

# De la lumière à l'énergie : de la photosynthèse au photovoltaïque

Daniel Lincot

**Résumé** Après un rappel de la ressource solaire, la chaîne de transformation énergétique issue de l'absorption dans les matériaux est présentée en mettant l'accent sur les mécanismes principaux mis en œuvre dans la photosynthèse naturelle et les grandeurs caractéristiques en matière de conversion d'énergie. La comparaison est faite avec les mécanismes conduisant à la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Le foisonnement actuel des différentes filières photovoltaïques est ensuite présenté et analysé en cherchant à dégager des relations entre les deux domaines. Les résultats obtenus sur la filière couches minces CIGS sont plus précisément présentés, avec en particulier un focus sur le concept nouveau de microcellules. L'accent est mis sur une certaine convergence entre l'évolution actuelle de la conversion photovoltaïque et les connaissances issues de la photosynthèse.

**Mots-clés** Lumière, photosynthèse, photovoltaïque, silicium, couches minces, microcellules, CIGS.

**Abstract** **From light to energy: photosynthesis to photovoltaics**  
After recalling the solar resource characteristics, the energy conversion chain on Earth is presented with emphasis on the main mechanisms involved in natural photosynthesis and related energy conversion efficiency. The comparison is made with the mechanisms leading to the photovoltaic conversion in semiconductor devices. The rapid emergence of new photovoltaic devices and concepts is then presented and analyzed by looking for relations between the two areas. Results on CIGS thin film solar cells are recalled, especially for the new concept of microcells under concentration. Synergies between photovoltaics and photosynthesis are paving the way for the future.

**Keywords** Light, photons, photosynthesis, photovoltaics, silicon, thin film solar cells.

Tout commence avec le Soleil, cet immense réacteur nucléaire de 700 000 km de rayon : les atomes d'hydrogène y fusionnent, libérant une quantité considérable d'énergie sous forme de photons. Même à 150 millions de kilomètres, chaque mètre carré de l'espace face au Soleil au niveau de la Terre reçoit une puissance lumineuse continue d'environ 1 350 watt, soit une puissance lumineuse totale de 173 000 TW (voir *tableau*).

La Terre intercepte ainsi en permanence sous forme de lumière l'équivalent de la puissance de plus de 100 millions de réacteurs nucléaires. La lumière du ciel est donc une formidable source d'énergie disponible à la surface de la Terre, de loin beaucoup plus importante que les autres sources non solaires.

Tableau - Bilan énergétique à la surface de la Terre (1 TW =  $10^{12}$  watts) (d'après [1]).

Puissance solaire incidente (hors atmosphère)	
173 000 TW	
Réflexion directe	52 000 TW (30 %)
Conversion directe en chaleur	78 000 TW (45 %)
Évaporation de l'eau	39 000 TW (22 %)
Vent et vagues	3 600 TW (2 %)
Photosynthèse	40 TW (0,02 %)
Marées : 3 TW	
Géothermie : 32,3 TW	

La traversée de l'atmosphère s'accompagne d'une diminution d'environ 30 % de cette puissance du fait des pertes par réflexion. Une valeur de 1 000 W par  $m^2$  est retenue comme la valeur standard au niveau du sol (Soleil au zénith par temps clair avec un angle de  $45^\circ$ ). Contrairement à la situation hors atmosphère, la puissance au niveau du sol est variable. Ainsi la ressource énergétique solaire annuelle va de 0,7 à près de 3 MWh par  $m^2$  dans la majeure partie du globe terrestre, en fonction de la latitude.

## Les processus de transformation énergétique

Comme l'indique le *tableau*, l'énergie lumineuse qui arrive à la surface de la Terre est majoritairement convertie en chaleur, conduisant pour une part importante à l'évaporation de l'eau, pour une moindre part à la formation de vent et de vagues (qui redonnent en partie de la chaleur par frottement) et pour une très faible part à la photosynthèse (0,023 %). Notons que la puissance moyenne résultant de l'activité humaine en énergie primaire est d'environ 18 TW (en 2012), soit 6 700 fois moins élevée, mais qu'elle se rapproche de celle de la photosynthèse.

Dans tous les cas, la première étape de transformation résulte de l'absorption des photons par la matière (*figure 1*). Cette absorption se fait par excitation des électrons périphériques ou de liaison, de leur niveau d'équilibre à un niveau d'énergie plus élevé, ce qui correspond à une première transformation ultrarapide (quelques femtosecondes) sous forme d'énergie électrique, les électrons étant portés à un potentiel

