

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université AMMAR TELIDJI -LAGHOUAT-



Faculté de Technologie

Département d'Electronique

Mémoire de Magister en Génie Electrique

Option: Physique photovoltaïque

Présenté et soutenu par :

NAIDJATE Mohammed El-Habib

Thème

**Etude et Modélisation des Phénomènes de
Transport des Charges dans les Cellules
Solaires à Colorant à Base d'Oxyde de
Titane Nanocristallin**

Sous la direction de :

Professeur Ali Cheknane

Soutenu le : 19/12/2013

Devant le jury composé de :

- **Professeur Ibn Khaldoun Lefkaier**
- **Docteur Bachir Helifa**
- **Docteur Mecheri Kious**
- **Mr. Mahmoud Ferhat**

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Année universitaire : 2013/2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

«وَسَخَّرَ لَكُمُ اللَّيْلَ وَالنَّهَارَ وَالشَّمْسَ
وَالْقَمَرَ وَالنُّجُومَ مُسَخَّرَاتٌ بِأَمْرِهِ إِنَّ فِي
ذَلِكَ لَآيَاتٍ لِّقَوْمٍ يَعْقِلُونَ»

صدق الله العظيم

سورة النحل - الآية 12

رواية حفص عن عاصم

Dédicaces

Je dédie ce mémoire ...

à la mémoire de hadja Zohra et hadja Nailia : Puisse Allah le tout puissant, assurer le repos de vos âmes par sa sainte miséricorde dans la paix éternelle.

à mon père : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et mon instruction.

à ma mère : Je te dédie ce modeste travail en témoignage de mon profond amour pour ta gentillesse, tes sacrifices, et tes encouragements.

à mes frères, Mustapha, Belkacem, Noureddine, Boubakeur, Abdelhamid et Sofiane : Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours.

à ma femme et mes enfants Imane et Mohammed Zinelabidine : Merci pour votre amour, vos sacrifices et vos encouragements.

à tous les membres de ma famille petits et grands : veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

à toute personne qui m'a aidé, soutenu ou estimé de près ou de loin, Je dédie ce modeste travail...

Mohammed El-habib

Remerciements

Je voudrais remercier le Professeur Ibn khaldoun Lefkaier pour avoir accepté d'être président du jury de mon mémoire.

Je tiens également à remercier Docteur Bachir Helifa d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont aussi au docteur Mecheri Kious et à Monsieur Mahmoud Ferhat pour avoir accepté d'être membres du jury.

J'adresse mes vives remerciements au professeur Ali Cheknane pour avoir dirigé mon travail. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines : sa confiance, sa patience, son soutien et sa disponibilité et pour m'avoir apporté son énergie, son dynamisme pour faire de la recherche scientifique.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Hennig Torsten, diplom. Mat. De l'institut Fraunhofer en Allemagne pour son assistance et sa disponibilité et ses réponses à toutes mes questions dans le domaine mathématique.

Mes remerciements vont aussi à Docteur Louisa Andrade du département de l'ingénierie chimique de l'université de Porto en Portugal pour ses réponses à mes interrogations.

Mes remerciements vont aussi à tous les anciens membres et cadre enseignant de l'école NAIDJATE Informatique et langues étrangères pour leurs soutiens et encouragements.

Enfin, un grand merci à toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

Abréviations et symboles

<i>DSC ou CSC</i>	Cellule solaire à colorant ou cellule solaire sensibilisée par colorant ou en Anglais « Dye-sensitized solar cell »
<i>Redox</i>	Réaction d'oxydo-réduction
<i>TiO₂</i>	L'oxyde de Titane
<i>PV</i>	Photovoltaïque
<i>tep</i>	Tonne équivalent pétrole
<i>TCO</i>	Oxyde conducteur transparent
<i>FTO</i>	Oxyde conducteur transparent dopé au fluor
<i>J_{cc}</i>	Densité de courant en court-circuit
<i>V_{co}</i>	Tension en circuit ouvert
<i>FF</i>	Facteur de forme
<i>η</i>	Rendement de conversion
<i>J_m ou J_{max}</i>	Densité de courant maximale
<i>V_m ou V_{max}</i>	Tension maximale
<i>P_m ou P_{max}</i>	Puissance maximale
<i>EDP</i>	Equations aux dérivées partielles
<i>HOMO</i>	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>LUMO</i>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>CE</i>	Contre-électrode
<i>CB</i>	Bande de conduction
<i>VB</i>	Bande de valence
<i>Pt/TCO</i>	Interface platine/oxyde conducteur transparent
<i>S</i>	Molécule du colorant
<i>AM</i>	Masse d'air « Air Mass »
<i>J-V</i>	Caractéristique Densité de courant - tension
<i>BIPV</i>	Photovoltaïque intégrée dans le bâtiment
<i>C_{I₃⁻}</i> ^{*init}	Concentration initiale de l'espèce tri-iodure
<i>C_{I₂⁻}</i> ^{*init}	Concentration initiale de l'espèce iode
<i>D_{e⁻}</i>	Coefficient de diffusion des électrons
<i>D_{I₃⁻}</i>	Coefficient de diffusion l'espèce tri-iodure
<i>D_{I₂⁻}</i>	Coefficient de diffusion de l'espèce iode
<i>N_{CB}</i>	Densité d'état des électrons dans la bande de conduction du TiO ₂
<i>E_{CB} - E_{Redox}</i>	Position de la bande de conduction du TiO ₂ / Potentiel Redox
<i>L_n</i>	Longueur de diffusion des électrons
<i>τ_{e⁻}</i>	Durée de vie des électrons
<i>η_{inj}</i>	Taux d'injection des électrons
<i>α(λ)</i>	Coefficient d'absorption de la lumière
<i>I₀</i>	Flux des photons incidents
<i>β</i>	Coefficient de symétrie
<i>J₀</i>	Densité de courant d'échange à l'électrode platinisée
<i>L</i>	Epaisseur de la cellule active
<i>R_{ext}</i>	Résistance du circuit extérieur
<i>A</i>	Surface de la cellule
<i>ε_p</i>	Porosité du film TiO ₂
<i>T</i>	Température absolue
<i>R_p</i>	Résistance shunt
<i>R_{TCO}</i>	Résistance série du TCO

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur la conversion PV et les cellules DSC.....	6
Introduction.....	7
Contexte énergétique.....	8
Généralités sur la conversion PV	12
Principe de fonctionnement des cellules DSC.....	19
Matériaux constituant une cellule DSC conventionnelle.....	22
Cinétiques des processus mis en jeu dans les DSC	28
Applications et potentiel de commercialisation des DSC	30
Avantages et inconvénients cellules DSC	33
Objectifs de ce mémoire.....	35
Bibliographie.....	36
Chapitre II : Etude du transport de charges dans les DSC.....	39
Introduction.....	40
Le transport de charges dans les DSC.....	42
Le modèle de transport diffusif à recombinaison limitée.....	48
Techniques de caractérisation.....	49
Bibliographie.....	51
Chapitre III : Modélisation mathématique des cellules DSC.....	53
Introduction.....	54
Contexte bibliographique	55
Modélisation phénoménologique de la cellule DSC	56
Bibliographie.....	70
Chapitre IV : Simulations et Commentaires.....	72
Introduction.....	73
Présentation sommaire des solveurs Bvp5c et Pdepe.....	73
Simulations numériques du système	76
Bibliographie.....	98
Conclusions.....	99

Introduction générale

L'épuisement inéluctable des ressources énergétiques fossiles mondiales dans des horizons de plus en plus proches, les tensions géopolitiques qui en découlent ; le ressentiment de plus en plus partagé que le réchauffement climatique est une conséquence de l'activité humaine, obligent le monde entier à réfléchir à une stratégie globale et durable pour l'avenir énergétique de l'humanité.

Le développement des énergies renouvelables est devenu une priorité, sinon une nécessité de survie à l'échelle humaine pour se détourner de la course insensée vers le mur invisible des contraintes et du fini. La filière du photovoltaïque a connue des bonds et rebonds significatifs en matière de performances et de coût ces dernières décennies puisqu'elle a profité, d'une part, comme les autres filières technologiques, des nouvelles connaissances acquises dans le domaine des matériaux, et d'autre part de la stimulation qu'elle provoque chez les chercheurs puisqu'elle leur pose un noble défi.

La lumière du soleil est une source d'énergie durable, les scientifiques ont donc naturellement tenté de récupérer cette énergie pour nos besoins domestiques. Actuellement, les cellules solaires utilisées sont fabriquées à base de silicium semi-conducteur. La lumière excite les électrons dans une zone située à l'interface entre deux couches différentes de ce matériau et libère un courant électrique.

Le problème de ces cellules au silicium vient de leur fabrication : il faut des conditions très strictes pour obtenir du silicium très pur (vide poussé, contrôle précis de la température, processus long). Les installations pour fabriquer du silicium ultra-pur exigent beaucoup d'énergie et de moyens financiers.

En 1988, le Professeur Michael Grätzel a eu l'idée d'utiliser un matériau poreux sur lequel vient se fixer un colorant moléculaire et crée ainsi une

cellule radicalement nouvelle, directement inspirée par la photosynthèse. Le principe est simple : sur une première électrode, le pôle négatif (-, couche de verre conducteur ou de titane), on dépose une couche de dioxyde de titane (TiO_2), ayant une structure semblable à une éponge. On imprègne cette couche de TiO_2 avec un colorant puis on complète la cellule par un électrolyte, qui assure le contact avec la deuxième électrode, le pôle positif (+, verre conducteur ou couche carbone). Pour éviter que l'électrolyte liquide ne s'échappe, on assure l'étanchéité des bords de la cellule. Une fois la cellule exposée à la lumière, le colorant va transmettre ses électrons à l'oxyde de titane et ainsi créer un courant électrique.

Le processus de fabrication de cellules à colorant nécessite des moyens de production relativement simples, tels que des méthodes d'imprimerie et de laminage. Les composants de base (verre, colorant, TiO_2) coûtent peu cher et s'obtiennent facilement. On dépose le TiO_2 par sérigraphie, on le fait cuire, puis on applique le colorant dissout dans de l'alcool avant de refermer la cellule. Il faut éviter les environnements poussiéreux, mais la fabrication ne nécessite pas de conditions extrêmement propres.

Les exigences clés pour avoir de bonnes performances dans un dispositif photovoltaïque sont : une grande absorption de lumière, une séparation de charge efficace et un transport de charge efficace.

Dans les cellules solaires à colorant, l'absorption de la lumière est assurée par une grande intensité optique du film poreux sensibilisé. La séparation de charge efficace quant à elle est obtenue grâce à un taux d'injection très rapide des électrons de la molécule photosensible accroché au TiO_2 dans la bande de conduction du TiO_2 .

La compréhension du processus de transport de charge dans les DSC est par conséquent la clé pour améliorer les performances de ces dispositifs en

considérant en même temps les interactions entre injection, transport, collection et recombinaison des charges.

Cette thèse a pour but de comprendre, de modéliser et de simuler le transport de charges dans les cellules solaires à colorant conventionnelles. Elle est composée de quatre chapitres. Le but du premier chapitre consiste à se familiariser avec les concepts de bases de la conversion photovoltaïque, à montrer les avantages et les inconvénients des DSC pour enfin définir le but de ce travail de thèse.

Dans le chapitre 2, une étude détaillée sur le transport de charges dans les cellules DSC et sa dépendance des autres mécanismes présents dans ces cellules. Le mécanisme de transport dans ce type de cellules est différent de celui qui existe dans les cellules solaires conventionnelles à base de silicium imposant la formulation d'hypothèses et simplifications pour les cellules DSC. Enfin on donnera un aperçu sur les techniques expérimentales pour caractériser les paramètres du transport de charge.

Dans le troisième chapitre, en utilisant une approche phénoménologique, un modèle mathématique macroscopique pour le transport de charges pour les DSC est présenté suivant les hypothèses et simplifications discutés dans le chapitre 2 avec deux différents scénarios : Le premier scénario stipule que le taux de recombinaison des électrons est linéaire et suit une cinétique du premier ordre. Tandis que dans le second, Le taux de recombinaison est non linéaire et dépend aussi des ions redox. Les équations de continuité et de transport pour toutes les espèces (électrons, ions tri-iodure, ions iodure) dans ce type de cellules seront établies.

Dans le quatrième chapitre, la simulation du modèle présenté dans le chapitre 3 en mode stationnaire, permettra d'observer l'évolution des concentrations des différentes espèces (électrons et ions) dans la couche

active de la cellule. Elle nous a permis d'observer que la diffusion est la principale action dominant le transport de charges dans les cellules DSC en conformité avec la théorie.

Chapitre 1

Généralités sur la conversion PV et les
cellules solaires à colorant DSC

1.1. Introduction :

A la fin du dernier siècle, la possibilité d'utiliser des dispositifs basés sur des composants moléculaires dans la réalisation de stations à grande échelle robustes pour la production d'électricité semblait de l'utopie. Mais l'article original et déterminant de O'Regan et Grätzel en 1991 [1] a incité les chercheurs à relever le défi. Depuis ces travaux pionniers, le domaine des cellules à colorant s'est fortement développé, le nombre de publications parues par an sur ce sujet ayant subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la Figure 1.1.

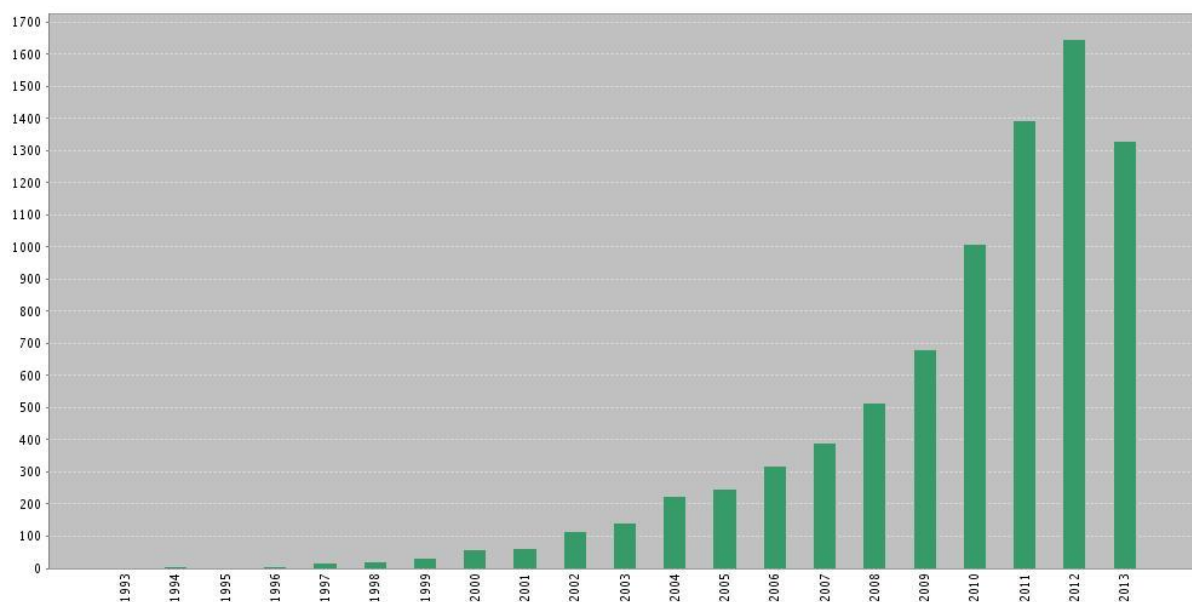


Figure 1.1 - graphique donnant un aperçu de l'évolution du nombre de publications classées par année par la plateforme Web of Knowledge de Thomson-Reuters jusqu'à fin août 2013
(Mot clé utilisé pour la recherche est : « dye-sensitized solar cell »)

Avec le développement des cellules solaires à colorant DSC, les cellules solaires conventionnelles à base de silicium sont maintenant concurrencées par les dispositifs à fonctionnement moléculaire et à échelle nanométrique [2]. Les atouts majeurs des cellules DSC sont : le rendement de conversion atteignant les 15% pour de petites cellules et presque 9% pour les mini-modules, leur stabilité passant par exemple, l'épreuve de la valeur critique

des 1000 heures à 80°C avec une un rendement durable de 8-9% signifiant capacité de production efficace de l'électricité ainsi que le retour d'investissements et coût de fabrication faibles. Les DSC offre aussi la possibilité de conception de cellules solaires flexibles, transparentes et sous différentes couleurs. Leur intégration dans différents produits ouvre de nouvelles opportunités commerciales.

1.2. Contexte énergétique :

De tout temps, l'homme a eu besoin de l'énergie pour se nourrir, se mouvoir. Celle-ci existe sous plusieurs formes. Aujourd'hui, la technologie permet d'en produire en grande quantité, en utilisant toutes les ressources possibles (fossiles, eau, vent, soleil...). À l'aube du XXI^e siècle, l'énergie reste un enjeu majeur dans les domaines politique, économique, scientifique et environnemental.

1.2.1. Sources d'énergies :

Selon le site web Wikipedia [7]: Une source d'énergie est un phénomène physique ou chimique dont il est possible d'exploiter l'énergie à des fins industrielles ou biophysiques. Une source d'énergie est dite « primaire » si elle est issue d'un phénomène naturel et n'a pas été transformée ; elle est dite « secondaire » si elle est le résultat d'une transformation volontaire. Elle peut également être qualifiée de « renouvelable » si ses réserves ne s'épuisent pas de façon significative dans l'échelle de temps de son exploitation. Certaines sources sont aussi appelées « énergies propres » dans le contexte écologique.

Parmi les sources d'énergies primaires non renouvelables, on peut citer : Les combustibles fossiles (Charbon, pétrole, gaz naturel,...) et l'énergie nucléaire.

Quant aux sources d'énergies primaires renouvelables, elles sont diversifiées. On trouve : bioénergie, solaire, éolienne, hydraulique, marémotrice, géothermique, hydrolienne.

1.2.2. Place de l'énergie solaire dans la politique énergétique mondiale :

Une croissance continue de la production hydro-électrique ainsi que le développement rapide des énergies éolienne et solaire ont consolidé la position des énergies renouvelables comme part indispensable du mix énergétique mondial. D'ici à 2035, les énergies renouvelables représenteront près d'un tiers de la production totale d'électricité [8]. De toutes les technologies renouvelables, c'est l'énergie solaire qui connaît la croissance la plus forte. En 2015, les énergies renouvelables seront la deuxième source de production d'électricité mondiale, représentant en gros la moitié de la part du charbon, et, en 2035, elles ne seront pas loin de détrôner ce dernier comme première source mondiale d'électricité. La consommation de biomasse pour la production d'électricité et de biocarburants quadruple, avec des volumes échangés à l'international de plus en plus importants. Les ressources bioénergétiques mondiales sont plus que suffisantes pour satisfaire la fourniture de biomasse et de biodiesel prévue sans concurrencer la production alimentaire, même s'il reste certain que les implications en matière d'utilisation des terres doivent faire l'objet d'une gestion attentive. La croissance rapide des énergies renouvelables est soutenue par la baisse des coûts technologiques, par l'augmentation des prix des combustibles fossiles et du prix du carbone, mais aussi – et surtout – par le maintien des subventions : de 88 milliards de dollars en 2011 au niveau mondial, elles s'élèveront à près de 240 milliards de dollars en 2035. Avec le temps, les subventions de soutien aux nouveaux projets d'énergie renouvelable devront faire l'objet d'un

ajustement, afin de s'adapter à une capacité croissante et à la chute du prix des technologies renouvelables, et pour éviter les charges excessives sur les gouvernements et les consommateurs.

1.2.3. Consommation énergétique mondiale :

Le plus grand défi pour notre société mondiale est de trouver les moyens de changer l'approvisionnement en combustibles fossiles ; inévitablement en voie de disparition ; par des énergies renouvelables. Le problème est aggravé par une augmentation de la consommation mondiale d'énergie, qui devrait doubler dans les quarante prochaines années.

D'ici 2030, la demande énergétique mondiale va augmenter. Ainsi l'augmentation de la population mondiale et l'accroissement du revenu moyen par habitant devraient entraîner une hausse de la demande en énergie primaire de plus de 50 %, une prévision qui reste entachée d'incertitudes tant il est difficile d'évaluer avec précision l'évolution des populations, des économies, des modes de vie, des technologies, voire des évolutions géopolitiques.

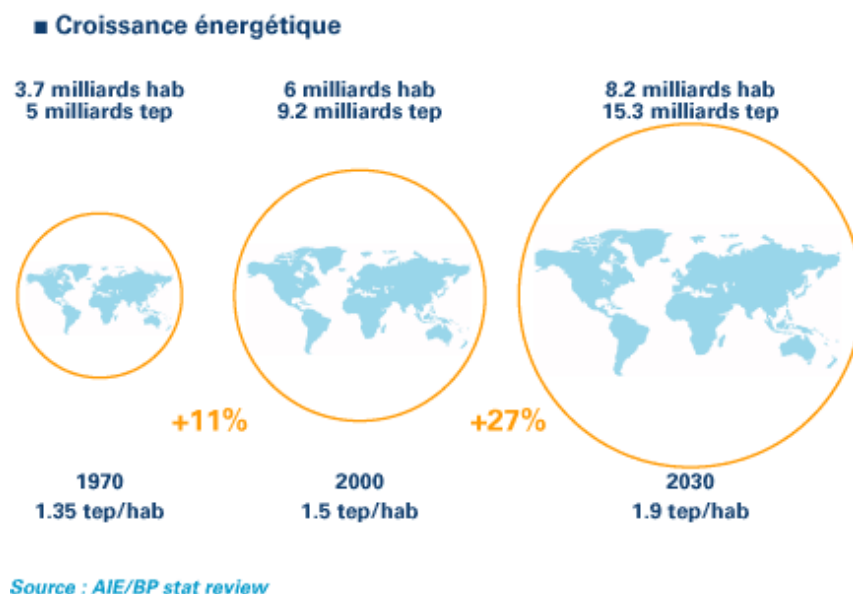


Figure 1.2 - L'évolution de la consommation d'énergie tonne d'équivalent pétrole (tep*) [3] ;

* 1 tep = 7,33 barils de pétrole = 4,186 10¹⁰ Joules = 11628 kWh

En 2011, La consommation énergétique mondiale a dépassé 12000 Millions de tep selon l'agence internationale de l'énergie et va atteindre 15300 Millions de tep (1.9 tep/hab) en 2030 [4].

Cette demande supplémentaire ne peut pas être satisfaite seulement par l'énergie fossile, ce qui entraînerait par conséquent une aggravation de la pollution de l'environnement et du réchauffement climatique et en tenant en compte que la production du pétrole a déjà atteint son pic (en 2006) et

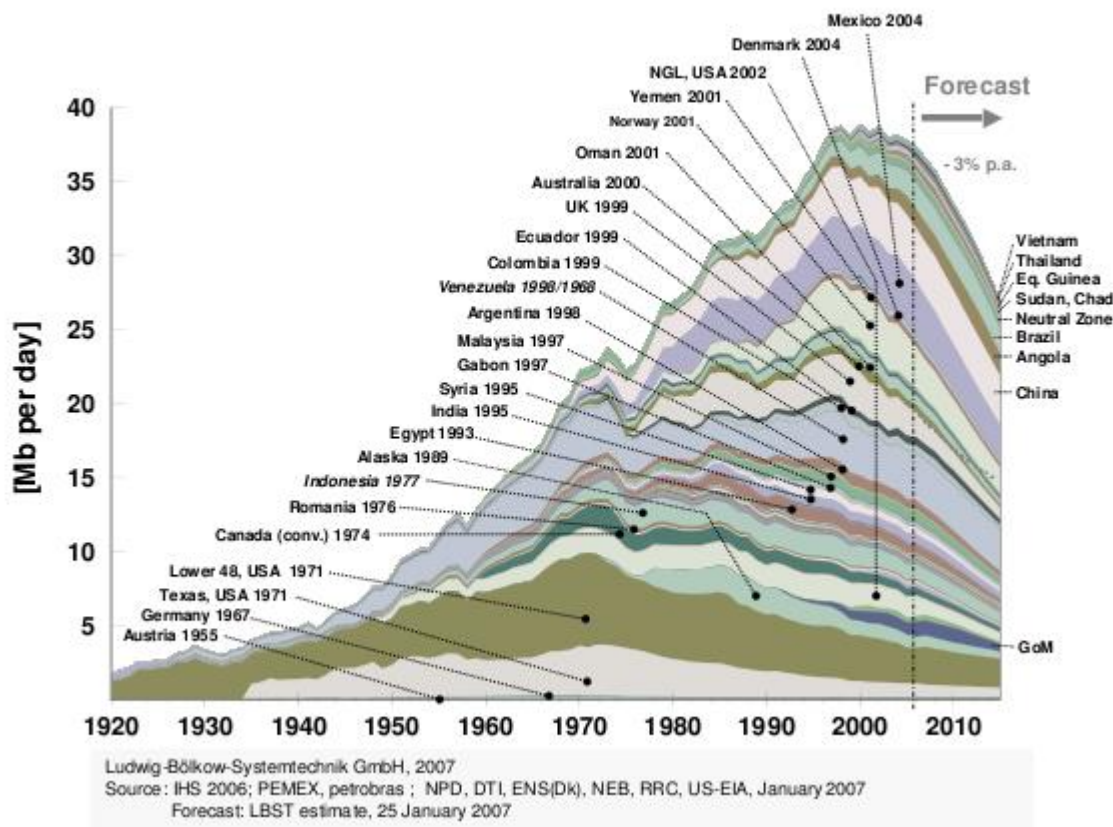


Figure 1.3 - L'évolution de la consommation d'énergie tonne d'équivalent pétrole (tep*) [5]

diminuera à l'avenir selon l'agence internationale de l'énergie (Fig1.3) [6].

En outre, la catastrophe qui sévit actuellement sur le site du réacteur de Fukushima au Japon avec les principaux accidents antérieurs (Tchernobyl par exemple) ont montré au monde les risques et les limites de l'utilisation de l'énergie nucléaire.

1.3. Généralité sur la conversion photovoltaïque :

Le soleil fournit environ 120.000 TW à la surface de la terre ce qui représente 6.000 fois le taux actuel de La consommation d'énergie dans le monde. Toutefois, la collecte de l'énergie solaire et sa conversion en chaleur, en électricité, ou en combustibles chimiques, comme l'hydrogène, à faible coût et à l'aide de matières premières disponibles en abondance demeurent un énorme défi.

Les cellules photovoltaïques sont censées jouer un rôle essentiel pour trouver des solutions respectueuses de l'environnement à ce problème énergétique.

