

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 photopotential 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 photocathode, 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,

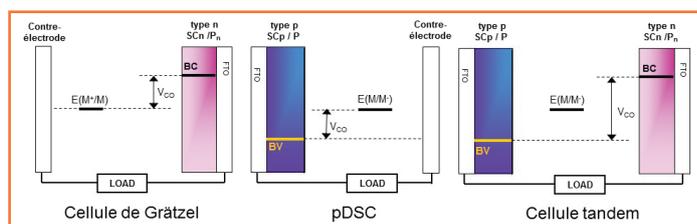


Figure 1 - Structure schématique des cellules photovoltaïques hybrides.

et pour ce faire plusieurs équipes dans le monde s'attellent à construire des cellules hybrides à colorant de type p monojonction (« 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 $1\ 000\ W/m^2$) 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 ($E_{BV}(\text{NiO}) = 0,3\ V/\text{ECS}$), et le médiateur redox le couple I_3^-/I^- ($E(I_3^-/I^-) = 0,15\ V/\text{ECS}$).

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

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).

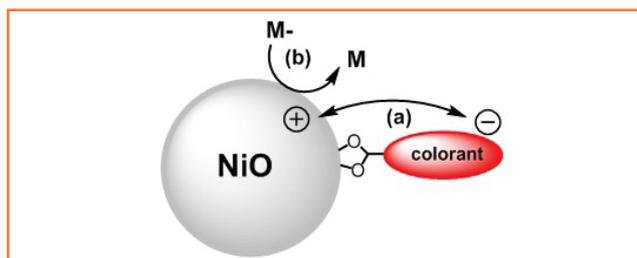


Figure 2 - Illustration schématique des recombinaisons de charge géminées (a) et interfaciales (b).

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 ($4 \times 10^{-8}\ cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$) [5] et sa bande de valence est très peu profonde ($E_{BV} = 0,3\ V/\text{ECS}$). 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, $E_{BV}(\text{NiO})$ 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 corrélérer 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 $E_{BV} \gg 0,3\ V/\text{ECS}$ devrait également mener selon l'équation (1) à des V_{CO} 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 $E_{BV}(\text{NiO})$. 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

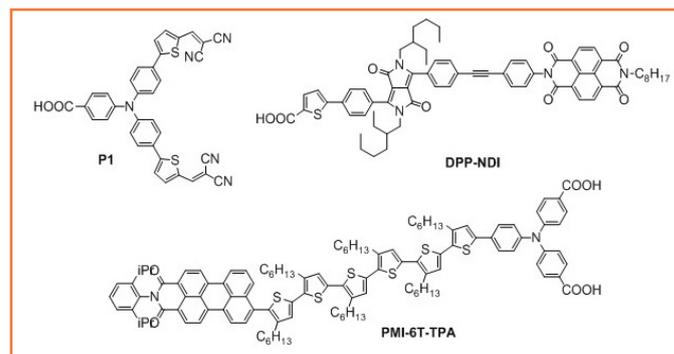


Figure 3 - Structures de quelques colorants conçus pour les pDSC.

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 μ s) 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 $Co^{1^{3+/2+}}$ (figure 4). Ce dernier est si encombré par les groupes tertbutyle que la réaction de régénération avec le colorant photoréduit est très lente, mais la RC entre $Co^{1^{2+}}$ 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

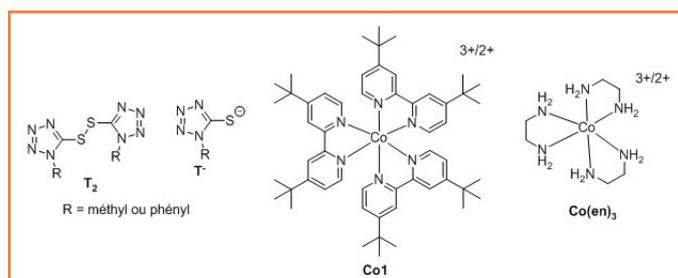


Figure 4 - Exemples de couples médiateurs redox.

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 $Co^{1^{3+/2+}}$. 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 $E(Co^{1^{3+}}/Co^{1^{2+}})$ 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 ($V_{CO} \gg 1$ 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., Pellegri 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., Takeda Y., 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., Pellegri 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. Pellegri

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



F. Odobel

* 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.pellegri@univ-nantes.fr ; fabrice.odobel@univ-nantes.fr