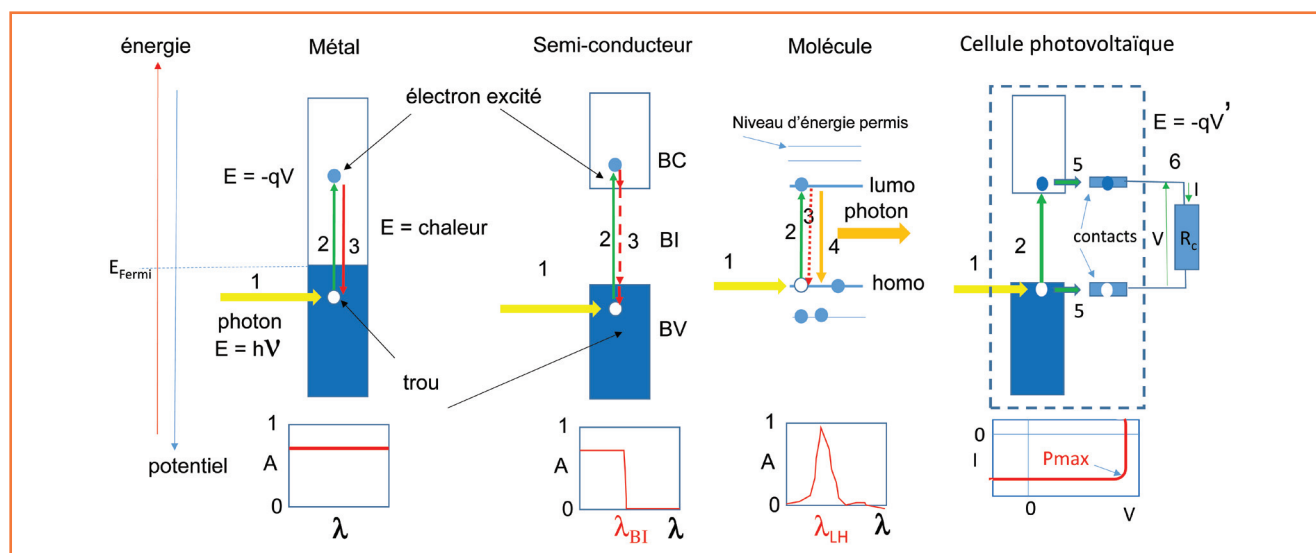


Figure 1 - Diagramme énergétique du processus d'absorption des photons dans la matière et de restitution de l'énergie dans le cas d'un métal, d'un semi-conducteur et d'une molécule. Processus élémentaires : 1) photon incident ; 2) création d'une paire électron-trou (exciton) ; 3) recombinaison non radiative en chaleur ; 4) recombinaison radiative (rémission d'un photon) ; 5) transferts électroniques externes (photosynthèse et photovoltaïque). En bas : spectres d'absorption optique (métal, molécule, semi-conducteur) et caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

plus négatif, tandis que des trous d'électrons (de charge équivalente positive) sont formés au niveau initial (appelés excitons ou paires électron-trou). Ainsi la première transformation est de nature électrique. Dans le cas des métaux (figure 1 à gauche), les niveaux d'énergie se présentent sous forme d'un continuum d'énergie permise, occupé jusqu'au niveau de Fermi et vide ensuite. Le spectre d'absorption est alors pratiquement constant sur la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire. Le retour à l'équilibre s'effectue principalement par une descente en cascade de l'électron qui cède progressivement son énergie au réseau cristallin par interaction avec les phonons. Ce processus est extrêmement rapide avec des durées de vie pouvant être inférieures à la picoseconde. La conversion d'énergie se fait alors sous forme thermique. Ce processus reste largement majoritaire dans des matériaux qui possèdent des niveaux discrets mais très proches les uns des autres.

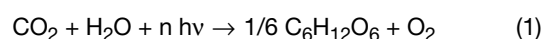
### Un mécanisme exceptionnel : la photosynthèse [1-4]

Lorsque les niveaux d'énergie permise s'éloignent en faisant apparaître des zones d'énergie interdite, les processus de relaxation par thermalisation ralentissent au profit de processus de relaxation par émission de photons (fluorescence). C'est le cas en particulier des molécules et des systèmes moléculaires ; on le retrouve également dans le cas intermédiaire des solides de basse dimensionnalité (particules quantiques) où le recouvrement des niveaux énergétiques n'est pas complet. Le ralentissement des cinétiques de recombinaison des électrons et des trous dans ces matériaux, permettant la fluorescence, a pour corollaire le fait que la durée de vie des électrons et des trous à l'état excité est plus longue. Par conséquent, ceux-ci peuvent participer à d'autres réactions de désexcitation par interaction avec l'environnement extérieur de la molécule, et en particulier à des réactions chimiques ou électrochimiques. Ainsi, contrairement à la molécule isolée, un environnement adapté va permettre le transfert des électrons excités vers l'extérieur de

façon très efficace, supprimant même le phénomène de relaxation par fluorescence de la molécule isolée.

Cette configuration, représentée par le mécanisme 5 dans la figure 1, est à la base du mécanisme de photosynthèse, basée sur les molécules de chlorophylle et sur les réactions de réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$  en présence d'eau et d'oxydation de l'eau. Il s'agit d'un phénomène extraordinairement sophistiqué [2] mettant en fait en œuvre l'absorption de deux photons au sein des photosystèmes I et II (PSI et PSII), les trous créés par l'absorption des photons dans PSI étant ensuite comblés par les électrons issus de l'absorption des photons dans PSII. Ces transitions s'effectuent entre le niveau moléculaire occupé de plus haute énergie (homo) et le niveau moléculaire vide de plus basse énergie (lumo), autour de 700 nm, des molécules de chlorophylle a et b situées dans les photosystèmes I et II des plantes. La chaîne énergétique comporte d'autres étapes successives (transfert d'électrons redox, gradient de protons), complémentaires de la photosynthèse, qui stocke l'énergie, pour assurer la vie cellulaire et les flux de matière associés. Ce processus, connu sous le nom de schéma en Z, est représenté dans la figure 2.

