2 Une révolution pour le photovoltaïque

Les cellules à pérovskite vont-elles détrôner les cellules en silicium ? En cinq ans de recherche, elles ont déjà presque atteint le même rendement. Reste cependant à passer l'épreuve de l'industrialisation.

PAR **Bernard Romney,**
journaliste.

Ce cristal d'aspect métallique, de couleur noire ou brun-rouge, est un composé *a priori* banal. Sa structure cristalline le classe dans la grande famille des pérovskites*, qui rassemble plusieurs centaines de minéraux. Plus précisément, il s'agit d'une pérovskite « hybride », un « organohalogénure de plomb », composée d'ions organiques incluant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote au sein d'un réseau minéral régulier formé d'atomes d'iode et de plomb.

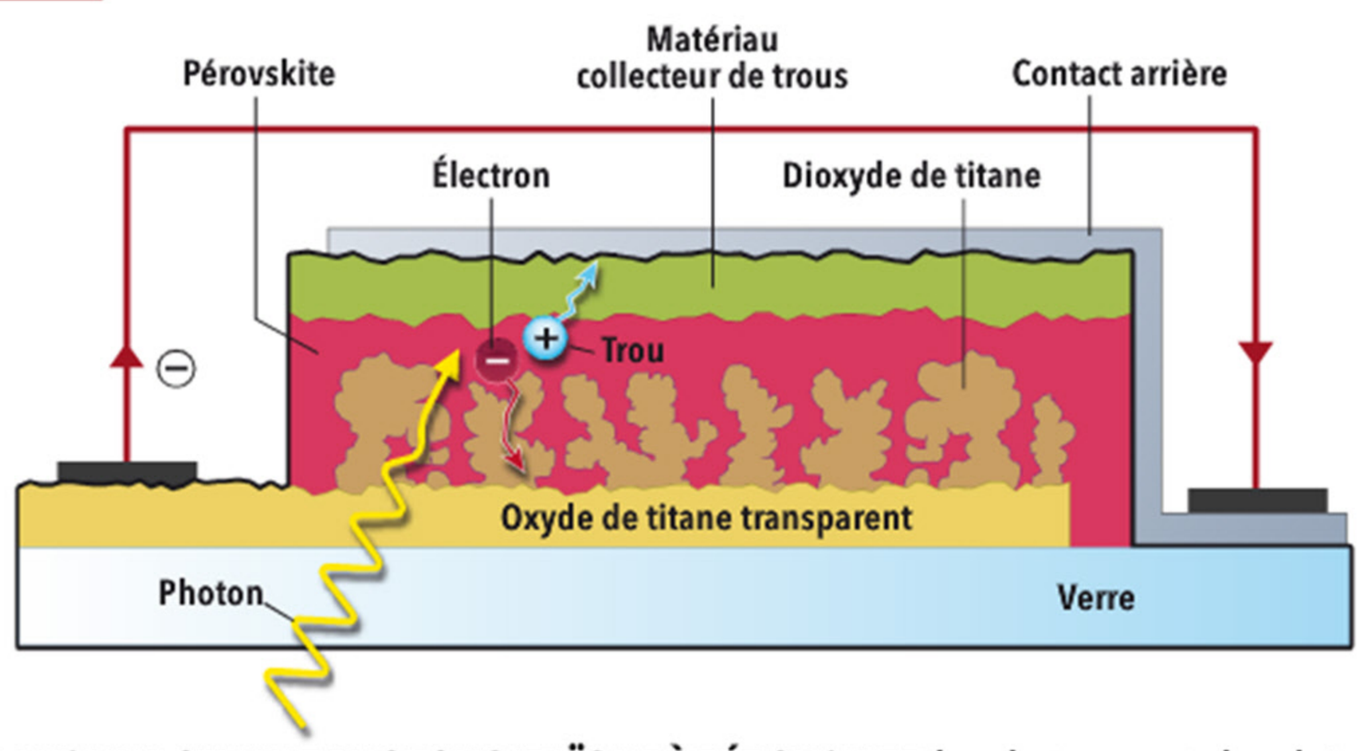
Ce composé est devenu en quelques années le nouvel or noir des spécialistes de la conversion de l'énergie solaire en électricité. Et pour cause : le rendement des cellules photovoltaïques qui l'incorporent a plus que quadruplé en à peine cinq ans. En 2014, tous les records ont été battus : en laboratoire, les meilleures cellules à pérovskite font presque jeu égal avec celles en silicium, matériau phare de la filière. D'aucuns prédisent désormais un avenir radieux à ces cellules à pérovskite hybride, peu coûteuses et utilisant un matériau facile à synthétiser et à intégrer dans une cellule.

