

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-transparentes, 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 recours 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-sensitized 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

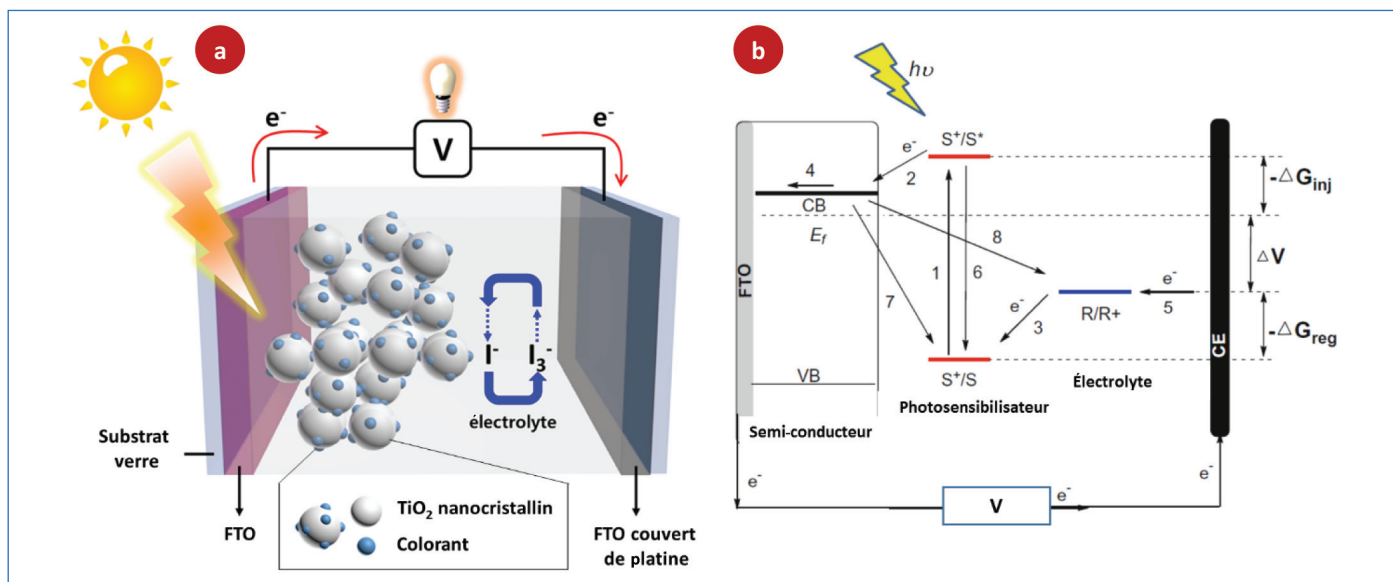


Figure 1 - (a) Schéma de fabrication d'une cellule à colorant. (b) Principe de fonctionnement : sous illumination, le colorant (S) greffé sur la surface du semi-conducteur passe à son état excité (S^*) (1), ce qui donne la force motrice nécessaire (ΔG_{inj}) pour injecter l'électron photoexcité dans 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 (TiO₂), 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 cancérigènes. 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 multichromophores.

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 chaîne alkyle portée par le thiophène apporte la solubilité mais elle rend également hydrophobe la surface du TiO₂ 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/m² 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-transparentes comportent treize cellules connectées en série avec un taux de couverture de 80 % par rapport à la surface totale du panneau,

