

Des cellules solaires dont la transparence et la production d'énergie s'adaptent aux conditions d'ensoleillement

Renaud Demadrille (renaud.demadrille@cea.fr)

Systèmes moléculaires et nanomatériaux pour l'énergie et la santé (SyMMES)
(UMR 5819 CEA-CNRS-Université Grenoble Alpes)
IRIG, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

En laboratoire, les cellules solaires à colorant démontrent aujourd'hui des efficacités supérieures à 14% et peuvent être semi-transparentes, colorées et très efficaces sous de faibles irradiations. Elles ont récemment amorcé leur développement industriel avec des exemples d'intégration dans des façades de bâtiments.

Dans cet article, nous rappellerons le principe de fonctionnement de ces cellules, puis nous reviendrons sur nos travaux visant à développer des colorants applicables en cellules semi-transparentes. Enfin, nous présenterons une nouvelle classe de photosensibilisateurs qui permettent d'obtenir des cellules solaires capables de changer de couleur et d'auto-ajuster simultanément leur transparence et leur production d'énergie en fonction des conditions d'ensoleillement.

Pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique, il existe différentes technologies photovoltaïques bien établies basées sur des semi-conducteurs inorganiques. Mais ces quinze dernières années, une partie de la communauté scientifique a consacré des travaux de recherche au développement de nouvelles technologies moins coûteuses intégrant des matériaux organiques ou hybrides dans la couche active.

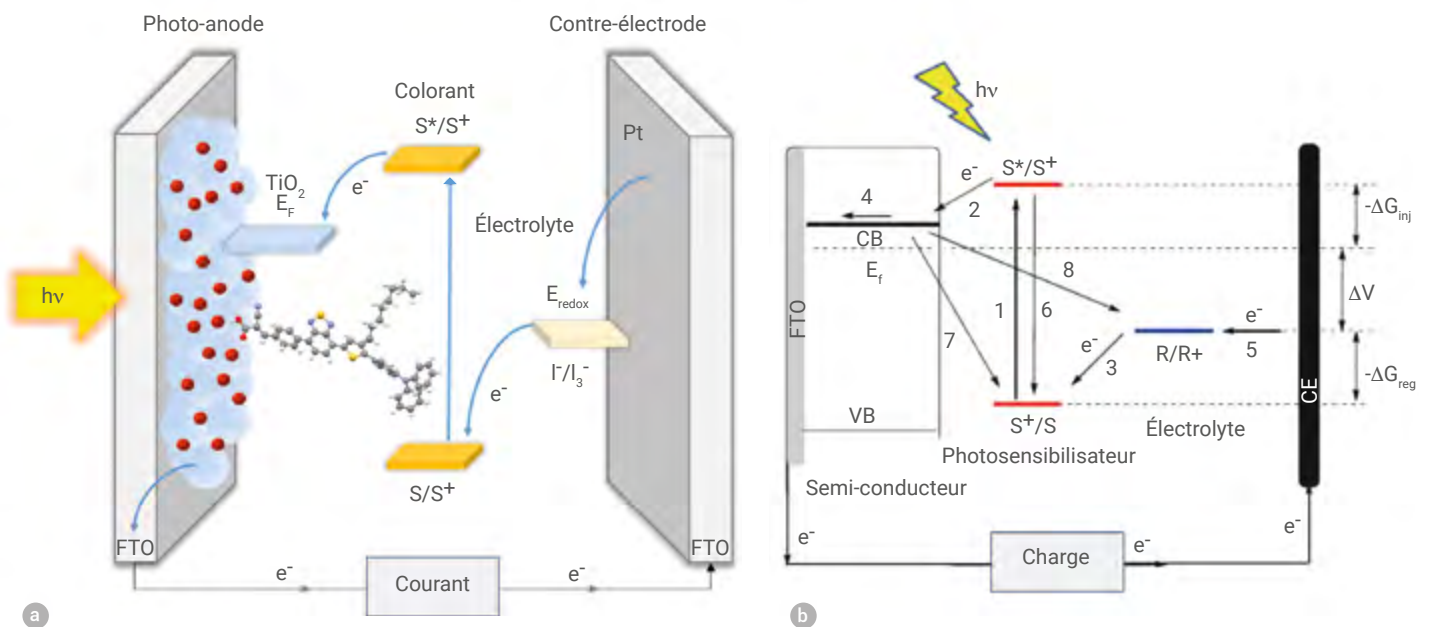
L'essor fulgurant des cellules solaires à pérovskites hybrides halogénées a révolutionné le domaine du photovoltaïque. En moins de dix ans, ces cellules ont pulvérisé de nombreux records de rendement qui culminent à près de 30% [1]. Malheureusement, leur impact environnemental potentiellement négatif lié à la présence de plomb dans leur structure et leur stabilité relativement faible limitent encore leur commercialisation.

