

Les cellules solaires à base de complexes de fer photoactifs (FeSSC)

Les cellules solaires à colorant (« dye-sensitized solar cells », DSSC) sont des dispositifs photovoltaïques populaires en raison de leur faible coût et de leur transparence permettant de les intégrer dans des vitrages [1]. Leur principe de fonctionnement consiste à récolter les photons solaires à l'aide d'un sensibilisateur (« dye »), lié à une photoanode (revêtue d'un semi-conducteur à base de TiO₂ (SC)) (figure 1). Lors de l'excitation lumineuse, le sensibilisateur injecte rapidement son électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur. Un médiateur redox (I⁻/I₃⁻) régénère alors l'état fondamental du sensibilisateur et est à son tour régénéré à la contre-électrode, complétant ainsi le circuit électrique.

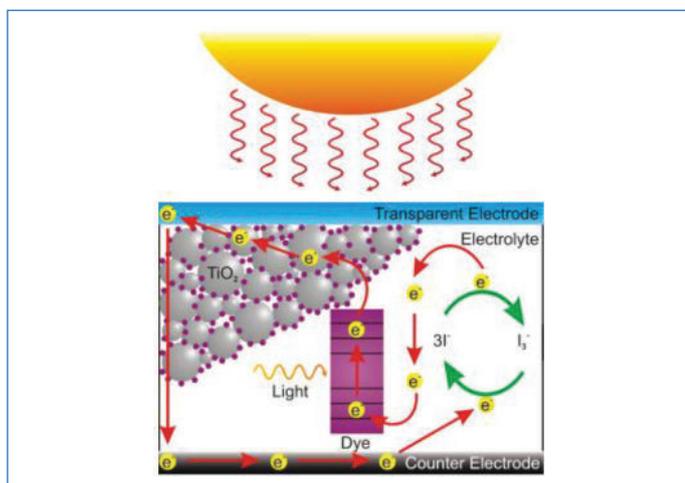


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant (DSSC).

Les complexes de ruthénium-polypyridine (figure 2) sont des sensibilisateurs de premier plan en raison de leurs propriétés photophysiques et redox idéales [2], permettant d'atteindre jusqu'à 11 % d'efficacité photovoltaïque [3]. La raison d'un tel succès résulte de la combinaison d'états de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de longue durée de vie (plusieurs ns) responsables du transfert d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, et d'une séparation électron-trou efficace empêchant les processus de recombinaison de charges contre-productives à l'interface sensibilisateur/semi-conducteur.

Cependant, il est présent important d'intégrer une approche holistique tenant compte de la disponibilité, du coût et de la nature stratégique des matières premières. Dans ce contexte, les complexes de ruthénium ne sont pas les meilleurs candidats en raison de la rareté du ruthénium, de son coût élevé et des problèmes environnementaux associés qui empêcheront toute application potentielle à grande échelle. Ainsi, les chercheurs concentrent leur attention sur des sensibilisateurs alternatifs plus rentables et éco-compatibles, tels que les complexes de métaux de transition de la première ligne. Dans ce contexte, le fer est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre (4^e élément le plus abondant) et un des plus faciles à extraire (figure 3). De plus, il semble être un candidat prometteur pour remplacer le ruthénium puisqu'il se trouve dans la même colonne du tableau périodique permettant d'espérer des propriétés électroniques très voisines.

Depuis les travaux pionniers de Ferrere [4], qui a utilisé le Fe(dcbpy)₂(CN)₂ comme sensibilisateur, l'efficacité photovoltaïque maximale atteinte avec les sensibilisateurs à base de fer(II) polypyridyle plafonne à 0,35 %. L'origine d'une performance aussi faible

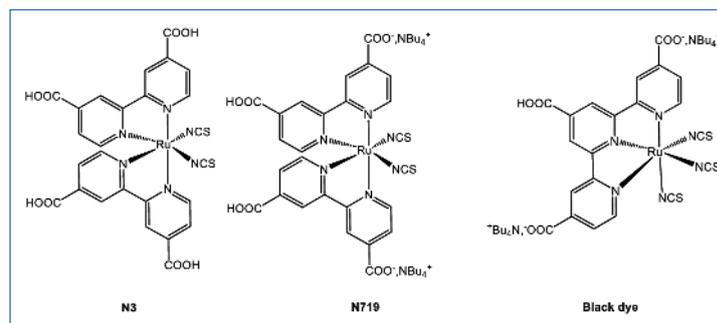


Figure 2 - Exemples de sensibilisateurs à base de ruthénium utilisés dans les DSSC.