Sur le plan énergétique, les étapes élémentaires de conversion photon/paire électron-trou au sein des photosystèmes PSI et PSII sont très efficaces (95 et 83 % respectivement [2], comme dans les cellules photovoltaïques). Cette conversion alimente l'ensemble de la chaîne énergétique, dont seule une partie conduit à la photosynthèse nette. On définit alors un « rendement quantique de photosynthèse » correspondant au nombre de molécules d'oxygène ( $1/n$ ) formées par photon absorbé suivant la réaction globale :



Il est d'environ 9 % dans le visible (entre 400 et 700 nm) ; il faut donc 10 à 15 photons pour produire une molécule d'oxygène. Si on raisonne en rendement quantique utilisé en photovoltaïque, c'est-à-dire en nombre d'électrons transmis dans le circuit extérieur par photon incident, on arrive à 36 %, ce qui n'est pas mal du tout, le rendement maximum

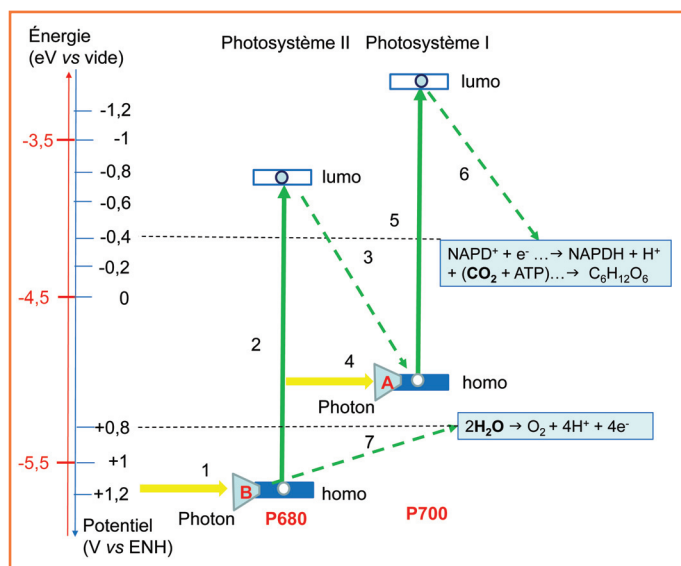


Figure 2 - Mécanisme en Z de la photosynthèse (adapté de [2]). Les étapes en pointillés de couleur correspondent à des descentes d'énergie électronique complexe (par médiateurs redox en particulier, créant également des gradients de protons utilisés dans la synthèse de l'ATP). Les échelles en énergie par rapport au vide et leur correspondance en potentiel électrochimique sont établies en considérant que le potentiel normal de l'hydrogène est à - 4,5 eV en énergie. On observe que la vitesse globale du processus résulte de l'étape la plus lente parmi de nombreuses étapes élémentaires en série (photoniques, redox, apport réactifs...). A et B sont les antennes.

étant à 50 % du fait du processus à deux photons du schéma en Z ! La figure 3 montre que le flux de consommation de  $\text{CO}_2$  (égal au flux de production de  $\text{O}_2$ ) tend à saturer lorsque la puissance lumineuse solaire incidente augmente et donc que la réaction (1) n'est valable que pour les faibles flux. Il en résulte que le rendement énergétique global, obtenu en considérant que chaque mole de  $\text{CO}_2$  transformée fournit 476 kJ (qui se ramènent aisément en puissance en introduisant la durée), passe d'environ 8 % à faible flux à moins de 2 % pour des puissances solaires standard. Il s'agit là du rendement de conversion « normalisé » d'une feuille tout à fait comparable à celui défini pour des cellules photovoltaïques (sauf que dans ce cas, l'énergie produite

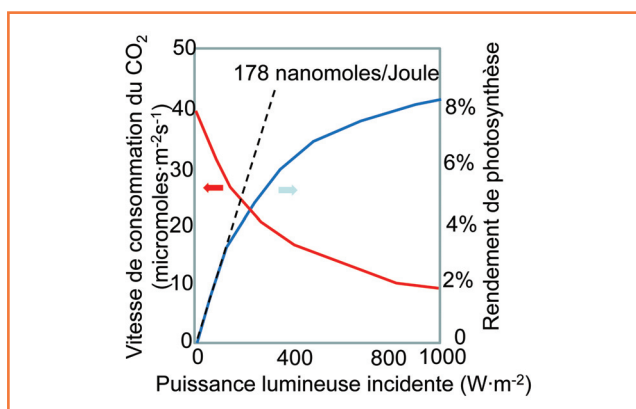


Figure 3 - Simulation de l'influence du flux lumineux incident sur la transformation de  $\text{CO}_2$  par unité de surface et rendement énergétique de conversion correspondant (d'après [1] p. 516). L'éclairement solaire standard est de  $1000 \text{ W/m}^2$ . La pente à l'origine donne le rendement sans intervention des limitations d'apport de réactifs.

est restée sous forme électrique). Les phénomènes fondamentaux (luminescence, transport...) font l'objet d'études extrêmement poussées comme le montre l'approche quantique des travaux récents [4].