Parallèlement, les cellules solaires intégrant des matériaux organiques dans la couche active, dont le développement a été initié au début des années 1990, n'ont cessé de progresser. Aujourd'hui, les cellules organiques basées sur des molécules ou polymères semi-conducteurs atteignent des rendements de conversion proches de 19% en laboratoire [2]. Quant aux cellules hybrides à base de colorants, connues également sous le nom de « cellules de Grätzel », (en anglais "dye-sensitised solar cells" : DSSC), elles ont vu progresser leurs performances jusqu'à atteindre 14,3% en 2020. Ces cellules sont fabriquées à partir de matériaux abondants, peu onéreux, par des procédés de fabrication compatibles avec de grandes surfaces, et leur coût énergétique de production reste faible [3]. Elles révèlent aussi d'autres atouts, puisqu'elles peuvent être semi-transparentes, colorées, et qu'elles démontrent de bonnes efficacités sous un faible ensoleillement ou sous lumière artificielle. De plus, leur orientation par rapport au soleil impacte peu les performances. Comparées aux cellules organiques ou aux pérovskites, elles présentent des

>>>



Vue intérieure de la façade multicolore photovoltaïque intégrée au Palais des congrès de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), utilisant des cellules à colorant RK1 (voir pp. 30-31 et figure 2).



1. Schéma (a) et principe de fonctionnement (b) d'une cellule à colorant (adapté de [5]).

Sous illumination, le colorant (S) greffé sur la surface du semi-conducteur (points rouges sur la figure 1a) passe à son état excité S* (1), ce qui donne la force motrice nécessaire (ΔG_{inj}) pour injecter l'électron photo-excité dans la bande de conduction (CB) du semi-conducteur (2). Après injection de cet électron, le colorant passe à l'état oxydé (S⁺) et peut alors subir un processus de réduction électrochimique par le médiateur redox (R) 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), puis il est extrait vers le circuit externe (4). L'électron atteint alors la contre-électrode (CE) couverte d'une fine couche de platine qui sert de catalyseur pour réduire les espèces oxydées dans le couple redox à la surface (5). Outre la relaxation directe du colorant excité (6), il existe deux processus possibles de recombinaison de l'électron injecté : avec le colorant oxydé S⁺ (7) ou avec le médiateur redox dans l'électrolyte (8).

>>>

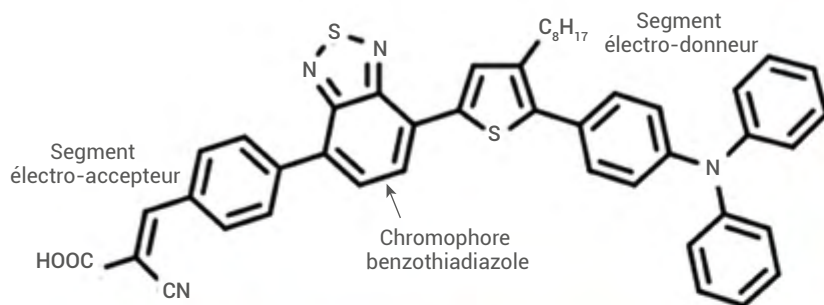
stabilités remarquables qui dépassent une dizaine d'années, et certains éléments servant à leur fabrication sont recyclables. Ces cellules, dont la forme, la transparence et la couleur peuvent être modulées lors de leur conception, sont particulièrement attrayantes pour les architectes.

Cet article présente les récents travaux réalisés au CEA Grenoble sur cette technologie et le développement d'une nouvelle classe de photosensibilisateurs organiques, qui ont permis de réaliser une première génération de cellules solaires combinant deux phénomènes difficiles à concilier : le photovoltaïque et le photochromisme.