1.3.1. Le spectre solaire

La finalité de ce travail de doctorat étant de convertir la lumière provenant du soleil en électricité, il convient, dans un premier temps, de présenter le spectre solaire. Ce spectre représente la distribution spectrale de la puissance lumineuse provenant du soleil arrivant sur la Terre. Il est en général caractérisé par la « masse d'air » (quantité d'atmosphère traversée).

Ainsi, le spectre AM0 est le spectre solaire lorsque la lumière a traversé 0 atmosphère, le spectre AM1 est le spectre solaire après que la lumière a traversé une atmosphère. Le spectre reconnu comme « standard » est le spectre AM1,5 car il est proche des conditions d'ensoleillement rencontrées sous des latitudes moyennes. Les spectres AM0 et AM1,5 sont représentés sur la Figure I-4. Le spectre AM0 est proche du spectre d'émission d'un corps noir à 5700K. Le spectre AM1,5 est très similaire au spectre AM0, à la différence près que des molécules présentes dans l'atmosphère ont absorbé certaines plages de longueurs d'onde. Parmi ces molécules, l'eau et le dioxyde de carbone sont majoritairement responsables de l'absorption

dans l'infrarouge et l'ozone est responsable de l'absorption dans l'ultraviolet.

L'intégration des courbes AM0 et AM1,5 donne les puissances lumineuses totales incidentes qui sont respectivement de 1,36 kW/m² et 1,00 kW/m² (appelées respectivement constantes solaires hors atmosphère et après 1,5 atmosphères). Enfin, les différentes zones du spectre AM1,5 sont l'ultraviolet (sous 400 nm, 4,6% du total), le visible (entre 400 nm et 800 nm, 54,2% du total) et l'infrarouge (au-dessus de 800 nm, 41,1% du total).

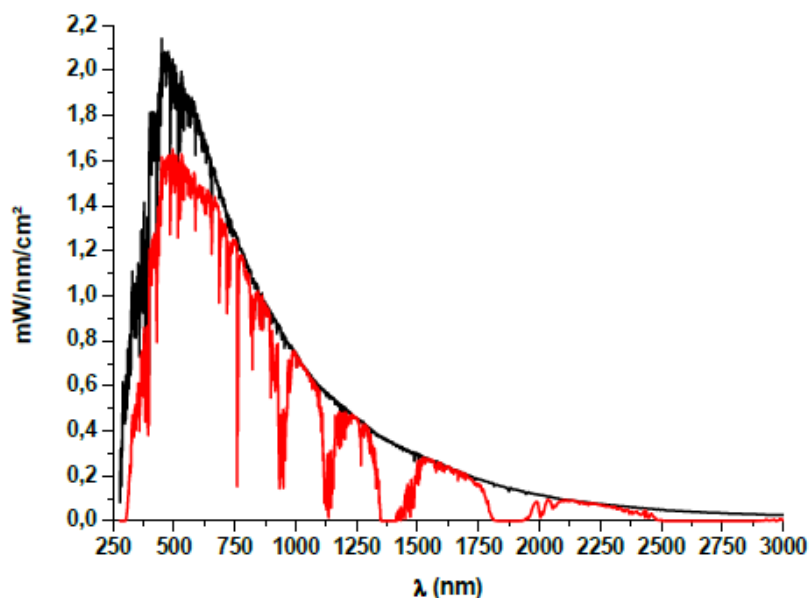


Figure 1.4 – Les spectres solaires AM0 (en noir) et AM1.5 (en rouge)

1.3.2 Paramètres photovoltaïques

Les différents paramètres impliqués dans la conversion de l'énergie solaire en électricité peuvent être déduits des caractéristiques J - V sous éclairement des cellules solaires. La Figure I.5 représente l'allure caractéristique de courbes J - V sous illumination d'une cellule photovoltaïque. Le tracé de ces courbes permet de déterminer les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les principaux paramètres extraits de la courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (J_{CC}), la tension de circuit-ouvert (V_{CO}) et le facteur de forme (FF) du composant.

La **densité de courant de court-circuit J_{CC} (en mA.cm^{-2})**, relevée à l'intersection de la courbe sous éclairement avec l'axe des ordonnées, est le courant par unité de surface mesuré avec une différence de potentiel nulle aux bornes de la cellule ($V = 0 \text{ V}$).

La **tension de circuit-ouvert V_{CO} (en Volt)**, relevée à l'intersection de la courbe sous éclairement avec l'axe des abscisses est la tension déterminée lorsque le courant qui traverse la cellule est nul.

La **puissance maximale P_{max}** correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque et est le produit de la tension maximale (V_{max}) et du courant maximal (J_{max}).

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (Eq \ 1.1)$$

Le **facteur de forme FF** , est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances série et parallèle. Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{CO} \times J_{CC}} \quad (Eq \ 1.2.)$$

où J_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension au point de fonctionnement correspondant au maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure I-5).

Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique (J - V) ressemble à celle d'une source idéale de courant J_{sc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $J < J_{cc}$.

Le **rendement de conversion en puissance η** (%), est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} suivant la relation :

$$\eta = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = FF \times \frac{V_{co} \times J_{cc}}{P_{in}} \quad (Eq\ 1.3.)$$

La détermination de cette grandeur permet d'évaluer les performances d'un dispositif photovoltaïque et de comparer les cellules entre elles.

L'efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde ou IPCE, ("Incident Photon to Current Efficiency") permet de déterminer l'aptitude d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction des longueurs d'onde absorbées. Ce rendement quantique externe est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{h \times c}{q} \cdot \frac{J_{cc}}{\lambda \times \phi} = 1,24 \cdot \frac{J_{cc}}{\lambda \times \phi} \quad (Eq1.4.)$$

avec λ , la longueur d'onde (nm), J_{cc} : courant de court-circuit ($A.cm^{-2}$) et ϕ , le flux incident ($Watt.cm^{-2}$), h est la constante de Planck (J.s), c est la vitesse de la lumière ($m.s^{-1}$) et q est la charge électronique (C). Cette

grandeur est parfois préférée au rendement pour évaluer les performances photovoltaïques d'une cellule, notamment lors de la comparaison de nouveaux matériaux absorbeurs (chromophores, conducteurs de trous...).

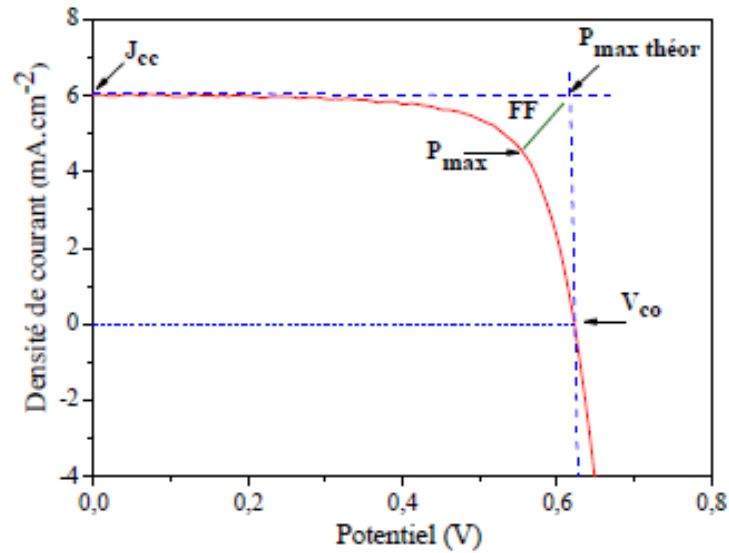


Figure 1.5 – La caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

1.3.3. Etat de l'art des technologies photovoltaïques:

En parallèle avec les cellules solaires à base de silicium cristallin, plusieurs technologies photovoltaïques ont été développées et commercialisées. La représentation graphique (Fig1.6) [9] montre les améliorations des rendements de puissance de ces technologies pendant ces dernières décennies.

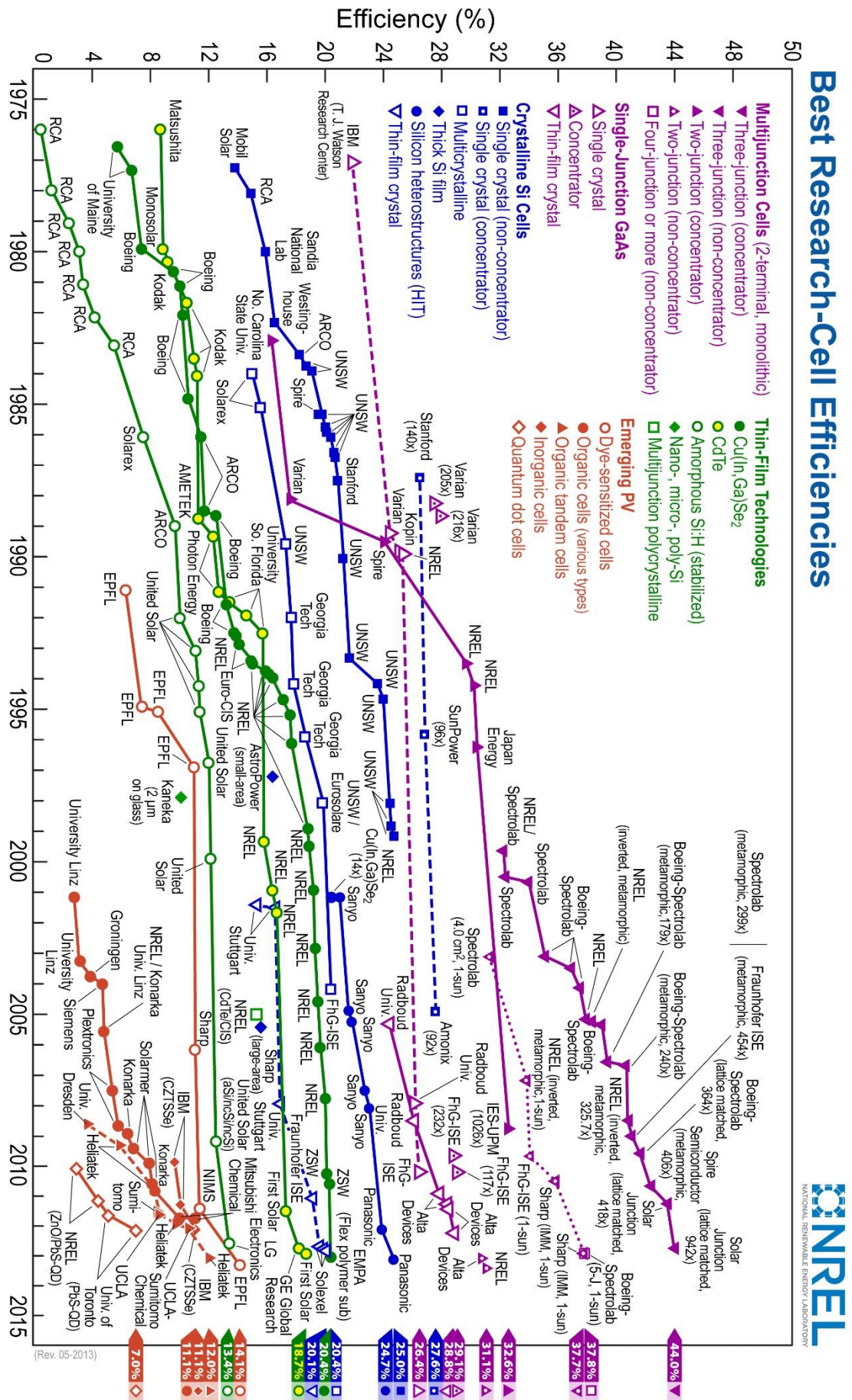
Les cellules multi-jonctions, celles à base de GaAs et celles basées sur le silicium cristallin sont les seules technologies dont le rendement a dépassé la barre symbolique des 20%. Ces cellules reposent sur des semi-conducteurs de grande pureté, faisant d'elles la catégorie la plus efficace et en même temps la plus onéreuse.

Mise à part le Cu(In,Ga)Se_2 qui a dépassé le rendement de 20%, celui des autres technologies couches minces se situent entre 13% et 20% ce qui représente une réelle alternative aux technologies dites première génération.

La dernière catégorie, appelée technologies photovoltaïques émergentes (Emerging PV) dans la figure fig.1.6, décrit d'une façon générale les technologies photovoltaïque qui comprennent les espèces organiques ou moléculaires.

Alternative aux cellules cristallines traditionnelles, ces technologies ouvrent la porte à de nouvelles applications embarquées sur les secteurs de l'automobile et de l'informatique par exemple. A leur tête se dressent les cellules solaires à colorant DSC Dont le rendement a atteint le seuil de 15 %.

Figure 1.6 Graphique montrant les rendements des différentes technologies photovoltaïques



1.4. Principe de fonctionnement d'une DSC :

Contrairement à une cellule solaire conventionnelle à jonction pn, une cellule DSC est un dispositif composée de plusieurs matériaux (voir figure 1.6.) : un premier sert à la génération des électrons (colorant), un second pour leur transport vers l'anode (TiO_2) et un troisième pour le transport des trous vers la cathode (électrolyte). Il faut remarquer que dans ce type de cellule, le transport de charges entre la zone photo-active et la contre-électrode ne s'effectue pas par propagation immatérielle de trous de proche en proche mais par un transport réel des ions dans l'électrolyte.

La cellule solaire à colorant DSC est donc un dispositif composé et la génération d'un photo-courant éventuel dans un circuit extérieur se fait de la façon suivante (voir figure 1.7.) :

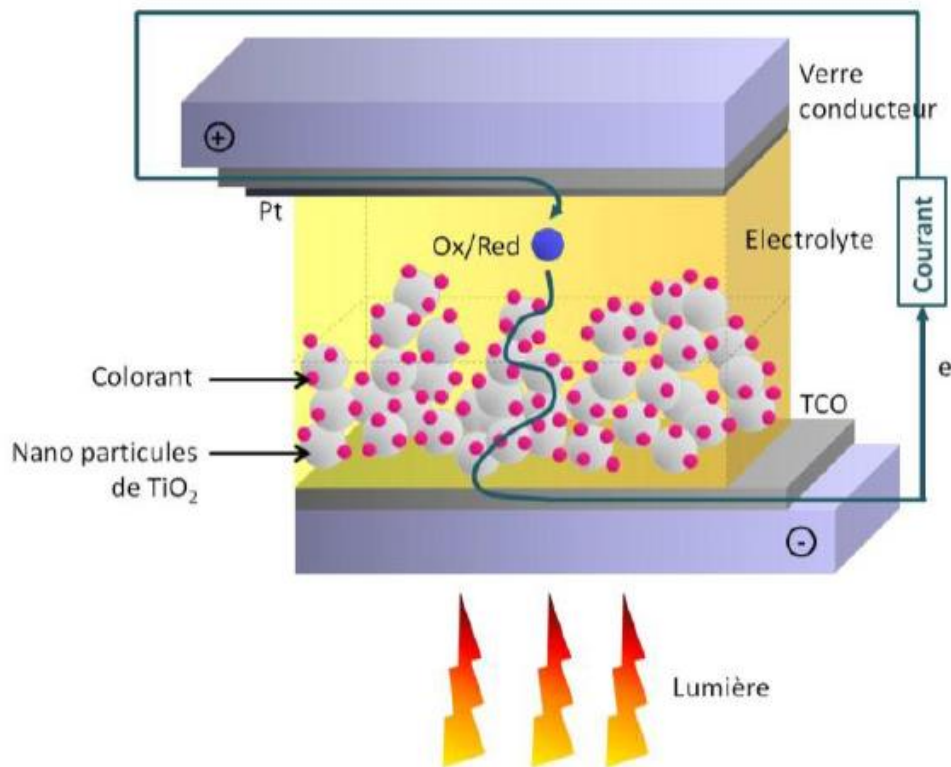
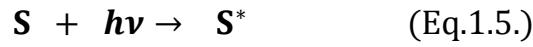
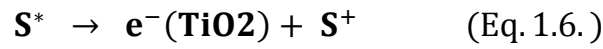


Figure 1.7. - structure générale d'une DSC

- (1) **Absorption.** Un photon est absorbé par un colorant entraînant l'excitation d'un électron dans un état à haute énergie.



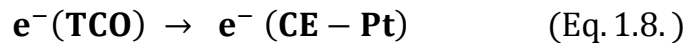
- (2) **Injection.** A l'état excité, le colorant injecte très rapidement un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (TiO₂ par exemple) lorsque sa L.U.M.O possède une énergie supérieure au bas de la BC du semi-conducteur. Le colorant est alors oxydé et passe dans un état S⁺.



- (3) **Collecte.** L'électron ainsi photogénéré diffuse ensuite à travers le film poreux de l'oxyde vers le substrat TCO entraînant sa collection par le circuit extérieur.



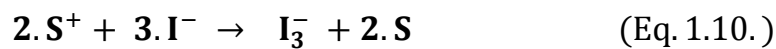
- (4) **Transfert.** L'électron traverse ensuite le circuit extérieur puis est transféré à la contre-électrode platinisée. Une tension est créée au potentiel de travail de la cellule qui est défini par l'écart énergétique entre le niveau de Fermi des électrons injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur et le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur redox.



- (5) **Réduction.** L'ion I⁻ diffuse vers la contre-électrode de platine Pt où il va être réduit par un électron venant du circuit extérieur



- (6) **Régénération.** La molécule du colorant oxydé est réduite par un électron venant du I⁻ dans la réaction Oxydo-réduction de l'électrolyte.



Ce cycle de travail régénératif d'une DSC est représenté dans la figure 1.8 montrant schématiquement les niveaux d'énergies relatifs d'une DSC conventionnelle en fonctionnement.

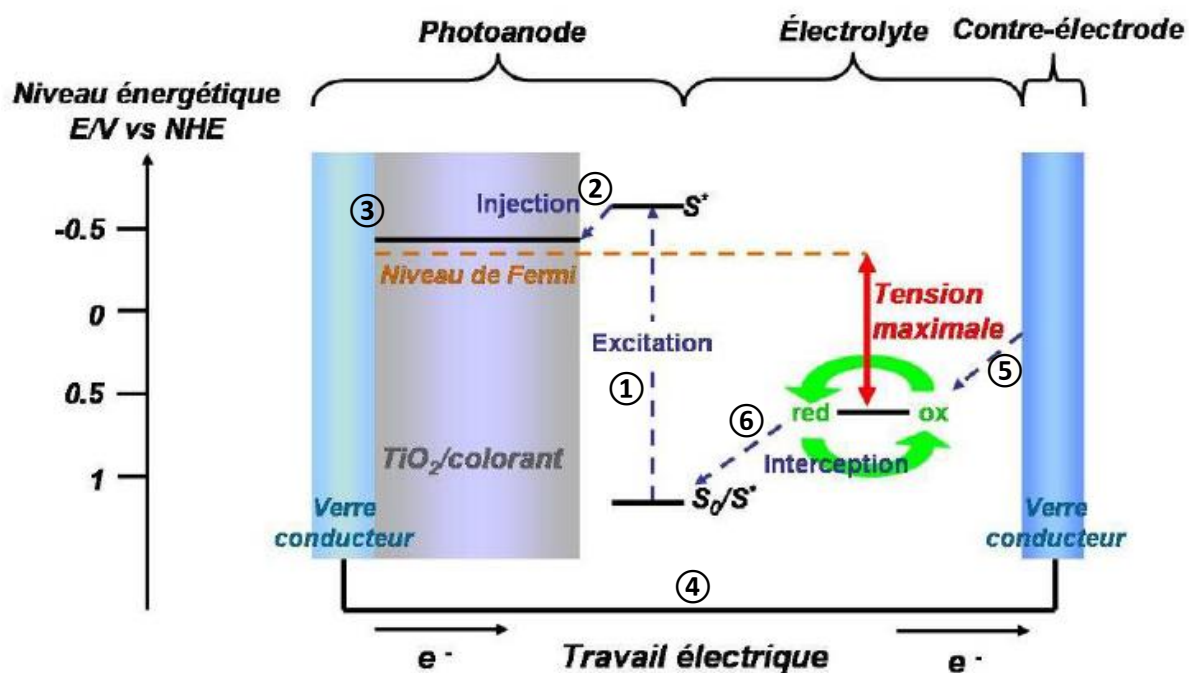


Figure 1.8. - Principe de fonctionnement d'une DSC

La force motrice de ce système à la fois complexe et ingénieux est la tension apparaissant sous éclairement ; conséquence de la différence de potentiel chimique entre le couple redox et le bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. En effet, ce sont les électrons injectés du colorant vers le semi-conducteur qui sont responsables de l'augmentation du niveau de Fermi de celui-ci et donc de l'apparition de la tension. La valeur théorique maximale pour la tension de circuit-ouvert est déterminée par la différence entre le bord de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur et le potentiel redox du couple I^-/I_3^- dans l'électrolyte.

1.5. Matériaux constituant une cellule DSC conventionnelle :

La figure 1.7. montre les éléments constituant une cellule DSC conventionnelle. Nous allons détailler chaque élément pour comprendre l'intérêt et le choix de celui-ci dans la cellule.

1.5.1. Le substrat conducteur TCO :

Afin de rendre le substrat (verre, plastique...) conducteur, le dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO:transparent conductive oxide) est nécessaire. Un substrat conducteur transparent adapté pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois posséder une conductivité électrique élevée et présenter une transparence maximale dans le domaine du visible. En outre ces propriétés électriques et optiques doivent être stables thermiquement jusqu'à 500 °C, température usuelle de recuit des électrodes poreuses utilisées dans les cellules à colorant.

Deux principaux matériaux transparents et conducteurs sont utilisés comme anode dans ce type de cellules :

- L'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) dont les propriétés électriques diminuent avec la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques et les systèmes flexibles.
- L'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$): bien que moins conducteurs que l'ITO, les verres FTO présentent une meilleure résistance thermique, ce qui les rend plus stables, permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides. Les cellules solaires à colorant les plus efficaces utilisent des verres conducteurs à base de FTO.

1.5.2. La couche dense de TiO_2 :

Une couche de dioxyde de titane dense doit être incorporée au préalable entre la couche active poreuse et le substrat conducteur transparent FTO. Cette couche intermédiaire permet d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et le substrat conducteur transparent qui engendre des recombinaisons importantes à l'interface, éliminant ainsi les courts-circuits. Cette couche dense ultrafine de TiO_2 est généralement obtenue par un traitement chimique avec une solution aqueuse de TiCl_4 [37-38].

1.5.3. Le film semi-conducteur nanoporeux :

L'oxyde semi-conducteur employé doit avoir une large bande interdite de manière à ce qu'il n'absorbe pas la lumière solaire. Le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) sous sa forme anatase. La figure Fig.1.9. présente les niveaux de bande de conduction et bande de valence des différents oxydes semiconducteurs en plus du potentiel du couple redox (I_3^-/I^-) dans les concentrations classiques utilisées dans les DSC (0,55 mol/L pour I^- et 0,05 mol/L pour I_3^-) ainsi que les niveaux énergétiques du colorant N79 [39].

Il apparait donc que la phototension maximale que l'on peut espérer avec ce système ($\text{TiO}_2\text{-I}^-/\text{I}_3^-$) est d'environ 0,9V.

L'oxyde semi-conducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, Grätzel et coll. Ont montré que le taux de conversion des photons incidents en électrons IPCE, (incident-photon-to-current conversion efficiency) à la sortie d'une DSC était multiplié par 700 lorsqu'on passait d'un monocristal d'anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules de TiO_2 anatase de 20 nm de diamètre (haute surface spécifique), les systèmes étant sensibilisés par un complexe de ruthénium[1].

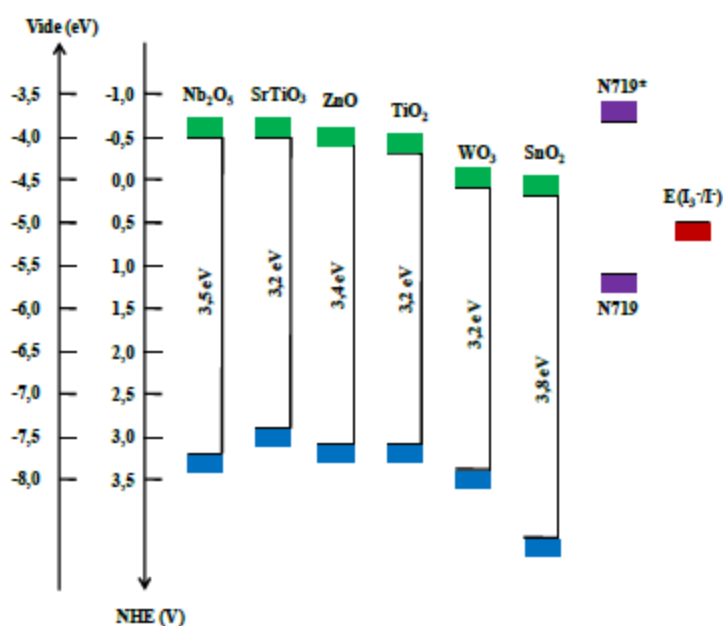


Figure 1.9. - position des bandes de valence(bleu) et de conduction(vert) des différents oxydes utilisés en plus du potentiel du couple redox I_3^-/I^- et niveau énergétique du colorant N719 [39]

Ces résultats montrent l'importance de la morphologie de la couche de semi-conducteur. Partant de ce constat, un grand nombre d'études se sont focalisées sur le développement de nouvelles architectures de couches d'oxydes à l'échelle nanométrique telles que des nanoparticules, des nanocolonnes, des structures mésoporeuses, des nanofils, des nanofleurs ou des nanotubes.[11-18] Des efficacités prometteuses ont été obtenues avec ces systèmes mais sans dépasser celles obtenues avec des nanoparticules de 20 nm de diamètre.

Le film nanoporeux est constitué de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur agrégées et reliées entre elles. Cette morphologie conduit à l'existence d'une surface spécifique importante, permettant l'adsorption d'une grande quantité de chromophore, et d'une porosité liée à l'espace interparticulaire, dans le domaine des mésopores (2 à 50 nm), régissant la diffusion du médiateur sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche, et ainsi, la régénération du colorant. De manière à conserver une bonne diffusion

des porteurs de charge dans les couches, il est désormais bien établi qu'il existe un compromis entre l'épaisseur des couches, la taille des particules (ou surface spécifique développée) et la porosité développée par les films. Il est ainsi généralement admis que les limitations dues à la diffusion des porteurs de charge dans la couche nanoporeuse apparaissent pour des épaisseurs supérieures à 10 nm[34]. Par ailleurs, la porosité optimale est de l'ordre de 40% à 60% [35] avec des pores suffisamment grands pour permettre une bonne diffusion du médiateur. La taille des particules est à optimiser, des particules plus petites défavorisant le transport des électrons du fait de joints de grain plus nombreux, et des particules de plus grande taille, donc de surface spécifique plus faible, diminuant la quantité de colorant adsorbé donc le pouvoir absorbant de la couche poreuse[36].

