électrolyte sous forme de gel à base d'oxyde de polyalkylène [52]. Le polyéthylènedioxythiophène et la polyaniline, deux polymères conducteurs, sont les matériaux utilisés pour les contre-électrodes. En supprimant le platine, les cellules coûtent moins cher et fonctionnent à plus basse température. L'efficacité d'une cellule de 0,5 cm<sup>2</sup> est de 8,2%, soit sensiblement la même que celle des cellules solaires conventionnelles.

#### III.4. Matériaux utilisés dans cellules Dssc

Dans les tableaux suivants on va voir les composants essentiels des cellules de Grätzel, en donnant de brèves définitions de chaque composant et les matériaux les plus fréquemment utilisés dans la conception de ces cellules, ainsi que les rôles essentiels que jouent ces composants au sein de ces cellules.

#### A) Substrats

**Tableau III.1:** Définition et caractéristiques du substrat.

Définition/Caractéristique	Matériaux utilisés	Rôles
S		

Ce sont en général des TCO enduits (Transparent	-Oxyde d'étain Dopé au fluor (SnO <sub>2</sub> : F).	Le substrat sert de structure d'appui à la cellule et joue le rôle d'une couche
Conducting Oxide)	$(In_2O_3: Sn)$ ou ITO.	d'étanchéité

# B) Électrodes nanostructures

Tableau III.2: Définition et caractéristiques des électrodes nanostructures.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Elles sont généralement	$TiO_2$ (le plus	-Grace à leur gap (≥3 e.v)
basées sur un semi-	fréquent), ZnO, CdS,	les S.C oxydés permettent
conducteur oxydé en raison	FeO <sub>3</sub>	d'avoir des électrodes
de la stabilité de ce dernier		transparentes afin de
contre la photo-corrosion		récolter la plus large
lors de l'excitation optique		partie possible du spectre
du gap.		solaire.
		-Ils servent de collecteurs
		de courant électrique.

# C) Colorants sensibilisants

**Tableau III.3 :** Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont des molécules de	-La structure	-Ils remplissent la
courant spécifiques mises sur	générale est sous la	fonction de pompe à
la surface des électrodes semi-	forme ML <sub>2</sub> (X) <sub>2</sub>	électrons.
conductrices.	Exemple :	
	Le cis-RuL <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	

# **D**) Electrolyte

<b>Fableau III.4</b>	: Définition	et caractéristiques	de l'électrolyte
----------------------	--------------	---------------------	------------------

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
L'électrolyte utilisé dans les	-Pour le couple redox :	-Il sert à transporter les
CSSC se compose d'un	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> .	trous.
couple redox iode (I)/ tri-	-Pour le solvant :	-Il sert aussi à réduire
iodure $(I_3^-)$ dans un solvant	l'acétonitril,	les molécules de
organique avec l'éventualité	le méthoxyacetonitrile,	colorant oxydé après
de trouver d'autre substance	le carbonate	l'injection d'électrons.
visant à améliorer les	d'éthylène	
performances de la cellule.		

#### E) Contre-électrodes

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont les électrodes de la	-Généralement, le platine	-Ils servent à
face opposée à l'anode	(Pt) est exclusivement	récolter les trous.
(l'électrode nanostrcturée de	utilisé dans les CSSC.	-Ils servent aussi
TiO <sub>2</sub> )	-Le carbone (C) moins	de revêtement
	couteux que le (Pt) est	catalytique pour
	entrain de percer.	une réaction rapide
		de réduction du tri-
		iodure à la couche
		TCO.

Tableau III.5 : Définition et caractéristiques de la contre-électrode.

# **III.4.** Principe de fonctionnement

Comme dans le cas de la photosynthèse naturelle, l'absorption d'énergie solaire met en route une pompe à électrons mue par l'énergie lumineuse absorbée, dont le principe est illustré dans la figure ci-dessous.



Figure III.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une CSSC.

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent dans un état électroniquement excité S\*, d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conductiondu dioxyde de titane (TiO2).

Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique.

Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S+ est beaucoup plus lent que la réduction de S+ par le médiateur (D) en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé (D+) est réduit à la contre-électrode. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne dans la cellule. Ce médiateur, alors oxydé en triiodure, diffuse à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé par transformation de l'énergie solaire absorbée en un courant électrique.

Le cycle de fonctionnement peut être résumé dans la terminologie des réactions chimiques suivantes :

#### Anode:

$S + hu \rightarrow S^*$	Absorption	(Eq.III.1)
$S^* \rightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$	Injection des électrons	(Eq.III.2)
$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$	Régénération	(Eq.III.3)

#### **Cathode:**

$I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$	(Eq.III.4)
Cellule:	

 $e^{-}(Pt) + hu \rightarrow e^{-}(TiO_2)$  (Eq.III.5)

#### **III.5. Efficacité de cellule DSSC**

Plusieurs mesures importantes sont utilisées pour caractériser les cellules solaires. La plus évidente est la quantité totale d'énergie électrique produite pour une quantité donnée d'énergie solaire rayonnant sur la cellule. Exprimée en pourcentage, cette mesure est connue sous le nom de rendement de conversion solaire. La puissance électrique étant le produit du courant et de la tension, les valeurs maximales de ces mesures sont également importantes, respectivement Jsc et Voc. Enfin, afin de comprendre la physique sous-jacente, le "rendement quantique" est utilisé pour comparer la probabilité qu'un photon (d'une énergie particulière) crée un électron.

En termes d'efficacité quantique, les DSSC sont extrêmement efficaces. En raison de leur "profondeur" dans la nanostructure, il y a une très forte probabilité qu'un photon soit absorbé, et les colorants sont très efficaces pour les convertir en électrons. La plupart des petites pertes qui existent dans les DSSC sont dues à des pertes par conduction dans le TiO2 et l'électrode transparente, ou à des pertes optiques dans l'électrode avant. L'efficacité quantique globale pour la lumière verte est d'environ 90 %, les 10 % " perdus " étant en grande partie dus aux pertes optiques dans l'électrode supérieure. L'efficacité quantique des modèles traditionnels varie en fonction de leur épaisseur, mais elle est à peu près la même que celle des DSSC.

En théorie, la tension maximale générée par une telle cellule est simplement la différence entre le niveau de (quasi-)Fermi du TiO2 et le potentiel redox de l'électrolyte, soit environ 0,7 V dans des conditions d'éclairage solaire (Voc). En d'autres termes, si un DSSC éclairé est connecté à un voltmètre en "circuit ouvert", il affichera environ 0,7 V. En termes de tension, les DSSC offrent un Voc légèrement supérieur à celui du silicium, environ 0,7 V contre 0,6 V. Il s'agit d'une différence assez faible, de sorte que les différences réelles sont dominées par la production de courant, Jsc.