Principe de fonctionnement des cellules à colorant

Les cellules solaires à colorants utilisent trois composants principaux. Le premier est un semi-conducteur à grande bande interdite, en général le dioxyde de titane TiO_2 ; mais d'autres matériaux comme le ZnO ou même des oxydes ternaires peuvent être utilisés. Déposé sur une électrode transparente, il constitue la photo-anode. L'oxyde est utilisé sous forme de nanoparticules de tailles comprises entre 15 et 30 nm, constituant après dépôt une couche mésoporeuse de surface spécifique très importante (quelques dizaines à plus d'une centaine de m^2 par gramme). Le second composant est un colorant photosensibilisateur ; il possède une fonction chimique qui va permettre son ancrage covalent à la surface de l'oxyde. Enfin, le troisième élément est un électrolyte, en général liquide, qui contient un médiateur d'oxydo-réduction (redox). Ces trois composants sont assemblés entre deux électrodes transparentes conductrices en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO, Fluorine-doped Tin oxide) [4].

La figure 1 détaille le schéma d'une cellule à colorant et les différents processus électroniques à l'origine de la génération de courant. Dans cette cellule, la génération des charges est le résultat de processus qui se produisent aux interfaces entre le colorant, le semi-conducteur et l'électrolyte. Ces cellules solaires sont dites photo-électrochimiques, car la production de courant électrique résulte d'un processus photochimique entre le



(a)



(b)

2. Cellules solaires à colorant RK1.

(a) Structure du colorant RK1.

(b) Photo d'un module de 1800 cm^2 fabriqué par la société Solaronix avec RK1.

colorant photosensibilisateur et l'oxyde métallique, suivi d'un processus électrochimique impliquant le médiateur redox et le colorant sous sa forme oxydée.

Le photosensibilisateur : élément clé du dispositif

Les premières cellules à colorants utilisaient du ruthénium, rare et donc cher, puis des composés organométalliques associés à des électrolytes (malheureusement peu stables) à base de cobalt.

Les développements actuels font plutôt appel à des photosensibilisateurs purement organiques. Ils sont basés sur une architecture moléculaire dans laquelle un groupement électro-donneur, en général de type triarylamine, est connecté à un chromophore qui est lui-même couplé à un motif électro-attracteur qui comporte une fonction d'ancrage. Les propriétés optoélectroniques de ces colorants peuvent être adaptées finement par ingénierie moléculaire en jouant sur la nature du chromophore central, la substitution du squelette ou la nature des groupes

donneur et accepteur. Ces colorants ont des coûts de production faibles car ils ne contiennent que des éléments abondants, et ils sont en général synthétisés en peu d'étapes. Leurs coefficients d'absorption molaire sont élevés, ce qui permet des économies supplémentaires en diminuant significativement l'épaisseur de la couche d'oxyde sans sacrifier l'efficacité. Ils sont compatibles avec une large gamme d'électrolytes. Enfin, certains d'entre eux vont présenter une excellente stabilité sur plus de dix ans, notamment lorsqu'ils sont associés à des électrolytes robustes comme ceux formulés avec des liquides ioniques.

Depuis 2014, nous avons développé des colorants de structure chimique simple, à base du chromophore benzothiadiazole. Ces colorants possèdent une forte absorption dans le domaine visible du spectre solaire et sont accessibles par des synthèses impliquant peu d'étapes, ce qui permet un transfert industriel rapide. Parmi ces composés, RK1 est un colorant orangé-rouge avec une bande d'absorption centrée à 480 nm. Dans la

structure de RK1 (fig. 2a), le motif benzothiadiazole est couplé à un segment électro-donneur d'un côté et à un segment électro-accepteur comportant une fonction d'ancrage de l'autre. Il en résulte un positionnement énergétique favorable à la photo-injection des électrons dans l'oxyde et à la régénération du colorant oxydé. La chaîne alkyle introduite aide à passer la surface du TiO_2 après greffage. Ceci permet de réduire les phénomènes de recombinaison impliquant les électrons injectés dans l'oxyde et le médiateur redox (voie 8, figure 1b).