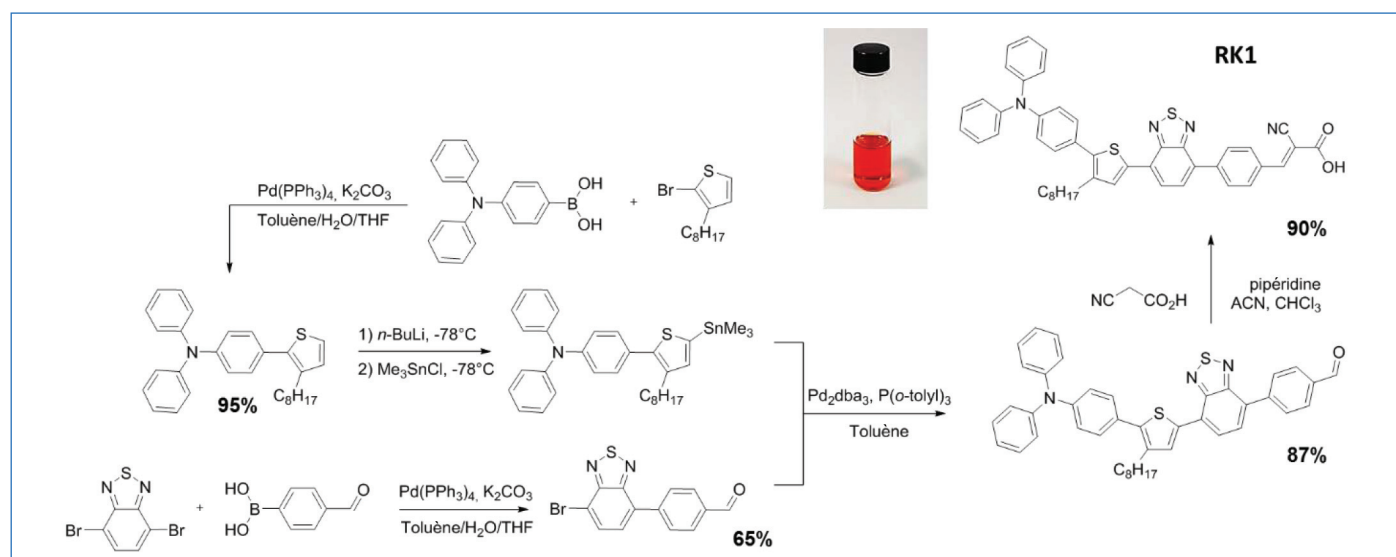


Figure 2 - Voie de synthèse développée pour obtenir le colorant RK1 et photo d'une solution de ce colorant dans le dichlorométhane.



Figure 3 - Module de 1 800 cm² 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 cm² 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 apparaît 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 chaînes 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.

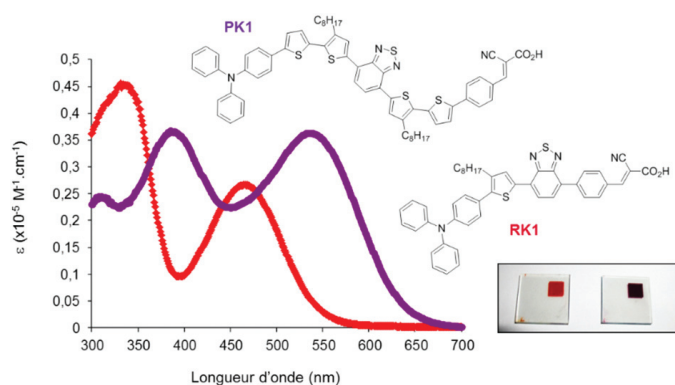


Figure 4 - Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des composés RK1 et PK1 et image d'électrodes de TiO₂ mésoporeuses imprégnées avec ces colorants (électrode rouge avec RK1 et violette avec PK1).

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 TiO₂.

Avec une absorption maximale localisée vers 530 nm sur TiO₂, 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 iode/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 apparaît 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 chaînes alkyles ramifiées, comme dans la structure de PK2 (voir figure 5),

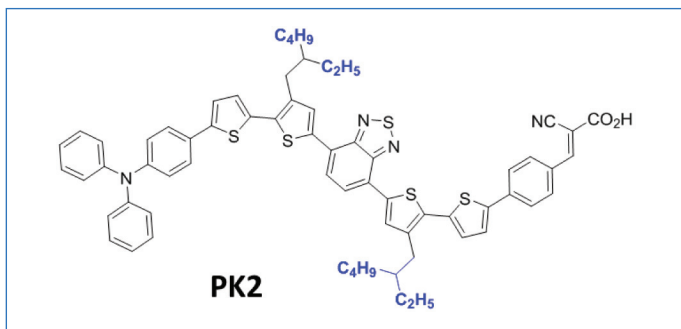


Figure 5 - Structure du colorant PK2 issu de la famille PK possédant des chaînes solubilisantes linéaires ou ramifiées.

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 chaînes 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