Bien que le colorant soit très efficace pour convertir les photons absorbés en électrons libres dans le TiO2, seuls les photons absorbés par le colorant produisent finalement du courant. Le taux d'absorption des photons dépend du spectre d'absorption de la couche de TiO2 sensibilisée et du spectre du flux solaire. Le chevauchement entre ces deux spectres détermine le photocourant maximal possible. Les molécules de colorant habituellement utilisées ont généralement une moins bonne absorption dans la partie rouge du spectre par rapport au silicium, ce qui signifie qu'un nombre moins important de photons de la lumière solaire est utilisable pour la génération de courant. Ces facteurs limitent le courant généré par un DSSC. À titre de comparaison, une cellule solaire traditionnelle à base de silicium offre environ 35 mA/cm2, alors que les DSSC actuels offrent environ 20 mA/cm2.

Le rendement global de conversion de puissance de pointe pour les DSSC actuels est d'environ 11 % **[53] [54].** Le record actuel pour les prototypes se situe à 15 % **[54] [55]**.

# III.6. Poly-aniline

#### III.6.1. Généralité

Dans ce chapitre, nous intéresserons à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

#### III.6.2. Synthèse de la polyanilin

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité.

#### III.6.2.1. Synthèse chimique

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants comme: persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium etc [56], permet d'obtenir la PANI sous la forme d'une poudre verte. L'avantage de

cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides.

La synthèse typique consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution 1 M d'acide protonique notamment HCl, H2SO4, HClO4, etc. La solution des oxydants (0,1 M) avec ou sans acide protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 minutes, la solution devient verte. Un précipité (vert/bleu) formé après 6h. L'agitation se poursuit pendant 24h, enfin un précipité vert noir est récupéré puis séché.

#### III.6.2.2. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique est effectuée dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées **[56]**.

#### III.6.3. Formes de la polyaniline

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitue d'unités amines (-NH-) et imines (=N-), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorpore entre les anneaux phényliques sur la longueur de la chaîne [57]; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [58]:



Figure III.3: Formule générale de la polyaniline.

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote les trois états principaux sont :

- La Leucoéméraldine y = 1 : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs a l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- L'éméraldine base y = 0.5: un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone dimine. C'est la forme stable de la PANI.
- La Pernigraniline y = 0 : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [59].





# III.6.4. Matériau à base de polyaniline pour remplacer le platine comme catalyseur de contre-électrode pour les DSSC

Les polymères conducteurs sont très prometteurs en tant que matériau de contreélectrode en raison de leur activité catalytique vers la réduction de l'I3<sup>-</sup>, de leur faible coût, de leur conductivité élevée et de leur bonne stabilité [61]. Parmi tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) est supérieure en raison de sa stabilité même en cas d'exposition à l'air et à l'humidité, tant pour les formes conductrices que pour les formes isolantes. La polyaniline, dans son état métallique, est unique en raison de sa facilité de synthèse et de sa forme contrôlée réversible de base d'émeraldine isolante au sel d'émeraldine conducteur et vice versa [62]. La polyaniline avec différents dopants peut être enduite sur des substrats conducteurs par différentes méthodes telles que l'électropolymérisation **[63]**, la polymérisation interfaciale sans gabarit **[64]**, la polymérisation oxydative in situ **[65]**. et les techniques potentiostatiques **[66]**.

La polyaniline en tant que catalyseur de contre-électrode pour un DSSC a été signalée pour la première fois en 2008 par Quinjia Li et le groupe. On a observé de la polyaniline microporeuse avec un diamètre de pores d'environ 100 nm. En raison de la surface élevée correspondante, il possédait une résistance au transfert de charge plus faible, et plus il possédait une résistance au transfert de charge plus faible et une activité électrocatalytique plus élevée pour le couple redox iodure par rapport à celui du platine (Pt) [61]. En 2009, Zuopeng Li a signalé que la polyaniline a dopée avec divers contre-ions tels que SO4<sup>-</sup>, ClO4<sup>-</sup>, BF4<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> et recouverte de FTO d'une épaisseur de 5 à 20 µm, par la méthode d'électropolymérisation. Le film polyaniline avec du SO4<sup>-</sup> comme dopant avait une morphologie poreuse plus élevée, avec une taille de pores de plusieurs micromètres, ce qui a entraîné une réduction plus élevée de l'I3<sup>-</sup> avec une résistance au transfert de charge plus faible par rapport au Pt [63]. Les nanofibres de polyaniline, lorsqu'elles sont dopées avec de l'acide sulfamique, ont montré une amélioration de 27 % de l'efficacité de conversion de la puissance de 5,5 %, par rapport à celle des nanofibres de polyaniline non dopées. Ces nanofibres de polyaniline ont été synthétisées par la méthode de polymérisation interfaciale sans gabarit [64]. Le film PANI nanostructuré, enduit sur un substrat de verre FTO à l'aide d'une méthode voltampérométrique cyclique, a montré une efficacité de 4,95 % [67]. En 2010, Qi Qin et ses collègues ont assemblé un DSSC non fragile et peu coûteux en utilisant de l'acier inoxydable (SS) comme substrat pour la contre-électrode. La polyaniline a été recouverte sur le substrat par une technique potentiostatique, et il a été observé qu'avec différents potentiels appliqués, différentes morphologies et épaisseurs de la couche de polyaniline ont été obtenues, ce qui a entraîné des efficacités différentes pour les DSSC [66].

L'électrode de polyaniline synthétisée par polymérisation oxydative in situ était poreuse avec une taille de particule de 20 à 30 nm et une efficacité de 2,64 % [67]. En 2011, Tai et ses collègues ont fabriqué un DSSC bifacial par polymérisation oxydative in situ, qui a montré un rendement de 6,54 % et 4,26 % correspondant à l'éclairage à l'avant et à l'arrière du DSSC, respectivement, tandis qu'avec la même photo-anode et le même platine à la place de la polyaniline, un rendement de 6,69 % a été obtenu. Film polyaniline homogène lisse d'une granulométrie d'environ 200 nmwas préparé et utilisé dans un DSSC transparent actif bifacial, qui pourrait fonctionner comme une fenêtre de production d'énergie [65].

Le DSSC bifacial sans coût total de possession et sans Pt a été assemblé par Park et son collègue, 2012 avec une efficacité photographique raisonnable. Il a été réalisé en utilisant un film

de polyaniline dopé camphre-sulfonique, enduit sur le substrat conducteur par une technique simple de revêtement par spin, comme catalyseur de contre-électrode. Il a montré une conductivité élevée et une excellente activité catalytique. Le DSSC a été assemblé comme une fenêtre de production d'énergie avec un rendement de 5,5 % à partir de l'éclairage avant et de 2,67 % à partir de l'éclairage arrière [69]. En 2014, Jihuai Wu et ses collègues ont signalé un DSSC bifacial et ont comparé les méthodes de synthèse par dépôt chimique (CD) et par dépôt électrochimique (ECD) pour la polyaniline modifiée avec le 4-aminothiophénol (4-ATP/PANI), comme catalyseur de contre-électrode. Le 4-ATP a amélioré le transport de charge, ce qui a entraîné une résistance interne presque négligeable. L'efficacité a changé en fonction de l'éclairage avant, arrière ou des deux côtés [70].