RK1 est un photosensibilisateur efficace qui, en association avec un électrolyte liquide contenant le couple redox iode/triiodure, donne des rendements supérieurs à 10% en cellules solaires. Lorsqu'un électrolyte à base de liquides ioniques est utilisé, le rendement est de l'ordre de 7,3%, mais ces cellules conservent 75% de leur performance initiale après 9000 heures d'irradiation continue dans des conditions dures de vieillissement accéléré (1000 W/m^2 à 65°C , humidité ambiante) [7]. Ceci correspond à plus de dix ans d'utilisation en conditions réelles. Ce colorant a été l'un des premiers à être

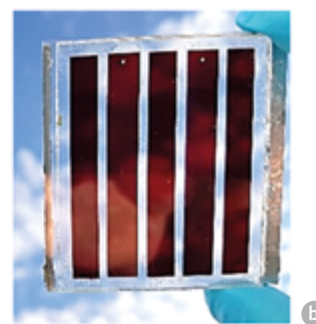
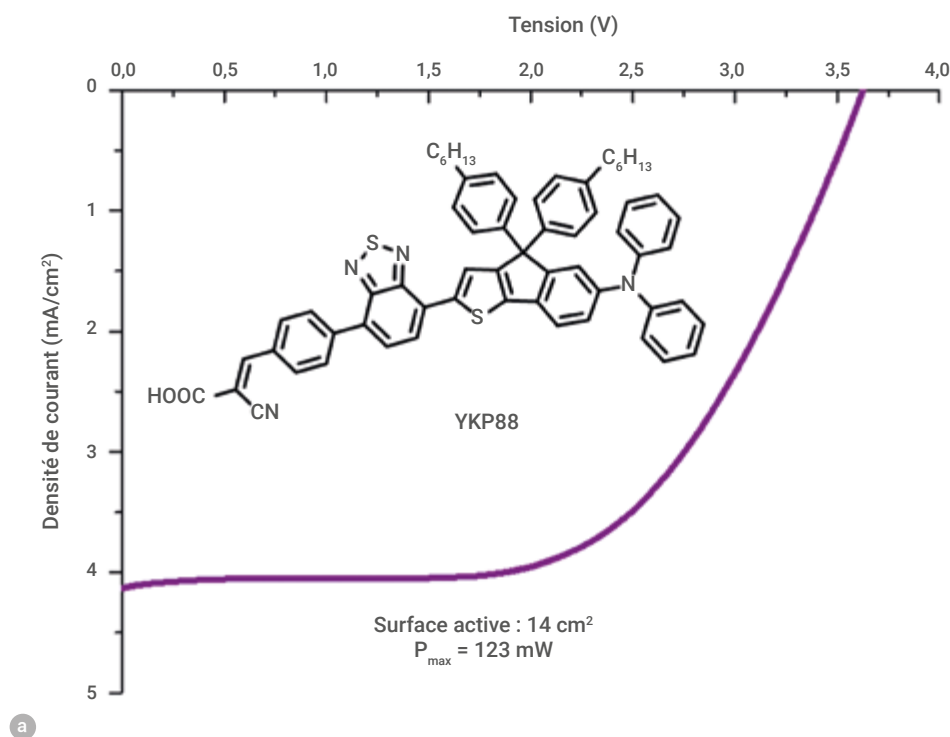
utilisé à grande échelle, dans une façade photovoltaïque semi-transparente de 300 m^2 développée par la société Solaronix et installée à l'École polytechnique fédérale de Lausanne en Suisse (fig. 2b et photo p. 29) [8].

En 2021, de nouveaux colorants à base de benzothiadiazole ont été mis au point au CEA, et des rendements proches de 11% ont été obtenus. Un de ces colorants, YKP88, montre des performances remarquables en minimodules semi-transparentes. Ces minimodules, d'une surface totale de 23 cm^2 pour une surface active de 14 cm^2 , sont fabriqués en interconnectant cinq cellules de forme rectangulaire en série (fig. 3b). Ils présentent une couleur rouge bordeaux et une transmission visible moyenne de 26 % mesurée entre 380 nm et 740 nm. Ils sont capables de délivrer un courant global de $58,1 \text{ mA}$ ($4,15 \text{ mA/cm}^2$), une tension en circuit ouvert de $3,63 \text{ V}$ (fig. 3a) et un facteur de forme^(a) de 58,26 %, ce qui conduit à un rendement de 8,73 % et une puissance de sortie de 123 mW mesurée en condition standard. Cela correspond à une densité de puissance de surface de $53,4 \text{ W/m}^2$ [9].