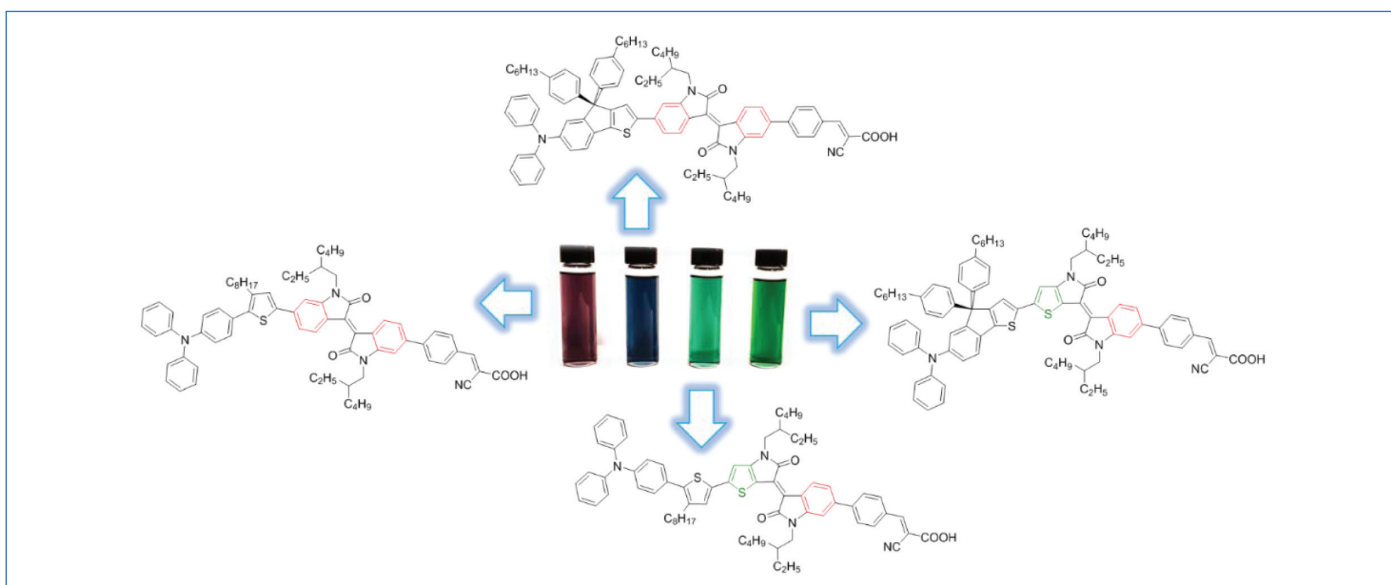


Figure 6 - Structure de colorants issus de la famille isoindigo [17].

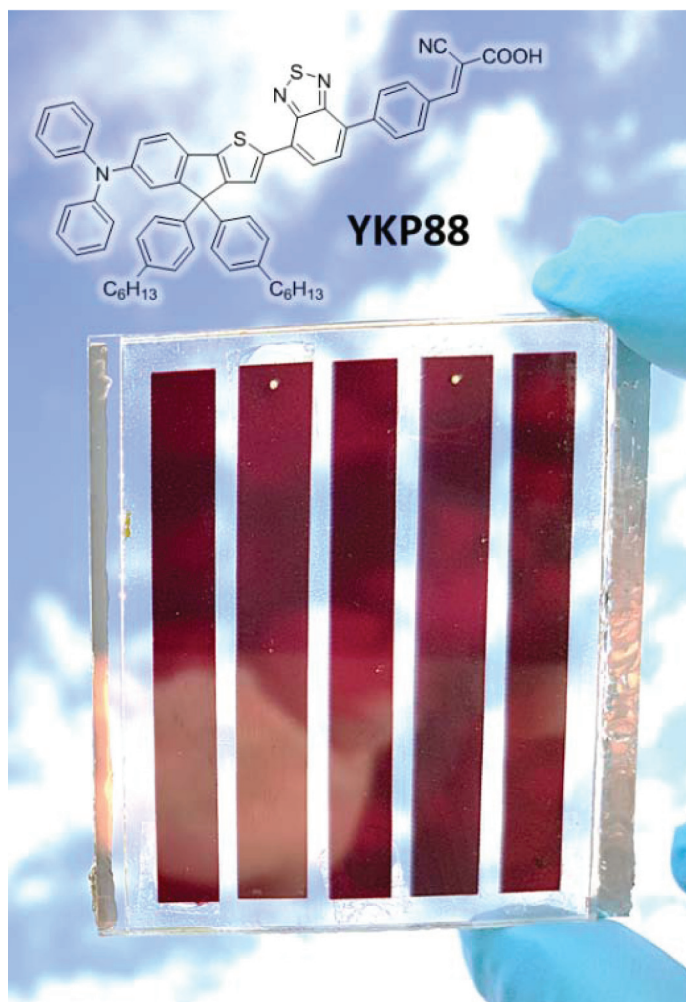


Figure 7 - Structure du colorant YKP88 et mini-module de 23 cm² conçu par la société Solaronix développant une puissance de 122 mW sous irradiation standard.

ce colorant est utilisé pour fabriquer des mini-modules semi-transparents de 23 cm² avec une surface active de 14 cm² (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/m².

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 TiO₂, 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., Klöö 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] Huaultm Q., Cabau L., Demadrille R., An important step toward more efficient and stable dye-sensitized solar cells, *Chem*, **2018**, 4, p. 2267.

Renald 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