La faible solubilité (ou insolubilité) de la polyaniline dans la plupart des solvants rend difficile l'obtention de films homogènes et compacts. Qi Qin a rapporté en 2012, un film homogène, compact et conducteur synthétisé sur verre ITO par la technique potentiostatique. Différentes nanostructures, telles que les nanoparticules et les nanotiges, ont été obtenues en appliquant différents potentiels constants, ce qui a entraîné des DSSC à faible coût [71]. L'épaisseur du film polyaniline joue un rôle très important dans la détermination de l'efficacité d'un DSSC. Lin et al., 2013 ont étudié l'effet du nombre de segments de balayage sur l'épaisseur d'un film polyaniline par la technique potentiostatique. En modifiant le nombre de segments de balayage dans la technique potentiostatique/la technique de synthèse volammétrique, des changements dans la morphologie de surface et l'activité électrocatalytique de la polyaniline ont été observés. Contre-électrode PANI avec un numéro de segment de balayage de 27 de la plus faible résistance de transfert de charge (Rct), c'est-à-dire de 1,65Ωcm2donnant un DSSC avec une efficacité de 5,92 % par rapport à ceux pour les nombres de segments de balayage de 7, 17, 37. Cette efficacité est comparable à celle de l'électrode de platine préparée par une technique de pulvérisation ayant une résistance au transfert de charge de 2,040cm2, et une efficacité de 6,31 %. Lors de l'augmentation de l'épaisseur du film de polyaniline, l'activité électrocatalytique de la polyaniline a été augmentée en raison d'une diminution de la valeur de Rct. Cependant, en augmentant l'épaisseur du film de polyaniline au-delà d'environ 15 µm, la valeur de Retcommence à augmenter, provoquant ainsi une diminution de l'activité électrocatalytique de la polyaniline et une diminution de l'efficacité du DSSC [72].

Huang et ses collègues, 2012 ont démontré qu'une plus grande surface a un effet plus positif sur la performance de la cellule que ce qu'une conductivité plus élevée. Le DSSC assemblé avec des particules de polyaniline sphérique creuse (Hs PANI) comme catalyseur de

contre-électrode a montré une photo-efficacité de 6,84 %, tandis que les particules de polyaniline vierge ont montré une efficacité de 6,02 %. L'augmentation de l'efficacité des particules sphériques creuses (Hs) pourrait être attribuée à leur surface active plus élevée de 0,191 cm2 par rapport à celle du film PANI avec une surface active de 0,126 cm2. Des particules sphériques creuses de polyaniline ont été synthétisées par un procédé d'émulsion et enrobées sur la surface de l'ITO par électropolymérisation. Bien que le film polyaniline ait montré une conductivité plus élevée que la polyaniline Hs, cette dernière a montré une meilleure activité électrocatalytique, en raison de sa plus grande surface, comme en témoignent les études de volammétrie cyclique [73]. Comme mentionné précédemment, la polyaniline a une faible solubilité dans la plupart des solvants. Ce problème a été résolu en utilisant du m-crésol. La base d'émeraldine polyaniline disponible dans le commerce (PANI-EB) dopée avec de l'acide camphre-sulfonique (CSA) a été dissoute dans du m-crésol qui a ensuite été recouvert de verre TCO par une méthode de revêtement par spin, ce qui a donné une contre-électrode transparente. En raison de sa bonne solubilité en m-crésol, la conductivité a pu être augmentée à 103 S/cm. L'acide camphresulfonique a montré une forte liaison polaire et hydrogène avec le m-crésol, et a donc joué le rôle d'un dopant secondaire, ce qui a permis un transport de charge plus efficace, et un changement dans la structure moléculaire de la polyaniline à la suite duquel la conductivité a augmenté [62].

La capacité d'une contre-électrode à conduire le courant est indiquée par sa conductivité. Une conductivité élevée améliore le transfert d'un électron de la contre-électrode à l'électrolyte, mais son facteur de rugosité doit également être optimisé pour assembler un DSSC avec une bonne efficacité. Cho et al, 2012 ont rapporté de la polyaniline poreuse dopée à l'acide camphre-sulfonique comme substitut du platine. La structure poreuse a été obtenue par décomposition de différents porogènes tels que le peroxyde de benzoyle (BPO) et l'azoïsomobutyronitrite (ABN), et par un traitement thermique, qui a libéré des gaz tels que le CO2 ou le N2 entraînant la génération de pores de diamètres et de formes différents. Le diamètre des pores de 50 nm a été obtenu par peroxyde de porogène de benzoyle (BPO) et 150 nm par azoisobutyronitrite (ABN). La polyaniline poreuse dopée à l'acide camphorsulphonique a montré une efficacité de 6,23 %, contre 6,17 % par électrode Pt. En augmentant la charge en pourcentage de porogène, la surface a augmenté, mais la conductivité a été réduite, donnant ainsi une photo-efficacité de 6,23 % et 5,24 % à un poids optimisé de 9,6 % pour le BPO et l'ABN respectivement **[74]**.

