ADS DE CHIMIE

THÈME : CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Cellules photovoltaïques organiques et hybrides – Évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite », p 56 à 62, l'Actualité Chimique n°397-398, juin-juillet-août 2015.

Article n°2 : « Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p – Stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert », p 61 à 63, l'Actualité Chimique n°408-409, juin-juillet-août 2016.

Article n°3 : « Les cellules photovoltaïques hybrides à la conquête du bâtiment », p 68 à 73, l'Actualité Chimique n°444-445, octobre-novembre 2019.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les cellules photovoltaïques hybrides organiques-inorganiques » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Cellules photovoltaïques organiques et hybrides

Évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite

Pierre Audebert, Emmanuelle Deleporte, Jacky Even, Claudine Katan et Fabrice Odobel

Résumé Dans le domaine de la fabrication de modules solaires photovoltaïques, visant à convertir l'énergie du Soleil en électricité, le Graal demeure encore aujourd'hui le développement d'une technologie qui allie faible coût, efficacité et longévité. Cet article traite des progrès récents dans trois filières qui sont *a priori* à bas coût : les cellules organiques, les cellules à colorant, et la filière émergente des cellules à pérovskite qui rencontre actuellement un engouement considérable. Sans exhaustivité, l'historique et les architectures de cellules solaires organiques et hybrides sont rappelées avant d'aborder les dernières avancées effectuées dans chaque secteur. Le principal enjeu de la filière tout organique et de celle à composés photosensibles reste l'élaboration de nouvelles molécules ou nanostructures plus performantes et d'accès synthétique aisé. Toutefois, la synergie des constituants d'un dispositif photovoltaïque est telle que l'ingénierie moléculaire doit s'appuyer sur une vision intégrée. Ce constat s'applique aussi à la filière la plus récente issue des matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Malgré une évolution sans précédent des rendements de photoconversion, le manque de compréhension des mécanismes sous-jacents à l'origine de leurs performances dans les cellules photovoltaïques est prégnant. La bonne connaissance de la chimie de ces matériaux acquise ces vingt dernières années couplée à des concepts de physique du solide devrait corriger ce déficit et contribuer à lever les verrous technologiques.

Mots-clés **Photovoltaïque, cellules solaires, sensibilisateur, colorant, pérovskites.**

Abstract **Organic and hybrid solar cells: recent developments and rise of a new perovskite-based generation**
One of the major challenges related to the design, development and manufacture of photovoltaic devices remains the ability to deliver low-cost, efficient and stable technologies for solar-to-electricity conversion. This paper summarises recent progresses made within three sectors that are most likely to afford cheap production costs: organic cells, dye sensitised solar cells (DSSC), and perovskite cells. The later has recently opened a new route and attracts currently a tremendous research effort. Each section includes a brief historical overview and the basic concepts of organic and DSSC architectures are given. Next, the latest developments for each of the three types of cell technology are discussed. One of the main concerns in both all organic and dye sensitised photovoltaic devices is advanced design of molecular systems combining high-performance with ease of processing. However, in a photovoltaic device the synergy between individual components calls for an integrated approach. The same holds for the new class of solar cells based on mixed organic-inorganic halide perovskites. It happens that despite the outstanding improvement in cell performance in terms of conversion efficiency made within a couple of years, there is still need for fundamental understanding of what makes hybrid perovskites so successful in that respect. Knowledge gained by more than two decades of active research in materials chemistry and solid-state physics concepts should be combined to solve technological bottlenecks.

Keywords **Photovoltaics, organic solar cells, dye sensitized solar cells, perovskite solar cells.**

L'enjeu principal du photovoltaïque est assurément le développement de technologies à bas coût. Des progrès considérables ont été réalisés récemment dans les filières des cellules à colorant (DSSC, pour « dye-sensitized solar cell »), tout organique (OPV, pour « organic photovoltaic ») et tout dernièrement à pérovskite. Les atouts majeurs de ces filières sont le faible coût du dispositif, des matières premières et des technologies employées pour les fabriquer. La légèreté de ces cellules, leur compatibilité avec des substrats flexibles alliés à une couleur modifiable à façon facilitent leur intégration dans les produits commerciaux, comparativement aux cellules à base de silicium. Un autre avantage spécifique des DSSC est leur rendement quasi constant en condition de lumière diffuse, quel que soit l'angle d'incidence du rayonnement solaire. De plus, les performances ne chutent pas lorsque la température s'élève au-dessus de l'ambiante. Grâce à ces propriétés uniques, la quantité d'énergie produite est significativement supérieure à celle de cellules silicium à rendement équivalent, ces paramètres variant fortement au cours d'une journée et des saisons.

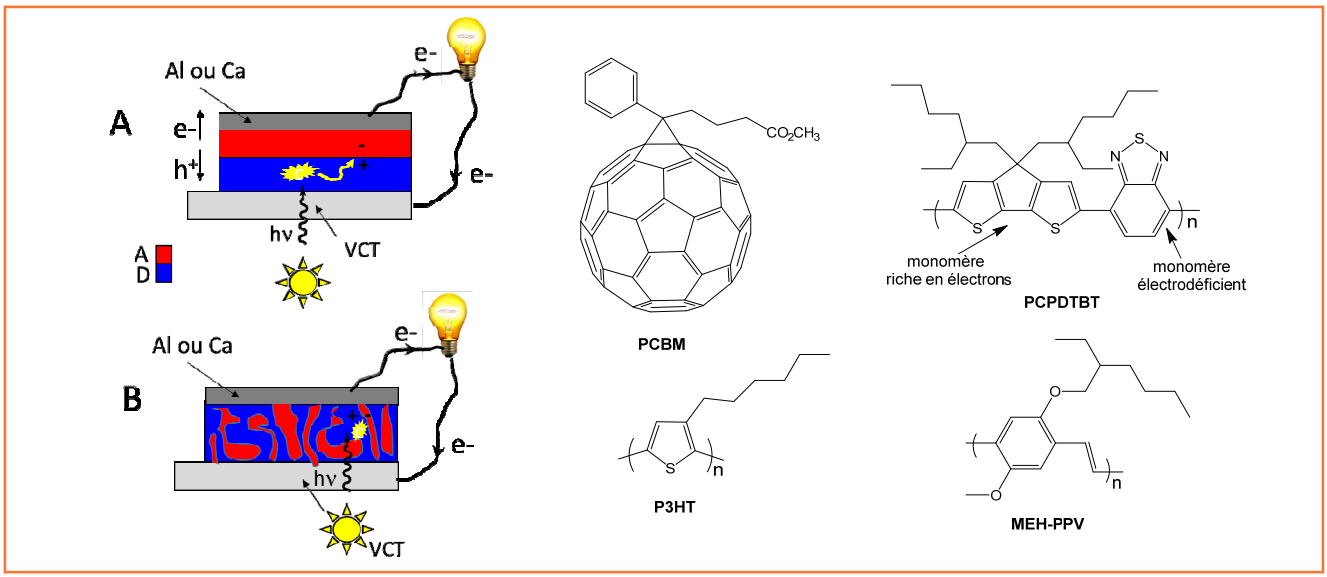

Figure 1 - À gauche : structure schématique d'une cellule tout organique (OPV) avec jonction planaire (A) et à hétérojonction volumique (B) (VCT : verre conducteur transparent). À droite : constituants de ces cellules.

Cellules tout organique (OPV)

Une cellule organique est composée d'au moins deux composés organiques : un donneur d'électron (D) qui absorbe généralement la lumière solaire et un accepteur d'électron (A) pris en sandwich entre deux électrodes conductrices (*figure 1*). Après absorption d'un photon lumineux, le donneur passe à l'état excité (D*). Si D* est en contact avec A, il se désactive en lui transférant un électron pour donner l'état à charges séparées D^+/A^-. Lorsque D* est éloigné de A, l'énergie électronique stockée sur D* peut diffuser vers un autre donneur (distances ≤ 10 nm) et potentiellement atteindre un accepteur, sinon D* se désexcite sans produire d'électricité. Lorsque l'état D^+/A^- est formé, les charges doivent migrer jusqu'aux électrodes pour être ensuite collectées dans le circuit électrique extérieur. Il apparaît donc que D et A doivent également être de bons conducteurs électroniques. Le donneur assure le transport des charges positives alors que l'accepteur conduit les électrons à la cathode. Le rendement est le rapport entre l'énergie électrique recueillie aux bornes de la cellule et l'énergie des photons absorbés dans le même temps.

D'un point de vue historique, les premières cellules solaires organiques apparaissent dans les années 1970. En 1986, une équipe américaine a réussi à atteindre un rendement de photoconversion symbolique proche de 1 % avec des petites molécules [1]. Au milieu des années 1990, l'engouement pour l'OPV s'accroit avec la hausse des rendements (2-4 %) obtenue en associant un accepteur dérivé du fullerène, le [6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle (PCBM), et un polymère donneur, le polyhexylthiophène (P3HT) ou le phénylènevinylène (MEH-PPV) (*figure 1*). Jusqu'en 1995, l'architecture des cellules était de type planaire avec une superposition de couches d'accepteurs au-dessus du donneur (*figure 1A*). Dans cette configuration, la surface de contact D/A est réduite, limitant la probabilité de rencontre entre D* et A avant la désexcitation de D*. La réalisation d'hétérojonctions volumiques, où D et A forment un réseau 3D interpénétré (*figure 1B*), constitue une avancée notoire qui repose sur le décuplement de la surface de contact entre D et A, favorisant la création d'états D^+/A. Cependant, l'obtention de morphologies optimales reste encore un défi majeur dans ce domaine. En effet, les conditions de dépôt pour générer des domaines nanométriques ou les lois qui régissent l'organisation interne du mélange D/A ne sont approchées que de manière empirique.

Parmi les matériaux actifs, la plus grande variation moléculaire se situe au niveau du donneur d'électron. Fréquemment, le PCBM joue le rôle d'accepteur (*figure 1*), avec l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques, facilitant le dépôt par induction centrifuge ou impression. Au début des années 2000, l'utilisation fructueuse du P3HT ou du MEH-PPV (*figure 1*) comme donneur a axé l'effort de recherche vers les polymères. La maturation des techniques de fabrication des cellules a permis d'améliorer les rendements, mais ceux-ci ont vite saturé autour de 5 % avec le mélange P3HT/PCBM. Le remplacement du P3HT par des polymères à plus faible bande interdite (< 2 eV) a constitué une autre rupture importante. Ceci permet d'élargir la plage de collecte de la lumière solaire et ainsi d'augmenter la quantité de courant débité. Pour ce faire, la stratégie la plus courante consiste à développer des copolymères comportant en alternance des monomères riches et pauvres en électrons (par ex. PCPDTBT, *figure 1*), créant ainsi des bandes d'absorption de type transfert de charge particulièrement adaptées pour ce type d'application.

À partir de 2008, les performances ont subitement suivi une évolution régulière (0,5 %/an) pour atteindre 8 % en 2011. Parallèlement, les petites molécules ont regagné du terrain grâce à leurs synthèses reproductibles, celles des polymères l'étant moins à cause d'une dispersion de tailles (indice de polymolécularité). En outre, les petites molécules offrent généralement des coefficients d'absorption plus élevés que les polymères. L'ingénierie de donneurs de faible poids moléculaire a permis de dépasser la barre des 9 %.

Le principal point faible de la filière OPV reste l'instabilité du dispositif. Elle résulte de la photodégradation du matériau actif, de l'évolution de la nanomorphologie interne du mélange D/A et de la corrosion des électrodes, notamment celle de la cathode qui s'oxyde au contact de l'humidité et

de l'oxygène ambiants. Dans la structure directe classique, l'électrode conductrice transparente (ECT) – généralement un verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'indium – collecte les charges positives (cathode) alors qu'un film de métal facilement oxydable (Al ou Ca) récolte les électrons (anode). En 2003, l'idée d'inverser le rôle des électrodes émerge, l'ECT joue le rôle d'anode pour extraire les lacunes électroniques et la cathode faite d'un métal difficilement oxydable (Au ou Ag) est placée dans la partie supérieure de la cellule (cellule dite inverse). Cette configuration limite la corrosion et a permis de réaliser des cellules véritablement stables à l'air. La stabilisation de la nanomorphologie au sein de l'hétérojonction volumique peut être accrue en réticulant les constituants A et/ou D après leur dépôt [2]. L'introduction de fonctions chimiques activables soit thermiquement (thermoréticulation) soit par irradiation UV (photoréticulation), permet de créer des liaisons entre constituants et de geler irréversiblement la structure interne des matériaux. Des gains de stabilité appréciables ont pu être atteints par cette stratégie.

Alors que les cellules au silicium atteignent des rendements de photoconversion de 20 à 25 %, ceux de la filière OPV restent autour de 10-11 %, freinant leur compétitivité. Le concept de cellule-tandem ouvre de nouvelles perspectives pour l'OPV, à l'instar des autres filières, avec un rendement théorique (~ 43 %) supérieur à celui des cellules simples (33 %). Il tire parti de l'association de deux cellules ayant des spectres d'absorption complémentaires, offrant ainsi une absorption sur une gamme plus large du spectre solaire. Les cellules-tandem OPV regroupent deux cellules simples en un seul empilement monolithique, chaque cellule comportant un couple D/A distinct. Comparé aux technologies à semi-conducteurs inorganiques, leur réalisation n'est pas particulièrement délicate. Dans une cellule-tandem, les tensions de circuit ouvert (V_{OC}) s'additionnent alors que le courant est limité par le couple D/A qui débite le moins. Aujourd'hui, le rendement de photoconversion expérimental record en tandem est de 12 % et 11,1 %, respectivement avec de petites molécules et des polymères.