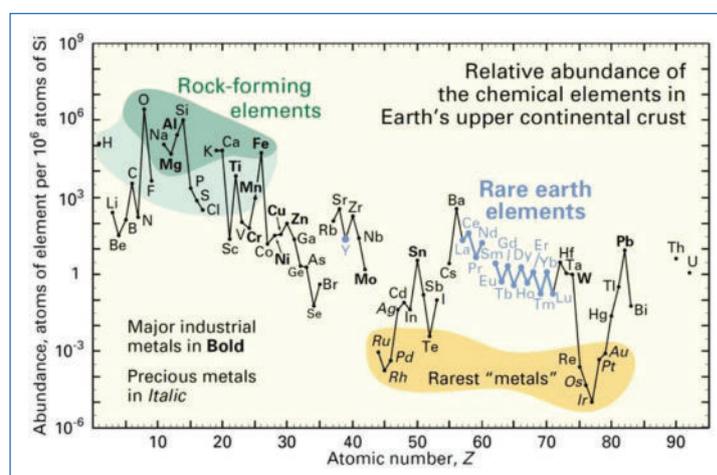


Figure 3 - Abondance relative des métaux dans la croûte terrestre.

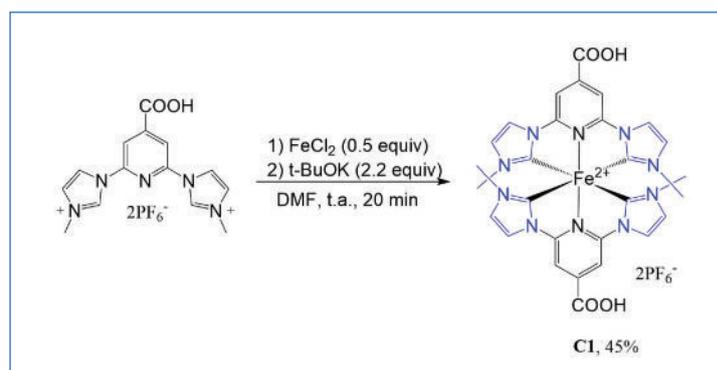


Figure 4 - Voie de synthèse du complexe C1.

réside dans le fait que, contrairement aux complexes ruthénium(II) polypyridyle possédant des états MLCT à longue durée de vie [5], une relaxation ultra-rapide vers des états centrés sur le métal (MC) est observée pour les analogues du fer, ce qui les empêche de performer dans des applications nécessitant des états MLCT stabilisés, comme les DSSC [6].

L'introduction de carbènes N-hétérocycliques (NHC) dans les ligands entourant le fer (motifs en bleu, figure 4) a été décisive dans la recherche de MLCT à longue durée de vie. En particulier, les ligands carbènes tridentés pyridyl-N-hétérocycliques (pyridylNHC), en raison de leur caractère donneur d'électrons, favorisent une stabilisation sans précédent des états MLCT par rapport aux états MC [7]. Cette