La polyaniline déposée par une méthode électrochimique a donné de bonnes performances électriques et électrochimiques avec une faible résistance au transfert de charge. En 2013, Qunwei a signalé un DSSC utilisant de la polyaniline déposée par la méthode électrochimique et a comparé sa performance à celle qui utilisait une méthode de dépôt chimique. Les caractérisations électrochimiques et structurelles ont révélé que les pics d'oxydation et de réduction dans les voltammogrammes cycliques étaient plus élevés pour les premiers. Une couche compacte de polyaniline a été formée avec quelques cycles électrochimiques. Une augmentation de l'épaisseur du film limitera le flux d'électrolytes à travers la polyaniline, ce qui entraînera une augmentation de la résistance électrique grâce à laquelle une diminution de la densité de courant a été observée [75]. Les nanofils polyaniline étaient censés fournir une efficacité photo élevée par rapport aux nanoparticules. Cependant, les modèles utilisés pour la synthèse des nanofils étaient difficiles à manipuler et exigeaient que des méthodes complexes soient retirées du système, ce qui pourrait même détruire la nanostructure alignée dans une certaine mesure. Hong Wang et ses collègues en 2013 ont rapporté une méthode de synthèse de nanofils polyaniline sans gabarit, in situ, sur un substrat de verre conducteur. Dans cette procédure, l'augmentation de la concentration d'aniline monomère de 2 mM à 11 mM a augmenté remarquablement la densité actuelle et le facteur de remplissage. Cependant, l'augmentation de la concentration d'aniline au-delà de 200 mM a entraîné une diminution de la densité de courant et du facteur de remplissage, car les nanofils sont devenus denses et ont eu tendance à s'agglomérater en un réseau interconnecté. Avec une concentration optimale de monomère d'aniline de 11 mM, l'effet du temps sur la densité des nanofils a également été observé en faisant varier la durée du temps de 3 h à 24 h. Une augmentation remarquable de l'efficacité photographique à 8,24 % a été obtenue après 24 h par rapport à 5,89 % qui a été obtenue après 3 h [76].Il a également été démontré que le colorant organique donneur (D)- pont-accepteur(A) avec le complexe polypyridine de Co(III)/Co(II) est beaucoup plus prometteur pour les DSSC de produire une efficacité élevée et une phototension élevée que la paire populaire de sensibilisant N719 et de couple I<sup>-</sup>/I3<sup>-</sup>redox. Le film de polyaniline fabriqué par la méthode de moulage par goutte offrait une faible performance catalytique pour la réduction du Co (III) par rapport aux nanofils de polyaniline [76]. En 2013, le sel d'émeraldine PANI (PANI-ES) et la base d'émeraldine PANI (PANI-EB), tous deux dopés à l'iode, ont été utilisés comme catalyseurs de contre-électrode et comparés. Les efficacités obtenues étaient de 7,86 % et 4,86 % pour le sel d'émeraldine PANI dopé à l'iode (PANI-ES) et la base PANIémeraldine dopée à l'iode (PANI-EB), respectivement [77]. Lorsqu'un autre tensioactif de groupe, le dodécylsulfate de sodium (SDS), a été utilisé comme dopant pour la polyaniline, une photo-efficacité de 7,4 % a été obtenue [78]. En 2015, la contre-électrode utilisant les nanofibres épineuses/PANI sur FTO à la place de Pt, avec contrôle de la densité actuelle, a été étudiée par Xiaoxu Chen et ses collègues. L'efficacité rapportée est plus élevée que celle des nanofibres Pt ou PANI en raison de la diminution de la série et de la résistance au transfert de charge [79]. La voltampérométrie cyclique (CV) en deux étapes a été rapportée par Yaoming Xiao et ses collègues, en 2014, la méthode du film polyaniline est utilisée pour enrober la polyaniline sur un substrat conducteur, pour la première fois. En utilisant l'approche en deux étapes, des nanofibres PANI contrôlées ont été obtenues avec une résistance au transfert de charge réduite. Un pic cathodique élevé a été obtenu, ce qui a révélé la forte activité électrocatalytique de la réaction I<sup>-</sup>/I3<sup>-</sup> redox **[80]**. On a rapporté des nanotubes poreux de polyaniline (PPNT-1), synthétisés par polymérisation contrôlée du monomère d'aniline avec du persulfate d'ammonium en présence d'acide *ortho*-phosphorique concentré, servant de catalyseur de contre-électrode pour le DSSC. L'effet de l'épaisseur du film sur l'efficacité de conversion a été étudié, l'épaisseur étant contrôlée par le nombre de cycles de revêtement de filature. Une efficacité de conversion élevée de 5,57 % a été obtenue par 10 cycles de revêtement de filature (PPNT-1-10T) **[81]**.

Les DSSC flexibles sont couramment utilisés et constituent un domaine largement étudié de nos jours. Léger et flexibilité le rendent attrayant pour être utilisé dans de multiples applications et pour la commercialisation. La polyaniline avait montré un énorme potentiel dans ce domaine en remplaçant le coûteux platine. Pour le DSSC flexible, un substrat de naphtalate de polyéthylène (PEN) enduit d'étain-oxyde d'étain a été utilisé à la place du verre FTO. Une contre-électrode a été préparée en mélangeant de l'acide polylactique (PLA) avec de la polyaniline dopée à l'acide camphre-sulfonique (CSA), en utilisant la méthode d'électrofilage. Il en est résulté une efficacité de 3,10 %. L'avantage de cette méthode sur un substrat flexible était qu'elle pouvait être préparée à température ambiante et utilisée directement [82]. Qin et al. 2013 ont rapporté un DSSC flexible utilisant l'ITO-polyéthylène téréphtalate (PET) comme substrat. La structure conique de la polyaniline a été utilisée pour le remplacement du platine, et l'efficacité obtenue était de 0,86%. Ces structures coniques de polyaniline ont été synthétisées par polymérisation électrochimique. En augmentant le potentiel, la forme et la taille des cônes polyanilines ont également changé. Avec un potentiel de 2,2 V, des nanofeuilles et des nanofibrilles sont apparues sur le nodule de polyaniline ; où environ 80 % de la zone était recouverte de nanofibrilles de diamètre 100 nm et de longueur de 1 µm et le reste de nanofeuilles. En augmentant le potentiel à 2,4 V, une structure conique de polyaniline avec une extrémité fermée a été observée. Après avoir augmenté davantage le potentiel, la polyaniline a commencé à se dégrader [83].

Tableau III. 6 : Comparaison de l'efficacité des DSSC avec la polyaniline conductrice en tant que catalyseur de contre-électrode avec les méthodes
de synthèse et de revêtement.

Électrode	Anné e	Méthode de synthèse	Méthode de revêtement	Dopant	Teinture	JSC(m A/cm2)	Voc( V)	FF	Efficacité (%)	Substrat (résistance de la feuille)	Réf
PANI micro poreux	2008	Polymérisation oxidative	Dip tugging	Acide de percholorure	N719	14,60	0,71	0,69	7,15	FTO $(10\Omega \text{cm}^{-2})$	[61]
Pt						14,7	0,70	0,68	6,90		
PANI	2009	Électropolymérisation	_	H2SO4	N719	_	_	_	5,6	FTO (14 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[63]
Pt.									6,0		
PANI	2010	-	Voltampérométrie cyclique (CV)	_	N719	12,5	0,72	0,55	4,95	FTO (14 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[84]
Pt						11,2	0,74	0,65	5,41		
PANI Nfs	2010	Modèle de polymérisation interfaciale gratuite	Revêtement de spin	Acide sulfamique	N719	10,94	0,68	0,54	4,00	FTO (8 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[64]
SFA- PANI Nfs dopé						13,62	0,74	0,53	5,5		
PANI-1,0 volt	2010	-	Électrodépôt	H2SO4	N719	14,90	0,76	0,61	7,00	Acier inoxydable (SS)	[66]
Pt						17,28	0,73	0,31	4,56		
PANI	2011	Polymérisation in situ	_	HCl	N3	15,27	0,71	0,60	6,54	FTO	[65]
Pt						14,75	0,70	0,64	6,69		
PANI-PLA	2012	-	Méthode d'électrofilature	N719	N719	4,70	0,65	0,52	1,60	FTO	[82]