Synthétisés dès 1978, les organohalogénures de plomb sont notamment étudiés par IBM dans les années 1990 et 2000, dans le cadre de l'élaboration de composants de démonstration pour la microélectronique, par exemple des transistors. Au début des années 2000, des pérovskites hybrides, du fait de leurs exceptionnelles propriétés d'émission lumineuse, ont également été utilisées, en laboratoire, pour la réalisation de lasers et pour l'étude des interactions entre lumière et matière.

Faible rendement. C'est seulement en 2009 que Tsutomu Miyasaka, à l'université Toin, à Yokohama, au Japon, essaie d'utiliser ce matériau dans une cellule photovoltaïque [1]. Mais pas dans n'importe quel type de cellule : il introduit une pérovskite hybride comme matériau photosensible dans un dispositif dérivé des cellules photovoltaïques dites « à pigments », conçues dans les années 1990 par Michael Grätzel, de l'École polytechnique fédérale de Lausanne. Dans celles-ci, des pigments colorés transfèrent à des électrons l'énergie des photons qui leur parviennent ; les électrons sont alors collectés par une électrode ; pour qu'un courant circule, le circuit est fermé par un électrolyte liquide.

Les pérovskites hybrides ne sont toutefois pas très efficaces dans le rôle du pigment collecteur de photons : le

Fig.1 La cellule à pérovskite



DANS UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE À PÉROVSKITE, les photons sont absorbés par cette dernière à travers une couche transparente d'oxyde de titane déposée sur du verre. Une paire électron/trou qui se forme alors est séparée : l'électron part à travers le dioxyde de titane poreux ; le trou à travers un matériau collecteur de trous, vers le contact arrière. Un courant est ainsi créé dans le circuit extérieur. © INFOGRAPHIE BRUNO BOURGEOIS

* **LES PÉROVSKITES** ont été baptisées en hommage au minéralogiste russe du XIXe siècle Lev Alexeïevitch Perovski.

© JINGSHAN LUO/ EPFL

Ces deux cellules solaires associées, d'environ 2,5 centimètres de haut, ont été fabriquées par dépôt de pérovskite sur une couche d'oxyde d'étain contenant du fluor.

Les dates clés des cellules à pérovskite

2009. Tsutomu Miyasaka et Akihiro Kojima, à l'université Toin, au Japon, créent la première cellule solaire à pérovskite hybride.

2012. Le rendement des cellules à pérovskite hybride dépasse 10 %.

2014. Sang Il Seok, de l'Institut de recherche coréen en technologies chimiques, établit le record officiel de rendement pour une cellule à pérovskite hybride, soit 17,9 %. Yang Yang, à l'université de Californie, aux États-Unis, affirme avoir mesuré de son côté un rendement de 19,3 %.

2017. Henry Snaith, de l'université d'Oxford, au Royaume-Uni, envisage la commercialisation des premières cellules à pérovskite hybride.

rendement de conversion de la cellule de Tsutomu Miyasaka – le rapport entre l'énergie électrique produite par la cellule et l'énergie lumineuse qui lui parvient plafonne à 3,8 %. Pire, la pérovskite se dissout en quelques minutes dans l'électrolyte liquide. Si bien que, comme le note Claudine Katan, à l'Institut des sciences chimiques de Rennes, *« en 2009, cette réalisation est restée très confidentielle et très peu citée »*.