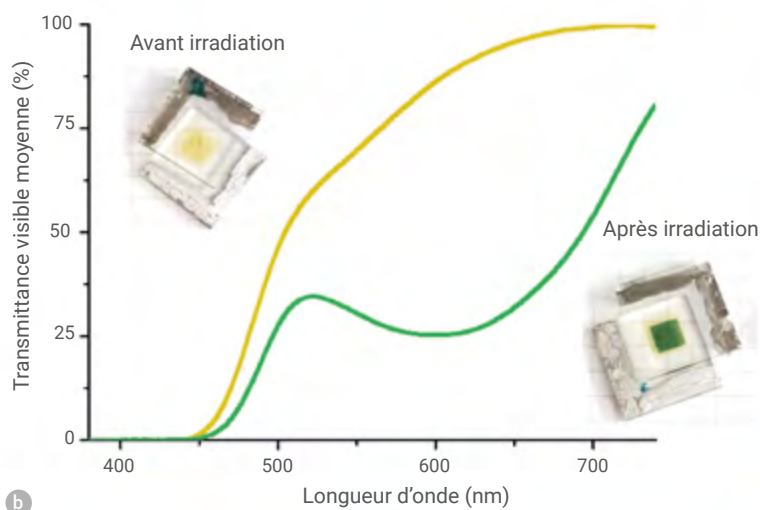
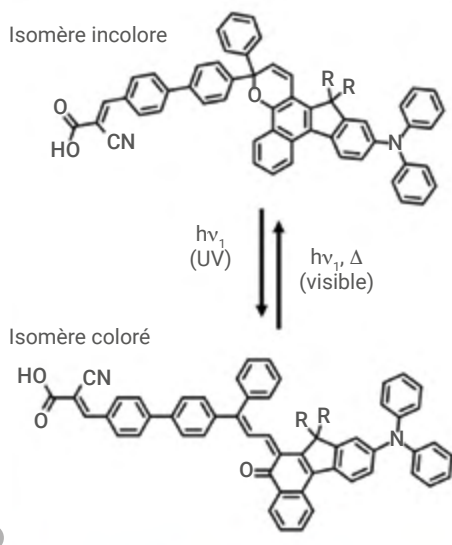
Vers des cellules solaires à transmission optique variable et auto-ajustable

Les résultats précédents démontrent le potentiel applicatif de ces modules, mais certaines limitations existent. En effet, pour convertir efficacement la lumière en électricité, les cellules à colorants, à l'instar de n'importe quelle autre technologie solaire, doivent récolter un maximum de photons du soleil dans le domaine visible. Par conséquent, les cellules solaires les plus performantes ne peuvent pas présenter une bonne transparence optique, et un compromis doit être trouvé entre la transparence et l'efficacité lorsque des applications en façade ou en vitrages sont visées. La transparence optique des cellules solaires peut être adaptée en ajustant certains paramètres lors de la fabrication. Cependant, l'état actuel de la technique ne permet que la fabrication de cellules solaires semi-transparentes de transmission optique donnée, car déterminée par l'épaisseur de l'électrode mésoporeuse de TiO_2 , le choix du colorant ou encore sa concentration à la surface de l'électrode. Pour une intégration dans

>>>



3. (a) Courbe courant-tension et (b) image d'un minimodule contenant YKP88. La puissance maximale est obtenue autour d'une tension de 2 V.



4. Cellules solaires à colorant photochrome NPI.

(a) Structure du NPI et schéma d'interconversion photochromique.

(b) Variation de la transmittance des cellules solaires en fonction de la longueur d'onde dans le visible, avant et après irradiation.

>>>

les fenêtres et un déploiement massif de cette technologie dans les bâtiments, la mise au point de cellules solaires de transparence adaptable en fonction de l'ensoleillement serait un atout majeur.

Pour relever ce défi, notre équipe a proposé en 2015 une technique basée sur l'utilisation de colorants photochromes pour remplacer les colorants conventionnels. Un colorant photochrome peut exister sous deux formes, possédant chacune un spectre d'absorption spécifique. Le passage d'une forme à l'autre est induit dans l'une ou les deux directions par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. De nombreux colorants photochromes ont été développés, mais seuls quelques-uns d'entre eux présentent un retour à l'état initial basé sur un processus thermiquement activé.

