



Pourquoi l'hydrogène ?

Pourquoi recourir à l'hydrogène ? Certaines réponses à cette question relèvent autant d'un optimisme excessif que d'un pessimisme exagéré. Comme souvent dans de tels débats, la vérité se situe entre ces deux extrêmes. Elle résulte de tendances lourdes : explosion de la demande énergétique, tarissement des ressources fossiles et réchauffement de la planète imputable à un effet de serre excessif.



Étages cryogéniques du lanceur d'Ariane 5 en cours de soudage chez Cryospace (étage supérieur ESC-A au premier plan et étage principal EPC au second). La propulsion spatiale, bien que quantitativement limitée, constitue une première utilisation industrielle de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique.

À la question du recours à l'**hydrogène**, certains médias ne se privent pas de relayer aussi bien des réponses d'un optimisme excessif que d'autres d'un pessimisme exagéré. Parmi les premières figurent les affirmations selon lesquelles l'hydrogène est un **combustible** propre, performant et universel et qu'il suffit donc d'en généraliser l'emploi, en se demandant même pourquoi on n'y a pas pensé plus tôt. Au rang des secondes, celles qui assurent qu'il faut bien produire cet hydrogène qui n'existe pas à l'état naturel et que le fabriquer est énergivore, n'améliore pas le bilan environnemental et complique même les systèmes qui l'utilisent. La "bonne réponse" devra inéluctablement s'appuyer sur deux faits que relèvent les études prospectives sérieuses. Le premier est que si les ressources **fossiles** satisferont encore, en 2050, plus de 60 %⁽¹⁾ des besoins mondiaux en énergie (contre 85 % aujourd'hui), ceux-ci auront plus que doublé ! Le complément à l'offre existante ne pourra être fourni que par les **énergies renouvelables** et nucléaire. Le second est que les émissions résultantes de **CO₂** dépasseront alors largement le seuil de concentration de 550 **ppmv**⁽²⁾ au-delà duquel l'augmentation moyenne de la température de l'air atteindra des valeurs inacceptables pour notre environnement.

(1) Étude Royal Dutch-Shell (2001) *Energy needs, Choices and Possibilities. Scenarios to 2050* (www.shell.com)

(2) Le niveau actuel est de 370 ppmv.

La seule solution envisageable pour résoudre cette apparente incompatibilité est la limitation des émissions de **CO₂** issu des énergies fossiles, par **séquestration**. En clair, cela signifie la transformation du combustible fossile pour en extraire ses atomes de carbone qui, une fois transformés en **CO₂**, seront stockés dans des réservoirs géologiques de grande taille, comme les puits épuisés de pétrole, de charbon ou de gaz naturel (*voir Séquestrer le CO₂ dans des réservoirs géologiques ? p. 20*). Le reliquat de cette transformation – généralement dénommée **reformage** – est un **gaz de synthèse** qui reste un combustible. Une fois purifié, il devient de l'hydrogène pur, nouveau **vecteur d'énergie**, substitut des **hydrocarbures** dont il est directement issu, aussi performant, mais débarrassé des atomes de carbone, fatalement transformés en **CO₂** au cours de leur cycle de vie.

L'intérêt de l'hydrogène ne se limite pas à la seule valorisation des combustibles fossiles, mais aussi aux autres formes d'**énergie primaire**. En effet, ces énergies alternatives sont de deux types. Soit elles fournissent directement de l'électricité (**photovoltaïque**, éolien, géothermie) qui doit être utilisée simultanément ou transformée en hydrogène (par **électrolyse**) pour être stockée ou utilisée dans d'autres systèmes mobiles (transports) ou fixes (industrie), soit elles fournissent de l'hydrogène

directement (**thermochimie**) ou indirectement (transformation de la **biomasse**).