43

Chapitre III

Électrode	Anné e	Méthode de synthèse	Méthode de revêtement	Dopant	Teinture	JSC(m A/cm2)	Voc( V)	FF	Efficacité (%)	Substrat (résistance de la feuille)	Réf
PANI.CSA- PLA						12,01	0,70	0,63	5h30	FTO	
Pt						13,88	0,70	0,66	6,51	FTO	
PANI.CSA- PLA						7,65	0,69	0,58	3,10	STYLO	
Pt						10,38	0. 69	0,60	4,39	STYLO	
PANI	2012	_	Voltampérométrie cyclique	H2SO4	N719	13,29	0,72	0,61	5,92	FTO	[72]
Pt						13,48	0,71	0,66	6,31		
Hs PANI	2012	Procédé d'émulsion Électropolymérisation	_		N719	16,26	0,69	0,61	6,84	ΙΤΟ	[73]
PANI						14,93	0,66	0,60	6,02		
Pt						15,47	0,68	0,67	7,17		
PanI dopé camphre- sulfonique	2012		Revêtement de spin	Acide camphre- sulfonique	N719	11,47	_	-	5,5	Sans coût total de possession	[69]
PANI poreux	2012	Polymérisation de l'interface	Revêtement de spin	Camphre- sulfonicacid	N719	9,16	0,67	0,65	4,02	FTO (7 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[74]
PANI (BPO)						12,4	0,80	0,67	6,23		
PANI(ABN)						10,8	0,75	0,69	5,24		
Pt						12,4	0,73	0,68	6,17		
PANI	2013	_	Dépôts chimiques	_	_	13,5	0,76	0,38	3,92	ITO	[75]

44

Électrode	Anné e	Méthode de synthèse	Méthode de revêtement	Dopant	Teinture	JSC(m A/cm2)	Voc( V)	FF	Efficacité (%)	Substrat (résistance de la feuille)	Réf
PANI			Dépôt électrochimique			13,4	0,728	0,67	6,58		
PANI	2013	Électropolymérisation	_	_	N719	3,64	0,73	0,32	0,86	ITO-PET	[83]
Pt						2,01	0,74	0,57	0,85		
PANI	2013	_	Film de casting goutte à goutte, In situ	_	Colorant organiqu e (FNE2 9)	12,76	0,72	0,65	5,97	FTO	[76]
PANI (nanowires)						15,04	0,78	0,70	8,24		
Pt						13,11	0,76	0,68	6,78		
PANI-ES	2013	Polymérisation par microémulsion	Revêtement de spin	Iode	N719	15,1	0,69	0,67	7,00	FTO (8 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[77]
PANI-ES-I2						16,0	0,70	0,70	7,86		
PANI-EB						5,4	0,50	0,49	1,33		
PANI-EB-I2						10,9	0,69	0,64	4,86		
Pt, avant et arrière	2014		Chimique			14.01	0,73	0,72	7,46	FTO	[70]
Pt, avant			dépôt (CD)			12,94	0,71	0,73	6,80		
Pt, arrière						5,23	0,69	0,75	2,73		
PANI(CD), avant et arrière		-				15,98	0,73	0,60	7,05		
PANI (CD),arrière						13,08	0,71	0,65	6,11		

45

Chapitre III

Électrode	Anné e	Méthode de synthèse	Méthode de revêtement	Dopant	Teinture	JSC(m A/cm2)	Voc( V)	FF	Efficacité (%)	Substrat (résistance de la feuille)	Réf
PANI (CD), avant						6,11	0,69	0,71	3,01		
4-ATP/PANI (CD), avant				4- aminothiophè ne		17,51	0,73	0,65	8,35		
et arrière						13,71	0,70	0,68	6,70		
4-ATP/PANI (CD), avant				ol (4-ATP)	N719	8,34	0,68	0,72	4,15		
4-ATP/PANI (CD), arrière			Électro -			13,97	0,70	0,60	5,88		
4-ATP/PANI (ECD), avant et arrière			dépôt chimique (ECD)			12,90	0,70	0,64	5,79		
4 ATP/PANI (ECD), avant						0,66	0,62	0,68	0,28		
4 ATP/PANI (ECD), arrière											
PANI	2014	Électropolymérisation		Dodécylsulfat e de sodium (SDS)	N719	11,2	0,69	0,54	4,9	FTO (14 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[78]
PANI-SDS						14,0	0,72	0,59	7,0		
Pt						13,3	0,74	0,64	7,4		
Nanofibres Pt/spinyPANI	2014	Méthode potentiostatique	-	_		_	_	_	7,66	FTO (12 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[79]

Chapitre III

Électrode	Anné e	Méthode de synthèse	Méthode de revêtement	Dopant	Teinture	JSC(m A/cm2)	Voc( V)	FF	Efficacité (%)	Substrat (résistance de la feuille)	Réf
Nanofibres PANI									5,89		
Pt									6,30		
PANI	2014	_	Voltampérométrie cyclique	H2SO4	N719	14,70	0,72	0,59	6,21	FTO (13 $\Omega$ cm <sup>-2)</sup>	[80]
Pt						13,58	0,75	0,63	6,39		
PPNT-1–5 T	2015	Polymérisation controlee	Revêtement de spin	acide orthophospho ri c concentré	N719	8,79	0,67	0,50	2,93	FTO	[81]
PPNT-1-10 T						11,27	0,73	0,68	5,57		
Pt						13,20	0,69	0,56	5.2		

# III.7. Pour quoi la poly aniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal, peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge [Roe 1988], ainsi que ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques.

La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ouisolants ( $\Box 10^{\Box 9} S / cm$ ) et des métaux ( $\Box 10^{\Box 4} S / cm$ ). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI et de la quantité et la nature du dopant.

De plus, la PANI peut être mélangée avec des polymères plastiques en utilisant des méthodes économiques et simples sous forme de solution ou par les techniques de traitement par fusion. On cite quelques polymères plastiques utilisés pour former ces mélanges : poly (éthylène terephthalate) (PET) [Sacak 2007], poly(méthyle methacrylate) (PMMA) [Fraysse 1999], etc. D'autre part, l'aniline peut être polymérisé *in-situ* dans de l'alcool polyvinylique [Sathyanarayana 1998, Falcao 2002] ou dans des oxydes métalliques [Wang 2008].

Grâce à ces propriétés, la PANI est utilisée dans de nombreuses applications. Par exemple la PANI peut être utilisée comme une couche protectrice sur un métal contre la corrosion dans des milieux non acide [Mirmohseni 2000]. Une autre application est l'électroactivité des films de la PANI où trois états d'oxydation sont présents et dont la réaction redox est accompagnée par une réaction d'addition ou d'élimination des protons [Diaz 1980]. De plus, en dopant la PANI avec de l'acide dodécyl-benzène-sulfonique, le changement des états d'oxydation de la PANI en résulte la variation de sa mouillabilité. Lorsque la PANI devient réduit, la surface du film devient hydrophile tandis qu'avec l'état oxydé de la PANI, la surface devient hydrophobe [Isaksson 2006]. Le changement réversible des couleurs de la PANI l'en fait un bon candidat pour les applications électrochromiques [Ho 2006]. On note aussi d'autre applications intéressantes de la PANI telles que les électrodes organiques pour les supracondensateurs [Ryu 2002], capteurs de gaz [Kukla 1996] et de pH [Duan 2000], les cellules solaires hybrides [Chen 2006 (1, 2)], ainsi de suite [**85**].



Figure III.5 : En ajustant l'épaisseur de la couche déposée et la concentration de la solution conductrice utilisée (PANI), des couches de revêtement transparentes avec différentes nuances de couleur verdâtre (Panipol, Finlande) (a) et des tapis plastiques souples conducteurs pour les circuits électroniques (Université du Texas) (b) [85].