Nam-Gyu Park et son équipe, à l'université Sungkyunkwan, en Corée du Sud, la jugent néanmoins suffisamment intéressante pour poursuivre. Ils améliorent en 2011 le dispositif de leurs collègues japonais et parviennent à un rendement de conversion de 6,7 %. C'est toujours peu, mais en moins de deux ans, les performances des cellules à pérovskite ont ainsi presque déjà doublé.

Excellent transporteur. Deux spécialistes reconnus du domaine s'emparent alors du sujet : d'un côté Michael Grätzel, associé à Nam-Guy Park, de l'autre Henry Snaith, de l'université d'Oxford, au Royaume-Uni, qui avait travaillé aussi à Lausanne, en collaboration avec Tsutomu Miyasaka.

Ces deux groupes optent pour une version solide des cellules à pérovskite. Jusqu'alors, le matériau photosensible baignait dans un électrolyte. Désormais, le schéma de principe est le suivant : une couche de pérovskite est prise en sandwich. D'un côté, une couche transparente, à travers laquelle la lumière arrive jusqu'à la pérovskite. Elle est surtout constituée d'oxyde de titane et transporte les électrons vers une électrode qui les collecte. De l'autre côté, une couche d'un autre matériau a pour fonction de transporter vers une seconde électrode ce que les physiciens appellent des « trous », particules virtuelles de charge positive laissées derrière eux par les électrons. Il s'agit d'un polymère organique transporteur de trous.

De cette façon, en 2012, Henry Snaith et Michael Grätzel réalisent deux cellules à pérovskite hybride affichant respectivement des rendements de 10,9 % et 12 % [2]. *« Mélange de hasard et d'intuition géniale »*, résume Jacky Even, au laboratoire Foton, de l'Institut national des sciences appliquées de Rennes. Précisément, les deux groupes ont compris que les pérovskites hybrides, bien qu'elles ne constituent pas le matériau photosensible idéal, sont aussi un excellent transporteur de charges électriques.

Pour saisir l'intérêt de cette observation, il faut revenir au fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Celle-ci combine en effet deux propriétés. D'une part, elle absorbe des photons, dont l'énergie est communiquée à des électrons : chaque photon absorbé produit une paire électron/trou. D'autre part, elle transporte rapidement ces charges de signes opposés dans des directions opposées, vers les électrodes de sortie, afin d'éviter qu'elles ne se recombinent sur place (et ne contribuent donc à la création de courant électrique). >>>

L'essentiel

> **LES CELLULES** à pérovskite ont battu leur record en 2014, avec un rendement de 17,9 %.

> **ELLES SE RAPPROCHENT** du rendement maximum des cellules en silicium, qui est de 25,7 %.

> **MOINS COÛTEUSES** et plus faciles à mettre en œuvre, elles représentent un énorme espoir pour la filière.

Une révolution pour le photovoltaïque

Dans les cellules de Grätzel « classiques », le pigment coloré, une molécule organique, est un bon absorbeur de photons, mais il transporte mal les charges électriques. Ainsi, on ne peut l'employer que sous la forme de particules très petites, à la surface d'un semi-conducteur qui, lui, sépare les charges. Cela limite la quantité de pigment que l'on peut utiliser. À l'inverse, le silicium absorbe assez mal les photons, mais il sépare efficacement les paires électron/trou.

Or, comme l'explique Emmanuelle Deleporte, du laboratoire Aimé-Cotton, à Orsay, « *les pérovskites hybrides ont une double nature : mi-organique, leur capacité d'absorption est 10 fois supérieure à celle du silicium ; mi-inorganique, leurs propriétés de transport sont stupéfiantes. C'est le matériau idéal pour réaliser des cellules photovoltaïques !* »

Concrètement, cela signifie en particulier qu'au sein d'une cellule solaire, les pérovskites hybrides peuvent être utilisées en couches épaisses afin de tirer tout le parti de leur capacité d'absorption, sans que cela dégrade le transport des charges électriques. Et non sous la forme de nanoparticules, comme cela a été le cas lors des premières tentatives.