1.5.4 Colorants photo-sensibilisateurs pour les cellules DSC :

Les molécules du colorant greffés sur la surface du film poreux TiO₂ servent à absorber les photons incidents dans les DSC. Les propriétés du colorant photo-sensibilisateur ont un effet significatif sur le rendement quantique et le rendement global de conversion photovoltaïque. Le colorant sensibilisateur idéal doit absorber toute la lumière en dessous d'une longueur d'onde de seuil d'environ 920nm. En outre, il convient de greffer solidement à la surface du semi-conducteur TiO₂ et d'injecter des électrons dans la bande de conduction de celui-ci [1]. Son potentiel doit être suffisamment élevé pour qu'il puisse être rapidement régénéré par l'intermédiaire de don d'électrons à partir de l'électrolyte. Il doit être suffisamment stable pour maintenir au moins 10⁸ cycles sous éclairage correspondant à environ 20 années d'exposition à la lumière naturelle.

1.5.6 Nature du médiateur (électrolyte)

Les systèmes les plus efficaces mettent en jeu un médiateur redox liquide comme donneur d'électron pour régénérer le chromophore après absorption de la lumière et injection dans le semi-conducteur. Cet électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule puisqu'il assure la régénération du chromophore. Il doit remplir un certain nombre de conditions pour que les cellules soient stables. Le solvant utilisé doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox, ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement et photochimiquement. C'est l'acétonitrile qui est classiquement utilisé comme solvant dans les DSSC.

Le médiateur redox le plus utilisé est le couple I_3^-/I^- en milieu organique (acétonitrile-valéronitrile) car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération des colorants utilisés pour les DSCs. De plus, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions en solution et donc des processus rapides de régénération. Ce système redox possède néanmoins un certain nombre d'inconvénients :

- i) il absorbe une fraction significative de la lumière sous 500 nm ;
- ii) il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule ;
- iii) il peut réagir avec le colorant.

C'est pourquoi d'autres couples redox ont été étudiés tel que le couple Br_3^-/Br^- , ou des complexes de cobalt[40].

1.5.7 Nature de la contre-électrode

La contre-électrode permettant de fermer le circuit dans une DSC, doit être stable mécaniquement et électro-chimiquement. Son rôle est de régénérer la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée. Le platine est principalement utilisé comme contre électrode car ce métal offre une surtension très faible (quasi nulle) à la réduction de I_3^- en I^- . Il limite ainsi la perte de tension aux bornes de la cellule. La contre-électrode est fabriquée en calcinant à 500 °C un complexe de platine (H_2PtCl_6) ou une pâte commerciale (Platisol, (Solaronix)) sur du verre-FTO. Ces méthodes permettent de minimiser la quantité de platine utilisée car ce métal est onéreux[33]. Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Les matériaux carbonés semblent être les candidats les plus prometteurs pour ce remplacement. En effet, bien que le graphite présente une faible activité catalytique vis-à-vis de la réduction de I_3^- , ses analogues de haute surface spécifique (noir de carbone, nanotubes de carbones,...) conduisent à des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine[33].

1.6 Cinétiques des processus mis en jeu dans les DSCs

Les différentes cinétiques des réactions mises en jeu dans une cellule DSC conventionnelle de type $\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-$ sont décrites dans la Figure 1.10. A l'état excité, le colorant injecte l'électron dans le semi-conducteur avec des temps caractéristiques de l'ordre de 100 à 150 ps. Ce temps d'injection dépend fortement du couple colorant/oxyde. Pour les injections les plus rapides (10^{-13} s) [19], le colorant s'oxyde avant thermalisation de l'état excité. Le colorant doit aussi injecter avant la perte par fluorescence de l'énergie lumineuse absorbée, qui a lieu en environ 12 ns (temps dépendant du colorant). La régénération du colorant oxydé se fait par I^- en 10^{-6} s (par un médiateur redox), ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (3×10^{-6} s environ) [20]. Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop faibles (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse exister. Un champ électrique ne peut pas non plus se propager dans l'électrolyte à cause de la grande concentration en espèces chargées qui écrantent les charges pouvant générer ce champ. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique, le temps de diffusion caractéristique étant de l'ordre de la milliseconde.

Deux des principaux mécanismes défavorables au fonctionnement de la cellule sont le piégeage des électrons injectés dans le semi-conducteur par le colorant oxydé (la recapture) ou par l'oxydant du couple redox (la recombinaison). La régénération du colorant oxydé par la forme réduite de l'électrolyte étant, en général, plus rapide que la recapture. En revanche, la recombinaison peut être un véritable facteur de chute de rendement. Différents moyens peuvent être employés pour la limiter, à commencer par

travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle en iodure). Il est aussi possible de bloquer l'accès d' I_3^- à la surface en co-adsorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant, [21] soit des molécules ajoutées à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tert-butylpyridine est un exemple [22]

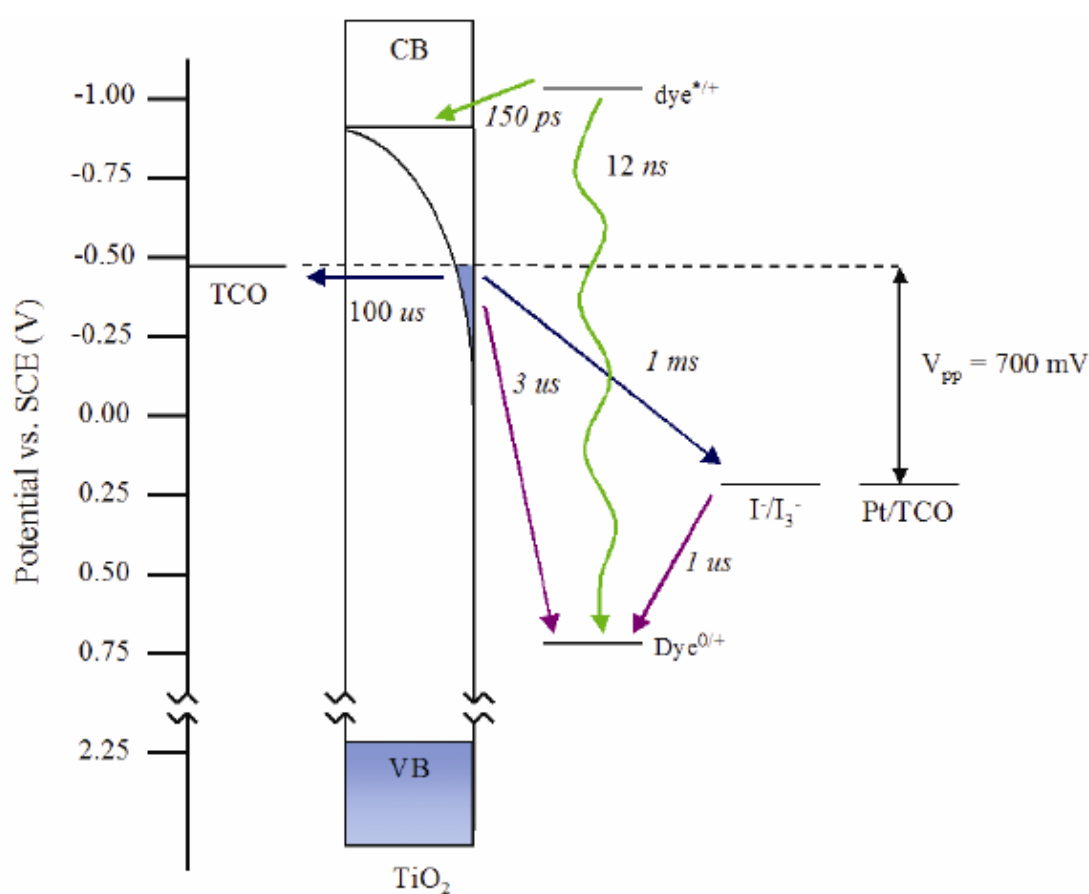


Figure 1.10. - Cinétique des processus survenant dans une cellule DSC

1.7. Applications et potentiel de commercialisation des cellules DSC :

Les performances d'un dispositif photovoltaïque doit être quantifiée non seulement par son efficacité, mais par un facteur de mérite que Fonash définit comme :

$$\frac{\text{rendement de conversion d'énergie} \times \text{durée de vie}}{\text{coûts réels}} \quad (Eq\ 1.10.)$$

Où les coûts réels incluent les coûts de fabrication, les coûts d'installation ainsi que le coût de l'impact sur l'environnement s. [23]

Les cellules DSC ont juste atteint le point où les usines pilotes et les petites installations de fabrication sont devenues faisable. L'efficacité des cellules DSC certifiés de 11.9% et un rendement de 9,9% pour les modules ont été reporté. [24]

Les cellules DSC ont aussi montré une stabilité pour plus de 20 000 h de fonctionnement en continu sous éclairement. Une fiabilité lors des tests thermiques, et ont accumulé plusieurs années d'expérimentation en environnement extérieur. [25] [26]

Tous ces tests indiquent un potentiel de durée de vie en plein air au-delà de 20 ans pour les cellules DSC. La diminution des coûts des matériaux et de fabrication d'une part, l'augmentation du volume de fabrication et le développement des chaînes d'approvisionnement d'autre part vont entrainer dans un avenir proche à des productions de centaines de gigawatts et même térawatts par les cellules DSC [27]

La combinaison de l'efficacité, de la durée de vie, et des coûts permet aux cellules DSC de rivaliser avec d'autres technologies photovoltaïques. Si leurs efficacités sont nettement inférieures à celles du c-Si et du CdTe,

elles sont devenues les concurrents directs du Si amorphe à l'heure actuelle pour les marchés destinés pour l'électronique grand public [28].

De nombreux modules DSC de démonstration sont maintenant disponibles, et la société G24i a déjà introduit les premiers produits commerciaux en 2009 [29]

Actuellement, Il existe un large éventail d'applications pour les cellules solaires à colorant pour les marchés où seuls ces types de cellules peuvent adresser à savoir : les marchés à basse lumière, lumière ombrée et lumière d'intérieur.

En améliorant leurs technologies, les CSC vont concurrencer dans un proche avenir les technologies à base de silicium dans les applications traditionnelles comme les technologies photovoltaïques intégrées dans le bâtiment (BIPV). Contrairement aux technologies silicium, les CSC utilisent des procédés de production beaucoup plus simples qui nécessitent moins d'énergie et qui auront certainement un impact environnemental réduit ainsi que des faibles coûts de productions lorsqu'ils sont produits sur une grande échelle.

En plus, les panneaux CSC sont polyvalents car ils sont moins sensibles à l'angle d'incidence du rayon solaire ce qui leur permet d'être installés sur des parois verticales (les immeubles administratifs en verre par exemple) [30] ou dans des endroits de faible lumière (zones urbaines à grande densité par exemple). En outres, l'application de la technologie CSC sur un verre implique transparence ou coloration variée entraînant de meilleures options d'intégration architecturale que ceux disponibles pour la technologie à base de silicium.

Selon les prévisions du marché par IDTechEx, le marché des cellules solaires à colorant CSC va croître lentement à plus de 130 millions de dollars d'ici 2023 [31].

Bien que les produits initiaux sont destinés à des applications d'intérieure et portables, en commençant avec les chargeurs, sacs solaires avec des claviers sans fil solaire récemment, le but majeur pour les CSC est la possibilité d'avoir ces cellules solaires bon marché en grande partie intégrées dans beaucoup de grandes installations. A cet effet, le travail de développement a été entrepris afin de produire des prototypes et des démonstrateurs de DSC être utilisés dans des applications telles que les abribus, toitures en acier et d'autres comme les façades, semi-transparent fenêtrés etc.



Figure 1.11. - Produits actuels et futurs prévus intégrant des cellules solaires à colorant [31]

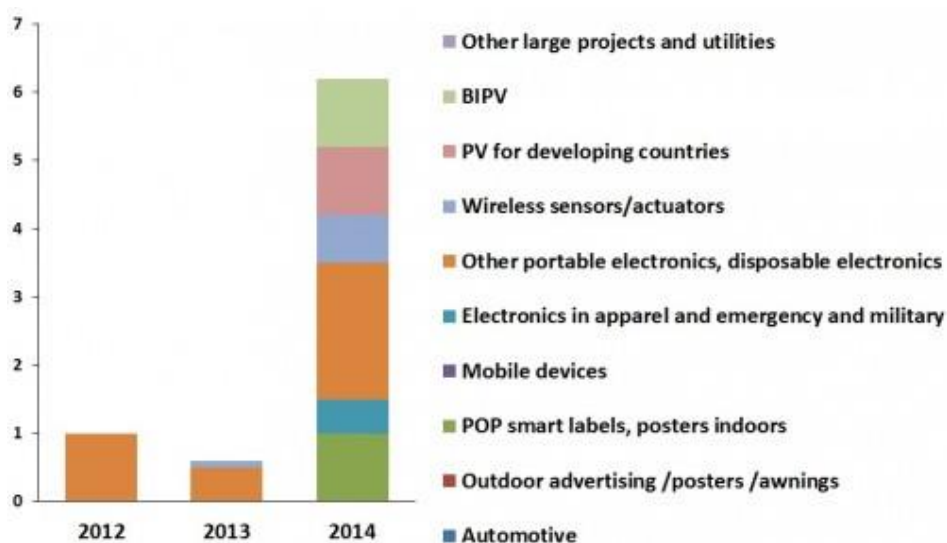


Figure 1.12. - Croissance projetée des DSC dans différents secteurs du marché(en millions de \$US) [31]

1.8. Avantages et inconvénients des cellules DSC

Depuis leur découverte il y a plus d'une vingtaine d'années, les cellules solaires à colorant DSC ont connu de nombreuses améliorations, fruits des travaux de nombreux laboratoires dans le monde, notamment dans le domaine de l'amélioration des performances et de la stabilité des composants.

En effet, deux problèmes ont longtemps empêché les applications industrielles de voir le jour. D'une part la stabilité des performances, de laquelle découle la durée de vie de la cellule, a longtemps été faible en raison de la dégradation du colorant, mais la mise au point de nouveaux complexes de ruthénium comme photosensibilisateurs a considérablement amélioré ce point. D'autre part, la nature liquide de l'électrolyte constitue également un point faible, puisqu'elle impose une encapsulation solide et fiable durant toute la durée de vie de la cellule, afin d'éviter toute évaporation et libération de liquide. Ce problème est une cause supplémentaire de la faible durée de vie de l'ensemble. L'introduction d'électrolytes quasi-solides, sous forme de gel, permet de résoudre ce défaut tout en apportant de nouvelles améliorations comme la flexibilité des cellules et la possibilité d'utiliser de nouveaux procédés de fabrication,

encore plus simples et moins coûteux. Par conséquent, des applications commerciales variées sont aujourd'hui plus que jamais envisageables dans un avenir proche, et de nombreux prototypes existent déjà.

A ce stade il est intéressant de récapituler les points forts et les points faibles de ces cellules, et de les comparer avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché. Les principaux points forts sont :

- i) leur relatif coût faible;
- ii) un procédé de fabrication peu énergivore (dette énergétique de deux à quatre mois contre deux à quatre ans pour les cellules à base de silicium) ;
- iii) une stabilité des performances à haute température et au cours du temps;
- iv) un fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclairage ;
- v) la possibilité de réaliser des panneaux souples et légers ;
- vi) le caractère esthétique lié à la transparence et à la couleur modulable des cellules.

Certains points faibles existent cependant :

- i) L'utilisation de l'électrolyte liquide pour des problèmes liés à la température ;
- ii) L'utilisation du complexe de Ruthénium et de la platine (matériaux rares et onéreux) rendant la fabrication de la cellule onéreuse à l'échelle industrielle ;
- iii) L'électrolyte en solution contient des solvants qui doivent être scellés avec soin car ils sont dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement.

Ces inconvénients peuvent être contrôlés en remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte solide qui fait l'objet actuellement d'intenses recherches qui ont aboutis au seuil des 15% de rendement [32].

1.9. Objectifs de ce mémoire

Afin de comprendre les mécanismes processus du transport de charges dans les cellules solaires DSC, Ce travail a pour objectifs :

- à comprendre le fonctionnement des cellules DSC ;
- à comprendre la nature du transport de charges dans les DSC ;
- à établir les équations de continuité et de transport des espèces mobiles présentes dans les DSC ;
- à simuler le modèle obtenu dans le mode stationnaire et le mode non stationnaire;
- à valider les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

Bibliographie

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Text*, pp. 6595-6663, 2010.
- [3] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/espace-decouverte/les-grands-debats/quel-avenir-pour-le-petrole/l-evolution-de-la-demande-energetique> dernier accès le 30/07/2013
- [4] BP Statistical Review of World Energy - Rapport - June 2012
- [5] <http://www.cenit-del-petroleo.com/> dernier accès le 10/09/2013
- [6] <http://petrole.blog.lemonde.fr/2010/11/18/tout-va-bien-le-peak-oil-est-atteint-dit-lagence-internationale-de-lenergie/> dernier accès le 30/07/2013
- [7] http://fr.wikipedia.org/wiki/Sources_d%27%C3%A9nergie dernier accès le 10/09/2013
- [8] EIA – World Energy Outlook 2012 – Renewable energy Outlook.
- [9] <http://www.solarplaza.com/article/1975-2013-all-solar-efficiency-records-in-one-char>
- [10] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4613.
- [11] V. M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2010**, 2, 3677.
- [12] R. Zhang, S. Kumar, S. Zou, L. L. Kerr, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 381.
- [13] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 17.
- [14] T. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud, F. J. Vermersch, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 194.
- [15] N. O. V. Plank, I. Howard, A. Rao, M. W. B. Wilson, C. Ducati, R. S. Mane, J. S. Bendall, R. R. M. Louca, N. C. Greenham, H. Miura, R. H. Friend, H. J. Snaith, M. E. Welland, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18515.
- [16] K. Prabakar, M. Son, W. Y. Kim, H. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 125, 12.
- [17] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2183.
- [18] Z. Liu, C. Liu, J. Ya, E. Lei, *Renew. Energ.* **2011**, 36, 1177.
- [19] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Text*, 6595–6663.

- [20] Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1819–26. doi:10.1021/ar900138m
- [21] Xiao Jiang, et al. Structural Modification of Organic Dyes for Efficient Coadsorbent-Free Dye-Sensitized Solar Cells *The Journal of Physical Chemistry C* 2010 114 (6), 2799-2805
- [22] Sanyin Qu, et al. New Diketopyrrolopyrrole (DPP) Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells *The Journal of Physical Chemistry C* 2010 114 (2), 1343-1349
- [23] Fonash, S. J. *Solar Cell Device Physics*. 2nd ed. Burlington, MA: Academic Press/Elsevier, 2010.
- [24] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2013). Solar cell efficiency tables (version 42), 827–837. doi:10.1002/pip
- [25] R. Harikisun and H. Desilvestro, *Sol. Energy* 85, 1179 (2011).
- [26] N. Kato, K. Higuchi, H. Tanaka, J. Nakajima, T. Sano, and T. Toyoda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 301 (2011).
- [27] H. Desilvestro, M. Bertoz, S. Tulloch, and G. E. Tulloch, “Packaging, Scale-up, and Commercialization of Dye Solar Cells,” in *Dye-Sensitized Solar Cells*, edited by K. Kalyanasundaram (CRC Press, Lausanne, 2010)..
- [28] Baxter, J. B. (2012). Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(2), 020801. doi:10.1116/1.3676433
- [29] http://www.pv-tech.org/news/g24i_ships_dye-sensitized_solar-cell_modules_to_mascotte_for_consumer_elect.
- [30] <http://actu.epfl.ch/news/des-facades-solaires-en-verres-graetzel-sur-le-cen/>
- [31] <http://www.idtechex.com/research/reports/dye-sensitized-solar-cells-dssc-dsc-2013-2023-technologies-markets-players-000345.asp>
- [32] <http://www.dyesol.com/posts/cat/media-coverage/post/dyesol-EPFL-hit-15-percent-efficiency-with-dye-sensitized-pv-cells/>
- [33] Murakami, T. N., & Grätzel, M. (2008). Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 572–580. doi:10.1016/j.ica.2007.09.025
- [34] V. Baglio, M. Girolamo, V. Antonucci, Influence of TiO₂ Film Thickness on the electrochemical Behaviour of Dye-Sensitized Solar Cells A. S. Arico, *J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 3375.
- [35] Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2006). An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(9), 1331–1344. doi:10.1016/j.solmat.2005.08.006

- [36] Chou, T. P., Zhang, Q., Russo, B., Fryxell, G. E., Cao, G., Science, M., ... Hall, R. (2007). Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, (Iv), 6296–6302.
- [37] Lee, S., Ahn, K., Zhu, K., Neale, N. R., & Frank, A. J. (2012). Effects of TiCl_4 Treatment of Nanoporous TiO_2 Films on Morphology , Light Harvesting , and Charge-Carrier Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (40), pp 21285–21290 DOI: 10.1021/jp3079887
- [38] Smits, J. J. T., Kroon, J. M., & Roosmalen, J. A. M. Van. (2006). Influence of a TiCl_4 Post-Treatment on Nanocrystalline TiO_2 Films in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (39), pp 19191–19197 DOI: 10.1021/jp061346k
- [39] Tangui Le Bahers Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2011).
- [40] Feldt, S.. *Alternative Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cells*. Dissertation (2013)

Chapitre 2

Etude du transport de charges dans les
cellules DSC

2.1 Introduction

Les exigences clés pour avoir de bonnes performances dans un dispositif photovoltaïque sont : une grande absorption de lumière, une séparation de charge efficace et un transport de charge efficace.

Dans les cellules solaires à colorant, l'absorption de la lumière est assurée par une grande intensité optique du film poreux sensibilisé. La séparation de charge efficace quant à elle est obtenue grâce à un taux d'injection très rapide des électrons de la molécule photosensible accroché au TiO_2 .

La compréhension du processus de transport de charge dans les DSC est par conséquent la clé pour améliorer les performances de ces dispositifs en considérant en même temps les interactions entre injection, transport, collection et recombinaison des charges.

Le transport de charges dans les DSC est particulièrement intéressant en raison de la longue durée de vie et des longueurs de diffusion élevées des porteurs de charge dans ces systèmes [2].

Sur d'autres dispositifs photovoltaïques, à base de substances organiques par exemple, les longueurs de diffusion pour les porteurs de charges séparées sont généralement de l'ordre des dizaines ou des centaines de nm, limitant sévèrement le rendement quantique de ces types de cellules. Dans la DSC, les longueurs de diffusion des porteurs de charges sont de l'ordre de microns, et cela malgré la proximité des porteurs de charge positifs et négatifs. L'amélioration est en partie due à la fonction du sensibilisateur, entraînant la distinction du phénomène de séparation de charges photo-générés (sensibilisateur) et le transport de charges (oxyde , électrolyte) réduisant le phénomène de recombinaison.

Ces caractéristiques donnent à la DSC sa remarquable grande valeur de l'efficacité de la conversion d'un photon en électron IPCE rapporté la première fois en 1988 [1], et a permis le développement de cellules à efficacité de 10%.

Les DSC ne sont pas adaptés à être interprété par les méthodes classiques de la physique des semi-conducteurs à cause de deux caractéristiques :

- La séparation à l'échelle mésoscopique des conducteurs des électrons et des trous qui rend la présence d'un champ électrique important dans le conducteur poreux presque impossible.
- La séparation entre l'absorption optique et le transport de charges dans la DSC à cause de l'utilisation du sensibilisateur.

Les efforts fournis pour comprendre l'action photovoltaïque dans les cellules DSC ont conduit à la réévaluation des principes de base et de proposer de nouvelles conceptions pour les dispositifs photovoltaïque.

Différents modèles ont été proposés pour le transport de charges dans les cellules DSC : le modèle diffusion, le modèle diffusion/dérive et le modèle multiépiageage [17].

Dans ce mémoire, par souci de simplification, on ne retiendra que le modèle diffusion.

2.2 Le transport de charges dans les DSC

Il existe deux éléments distincts pour le transport de charges dans les DSC : le transport des trous à travers l'électrolyte, et le transport des électrons à travers le semi-conducteur. Le transport des trous à travers la majeure partie de l'électrolyte (extérieur au film TiO_2) est très bien compris et est purement diffusif. Il survient comme résultat du potentiel chimique causé par la production de charges photo-générées dans l'interface électrolyte/colorant. A partir de l'étude de la spectroscopie de l'impédance électrochimique (EIS), il apparaît évident que le transport des ions I_3^- vers le contact arrière de la platine Pt est contrôlé par la diffusion de Nernst [11], par laquelle la concentration des ions est relativement constante à travers le volume de l'électrolyte à l'exception de l'interface électrolyte/Pt où la concentration diminue linéairement vers zéro sur une petite distance. Cette distance caractéristique est connue sous le nom de « épaisseur de diffusion de Nernst ».

En réalité, ceci est une autre simplification vu que le gradient de concentration est non linéaire. Toutefois, l'approximation est suffisante pour la plupart des cas et est généralement utilisé dans les études EIS du transport de charges dans les DSC depuis qu'il a été montré la performance du dispositif peut être limité par la diffusion des ions dans l'électrolyte [11], particulièrement à de petites concentrations de l'électrolyte.

Le transport dans le film poreux est quant à lui moins évident.

2.2.1 L'absorption de la lumière

Comme mentionné plutôt, dans les cellules DSC, l'absorption des photons incidents se fait en posant sur la surface interne de l'électrode poreuse avec le TiO₂ une couche spéciale de colorant. L'adsorption du photosensibilisateur à la surface du semi-conducteur se fait généralement via des groupes d'ancrage spéciaux attachés à la molécule de colorant. Dans le colorant N3, par exemple, ce sont les quatre groupes carboxyliques (COOH) à la fin des anneaux pyridyles : le COOH forme une liaison avec la surface treillis du TiO₂ en lui donnant un proton.