Des qualités évidentes

L'atome d'hydrogène est, sous forme d'eau, très abondant sur Terre. Sa molécule est la plus énergétique: 120 MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel (tableau). L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4 kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse. Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air). En dehors d'une situation dite "confinée" (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel (voir *Sûreté de l'hydrogène: une technologie sans faille clé de l'acceptation sociale*, p. 96). Son transport (en particulier par pipes) et son stockage (sous pression ou liquide) sont aisés. Ses modes de production sont variés (voir *Comment produire l'hydrogène?* p. 31) et il est le combustible idéal des **piles à combustible**, le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique (voir le sous-chapitre *Les convertisseurs d'énergie*, p. 64).

Une acceptation non acquise

La légèreté de l'hydrogène implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple). Ses limites d'inflammabilité et de détonation avec de l'air sont plus larges que pour le **gaz naturel**, d'un facteur 5 environ (tableau dans l'article *Sûreté de l'hydrogène*). Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des **oxydes d'azote**. Considéré comme un gaz dangereux, son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise.



P. Legros/Photothèque PSA

Les essais du prototype HydroGen, sur la base d'un Peugeot Partner, ont constitué, au début des années 2000, un jalon important dans la réalisation d'un véhicule équipé d'une pile à combustible, alimentée en l'occurrence en hydrogène comprimé. Le CEA est associé au groupe PSA-Peugeot-Citroën dans ce développement.

De grands programmes de R&D en cours

Le choix de l'hydrogène comme vecteur d'énergie du futur fait aujourd'hui la quasi unanimité des scientifiques, des industriels et des politiques, tant français (programme PACo, CNRT *Pile à combustible*, voir en p. 4), qu'européens (6^e PCRD de l'Union européenne, *Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform*)

propriétés	valeur numérique
masse atomique	1,0079
constante du gaz	4 124,5 J/kg K
PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur)	33,33 kWh/kg / 3 kWh/Nm ³ (essence : ≈ 12 kWh/kg, 8,8 kWh/l) (gaz naturel : 10,6 - 13,1 kWh/kg, 8,8 - 10,4 kWh/Nm ³) L'énergie contenue dans 1 Nm ³ d'hydrogène est équivalente à 0,34 litre d'essence, 1 kg d'hydrogène est équivalent à 2,75 kg d'essence 10800 kJ/Nm ³
PCS (inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	39,41 kWh/kg / 3,55 kWh/Nm ³ 12770 kJ/Nm ³
densité gazeuse à 273 K	0,0899 kg/Nm ³ (gaz naturel : 0,6512 kg/Nm ³)
chaleur spécifique [C _p à 273 K]	14 199 J/kg/K
température d'ébullition (à 1013 mbars)	20,268 K

Tableau.

Quelques caractéristiques physiques et physico-chimiques de l'hydrogène moléculaire.

et internationaux (États-Unis, Japon, Canada...). Tous reconnaissent que des verrous subsistent mais font confiance aux chercheurs pour les lever à moyen terme. Ainsi, tous les pays industrialisés ont aujourd'hui lancé des grands programmes de recherche, de développement et de démonstration dans toute la chaîne verticale qui mène de la production à l'utilisation de l'hydrogène, ainsi que dans les voies transverses comme la sûreté, la sécurité, les normes et réglementations, la formation et les impacts socioculturels.

Le plus séduisant des candidats

D'ici quelques années apparaîtra une phase plus industrielle. Son lancement sera au moins autant une affaire de volonté politique que de maturité technologique. Les "trop optimistes" comme les "trop pessimistes" quitteront alors la scène dos à dos. Les premiers admettront que l'hydrogène n'a jamais eu la prétention d'être la réponse universelle à toutes les situations énergétiques: certains vecteurs subsisteront, comme l'électricité, et d'autres (combustibles liquides issus de la biomasse, par exemple) se développeront. Les seconds constateront que la nécessaire séquestration du CO₂ issu des énergies fossiles, comme le développement des énergies alternatives, imposeront un nouveau vecteur d'énergie: l'hydrogène est assurément le plus séduisant des candidats.

> Thierry Alleau

Association française de l'hydrogène
Paris

Prototype de l'avion que Boeing destine à l'expérimentation de l'utilisation aéronautique de la pile à combustible. L'adaptation sur un moto-planeur de l'Autrichien Diamond Aircraft Industries est réalisée par le centre de recherche espagnol du constructeur américain avec le concours de plusieurs industriels européens. Le premier vol est prévu pour la fin 2004 ou le début 2005.