Cellules hybrides à colorant

Les cellules hybrides à colorants (DSSC) constituent une autre technologie attrayante pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques à bas coût. Cette filière voit le jour suite aux travaux pionniers de O'Regan et Grätzel publiés en 1991 [3], qui démontrent que l'utilisation de films mésoporeux de TiO_2 offre une surface spécifique d'immobilisation des colorants beaucoup plus grande que celle des configurations standards. Ceci améliore la collecte de la lumière incidente et exalte l'absorbance de l'électrode.

Une cellule à colorant est composée d'un film de nanoparticules d'un semi-conducteur de type n (SC-n), généralement du TiO_2, qui est déposé sur une ECT (*figure 2*) [4]. Une monocouche de colorant, couramment appelé photosensibilisateur (S), est chimisorbée à la surface du SC-n pour rendre ce dernier photoactif dans le spectre visible. De plus, la cellule comporte une contre-électrode composée d'une ECT sur laquelle sont déposées des nanoparticules de platine. Un électrolyte, contenant le couple iodure/triiodure solubilisé dans un solvant organique, est inséré entre les deux électrodes. Le principe de fonctionnement repose sur l'injection d'un électron dans la bande de conduction du SC-n depuis l'état excité du colorant (S^*). Le colorant s'oxyde ainsi en S^+ et l'électron injecté diffuse entre les nanoparticules de TiO_2. Il rejoint ECT puis passe dans le circuit électrique externe. Le colorant oxydé (S^+) est régénéré par l'ion iodure (I^-) qui s'oxyde en triiodure (I_3^-). À la contre-électrode, les électrons réduisent l'ion triiodure en iodure. Le dispositif est autorégénératif et produit de l'électricité sous éclairage sans consommation de réactifs.

Jusqu'au début des années 2000, les complexes polypyridines de ruthénium, tel le colorant N3 (*figure 2*), constituaient les photosensibilisateurs les plus étudiés car les plus efficaces, avec des rendements de 10 % dès 1993 [4-5]. Cependant, le ruthénium est un élément toxique, rare et donc onéreux, à l'encontre de l'objectif à bas coût, et les complexes de ruthénium présentent une bande d'absorption peu intense. Les recherches se sont donc tournées vers l'exploration de colorants sans métal noble, potentiellement moins chers et plus absorbants dans le spectre visible. En 2010, le C219 (*figure 2*), premier colorant sans métal noble, permet d'atteindre un rendement de 10,3 % [6]. En 2011, un analogue de la chlorophylle, une porphyrine de zinc, conduit à 12,3 %, détrônant les 11,4 % du meilleur complexe de ruthénium [4]. À ce jour, le record d'environ 13 % est détenu par la porphyrine SM315 (*figure 2*) [7].

Ces rendements records n'ont pu être obtenus qu'en modifiant l'électrolyte, en remplaçant le médiateur redox

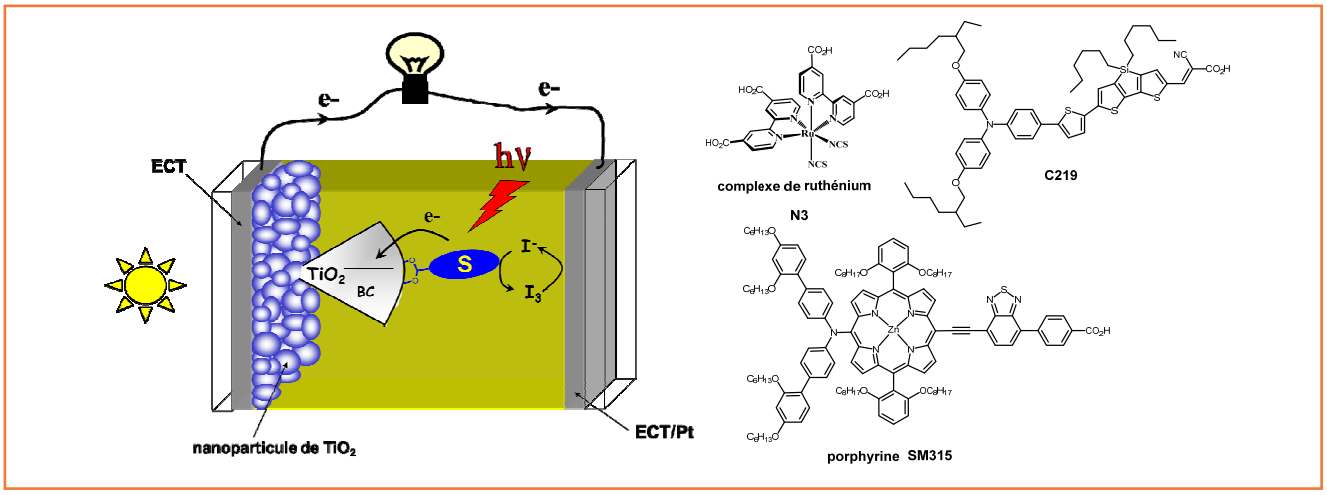

Figure 2 - Structure schématique d'une cellule hybride à colorant (DSSC) (gauche) et exemples de sensibilisateurs (S) performants (droite) (ECT : électrode conductrice transparente).

iodure/triiodure par des complexes de cobalt [8]. Ces derniers ont une absorbance plus faible, diminuant l'effet de filtre interne. Ceci améliore la collecte des photon s par le colorant. L'atout majeur des complexes de cobalt réside dans leur valeur de tension ouverte (V_{oc}) qui est plus élevée (> 900 mV) que celle du couple iodure/triiodure (≈ 700 mV). S'affranchir du médiateur à base d'iode a été un autre enjeu des recherches sur les cellules à colorant, mais il s'est avéré très délicat suite aux pertes importantes induites par les recombinaisons de charge entre les électrons injectés dans le semi-conducteur (SC) et la plupart des médiateurs. L'avantage du couple iodure/triiodure provient d'une réduction très lente à la surface de TiO_2. Dans le cas des complexes de cobalt, la parade la plus simple et la plus efficace consiste à utiliser des colorants très couvrants qui protègent la surface du SC de l'approche du médiateur. Le colorant SM315 est un exemple typique (*figure 2*), l'étendue de son groupe trisarylamine substitué par des chaines éther gêne l'approche du médiateur. La substitution de l'électrolyte liquide à base d'iodure par un conducteur solide ou peu volatil a été un autre défi important. En effet, le scellement étanche de la cellule est délicat avec un électrolyte composé d'un solvant organique du fait de sa forte tension de vapeur. Deux solutions distinctes ont été apportées. Premièrement, l'utilisation d'un conducteur électronique solide, telle une petite molécule, dont l'infiltration dans les pores du réseau fractal de TiO_2 est relativement efficace. Pour cette application, les trisarylamines à base de spirofluorène sont des composés phares. Ils ont permis d'atteindre un rendement de 7,2 % avec une bonne stabilité dans le temps [9]. La seconde stratégie consiste à remplacer le solvant organique de l'électrolyte par un liquide ionique dont la tension de vapeur est quasi nulle. Actuellement, les cellules à colorant commerciales utilisent ce type d'électrolyte.

À l'instar de la filière OPV, la conception de cellules-tandem à colorant a également été explorée. La contre-électrode de platine est remplacée par une photocathode, constituée d'un semi-conducteur de type p (SC-p : le plus utilisé est NiO) sensibilisé par un autre colorant que celui greffé sur la photoanode (électrode de TiO_2 sensibilisée) [10]. Le principe de fonctionnement de ces photocathodes est opposé à celui d'une cellule conventionnelle de type Grätzel. En effet, le colorant photoexcité devient un oxydant puissant et se réduit en S^- en recevant un électron de la bande de valence du SC-p. Cette nouvelle génération de cellules à colorant est récente et a fait l'objet de peu de travaux. Le rendement maximal (2,5 %) reste donc très en retrait de celui des cellules de Grätzel classiques (13 %). De ce fait, le principal verrou des cellules-tandem à colorant réside dans la faible performance de la photocathode. Toutefois, aucun argument scientifique ne permet de conclure que ces photocathodes seraient intrinsèquement moins efficaces que les photoanodes de TiO_2. Les processus à l'origine des pertes d'énergie dans les photocathodes ont été clairement identifiés et correspondent essentiellement à des réactions de recombinaison de charges qu'il devrait être possible de maîtriser [10].

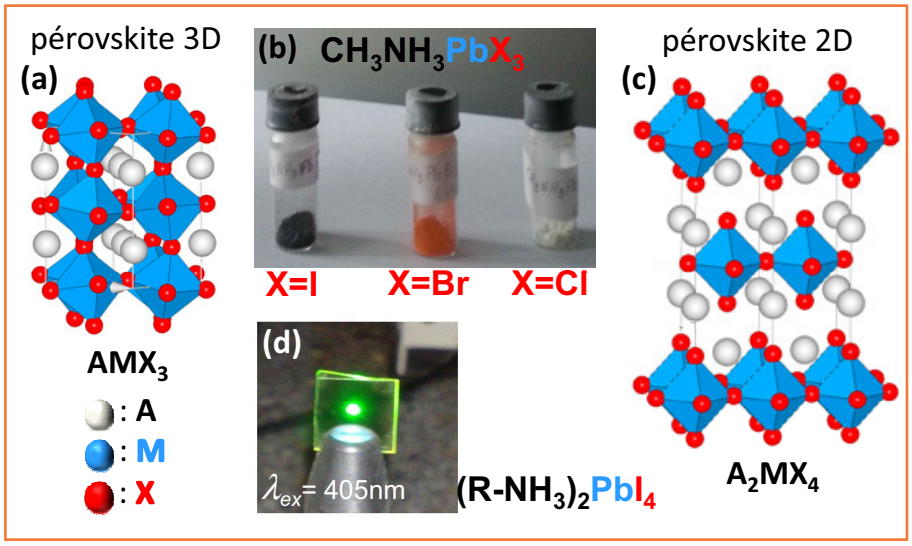

Figure 3 - Structure (a) et poudres (b) de pérovskites hybrides 3D ; structure (c) et photoluminescence (d) de pérovskites hybrides 2D.

Cellules à pérovskite

Synthèse

A priori, les pérovskites hybrides sont très faciles à synthétiser. Si M désigne le cation métallique divalent (typiquement le plomb ou l'étain), A le sel d'ammonium et X l'halogénure, les pérovskites 3D répondent à la formule AMX_3 et les pérovskites 2D à la formule A_2MX_4 (*figure 3*). Le rapport stœchiométrique métal/ammonium vaut respectivement 1 et 2. Pour obtenir une solution de pérovskites, il suffit de mélanger dans un solvant adapté l'halogénure ($X^- = I^-$), le sel métallique et celui d'ammonium, avec la stœchiométrie souhaitée. Toutefois, le choix du solvant est important ! En effet, la plupart des halogénures de métaux lourds sont très insolubles dans les solvants usuels. La présence d'un ou de deux ions halogénures supplémentaires permet de dissoudre ces sels, en formant un complexe de coordination de formule $MX_3(Solv)^-$ (*Solv* : molécule de solvant) ou $MX_4(Solv)^{2-}$ respectivement, qui sont solubles dans plusieurs solvants organiques polaires. On préfère en général des mélanges à base d'alcools dans le cas des 3D, et le diméthylformamide ou l'acétonitrile dans le cas des 2D. La cinétique de dissolution de l'halogénure métallique et sa solubilité sont également des paramètres cruciaux car la formation du complexe implique une réaction en solution. Ainsi, l'halogénure métallique doit jouir d'une solubilité significative dans le milieu.