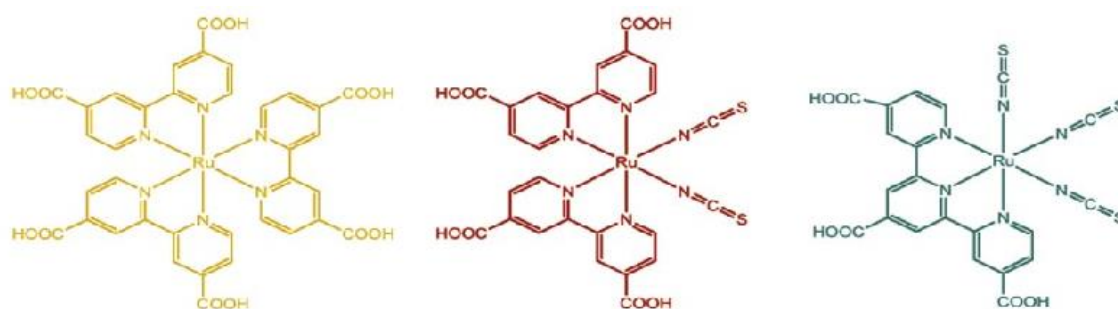


Figure 2.1. Différentes structures du complexe du Ruthénium comme pigments photosensibles

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

A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau HOMO au niveau LUMO du colorant qui est spatialement à proximité de la surface du TiO₂, (il existe un chevauchement du niveau LUMO colorant et la bande de conduction du TiO₂). Ceci explique que le processus de transfert d'électrons est très rapide à l'interface colorant-TiO₂.

2.2.2 La séparation de charges

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

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

Bien que la séparation de charge dans les jonctions pn se fasse grâce à un champ électrique naissant de la charge d'espace dans la zone de jonction, la situation dans une DSC est très différente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, typiquement de quelques dizaines de nanomètres, est trop petite pour la formation d'une couche de charge d'espace à l'intérieur de ces particules.

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

Même si la bande de pliage à l'intérieur des particules est inhibée, il existe toutefois un champ électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte en raison de la teinture absorbée. Les molécules de colorant ont généralement des groupes acides (COOH) qui jouent le rôle de système de fixation en libérant un proton H^+ à la surface de l'oxyde de titane laissant ainsi la molécule de colorant chargée négativement.

Le mécanisme majeur pour la séparation des charges est cependant relié directement au positionnement des niveaux d'énergies entre la molécule de

colorant et les autres nanoparticules. L'état excité S^* de la teinture (Le niveau LUMO) est supérieur à la limite de la bande de conduction du TiO_2 , et le niveau HOMO de cette même teinture est inférieur au potentiel chimique de la paire redox iodure/tri-iodure dans l'électrolyte. Ces deux-là présentent une force motrice énergétique pour la séparation des électrons et des trous.

2.2.3 Le transport des électrons dans l'oxyde semiconducteur

La cellule solaire conçue à partir du dioxyde de titane nanocristallin TiO_2 sous sa forme anatase est la cellule DSC la plus étudiée. Généralement les électrodes mésoporeuses sont fabriquées à l'aide du procédé sol-gel ; Un revêtement est déposé sur verre ITO en utilisant différents techniques incluant docteur blade, sérigraphie, ou enduction centrifuge.

Comment se fait le transport des électrons dans cette couche et quels sont les mécanismes survenant durant ce transport sont jusqu'à présent l'objet de débats.

Comme on l'a mentionné précédemment, la petite taille des particules nanocristallines ne supporte pas un champ électrique. C'est pourquoi, la migration des charges ne dérive pas et n'est donc pas assisté par un champ électrique, mais se fait par saut d'une particule à une autre voisine [20,21]. Ces études ont suggéré que le transport des électrons se fait généralement par diffusion et qu'il est fonction de la densité d'états et aussi de la densité des pièges de surface [22]. Pour les pièges plus profonds sont supposés être impliqués dans le transport des électrons dans l'oxyde nanoporeux par le mécanisme de piégeage-dépiégeage avec les états de la bande de conduction et les pièges de surface et semble être une voie supplémentaires pour le transfert des électrons à des espèces oxydés dans l'électrolyte [23]. En résumé, Le transport d'électrons dans la photoanode des cellules DSC n'a pas été encore révélé. Les effets de l'électrolyte, l'intensité de

l'éclairement et les pièges sont des sources qui affectent la mobilité et le coefficient de diffusion des électrons.

2.2.4 Le transport de charges dans l'électrolyte

Un électrolyte est une solution qui contient des ions dissociés et se comporte comme un milieu conducteur. Contrairement aux semi-conducteurs dopés dans lesquels le courant est dominé par un seul type de porteur de charge (électron ou trou), les deux types de porteurs de charges positifs et négatifs sont toujours présents dans des concentrations égales dans un électrolyte.

La mobilité des ions dans un électrolyte dépend du type et de la concentration des ions présents, ainsi que les propriétés de l'électrolyte. Elle suit la loi de Stokes :

$$\mu = \frac{|n|q}{6\eta r} \quad (Eq. 2.1)$$

où q est la charge élémentaire, n charge ionique, η est la viscosité et r est le rayon hydrodynamique.

La conductivité d'un électrolyte contenant i espèces est donné par :

$$\sigma = F \sum_i |n_i| \mu_i c_i \quad (Eq. 2.2)$$

où F est la constante de Faraday, c_i représente la concentration des ions.

La conductivité d'un électrolyte décrit le transport des ions à l'intérieur d'un champ électrique dans la solution. En l'absence du champ électrique, les ions se déplacent par diffusion.

Le coefficient de diffusion D peut être relié à la mobilité μ via l'équation d'Einstein dans laquelle K_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue :

$$D = \frac{\mu T K_B}{q} \quad (Eq. 2.3)$$

Dans un électrolyte redox, dans lequel le couple redox I^-/I_3^- est le plus utilisé dans les DSC, le courant électrique est transporté via la forme réduite, Red et la forme oxydée, Ox des molécules.

Le potentiel d'un couple redox, E_{redox} peut être mesuré par rapport à une électrode référence et calculé en utilisant la relation de Nernst :

$$E_{redox} = E^0 + \frac{K_B \cdot T}{n} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (Eq. 2.4)$$

où E^0 est le potentiel référence, n le nombre d'électron transférés dans la réaction redox, c_{ox} et c_{red} sont les concentrations des formes oxydées et réduites respectivement.

2.2.5 La jonction semiconducteur/électrolyte

Lorsqu'un semiconducteur est mis en contact avec un électrolyte, les électrons vont circuler à travers la jonction jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Si le niveau de Fermi E_F du semiconducteur est plus grand que E_{redox} , les électrons vont circuler du semiconducteur vers l'électrolyte jusqu'à $E_F = E_{redox}$ en formant une zone déplétion. D'une façon analogue, E_{redox} est plus grand que E_F les électrons vont circuler de l'électrolyte vers le semiconducteur formant une zone d'accumulation. Ces deux zones affectent la structure des bandes de conduction et de valence dans des directions opposées. Ce phénomène est appelé la flexion de bande. Un champ électrique s'établit à travers la jonction.

L'existence d'une bande de flexion, et par conséquent l'influence du champ électrique sur le transport des électrons dans les cellules solaires DSC, a été remis en question en raison de la petite taille des particules du semiconducteur. L'épaisseur de la zone déplétion est typiquement de l'ordre

quelques centaines de nm. Il a été cité que cette zone ne peut s'établir dans les nanoparticules constituant le film mésoporeux, puisque une particule a typiquement un rayon de seulement de 10 à 50 nm. C'est pourquoi il a été suggéré le transport de charge est de nature diffusive.

2.3. Le modèle de transport diffusif à recombinaison limitée

Le modèle de transport de charges le plus utilisé pour décrire le fonctionnement des cellules DSC est le modèle de diffusion. Ce modèle a été introduit par Sodergren et al. [14] et depuis il a été largement adopté la plupart des auteurs. Dans ce modèle, la couche de TiO₂, la monocouche du colorant et l'électrolyte sont traités comme un milieu pseudo-homogène à l'échelle nanométrique. Il est considéré comme structurellement, électriquement et optiquement homogène. L'absorption de la lumière par les molécules du colorant est caractérisé par coefficient d'absorption effectif. Le transport d'électron est caractérisé par un coefficient de diffusion. La recombinaison est caractérisée par une durée de vie ou un taux de recombinaison constant.

Comme mentionné précédemment, la petite taille des particules, la faible densité de dopage et la constante diélectrique élevée du TiO₂, ainsi que la forte concentration des espèces ioniques mobiles dans l'électrolyte, permet de négliger le champ électrique macroscopique dans le TiO₂. Cette hypothèse permet de décrire le transport des électrons en termes de diffusion seulement par opposition au modèle diffusion/dérive retenu pour les jonctions pn classiques.

Dans ce modèle, il est supposé que le transfert des électrons de la couche TiO₂ vers les espèces dans l'électrolyte (I³⁻, I₂) est du premier ordre. En raison de la grande concentration des ions tri-iodure, il est assumé aussi que la concentration du tri-iodure reste relativement constante à travers la cellule dans les conditions de fonctionnement. Ces hypothèses, justifient

l'utilisation d'une valeur unique de la durée de vie des électrons ou un taux de recombinaison constant [17].

2.4. Techniques de caractérisation

Il existe différentes techniques de caractérisation pour l'analyse de cellules solaires.

Ces techniques permettent de:

- évaluer la performance de la cellule,
- identifier les obstacles liés à la stabilité et la reproductibilité,
- optimiser de nouveaux composants et de nouvelles conceptions.

Ces techniques comprennent les mesures DC à l'état stationnaire, la réponse en fréquence et les mesures transitoires.

2.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique(EIS)

Les mesures à l'état stationnaire nous donnent une idée générale sur la génération et la collecte des porteurs de charges mais pas sur leurs dynamiques. [24].

Les techniques de réponse en fréquence nous donnent des informations sur la dynamiques des processus internes de la cellule solaire.

Cette méthode de caractérisation pour les DSC a été principalement développée par J.Bisquert [25,26,27].

La spectroscopie d'impédance parmi les techniques de réponse en fréquence, est très utilisée dans le domaine des DSSC car elle permet de décomposer les différentes étapes de fonctionnement de la cellule. L'impédance, Z , d'un système est obtenue en imposant une tension sinusoïdale, de pulsation ω , et en mesurant le courant circulant dans le système par la relation :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Le spectre d'impédance est déterminé en mesurant Z pour différentes valeurs de ω . On peut ensuite tracer cette dépendance de Z en ω soit sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie imaginaire de Z en fonction de la partie réelle de Z) soit sous la forme de diagrammes de Bode (module de Z en fonction de la fréquence et argument de Z en fonction de la fréquence).

Différents circuits équivalents peuvent conduire à la même réponse de l'impédance dépendant de la fréquence.

2.4.2. Mesures de la décroissance de la tension de circuit-ouvert

C'est une méthode qui est très largement utilisée pour déterminer la durée de vie des porteurs de charges excédentaires dans une cellule solaire à colorant.[28-30] Elle est très simple, non-destructive et permet d'observer et d'analyser la décroissance de la tension de circuit-ouvert aux bornes d'une cellule solaire initialement excitée par un flux lumineux. Le potentiostat enregistre la diminution de potentiel (V_{co}) au cours du temps après interruption de l'éclairage. Cette technique ne tient cependant pas compte des recombinaisons vers le colorant oxydé puisque l'analyse est effectuée dans le noir. La décroissance de tension reflète la diminution de la concentration en électrons à la surface de FTO, qui est la principale voie de recombinaison des charges. Lors de ces mesures on observe le déclin de potentiel en fonction du temps et enfin le temps τ est déduit de la dérivée de la courbe de décroissance V_{co} en utilisant l'équation :

$$\tau = -\frac{K_B \cdot T}{q} \cdot \left(\frac{dV_{co}}{dt} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

ou k_B est la constante de Boltzman, q la charge électrique élémentaire et T la température.

Bibliographie

- [1] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski et al., Very efficient visible-light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface-area polycrystalline titanium-dioxide films, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110(4), 1216–1220.
- [2] M. Grätzel. Photoelectrochemical Cells. *Nature* 414, 338 (2001).
- [3] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles and I. Riess. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* 104, 2053 (2000).
- [4] B. A. Gregg. Comment on “Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell” and Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells - Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices”. *J. Phys. Chem. B* (2003).
- [5] J. Bisquert. Comment on “Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell” and “Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells - Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices”. *J. Phys. Chem. B* (2003).
- [6] J. Augustynski. Comment on “Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell” and “Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells - Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices”. *J. Phys. Chem. B* (2003).
- [7] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner and U. Rau. Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells - Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices. *J. Phys. Chem. B* 107, 3556 (2003).
- [8] K. Schwarzburg and F. Willig. Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* 107, 3552 (2003).
- [9] K. Schwarzburg and F. Willig. Origin of Photovoltage and Photocurrent in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* 103(28), 5743 (1999).
- [10] L. M. Peter, N. W. Duffy, R. L. Wang and K. G. U. Wijayantha. Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 524-525, 127 (2002).
- [11] K. Schwarzburg and F. Willig. Reply to Comments on “Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell”. *J. Phys. Chem. B* (2003).
- [12] U. Rau, G. Kron and J. H. Werner. Reply to Comments on “Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells - Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices”. On the Photovoltaic Action in pn-Junction and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* (2003).
- [13] F. Pichot and B. A. Gregg. The Photovoltage Determining Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* 104, 6 (2000).
- [14] Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 3136.
- [15] Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B* 1994, 98, 5552.
- [16] Hagfeldt, A.; Bjoerksten, U.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1992, 27, 293.

- [17] Jennings, J. R., & Wang, Q. (2010). Charge Transport and Interfacial Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanoporous Semiconductor Electrode Systems. *Key Engineering Materials*, 451, 97–121. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.451.97
- [18] Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*. (Rdiger Memming, Ed.). Weinheim, Germany: Wiley-(2000) VCH Verlag GmbH. doi:10.1002/9783527613069
- [19] Simon M. Sze, Kwok K. Ng *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition - ISBN: 978-0-471-14323-9 832 pages - 2006
- [20] Ferber, J.; Luther, J., Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1998, 54, (1–4), 265-275.
- [21] Nelson, J.; Eppler, A. M.; Ballard, I. M., Photoconductivity and charge trapping in porous nanocrystalline titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 148, (1–3), 25-31.
- [22] Bisquert, J., Chemical Diffusion Coefficient of Electrons in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, (7), 2323-2332.
- [23] Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., & Mora-Seró, I. (2004). Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41), 13550–9. doi:10.1021/ja047311k
- [24] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. 2nd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J., 2005; p xvii, 595 p.
- [25] http://www.elp.uji.es/juan_home/research/impedance.htm
- [26] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, 2010.
- [27] Bisquert, J. (2002). Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(2), 325–333. doi:10.1021/jp011941g
- [28] Bisquert, J., & Fabregat-santiago, F. (2009). Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements 17278–17290.

Chapitre 3

Modélisation mathématique des cellules DSC

3.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, des études intenses ont été menées dans le but d'utiliser l'énergie solaire en tant que source alternative d'énergie. Dans ce contexte de nombreux efforts sont actuellement dirigés vers l'optimisation des cellules DSC au rendement le plus élevé possible par réglage des différents composants de ces cellules.

Les modèles mathématiques peuvent raccourcir la route vers l'arrivée à la conception optimale et de plus grande efficacité pour les DSC. Les modèles mathématiques permettent aussi de prédire les performances des cellules, la courbe IV et de l'efficacité des cellules, permettent une meilleure compréhension de la physique derrière les processus de la photo-conversion, et l'utiliser dans la conception pour le fonctionnement optimal des cellules DSC.

Le but de la modélisation des cellules solaires DSC est donc :

- de développer un lien entre les propriétés matérielles et les caractéristiques électriques des cellules ;
- de comprendre les processus physiques lors du fonctionnement de ces cellules ;
- d'identifier et de quantifier les mécanismes de pertes ;
- de développer de nouvelles expériences pour l'extraction de paramètres ;
- d'optimiser la cellule ;

3.2. Contexte bibliographique

Durant ces dernières décennies, plusieurs articles traitant de la modélisation mathématique du transport de charges et des phénomènes physiques associés survenant dans les DSC ont été publiés. Ils ont certainement apporté plus d'explication sur le mode opératoire de la cellule DSC. Papageorgiou [1] a présenté en 1996 une analyse compréhensive du processus de migration et de diffusion dans le fonctionnement à l'état d'équilibre de la cellule sans considérer le phénomène de transport dans le réseau TiO_2 ni la réaction entre les électrons et les ions du tri-iodure survenant dans la cathode. En outre Papageorgiou et al. [1] a discuté de la stabilité de l'électrolyte et a présenté un exposé sur la diffusion des ions dans l'électrolyte. Papageorgiou et al. [2] a développé un modèle sur le transfert de masse de la DSC qui décrit la réaction redox dans la cathode en utilisant la relation de Butler-Volmer. Ferber et al. [3] a établi un modèle complet de la DSC prenant en considération la possibilité de recombinaison des électrons injectés avec les ions tri-iodure dans l'électrolyte. Dans ce modèle, la couche électrolyte seule a été omise lors de la simulation. Tanaka(2001) a généralisé le modèle de Ferber et al. 1998 pour les DSC à l'état solide. Oda et al. (2006) lui aussi a généralisé le modèle de Ferber pour inclure la couche électrolyte seule en plus de la couche TiO_2 nano-poreux. Korfiatis et al. [4] a simulé numériquement la DSC et analysé l'effet de la porosité et l'épaisseur de la cellule sur les performances globales de la cellule DSC. Penny et al. [5] a présenté un modèle mathématique détaillé des interfaces semi-conducteur/colorant/Electrolyte en tenant compte des réactions d'injection et de recombinaison à chaque interface. D'autres publications récentes comme Wenger et al. [6] ; Topic et al. [7] ; Gagliardi et al. [8] ; Barnes et al. [9] ; Zhang et al. [10] ; Jennings et al. [11] ; Andrade et al. [12] ont tous

abordé la modélisation optique et électrique de la cellule DSC afin de caractériser ses performances.

Andrade et al. [12] ont présenté un modèle phénoménologique unidimensionnel non stationnaire d'une cellule DSC. Dans ce modèle, la recombinaison des électrons est basée sur une cinétique de premier ordre. Ils ont également souligné les avantages d'un modèle non stationnaire pour obtenir les paramètres cinétiques pertinents avec une plus grande précision.

En utilisant les valeurs de paramètres par Wang et al.[20], Ils ont montré que les résultats de leur simulation sont en accord avec les mesures relatives à la spectroscopie de l'impédance électrochimique (EIS). Dans cette étude, ils ont montré que les données EIS peut être trouvée en appliquant le model non stationnaire.

Enfin, il est important de mentionner que la plupart des études sur la modélisation de DSC sont basés sur le modèle en régime stationnaire seulement. Quelques études ont été réalisées pour l'état non stationnaire. Barnes et al.[9] Ont présenté un modèle pour étudier l'état stationnaire et le comportement non stationnaire de la cellule DSC. Dans ce modèle, la densité d'électrons est distinguée en deux termes : la densité d'électrons dans les états de pièges et celle des états de la bande de conduction.

3.3. Modélisation phénoménologique de la cellule DSC

Compte tenu des hypothèses énoncées dans le chapitre 2, le modèle phénoménologique proposé pour la DSC (fig. 3.1.) comprend les équations de continuité et de transport à une dimension pour les espèces mobiles dans les conditions iso-thermiques et non stationnaires suivantes :

$$-\frac{\partial j_i}{\partial x} + G_i(x) - R_i(x) = \frac{\partial n_i}{\partial t}, \quad i = e^-, I_3^- \text{ et } I^- \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Le premier terme de la partie gauche de l'équation représente le flux des charges, le second et le troisième sont le taux de génération et le taux de recombinaison des espèces i , respectivement. Tandis que le terme se trouvant sur la partie de droite de l'équation, représente l'évolution de la concentration des charges i .

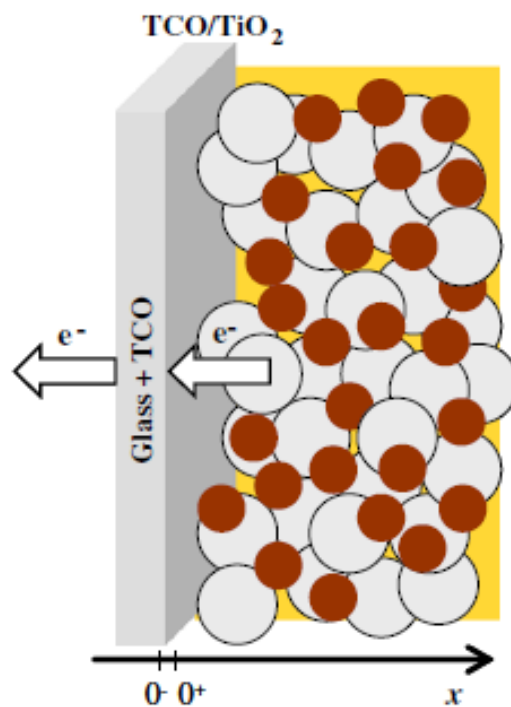


Fig. 3.1. Interface TCO/TiO₂ ($x=0$), montrant le transport des électrons vers le TCO et par conséquent au circuit extérieur. $x=0^+$ indique la surface proche du semi-conducteur, $x=0^-$ indique la surface extérieure à la couche TCO [12]

Dans ce chapitre, deux scénarios pour le modèle mathématique sont considérés. Le premier scénario stipule que le taux de recombinaison des électrons avec les ions tri-iodure suit la cinétique du premier ordre [12]. D'autres auteurs [3],[13], prônent la non idéalité des cellules DSC. Ils suggèrent entre-autres que cette recombinaison ne s'opère pas à partir de la bande de conduction mais dans les états au-dessous de celle-ci. Dans ce cas, la longueur de diffusion des électrons ne peut pas être définie

comme : $L_n = \sqrt{D_{e^-} \cdot \tau_{e^-}}$. Donnant lieu à une recombinaison d'ordre non linéaire et par conséquent τ_{e^-} dépendant du voltage.

L'argument donné par ceux qui soutienne la recombinaison du premier ordre est que la divergence entre la recombinaison linéaire et la recombinaison non linéaire devrait être plus aigu pour des longueurs de diffusion élevés. Dans ce travail, le modèle proposé par [12] où la recombinaison du premier ordre est considérée, sera nommé **scénario 1**. Celui proposé par [3] où la recombinaison est non linéaire sera nommé **scénario 2** .

3.3.1. Modélisation l'électrode

Comme énoncé précédemment, un transport diffusif des électrons à travers la couche TiO_2 vers le substrat conducteur est considéré.

Le flux des électrons, J_{e^-} , à n'importe quelle position x est relié au gradient de concentration des électrons à travers la couche TiO_2 au moyen du coefficient de diffusion D_{e^-} selon la loi de Fick est donné par l'équation suivante [14] :

$$J_{e^-} = -D_{e^-} \cdot \frac{\partial n_{e^-}}{\partial x} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

On suppose idéalement, que l'absorption de chaque photon par une molécule du colorant entraine l'injection d'un électron dans la bande de conduction du TiO_2 et par conséquent l'oxydation du I^- en I_3^- .

Le terme de génération d'électron dans l'équation (Eq.3.1) est donné par la loi de Beer-Lambert, reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse [9], [12]:

$$G_{e^-} = \eta_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$\alpha(\lambda)$, est le coefficient d'absorption du colorant dépendant de la longueur d'onde. I_0 est le flux des photons incidents et enfin η_{inj} est le rendement d'injection des électrons.

3.3.1.1. Scénario 1

La recombinaison des électrons avec les ions du tri-iodure suit la cinétique du premier ordre [12] suivant l'approche de Boltzman :

$$K_{e^-} = \frac{1}{\tau_{e^-}} \quad (Eq. 3.4)$$

$$R_{e^- \text{ scénario1}} = \frac{n_{e^-}(x, t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (Eq. 3.5)$$

La densité des électrons à l'équilibre en obscurité n_{eq} , est donnée par :

$$n_{eq} = N_{CB} \exp \left[-\frac{(E_{CB} - E_{Redox})}{K_B T} \right] \quad (Eq. 3.6)$$

L'équation (Eq.3.1) deviendra alors :

$$\frac{\partial n_{e^-}(x, t)}{\partial t} = D_{e^-} \frac{\partial^2 n_{e^-}(x, t)}{\partial x^2} + \eta_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - \frac{n_{e^-}(x, t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (Eq. 3.7)$$

3.3.1.2. Scénario 2.

Dans ce cas, le taux de recombinaison ne dépend pas que de la déviation de la concentration des électrons n_{e^-} par rapport de sa valeur d'équilibre n_{eq} mais aussi de la concentration des espèces redox [3]:

$$R_{e^- \text{ scénario2}} = K_{e^-} \left(n_{e^-}(x, t) \sqrt{\frac{n_{I_3^-}(x, t)}{n_{I^-}(x, t)}} - n_{eq} \cdot n_{I^-}(x, t) \sqrt{\frac{n_{I_3^-}^{init}}{[n_{I^-}^{init}]^3}} \right) \quad (Eq. 3.8)$$

Dans ce cas l'équation (eq.3.1) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{e^-}(x, t)}{\partial t} = D_{e^-} \frac{\partial^2 n_{e^-}(x, t)}{\partial x^2} + \eta_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \\ - K_{e^-} \left(n_{e^-}(x, t) \sqrt{\frac{n_{I_3^-}(x, t)}{n_{I^-}(x, t)}} - n_{eq} \cdot n_{I^-}(x, t) \sqrt{\frac{n_{I_3^-}^{init}}{[n_{I^-}^{init}]^3}} \right) \end{aligned} \quad (Eq. 3.9)$$

3.3.1.3. Conditions initiales

Pour $t = 0$, on considère que la cellule se trouve dans les conditions de l'obscurité (à l'état d'équilibre) :

$$t = 0 \quad n_{e^-}(x, 0) = n_{eq} \quad (Eq. 3.10)$$

3.3.1.4. Conditions aux limites

Si une différence de potentiel extérieure est appliquée à la cellule, une concentration d'électrons est établie au niveau du contact entre le semi-conducteur nano-poreux (TiO₂) et le substrat conducteur (TCO). En plus, si une chute de tension et une courbure de la bande sont négligés à cette interface [3][12], une simple résistance ohmique est considéré pour définir la résistance du transfert d'électron au niveau de l'interface TCO/TiO₂.

Un équilibre de charges à cette interface détermine que la densité de courant à $x = 0^-$, $J_{e^-}^{0^-}$, est égal à la densité de courant à $x = 0^+$, $J_{e^-}^{0^+}$, :

$$J_{e^-}^{0^-} = J_{e^-}^{0^+} \quad (Eq. 3.11)$$

où

$$J_{e^-}^{0^-} = J_{cell} \quad (Eq. 3.12)$$

et

$$J_{e^-}^{0^+} = -qD_{e^-} \left. \frac{\partial n_{e^-}}{\partial x} \right|_{x=0^+} \quad (Eq. 3.13)$$

La densité de courant circulant à travers $x = 0^+$ résulte des électrons diffusifs qui ont traversé le semi-conducteur – Eq. 3.11. qui dans les

conditions stationnaires correspond à la densité de courant J_{cell} , générée par la cellule en mode de fonctionnement.