Nous avons choisi de travailler sur des molécules comportant le motif diphenyl-naphthopyranes. Le photochromisme de ces composés initialement incolores implique le clivage de la liaison carbone (sp^3) - oxygène du cycle pyrane, puis un réarrangement du système conduit à la formation des isomères colorés. Ces derniers reviennent à la forme originale inco-

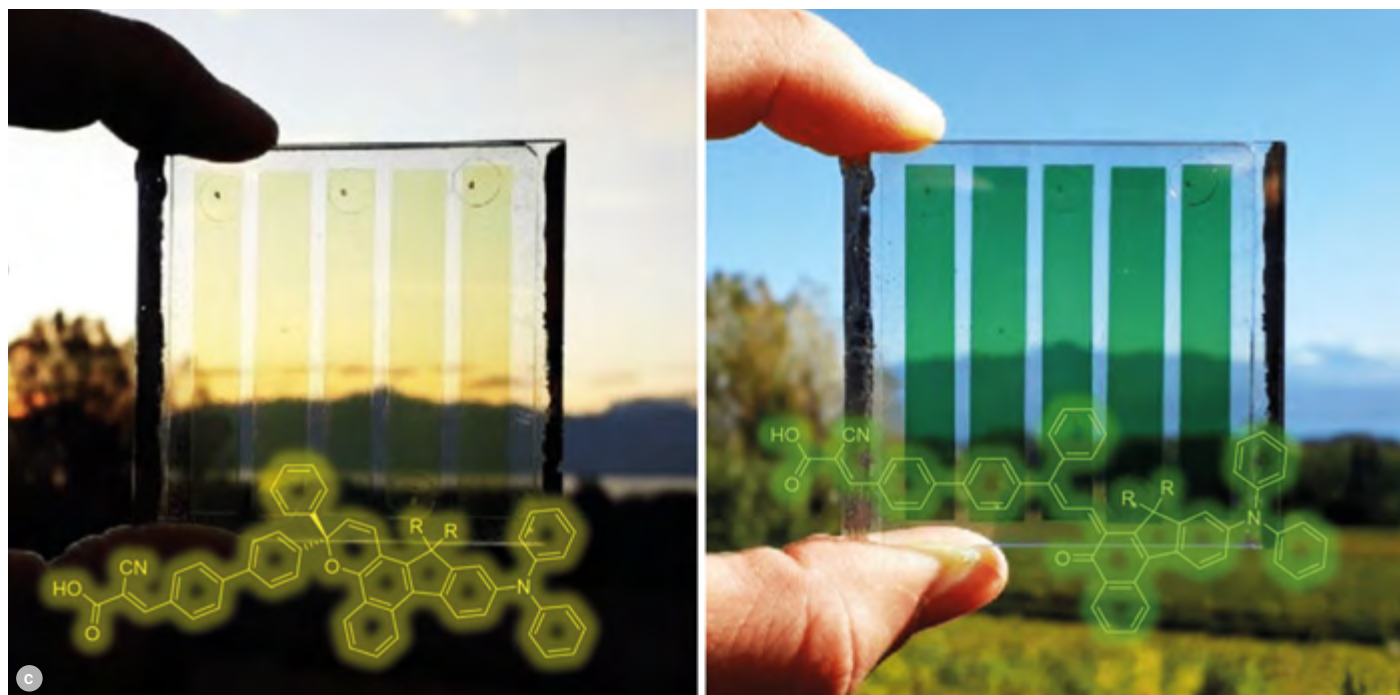
lore grâce à un mécanisme de fermeture de cycle activé thermiquement ou photochimiquement avec la lumière visible. Sous irradiation, ces molécules existeront sous deux formes et on atteindra un équilibre entre elles (état photostationnaire) dépendant de la puissance d'irradiation, de la température et du milieu utilisé.

Ces colorants, connus depuis des décennies pour la réalisation de verres ophtalmiques, n'avaient jamais été envisagés pour des applications dans le domaine du photovoltaïque. Depuis 2015, nous avons conçu et synthétisé de nouveaux photochromes issus de cette famille, dont la structure permet de sensibiliser l'électrode des cellules solaires à colorant.