La synthèse du matériau lui-même est effectuée en général par « dip-coating » (dépôt par trempage) ou « spin-coating » (dépôt sur support tournant), le solide se formant spontanément au cours de l'évaporation du solvant [11]. Parfois elle requiert une étape de chauffage (*i.e.* 60 °C pour les dépôts de 2D sur substrats optiques ou 100-110 °C pour les 3D sur TiO_2) permettant une meilleure cristallisation. Même si aujourd'hui la croissance de cristaux de pérovskites hybrides est déjà bien documentée, avec une grande richesse structurale allant d'octaèdres isolés (0D) aux réseaux d'octaèdres 3D selon la stœchiométrie [12], des progrès restent attendus. Récemment, des monocristaux 2D ont été obtenus par diffusion lente d'un non-solvant dans une solution de pérovskites [11]. Ce n'est que fin 2014 que l'on a su faire croître un

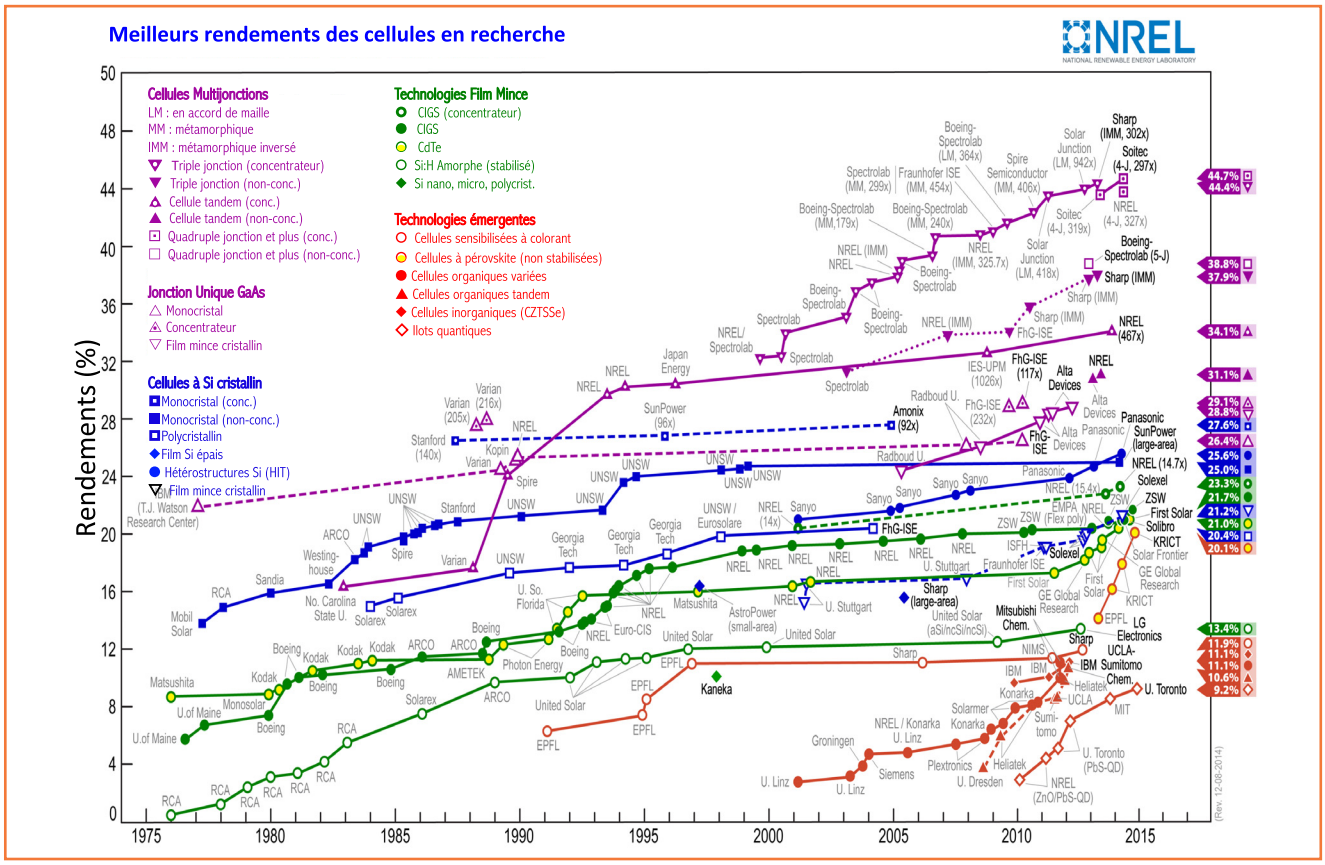

Figure 4 - Évolution des rendements de conversion recensés et certifiés par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) pour les principales filières du photovoltaïque. En rouge : DSSC et pérovskites. En vert : films minces de Si-H. En bleu : Si monocristallin. En mauve : cellules multijonctions (traduit d'après [20], voir le pdf donné dans la référence pour une version grand format de la figure en anglais).

monocristal de 10 × 10 × 8 mm^3 du matériau phare pour le photovoltaïque [13], le $CH_3NH_3PbI_3$ (*figure 3ab*).

Historique récent des pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Les pérovskites hybrides en couches (*figure 3c*) ont longtemps occupé le devant de la scène, notamment pour leur forte luminescence à l'ambiante (*figure 3d*), mais aussi pour la versatilité et simplicité offertes en termes d'élaboration. Papavassiliou et Mitzi ont été les pionniers du domaine, dès le début des années 1990, avec de très belles études systématiques pour le premier [14], alors que le second s'est davantage tourné vers l'élaboration de matériaux et la fabrication de composants microélectroniques de démonstration [15]. La réalisation de transistors à effet de champ à base de pérovskites en couches est certainement la réalisation la plus remarquable de la période 1995-2005. À cette époque, les pérovskites à base d'étain ont été privilégiées, notamment en raison d'un bon transport de charges positives, facilité par un dopage naturel ou intentionnel. En 2006, démarre l'incorporation de pérovskites hybrides en couches à l'intérieur de cavités optiques en vue d'exalter l'interaction lumière matière [16].

L'histoire des pérovskites hybrides 3D (*figure 3ab*) pour le photovoltaïque démarre dans l'anonymat le plus total par l'étude publiée en 2009 par l'équipe de Tsutomu Miyasaka (Toin University of Yokohama) [17]. Elle s'accélère brutalement au milieu de l'année 2012 sous l'impulsion conjointe de deux équipes : l'équipe de Michael Grätzel (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) associée à celle de Nam-Gyu Park, et l'équipe d'Henry Snaith (Oxford) associée à celle de Tsutomu Miyasaka [18-19]. Les rendements photovoltaïques atteignent très rapidement 10 %, puis 15 % l'année suivante. Ces progrès reposent à la fois sur de nouveaux procédés d'élaboration et de dépôt des pérovskites hybrides 3D (en deux étapes sur substrat TiO_2 nanoporeux ou par co-pulvérisation des deux réactifs en phase vapeur), mais aussi sur de nouvelles architectures de cellules solaires. Les pérovskites hybrides sont désormais déposées en couches épaisses (typiquement quelques 100 nm). Cette évolution amène le National Renewable Energy Laboratory (NREL) à définir les cellules à pérovskite comme une filière photovoltaïque distincte des cellules à colorant mi-2013 [20-21] (*figure 4*). Les performances continuent d'évoluer, dépassant la barre des 20 % à la fin de l'année 2014. Il est fort possible que cette progression ralentisse désormais car certains paramètres tels que la tension de circuit ouvert (V_{oc} = 1,13 V) atteignent des niveaux comparables à ceux des semi-conducteurs classiques. On considère en effet que la valeur limite de V_{oc} est donnée par l'énergie du gap électronique moins 0,4 eV, soit 1,15 eV pour $CH_3NH_3PbI_3$. En dehors de l'optimisation des rendements, de sérieux problèmes doivent encore être résolus : la fiabilité des dispositifs, la reproductibilité des procédés, les phénomènes d'hystérésis électrique ou encore le vieillissement des cellules. La problématique de la présence du plomb, si elle est loin d'être spécifique aux cellules pérovskites, n'en demeure pas moins une préoccupation forte, notamment dans l'hypothèse d'une interdiction absolue de son usage par la communauté européenne. Des solutions existent mais les études qui sont apparues en 2014 restent pour l'instant au stade d'ébauches.

L'architecture des cellules pérovskites est prometteuse à plusieurs égards car elle peut se décliner sous différentes formes. Les cellules pérovskites apparues en 2012 font désormais partie de la catégorie des cellules en films minces à bas coût, des études montrant que ces matériaux présentent un potentiel pour des applications industrielles sur substrat flexible ou en verre, avec pour ces derniers l'espoir d'une intégration aux vitrages de bâtiments. De nombreux laboratoires considèrent également l'association de cellules pérovskites à d'autres cellules (silicium, CIGS pour cuivre, indium, gallium et sélénium…) pour mieux couvrir le spectre solaire. La durée de vie des composants est là aussi le principal obstacle à franchir [21].

Pérovskites hybrides sous l'angle d'un changement de paradigme

Au départ, peu de travaux théoriques ont accompagné les développements expérimentaux réalisés dans cette filière. Les concepts de physique des solides, introduits en 2012 pour expliquer les propriétés optoélectroniques de pérovskites hybrides en couche, se sont révélés d'emblée être une approche fructueuse pour les pérovskites hybrides 3D [22]. Les résultats expérimentaux ont en effet très rapidement révélé que si les propriétés d'absorption de la lumière sont inférieures à celles des colorants utilisés dans les DSSC, l'absorbance totale de la cellule peut être supérieure en raison des fortes épaisseurs de matériau qu'il est possible de déposer. Une telle approche est en principe impossible dans le cas des cellules de Grätzel, car les porteurs de charge ont une diffusion très limitée. Ceci rend indispensable la présence de contacts sélectifs au voisinage immédiat du colorant. Par ailleurs, les paires électrons-trous restant fortement corrélées (excitons) dans les cellules de Grätzel, il est nécessaire de jouer sur des effets de surface pour les séparer. La grande mobilité des porteurs de charge mesurée dans les pérovskites hybrides (inférieure à celle de semi-conducteurs III-V, mais supérieure au silicium amorphe) est au contraire directement reliée à leur déplacement sur le réseau pérovskite inorganique, donnant ainsi des masses effectives faibles. Le fort couplage spin-orbite en bande de conduction joue un rôle essentiel dans ce sens. Des travaux théoriques ont aussi prédit un effet de découplage géant des états de spins sous l'effet d'une perte de symétrie d'inversion, qui pourrait avoir des applications dans d'autres domaines comme la spintronique [23]. Les grandes mobilités des porteurs sont par ailleurs accentuées par la faible quantité de défauts profonds susceptibles de capter les porteurs photocréés. L'analyse fine d'anciens travaux de physiciens du solide suggère que les paires électrons-trous initialement créées sont très rapidement affaiblies à température ambiante, notamment par la rotation rapide des cations organiques qui réduisent ainsi les interactions électrostatiques [24]. Les analyses expérimentales détaillées en cours actuellement permettront d'appréhender bientôt l'ensemble de leurs propriétés photophysiques [25]. Le mot « hybride » prend alors tout son sens, tant les parties inorganiques et organiques coopèrent pour conférer à ces matériaux les propriétés exceptionnelles qu'on leur connaît désormais.

Conclusions et perspectives

L'avenir du photovoltaïque dépend essentiellement de la rapidité à laquelle les technologies à bas coût arrivent sur le marché. Les cellules présentées dans cet article ont de réels atouts pour relever ce défi car toutes trois sont potentiellement bon marché. Les cellules DSSC possèdent l'avantage d'être relativement stables alors que les cellules OPV sont potentiellement plus simples à fabriquer, offrant l'espoir d'une production très haut débit. Les cellules à pérovskite ont atteint des rendements exceptionnels en très peu de temps (*figure 4*), mais des progrès sont nécessaires, notamment en termes de stabilité.

Une cellule photovoltaïque est en fait un dispositif complexe. Par exemple, pour une cellule DSSC, les constituants individuels n'ont pas nécessairement les bonnes propriétés : colorant photochimiquement instable (par ex. N3, *figure 2*), TiO_2 faiblement conducteur. Pourtant l'assemblage colorant/TiO_2 est très stable et l'électrode poreuse de TiO_2 peut conduire à des photocourants > 30 mA/cm^2. Il résulte de ce constat que l'optimisation du dispositif ne peut se faire à partir de chaque constituant pris séparément, mais doit être réalisée au niveau global, car les performances des éléments sont étroitement liées entre elles. Cette constatation explique pourquoi les ruptures dans ce domaine sont difficilement prévisibles. L'exemple des cellules à pérovskite en est une belle illustration. Leur utilisation sous forme de nanocristaux en tant que colorants inorganiques dans les DSSC a posé des problèmes de stabilité en présence de l'électrolyte liquide. En modifiant la configuration de la cellule, on a découvert que la structure poreuse du semi-conducteur TiO_2 n'était pas nécessaire et que le TiO_2 pouvait même être remplacé par un oxyde isolant tel que l'alumine sans perte des performances !

Pour les technologies OPV et DSSC, les voies d'améliorations porteront vraisemblablement sur la découverte de nouveaux colorants avec des molécules plus performantes et d'accès synthétique aisé. Pour les cellules à pérovskite, filière moins mature mais non moins performante, la marge de progression reste significative et continuera de bénéficier du savoir-faire d'autres filières et d'une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine de leur adéquation pour le photovoltaïque. Le remplacement du plomb par un élément non toxique est certes un enjeu, mais la présence du plomb pourrait aussi être un atout pour le recyclage de batteries de voitures ou de nos anciens écrans. Finalement, le développement de cellules-tandem, alliant ces technologies à bas coût entre elles, devrait également porter ses fruits. En raison de l'effort de recherche important dans chacune de ces filières, il est raisonnable d'attendre que l'une ou plusieurs de ces technologies atteigne prochainement le stade du développement commercial, pour véritablement accroitre la quantité d'électricité produite par voie solaire sur la planète bleue.

Références

[1] Tang C.W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, p. 183.

[2] Wantz G., Derue L., Dautel O., Rivaton A., Hudhomme P., Dagron-Lartigau C., Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking, *Polym. Int.*, **2014**, *63*, p. 1346.

[3] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.

[4] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 6595.

[5] Polo A.S., Itokazu M.K., Murakami Iha N.Y., Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, p. 1343.

[6] Zeng W., Cao Y., Bai, Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M.,Wang F., Pan C., Wang P., Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, p. 1915.