à $x = L$, il n'y a pas d'électrons qui circulent de l'électrolyte vers la contre-électrode. En fait, la présence de l'électrolyte dont l'épaisseur est suffisante permet d'assurer l'isolement du TiO₂ par rapport à la contre-électrode. Les électrons sont ainsi réfléchis et diffusent dans le sens inverse vers les couches internes du film TiO₂ [3] La condition aux limites correspondante peut s'écrire comme suit :

$$x = L \quad \frac{\partial n_{e^-}(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (Eq. 3.14)$$

3.3.2. Modélisation de l'électrolyte

L'oxydation des ions iodure, ainsi que la réduction des ions tri-iodure, se produisent dans l'électrolyte présent dans l'espace interstitiel entre les nanoparticules du TiO₂. En tenant compte de la stœchiométrie des réactions (Eq.1.5.) et (Eq.1.6.), les termes génération et recombinaison des éléments iodure et tri-iodure doivent être affecté par leurs coefficients correspondants, $\frac{1}{2}$ et $-\frac{3}{2}$, respectivement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{I_3^-}(x, t)}{\partial t} = D_{I_3^-} \frac{\partial^2 n_{I_3^-}(x, t)}{\partial x^2} \\ + \frac{1}{2\varepsilon_p} \left[\eta_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - R_{e^- \text{scénario } i} - \frac{\partial n_{e^-}(x, t)}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (Eq. 3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{I^-}(x, t)}{\partial t} = D_{I^-} \frac{\partial^2 n_{I^-}(x, t)}{\partial x^2} \\ - \frac{3}{2\varepsilon_p} \left[\eta_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - R_{e^- \text{scénario } i} - \frac{\partial n_{e^-}(x, t)}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (Eq. 3.16)$$

A noter que le terme $\text{scénario } i$ dans $R_{e^- \text{scénario } i}$ désigne le scénario 1 (eq.3.5) et scénario 2 (eq.3.8).

A l'état non stationnaire, les électrons accumulés ne participent pas dans les réactions Redox et par conséquent, doivent être écarté du terme de génération des ions [12] :

$$\underbrace{\eta_{inj}\alpha(\lambda)I_0e^{-\alpha(\lambda)x}}_{\text{Génération}} - \underbrace{\frac{\partial n_{e^-}(x,t)}{\partial t}}_{\text{Accumulation des électrons}}$$

3.3.2.1. Conditions initiales

A l'instant $t = 0$, les concentrations initiales des éléments de l'électrolyte sont supposées :

$$t = 0 \quad n_{I_3^-}(x, 0) = n_{I_3^-}^{init} \quad ; \quad n_{I^-}(x, 0) = n_{I^-}^{init} \quad (Eq. 3.17)$$

3.3.2.2. Conditions aux limites

Au niveau de l'interface TCO/TiO₂, seuls les électrons photo-injectés peuvent circuler. Le flux des ions I_3^- et I^- est nul :

$$x = 0 \quad \frac{\partial n_{I_3^-}(0, t)}{\partial x} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial n_{I^-}(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (Eq. 3.18)$$

La quantité totale des éléments redox contenus dans les nano-pores TiO₂ reste constante durant le fonctionnement de la DSC [1] [12]

$$x = L \quad \int_0^L n_{I_3^-}(x)dx = n_{I_3^-}^{init}L \quad ; \quad \int_0^L n_{I^-}(x)dx = n_{I^-}^{init}L \quad ; \quad (Eq. 3.19)$$

3.3.3. L'interface Electrolyte-TCO platinisée

Pour les trois porteurs de charges, e^- , I_3^- et I^- , les conditions initiales et les conditions aux limites correspondantes (Eq.3.8), (Eq.3.9), (Eq.3.15), (Eq.3.16), (Eq.3.17) sont nécessaires pour résoudre les trois équations différentielles non linéaires (Eq.3.7), (Eq.3.13), (Eq.3.14). Toutefois, des

informations supplémentaires sont nécessaires à $x = 0$. En fait la densité de courant J_{cell} dans l'équation (Eq.3.10) doit être connue.

En supposant qu'il n'existe pas de résistances dans le circuit extérieur, J_{cell} est égal à la densité de courant renvoyée vers la cellule via la contre-électrode. A cet endroit, les électrons prennent part la réaction d'oxydo-réduction iodure/tri-iodure catalysée par la couche de Platine déposée sur le substrat conducteur. Par conséquent, l'interface électrolyte/TCO platinisée peut être considérée comme une cellule électrochimique [3]. L'approche de Butler-Volmer est dans ce cas, considérée pour décrire la cinétique électrochimique [15]:

$$J_{cell,I} = J_0 \left[\frac{n_{I_3^-}(L)}{n_{I_3^-}^{oc}(L)} e^{\frac{\beta q \eta_{pt}}{K_B T}} - \frac{n_{I^-}(L)}{n_{I^-}^{oc}(L)} e^{\frac{-(1-\beta) q \eta_{pt}}{K_B T}} \right] \quad (Eq. 3.20)$$

Où $n_{I_3^-}(L)$, $n_{I^-}(L)$ sont les profils de concentration des ions tri-iodure et des ions iodure, à $x = L$ respectivement.

$n_{I_3^-}^{oc}(L)$, $n_{I^-}^{oc}(L)$ sont les profils de concentration des ions tri-iodure et des ions iodure, à $x = L$ dans les conditions du circuit ouvert respectivement.

J_0 est la densité de courant d'échange à la contre électrode platinisée, β est un coefficient de symétrie, K_B est la constante de Boltzmann, q la charge de l'électron et T est la température absolue.

Pour le **scénario 2**, on retiendra la formulation de [3] pour la densité de courant au niveau de l'électrode platinisée :

$$J_{cell,II} = J_0 \left[\sqrt{\frac{n_{I_3^-}(L) \cdot n_{I^-}^{oc}(L)}{n_{I_3^-}^{oc}(L) \cdot n_{I^-}(L)}} e^{\frac{(1-\beta) q \eta_{pt}}{K_B T}} - \frac{n_{I^-}(L)}{n_{I^-}^{oc}(L)} e^{\frac{-\beta q \eta_{pt}}{K_B T}} \right] \quad (Eq. 3.21)$$

Les équations (Eq.3.20) et (Eq.3.21) stipulent que le courant générée par la réaction électrochimique augmente de façon exponentielle avec la surtension d'activation η_{pt} .

Si la valeur de la densité de courant J_{cell} est nulle (ce qui correspond aux conditions du circuit ouvert), (Eq.3.20) se réduit à l'équation de Nernst.

Jusqu'à maintenant, η_{pt} reste la seule valeur inconnue. Pour déterminer cette surtension, il est important de comprendre le comportement de la cellule à l'état d'équilibre (à l'obscurité).

Dans les conditions d'obscurité, le niveau de Fermi des électrons est égal à l'énergie Redox de l'électrolyte : $E_F^{eq} = E_{Redox}$. La variation d'une tension externe, ΔV_{int} , va entraîner le déplacement du niveau de Fermi dans le TiO₂ vers la bande de conduction. Cette différence de potentiel va atteindre sa valeur maximale dans les conditions du circuit ouvert, où il n'y aura pas une surtension au niveau de l'électrode platinisée : $\Delta V_{int} = V_{OC}$.

La tension interne de la DSC est définie comme étant la différence des potentiels électrochimiques entre les limites $x = 0$ et $x = L$. En tenant en compte des hypothèses retenues pour ce présent modèle concernant l'interface TCO/TiO₂, le potentiel électrochimique est supposé continu et est égal au niveau de Fermi à $x = 0$. De l'autre côté à $x = L$, le potentiel électrochimique est égal à l'énergie redox de l'électrolyte. La valeur de la tension interne de la DSC peut être calculée comme suit [3] [12]:

$$\Delta V_{int} = \frac{[E_F(x=0) - E_{Redox}(x=L)]}{q} \quad (Eq. 3.22)$$

Suivant la théorie des semi-conducteurs, l'énergie du niveau de Fermi est égale à [16] :

$$E_F(x = 0) = E_{CB} + K_B T \ln \frac{n_e(x = 0)}{N_{CB}} \quad (Eq. 3.23)$$

De l'autre côté en observant la figure *fig 3.2*, on peut calculer l'énergie redox de l'électrolyte suivant la relation suivante :

$$E_{Redox}(x = L) = E_{Redox}^{OC} + q \eta_{pt} \quad (Eq. 3.24)$$

Et suivant la relation de Nernst [17] [18] pour le couple redox I^-/I_3^- :

$$E_{Redox}^{OC} = E_{Redox}^0 - \frac{K_B T}{2} \ln \frac{n_{I_3^-}^{OC}(L)}{[n_{I^-}^{OC}(L)]^3} \quad (Eq. 3.25)$$

En substituant et en réarrangeant les équations de (Eq.3.22) à (Eq.3.25), on obtient finalement la valeur de la surtension d'activation η_{pt} :

$$\eta_{pt} = \frac{1}{q} (E_{CB} - E_{Redox}^0) + \frac{K_B T}{2} \ln \frac{n_{I_3^{OC}}(L)}{[n_{I_3^{OC}}(L)]^3} + K_B T \ln \frac{n_{e^-}(x=0)}{N_{CB}} - \Delta V_{int} \quad (Eq. 3.26)$$

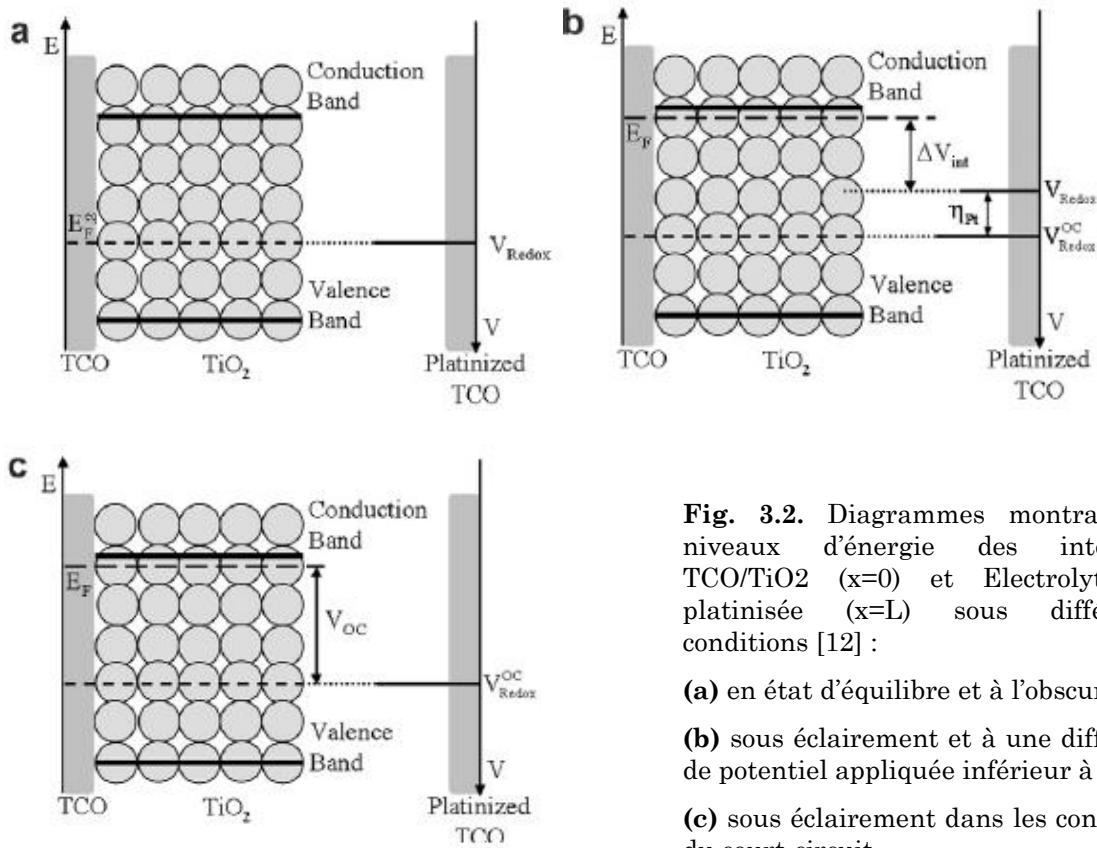


Fig. 3.2. Diagrammes montrant les niveaux d'énergie des interfaces TCO/TiO₂ ($x=0$) et Electrolyte/TCO platinisée ($x=L$) sous différentes conditions [12] :

- (a) en état d'équilibre et à l'obscurité,
- (b) sous éclaircissement et à une différence de potentiel appliquée inférieure à V_{OC} ,
- (c) sous éclaircissement dans les conditions du court-circuit.

La tension externe est mesurée aux bornes extérieures de la cellule DSC. Cette tension est influencée par les résistances série des couches TCO, R_{TCO} . La figure 3.3 montre le circuit équivalent de la cellule tenant en compte les résistances shunt R_P et les résistances séries R_{TCO} . [3]

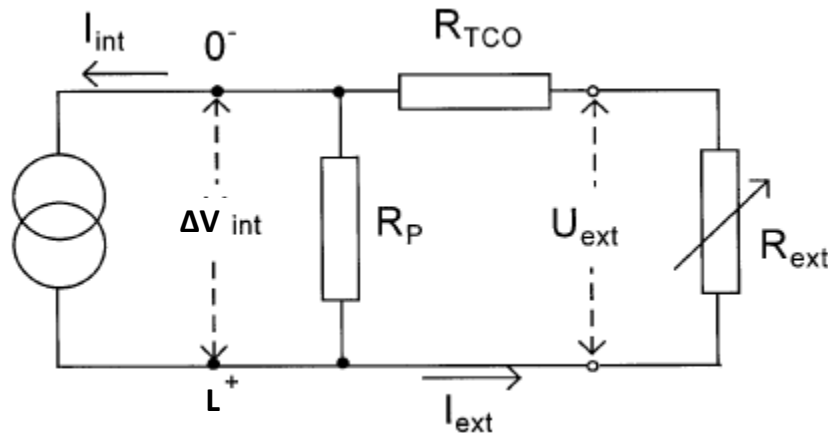


Fig. 3.3. Circuit électrique équivalent du modèle utilisé pour la DSC [3]

En appliquant la loi de Kirchhoff, le courant externe est obtenu par :

$$I_{ext} = \left(\frac{R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) J_{cell} A \quad (Eq. 3.27)$$

Et par conséquent selon la loi d'Ohm :

$$V_{ext} = R_{ext} \cdot I_{ext} = R_{ext} \left(\frac{R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) J_{cell} A \quad (Eq. 3.28)$$

Suivant le circuit de la figure 3.3, on peut déterminer la tension interne de la cellule par :

$$\Delta V_{int} = R_{ext} \cdot I_{ext} + R_{TCO} \cdot I_{ext} = \left(\frac{(R_{ext} + R_{TCO}) \cdot R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) J_{cell} A \quad (Eq. 3.29)$$

En substituant l'équation (Eq.3.26) dans l'équation (Eq.3.20), la résistance externe, R_{ext} , influe sur la densité de courant J_{cell} du circuit extérieur.

3.3.4. Adimensionalisation des équations

Afin de faciliter la mise à l'échelle des résultats obtenus à des conditions réelles, ou encore éviter les erreurs d'arrondi lors de manipulation des nombres très larges ou réduits, ou encore évaluer l'importance relative des termes dans les équations du modèle, toutes les variables dans les équations des deux modèles sont transformés en des variables sans dimensions en fonction des paramètres de l'électron et l'épaisseur de la cellule.

Ainsi en posant :

$$n_i^* = \frac{n_i}{n_{ref}} \quad ; \quad x^* = \frac{x}{L} \quad ; \quad D_i^* = \frac{D_i}{D_{ref}} \quad (i = e^-, I_3^- \text{ et } I^-)$$

$$\theta = \frac{D_{ref}}{L^2} t \quad ; \quad J_{cell}^* = \frac{J_{cell}}{J_0} \quad ; \quad \psi = \frac{L^2 \eta_{inj} \alpha I_0}{D_{ref} n_{ref}} \quad ; \quad \gamma = \alpha L \quad \text{et} \quad \Phi = L \sqrt{\frac{k_{e^-}}{D_{ref}}}$$

3.3.4.1. Equations pour le Scénario 1

Les équations (Eq.3.7), (Eq.3.15) et (Eq.3.16) deviendront comme suit [12] :

$$\frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial \theta} = D_{e^-}^* \frac{\partial^2 n_{e^-}^*}{\partial x^{*2}} + [\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2(n_{e^-}^* - n_{eq}^*)] \quad (Eq. 3.30)$$

$$\frac{\partial n_{I_3^-}^*}{\partial \theta} = D_{I_3^-}^* \frac{\partial^2 n_{I_3^-}^*}{\partial x^{*2}} + \frac{1}{2\varepsilon_p} \left[\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2(n_{e^-}^* - n_{eq}^*) - \frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial \theta} \right] \quad (Eq. 3.31)$$

$$\frac{\partial n_{I^-}^*}{\partial \theta} = D_{I^-}^* \frac{\partial^2 n_{I^-}^*}{\partial x^{*2}} - \frac{3}{2\varepsilon_p} \left[\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2(n_{e^-}^* - n_{eq}^*) - \frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial \theta} \right] \quad (Eq. 3.32)$$

Les équations relatives aux conditions initiales (Eq.3.10) et (Eq.3.17) deviendront :

$$\theta = 0 \quad n_{e^-}^*(x^*, 0) = n_{eq}^* \quad (Eq. 3.33)$$

$$\theta = 0 \quad n_{I_3^-}^*(x^*, 0) = n_{I_3^-}^{*init} \quad n_{I^-}^*(x^*, 0) = n_{I^-}^{*init} \quad (Eq. 3.34)$$

Et enfin les équations relatives aux conditions aux limites des différents porteurs de charges (Eq.3.13), (Eq.3.14), (Eq.3.18) et (Eq.3.19) se transforment en :

$$x^* = 0 \quad J_{cell,I}^* = \frac{n_{ref} D_{ref} q}{L} \left(-D_{e^-}^* \frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0^+} \right) \quad (Eq. 3.35)$$

$$x^* = 1 \quad \frac{\partial n_{e^-}^*(1, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.36)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial n_{I_3^-}^*(0, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad \frac{\partial n_{I^-}^*(0, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.37)$$

$$x^* = 1 \quad \int_0^1 n_{I_3^-}^*(x^*) dx^* = n_{I_3^-}^{*init} \quad \int_0^1 n_{I^-}^*(x^*) dx^* = n_{I^-}^{*init} \quad (Eq. 3.38)$$

3.3.4.2. Equations pour le scénario 2

Les équations (Eq.3.9), (Eq.3.15) et (Eq.3.16) deviendront comme suit [19] :

$$\frac{\partial n_{e-}^*}{\partial \theta} = D_{e-}^* \frac{\partial^2 n_{e-}^*}{\partial x^{*2}} + \left[\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2 \left(n_{e-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^*}{n_{I-}^*}} - n_{eq} \cdot n_{I-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^{init}}{[n_{I-}^{init}]^3}} \right) \right] \quad (Eq3.39)$$

$$\frac{\partial n_{I_3-}^*}{\partial \theta} = D_{I_3-}^* \frac{\partial^2 n_{I_3-}^*}{\partial x^{*2}} + \frac{1}{2\varepsilon_p} \left[\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2 \left(n_{e-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^*}{n_{I-}^*}} - n_{eq} \cdot n_{I-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^{init}}{[n_{I-}^{init}]^3}} \right) - \frac{\partial n_{e-}^*}{\partial \theta} \right] \quad (Eq3.40)$$

$$\frac{\partial n_{I-}^*}{\partial \theta} = D_{I-}^* \frac{\partial^2 n_{I-}^*}{\partial x^{*2}} - \frac{3}{2\varepsilon_p} \left[\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2 \left(n_{e-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^*}{n_{I-}^*}} - n_{eq} \cdot n_{I-}^* \sqrt{\frac{n_{I_3}^{init}}{[n_{I-}^{init}]^3}} \right) - \frac{\partial n_{e-}^*}{\partial \theta} \right] \quad (Eq3.41)$$

Les équations relatives aux conditions initiales (Eq.3.10) et (Eq.3.17) deviendront :

$$\theta = 0 \quad n_{e-}^*(x^*, 0) = n_{eq}^* \quad (Eq. 3.42)$$

$$\theta = 0 \quad n_{I_3-}^*(x^*, 0) = n_{I_3-}^{*init} \quad n_{I-}^*(x^*, 0) = n_{I-}^{*init} \quad (Eq. 3.43)$$

Et enfin les équations relatives aux conditions aux limites des différents porteurs de charges (Eq.3.13), (Eq.3.14), (Eq.3.18) et (Eq.3.19) se transforment en :

$$x^* = 0 \quad J_{cell,II}^* = \frac{n_{ref} D_{ref} q}{L} \left(-D_{e-}^* \frac{\partial n_{e-}^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0^+} \right) \quad (Eq. 3.44)$$

$$x^* = 1 \quad \frac{\partial n_{e-}^*(1, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.45)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial n_{I_3-}^*(0, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad \frac{\partial n_{I-}^*(0, \theta)}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.47)$$

$$x^* = 1 \quad \int_0^1 n_{I_3-}^*(x^*) dx^* = n_{I_3-}^{*init} \quad \int_0^1 n_{I-}^*(x^*) dx^* = n_{I-}^{*init} \quad (Eq. 3.48)$$

3.3.4.3. Equations pour l'état stationnaire

A l'état stationnaire, Le système devient indépendant du temps. Dans ce cas :

$$\frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial \theta} = \frac{\partial n_{I_3^-}^*}{\partial \theta} = \frac{\partial n_{I^-}^*}{\partial \theta} = 0$$

Les équations (Eq3.30), (Eq3.31) (Eq3.32) deviendront après transformations :

$$0 = D_{e^-}^* \frac{\partial^2 n_{e^-}^*}{\partial x^{*2}} + [\psi \cdot e^{-\gamma x^*} - \Phi^2 (n_{e^-}^* - n_{eq}^*)] \quad (Eq. 3.49)$$

$$0 = D_{I_3^-}^* \frac{\partial^2 n_{I_3^-}^*}{\partial x^{*2}} - \frac{1}{2\varepsilon_p} D_{e^-}^* \frac{\partial^2 n_{e^-}^*}{\partial x^{*2}} \quad (Eq. 3.50)$$

$$0 = D_{I^-}^* \frac{\partial^2 n_{I^-}^*}{\partial x^{*2}} + \frac{3}{2\varepsilon_p} D_{e^-}^* \frac{\partial^2 n_{e^-}^*}{\partial x^{*2}} \quad (Eq. 3.51)$$

Avec les conditions aux limites :

$$x^* = 0 \quad J_{cell,I}^* = \frac{n_{ref} D_{ref} q}{L} \left(-D_{e^-}^* \frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0^+} \right) \quad (Eq. 3.52)$$

$$x^* = 1 \quad \frac{\partial n_{e^-}^*}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.53)$$

$$x^* = 0 \quad \frac{\partial n_{I_3^-}^*}{\partial x^*} = 0 \quad \frac{\partial n_{I^-}^*}{\partial x^*} = 0 \quad (Eq. 3.54)$$

$$x^* = 1 \quad \int_0^1 n_{I_3^-}^*(x^*) dx^* = n_{I_3^-}^{*init} \quad \int_0^1 n_{I^-}^*(x^*) dx^* = n_{I^-}^{*init} \quad (Eq. 3.55)$$

Bibliographie

- [1] Papageorgiou, N., Grätzel, M., & Infelta, P. P. (1996). On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(4), 405–438. doi:10.1016/S0927-0248(96)00050-5
- [2] Papageorgiou, N., Barbé, C., & Grätzel, M. (1998). Morphology and Adsorbate Dependence of Ionic Transport in Dye Sensitized Mesoporous TiO₂ Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(21), 4156–4164. doi:10.1021/jp980819n
- [3] Ferber J., Stangl, R., & Luther, J. (1998). An electrical model of the dye-sensitized solar cell, 53, 29–54.
- [4] Korfiatis, D. P., Potamianou, S. F., & Thoma, K. -a. T. (2009). Modeling of dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *Ionics*, 15(5), 655–655. doi:10.1007/s11581-009-0381-x
- [5] Penny, M., Farrell, T., & Please, C. (2008). A mathematical model for interfacial charge transfer at the semiconductor–dye–electrolyte interface of a dye-sensitised solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(1), 11–23. doi:10.1016/j.solmat.2007.07.013
- [6] Wenger, S., Schmid, M., Rothenberger, G., Gentsch, A., & Gr, M. (2011). Coupled Optical and Electronic Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells for Steady-State Parameter Extraction, 10218–10229.
- [7] Topič, M., Čampa, A., Filipič, M., Berginc, M., Krašovec, U. O., & Smole, F. (2010). Optical and electrical modelling and characterization of dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 10(3), S425–S430. doi:10.1016/j.cap.2010.02.042
- [8] Gagliardi, A., Auf der Maur, M., Gentilini, D., & Carlo, A. (2009). Modeling of Dye sensitized solar cells using a finite element method. *Journal of Computational Electronics*, 8(3-4), 398–409. doi:10.1007/s10825-009-0298-7
- [9] Barnes, P. R. F., Anderson, A. Y., Durrant, J. R., & Regan, B. C. O. (2011). Simulation and measurement of complete dye sensitised solar cells : Including the influence of trapping , electrolyte , oxidised dyes and light intensity on steady state and transient device behaviour Example of cell showing similar non-ideality for trans. *Small*, 2–4.
- [10] Zhong, P., Que, W., Zhang, J., Jia, Q., Wang, W., Liao, Y., & Hu, X. (2011). Charge transport and recombination in dye-sensitized solar cells, based on hybrid films of TiO₂ particles/TiO₂ nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7808– 7813. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.028
- [11] Jennings, J. R., & Wang, Q. (2010). Charge Transport and Interfacial Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanoporous Semiconductor Electrode Systems. *Key Engineering Materials*, 451, 97–121. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.451.97
- [12] Andrade, L., Sousa, J., Aguilar Ribeiro, H., & Mendes, A. (2011). Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions. *Solar Energy*, 85(5), 781–793. doi:10.1016/j.solener.2011.01.014
- [13] Bisquert, J. (2010). Theory of the impedance of charge transfer via surface states in dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 646(1-2), 43–51. doi:10.1016/j.jelechem.2010.01.007
- [14] Bisquert, J., Zaban, A., & Salvador, P. (2002). Analysis of the Mechanisms of Electron Recombination in Nanoporous TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. Nonequilibrium Steady-State Statistics and Interfacial Electron Transfer via Surface States. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(34), 8774–8782. doi:10.1021/jp026058c

- [15] Kalyanasundaram, K. (2010). *Dye-sensitized Solar Cells*. EFPL Press. Retrieved from <http://books.google.dz/books?id=1n1QC2snf-AC>
- [16] Würfel p. *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley 2009
- [17] Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1819–26. doi:10.1021/ar900138m
- [18] AJ Bard, LR Faulkner - *Electrochemical Methods*, 2001 - John Wiley and Sons - pp31)
- [19] M. Bavarian A. Mathematical Modeling and Analysis of Solid Oxide Fuel Cells and a Dye Sensitized Solar Cell, Thesis, (June 2012).
- [20] Wang, Q., Moser, J.-E., & Grätzel, M. (2005). Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *The journal of physical chemistry. B*, 109(31), 14945–53. doi:10.1021/jp052768h

Chapitre 4

Simulations et commentaires

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va simuler le transport de charges selon le modèle introduit et discuté dans le chapitre 3.