## De la photosynthèse naturelle au photovoltaïque

Une autre catégorie de matériaux que les molécules possède également une bande interdite favorable au ralentissement du processus de recombinaison par thermalisation : ce sont les semi-conducteurs. Le diagramme énergétique d'un semi-conducteur n'est plus constitué de niveaux d'énergie discrets comme dans le cas des atomes ou des molécules, mais de bandes d'énergie permise ou interdite comme indiqué sur la figure 1 avec la bande de valence représentant les niveaux occupés dans les liaisons interatomiques, la bande interdite et enfin la bande de conduction majoritairement inoccupée. Cette structure de bande est directement issue du passage de l'échelle de la molécule à celle du solide tridimensionnel et du recouvrement progressif des niveaux moléculaires. L'absorption des photons se fait entre la bande de valence et la bande de conduction, mais contrairement au cas des molécules, elle ne se traduit pas par un pic au niveau de la transition homo-lumo, mais par une absorption continue pour les énergies supérieures au gap, avec un effet de seuil pour les photons d'énergie inférieure au gap, qui ne sont pas absorbés par le matériau.

Il en résulte que la capacité d'absorption des semi-conducteurs présente un spectre beaucoup plus large que pour les molécules, donc une supériorité en matière de conversion d'énergie. Cependant, du fait de leur caractère tridimensionnel ne permettant pas la création aisée de centres de réaction photosynthétique (photon + électron + réactifs) facilement accessibles, la nature n'a pas choisi cette voie pour extraire les paires électron-trou à l'état excité, bien qu'une grande diversité de semi-conducteurs naturels existe. Une autre raison vient du fait que dans le cas des solides tridimensionnels, de nombreux défauts peuvent être créés (défauts de structure, impuretés, inclusions...), ce qui introduit des niveaux d'énergie additionnels dans la bande interdite, qui sont autant de chemins de recombinaison qui vont réduire la durée de vie des paires électron-trou à l'état excité, et donc la possibilité de les extraire efficacement dans un circuit extérieur. Dans une certaine mesure, on voit là la supériorité des molécules qui offrent beaucoup moins de possibilités pour introduire des défauts dans la bande interdite ! C'est la raison pour laquelle on trouve également beaucoup plus de phénomènes de luminescence dans les molécules que dans les semi-conducteurs naturels.

Il a donc fallu attendre la fabrication de semi-conducteurs ultra purs dans les années 1950, avec l'émergence de l'électronique à semi-conducteurs, pour que les critères de durée de vie des paires électron-trou soient satisfaits. C'est ainsi que les premières cellules photovoltaïques au silicium ou à l'arséniure de gallium (GaAs) ont vu le jour. Contrairement à la photosynthèse, le processus d'extraction était réalisé sous forme électrique avec le transfert des électrons dans le circuit extérieur sous forme de photocourant et sous une tension idéalement égale à la largeur de bande interdite du semi-conducteur (en fait inférieure de 30 % environ du fait des mécanismes de recombinaison résiduels). Une autre différence vient du fait que contrairement à la photosynthèse, la collecte des paires électron-trou générées dans le matériau est assistée par un champ électrique très élevé créé par

la formation d'une jonction p-n (processus de dopage), alors que le champ électrique n'intervient pas dans la photosynthèse. Les rendements record obtenus sous simple jonction atteignent aujourd'hui 29 % pour le GaAs, 25,6 % pour le silicium et 22,3 % pour les cellules en couches minces à base de diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (notées CIGS), qui dépassent maintenant de loin leurs consœurs naturelles [5].

## La longue évolution des cellules solaires photovoltaïques : l'exemple des cellules CIGS

Pour atteindre ces performances, il a fallu des dizaines d'années de recherche dans chaque filière (Si, CdTe, CIGS), marquées par de brusques améliorations du rendement et des périodes de stagnation. On pourrait presque parler d'un processus d'évolution similaire à celui observé dans la nature, vers une forme et une organisation de mieux en mieux adaptées à la fonction photovoltaïque. Un très bon exemple en est donné par les cellules CIGS issues initialement d'un simple empilement de trois couches (Mo/CuInSe<sub>2</sub> sans gallium/CdS dopé) vers une structure beaucoup plus complexe illustrée dans la *figure 4* et dont le rendement vient d'atteindre 22,3 % (Solar Frontier, Japon). Cela a commencé par l'introduction de gallium pour augmenter la bande interdite, puis l'introduction d'une fine couche interfaciale de sulfure de cadmium, l'introduction de sodium et enfin la modulation de la composition de la couche de CIGS elle-même avec la constitution d'un profil de concentration de gallium. On a alors abouti à un diagramme énergétique optimisé, présenté dans la *figure 5*, qui est d'une certaine mesure l'équivalent du schéma énergétique en Z de la photosynthèse.