[7] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod-Basile F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., NazeeruddinMd K., Grätzel M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chem.*, **2014**, *6*, p. 242.

[8] Wang M., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 9394.

[9] Burschka J., Dualeh A., Kessler F., Baranoff E., Cevey-Ha N.-L., Yi C., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 18042.

[10] Odobel F., Pellegrin Y., Recent advances in the sensitization of wide-band-gap nanostructured p-type semiconductors. Photovoltaic and photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, p. 2551.

[11] Zhang S., Audebert P., Wei Y., Choueiry A.A., Lanty G., Bréhier A., Galmiche L., Clavier G., Boissière C., Lauret J.-S., Deleporte E., Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors, *Materials*, **2010**, *3*, p. 3385.

[12] Mercier N., Louvain N., Bi W., Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, *11*, p. 720.

[13] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $CH_3NH_3PbI_3$, *Cryst. Eng. Comm.*, **2015**, *17*, p. 665.

[14] Papavassiliou G.C., Three- and low-dimensional inorganic semiconductors, *Prog. Solid St. Chem.*, **1997**, *25*, p. 125.

[15] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D., Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film-effect transistors, *Science*, **1999**, *286*, p. 945.

[16] Wei Y., Lauret J.S., Galmiche L., Audebert P., Deleporte E., Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenethylamine based perovskite compounds, *Opt. Exp.*, **2012**, *20*, p. 10399.

[17] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 6050.

[18] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, **2012**, *338*, p. 643.

[19] Kim H.-S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, **2012**, *2*, p. 591.

[20] www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[21] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, *8*, p. 506.

[22] Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C., Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, p. 2999.

[23] Katan C., Pedesseau L., Kepenekian M., Rolland A., Even J., Interplay of spin-orbit coupling and lattice distortion in metal substituted 3D tri-chloride hybrid perovskites, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, p. 9232.

[24] Even J., Pedesseau L., Katan C., Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 11566.

[25] Fang H.H., Raissa R., Abdu-Aguye M., Adjokatse S., Blake G.R., Even J., Loi M.A., Photophysics of organic-inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 2378.

P. Audebert

E. Deleporte

J. Even

C. Katan

F. Odobel

Pierre Audebert est professeur au laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM), UMR 8531 CNRS/ENS Cachan[1].

Emmanuelle Deleporte est professeur au Laboratoire Aimé Cotton (LAC), UMR 9188 CNRS/ENS Cachan/Université Paris-Sud[2].

Jacky Even est professeur au laboratoire Fonctions optiques pour les technologies de l'information (FOTON), UMR 6082 CNRS/INSA de Rennes[3].

Claudine Katan est chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1[4].

Fabrice Odobel est directeur de recherche CNRS au laboratoire de Chimie et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), UMR 6230 CNRS/Université de Nantes[5].

1 PPSM, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94230 Cachan.
Courriel : audebert@ppsm.ens-cachan.fr

2 LAC, Bât. 505, Campus d'Orsay, F-91405 Orsay.
Courriel : Emmanuelle.Deleporte@ens-cachan.fr

3 FOTON, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.
Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr

4 ISCR, Campus de Beaulieu, Bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr

5 CEISAM, Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, BP 92208, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes Cedex 3.
Courriel : fabrice.odobel@univ-nantes.fr

CNEP CENTRE NATIONAL D'ÉVALUATION DE PHOTOPROTECTION

UN CENTRE DE RECHERCHE AU SERVICE DE L'INDUSTRIE DES POLYMÈRES ET MATÈRIAUX COMPOSITES

(Recherche sous contrat avec clause de confidentialité, éligible au Crédit Impôt Recherche, certification CRT et ISO 9001)

Analyses de défaillances (liées au process, à la formulation, ...)

Études de durabilité

- vieillissements climatiques, thermiques ou sous fatigue dynamique
- prédiction et planification de durées de vie en usage
- méthodes accélérées et suivi par analyse physico-chimique non destructive
- maîtrise des agents de protection (antioxydants, absorbeurs UV, ...) et des agents prodégradants (cas des polymères oxo-biodégradables)
- vieillissement biologique (biodégradations)

Mesures de propriétés initiales

- perméabilités aux gaz et à la vapeur d'eau
- analyses thermiques (taux de cristallinité, taux de charges, Tg, ...)
- propriétés physiques (choc, dureté, traction, flexion, compression, ...)
- analyses de films multicouches (nombre de couches, épaisseur, caractérisation, ...)
- analyses d'œuvres d'art (pigments, liants, vernis, ...)

Expertises physico-chimiques au profil des entreprises ou des sociétés d'assurance (sapiteur)

http://www.cnep-ubp.com

Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant de type p

Stratégies pour augmenter la tension de circuit ouvert

Yann Pellegrin et Fabrice Odobel

Résumé Les cellules tandem hybrides à colorant sont une belle opportunité pour obtenir des cellules photovoltaïques à bas coût et efficaces. Ce type de montage requiert une photoanode et une photocathode performantes, mais cette dernière demeure insaisissable ; c'est pourquoi une partie de la communauté scientifique s'est penchée sur le développement de cellules hybrides à colorant de type p afin d'en augmenter le rendement. Ce court article présente les diverses méthodes qui ont notamment permis d'améliorer significativement le photopotentiel délivré par ces cellules photovoltaïques originales.

Mots-clés **Cellule photovoltaïque hybride à colorant, énergie solaire, tension de circuit ouvert, recombinaison de charges.**

Abstract **P-type dye sensitized solar cells: strategies to increase the open circuit potential**
Dye sensitized tandem solar cells are challenging and promising devices for low cost efficient applications. A typical prototype is based on the assembly of an efficient photo-anode and an equally efficient photo-cathode, but the latter is still quite elusive. This is why a part of the scientific community is working on the development of efficient p-type dye sensitized solar cells. In particular, significant work is devoted to improving the open circuit potential. This short review presents a snapshot of the various strategies aiming at increasing the output photo-voltage.

Keywords **Dye sensitized solar cells, solar energy, open circuit potential, charge recombination.**

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs capables de convertir directement la lumière en énergie électrique, permettant ainsi d'exploiter l'énorme potentiel de l'énergie solaire pour générer une énergie propre, renouvelable et disponible pratiquement partout sur le globe terrestre. Les cellules les plus efficaces reposent sur la technologie du silicium, et bien que cet élément soit largement abondant sur Terre, sa purification (pureté 99,99999 %) et sa mise en forme pour l'élaboration de cellules photovoltaïques (qualité photovoltaïque) réclament une quantité d'énergie importante. Il faut plusieurs années de fonctionnement à plein régime pour qu'une cellule photovoltaïque au silicium « rembourse » l'énergie qu'elle a requise pour sa fabrication.

Afin de pallier ce problème de coût, de nouvelles technologies ont progressivement vu le jour. Parmi elles, les cellules photovoltaïques hybrides à colorant, largement développées par Michaël Grätzel [1], représentent une intéressante alternative puisqu'elles sont beaucoup moins difficiles à produire et donc moins chères (remboursement de l'énergie qu'a coûtée sa fabrication : quelques jours), tout en proposant des efficacités de conversion photovoltaïque intéressantes (12-14 %).

Ces cellules sont fondées sur l'usage d'un semi-conducteur de type n à large bande interdite, tel que le TiO_2 (gap de 3,2 eV), sous forme d'un film de nanoparticules recouvertes d'une monocouche de colorants organiques ou inorganiques chimisorbés en surface, constituant une photoélectrode (photoanode). Sous l'action de la lumière, le colorant passe à l'état excité et se trouve thermodynamiquement en mesure d'injecter un électron dans la bande de conduction (BC) du TiO_2. Le colorant photo-oxydé est ensuite régénéré par un électrolyte composé d'un couple redox en solution (ou en phase solide amorphe dans certains cas), qui est lui-même régénéré à la contre-électrode fermant le circuit électrique (*figure 1*). On peut ainsi constater qu'un courant est généré sous l'action de la lumière sans que ne soit consommé le moindre produit chimique.

Ces cellules photovoltaïques hybrides ont connu un fort essor au cours des deux dernières décennies [2] et leurs performances photovoltaïques sont aujourd'hui situées autour de 12-14 % en laboratoire. Mais il est théoriquement possible d'aller encore plus loin grâce au concept de cellules tandem [3] : dans ces dernières, la contre-électrode inerte du montage classique de Grätzel est remplacée par une photoélectrode (photocathode). Ainsi, en adaptant soigneusement les spectres d'absorption des deux photoélectrodes, des performances photovoltaïques grandement améliorées sont envisageables, avec en particulier des tensions de sortie exaltées. Cependant, si les photoanodes efficaces sont monnaie courante depuis plusieurs années, il n'en va pas de même pour les photocathodes (SCp sensibilisé, cf. ci-après). Or, c'est la moins performante des deux photoélectrodes qui impose les performances de la cellule tandem. Il est donc nécessaire de développer des photocathodes efficaces,

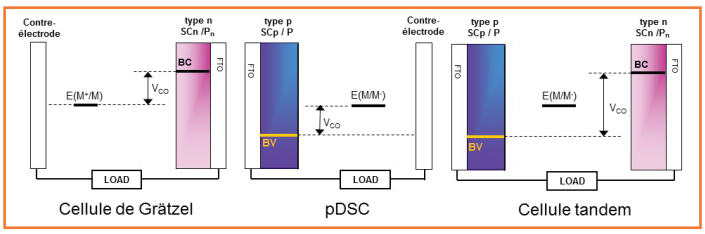

Figure 1 - Structure schématique des cellules photovoltaïques hybrides.

et pour ce faire plusieurs équipes dans le monde s'attellent à construire des cellules hybrides à colorant de type p mono-jonction (« p-type dye sensitized solar cell », pDSC) (*figure 1*).

Celles-ci fonctionnent exactement comme les cellules traditionnelles de Grätzel, mais le colorant excité par la lumière solaire injecte une lacune électronique dans la bande de valence (BV) du semi-conducteur de type p (SCp). Le colorant photoréduit est ensuite régénéré par un couple redox (M/M^-), lui-même régénéré à la contre-électrode. Plusieurs prototypes ont été construits depuis les années 2000, et leurs performances sont évaluées en mesurant la densité de courant de court-circuit (J_{CC}), la tension de circuit ouvert (V_{CO}) et le facteur de forme (FF). Le produit de ces trois paramètres divisé par la puissance solaire incidente (choisie par convention à 1 000 W/m²) donne le rendement de photoconversion η. Celui-ci reste largement en deçà des rendements pour les cellules de Grätzel (record à 2,5 %) [4]. Les verrous qu'il convient de lever afin d'augmenter le rendement des pDSC ont été cependant identifiés. Parmi eux, la tension V_{CO} est particulièrement mentionnée comme un paramètre à améliorer ; celle-ci est la plupart du temps de l'ordre de la centaine de mV (contre plus de 900 mV pour certaines cellules de Grätzel).

V_{CO} est déterminée par des facteurs thermodynamiques (éq. 1), mais aussi par les cinétiques de transferts de charges dans la cellule (éq. 2) :

$$V_{CO} = E_{BV} - E(M/M^-) \quad (1)$$

où E_{BV} est le potentiel de la bande de valence du SCp et $E(M/M^-)$ le potentiel du couple médiateur redox M/M^- dans l'électrolyte. Le plus souvent, le SCp employé est NiO (E_{BV}(NiO) = 0,3 V/ECS), et le médiateur redox le couple I_3^-/I^- ($E(I_3^-/I^-)$ = 0,15 V/ECS).

$$V_{CO} = nkT/q \times \ln(I_L/I_0 + 1) \quad (2)$$

où n est le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann, T la température, I_L est le courant photogénéré et I_0 le courant de fuite. Dans cette expression, on repère que V_{CO} est en effet diminuée lorsque les courants de fuite augmentent. Ces courants de fuite sont la conséquence de réactions contre-productives de recombinaison de charges (RC), c'est-à-dire entre le colorant photoréduit et les lacunes situées dans la BV du SCp (RC dites « géminées »), ou entre ces dernières et le membre réducteur M^- du couple M/M^- (RC dites « interfaciales » (*figure 2*).

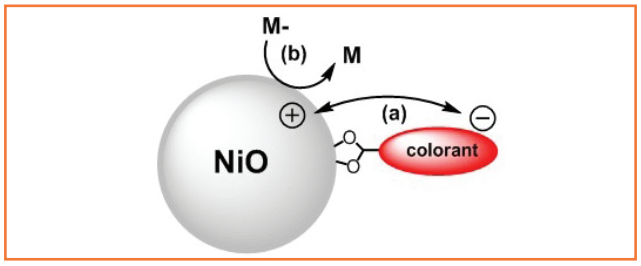

Figure 2 - Illustration schématique des recombinaisons de charge géminées (a) et interfaciales (b).

Ainsi, nous pouvons agir sur trois leviers afin d'améliorer V_{CO} : $E(M/M^-)$, E_{BV} et les réactions de recombinaison de charges. Notons néanmoins que ces leviers ne sont pas indépendants les uns des autres.