POUR EN SAVOIR PLUS

L'Actualité Chimique, *L'Hydrogène, carburant de demain?* Numéro spécial, décembre 2001.

A L'énergie dans tous ses états

« Rien ne se perd, rien ne se crée », écrivait en son temps Lavoisier, père de la chimie moderne. Cet adage vrai pour les espèces chimiques l'est tout aussi pour l'énergie. En effet, l'énergie est une entité multiforme qui peut se transformer sous de très divers aspects. Toutefois, les **énergies primaires** directement accessibles dans la nature sont en nombre limité : ce sont les **énergies fossiles** (charbon, pétrole, gaz), l'**énergie nucléaire** et les **énergies renouvelables** (hydraulique, biomasse, solaire, éolien, géothermie, énergie des marées). Ces énergies primaires constituent ce que l'on appelle le *mix* ou le *bouquet énergétique* (figure 1).

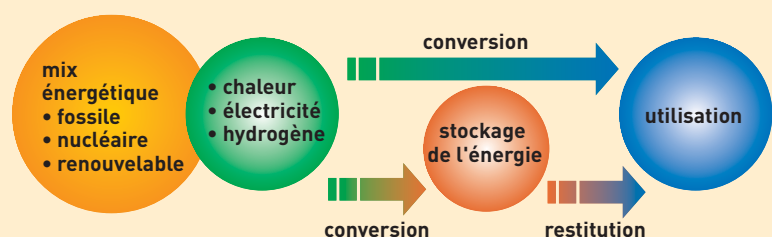


Figure 1. Le schéma énergétique.

Pour la plupart des applications, il est nécessaire de **convertir** l'énergie afin de la rendre compatible avec l'usage envisagé. Bien évidemment la nature, très ingénieuse, a mis au point les tout premiers **convertisseurs énergétiques** que sont les êtres vivants. Les plantes, par la **photosynthèse**, assurent la conversion de l'énergie rayonnante de la lumière en énergie chimique. Le corps humain lui-même permet, en particulier, de convertir l'énergie chimique en énergie mécanique *via* le système musculaire. Par la suite, l'homme a inventé de très nombreux convertisseurs (figure 2). Le premier en date est tout simplement le feu qui convertit de l'énergie chimique (combustion) en lumière et chaleur. Plus récemment un poste de télévision assure la conversion de l'électricité en énergies lumineuse (images) et mécanique (sons). En fait, de nombreux systèmes énergétiques sont l'association de plusieurs convertisseurs, comme par exemple une centrale nucléaire qui réalise la conversion de l'énergie nucléaire en énergie thermique (réacteur) puis en énergie mécanique (turbine) et enfin en énergie électrique (alternateur). Malheureusement, le **second principe de la thermodynamique** nous enseigne que toute transformation de l'énergie a

un coût : une partie plus ou moins importante de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur inutilisable (le frottement dans un système mécanique par exemple). Dans le cas d'une centrale nucléaire de la génération actuelle, l'énergie électrique produite ne représente qu'environ un tiers de l'énergie nucléaire initiale contenue au sein du combustible. Mais il serait bien évidemment trop simple que l'énergie puisse être consommée au fur et à mesure sur le lieu même de sa production. Dans de très nombreux cas, les sites de consommation de l'énergie peuvent être très éloignés du site de production, cette dernière et la demande correspondante n'étant

pas de plus toujours concomitantes (électricité photovoltaïque la nuit, par exemple). Une bonne gestion de l'énergie demande donc la mise en place à la fois d'un **réseau de distribution** et de capacités de **stockage de l'énergie**. Le **transport de l'énergie** est assuré par l'intermédiaire d'un **vecteur éner-**

gétique. À l'heure actuelle, les deux principaux vecteurs sont l'**électricité** et la **chaleur**. Mais demain un nouveau vecteur pourrait devenir prépondérant : l'**hydrogène** qui serait converti en électricité et chaleur grâce aux **piles à combustible**.