La stratégie adoptée, est d'utiliser les solveurs Bvp5C et Pdepe du célèbre logiciel Matlab version R2012b de Mathworks, Inc. Ce choix est motivé d'une part par la capacité de celui-ci à résoudre des systèmes EDP de type parabolique qui est le cas du modèle proposé,

Le solveur Bvp5c est utilisé pour résoudre le système d'équations différentielles ordinaires EDO pour le mode stationnaire.

Tandis que le solveur Pdepe est utilisé pour le résoudre le système en mode transitoire et pour générer la courbe $J(V)$.

Le principal avantage de la fonction pdepe repose sur l'utilisation de MATLAB d'un schéma de solution implicite, qui est beaucoup plus rapide et plus stable que le schéma explicite. La fonction pdepe a l'avantage de résoudre le système EDP certes à une dimension seulement, mais à l'état non stationnaire.

4.2. Présentation sommaire des solveurs Bvp5c et pdepe

La routine bvp5c [1] permet de résoudre des systèmes différentiels ordinaires nécessitant des valeurs aux limites.

L'aide de Matlab permet de donner une description détaillée de la routine et des exemples comment implémenter le système avec cette routine.

La solveur pdepe de Matlab permet de résoudre les systèmes d'équations aux dérivées partielles ou EDP de type elliptique ou parabolique à une dimension ou 1D. Les variables dépendantes sont $u_i(x, t)$, où le temps t et la coordonnée spatiale x sont indépendantes [2].

Elle consiste à résoudre l'équation générique suivante :

$$c\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \right) + s\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad (Eq. 4.1)$$

Où f représente le terme flux et s représente le terme source. M définit la géométrie du système : $m = 0$ pour la forme plane, $m = 1$ pour la forme cylindrique et enfin $m = 2$ pour la forme sphérique.

Pour $t = t_0$ et pour tout x , les composantes de la solution satisfont les conditions initiales de la forme :

$$u(x, t_0) = u_0(x) \quad (Eq. 4.2)$$

Pour tout t et pour $x = a$ ou $x = b$, les composantes de la solution satisfont les conditions aux limites de la forme de l'équation générique suivante :

$$p(x, t, u) + q(x, t) \cdot f\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) = 0 \quad (Eq. 4.3)$$

Cette forme permet de définir les trois types de conditions aux limites qui sont : Dirichlet, Neumann et Robin.

Pour un système à n équations différentielles l'équation (Eq.4.1) s'écrit de la façon suivante :

$$c_1\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{\partial u_1}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f_1\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \right) + s_1\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

$$c_2 \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial u_2}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f_2 \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right) + s_2 \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (Eq. 4.4)$$

$$\dots$$

$$c_n \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial u_n}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f_n \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right) + s_n \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right)$$

avec les conditions initiales :

$$\begin{aligned} u_1(x, 0) &= u_{0,1}(x) \\ u_2(x, 0) &= u_{0,2}(x) \\ &\dots \\ u_n(x, 0) &= u_{0,n}(x) \end{aligned} \quad (Eq. 4.5)$$

et les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} p_1(x, t, u) + q_1(x, t) \cdot f_1 \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) &= 0 \\ p_2(x, t, u) + q_2(x, t) \cdot f_2 \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) &= 0 \\ &\dots \\ p_n(x, t, u) + q_n(x, t) \cdot f_n \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (Eq. 4.6)$$

4.3. Simulations numériques du système

4.3.1. Etat stationnaire

4.3.1.1 Procédure de simulation

Pour simuler le transport de charges dans la DSC dans l'état stationnaire, il est nécessaire de résoudre le système d'équations EDO (Eq.3.49), (3.50) et (Eq3.51) avec leurs conditions aux limites respectives (Eq.3.52) – (Eq.3.55).

Après conversion du système EDO en un système d'équations EDO du premier ordre avec des conditions aux limites appropriées, le système ainsi transformé est résolu en utilisant la routine Bvp5c suivant la description du paragraphe 4.2. afin de simuler les profils des concentrations des différentes espèces sous différentes conditions.

On notera que pour avoir la valeur de j_{cell} nécessaire pour l'équation (Eq.3.52), il suffit de substituer l'équation (Eq.3.26) dans l'équation (Eq3.20) pour avoir une équation non linéaire implicite dépendant de j_{cell} .

On utilisera la routine fzero de Matlab© pour résoudre cette équation.

On utilisera les mêmes valeurs initiales des paramètres du système reporté par [3] et listés dans le tableau 4.1.

Ensuite on fait varier la valeur de la résistance R_{ext} du circuit extérieur.

$R_{\text{ext}} = 0$ pour simuler le système dans les conditions du court-circuit et $R_{\text{ext}} = \infty$ (suffisamment grande pour atteindre la convergence du système) pour simuler le système dans les conditions du circuit ouvert.

4.3.1.2. Résultats de la simulation

Après la simulation du système à l'état stationnaire selon la stratégie citée dans le paragraphe précédent et en utilisant les valeurs initiales du tableau 4.1. Les profils des espèces dans la cellule active ont été ainsi obtenus.

La figure Fig.4.1. montre la simulation du profil de la densité des électrons à travers l'épaisseur du film TiO₂ dans les conditions du court-circuit et du circuit ouvert sous un éclairage de 1 sun (1000 W/m² ou 100 mW/cm²).

Tableau 4.1. Valeurs initiales des paramètres pour la simulation du système [3]

Paramètre	Valeur	Description
$C_{I_3^-}^{*init}$	0.1 M	Concentration initiale de l'espèce tri-iodure
$C_{I^-}^{*init}$	1.1 M	Concentration initiale de l'espèce iodure
D_{e^-}	$1.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coefficient de diffusion des électrons
$D_{I_3^-}$	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coefficient de diffusion l'espèce tri-iodure
D_{I^-}	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'espèce iodure
N_{CB}	$1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	Densité d'état des électrons dans la bande de cond. du TiO ₂
$E_{CB} - E_{Redox}$	0.93 eV	Position de la bande de conduction du TiO ₂ /Potentiel Redox
τ_{e^-}	23.6 ms	Durée de vie des électrons
η_{inj}	0.90	Taux d'injection des électrons
$\alpha(\lambda)$	1000 cm^{-1}	Coefficient d'absorption de la lumière
I_0	$1.50 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Flux des photons incidents
β	0.78	Coefficient de symétrie
J_0	$6.81 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$	Densité de courant d'échange à l'électrode platinisée
L	$10 \times 10^{-3} \text{ cm}$	Epaisseur de la cellule active
A	0.158 cm^2	Surface de la cellule
ε_p	0.63	Porosité du film TiO ₂
T	298 °K	Température absolue
R_p	2.8 kOhm	Résistance shunt
R_{TCO}	8.4 Ohm	Résistance série du TCO

Puisque l'éclairement est supposé atteindre la cellule du côté de l'anode, la majorité des électrons sont générés près de la cathode suivant la forme exponentielle de l'absorption comme stipule l'équation (Eq3.3.). Un large gradient de concentration des électrons est constaté pour les conditions du court-circuit pour atteindre son maximum à $x = 0$ provoquant la diffusion des électrons à travers les couches du TiO_2 vers le circuit extérieur.

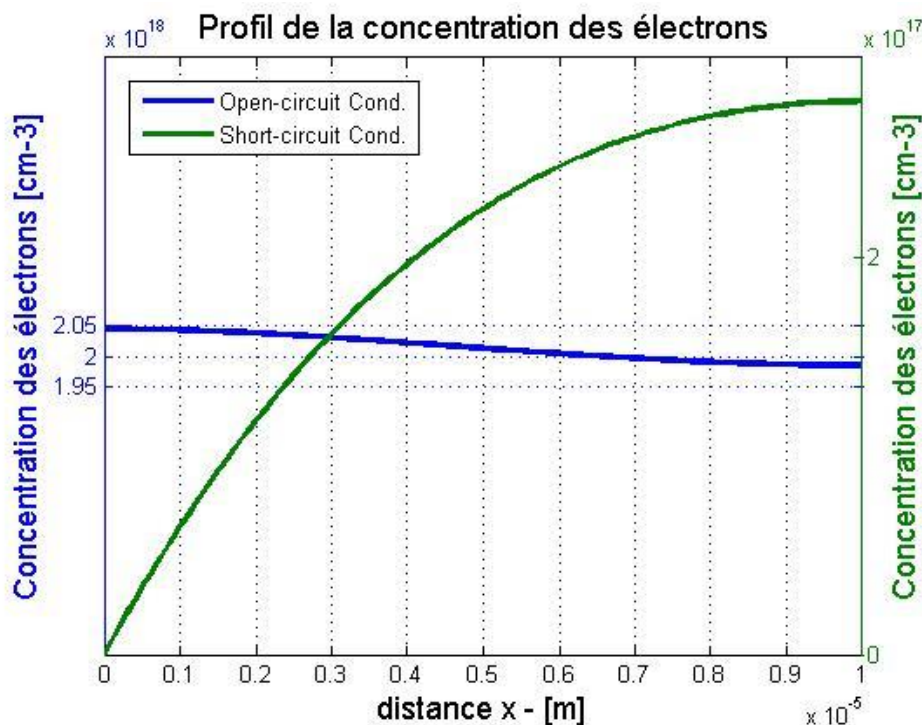


Fig 4.1. Profil de concentration des électrons simulé pour le système en état stationnaire caractérisé par les paramètres du tableau 4.1. sous éclairement de 1 sun dans diff. Cond.

En revanche, dans les conditions du circuit ouvert, la concentration des électrons est presque constante le long du film TiO_2 et aucun courant n'est délivré au circuit extérieur.

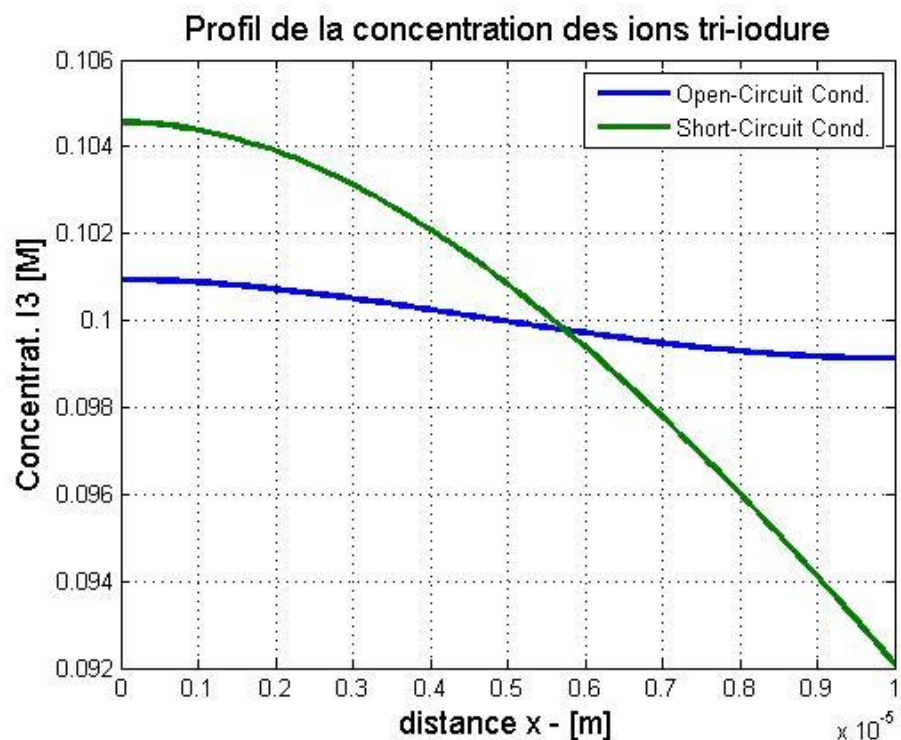


Fig 4.2. Profil de concentration des ions tri-iodure simulée pour le système dans un état stat. caractérisé par les paramètres du tableau 4.1. sous éclairément de 1 sun dans différ. cond.

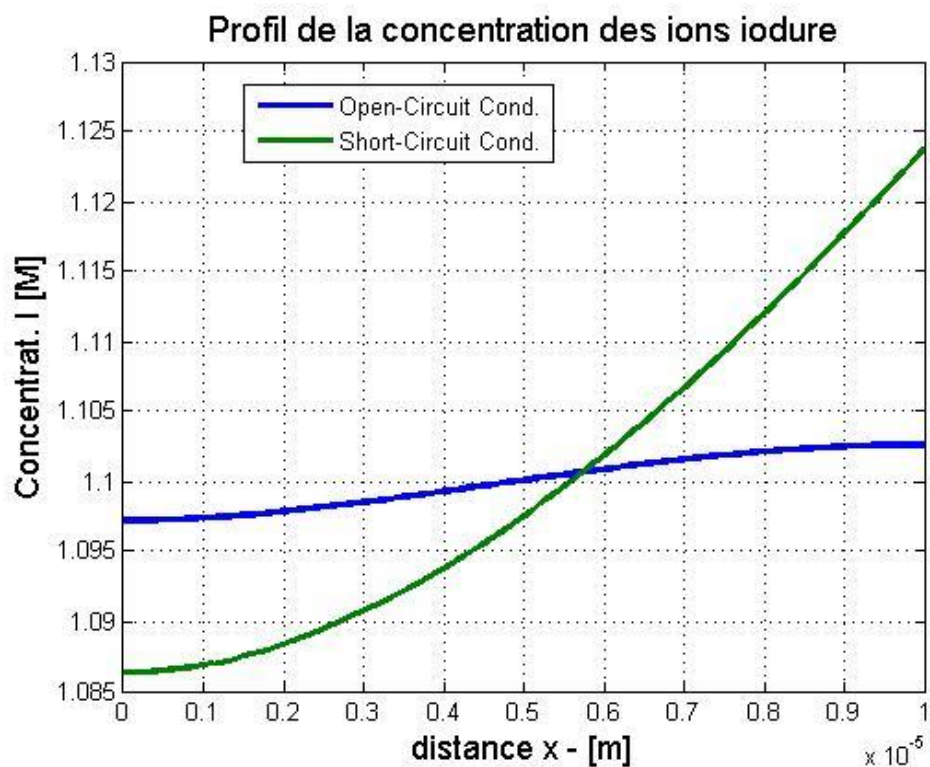


Fig 4.3. Profil de concentration des ions iodure simulée pour le système dans un état stat. caractérisé par les paramètres du tableau 4.1. sous éclairément de 1 sun dans différ. cond.

Dans les conditions du court-circuit, Les figures Fig.4.2 et Fig.4.3. nous montrent d'un côté, l'accumulation des ions tri-iodure au voisinage des particules du semi-conducteur TiO_2 devant se déplacer vers la cathode. De l'autre côté, les ions iodures régénérés dans l'électrode platinisée doivent diffuser vers le voisinage des molécules du sensibilisateur à travers l'électrolyte. En conséquence, la concentration des ions tri-iodure diminuent suivant x par opposition à la concentration des ions iodure. Alors que dans les conditions du circuit ouvert, ces concentrations restent presque constantes.

4.3.2. Mode non stationnaire

4.3.2.1 Procédure de simulation

Pour simuler le transport de charges dans la DSC dans l'état transitoire, il suffit de résoudre le système d'équations EDP (Eq.3.30), (3.31) et (Eq3.32) avec leurs conditions initiales (Eq3.33) et (Eq3.34) ainsi que leurs conditions aux limites respectives (Eq.3.35) – (Eq.3.38) en utilisant le solveur Pdepe et en adaptant les équations du système selon la description du paragraphe 4.3.

On procèdera de la même manière que lors de la simulation du système dans l'état stationnaire pour la valeur de j_{cell} nécessaire pour l'équation (Eq.3.35).

On utilisera les mêmes valeurs initiales des paramètres du système reporté par [3]. et listés dans le tableau 4.1.

Ensuite on fait varier la valeur de la résistance R_{ext} du circuit extérieur.

$R_{ext} = 0$ pour simuler le système dans les conditions du court-circuit et $R_{ext} = \infty$ (suffisamment grande pour atteindre la convergence du système) pour simuler le système dans les conditions du circuit ouvert.

4.3.2.2. Résultats de la simulation

Après la simulation du système à l'état non stationnaire selon la stratégie citée dans le paragraphe précédent et en utilisant les valeurs initiales du tableau 4.1. Les profils des espèces dans la cellule active à l'état transitoire ont été ainsi obtenus.

En observant les figures obtenus pour le mode transitoire, on observe que la réponse de la densité des électrons est beaucoup plus rapide que celles des espèces tri-iodure et iodure dans toutes les conditions.

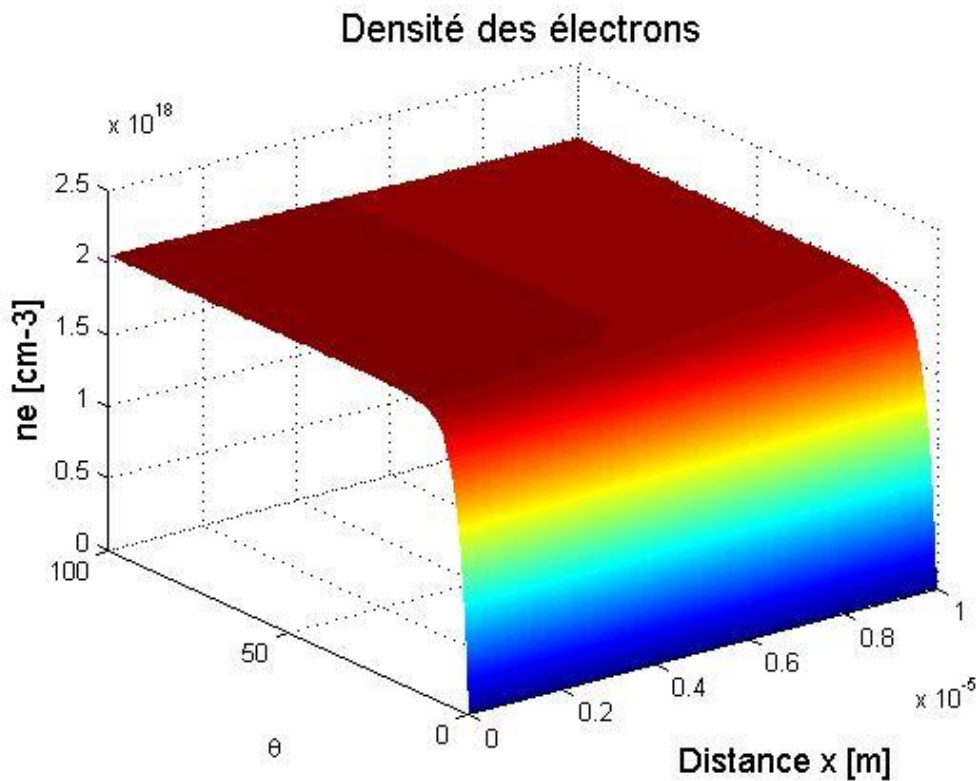


Fig 4.4. Distribution de la concentration des électrons simulée de l'obscurité vers les conditions du circuit ouvert.

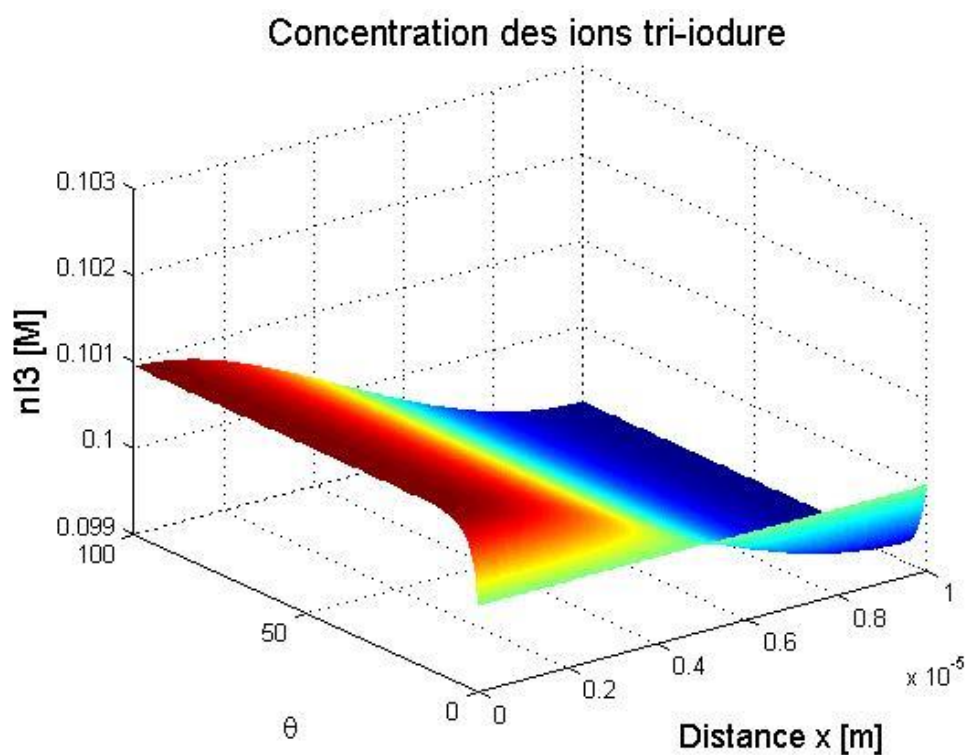


Fig 4.5. Distribution de la concentration des ions tri-iodure simulée de l'obscurité vers les conditions du circuit ouvert.

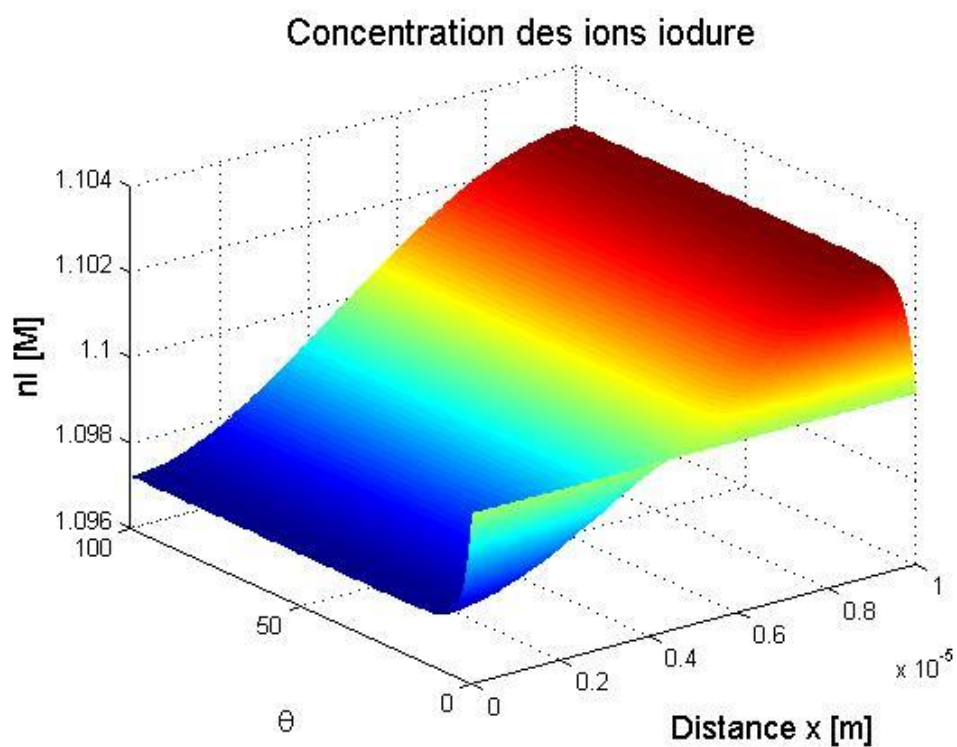


Fig 4.6. Distribution de la concentration des ions iodure simulée de l'obscurité vers les conditions du circuit ouvert

On remarque aussi que lorsque la concentration des ions tri-iodure proche de l'anode diminue avec le temps, la concentration des ions iodure proche de la cathode augmente avec le temps. Ceci nous amène à constater que les variations avec le temps de la concentration des ions tri-iodure sont opposées avec ceux de la concentration des ions iodure près de l'anode et de la cathode.

Les figures Fig.3.4 – Fig.3.9 indiquent aussi que dans l'état non stationnaire, quand x augmente, la densité des électrons et la concentration des ions augmentent. En même temps la concentration des ions tri-iodure diminue. Ces variations spatiales des concentrations sont attendus dans ce type de cellule.