Le saut le plus récent qui a permis de franchir la barre des 20 % (en particulier 20,3 % sur du plastique [6]) résulte de l'introduction de potassium dans la dernière étape de croissance de la couche avec la ségrégation en surface d'un composé de type KInSe<sub>2</sub>, qui a permis de réduire les phénomènes de recombinaison à l'interface et donc de faciliter les transferts de charge vers les contacts (record à 21,7 puis 22 % à ZSW en Allemagne). On retrouve un effet favorable de l'introduction d'éléments alcalins dans la matrice de CIGS, initié par l'effet du sodium, découvert par hasard au début des années 1990 (il diffusait à partir du substrat de verre sodocalcique à travers la couche mince de molybdène durant le dépôt de la couche de CIGS). Alors que l'effet du sodium résulterait de sa fixation aux joints de grains, l'effet du potassium est situé à l'intérieur des grains d'où il chasse à la fois le cuivre et le gallium. L'optimisation de l'ajout de soufre et le remplacement de la couche interfaciale de CdS par du ZnS à l'interface est à l'origine du dernier record de 22,3 %. Dans tous les cas, il s'agit d'optimiser le diagramme énergétique de l'ensemble de la jonction, par exemple en créant des gradients de composition Ga/In au sein même de la couche de CIGS, et les ajustements énergétiques aux interfaces [7]. Nous travaillons activement sur toutes ces questions à l'IRDEP.

## Un autre exemple : les filières émergentes

Le bouillonnement des recherches sur la conversion photovoltaïque, loin de se limiter à l'optimisation des technologies

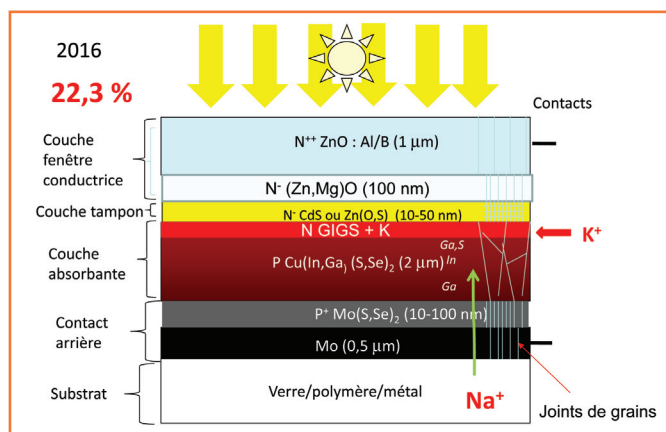


Figure 4 - Illustration de la structure interne des cellules record en couches minces à base de CIGS en faisant apparaître les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux et des processus aux interfaces qui ont marqué les différentes étapes clés de l'optimisation de ces jonctions depuis leur apparition en 1975 et auxquelles le laboratoire participe.

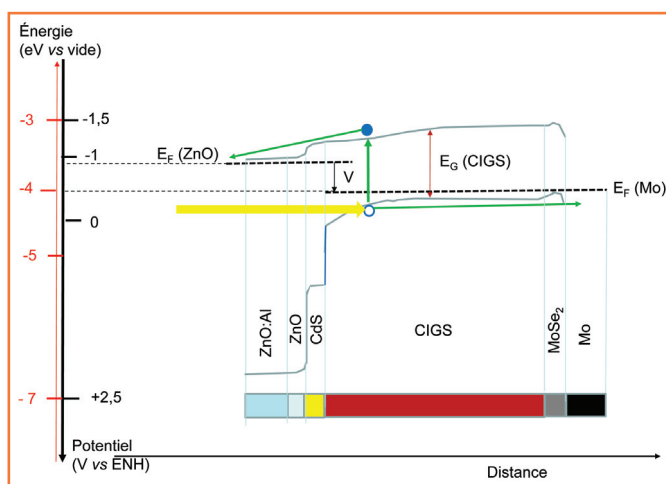


Figure 5 - Diagramme énergétique correspondant aux cellules CIGS actuelles dont la structure optimisée est donnée dans la *figure 4*. On peut noter que le nombre d'étapes pour la conversion d'énergie est beaucoup plus faible que pour la photosynthèse et s'affranchit des étapes limitantes de diffusion de matière. Mis au contact d'électrolytes, les électrons peuvent être également transférés à des espèces redox à partir de la surface du ZnO ou du molybdène (suivant l'échelle redox). Ce couplage est à la base de recherches sur la photosynthèse artificielle.

matures déjà présentes et en compétition très dure sur le marché, comme on aurait pu l'imaginer, s'est au contraire accru ces dernières années dans le secteur des technologies émergentes. Ce ne sont pas moins de six nouvelles filières qui sont répertoriées : cellules à colorants, cellules organiques en simple jonction ou en tandem, cellules CZTS (à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dite kesterite), cellules à particules quantiques, et enfin cellules pérovskites.

Excepté la filière CZTS, ces filières ont généralement en commun l'utilisation de composants organiques, des petites molécules aux polymères, ou hybrides organique-inorganique, et sont basées sur des systèmes interpénétrés de type donneur/accepteur et de matière ultra divisée, contrairement aux cellules classiques basées sur la formation de jonction p-n dans des structures planaires. Cela n'est pas sans rappeler l'organisation de la matière dans les photosystèmes



naturels, et c'est d'ailleurs cette analogie avec la photosynthèse naturelle qui a guidé la mise au point des premières cellules à colorants en 1991 par M. Graetzel et son groupe à l'EPFL, laquelle a servi de déclencheur à toutes ces filières émergentes (sauf CZTS) en introduisant le concept de structures interpénétrées. Celui-ci a été repris avec succès pour les cellules organiques ; il est aussi à l'œuvre dans les structures à base de nanofils et de particules quantiques.