Action sur la bande de valence du semi-conducteur de type p

L'oxyde de nickel (NiO) est de loin le plus utilisé des SCp, grâce notamment aux nombreuses morphologies accessibles et aux multiples méthodes de synthèse, mais il est doté de défauts intrinsèques qui nuisent énormément aux performances photovoltaïques des pDSC associées : il est fortement coloré (compétition avec le colorant pour la récolte de la lumière), peu conducteur (4×10^{-8} $cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$) [5] et sa bande de valence est très peu profonde (E_{BV} = 0,3 V/ECS). Afin de rendre E_{BV} plus anodique tout en conservant les avantages morphologiques de NiO, le dopage de ce dernier avec des oxydes de métaux divalents ou monovalents (MgO, Li_2O) a été réalisé [6]. L'augmentation de E_{BV} est dépendante du pourcentage en dopage. Ainsi, E_{BV}(NiO) augmente d'une centaine de mV pour des dopages en Li de 0,5 à 2 %, en Co de 2 à 10 % ou en Mg de 5 à 20 %, ce qui est à corréler à une augmentation de V_{CO} d'une dizaine de mV jusqu'à 50 mV pour les pDSC correspondantes.

L'augmentation de V_{CO} est moindre par rapport à celle de E_{BV}, car d'autres paramètres sont altérés au cours du dopage, en particulier au niveau des réactions de recombinaison qui altèrent elles aussi V_{CO} par l'équation (2). De plus, les forces motrices d'injection photoinduite de lacune électronique sont naturellement de plus en plus faibles à mesure que E_{BV} devient plus anodique et entraînent une chute importante du rendement d'injection de lacune et donc de J_{CC}. Rechercher des SCp originaux tels que E_{BV} >> 0,3 V/ECS devrait également mener selon l'équation (1) à des Vco supérieures, toute chose étant égale par ailleurs.

Plusieurs nouveaux SCp ont ainsi été synthétisés sous forme de nanoparticules. Ceci est une tâche complexe mais nécessaire ; en effet, des matériaux dotés d'une faible surface active ne peuvent accueillir de grandes quantités de colorant, entraînant une faible absorbance de la photocathode. Ces SCp ont été testés dans des pDSC, avec un électrolyte iodé, mais E_{BV} reste dans tous les cas relativement proche, voire inférieur à la valeur de 0,3 V/ECS mesurée pour NiO. Les delafossites à base de cuivre ($CuBO_2$, $CuGaO_2$, $CuAlO_2$, $CuCrO_2$, et diversement dopés) sont les SCp les plus prometteurs actuellement ; une revue est d'ailleurs dédiée à ces matériaux [7]. En effet, les matériaux de type $CuXO_2$ sont des SCp peu colorés, dotés d'une conductivité lacunaire significative (10^{-2} à 10^2 $S \cdot cm^{-2}$) et d'une bonne transparence optique. De plus, E_{BV} a été évalué à environ 0,5-0,6 V/ECS pour $CuAlO_2$, $CuBO_2$, $CuGaO_2$ et $CuCrO_2$, ce qui est supérieur à E_{BV}(NiO). Les pDSC correspondantes déploient des V_{CO} améliorées, avec une valeur de 333 mV contre 215 seulement dans les mêmes conditions pour $CuAlO_2$ teinté par le colorant PMI-6T-TPA (*figure 3*). Ce colorant joue un rôle important dans l'efficacité de la pDSC évoquée ci-avant. Hormis ses qualités d'absorption et ses paramètres thermodynamiques remarquables, il est également doté de chaînes grasses passivant la surface du SCp et empêchant les RC entre le couple médiateur redox M/M^- et les lacunes électroniques photo-injectées. Les RC affectent

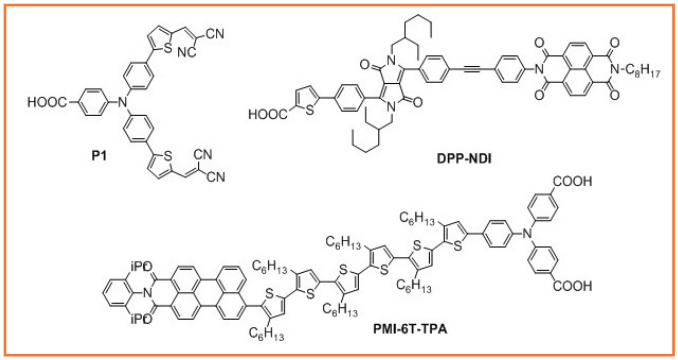

Figure 3 - Structures de quelques colorants conçus pour les pDSC.

en effet fortement V_{CO} comme en témoigne la faible valeur de 100 mV obtenue par Wu pour une pDSC montée pourtant avec $CuAlO_2$. Ce paramètre sera évoqué ci-après.

Modification de E(M/M⁻)

Le couple médiateur redox historique pour les pDSC est I_3^-/I^-, hérité des cellules conventionnelles de Grätzel. $E(I_3^-/I^-)$ est cependant peu adapté, surtout en conjonction avec le plus fréquent des SCp, le NiO. En effet, $E(I_3^-/I^-) = 0{,}15$ V/ECS et $E_{BV}(NiO) = 0{,}3$ V/ECS : comme V_{CO} est théoriquement limitée à $E_{BV}(NiO) - E(I_3^-/I^-)$, une valeur théorique de seulement 150 mV est accessible dans de tels dispositifs. De plus, les RC sont largement favorisées entre les lacunes de NiO et I^-. De nouveaux couples redox ont donc été testés. Citons le couple T_2/T^- (*figure 4*), dont le potentiel est inférieur à $E(I_3^-/I^-)$, utilisé avec succès avec des photocathodes de NiO teinté par PMI-6T-TPA [8]. Des V_{CO} de 285 et 310 mV ont respectivement été obtenues, ce qui représente des améliorations de 70 et 170 mV par rapport à l'électrolyte iodé. Il est très important de noter ici que l'électrolyte T_2/T^- est compatible avec les photoanodes : des cellules tandem sont dans ce cas particulièrement pertinentes et envisageables.

Recombinaisons aux interfaces

Comme mentionné ci-dessus, il existe deux types de RC. La RC dite « géminée » correspond à la recombinaison entre le colorant photoréduit et les lacunes photo-injectées (*figure 2*). Des études photophysiques ont montré que ce processus était particulièrement prééminent dans les pDSC, avec une grande variété de colorants. Pour lutter contre ce problème, une fine couche isolante d'alumine a été déposée sur le NiO avant chimisorption du colorant, afin de diminuer l'interaction électronique colorant|NiO [9]. Les résultats montrent que cette stratégie est efficace. Cependant, si la RC géminée est en effet freinée, l'injection de charge l'est elle aussi, entraînant une chute de J_{CC} et de η si la couche isolante est trop épaisse.

Toujours afin de diminuer l'interaction entre le colorant photoréduit et NiO, des colorants de type dyade accepteur-donneur comme le DPP-NDI ont été synthétisés (*figure 3*) [10]. Ceux-ci sont conçus de telle sorte que le groupe accepteur NDI soit situé le plus loin possible de la surface du semi-conducteur. Après l'injection de lacune dans la bande de valence de NiO, l'électron réside transitoirement sur le fragment DPP puis est transféré rapidement vers le fragment NDI, menant ainsi à un état à charges séparées NiO(+)|DPP-NDI⁻ sur une plus grande distance et doté d'une durée de vie très largement supérieure (140 µs) à celle de NiO(+)|DPP⁻ (quelques ns).

Plusieurs colorants de la sorte ont été synthétisés, dont PMI-6T-TPA évoqué plus haut, détenteur du record actuel de photoconversion (2,5 %) [4]. Pour des colorants « non dyade », la très courte durée de vie de l'état à charges séparées signifie que l'électron sur le colorant et la lacune dans NiO recombinent avant que ne puisse se produire la réaction de régénération du colorant photoréduit par le médiateur M (*figure 2*, processus (a)). À l'inverse, la régénération a tout le temps nécessaire pour se produire avec un bon rendement avec les colorants de type dyade, même si la cinétique est lente. Ainsi, de nouveaux couples M/M⁻ ont vu le jour, tels que le complexe $Co1^{3+/2+}$ (*figure 4*). Ce dernier est si encombré par les groupes terbutyle que la réaction de régénération avec le colorant photoréduit est très lente, mais la RC entre $Co1^{2+}$ et les lacunes circulant dans NiO l'est encore plus : grâce à cette structure au fort encombrement stérique, combiné à la longue durée de vie de l'état à charges

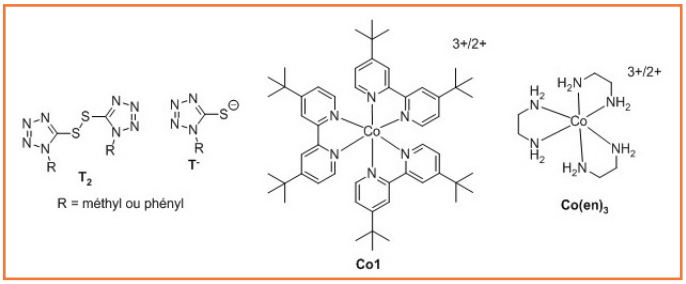

Figure 4 - Exemples de couples médiateurs redox.

séparées, une augmentation massive de la tension (au-delà de 350 mV) a pu être mesurée pour une pDSC fondée sur DPP-NDI, NiO et un électrolyte à base de $Co1^{3+/2+}$. Un record de V_{CO} (724 mV) a été obtenu en combinant le colorant PMI-6T-TPA adsorbé sur NiO avec un électrolyte formulé avec le couple $Co(en)_3^{3+/2+}$ (*figure 4*) [4]. Celui-ci défavorise la RC interfaciale tout en exhibant un potentiel redox plus cathodique que $E(Co1^{3+}/Co1^{2+})$ ou $E(I_3^-/I^-)$, combinant facteurs cinétiques et thermodynamiques.

Conclusion

De gros progrès sont encore à accomplir dans le domaine des pDSC afin de construire des cellules tandem efficaces. Celles-ci sont théoriquement capables de fournir des tensions de sortie élevées ($V_{CO} >> 1$ V), dépendant seulement des niveaux de Fermi de chaque semi-conducteur, justifiant la recherche de nouveaux SCp avec des bandes de valence plus profondes que celle de NiO. Indépendamment de cela, les RC entraînent des chutes catastrophiques de V_{CO} et il est important de parvenir à les limiter, notamment en développant des colorants de type dyade (RC géminée, *figure 2* processus (a)), et en recouvrant la surface des SCp avec des couches isolantes (RC interfaciale, *figure 2*, processus (b)).

Références

[1] O'Regan B., Gratzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.

[2] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 56.

[3] Odobel F., Pellegrin Y., Gibson E.A., Hagfeldt A., Smeigh A.L., Hammarstrom L., Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 2414.

[4] Perera I.R., Daeneke T., Makuta S., Yu Z., Tachibana Y. *et al.*, Application of the tris(acetylacetonato)iron(III)/(II) redox couple in p-type dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 3758.

[5] Mori S., Fukuda S., Sumikura S., TakedaY. *et al.*, Charge-transfer processes in dye-sensitized NiO solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, p. 16134.

[6] Wei L., Jiang L., Yuan S., Ren X. *et al.*, Valence band edge shifts and charge-transfer dynamics in Li-doped NiO based p-type DSSCs, *Electrochim. Acta*, **2016**, *188*, p. 309.

[7] Yu M., Draskovic T., Wu Y., Cu(I)-based delafossite compounds as photocathodes in p-type dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, p. 5026.

[8] Powar S., Bhargava R., Daeneke T., Geiger T. *et al.*, Thiolate/disulfide based electrolytes for p-type and tandem dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, **2015**, *182*, p. 458.

[9] Bian Z., Tachikawa T., Cui S.C., Fujitsuka M., Majima T., Single-molecule charge transfer dynamics in dye-sensitized p-type NiO solar cells: influences of insulating Al_2O_3 layers, *Chemical Science*, **2012**, *3*, p. 370 ; Uehara S., Sumikura S., Suzuki E., Mori S., Retardation of electron injection at NiO/dye/electrolyte interface by aluminium alkoxide treatment, *Energy & Environmental Science*, **2010**, *3*, p. 641.

[10] Farré Y., Zhang L., Pellegrin Y., Planchat A., Odobel F. *et al.*, Second generation of diketopyrrolopyrrole dyes for NiO-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, p. 7923.

Y. Pellegrin

Yann Pellegrin (*auteur correspondant*) est chargé de recherche et **Fabrice Odobel**, directeur de recherche, au Laboratoire CEISAM, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes*.

* CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse et Modélisation), UMR 6230, Bât. 22, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes, F-44322 Nantes Cedex.
Courriels : yann.pellegrin@univ-nantes.fr ; fabrice.odobel@univ-nantes.fr

F. Odobel

Les cellules photovoltaïques hybrides à la conquête du bâtiment

Résumé Parmi les technologies solaires de dernière génération, les cellules sensibilisées à colorants ont entamé ces dernières années leur transfert industriel. Grâce à l'amélioration de leurs performances photovoltaïques, leur stabilité et leur qualité esthétique, ces cellules qui peuvent être opaques ou semi-transparentes et colorées pourraient jouer un rôle important dans les bâtiments du futur en devenant de véritables éléments architecturaux. Cet article se focalise sur quelques résultats récents obtenus au laboratoire SyMMES (CEA-CNRS-UGA) à Grenoble et porte sur le développement de différentes séries de photosensibilisateurs purement organiques spécifiquement conçus pour des applications dans ces dispositifs photovoltaïques. Il aborde également les travaux menés en partenariat avec la société suisse Solaronix qui ont conduit à la fabrication de modules semi-transparents, certains de grande surface servant à la réalisation de la première façade photovoltaïque multicolore réalisée avec cette technologie.