# **III.8.** Conclusion

L'EPFL a atteint des rendements de plus de 12% pour les DSSC à base d'électrolyte liquide. Différents laboratoires et organisations dans diverses régions du monde ont réalisé des gains d'efficacité de plus de 10 %. La polyaniline est un bon substitut au platine dans la construction d'un DSSC à faible coût.



#### **Conclusion générale**

Dans le cadre de ce mémoire, notre objectif est l'élaboration des composites à base d'un polymère-qui est la Poly-Aniline pour la fabrication des cellules photovoltaïques et leurs principes de fonctionnement ainsi que leurs états des techniques de développement.

Au cours de ce travail, nous avons acquis une bonne étude dans la préparation des CPV à base de Poly-Aniline. Leur méthode de fabrication peut être appliquée dans les industries et que leur cout est inférieur à celui des cellules PV de Silicium.

Nous avons choisi la PANI comme l'un des matériaux principaux à étudier grâce à sa stabilité chimique et environnementale, sa conductivité électrique et son rendement. La PANI est synthèse par polymérisation Oxydative par voie chimique ou électrochimique à partir de l'aniline. On utilise se dernier en Plusieurs domaines.



## **Références bibliographiques**

- [1] N.F.Benhaddouche, « La Commande d'un Système Photovoltaïque d'un Satellite », Master en Automatique. Université de Tlemcen, 2013.
- [2] Fatima Zohra TAYAOUI, Utilisation de composites à base de polymères conjugués dans les cellules photovoltaïques pour la conversion du rayonnement solaire, Thèse Master, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen 29 / 06 /2013.
- [3] M.E. Azim Araghi. M.J. Jafari. Electrical and gas sensing properties of polyanilinechloroaluminium phthalocyanine composite thin films. The European Physical Journal Applied Physics, 2010, Vol. 10402, N° 52, Pp 10401.
- [4] Michal Ibrahim Polyaniline-Oxyde de Titane : un composite pour la récolte et le stockage d'énergie, Thèse Doctorat, Université CLAUDE BERNARD LYON 5/12/2011
- [5] Le photovoltaïque–Module 3 Fonctionnement et Technologies Novembre 2010 page 3,4,5,6/10
- [6] Thibaut Desrues, "Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière".,thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon,2009.
- [7] ABDOULWAHAB Adaine. Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. UNIVERSITE De LORRAINE, 2018. FRANÇAIS. ffNNT : 2018LORR0085ff.
- [8] NDIAYE Papa Amadou et KAWTHER Achari Production d'énergie électrique à partir d'un système photovoltaïque UNIVERSITE 8 MAI 1945 – GUELMA l e 02 /07 /2019.
- [9] HAOUECHE Aicha MECHRI Bochra Etude et simulation d'une cellule solaire à pérovskite hybride à base de germanium par le simulateur SCAPS1-D.- UNIVERSITE De MOHAMED EI-BACHIR EI-IBRAHIMI - BORDJ BOU ARRERIDJ 2021.
- [10] BOUGHANEM Djamaia Influence des propriétés du silicium amorphe hydrogéné sur la performance d'une Cellule solaire hit UNIVERSITE ABDELHAMID BEN BADIS – MOSTAGANEM 2018.

- [11] MAHAMMEDI Mohammed DEGLA Bachir Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction de structure HIT : a-Si:H (n) / a-Si:H (i) / c-Si (p) UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA 07 / 07 / 2019.
- [12] Akihiro Oi, "Design and Simulation of Photovoltaic Water Pumping System", Faculty of CALI-FORNIA POLYTECHNIC STATE UNIVERSITY, 2005
- [13] KORICHI Taki Eddine Modélisation et commande d'un système photovoltaïque connecté au réseau électrique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA, JUIN 2016.
- [14] BENYETTOU Fethi Etude et Modélisation d'une cellule photovoltaïque au silicium polycristallin à l'aide de PSpice, Magister en Physique, L'UNIVERSITE ABDEL HAMID IBN BADIS De MOSTAGANEM, 01 /07 /2013.
- [15] D. Lincot, «la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire », découverte No 344-345 janvier –février 2007.
- [16] Daniel LINCOT, Ludovic ESCOUBAS, Jean François Guillemoles, Jean-Jacques Simon et
   Abdelilah Slaoui « Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire »
   Phys Rev B, 48 : 14675-14678.
- [17] BEN ABDERRAZAK Ghania Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé : Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS UNIVERSITE MED KHIDER BISKRA 2014.
- [18] Salaheddine Bensalem, « Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires », Thèse magister, université FERHAT ABBAS – SETIF,2011
- [19] Salaheddine BENSALEM, « Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires », Thèse magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF,2011.
- [20] ARRAS Aida Caractérisation des cellules photovoltaïques à base d'hétérojonction de silicium a-Si/c-Si Thèse Magister UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN 2018.
- [21] Mr. MESSAOUDENE Hichem, « Détermination intelligente de la puissance maximale des modules photovoltaïques », thèse de Magister, UNIVERSITE AL HADJ LAKHDAR BATNA, 2014.

- [22] Thomas MAMBRINI « Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies », Thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS-SUD, ECOLE DOCTORALE : STITS,2014.
- [23] Mickaël BEAUDHUIN, « Étude expérimentale et numérique de la précipitation D'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque », Thèse Doctorat, UNIVERSITE DE GRENOBLE. 2009.
- [24] Anil Reddy Marri, Edoardo Marchini, Valentin Diez Cabanes, Roberto Argazzi, Mariachiara Pastore, Stefano Caramori & Philippe C. Gros. Record power conversion efficiencies for iron(II)- NHC-sensitized DSSCs from rational molecular engineering and electrolyte optimization ;Journal of Materials Chemistry A (2021)
- [25] J. B. Baxter et E. S. Aydil, «Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells,» Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 053114, 2005
- [26] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni et D. Bellet, «Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites,» J. Phys. Chem. C, vol. 2012, pp. 18117-18123, 2012
- [27] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty et G. Hodes, «CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions,» Adv. Mater., vol. 17, pp. 1512-1515, 2005
- [28] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen et T. H. Wang, «Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3654, 2004.
- [29] J. Garnier, R. Parize, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, A. Kaminski-Cachopo et V. Consonni «Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photo-detectors,» ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, pp. 5820-5829, 2015.
- [30] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li et Z. L. Wang, «Cellula Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires,» J. Phys. Chem. C, vol. 112, pp. 20114-20117, 2008.
- [31] M. A. D. M. B. Mostafa Khaksar, «Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles (Zn1–xMnxO),» Journal of Experimental