Transfert de charges. La suite est affaire d'optimisation. En 2013, afin de mieux contrôler la structure des différentes couches qui composent sa cellule et, ce faisant, la reproductibilité de leur conception, le chercheur suisse propose un nouveau procédé en phase liquide en deux étapes pour le dépôt des pérovskites hybrides sur le substrat de dioxyde de titane nanoporeux sur lequel elles reposent. Résultat : 15 % de rendement.

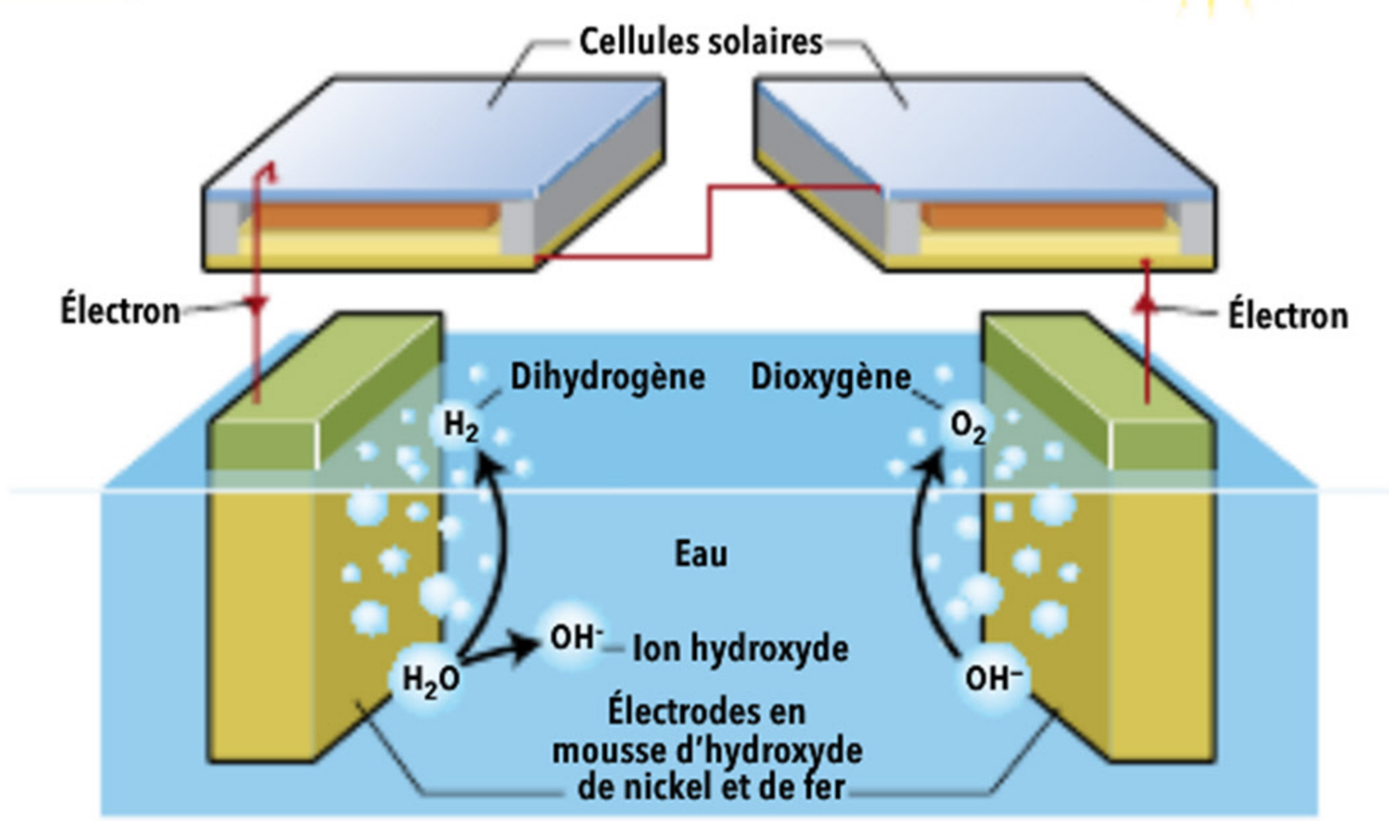
Quant à Henry Snaith, il met au point un procédé innovant de copulvérisation des deux réactifs visant à former la couche de pérovskite et obtient un rendement de 15,4 % ! C'est aussi cette même année que le laboratoire américain des énergies renouvelables inscrit officiellement les cellules à pérovskite hybride sur la liste des filières photovoltaïques.