Mots-clés **Cellules solaires, colorants organiques, matériaux moléculaires, photovoltaïque, photosensibilisateurs, énergie, bâtiment.**

Abstract **Hybrid solar cells for building-integrated photovoltaics**
Among the new generation of solar cells technologies, dye-sensitized solar cells (DSSC) have initiated quite recently their industrial transfer. Thanks to the improvement of their photovoltaic performances, their long-term stability and aesthetic quality, these cells, that can be opaque or semi-transparent and colorful, can play an important role as architectural elements in the next generation buildings. This article focuses on some recent results obtained in the laboratory SyMMES (CEA-CNRS-UGA) in Grenoble and deals with the development of different series of purely organic photosensitizers specifically designed for application in this class of photovoltaic devices. It also presents some recent studies carried out in collaboration with the Swiss company Solaronix that led to the manufacture of large-area modules for implementation in the world-first multicolor solar facade.

Keywords **Solar cells, organic dyes, molecular materials, photovoltaic, photosensitizers, energy, building.**

L'émergence des technologies solaires organiques et hybrides

La transition énergétique : le challenge qui concerne toutes les sociétés modernes et qui préoccupe les citoyens tout autant que les acteurs du monde scientifique, économique et politique. Dans ce contexte, le développement des énergies décarbonées non nucléaires et des énergies renouvelables s'inscrit comme une priorité. Parmi les sources d'énergie renouvelable, l'énergie solaire est la plus abondante, disponible, et sa part dans le mix énergétique du futur doit indubitablement être renforcée. Cela passe par des efforts de recherche et développement importants, orientés pour faire progresser l'efficacité et la stabilité des nouvelles technologies, tout en diminuant leur coût de production et en limitant le recourt à des procédés de fabrication énergivores ou des ressources rares.

Ces vingt-cinq dernières années, de nombreuses technologies photovoltaïques innovantes ont vu le jour et la chimie a systématiquement joué un rôle majeur dans leur développement. En effet, parmi les approches photovoltaïques de dernière génération, les cellules solaires incorporant des composés organiques, qu'ils soient moléculaires ou macromoléculaires, ont connu des avancées spectaculaires. En 2019, les rendements de conversion des cellules organiques à base de polymères, qui étaient situés aux alentours de 3 % vers la fin des années 1990, ont dépassé les 15,7 % [1]. Les cellules hybrides à base de colorants (« dye-sensitised solar cells », DSSC), également connues sous le nom de cellules de Grätzel, ont vu leurs performances progresser ces dernières années jusqu'à atteindre 14 % [2]. Enfin, il convient de mentionner que grâce aux développements liés à ces technologies, les dispositifs à base de matériaux hybrides pérovskites halogénées ont connu un essor fulgurant en seulement quelques années, atteignant récemment des rendements record certifiés proches de 24 % [3]. Malgré ces performances supérieures, des travaux sont encore nécessaires afin d'une part de diminuer la toxicité des pérovskites hybrides liée à la présence de plomb, et d'autre part d'améliorer leur stabilité encore trop faible pour permettre leur utilisation sur le long terme.

L'amélioration récente des performances mais également de la stabilité pour les cellules basées sur des matériaux photoactifs organiques rend ces technologies compétitives et ouvre la porte à de nouveaux champs d'applications. Des secteurs jusqu'ici réservés aux cellules silicium comme celui du bâtiment apparaissent maintenant accessibles pour leur déploiement. Dans ce contexte, les recherches se sont orientées ces dernières années vers le développement de nouveaux matériaux plus efficaces et stables et vers l'élaboration de procédés de fabrication compatibles avec un développement industriel de ces technologies.

Cet article se focalise sur les cellules hybrides à colorants, qui ont été intégrées pour la première fois à grande échelle en 2014 par la société suisse Solaronix dans la façade photovoltaïque multicolore d'un bâtiment.

Les cellules à colorants, principe de fonctionnement et limitations

Parmi les différentes approches développées depuis le début des années 1990 à partir de systèmes organiques, les cellules à colorants présentent de nombreux avantages. Basées sur des matériaux peu onéreux, des procédés de fabrication avec un

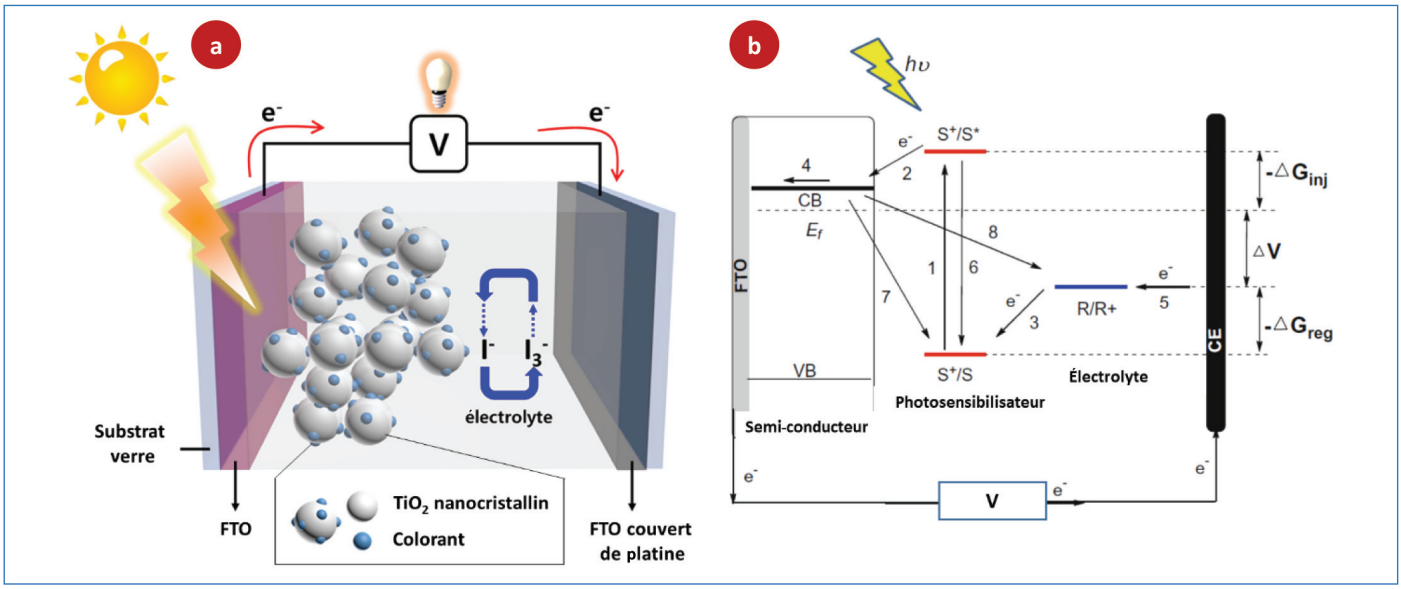

Figure 1 - (a) Schéma de fabrication d'une cellule à colorant. (b) Principe de fonctionnement : sous illumination, le colorant (S) greffé sur la surface du semi-conducteur passe à son état excité (S*) (1), ce qui donne la force motrice nécessaire (ΔG_{inj}) pour injecter l'électron photoexcité dans la bande de conduction (CB) du semi-conducteur (2). Le colorant à l'état oxydé (S^+) peut alors subir un processus de réduction électrochimique par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte (3) ; si la force motrice (ΔG_{reg}) est suffisamment élevée, la régénération du colorant se produit. Simultanément, l'électron injecté dans le semi-conducteur diffuse vers la couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et est extrait vers le circuit externe (4). L'électron atteint la contre-électrode (CE) pour réduire les espèces oxydées dans le couple redox à la surface de la contre-électrode (5). Outre la relaxation directe du colorant excité (6), il existe deux processus possibles de recombinaison d'électrons : la recombinaison de l'électron injecté avec le colorant oxydé (7) ou avec le médiateur redox dans l'électrolyte (8). Figure adaptée de *Molecular devices for solar energy conversion and storage. Green chemistry and sustainable technology*, H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt (eds), Springer, 2018.

coût énergétique faible et compatibles avec de grandes surfaces, ces cellules présentent l'énorme avantage de pouvoir être semi-transparentes selon les conditions de fabrication. Elles démontrent de bonnes efficacités de conversion énergétique y compris sous faible ensoleillement et sous différentes orientations. Comparativement aux autres technologies émergentes, leur point fort réside dans leur très bonne stabilité qui peut atteindre plusieurs années [4]. Tous ces avantages en font des candidats particulièrement attrayants pour les applications dans le domaine du bâtiment, en particulier sous forme de pare-soleils ou même comme vitrages [5].

Les cellules solaires à colorants sont des dispositifs simples à fabriquer qui nécessitent trois composants principaux :

- un semi-conducteur à grande bande interdite, en général le dioxyde de titane (TiO_2), mis en œuvre sous forme de couches mésoporeuses, dont la fonction est d'acheminer les électrons photogénérés vers une électrode transparente ;
- un colorant photosensibilisateur possédant une fonction d'accroche pour se greffer à la surface de l'oxyde (à l'origine, ce sont des composés organométalliques qui ont été utilisés) ;
- un électrolyte, en général liquide, contenant un médiateur d'oxydo-réduction qui vient compléter le système.

Le tout est emprisonné entre deux électrodes transparentes conductrices constituées de verre couvert d'oxyde d'étain dopé fluor (« fluorine-doped tin oxide », FTO) [6] (*figure 1a*).

Dans ces cellules, la séparation des charges photogénérées intervient à l'interface entre le colorant, le semi-conducteur et l'électrolyte. Ces cellules sont dites photoélectrochimiques car la production de courant électrique est le résultat d'un processus photochimique entre le colorant photosensibilisateur et l'oxyde métallique suivi d'un processus électrochimique impliquant le médiateur redox et le colorant sous sa forme oxydée. Le principe de fonctionnement de ces cellules et les différents processus électroniques sont décrits dans la *figure 1b*. Jusque dans les années 2000, les colorants les plus efficaces étaient des complexes organométalliques à base de ruthénium. Ces colorants dont les performances peuvent atteindre des rendements proches de 11 %, sont en général basés sur des ligands polypyridine [7]. Les ligands comportent des fonctions d'ancrage pour permettre la formation d'une monocouche moléculaire sur la surface de l'oxyde. Malheureusement, les complexes de ruthénium ont en général de faibles coefficients d'absorption molaire dans le visible, mais surtout le ruthénium figure parmi les dix métaux les moins abondants sur la Terre et ses composés sont souvent reconnus toxiques, voire cancérogènes. Il est donc apparu rapidement que l'utilisation de ce type de photosensibilisateurs pourrait freiner le développement industriel des cellules et que leur remplacement était souhaitable.

Des complexes basés sur des métaux moins nobles ont été développés et employés avec succès ces dernières années. On peut citer notamment les porphyrines de zinc qui ont permis d'atteindre des efficacités aux alentours de 13 % [8] proches des performances record du silicium amorphe. Il faut cependant noter que ces performances sont également étroitement associées au développement d'électrolytes plus performants à base de complexes de cobalt qui ne sont malheureusement pas très stables. Une autre tendance actuelle concerne le développement de photosensibilisateurs purement organiques [9]. Ces derniers présentent certains avantages : leurs propriétés optoélectroniques peuvent être adaptées plus facilement par ingénierie moléculaire, leur coût peut être faible car ils contiennent uniquement des éléments abondants et ils peuvent être synthétisés en peu d'étapes, enfin leurs coefficients d'absorption molaire peuvent être élevés, permettant de diminuer significativement l'épaisseur de la couche d'oxyde sans sacrifier l'efficacité, ce qui génère des économies supplémentaires.

Des colorants simples, robustes et efficaces

Le « design » moléculaire des colorants organiques applicables dans les cellules de type Grätzel est relativement simple et se base sur une architecture de type donneur/pont

π-conjugué/accepteur (D-π-A) ou sur une structure (D-A-π-A) dans laquelle un chromophore à caractère électroaccepteur a été ajouté [10]. Avec une telle conception, il est aisé d'obtenir des composés capables d'absorber efficacement les photons solaires dans le domaine du visible grâce à l'apparition de bandes à transfert de charge. Ce type de transition électronique dans laquelle une fraction importante d'une charge électronique est transférée d'une entité moléculaire riche en électrons à une autre, déficiente en électrons, est souvent observé dans les systèmes moléculaires π-conjugués multi-chromophores.

Aujourd'hui, des centaines de colorants ont déjà été développés et testés avec succès, permettant d'atteindre des rendements élevés, mais de nombreux progrès restent à faire pour conserver ces performances dans le temps. Les efforts des dernières années se sont focalisés sur l'amélioration des performances photovoltaïques et de nombreux travaux ont porté sur la modulation du cœur π-conjugué en incorporant des motifs variés tels que des unités quinoxaline, benzothiadiazole, benzotriazole ou dicétopyrrolopyrrole [10]. En 2014, des résultats prometteurs ont été obtenus grâce au développement d'une série de molécules contenant l'hétérocycle 2,1,3-benzothiadiazole [11]. Cette classe de photosensibilisateurs comporte à une extrémité le motif triarylamine, très utilisé dans ce domaine du fait de son caractère fortement électrodonneur et de ses propriétés électrochimiques stables. À l'autre extrémité, on retrouve une fonction d'accroche basée sur un motif cyano-acrylique qui permet à la fois un ancrage robuste du colorant sur la surface et une injection efficace des électrons dans l'oxyde du fait de son caractère fortement électroattracteur.