Enfin, pour que l'énergie puisse être disponible à tout moment il est indispensable de pouvoir la stocker : la "mettre en conserve" pourrait-on dire. Ce **stockage** peut se décliner sous diverses formes. L'énergie peut être stockée sous forme **mécanique** (*énergie potentielle* dans le cas d'une retenue d'eau d'un barrage hydroélectrique ou *énergie cinétique* dans un volant d'inertie), **thermique** (ballon d'eau chaude), **chimique** (réservoir d'essence, piles et **accumulateurs**), voire **magnétique** (bobine **supraconductrice**).

La gestion de l'énergie est donc un art subtil qui associe production, transformation, transport et stockage. Dans le contexte actuel du débat énergétique, il apparaît de plus en plus évident que demain les réseaux énergétiques vont se développer et se multiplier selon une approche multimodale (gestion simultanée de plusieurs réseaux associant des sources d'énergies diversifiées). Les **nouvelles technologies de l'énergie** sont donc appelées à y jouer un rôle essentiel.

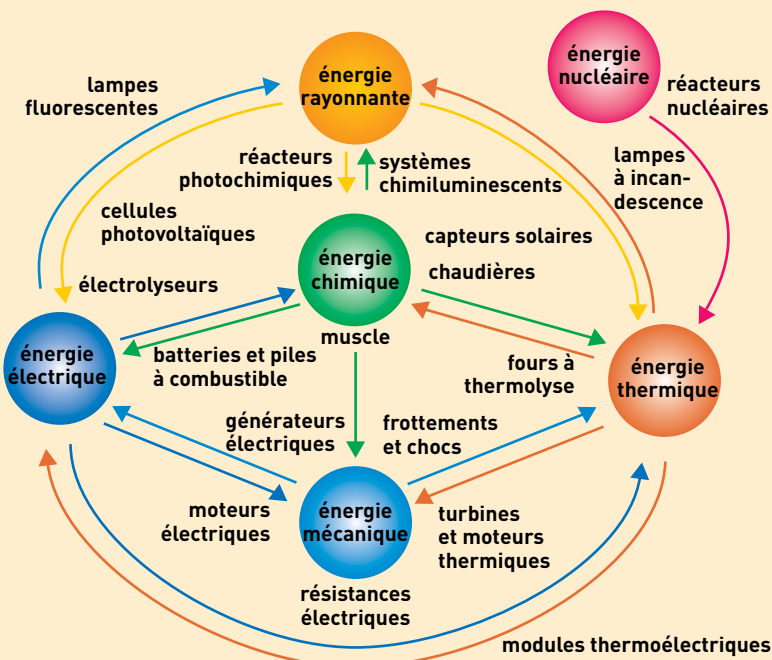
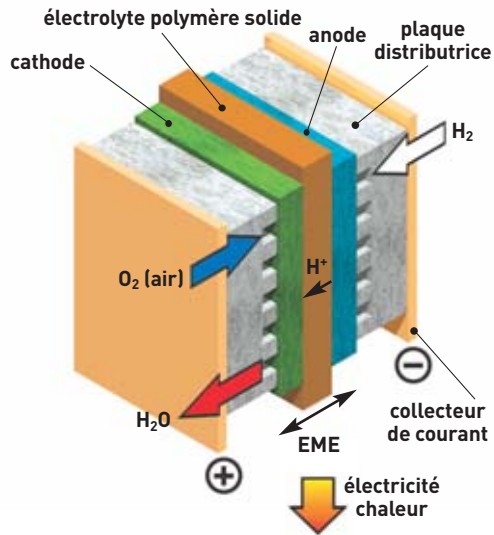


Figure 2. Conversions des six principales formes d'énergie et quelques exemples de convertisseurs d'énergie.

C

Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène H^+) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation : $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau : $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$. Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des **densités de courant** de 0,6 à 0,8 A/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.