En 2014, donc, Sang Il Seok, à l'Institut de recherche coréen en technologies chimiques, établit l'actuel record officiel de rendement de conversion pour une cellule à pérovskite hybride : 17,9 % – pour 100 watts de lumière solaire incidente, la cellule fournit 17,9 watts d'électricité dans le circuit extérieur [3]. Son secret : une judicieuse sélection du mélange de solvants contrôlant la nucléation des cristaux de pérovskite au sein des pores de la couche de dioxyde de titane nanoporeux, puis en couche épaisse. De quoi améliorer le transfert de charges d'un matériau à l'autre. De même qu'un parfait contrôle du rapport entre l'épaisseur de la couche épaisse et celle qui pénètre les porosités de la couche d'oxyde de titane.

Pour autant, tout indique que ce record ne tiendra plus longtemps. En effet, dans une publication plus récente, Yang Yang, de l'université de Californie, à Los Angeles, affirme avoir mesuré un rendement de 19,3 % sur l'une de ses cellules [4]. Une performance rendue possible par le soin accordé par le chercheur aux interfaces entre les différentes couches de ses dispositifs, afin de limiter au maximum les pertes de tension aux bornes de la cellule.

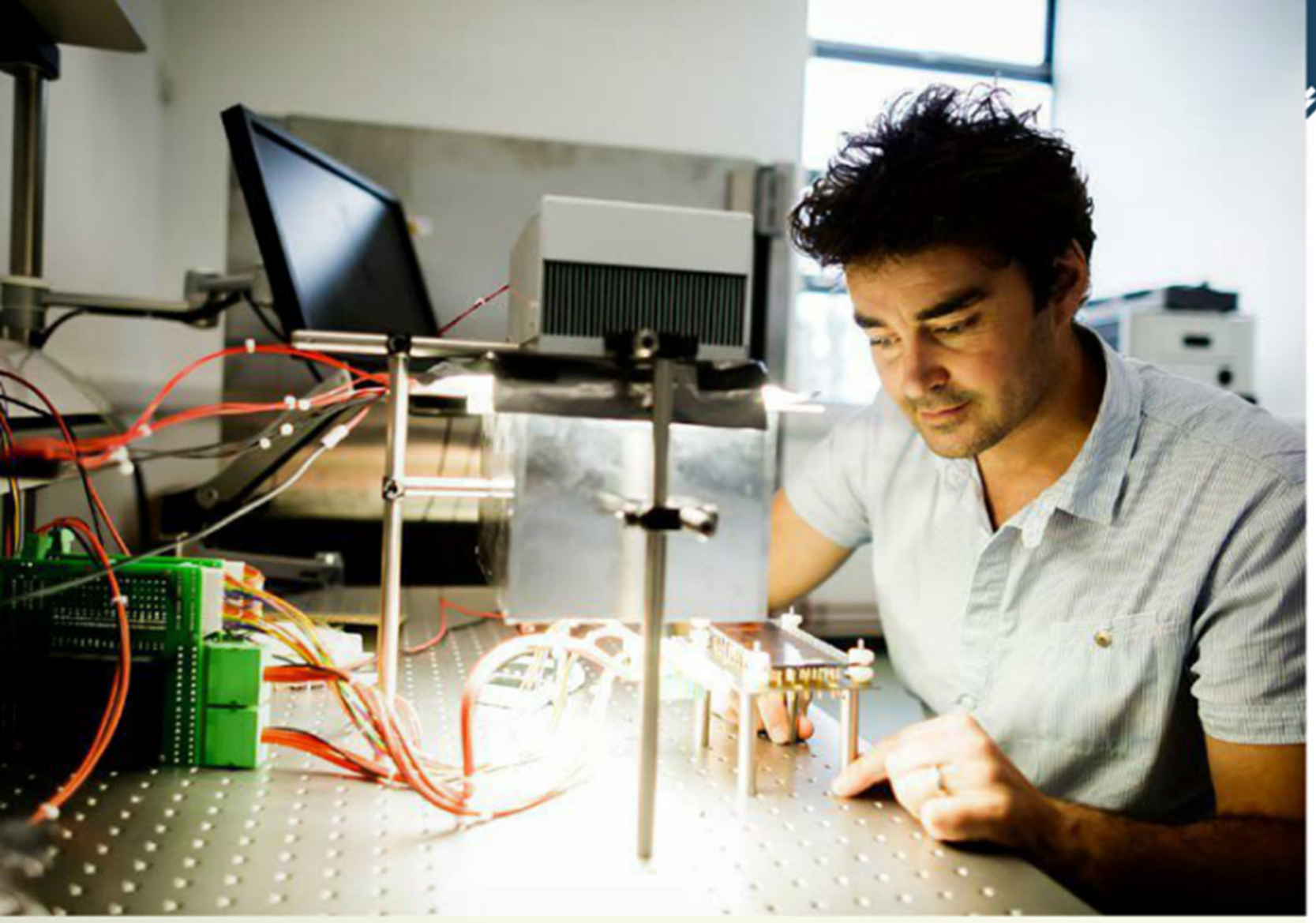
Comme le fait remarquer Martin Green, de l'université de Nouvelle-Galles du Sud, en Australie, dans un article de revue paru en juillet 2014 : avant 2013, sept articles seulement avaient été consacrés aux cellules photovoltaïques à pérovskite hybride ; un an plus tard, multipliant les concepts et les approches, les articles pertinents sur le sujet paraissent au rythme de sept par mois [5]. Conséquence : « *On n'a jamais vu une croissance aussi rapide du rendement d'une filière photovoltaïque,* s'enthousiasme Jean-François Guillemoles, du laboratoire franco-japonais NextPV et de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, à Paris. *Pour le silicium, il a fallu trente ans pour atteindre 25 %, et les cellules organiques ont atteint un rendement d'une dizaine de pourcents en une décen-*