Afin de faciliter un transfert industriel rapide en cas de bonnes performances photovoltaïques, il faut concevoir des molécules facilement accessibles et des méthodes de synthèse impliquant un minimum d'étapes. Le composé RK1 synthétisé dans le cadre de cette étude répond à ce cahier des charges car il peut être préparé en seulement cinq étapes à partir de synthons commerciaux avec un rendement global d'environ 50 % (*figure 2*) [11]. Ce colorant de couleur orange possède une absorption maximum dans le visible aux alentours de 480 nm. Il contient un chromophore central dissymétrique avec d'un côté du benzothiadiazole un motif 3-alkyl-thiophène pour connecter le groupe électrodonneur, et de l'autre un motif benzène lié au groupe électroaccepteur. La chaine alkyle portée par le thiophène apporte la solubilité mais elle rend également hydrophobe la surface du TiO_2 après imprégnation, ce qui permet de réduire les phénomènes de recombinaison entre l'électrolyte et les électrons injectés dans l'oxyde [12]. La présence de l'espaceur benzène à l'autre extrémité pour connecter la fonction d'accroche permet de limiter le rétro-transfert électronique de l'oxyde vers le colorant. En utilisant RK1 comme photosensibilisateur et après optimisation de différents paramètres de fabrication des cellules (épaisseur de la couche mésoporeuse, composition de l'électrolyte…), des efficacités supérieures à 10 % en configuration de cellules opaques et 8 % en cellules semi-transparentes sont obtenues avec un électrolyte liquide contenant le couple redox iodure/triiodure [12].

Pour l'application pratique de ces cellules, le remplacement des solvants volatils de l'électrolyte liquide par des liquides ioniques est primordial. La faible tension de vapeur et la viscosité des liquides ioniques permettent de limiter l'évaporation ou les fuites et d'augmenter significativement la stabilité. Leur viscosité plus forte induit cependant une mauvaise pénétration dans les pores de l'électrode et une plus faible diffusion des espèces redox, et cela impacte négativement le courant et les performances globales [13]. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche mésoporeuse doit être réduite dans cette configuration de dispositif. Malgré cela, en utilisant RK1 avec des électrolytes liquides ioniques, il est possible d'atteindre des rendements de 7,3 %. Bien que les performances soient plus faibles qu'avec un électrolyte à base de solvants organiques, le bénéfice pour ces cellules réside dans la stabilité qui est améliorée de manière spectaculaire. Les tests de vieillissement accéléré en conditions dures (irradiation continue de 1 000 W/m^2 à 65 °C, sous humidité ambiante) selon les normes internationales standard ISOS-L2 permettent d'estimer la durée de vie des dispositifs. Les cellules sensibilisées par RK1 conservent 75 % de leur efficacité initiale après presque 10 000 heures d'irradiation continue, ce qui correspond approximativement à dix ans d'utilisation en conditions réelles. Sur la base de ces bons résultats, la société suisse Solaronix a développé des panneaux solaires de grande taille en employant RK1. Ces modules semi-transparents comportent treize cellules connectées en série avec un taux de couverture de 80 % par rapport à la surface totale du panneau,

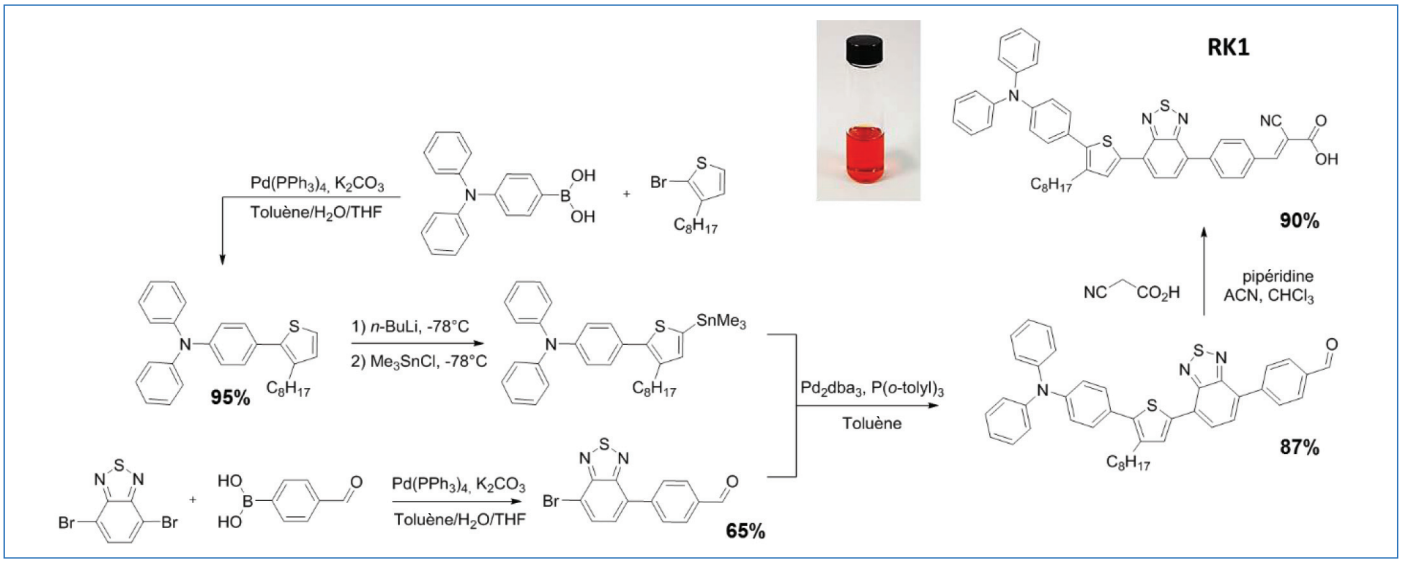

Figure 2 - Voie de synthèse développée pour obtenir le colorant RK1 et photo d'une solution de ce colorant dans le dichlorométhane.

Figure 3 - Module de 1 800 cm^2 fabriqué par la société Solaronix avec RK1 (gauche) et vue intérieure de la façade multicolore photovoltaïque réalisée avec des modules de cellules à colorants et intégrée au Palais des congrès de l'EPFL en Suisse.

ce qui représente 1 400 cm^2 de surface active [12]. Les modules fabriqués avec RK1 révèlent des teintes orangées et des transparences qui peuvent être ajustées en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Après avoir subi des tests de stabilité applicables au bâtiment, ces panneaux ont été intégrés dans la première façade photovoltaïque multicolore réalisée au monde et installée à l'EPFL en Suisse (*figure 3*). RK1 fut donc en 2014 le premier colorant purement organique utilisé pour des applications grande échelle dans le domaine du bâtiment.

Vers des structures de colorants panchromatiques

Pour améliorer les performances des cellules solaires à colorants, il apparait primordial d'optimiser la plage d'absorption des photosensibilisateurs par rapport au spectre d'émission solaire. C'est pourquoi de nombreuses familles de molécules panchromatiques ont été développées ces dernières années. Outre un gain potentiel dans la génération du courant, ces composés pourraient permettre d'obtenir des cellules semi-transparentes présentant des teintes neutres plus facilement intégrables dans les vitrages de bâtiments ou d'automobiles. Plusieurs stratégies peuvent être employées pour développer de tels composés. La première approche consiste à étendre le système π-conjugué en utilisant des combinaisons de chromophores complémentaires [14], la seconde consiste à utiliser des motifs avec un caractère électrodonneur et/ou électro-attracteur plus prononcé pour jouer sur la position de la bande d'absorption à transfert de charge.

Sur la base des résultats encourageants obtenus avec les composés de la série dont est issu RK1, de nouvelles molécules ont été développées avec le motif benzothiadiazole. Dans cette famille de colorants (voir structures de PK1 et PK2 en *figures 4* et *5*), la longueur du système π-conjugué a été étendue grâce à l'ajout de thiophènes dans la structure, et des chaines alkyles (linéaires ou ramifiées) ont été introduites sur ce squelette en position latérale pour assurer la solubilité et limiter les phénomènes d'agrégation [15]. Ces phénomènes sont en effet connus pour avoir un impact négatif sur l'injection des charges dans l'oxyde. Au final, ces colorants sont obtenus après huit à dix étapes de synthèse, avec des rendements globaux de l'ordre de 10 %, ce qui les rend moins attractifs économiquement que les dérivés de la famille de RK1.

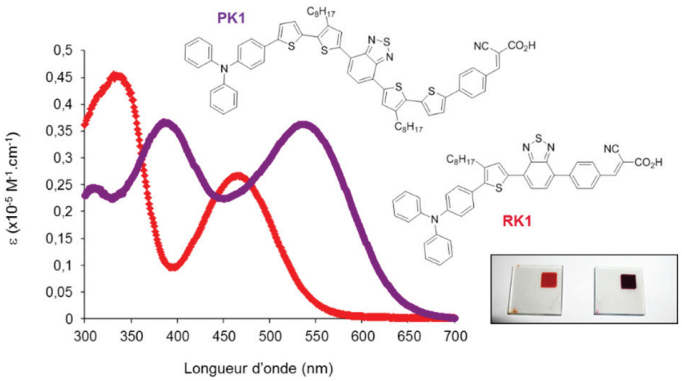

Figure 4 - Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des composés RK1 et PK1 et image d'électrodes de TiO_2 mésoporeuses imprégnées avec ces colorants (électrode rouge avec RK1 et violette avec PK1).

Ces nouveaux sensibilisateurs possèdent cependant une bien meilleure absorption de la lumière dans la gamme visible comparativement à RK1, grâce à des coefficients d'absorption molaire supérieurs et des bandes d'absorption larges qui s'étendent jusqu'à 700 nm en solution (*figure 4*) et 740 nm sur TiO_2.

Avec une absorption maximale localisée vers 530 nm sur TiO_2, ces composés révèlent une couleur pourpre-violet. Ils présentent également des niveaux d'énergie des orbitales frontières bien positionnés par rapport à la bande de conduction de l'oxyde et au potentiel redox du couple iodure/triiodure. Les cellules solaires fabriquées et caractérisées exactement dans les mêmes conditions avec ces composés en utilisant un électrolyte liquide montrent des performances allant de 6 % à plus de 9 %. Il apparait clairement que la nature et le nombre des groupes alkyle ont un impact considérable sur les efficacités des cellules solaires. Ces variations de performances entre les différentes molécules peuvent être expliquées par la formation d'agrégats lors du greffage sur la surface de l'électrode, ce qui favorise des processus de recombinaison. Ceci est confirmé par des mesures photophysiques et de photoluminescence réalisées en partenariat avec un laboratoire de l'ICIQ (Institut Català d'Investigació Química) à Tarragone. Cette étude montre que des colorants isomères de positions peuvent avoir des comportements en cellules solaires drastiquement différents et que l'utilisation de chaines alkyles ramifiées, comme dans la structure de PK2 (voir *figure 5*),

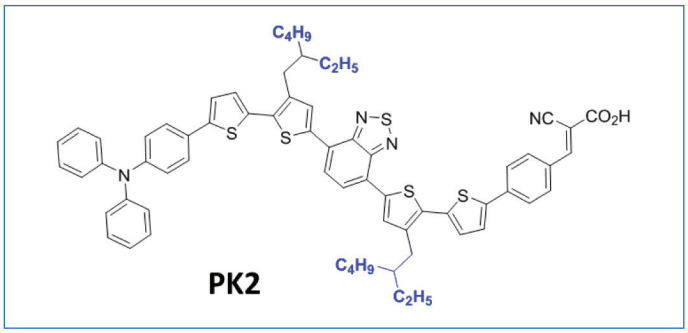

Figure 5 - Structure du colorant PK2 issu de la famille PK possédant des chaines solubilisantes linéaires ou ramifiées.

est préférable pour diminuer l'agrégation et améliorer les performances. En remplaçant l'acétonitrile employé dans l'électrolyte liquide de ces cellules par un liquide ionique, des rendements de conversion supérieurs à 7,8 % sont obtenus avec PK2. Comme attendu, ces cellules présentent une meilleure stabilité ; elles conservent 60 % de leurs performances initiales après 7 300 heures sous irradiation dans les conditions standards de vieillissement accéléré ISOS-L2, ce qui correspond à plus de sept ans en conditions réelles [15].