E Accumulateurs, piles et batteries: des performances en constante amélioration

Les **accumulateurs** et les **piles** sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en wattheure (Wh), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux **électrodes** baignant dans un **électrolyte** lorsqu'une charge, un moteur électrique par exemple, est branchée à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme **batterie** est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs. Sa **densité d'énergie massique** (ou **volumique**), en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur. Sa **densité de puissance massique**, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. Sa **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles⁽¹⁾, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au **plomb** (pour le démarrage de véhicules, l'alimentation de secours de centraux téléphoniques...) et les accumulateurs **nickel-cadmium** (outillage portable, jouets, éclairage de secours...). La technologie au plomb, connue plus communément sous

le nom de batterie au plomb, est également qualifiée de système au plomb-acide. En effet, les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'oxyde de plomb constituant l'électrode positive (improprement appelée cathode) et le plomb de l'électrode négative (anode), toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte. Ces réactions tendent à convertir le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb, avec formation d'eau. Pour recharger la batterie, ces réactions doivent être inversées par la circulation d'un courant électrique imposé. Les inconvénients relevés sur la technologie au plomb (poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif) ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins, de plus grande capacité (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une force électromotrice moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (accumulateurs à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Les technologies au plomb, comme les accumulateurs alcalins, se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massiques restent relativement faibles (30 Wh/kg pour le plomb, 50 Wh/kg pour le nickel-cadmium).

Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé: les accumulateurs **nickel-métal hydrure** et les accumulateurs au **lithium** (voir l'[encadré Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium](#), p. 131). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode négative – constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène – plongeant dans une

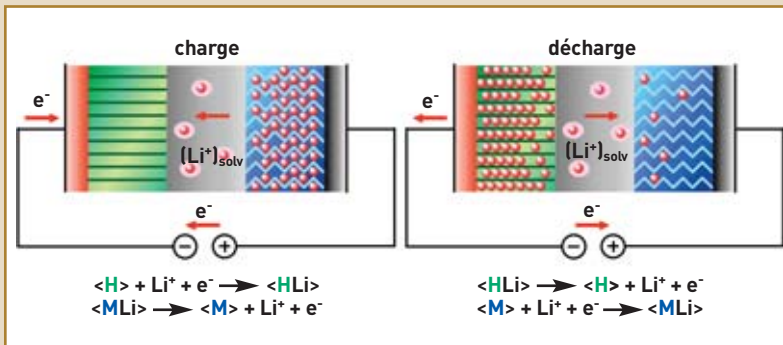
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs au plomb ou au nickel-cadmium employés jusque-là. Les premiers modèles ont ainsi été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (filiale **lithium-métal**). Cependant, cette technologie s'est heurtée à des problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives. C'est pourquoi, vers le début des années quatre-vingt, des recherches ont été entreprises sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium. La filière **lithium-ion** était née. Les industriels japonais se sont rapidement imposés en tant que *leaders* dans le domaine. Déjà fabricants d'équipements portables, ils ont considéré la source d'énergie comme faisant partie des composants stratégiques de ces équipements. C'est ainsi que Sony, qui n'était pas à l'origine fabricant d'accumulateurs, a décidé de mobiliser au cours des années quatre-vingt des ressources considérables afin de faire progresser la technologie et de la rendre industrialisable. En février 1992, Sony annonçait à la surprise générale le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs lithium-ion. Ces premiers accumulateurs offraient des performances limitées (90 Wh/kg). Depuis, celles-ci se sont notablement améliorées (de 160 à plus de 180 Wh/kg en 2004), grâce d'une part aux progrès technologiques réalisés (diminution de la part inutile dans le poids et le volume des accumulateurs) et d'autre part à l'optimisation des performances des matériaux. Des densités d'énergie massiques de plus de 200 Wh/kg sont escomptées vers 2005.