Fig.2 Produire de l'hydrogène



DEUX CELLULES SOLAIRES À PÉROVSKITE, associées à des électrodes en mousse d'hydroxide de nickel et de fer, matériau bon marché, ont récemment permis à l'équipe de Michael Grätzel, à l'École polytechnique fédérale de Lausanne, en Suisse, d'électrolyser l'eau avec un rendement total de 12,3 %, autant que le record obtenu avec des cellules et des matériaux d'électrode plus coûteux. Ce procédé produit du dihydrogène, utilisable comme combustible. © INFOGRAPHIE BRUNO BOURGEOIS

© COURTESY OF OXFORD PHOTOVOLTAICS



Henry Snaith, de l'université d'Oxford, au Royaume-Uni, développe des procédés de fabrication de verres photovoltaïques à base de pérovskite.

nie. C'est tout simplement inouï ! »

Et surtout, les cellules à pérovskite hybride talonnent celles en silicium – dont le record de rendement en laboratoire est de 25,7 %. Les dépasseront-elles ? Selon Yang Yang, « *nous devrions bientôt avoisiner 22 % ou 23 % de rendement pour les cellules à pérovskite hybride* ». Mercouri Kanatzidis, de l'université Northwestern, aux États-Unis, va même plus loin : « *Avec une compréhension accrue des propriétés de ces matériaux et un meilleur contrôle des procédés de fabrication, 24 % me semble tout à fait accessible. Et, en théorie, on doit pouvoir aller jusqu'à 30 %.* »

Mais il est possible que les cellules à pérovskite deviennent compétitives avant d'atteindre de tels rendements. Après tout, selon leur degré de pureté cristalline, le rendement des cellules en silicium du commerce varie entre 6 % et 20 %. Si bien que pour Mercouri Kanatzidis, « *un rendement de 14 % pour un module de 1 mètre carré suffirait à rendre la filière à pérovskite hybride compétitive* ».