Nanoscience, 2015

- [32] A. Abaidia, A. Dahmane, « Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction : a-Si:H(n)/c-Si(p)», Master en Génie Electrique, UNIVERSITE DE OUARGLA, 2016.
- [33] Bendjellouli Zakaria « Contribution à la modelisation d'une cellule solaire « Memoire de Magister2008/2009, Universite de Bechar
- [34] N. Achaibou, A Malek, N Bacha « Modèle de vieillissement des batteries plomb acide dans l'installation PV »; N. spésial (CHEMSS), pp 61-66,2000.
- [35] D.Hatem ,F.Nemmar et M.S.Belkaid «Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité» Thèse Master, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU ,28 mars 2009.
- [36] Daniel LINCOT, Ludovic ESCOUBAS, Jean François Guillemoles, Jean-Jacques Simon et Abdelilah Slaoui « Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire » Phys Rev B, 48 : 14675-14678.
- [37] KETFI Mohammed El Amin « Etude et adaptation des cellules biologiques photosensibles
   à des microsystèmes optoélectroniques », Thèse de magister L'université DE l'USTO ,17/05/2011.
- [38] M. V. Fthenakis, « Life cycle impact analysis of cadmium« Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production », Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 8, 2004, pp. 303.
- [39] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, « Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se2 solar cells with efficiencies up to 20.8% », Phys. Status Solidi RRL, Vol. 8, 2014, pp. 219.
- [40] H. Ullah, B. Marí and H. N. Cui, « Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software », Applied Mechanics and Materials, Vol. 448, 2014, pp. 1497.
- [41]
   [41] I. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot and E. Chassaing. « Electrochemical study of onestep electro deposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells », Electrochimica Acta. Vol. 56, 2011, pp. 6628.
- [42] A. Duchatelet, « Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se2 pour cellules solaires par

électro dépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium », Thèse de Doctorat, l'université de Lille1, 2012.

Angel Cid Pastor « Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques ».

- [43] Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
- [44] Peumans, P.; Forrest, S. R. Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 126-128.
- [45] Meriem BOUZIANE « Élaboration d'un composite polyaniline/ polystyrène destiné à l'emballage antistatique", Thèse de Master UNIVERSITE DR. MOULAY TAHAR DE SAIDA,2015.
  - H.Melhem, « Nouvelles électrodes poreuses de TiO2 à base de nanocristaux Synthétisés
- [46] par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide », Thèse doctorat, Univ.Limoge, (2011)
- [47] O'REGAN,Brian;GRÄTZEL,Michael.Alow-cost,high-efficiencysolarcellbasedon dyesensitized colloidal TiO2 films. nature, 1991, 353.6346: 737.
- [48] AHMADIAN,Radin.TiO2dyesensitizedsolarcell(DSSC):linearrelationshipof maximum power point and anthocyanin concentration. In: Thin Film Solar Technology II. International Society for Optics and Photonics, 2010. p. 77710H
- [49] B. O Regan, and M. Gratzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised solar colloidal TiO2 films », Nature, 1991, vol. 353, n° 6346, p. 737-740.
- [50] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han, « Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 182, Issue 3, 10 September2006, Pages296-30.
- Yum J H, Chen P, Grätzel M and Nazeeruddin M K , « Recent developments in solid-state
   dye-sensitized solar cells », Chem.Sus.Chem 1 699-707,2008.
- [52] Zakeeruddin S M and Grätzel M, « Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells », Adv. Func. Mater. 19 2187-2202, 2009.

American Chemical Society, "Ultrathin, Dye-sensitized Solar Cells Called Most Efficient

- [53] To Date", ScienceDaily, 20 September 2006
- [54] Gao, Feifei; Wang, Yuan; Zhang, Jing; Shi, Dong; Wang, Mingkui; Humphry-Baker, Robin; Wang, Peng; Zakeeruddin, Shaik M; Grätzel, Michael (2008). "A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell". Chemical Communications (23): 2635–7. doi:10.1039/b802909a. PMID 18535691.

[55] Burschka, Julian; Pellet, Norman; Moon, Soo-Jin; Humphry-Baker, Robin; Gao, Peng;
 [55] Nazeeruddin, Mohammad K; Grätzel, Michael (2013). "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells". Nature. 499 (7458): 316–9. Bibcode:2013Natur.499..316B. doi:10.1038/nature12340. PMID 23842493. S2CID 4348717.

- [56] Geniès.E.M; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, Synthetic Metals, 1990, 36, 139.
- [57] A. Pron, P. Rannou, Polymer science 27 (2002) 135.
   [58] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, chapitre I, (2007)p13.
- [59] Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, Chapitre II, ,
- [60] (2004) p40.
- [61] Q. Li, J. Wu, Q. Tang, Z. Lan, P. Li, J. Lin, L. Fan, Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells, Electrochem. Commun. 10 (9) (2008) 1299–1302.
- [62] S.S. Jeon, C. Kim, T.H. Lee, Y.W. Lee, K. Do, J. Ko, S.S. Im, Camphorsulfonic acid-doped polyaniline transparent counter electrode for dye-sensitized solar cells, J. Phys. Chem. C. 116 (43) (2012) 22743–22748.
- [63] Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang, Y. Deng, Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell, Electrochem. Commun. 11 (9)

(2009) 1768–1771.

- J.P.C. C, S. Ameen, M.S. Akhtar, Y.S. Kim, O. Yang, H. Shin, DSCN-v ^ flu (sulfamic acid-
- [64] doped polyaniline nanofibers thin film-based counter electrode : application in dye-sensitized solar cells, (2010) 4760–4764. Doi: 10.1021/jp912037w.
- [65] Q. Tai, B. Chen, F. Guo, S. Xu, H. Hu, B. Sebo, X.-Z. Zhao, In situ prepared transparent polyaniline electrode and its application in bifacial dye-sensitized solar cells, ACS Nano. 5 (5) (2011) 3795–3799.

Q. Qin, J. Tao, Y. Yang, Preparation and characterization of polyaniline film on stainless steel by

- [66] electrochemical polymerization as a counter electrode of DSSC, Synth. Met. 160 (11-12) (2010) 1167–1172.
- [67] S. Ameen, M.S. Akhtar, Y.S. Kim, O.-B. Yang, H.-S. Shin, Sulfamic acid-doped polyaniline nanofibers thin film-based counter electrode: Application in dye-sensitized solar cells, J. Phys. Chem. C. 114 (10) (2010) 4760–4764.

R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, a.S.

[68] Deuri, A short review on rubber / clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties, Engineering. 47 (2007) 21–25.

[69] S.H. Park, K.H. Shin, J.Y. Kim, S.J. Yoo, K.J. Lee, J. Shin, J.W. Choi, J. Jang, Y. E. Sung, The application of camphorsulfonic acid doped polyaniline films prepared on TCO-free glass for counter electrode of bifacial dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 245 (2012) 1–8.

- [70] J. Wu, Y. Li, Q. Tang, G. Yue, J. Lin, M. Huang, L. Meng, Bifacial dye-sensitized solar cells: a strategy to enhance overall efficiency based on transparent polyaniline electrode, Sci. Rep. 4 (2014) 4028.
- [71] N. Thummarungsan, D. Pattavarakorn, Electrochromic performances of conductive polyaniline[71] copolymer, Int. J. Chem. Eng. Appl. 5 (2014) 176–180.
- [72] J.Y. Lin, W.Y. Wang, Y.T. Lin, Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Surf. Coatings Technol. 231 (2013) 171–175,.