Le développement de ces filières a suscité un exceptionnel renouveau des concepts et matériaux du photovoltaïque, qui se répercute aujourd'hui sur l'ensemble du domaine. Mieux, alors que l'on pensait que la marge de progression resterait cantonnée pendant longtemps en deçà des 15 % de rendement, toute la créativité mise en œuvre dans ces recherches a permis d'accoucher d'une nouvelle filière, issue à la fois de la filière à colorants et de la filière organique : la filière à base de méthylammonium iodure de plomb ( $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ ), un matériau hybride de structure pérovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), qui crève l'écran avec un rendement record de 21 % obtenu en quelques années seulement [8]. Cela démontre le potentiel exceptionnel de la filière pérovskite qui, sous réserve de résolution des problèmes de stabilité et de passage aux grandes surfaces, pourrait déboucher industriellement dans quelques années.

Au-delà de la faisabilité des cellules, ces recherches débouchent sur des études fondamentales nouvelles sur les propriétés de ces matériaux et les mécanismes mis en œuvre lors de la conversion photovoltaïque au sein des matériaux, mais aussi de leurs interfaces avec les contacts adjacents, dont l'importance est également considérable.

## Quelles perspectives pour la recherche photovoltaïque ?

On peut tout d'abord anticiper à court terme la poursuite de la progression des filières actuellement majoritaires sur le marché, aussi bien en termes de performances que de coût. Il faut rappeler que l'objectif est la poursuite de la réduction du coût de l'électricité photovoltaïque (vers quelques centimes d'euros le kWh) et l'augmentation des puissances installées (de 250 GW à 4,5 TW en 2050 d'après l'Agence internationale de l'énergie, AIE). Il s'agira donc de trouver à tout moment le meilleur compromis entre le rendement des cellules, mais surtout des modules (qui est en deçà de celui des cellules mais que l'on cherche à rapprocher de ces dernières), et leur coût de production (coût des matériaux, procédés, effets d'échelle).

Dans le cas des filières classiques silicium ou couches minces, les perspectives de rendement record sont d'aller vers les 30 %, sachant que la limite théorique pour les jonctions simples est d'environ 33 %. Celles qui s'en rapprochent le plus sont les jonctions GaAs avec 28,8 %. On peut penser que les cellules silicium pourront encore gagner quelques pour cent vers les 27-28 %, tandis que pour les couches minces, l'objectif fixé à l'horizon 2020 est de 25 %. Cependant, plus on se rapprochera de la limite théorique, plus on peut imaginer que cela deviendra difficile.

Sur le plan des coûts de fabrication, la place des procédés est très importante, permettant par exemple la réduction du nombre d'étapes pour les cellules au silicium ou même l'arrivée de cellules ultraminces avec un éclairage bifacial. La fabrication de plaquettes par pelage de monocristaux est une possibilité d'élimination de la découpe par sciage. Dans le domaine des couches minces, de nouveaux procédés peuvent apparaître ne nécessitant pas de vide poussé ni

d'investissement considérable. C'est le cas en particulier pour les méthodes de dépôt par impression ou par électrolyse qui permettraient leur fabrication à grande échelle à bas coût. On peut citer les travaux de la société Nexcis, issue de l'IRDEP en 2009, qui détient le record mondial à 17,3 % au niveau cellule et surtout à celui de modules préindustriels de taille standard à 14 % de rendement. Le procédé mis en œuvre consistait à déposer par voie électrochimique sur un substrat verre/molybdène un assemblage de couches de cuivre, d'indium et de gallium, puis à former le CIGS par un recuit réactif sous sélénium-soufre. Récemment, nous avons également mis au point le dépôt de la couche de ZnO par électrolyse, grâce à un procédé de photo-électrolyse. En collaboration avec Nexcis, nous avons ainsi obtenu le record mondial sur une cellule CIGS préparée en solution [9]. Ces résultats montrent que la voie des procédés humides reste très ouverte comme alternative aux méthodes sous vide. Cette capacité d'utilisation des procédés en solution est d'ailleurs aujourd'hui remarquablement illustrée par la filière pérovskite.

## La voie des très hauts rendements

Lorsque l'on sait que le rendement théorique limite de la conversion photovoltaïque avoisine 85 %, l'un des enjeux majeurs pour la recherche est d'aller vers ces très hauts rendements. Pour cela, il faut s'extraire de la configuration des monojonctions limitées à 33 % théoriquement. La voie la plus solide est d'utiliser des multijonctions, comme le montre la progression continue des performances sur ce type de cellules qui s'approchent des 50 % avec 46 %. La direction prioritaire est en fait de commencer par une double jonction, appelée tandem, en superposant une cellule de petite bande interdite (1 eV), par exemple au silicium ou au CIGS, avec une cellule de grande bande interdite (1,7 eV), par exemple du GaInP, du CdTe ou des pérovskites. Dans ce cas, le rendement théorique « grimpe » à 43 % d'un seul coup.

La voie des cellules tandem s'impose donc aujourd'hui comme un thème de recherche prioritaire pour le photovoltaïque. L'objectif d'atteindre 30 % de rendement de conversion des modules photovoltaïque en 2030 est maintenant de plus en plus considéré comme crédible. Il fait l'objet de la feuille de route « 30-30-30 pour les modules PV » présentée par l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF) à la COP21 en décembre dernier, avec le soutien d'une quinzaine de personnalités de grands instituts de recherche internationaux. Un nouveau 30 est ajouté, qui introduit également le critère de coût, pour trente centimes de dollar par watt crête [10].