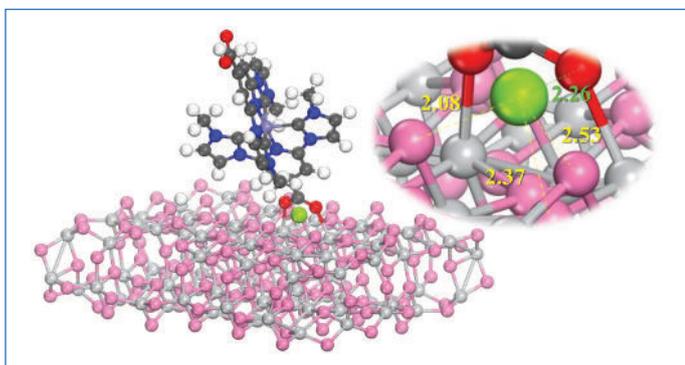


Figure 5 - Structure optimisée par calcul de l'association C1-Mg-TiO₂ avec un zoom sur l'interaction de Mg²⁺ (en vert) avec ses oxygènes du TiO₂ les plus proches. (Reproduit de [9] avec permission de la Royal Society of Chemistry).

stratégie a ouvert la voie à la préparation de complexes de fer(II) avec des durées de vie des états MLCT atteignant la nanoseconde. Nous avons synthétisé le complexe **C1** (figure 4), qui combine des ligands NHC donneurs (montrant des durées de vie MLCT allant jusqu'à 16 ps) avec des groupes carboxyliques accepteurs pour le greffage à la surface de TiO₂, et qui a été le premier prototype Fe(II)NHC à être utilisé dans une DSSC opérationnelle (FeSSC).

Nous avons montré qu'une efficacité de 1 % avec un photocourant atteignant 3,3 mA/cm² en introduisant des cations Mg²⁺ dans la composition de l'électrolyte pouvait être atteinte [8]. Les cations Mg²⁺ sont capables de s'adsorber à l'interface sensibilisateur/semi-conducteur (figure 5) et d'améliorer ainsi la cinétique du transfert interfacial d'électrons (régénération et/ou injection d'électrons), ce qui entraîne des photo-courants mesurés bien plus élevés.

Ce résultat a ensuite été amélioré par notre groupe pour atteindre des efficacités jamais rapportées de 1,44 % (*J*_{sc} = 4,8 mA/cm²) et 1,83 % (*J*_{sc} = 6,8 mA/cm²) en sensibilisant des FeSSC respectivement avec les complexes hétéroleptiques **C2** [9] et **C3** [10] (figure 6). Plus récemment, les motifs cyanoacryliques (motifs en rouge, figure 6) incorporés aux ligands (voir complexes **C4** et **C5**) ont permis d'augmenter de façon sensible les photocourants générés (*J*_{sc}). Tout dernièrement, nous venons de montrer que la co-sensibilisation par une combinaison des complexes **C1** et **C5** permettait d'atteindre, grâce à une absorption panchromatique couvrant intensément la plage 450-700 nm et s'étendant jusqu'à 800 nm, 2 % d'efficacité et un photocourant dépassant les 8 mA/cm², valeurs encore jamais atteintes pour une FeSSC [11]. Le tableau présente les performances des différents sensibilisateurs.

Ces performances sans précédent sont très prometteuses et montrent que les sensibilisateurs à base de fer sont capables de collecter efficacement les photons solaires et de transférer après excitation des électrons à un semi-conducteur. Il reste toutefois encore à pouvoir combiner une densité de courant (*J*_{sc}) et une tension photoélectrique élevées (*V*_{oc}); c'est sur ce point que les efforts devront être portés, notamment en utilisant des additifs pour déplacer le niveau de Fermi du semi-conducteur TiO₂. De même, il est important d'analyser plus en détail les paramètres en jeu dans ces nouvelles cellules, en particulier le rôle de la composition de l'électrolyte (couple redox, ajout de sels métalliques ou de cations organiques) et de son interaction, non seulement avec le sensibilisateur mais aussi avec l'interface sensibilisateur-semi-conducteur. Ces phénomènes de transferts ultra-rapides devront être caractérisés par spectroscopie transitoire *fs* et des simulations par calcul DFT et permettront d'identifier, de designer et de mettre en application les couples sensibilisateur/électrolyte les plus efficaces.