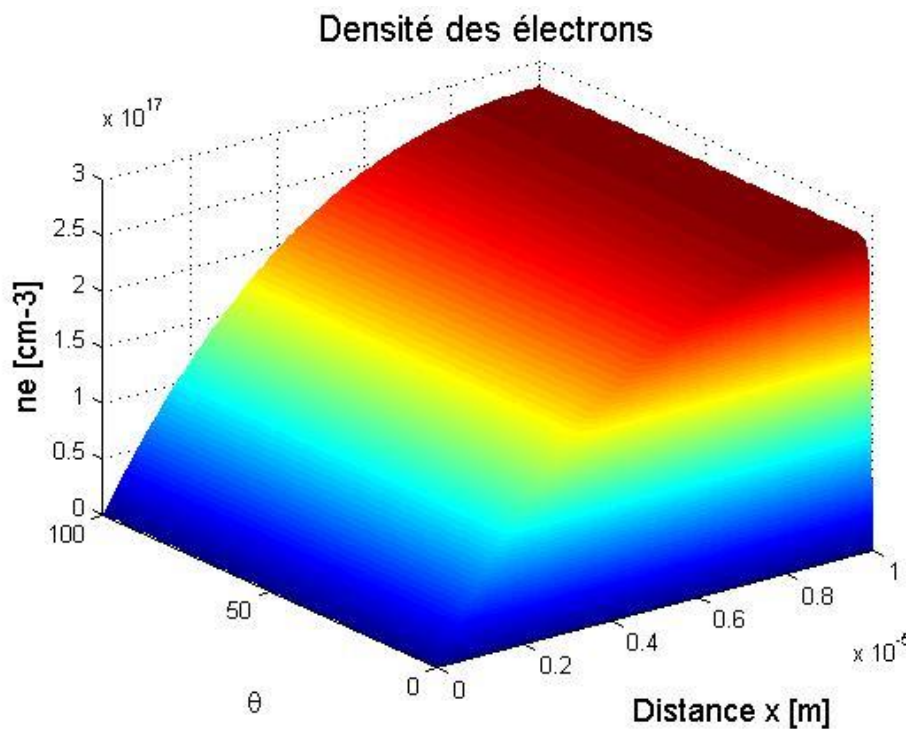


Fig 4.7. Distribution de la densité des électrons simulée de l'obscurité vers les conditions du court-circuit

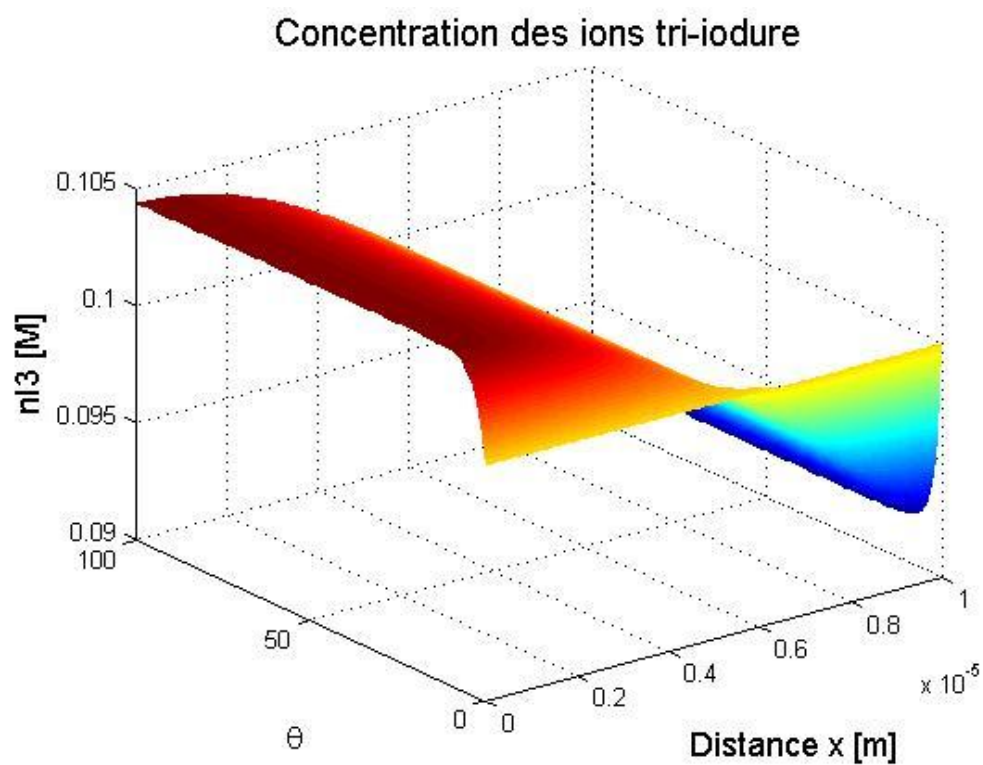


Fig 4.8. Distribution de la concentration des ions tri-iodure simulée de l'obscurité vers les conditions du court-circuit

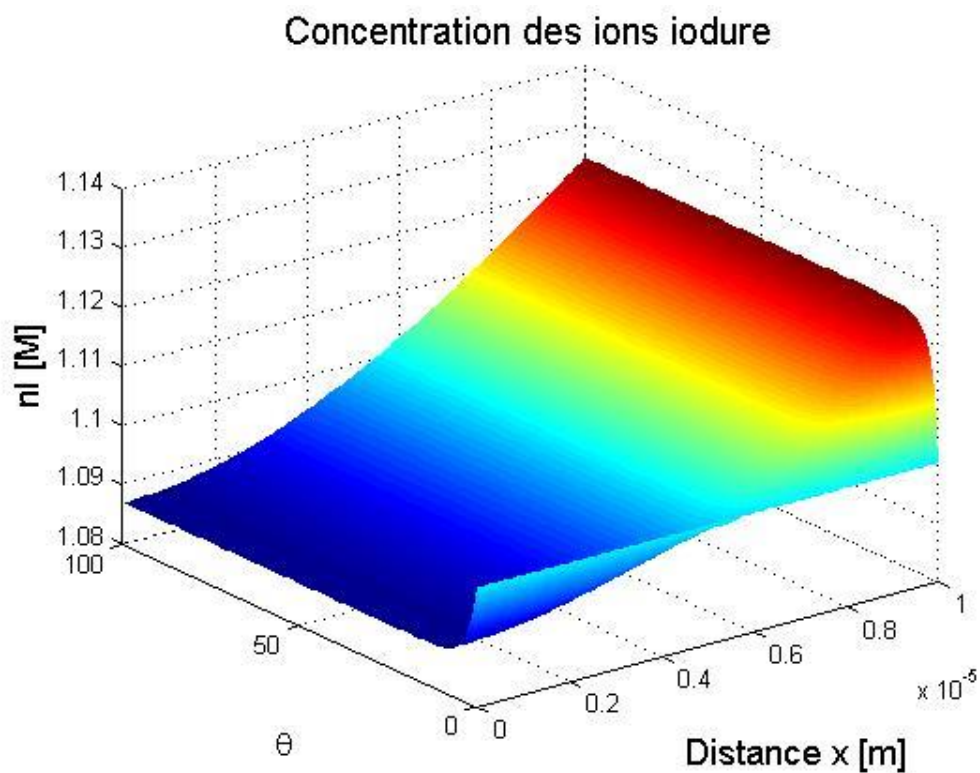


Fig 4.9. Distribution de la concentration des ions iodure simulée de l'obscurité vers les conditions du court-circuit

4.3.3. Caractéristiques J(V) et P(V)

4.3.3.1 Procédure de la simulation

Pour simuler la caractéristique J(V) du système, on peut soit utiliser la simulation du mode stationnaire, soit celle du mode non stationnaire.

La seule différence, est que pour avoir la caractéristique J(V) du système, il faut varier la valeur de la résistance R_{ext} du circuit extérieur de $R_{ext}=0$ (court-circuit) à $R_{ext}=\infty$ (circuit ouvert) avec un pas de 10 Ohms. Pour chaque valeur de R_{ext} , le système est résolu avec comme valeur initiale la solution du système pour la valeur précédente de R_{ext} .

Les caractéristiques J(V) et P(V) sont simulées suivant les deux scénarios établis dans le paragraphe 3.3.1.

Les paramètres photovoltaïques (J_{cc} , V_{co} , J_m , V_m , FF, et η) sont estimés pour chaque simulation et sont comparés avec les valeurs expérimentales.

4.3.3.2. Résultats de la simulation

4.3.3.2.1. Scénario 1

On va simuler la caractéristique J(V) du système selon le scénario 1 en résolvant les équations établies dans le paragraphe 3.4.4.1. et en suivant la procédure citée dans le paragraphe 4.4.3.1.

On utilise les mêmes valeurs initiales des paramètres du système reportées par [3]. et listées dans le tableau 4.1.

La Fig.4.10. est obtenue pour le scénario 1 où le taux de recombinaison est linéaire et suit une loi du premier ordre.

Les paramètres photovoltaïques sont calculés à partir de Fig4.10. :

$$J_{cc}=12.29 \text{ mA} ; V_{co}=0.73 \text{ V} ; J_m=10,47 \text{ mA} ; V_m=0.63 \text{ V} ; FF=73.2\% ; \eta=6.59\%$$

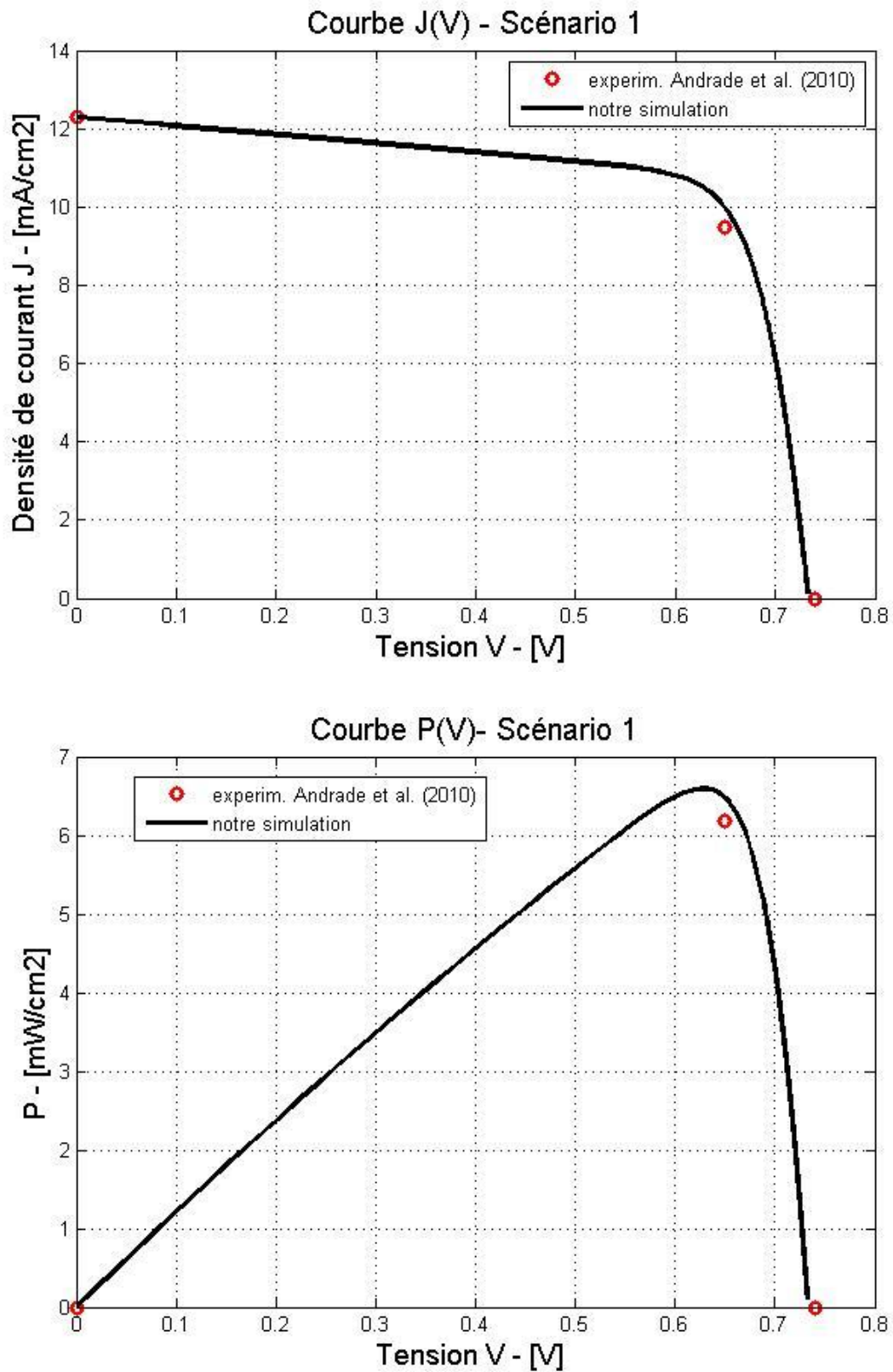


Fig 4.10. Caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ simulées pour le système suivant le scénario 1 et décrit par les paramètres listés dans le tableau 4.1. sous un éclairage de 1 sun. Les valeurs expérimentales sont les paramètres optimaux cités par [4] [3].

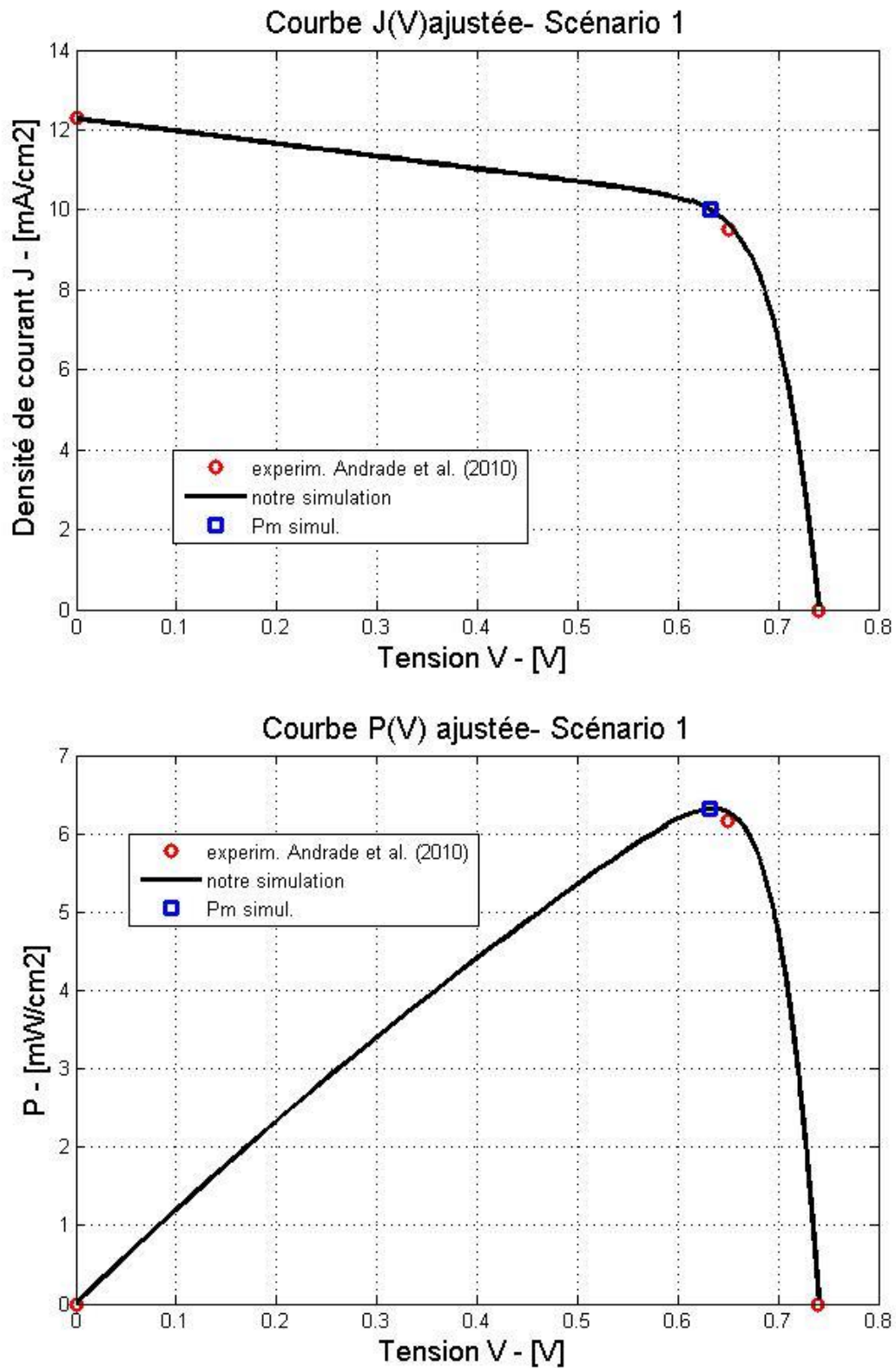


Fig 4.11. Caractéristiques J(V) et P(V) simulées ajustées pour le système suivant le scénario 1 et décrit par les paramètres listés dans le tableau 4.1.(sauf pour R_p , E_{cb} -Eredox) sous un éclairement de 1 sun. Les valeurs expérimentales sont les paramètres optimaux cités par [4] [3]

Ensuite on va ajuster les paramètres R_p et $E_{cb}-E_{redox}$ pour avoir meilleure approximation de la courbe simulée avec celle des paramètres expérimentaux.

Pour les valeurs ajustées de $R_p = 2000 \text{ Ohm}$ et $E_{cb}-E_{redox} = 1 \text{ eV}$, la Fig.4.11. est obtenue. Ainsi que les paramètres photovoltaïques suivants :

$$J_{cc} = 12.28 \text{ mA} ; V_{co} = 0.74 \text{ V} ; J_m = 9.99 \text{ mA} ; V_m = 0.63 \text{ V} ; FF = 69.4\% ; \eta = 6.31\%$$

4.3.3.2.2. Scénario 2

On va simuler la caractéristique $J(V)$ du système selon le scénario 1 en résolvant les équations établies dans le paragraphe 3.4.4.2. et en suivant la procédure citée dans le paragraphe 4.4.3.1.

On utilise les mêmes valeurs initiales des paramètres du système reporté par [3]. et listés dans le tableau 4.1.

La Fig.4.12. est obtenue pour le scénario 1 où le taux de recombinaison est dans ce cas non linéaire et suit une loi du deuxième ordre.

Les paramètres photovoltaïques sont calculés à partir de Fig4.12. :

$$J_{cc} = 12.36 \text{ mA} ; V_{co} = 0.73 \text{ V} ; J_m = 10.56 \text{ mA} ; V_m = 0.62 \text{ V} ; FF = 71.8\% ; \eta = 6.52\%$$

Ensuite en ajustant les valeurs de R_p et $E_{cb}-E_{redox}$, la figure Fig.4.13. est obtenue ainsi que les paramètres photovoltaïques suivants :

$$J_{cc} = 12.34 \text{ mA} ; V_{co} = 0.74 \text{ V} ; J_m = 10.14 \text{ mA} ; V_m = 0.63 \text{ V} ; FF = 69.4\% ; \eta = 6.33\%$$

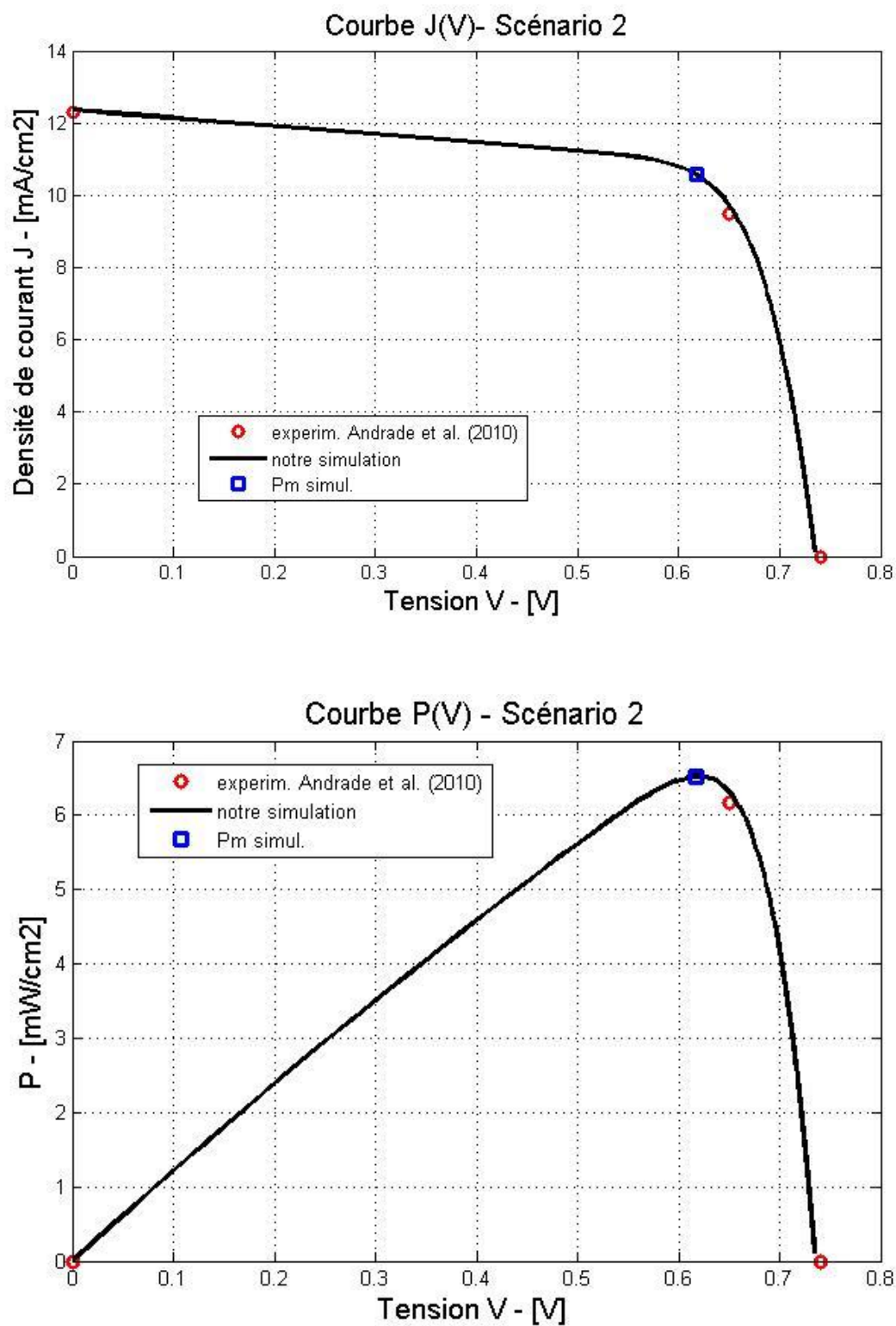


Fig 4.12. Caractéristiques J(V) et P(V) simulées pour le système suivant le scénario 2 et décrit par les paramètres listés dans le tableau 4.1. sous un éclairage de 1 sun. Les valeurs expérimentales sont les paramètres optimaux cités par [3] [4]

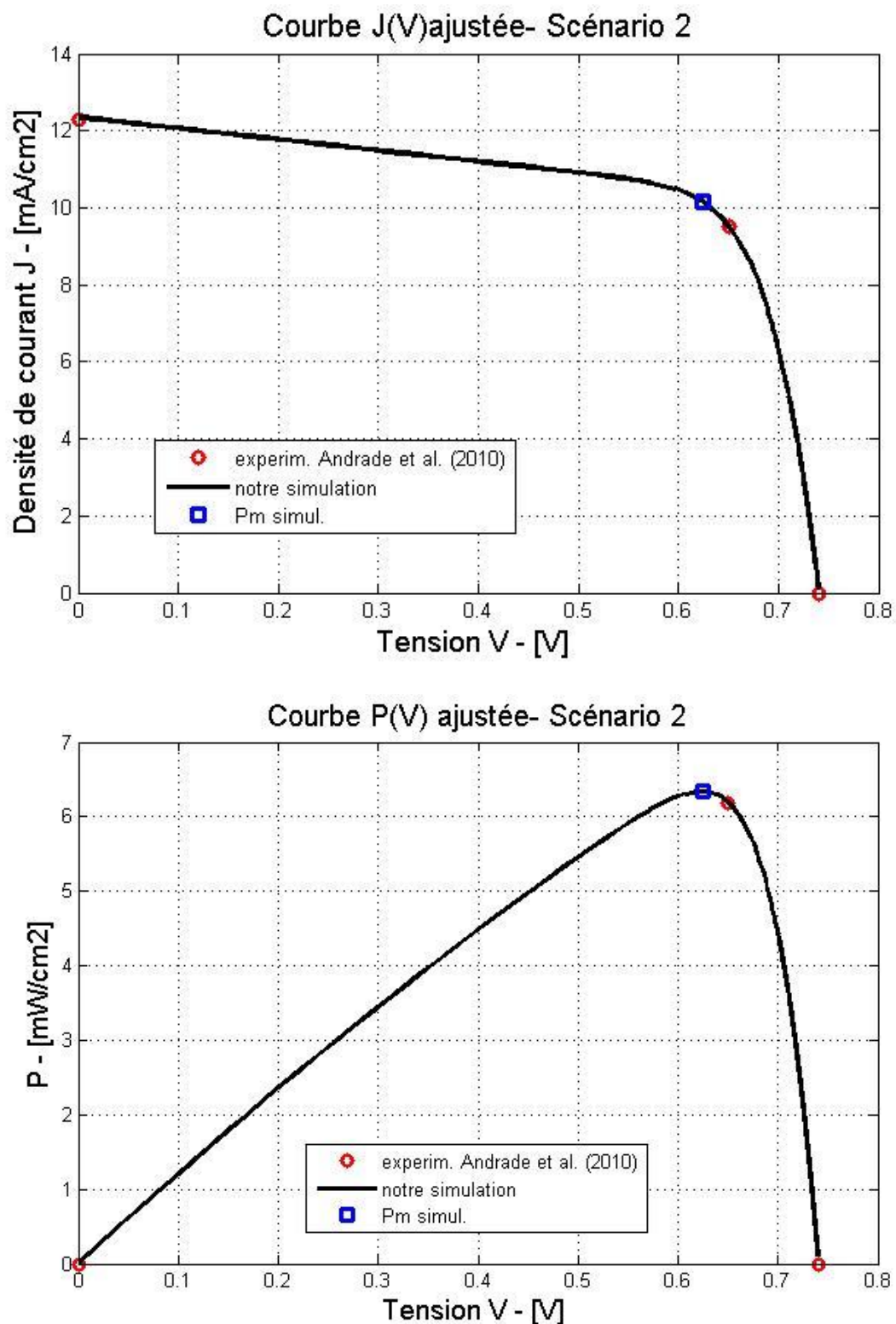


Fig 4.13. Caractéristiques J(V) et P(V) simulées ajustées pour le système suivant le scénario 2 et décrit par les paramètres listés dans le tableau 4.1.(sauf pour R_p , E_{cb} -Eredox, η_{inj}) sous un éclairement de 1 sun. Les valeurs expérimentales sont les paramètres optimaux cités par [4] [3]

4.3.3.3. Analyse et validation des résultats obtenus

Résumons les paramètres photovoltaïques obtenus par les deux scénarios dans un tableau et comparant les résultats avec ceux obtenus par le modèle simulé de Andrade et al. (2011) et les résultats expérimentaux cités par Wang et al. (2005b).