## Lorsque photovoltaïque et photosynthèse convergent vers la... photosynthèse

Nous avons pu montrer les rapprochements étonnants enregistrés ces dernières années entre les filières émergentes photovoltaïques à base de nanostructures interpénétrées, incluant des composants organiques, et les mécanismes rencontrés dans les photosystèmes naturels. Cependant, alors que le photovoltaïque se focalise à juste titre sur l'optimisation de la production d'électricité vers l'extérieur, la photosynthèse l'utilise en interne pour la conversion chimique. Or il apparaît de plus en plus que l'augmentation de la production d'électricité photovoltaïque devra être associée à la question

de stockage d'énergie. L'utilisation des batteries commence donc à se développer à grande échelle avec une réduction des coûts.

Cependant à plus grande échelle encore, il faudra déployer des moyens de stockage à d'autres échelles de temps, en particulier au niveau intersaisonnier. Pour cela, la conversion chimique de l'électricité est une voie prioritaire. C'est ainsi que les approches visant à la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ou même de transformation du  $\text{CO}_2$  en espèces chimiques réduites ( $\text{CO}$ , méthanol, acide acétique, hydrocarbure) sont de plus en plus considérées. Au niveau industriel, les premières installations « power-to-gaz » commencent à être mises en œuvre. Elles utilisent cependant de façon séparée la production d'électricité et la transformation chimique.

L'autre voie qui peut être considérée est de faire comme la nature : rapprocher les deux fonctions et donc réaliser directement l'électrolyse au plus près des niveaux d'injection des électrons et des trous au sortir de la cellule. Pour cela, il faut que les niveaux injectants soient énergétiquement compatibles avec les potentiels redox considérés, donc séparés au minimum de 1,3 V pour réaliser la photoélectrolyse de l'eau (voir *figure 4*). Pendant longtemps, les chercheurs se sont focalisés sur des semi-conducteurs à grande bande interdite dont la position de la bande de valence permettait l'oxydation de l'eau (comme le  $\text{SrTiO}_3$  utilisé dans l'article séminal de K. Honda dans *Nature* en 1979). Malheureusement, le photocourant généré dans ces matériaux est loin d'être optimal, tandis que l'utilisation de semi-conducteurs à plus petite bande interdite ne permettait pas l'oxydation de l'eau, ou alors en présence d'une réaction parasite de photocorrosion.

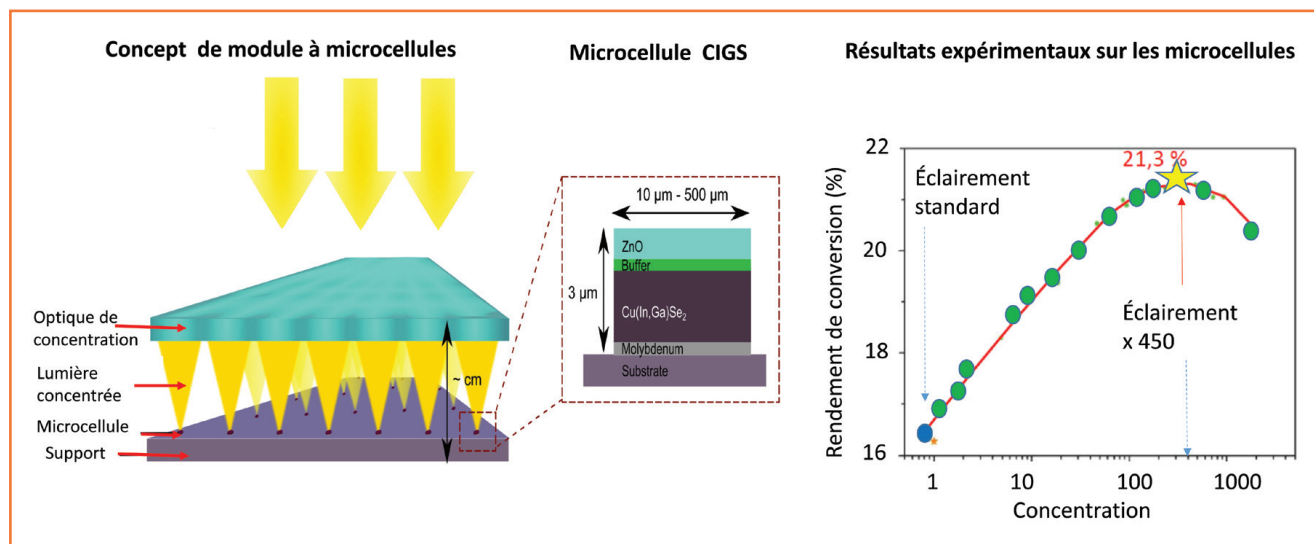
La solution à ces problèmes est en fait d'utiliser, non pas une configuration photovoltaïque à une jonction, mais à deux jonctions, en particulier dans une configuration tandem, ou triple jonction. Dans ce cas, l'addition des tensions permet d'atteindre des tensions de sortie supérieures à 1,5 V, nécessaires à l'électrolyse de l'eau (en tenant compte des surtensions), et ce sans perdre de rendement par rapport

à la configuration photovoltaïque. La réduction des surtensions pour l'électrolyse nécessitera le développement des recherches sur les catalyseurs. On peut noter que l'addition des tensions peut être également obtenue en superposant des cellules du même matériau. Cependant, on reste dans ce cas avec la limite de rendement des simples jonctions. Enfin, une autre possibilité est de mettre les jonctions en série par groupes de deux ou de trois comme le montrent les travaux de M. Graetzel avec les jonctions à base de pérovskites, soit pour la photoélectrolyse de l'eau, soit pour la réduction directe du  $\text{CO}_2$ . Avec un rendement de 9 %, cette expérience de photosynthèse artificielle dépasse déjà la photosynthèse naturelle. Notons enfin que la nature utilisait déjà l'addition des tensions dans la mise en tandem des photosystèmes I et II !