La seconde stratégie récemment développée pour accéder à des composés panchromatiques consiste à synthétiser des synthons fortement électroattracteurs et à les intégrer au sein d'une structure inspirée par le design de RK1. Dans ce travail, le choix s'est porté sur des dérivés de l'isoindigo (*figure 6*) [16]. L'isoindigo est un isomère de l'indigo, colorant naturel bleu très connu couramment employé dans les textiles, qui présente la particularité d'être très stable, y compris sous irradiation. L'isoindigo est un motif intéressant car il possède un fort caractère électroattracteur en raison de la présence de deux cycles de γ-lactame dans la structure. Une autre caractéristique avantageuse de cette molécule est qu'elle peut être synthétisée à partir de synthons naturels, tels que l'isatine qui est un dérivé de l'indole. Dans cette étude, la structure de l'isoindigo a été modifiée en remplaçant les noyaux phényle par une ou deux unités thiophène. En se basant sur les résultats des études précédentes, les composés de la série isoindigo ont été fonctionnalisés par des chaines alkyle ramifiées introduites sur les azotes des cycles lactame afin d'améliorer la solubilité et de limiter l'agrégation à l'état solide. Ces colorants sont obtenus en huit étapes avec des rendements de 15-20 % en suivant un schéma de synthèse proche de celui développé pour RK1.

Dans cette série, toutes les molécules présentent des spectres très larges avec une absorption maximale décalée entre 575 et 740 nm et des coefficients d'absorption molaire compris entre 27 000 et 440 00 M^{-1} cm^{-1}. Une simple modification structurale, qui consiste à ponter le motif thiophène à un des phényles de la triarylamine, permet de renforcer le caractère électrodonneur de cette unité et de décaler le spectre d'absorption de la molécule vers le proche infrarouge jusqu'à 900 nm en solution [17]. Les colorants basés sur des dérivés isoindigo présentent des teintes allant du violet au vert, en passant par différentes nuances de bleu, couleurs particulièrement recherchées pour les applications.

Malheureusement, malgré une collecte efficace des photons jusque dans le proche infrarouge, les performances de ces composés sont décevantes en cellules solaires. Des mesures photophysiques et des calculs DFT (« density functional theory ») permettent d'expliquer ces résultats. En effet, la présence d'un motif isoindigo favorise des phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO_2 et le couple redox iodure-triiodure lors de l'étape de régénération. L'efficacité photovoltaïque de ces nouveaux photosensibilisateurs reste donc inférieure à 7 % malgré l'obtention de densités de courant élevées (environ 20 mA/cm^2) [17].

Demain : des cellules co-sensibilisées

Différentes études sont venues récemment confirmer que les colorants basés sur le motif benzothiadiazole conduisent à des rendements élevés et une bonne stabilité en cellules. En poursuivant les recherches sur cette classe de composés, de nouvelles structures incluant le motif thiophène ponté à la triarylamine ont été synthétisées [18]. Parmi les molécules développées, le composé nommé YKP88, dont le spectre d'absorption est décalé dans le domaine visible comparativement à RK1, a démontré des performances assez remarquables. Utilisé comme photosensibilisateur dans des cellules opaques (avec couche de réflexion) YKP88 permet d'atteindre un rendement de 10,3 % avec un électrolyte liquide et de dépasser 7,3 % avec un électrolyte liquide ionique [18]. Quand

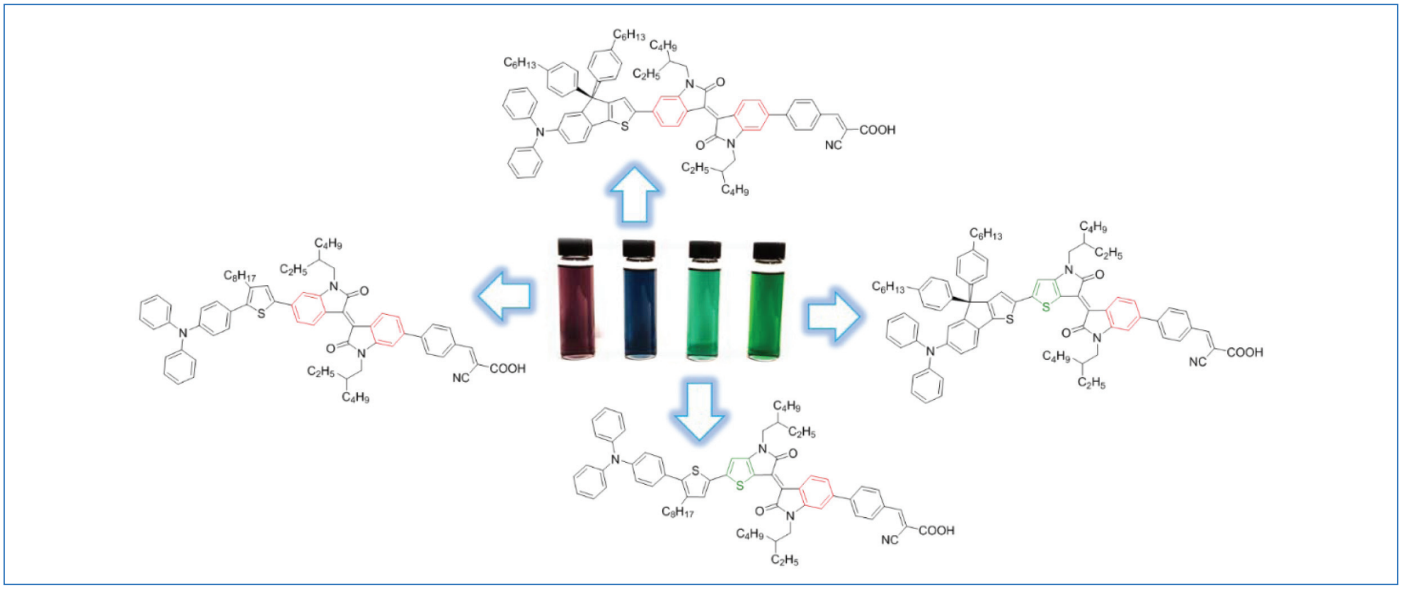

Figure 6 - Structure de colorants issus de la famille isoindigo [17].

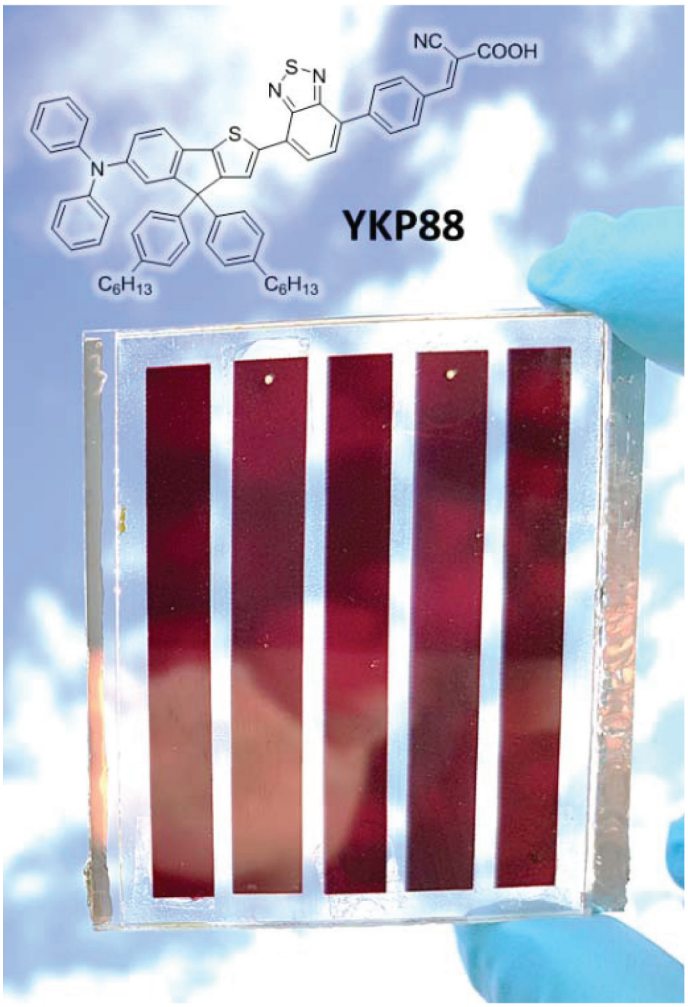

Figure 7 - Structure du colorant YKP88 et mini-module de 23 cm^2 conçu par la société Solaronix développant une puissance de 122 mW sous irradiation standard.

ce colorant est utilisé pour fabriquer des mini-modules semi-transparents de 23 cm^2 avec une surface active de 14 cm^2 (*figure 7*), des efficacités de l'ordre de 8,7 % sont obtenues. Il est intéressant de constater que l'augmentation de la taille du dispositif impacte assez peu ses performances. La puissance délivrée par ces mini-modules sous irradiation standard est intéressante car elle dépasse 120 mW, ce qui correspond à une puissance de l'ordre de 52 W/m^2.

Mais YKP88 peut également être combiné avec un second colorant pour sensibiliser les électrodes ; dans ce cas, les rendements atteignent 10,9 %. Cette approche par co-sensibilisation qui consiste à utiliser plusieurs colorants simultanément pour teinter les électrodes est de plus en plus populaire dans le domaine et récemment, un résultat tout à fait remarquable a été obtenu par les équipes de Peng Wang et Michael Grätzel [19]. En utilisant deux colorants à base de benzothiadiazole, ces équipes ont démontré une efficacité de conversion de plus de 10 % associée à une stabilité élevée (perte de 3 % de l'efficacité initiale après 1 000 heures de vieillissement accéléré à 60 °C). En jouant sur la structure du motif qui permet d'ancrer les molécules sur la surface de l'oxyde, ils sont arrivés à préparer une couche très dense de molécules sur l'électrode sans former d'agrégats. Ainsi, la monocouche de colorants joue le rôle d'une couche de passivation et empêche le médiateur redox d'approcher de la surface du TiO_2, limitant les processus de recombinaison. Ce travail démontre qu'une ingénierie moléculaire judicieuse des colorants organiques combinée à une approche par co-sensibilisation est une stratégie très efficace pour réduire les processus de recombinaison électronique à l'interface. Ceci est une exigence majeure pour atteindre de hautes efficacités [20].

L'amélioration des efficacités au-delà de 10 %, l'obtention de cellules stables sur plusieurs années et l'optimisation des propriétés optiques de ces cellules pourraient à court terme ouvrir la porte à de nombreuses applications, y compris dans les secteurs des objets connectés, du bâtiment ou encore de l'automobile.

L'auteur remercie tous les collaborateurs ayant travaillé sur ce sujet, en particulier D. Joly, M. Godfroy, C. Aumaitre, F. Oswald, S. Narbey, T. Meyer, Y. Kervella, ainsi que l'ANR, le CNRS, le CEA, l'Université Grenoble Alpes (UGA) et la Commission européenne pour leurs financements et la société Solaronix pour la réalisation de certaines études communes présentées ici.

[1] Yuan J. *et al.*, Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule*, **2019**, *3*, p. 1140, https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004
[2] Kakiage K. *et al.*, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 15894.
[3] www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (consulté le 12/04/19).
[4] Hagfeldt A. *et al.*, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *110*, p. 6595.
[5] Fakharuddin A. *et al.*, A perspective on the production of dye-sensitized solar modules, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, p. 3952.
[6] Tian H., Kloo L., Liquid dye-sensitized solar cells, In *Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage. Green Chemistry and Sustainable Technology*, H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt (eds), Springer, **2018**.
[7] Pashaei B., Shahroosvand H., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Influence of ancillary ligands in dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 9485.
[8] Mathew S. *et al.*, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 242.
[9] Ooyama Y., Harima Y., Photophysical and electrochemical properties, and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, p. 4032.
[10] Wu Y., Zhu W., Organic sensitizers from D-π-A to D-A-π-A effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 2039.
[11] Joly, D. *et al.*, A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability., *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, art. 4033, doi:10.1038/srep04033.
[12] Joly D. *et al.*, Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, p. 2010.
[13] Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, p. 2187.
[14] Warnan J., Buchet F., Pellegrin Y., Blart E., Odobel F., Panchromatic trichromophoric sensitizer for dye-sensitized solar cells using antenna effect, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, p. 3945.
[15] Joly D., Side chain engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cells: a strategy to improve performances and stability, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, p. 6122.
[16] Stalder R. *et al.*, Isoindigo, a versatile electron-deficient unit for high-performance organic electronics, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, p. 664.
[17] Aumaitre C., Visible and near-infrared organic photosensitizers comprising isoindigo derivatives as chromophores: synthesis, optoelectronic properties and factors limiting their efficiency in dye solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, p. 10074.
[18] Xu L., Increasing the efficiency of organic dye-sensitized solar cells over 10.3% using locally ordered inverse opal nanostructures in the photoelectrode, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, p. 1706291.
[19] Wang P., Stable and efficient organic dye-sensitized solar cell based on ionic liquid electrolyte, *Joule*, **2018**, *2*, p. 2145.
[20] Huaulmé Q., Cabau L., Demadrille R., An important step toward more efficient and stable dye-sensitized solar cells, *Chem*, **2018**, *4*, p. 2267.

Renaud DEMADRILLE,
Ingénieur chercheur au CEA, Laboratoire SYstèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES), IRIG, CEA Grenoble.
Il a reçu le prix Innovation Chimie & Énergie 2018 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

* renaud.demadrille@cea.fr

Classification Périodique

légende

numéro atomique	4
symbole (2)	Be
nom	Béryllium
masse atomique en g.mol^{-1} (1)	9,0

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :
Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Tc = préparé par synthèse

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium															

VI	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium
VII	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium

(H Prépa, Chimie PC SI)