Tableau 4.2. Comparatif des performances des modèles

Modèle	J _{cc} mA.cm ⁻²	V _{co} V	J _m mA.cm ⁻²	V _m V	FF %	η %
valeurs expérimentales Wang et al. (2005b)	12.3	0.74	9.5	0.65	69	6.2
Modèle simulé par Andrade et al.(2011)	12.1	0.74	10.1	0.64	72	6.4
Notre simulation - scénario 1	12.3	0.73	10.48	0.63	73.21	6.59
Notre simulation –scénario 1 ajusté	12.28	0.74	9.99	0.63	69.45	6.31
Notre simulation - scénario2	12.36	0.73	10.56	0.62	71.8	6.5
Notre simulation – scénario2 ajusté	12.34	0.74	10.14	0.62	69.37	6.33

A noter que toutes les simulations, sont ajustées par rapport aux paramètres suivant : la résistance shunt R_p , la position de la bande de conduction ($E_{cb}-E_{redox}$) en plus du taux n_{inj} reportés sur le tableau 4.1.

A la première lecture du tableau 4.2., il apparaît que les résultats des simulations du modèle proposé par ce travail concordent assez bien avec les valeurs expérimentales.

Il apparaît aussi que les valeurs de P_m et FF dépendent fortement de la résistance shunt R_p car tous les modèles proposés, les nôtres ou celui de Andrade et al. (2011) sont ajustés à l'aide de R_p vu que sa valeur ne peut pas être déterminée théoriquement.

Un autre paramètre important qui est la position de la bande de conduction par rapport au potentiel redox ($E_{cb}-E_{redox}$) influe directement sur la puissance maximale P_m et ainsi sur le facteur de forme FF . Dans le

paragraphe suivant nous allons simuler l'influence de ces paramètres sur la caractéristique $J(V)$ de la cellule.

On remarque aussi que le modèle du scénario 2 où le taux de recombinaison des électrons est non linéaire concorde mieux (mais pas d'une façon significative) avec les résultats expérimentaux que celui du scénario 1. Avec un ajustement judicieux suivant les paramètres R_p , E_{cb} - E_{redox} , n_{inj} , le modèle de recombinaison des électrons du premier ordre suffit pour modéliser le système du transport de charges.

4.3.3.4. Influence des paramètres du système sur la caractéristique $J(V)$.

4.3.3.4.1. Influence de la résistance shunt R_p

La caractéristique $J(V)$ est simulée suivant la procédure du paragraphe 4.4.3.1. pour différentes valeurs de R_p .

La Fig.4.14 montre l'influence de la résistance shunt R_p sur la caractéristique $J(V)$ du système.

Il apparait que R_p influe fortement sur la puissance maximale P_m et ainsi sur le facteur de forme FF comme on a pu le remarquer dans le tableau 4.2. D'autre part, ce paramètre n'afflue pas ou peu sur le courant-circuit J_{cc} et la tension du circuit ouvert V_{co} .

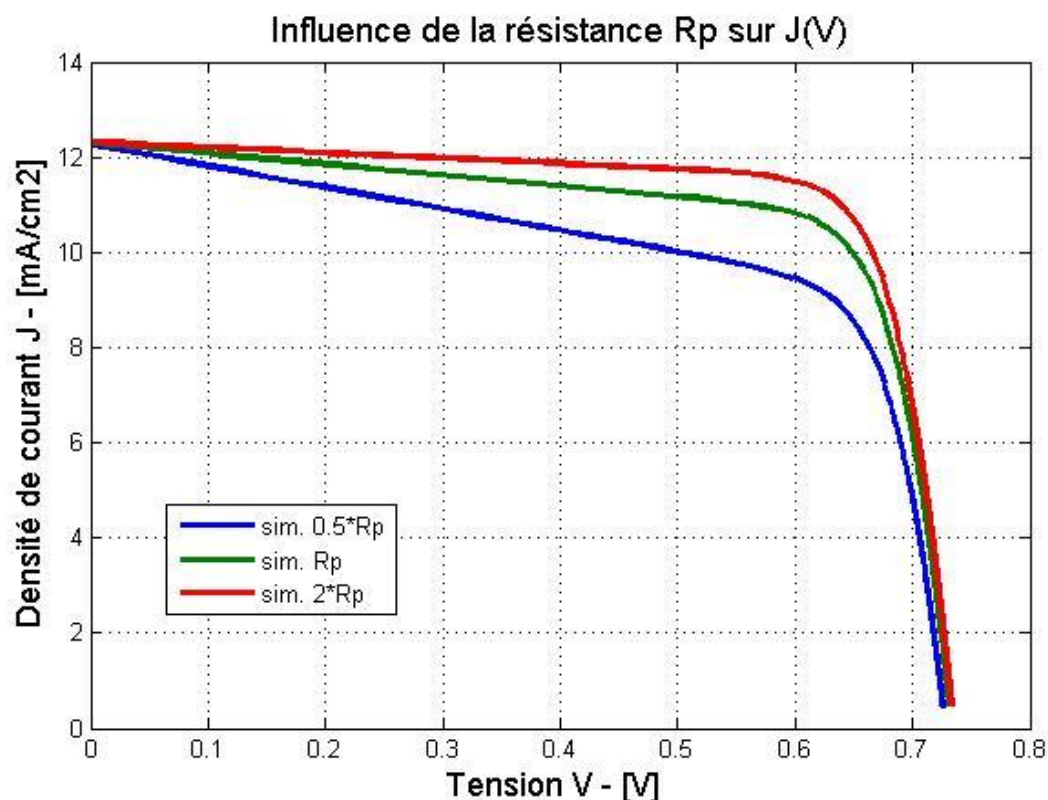


Fig 4.14. Variation de la caractéristiques $J(V)$ suivant les valeurs de la résistance shunt R_p

4.3.3.4.2. Influence de la position de la bande de conduction E_{cb} du semi-conducteur TiO_2

La caractéristique $J(V)$ est simulée suivant la procédure du paragraphe 4.3.3.1. pour différentes valeurs de E_{cb} -Eredox.

La Fig.4.15. montre l'influence de la position de la bande de conduction par rapport au potentiel redox sur la caractéristique $J(V)$ du système.

Il apparait que ce paramètre influe fortement sur la tension du circuit ouvert V_{co} (donc influe aussi sur $V_{co} \times J_{cc}$) mais n'affecte pas le courant-circuit J_{cc} . Ceci est observé expérimentalement lors des différents traitements que subissent les couches du dioxyde de titane TiO_2 (par exemple le 4-tert-butylpyridine (TBP) [5])

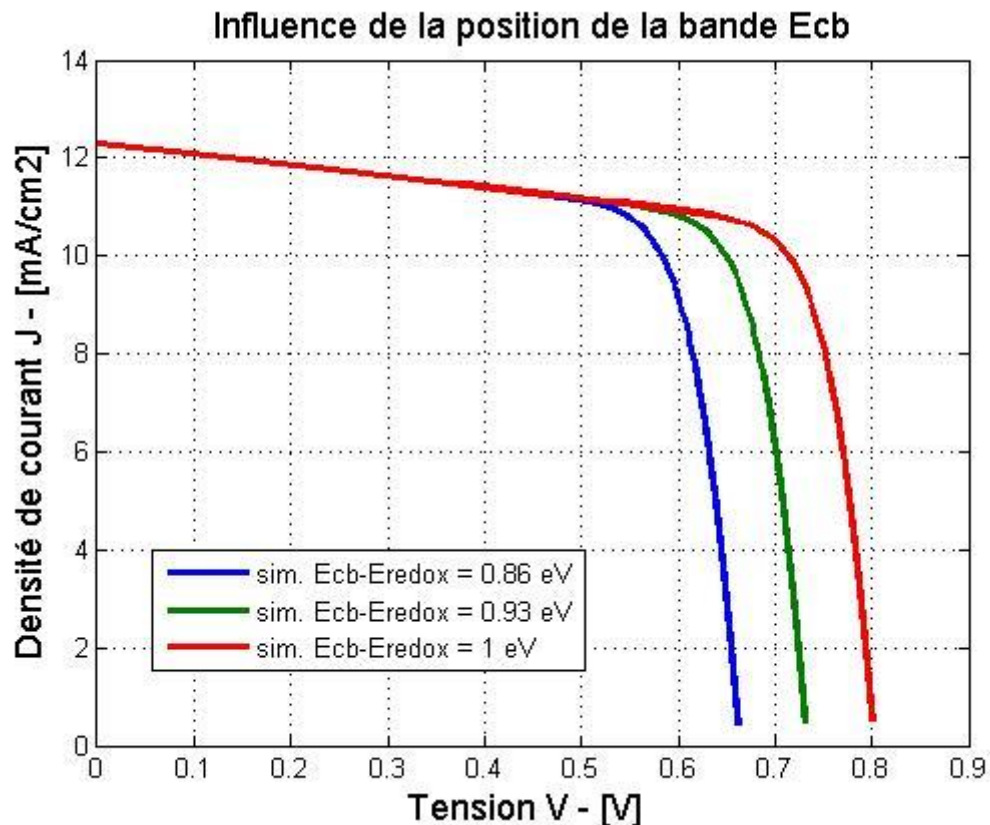


Fig 4.15. Variation de la caractéristique $J(V)$ suivant les valeurs de $E_{cb}-E_{redox}$

4.3.3.4.3. Influence de l'épaisseur de la couche active L

La caractéristique $J(V)$ est simulée suivant la procédure du paragraphe 4.3.3.1. pour différentes valeurs de L .

La Fig.4.16. montre l'influence de l'épaisseur de la couche active sur la caractéristique $J(V)$ du système.

Il apparaît que ce paramètre influe fortement sur J_{cc} mais n'affecte pas la tension du circuit ouvert V_{co} .

L'optimisation de ce paramètre est très importante pour les cellules DSC. Puisque une épaisseur insuffisante du TiO_2 pourrait ne pas absorber assez de molécules du colorant et ainsi ne pas absorber assez de lumière ce qui entraînerait une diminution du photocourant. D'un autre côté, une épaisseur importante du TiO_2 n'est pas souhaitée car elle entraînerait l'augmentation de la longueur de diffusion des électrons et ainsi diminuer le facteur de forme FF , la tension V_{co} et dans certains cas J_{cc} [8].

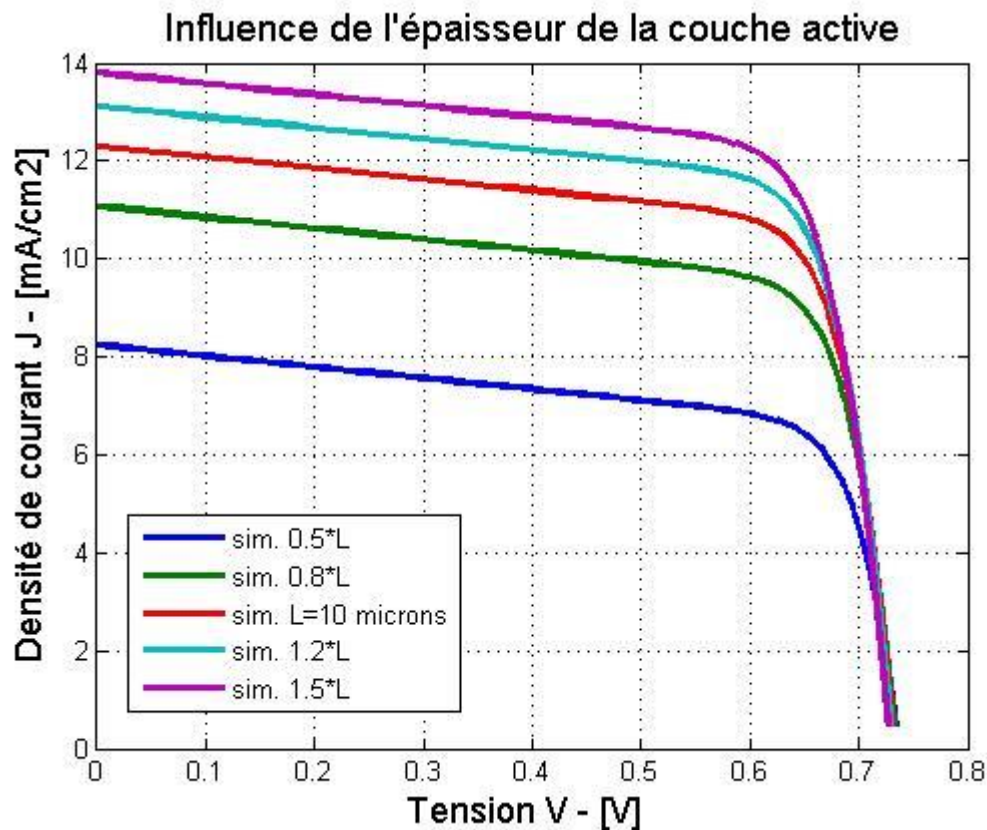


Fig 4.16. Variation de la caractéristique $J(V)$ suivant les valeurs de l'épaisseur L

4.3.3.4.4. Influence de la température T

La caractéristique $J(V)$ est simulée suivant la procédure du paragraphe 4.3.3.1. pour différentes valeurs de la température T entre 0 °C à 75 °C.

La Fig.4.17. montre l'influence de la température T sur la caractéristique $J(V)$ du système.

D'après la figure Fig.4.17., quand la température augmente la tension de circuit ouvert V_{co} diminue, mais la densité de courant en court-circuit ne change pas. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux trouvés par certains auteurs [6-7]. Il est reporté que la dépendance du V_{co} sur la température est en partie causé par le changement du niveau de Fermi de l'oxyde et l'augmentation du taux de recombinaison lors des températures élevées.

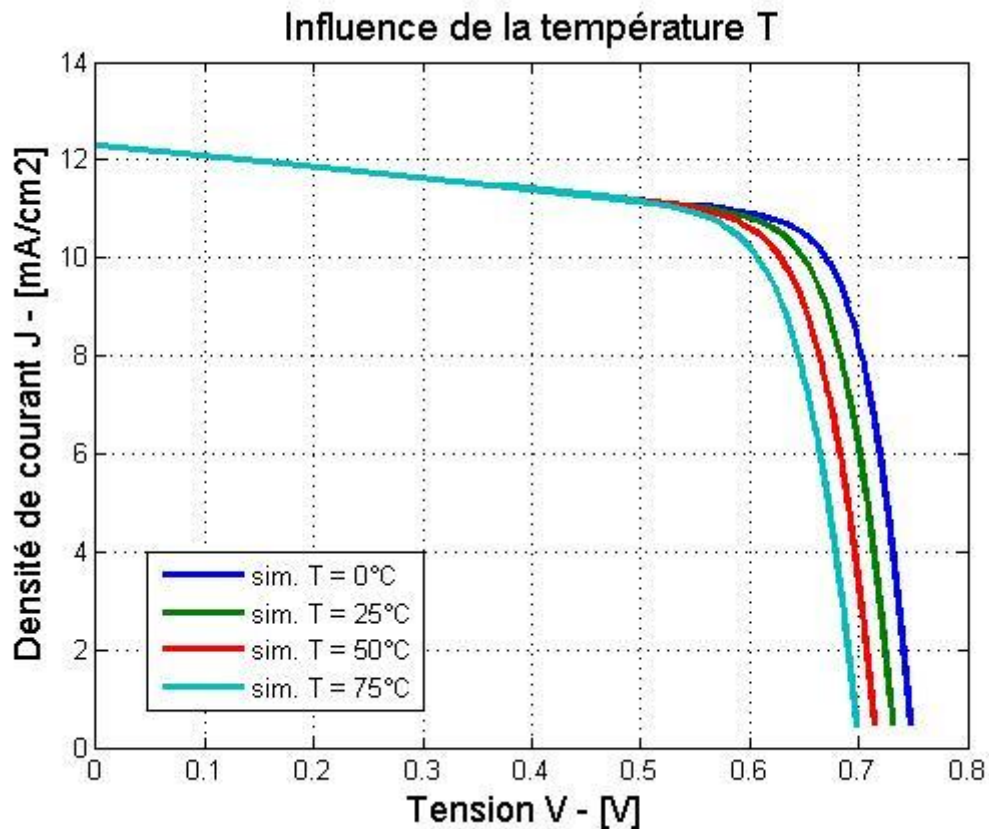


Fig 4.17. Variation de la caractéristique $J(V)$ suivant les valeurs de la température T

4.3.3.4.4. Influence du taux de recombinaison des électrons K_e

La caractéristique $J(V)$ est simulée suivant la procédure du paragraphe 4.3.3.1. pour différentes valeurs de K_e .

La Fig.4.18. montre l'influence du taux de recombinaison K_e sur la caractéristique $J(V)$ du système.

Comme attendu, La tension V_{co} et la densité de courant J_{cc} (et leur produit) augmentent lorsque le taux de recombinaison des électrons K_e diminue.

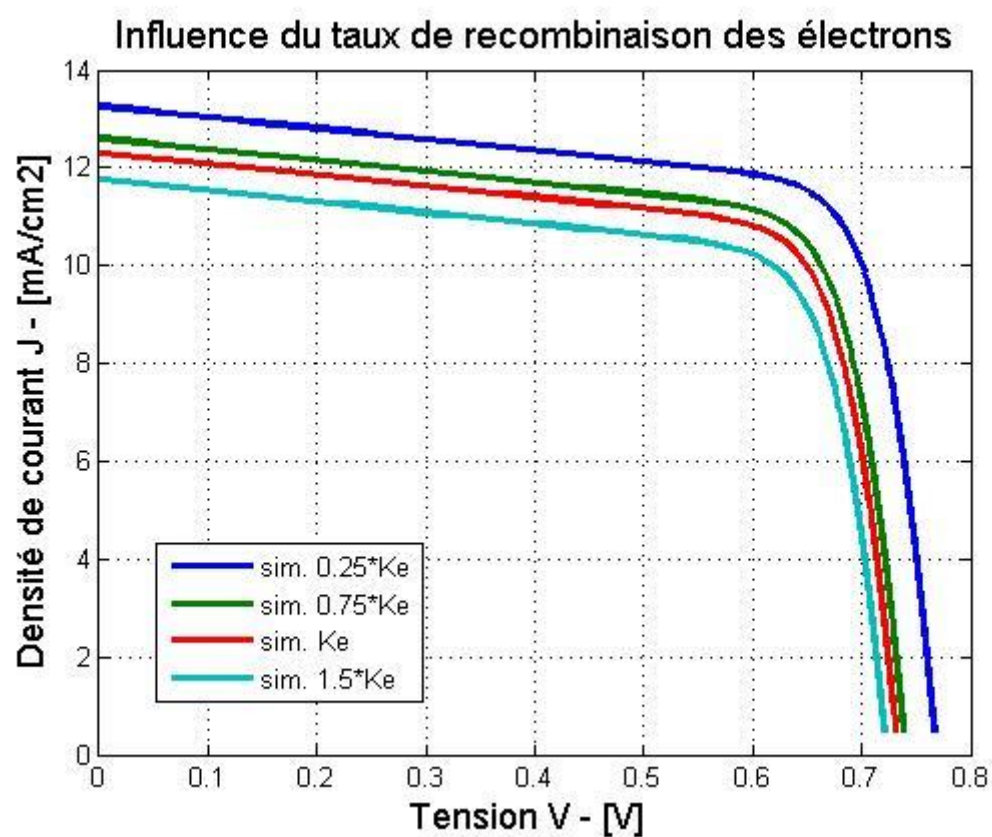


Fig 4.18. Variation de la caractéristique $J(V)$ suivant les valeurs de la température T

Bibliographie

- [1] <http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/bvp5c.html>
- [2] <http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/pdepe.html>
- [3] Andrade, L., Sousa, J., Aguilar Ribeiro, H., & Mendes, A. (2011). Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions. *Solar Energy*, 85(5), 781–793. doi:10.1016/j.solener.2011.01.014
- [4] Wang, Q., Moser, J.-E., & Grätzel, M. (2005). Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *The journal of physical chemistry. B*, 109(31), 14945–53. doi:10.1021/jp052768h
- [5] Nakade, S., Kanzaki, T., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., & Yanagida, S. (2005). Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cell (1): the case of solar cells using the I⁻/I₃⁻ redox couple. *The journal of physical chemistry. B*, 109(8), 3480–7. doi:10.1021/jp0460036
- [6] Raga, S. R., & Fabregat-Santiago, F. (2013). Temperature effects in dye-sensitized solar cells. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15(7), 2328–36. doi:10.1039/c2cp43220j
- [7] Usami, A., Seki, S., Mita, Y., Kobayashi, H., Miyashiro, H., & Terada, N. (2009). Temperature dependence of open-circuit voltage in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7), 840–842. doi:10.1016/j.solmat.2008.09.040
- [8] Desilvestro, H. (2008). What Physical Factors Affect Current-Voltage Characteristics of Dye Solar Cells ?, (February), 1–16. <http://www.dyesol.com/>

Conclusions

L'objectif de ce mémoire était de comprendre, de modéliser et de simuler le transport de charges dans les cellules solaires à colorant conventionnelles à base du dioxyde de titane nanocristallin TiO_2 .

L'exploration sommaire de la littérature spécialisée nous a permis en premier lieu d'avoir une idée préliminaire sur le fonctionnement de ces dispositifs complexes. Puis en se focalisant sur le transport de charges dans ce type de cellules, il a été établi qu'il est de nature diffusive.

Dans les cellules solaires à colorant, les équations de continuité et de transport représentent la colonne vertébrale de la modélisation mathématique de ce type de cellules.

Un modèle mathématique phénoménologique a été proposé dans le but comprendre les mécanismes mis en jeu dans les cellules DSC.

Néanmoins, Certains paramètres de fonctionnement des cellules DSC ne peuvent pas être prédit ni théoriquement ni expérimentalement. Cela peut être surmonté en ajustant les caractéristiques $J(V)$ expérimentales avec le modèle mathématique phénoménologique dans l'état stationnaire et non stationnaire. Dans ce présent mémoire, les résultats expérimentaux ont montré un bon accord avec les résultats de la simulation.

Les profils de la densité des électrons à l'état stationnaire suggérant que la plupart des électrons sont générés près du côté de l'anode de la cellule dans les conditions du court-circuit. Dans cette partie, un gradient de concentration élevé a été observé favorisant l'augmentation du taux de diffusion des électrons et en même temps limitant leurs recombinaisons.

Les profils de concentrations des espèces de l'électrolyte ont montré à l'état stationnaire une diminution de la concentration des ions tri-iodure dans la direction de la cathode. Puisque les ions iodure circulent dans direction opposée, sa concentration augmente au voisinage de la cathode platinisé ($x=1$). Les profils de concentrations des différentes espèces sont presque

plats dans les conditions du circuit ouvert. Comme prévu, l'ion tri-iodure évolue vers une grande concentration à $x = 0$ et une petite concentration à $x = 1$ suivant un comportement symétrique avec l'ion iodure.

La simulation de la caractéristique $J(V)$ a permis de constater que la cinétique du terme de recombinaison suivant le premier ordre suffisait pour décrire la recombinaison des électrons dans les cellules DSC.

La simulation de la caractéristique $J(V)$ a aussi permis de constater l'influence de certains paramètres sur celle-ci. Ainsi la résistance shunt influe fortement sur la puissance maximale de la cellule tandis que la position de la bande de conduction par rapport au potentiel redox affecte la tension du circuit ouvert mais n'affecte pas le courant du court-circuit.

Des améliorations sont cependant nécessaires pour optimiser la simulation du modèle présenté. Citons l'ajustement automatique des courbes simulées avec les courbes expérimentales, l'accélération du temps de la simulation en optimisant le code de simulation, la réalisation d'une interface graphique pour de meilleures interactions homme/machine. D'un autre côté, le modèle a besoin d'être généralisé pour intégrer d'autres mécanismes (optiques et électriques) présents dans les cellules solaires à colorant afin d'explorer de nouvelles architectures pour les cellules DSC.

Résumé

Dans ce mémoire, la dynamique du transport de charges dans les cellules solaires à colorants (DSC) est abordée. Ce travail est motivé par le désir de mieux comprendre le fonctionnement de ce type de cellules solaires afin d'améliorer leurs rendements de conversion de puissance. Nous nous sommes focalisés spécialement sur le phénomène du transport de charges dans ces dispositifs et les éléments les constituants qui peuvent soit faciliter ou gêner ce phénomène. En utilisant une approche phénoménologique, deux scénarios pour un modèle mathématique macroscopique sont proposés. La simulation de ce modèle nous a permis de construire la caractéristique $J(V)$ et ensuite de constater l'effet de certains paramètres importants sur les performances globales de la cellule solaire à colorant (DSC). Enfin, tous les résultats sont validés par les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

Mots clés : cellule solaire à colorant ; diffusion ; transport de charges ; oxyde de titane ; modélisation

Abstract

In this memory, we report a study of the transport dynamics of dye-sensitized solar cells (DSCs). The work is motivated by a desire to better understand the operation of the DSC in order to realize improved power conversion efficiencies.

Specifically, we focus on charge transport in these devices and the elements of DSC operation that either assist or impede this transport.

Using a phenomenological approach, two scenarios for macroscopic first-principles mathematical model of DSC are proposed. The simulation of this model has allowed us to build the characteristic $J(V)$ and then see the effect of some important parameters on the overall performance of dye-sensitized solar cell (DSC). Finally, all the simulated results are validated by the experimental data found in the literature.

Keywords: dye-sensitized ; diffusion ; charge transport ; TITANIUM dioxide ; modelling

ملخص

في هذه المذكرة، يتم تناول ديناميكية نقل الشحنات في الخلايا الشمسية الصبغية أو خلايا غريتل. والدافع وراء هذا العمل هو الرغبة في فهم أفضل لأداء هذا النوع من الخلايا الشمسية من أجل تحسين مردودها أو كفاءتها. ركزنا بشكل خاص على ظاهرة نقل الشحنات في هذه الأجهزة والمكونات التي يمكن إما أن تسهل أو تعوق هذا النقل.

باستخدام نهج الظواهر، نقترح اثنين من السيناريوهات لنموذج رياضيائي عياني. وقد سمح لنا محاكاة هذه النموذج برؤية تأثير بعض العوامل المهمة على الأداء العام للخلايا الشمسية الصبغية. أخيراً، تم التحقق من صحة كل النتائج المتحصل عليها من خلال النتائج التجريبية التي وجدت في المؤلفات.

كلمات البحث الرئيسية : خلية شمسية صبغية ، نقل الشحنات ، نمذجة ، الانتشار ، ثاني أكسيد التيتانيوم