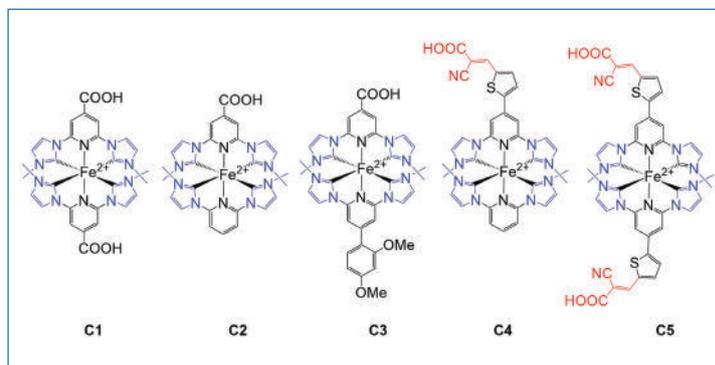


Figure 6 - Structure de sensibilisateurs à base de fer les plus efficaces pour les cellules FeSSC.

Sensibilisateur	<i>J</i> _{sc} (mA/cm ²) ^b	<i>V</i> _{oc} (V) ^c	<i>FF</i> (%) ^d	<i>PCE</i> (%) ^e
C1	3,64	0,45	62	1,02 ± 0,11
C2	4,98	0,47	62	1,44 ± 0,07
C3	6,80	0,47	57	1,83 ± 0,10
C4	6,64	0,39	59	1,52 ± 0,10
C5	7,84	0,39	56	1,71 ± 0,15
C1 + C5	8,63	0,42	55	1,98 ± 0,10

Tableau - Paramètres de conversion d'énergie pour les complexes Fe(II)NHC chimisorbés sur une couche de TiO₂ de 20 μm d'épaisseur. ^aMesures effectuées sur des cellules de 0,36 cm² en irradiant selon la norme AM1.5G. ^bPhoto-courant de court-circuit. ^cTension de circuit ouvert. ^dFacteur de forme (traduit la qualité du dispositif, valeur maximale de 100). ^eEfficacité photovoltaïque moyenne obtenue sur cinq cellules.

- [1] A. B. Muñoz-García *et al.*, Dye-sensitized solar cells strike back, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, p. 12450-550.
- [2] J.R. Durrant *et al.*, Towards optimisation of electron transfer processes in dye sensitised solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, p. 1247-57.
- [3] M.K. Nazeeruddin *et al.*, Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 6382-90.
- [4] S. Ferrere, B.A. Gregg, Photosensitization of TiO₂ by [Fe^{II}(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂(CN)₂]: Band selective electron injection from ultra-shortl excited states, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 843-844.
- [5] C.D. Clark *et al.*, Photophysics of ruthenium(II) complexes with 2-(2'-pyridyl) pyrimidine and 2,2'-bipyridine ligands in fluid solution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **1997**, *110*, p. 285-290.
- [6] A. Hagfeldt *et al.*, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 6595-63.
- [7] L. Liu *et al.*, A new record excited state 3MLCT lifetime for metal organic iron(II) complexes, *Phys Chem Chem Phys*, **2016**, *18*, p. 12550-556.
- [8] E. Marchini *et al.*, Recombination and regeneration dynamics in FeNHC(II)-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, p. 543-546.
- [9] A. Reddy Marri *et al.*, Record power conversion efficiencies for iron(II)-NHC-sensitized DSSCs from rational molecular engineering and electrolyte optimization, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, p. 3540-54.
- [10] A. Reddy Marri *et al.*, A series of iron(II)-NHC sensitizers with remarkable power conversion efficiency in photoelectrochemical cells, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, p. 16260-269.
- [11] A. Reddy Marri *et al.*, Panchromatic light harvesting and record power conversion efficiency for carboxylic/cyanoacrylic Fe(II) NHC co-sensitized FeSSCs, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, p. 4288-4301.

Cette fiche a été préparée par **Philippe C. GROS**, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L2CM), Nancy (philippe.gros@univ-lorraine.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.