Manque de stabilité. Pour autant, prévient-il, « *nous n'en sommes pas encore là puisque, jusqu'à maintenant, la taille des cellules dont le rendement a dépassé 10 % n'a jamais excédé 0,5 centimètre carré* ». Par ailleurs, de nombreux verrous restent à faire sauter avant que la nouvelle filière prenne un éventuel envol industriel, à commencer par celui du manque de stabilité des cellules solaires à pérovskite hybride (lire « Les obstacles à l'industrialisation », ci-dessous).

Pour la plupart des observateurs, le potentiel de la filière sera fixé d'ici à cinq ans. De son côté, Henry Snaith, qui a fondé en 2010 l'entreprise Oxford Photovoltaics, annonce que la commercialisation des premières cellules pourrait intervenir dès 2017. Quoi qu'il en soit, *a priori* cinq fois moins coûteuse que la technologie silicium et d'une redoutable facilité de mise en œuvre, la nouvelle filière fait rêver. « *Contrairement à la technologie silicium qui nécessite de travailler en salle blanche, un simple bécher suffit pour fabriquer une cellule à pérovskite hybride* », s'enthousiasme Jean-François Guillemoles. Thierry Toupance, professeur à l'Institut des sciences moléculaires de Bordeaux ajoute : « *Les techniques d'impression laissent envisager une possible production à très haut débit de kilomètres carrés de panneaux !* »

De quoi supplanter à terme le silicium ? Les spécialistes imaginent plutôt une filière complémentaire. Transparentes et fines (entre 500 et 800 nanomètres à comparer aux 200 micromètres d'épaisseur pour le silicium), les cellules à pérovskite pourraient par exemple recouvrir des vitrages. Leur légèreté pourrait aussi permettre d'en équiper l'automobile, quand les panneaux solaires à base de silicium sont très lourds. Par ailleurs, l'association de pérovskite et de silicium pourrait conduire à des cellules mixtes, appelées cellules tandem, présentant un rendement accru. Comme le résume Emmanuelle Deleporte, « *le développement des énergies renouvelables, et particulièrement du photovoltaïque, implique toute une palette de solutions complémentaires* ». Tout indique qu'en la matière, il faudra désormais compter avec les cellules à pérovskite ! ■

[1] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 6050, 2009.
[2] M. M. Lee *et al.*, *Science*, *338*, 643, 2012 ; J. H. Heo *et al.*, *Nature Photon.*, *7*, 486, 2013.
[3] N. J. Jeon *et al.*, *Nature Mater.*, *13*, 897, 2014.
[4] Huanping Zhou *et al.*, *Science*, *345*, 542, 2014.
[5] M. Green *et al.*, *Nature Photonics*, *8*, 506, 2014.

Les obstacles à l'industrialisation

Les spécialistes des cellules à pérovskite hybride doivent résoudre plusieurs difficultés. Deux d'entre elles sont particulièrement marquantes. D'abord, les pérovskites hybrides sont solubles dans l'eau et se dénaturent dès que la température dépasse 40 °C. Pour l'heure, une seule étude sur le vieillissement des cellules qui en intègrent a été menée par Michael Grätzel [1]. Par ailleurs, la pérovskite hybride actuellement utilisée contient du plomb. Faux problème pour les uns au vu des quantités, danger pour les autres du fait de la grande solubilité du composé, cela pourrait signer l'arrêt de mort de la filière si des règlements environnementaux interdisaient définitivement le plomb. Mercouri Kanatzidis, de l'université Northwestern, aux États-Unis, a tenté de remplacer ce métal par de l'étain, jusqu'à maintenant au détriment du rendement de ses cellules. Sans compter que cet élément n'est pas non plus totalement exempt de toxicité. [1] Anyi Mei *et al.*, *Science*, *345*, 295, 2014.

Pour en savoir plus

> **http://tinyurl.com/j-even-conf-photovolt** Conférence de Jacky Even aux Journées nationales du photovoltaïque en 2013.

> **http://tinyurl.com/p-audebert-conf-photovolt** Une conférence de Pierre Audebert aux mêmes journées.

> **http://fedpv.cnrs.fr** Le site de la Fédération de recherche photovoltaïque, organisme du CNRS.