La figure 4a présente le photochrome NPI développé dans notre laboratoire. Si on analyse les spectres de transmission et les courbes courant-tension des dispositifs contenant NPI, on note un comportement tout à fait unique pour une cellule solaire. Sous irradiation, le spectre de transmission de la cellule se modifie avec apparition d'une large bande d'absorption dans le domaine visible (courbe verte de la fig. 4b). La cellule passe du jaune caractéristique de l'électrolyte à base d'iode à une teinte verte qui correspond au

spectre de l'isomère photogénéré. Plus l'irradiation se prolonge, plus le nombre d'isomères colorés augmente à la surface de l'électrode ; ils collectent alors plus de photons dans le domaine visible et le courant délivré par la cellule augmente jusqu'à ce que soit atteint l'état photostationnaire. La transformation de la molécule à la surface de l'électrode est réversible et, lorsque l'irradiation est stoppée, la cellule retrouve sa couleur et sa transparence initiale (courbe jaune de la fig. 4b) [10].

Pour valider notre approche à plus grande échelle, des minimodules de 23 cm^2 ont été fabriqués (fig. 4c). À l'état photostationnaire, une tension maximale de 2,43 V, avec un courant de 23,62 mA, et un facteur de forme de 56,7% sont atteints avec ces dispositifs, ce qui donne une puissance maximale de 32,5 mW. Ces résultats préliminaires sont encourageants, d'autant plus que ces minimodules peuvent adapter simultanément leur transparence et leur production d'énergie en fonction des conditions d'ensoleillement. Nous cherchons actuellement à améliorer les performances et la stabilité de ces cellules solaires multifonctionnelles.



(c) Image d'un minimodule sous différentes conditions d'ensoleillement : sous forte irradiation, la couleur passe du jaune au vert et le courant délivré augmente.

Conclusion

De par leur conception, les cellules solaires à colorant, encapsulées entre deux substrats de verre, peuvent atteindre une bonne stabilité. Lorsque le verre est couvert d'une couche de protection anti-UV, la dégradation des colorants est fortement limitée. Aujourd'hui, la durée de vie des modules contenant des électrolytes à base de liquides ioniques est estimée à dix ans en utilisant des tests de vieillissement accéléré. Elle pourrait être en réalité bien supérieure pour les modules implantés sur des façades exposées à une lumière directe seulement quelques heures par jour.

Depuis quelques années, des vitrages électrochromes sont proposés dans le secteur de la construction. Grâce à leurs propriétés optiques dynamiques, ces vitrages intelligents permettent d'améliorer le confort visuel des usagers à l'intérieur et l'isolation thermique des bâtiments. Comparées aux dispositifs électrochromes, où le processus de coloration nécessite une consommation électrique, les cellules solaires photochromiques présentent l'avantage de ne pas consommer d'énergie électrique mais d'en produire.

Ceci ouvre, pour ces dispositifs photovoltaïques de nouvelle génération, un vaste champ d'applications aux industries du bâtiment et de l'automobile. ■

(a) Le facteur de forme permet d'estimer l'écart à l'idéalité de fonctionnement de la cellule. Plus il est proche de 100%, plus la cellule fonctionne de manière idéale.



- 1• www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
- 2• P. Bi *et al.*, "Reduced non-radiative charge recombination enables organic photovoltaic cell approaching 19% efficiency", *Joule*, **5** (2021) 2408-2419, 10.1016/j.joule.2021.06.020
- 3• A. Fakharuddin *et al.*, "A perspective on the production of dye-sensitized solar modules", *Energy Environ. Sci.*, **7** (2014) 3952-3981.
- 4• A. Hagfeldt *et al.*, "Dye-sensitized solar cells", *Chem. Rev.*, **110** (2010) 6595-6663.
- 5• H. Tian et L. Kloo, "Liquid Dye-Sensitized Solar Cells", dans *Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage*, Tian H. *et al.* (eds), pp. 109-149, Springer, Singapore (2018).
- 6• S. Mathew *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nat. Chem.*, **6** (2014) 242-247.
- 7• D. Joly *et al.*, "A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability", *Sci. Rep.*, **4** (2014) 4033.
- 8• D. Joly *et al.*, "Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency", *Energy Environ. Sci.*, **8** (2015) 2010-2018.
- 9• M. Godfroy *et al.*, "Benzothiadiazole-based photosensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells and 8.7% efficiency semi-transparent mini-modules", *Sustainable Energy & Fuels*, **5** (2021) 144-153.
- 10• Q. Huault *et al.*, "Photochromic dye-sensitized solar cells with light-driven adjustable optical transmission and power conversion efficiency", *Nature Energy*, **5** (2020) 468-477.