K.-C. Huang, C.-W. Hu, C.-Y. Tseng, C.-Y. Liu, M.-H. Yeh, H.-Y. Wei, C.-C. Wang, R. Vittal,

[73] C.-W. Chu, K.-C. Ho, A counter electrode based on hollow spherical particles of polyaniline for a dye-sensitized solar cell, J. Mater. Chem. 22 (29) (2012) 14727,.

[74] S. Cho, S.H. Hwang, C. Kim, J. Jang, Polyaniline porous counter-electrodes for high performance
 dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. 22 (24) (2012) 12164,.

- [75] Q. Tang, H. Cai, S. Yuan, X. Wang, Counter electrodes from double-layered polyaniline nanostructures for dye-sensitized solar cell applications, J. Mater. Chem. A. 1 (2) (2013) 317–323.
- [76] H. Wang, Q. Feng, F. Gong, Y. Li, G. Zhou, Z.-S. Wang, In situ growth of oriented polyaniline nanowires array for efficient cathode of Co(iii)/Co(ii) mediated dye-sensitized solar cell, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 97.
- Y.W. Lee, K. Do, T.H. Lee, S.S. Jeon, W.J. Yoon, C. Kim, J. Ko, S.S. Im, Iodine vapor dopedpolyaniline nanoparticles counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Synth. Met. 174 (2013)
- 6–13. Y. Qiu, S. Lu, S. Wang, X. Zhang, S. He, T. He, High-performance polyaniline counter electrode
- [78] electropolymerized in presence of sodium dodecyl sulfate for dye-sensitized solar cells, J. Power Sources. 253 (2014) 300–304.
- [79] X. Chen, Q. Tang, B. He, Efficient dye-sensitized solar cell from spiny polyaniline nanofiber counter electrode, Mater. Lett. 119 (2014) 28–31.
- Y. Xiao, G. Han, Y. Li, M. Li, Y. Chang, High performance of Pt-free dye-sensitized solar cells
  based on two-step electropolymerized polyaniline counter electrodes, J. Mater. Chem. A. 2 (10)
- [81] K.-H. Park, S.J. Kim, R. Gomes, A. Bhaumik, High performance dye-sensitized solar cell by using porous polyaniline nanotubes as counter electrode, Chem. Eng. J. 260 (2015) 393–398.

(2014) 3452-3460.
S. Peng, P. Zhu, Y. Wu, G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, RSC Advances Electrospun conductive

- [82] polyaniline polylactic acid composite nanofibers as counter electrodes for rigid and flexible dye-sensitized solar cells (2012) 652–657. Doi: 10.1039/c1ra00618e.
  Q. Qin, R. Zhang, A novel conical structure of polyaniline nanotubes synthesized on ITO-PET
- [83] conducting substrate by electrochemical method, Electrochim. Acta. 89 (2013) 726–731,Zhang, T. Hreid, X. Li, W. Guo, L. Wang, X. Shi, H. Su, Z. Yuan, Nanostructured polyaniline
- [84] counter electrode for dye-sensitised solar cells: fabrication and investigation of its electrochemical formation mechanism, Electrochim. Acta. 55 (11) (2010) 3664–3668,
- [85] Michael IBRAHIM, Polyaniline-Oxyde de Titane: un Composite pour la Récolte et le Stockage
- d'Energie, Doctorat, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, 05/12/2011

## Résumé :

Le monde se dirige vers une transition énergétique en utilisant les énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire.Parmi les technologies d'exploitation de l'énergie solaire figurent les panneaux solaires qui fonctionnent pour produire de l'électricité grâce au solaire photovoltaïque à l'aide de cellules photovoltaïques.Ces cellules sont constituées de silicium.Dans notre étude, nous avons théoriquement recherché des matériaux alternatifs pour la fabrication de cellules photovoltaïques, qui soient économiques, respectueux de l'environnement et à haute capacité de production d'énergie.

L'un de ces matériaux utilisés dans l'industrie des cellules photovoltaïques est la polyaniline, car ce matériau se caractérise par son abondance et son prix économique, son faible risque pour l'environnement et sa concurrence avec le silicium.

Après une comparaison théorique, les résultats ont montré l'efficacité de la polyaniline dans la fabrication de cellules photovoltaïques, et ceci est basé sur des études antérieures qui ont montré l'utilisation de la polyaniline dans la fabrication de semi-conducteurs, car elle était très rentable pour produire de l'électricité.

**Mots-clés :** Cellule Photovoltaïque, Poly-Aniline , matériaux semi-conducteur ,silicium, Polymère conducteur .

## Abstract :

The world is heading towards an energy transition by utilizing renewable energies, especially solar energy. Among the technologies for exploiting solar energy are solar panels that work to produce electricity through solar photovoltaic using photovoltaic cells. These cells are made of silicon. In this study, we theoretically searched for alternative materials for the manufacture of photovoltaic cells, which are economical, environmentally friendly and have high energy production capacity.

One of these materials used in the photovoltaic cell industry is polyaniline, as this material is characterized by its abundance and economic price, its low risk to the environment and its competition with silicon.

After a theoretical comparison, the results showed the efficacy of polyaniline in the manufacture of photovoltaic cells, and this is based on previous studies that showed the use of polyaniline in the manufacture of semiconductors, as it was highly cost-effective in producing electricity.

**Keywords :** Photovoltaic cell ; polyaniline ; semiconductor materials ; silicon ; conductive polymer.

## الملخص:

يتجه العالم نحو التحول الطاقوي و ذلك باستغلال الطاقات المتجددة وخاصة الطاقة الشمسية، من بين التقنيات لاستغلال الطاقة الشمسية وهي الألواح الشمسية التي تعمل على انتاج الكهرباء عن طريق الفتونات الشمسية باستخدام الخلايا الكهروضوئية ، حيث تُصنّع هذه الخلايا من مادة السيليسيوم. في در استنا هذه قمنا بالبحث النظري عن مواد بديلة لصناعة الخلية الكهروضوئية حيث اقتصادية و صديقة للبيئة وذات قدرة انتاجية عالية للطاقة . احدى هذه المواد المستعملة في صناعة الخلية ومناهمة الماروضوئية وهي البولي انيلين حيث تتميز هذه المادة بوفرتها و سعرها الاقتصادي ، قلة خطورتها على البيئة و مناهمة السيليسيوم.

بعد مقارنية نظريية اظهرت النتائج مدى نجاعية مادة البولي انيلين في تصنيع الخلايا الكهروضوئية و هذا اعتمادا على الدر اسات السابقة التي اظهرت استخدام مادة البولي انيلين في تصنيع أشباه النواقل حيث كانت ذات مردوديية عالية في انتاج الكهرباء.

الكلمات المفتاحية : خلية كهروضوئية ؛ بولي انيلين ؛ مواد أشباه الموصلات ؛ السيليكون ؛ بوليمر موصل.