## Vers l'économie des atomes rares dans le photovoltaïque

L'évolution actuelle vers des micro(nano)cellules solaires fait aussi penser aux centres spécialisés PSI et PSII et leurs antennes de collecte (A et B dans la *figure 2*). L'intérêt de ce concept que nous avons introduit pour les cellules CIGS il y a quelques années [10-13], illustré dans la *figure 6*, est qu'il minimise l'utilisation du composant actif comprenant de l'indium (rare) en concentrant la lumière sur les microcellules, ce qui augmente également leur rendement. Du fait de leurs très faibles dimensions, celles-ci peuvent supporter des concentrations lumineuses très élevées sans échauffement. Nous avons pu établir une preuve expérimentale de concept et étudions maintenant les possibilités de développements industriels [14].

Ainsi comme dans la nature, nous allons de plus en plus vers l'économie d'atomes, changeant le paradigme de la rareté des éléments en celui de « l'abondance » dans les technologies de l'énergie, en diminuant de 100 à 500 l'utilisation d'indium dans les modules CIGS (autour de 50 kg/GW au lieu de 20 à 30 tonnes). Si l'on pense au fait que les



oligoéléments métalliques (Mo, Zn, Mg...) sont utilisés à l'échelle de l'atome, on voit que la nature met la barre très haut !

L'auteur remercie Marc Fontecave pour ses remarques concernant la photosynthèse et l'ensemble des chercheurs de l'IRDEP, du LPN, de l'ILV qui ont participé à ces recherches.

## Références

- [1] Vieira da Rosa A., *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, Elsevier, **2005**.
- [2] Farineau J., Morot-Gaudry J.F., *La Photosynthèse, Processus physiques, moléculaires et physiologiques*, Éditions Quæ, **2011**.
- [3] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, Numéro thématique « La chimie fête la lumière », **2015**, 397-398, p. 63 (voir également dans ce numéro les articles sur la photocatalyse et sur la conversion photovoltaïque).
- [4] van Grondelle R., Novoderezhkin V.I., Quantum effects in photosynthesis, *Procedia Chemistry*, **2011**, 3, p. 198.
- [5] National Renewable Energy Laboratory (NREL), [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov)
- [6] Chirila A. et al., Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films, *Nature Materials*, **2011**, 10, p. 857.
- [7] Klinkert T., Hildebrandt T., Jubault M., Donsanti F., Guillemoles J.F., Naghavi N., Adaptation of the near surface Ga content of CIGS for CdS and ZnS buffers, *Thin Solid Films*, **2015**, 582, p. 295.
- [8] Graetzel M. et al., Communication lors du congrès SCF'15, 4-9 juil. **2015**, Lille ; voir aussi l'article de J. Even et coll. sur les pérovskites hybrides dans ce numéro (p. 68).
- [9] Tsin F. et al., Electrodeposition of ZnO window layer for an all atmospheric fabrication process of CIGS solar cells, *Scientific Reports*, **2015**, 5, p. 8961.
- [10] [www.ipvf.fr](http://www.ipvf.fr)
- [11] Paire M., Lombez L., Guillemoles J.F., Lincot D., Toward microscale Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells for efficient conversion and optimized material usage: theoretical evaluation, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 108, p. 034907.
- [12] Paire M., Shams A., Lombez L., Pere-Laperne N., Collin S., Pelouard J.L., Guillemoles J.F., Lincot D., Resistive and thermal scale effects for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin film microcells under concentration, *Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, p. 4972.
- [13] Paire M., Lombez L., Donsanti F., Jubault M., Collin S., Pelouard J.L., Guillemoles J.F., Lincot D., Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> microcells: high efficiency and low material consumption, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **2013**, 5, p. 011202.
- [14] Jutteau S., Paire M., Proise F., Lombez L., Guillemoles J.-F., Microsolar concentrators: design and fabrication for microcells arrays, AIP Conference Proceedings, **2015**, proc. 1679, p. 130001.



**Daniel Lincot**

est directeur de recherche au CNRS, directeur de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), UMR CNRS/Chimie ParisTech/EDF, et directeur scientifique de l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF)\*.

\* IRDEP, UMR CNRS/EDF/Chimie ParisTech, 6 quai Watier, F-78401 Chatou.  
Courriel : [daniel.lincot@chimie-paristech.fr](mailto:daniel.lincot@chimie-paristech.fr)

# La Chimie et les Grandes Villes

**Mercredi 9 novembre 2016**

Maison de la Chimie, Paris

Inscription gratuite mais obligatoire

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html>