(1) Un cycle correspond à une charge et une décharge.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

1

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'**accumulateur**, le lithium relâché par l'**électrode négative** (matériau d'intercalation hôte <H>) sous forme **ionique** Li^+ migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'**électrode positive** (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique <Mli>). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un **électron** dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La **densité d'énergie massique** libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalé dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus **réducteur** des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement plus de



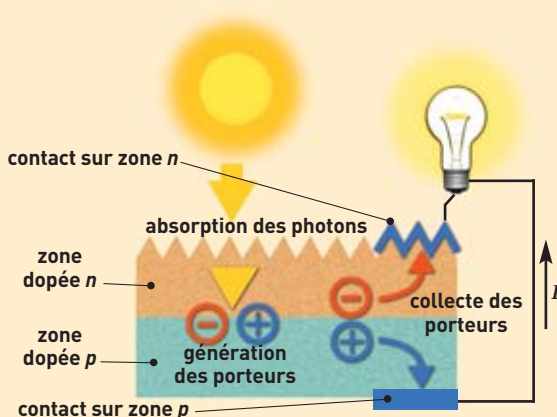
160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, et fait "yo-yo" entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.

D Comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque ?

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites

respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une **jonction** (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une **diode** est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les **photons** d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la **bande interdite** communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la **bande de valence** dans la **bande de conduction** et laisse aussi



un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une **paire électron-trou**. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure).

L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la **conductivité**. Le **silicium** employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de **valence** sur sa couche périphérique [colonne IV du tableau de Mendeleïev]. Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est

remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons ; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par

un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

N.B. Voir dans *Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère...* le principe des cellules photovoltaïques organiques (encadré, p. 122).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des **photons** par le **polymère**, des **paires électron-trou** liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photocourant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la **jonction**, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P^+) vers l'**anode** (ITO) et le transport des électrons (e^-) vers la **cathode** métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère **semi-conducteur** (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.

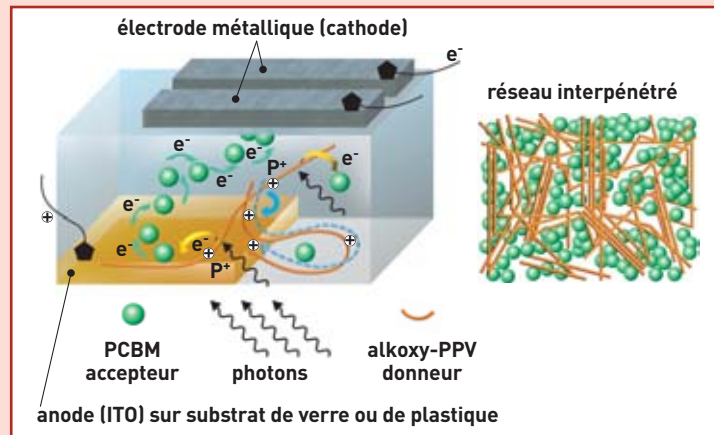


Figure tirée d'une présentation de S. Sarriciffici (www.itoos.at)

La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.

	hydrogène H ₂	propane C ₃ H ₈	gaz naturel (méthane CH ₄)	essence (vapeur)
masse molaire (en g/mol)	2	44	16	
masse volumique (aux conditions atmosphériques) (en kg/m ³)	0,08	1,87	0,7	
chaleur de combustion (inférieure) (en kJ/g)	120	46	50	44,5
limites du domaine d'inflammabilité dans l'air (en vol%)	4,0 – 75,0	2,1 – 9,5	5,3 – 15,0	1,0 – 7,6
énergie minimale d'inflammation (en mJ, pour mélange stœchiométrique à pression et température ambiantes)	0,02	0,26	0,29	0,24
température d'auto- inflammation (en °C)	585	487	540	228 – 501
température de flamme (en °C)	2045		1875	2 200
limites de détonabilité (en vol%)	13 – 65		6,3 – 13,5	1,1 – 3,3
taux de combustion dans l'air (aux conditions atmosphériques) (en cm/s) [vitesse de flamme laminaire]	265 – 325	30 – 40	40	
énergie explosive (en kg TNT/m ³)	2,02	20,3	7,03	44,24
coefficient de diffusion dans l'air (en cm ² /s)	0,61		0,16	0,05
vitesse de flamme dans l'air (cm/s)	260		37	
vitesse de détonation dans l'air (km/s)	2		1,8	

Tableau.

Propriétés comparées de l'hydrogène, du propane, du méthane et des vapeurs d'essence
(source : Hyweb, Ineris et AFH₂).