

Produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau ?

Peut-on imaginer voir un jour sur les toits des collecteurs solaires qui généreraient de l'hydrogène et de l'oxygène plutôt que de l'eau chaude ? Ce scénario pourrait se concrétiser autour de solutions que les progrès dans le domaine de la dissociation photoélectrochimique de l'eau par la lumière solaire rendent maintenant possibles.

Des cellules photoélectrochimiques (PEC) illuminées par la lumière solaire peuvent décomposer l'eau en **hydrogène** et en oxygène. De telles cellules emploient des **électrodes** photoactives immergées dans un **électrolyte** aqueux ou dans l'eau. Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs **photovoltaïque/électrolytique** intégrés ou monolithiques. Une large variété de processus PEC et de **photocatalyse** susceptibles de dissocier l'eau sont étudiés de par le monde.

Encore au stade de la recherche fondamentale

Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène en sont encore au stade préliminaire mais fascinant de la recherche fondamentale.

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photoélectrochimique de dissociation de l'eau. La première est la génération d'une charge électronique à la surface de la **photoanode** soumise au rayonnement solaire, produisant des **paires électron-trou**. La deuxième est l'**oxydation** de l'eau à la photoanode par les trous, produisant des molécules d'oxygène (O_2). La troisième étape est celle du transport des **ions** hydrogène (H^+) et des **électrons** de la photoanode à la **cathode**, respectivement *via* l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière). Enfin, la **réduction** des H^+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène (H_2) à l'aide des électrons.

Le choix des matériaux **semi-conducteurs** de type *n* de la photoanode est déterminant pour les cellules PEC, avec deux critères : l'existence d'une **bande interdite** "parfaite" et la possibilité d'éviter la recombinaison des **porteurs de charge**. L'énergie minimale théorique du **photon** devant être absorbé par une photoanode "parfaite" est de 1,23 **électronvolt** (eV). C'est la force électromotrice (FEM) minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau.

Au plan des concepts, trois approches principales sont actuellement étudiées dans le monde pour la dissociation photoélectrochimique de l'eau (**photolyse**). Elles sont respectivement basées sur des systèmes à photoélectrode simple, à double photoélectrode et sur des systèmes hybrides photoélectrode/photovoltaïque. Sous-variante de la décomposition PEC de l'eau, la dissociation photocatalytique met en jeu un photocatalyseur photo-induit qui inclut à sa surface les deux processus, l'oxydation de l'eau et la réduction. Les mélanges gazeux d'hydrogène et d'oxygène qui en résultent présentent des inconvénients pratiques par rapport aux gaz physiquement séparés coproduits avec les systèmes PEC.

Une série de matériaux à l'étude

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le matériau de photoélectrode le plus largement étudié. Sous la forme de cristaux de rutil, il a été testé avec succès dans des cellules PEC par Honda et Fujishima dès le début des années 1970⁽¹⁾. Comme l'indique un

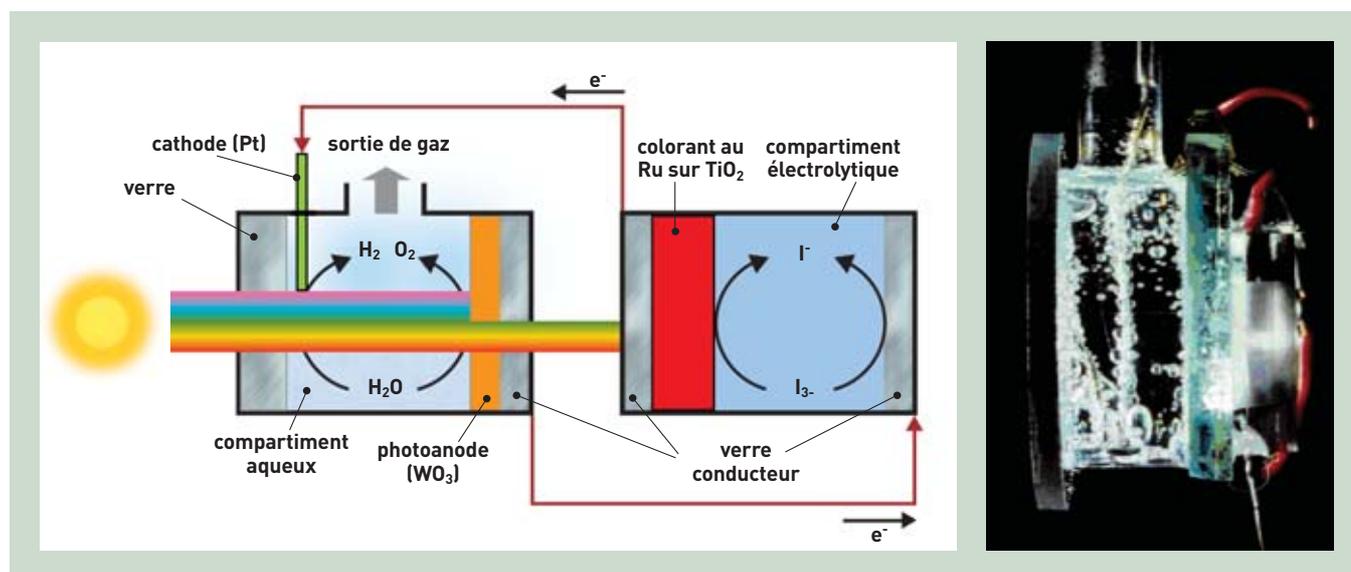


Figure 1. Schéma d'une cellule photoélectrochimique (PEC) à deux étages, basée sur des films semi-conducteurs mésoscopiques (WO_3 comme photoanode, le platine comme métal de cathode) et une cellule solaire au TiO_2 sensibilisé par un colorant comme polarisateur de tension pour la dissociation de l'eau en lumière visible. Un rendement de conversion solaire-hydrogène de 4,5 % a été démontré. Source : Swiss Federal Institute of Technology, École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) et Université de Genève.

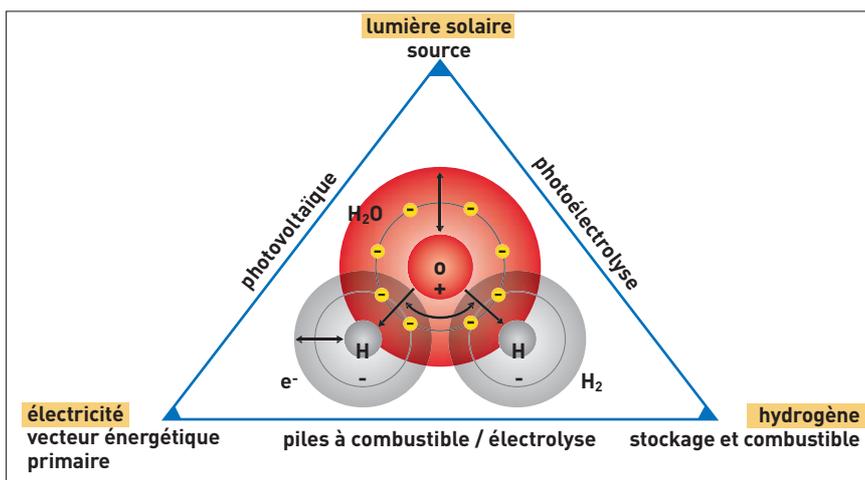


Figure 2. Un possible futur "triangle énergétique post-combustibles fossiles", basé sur l'énergie solaire, aurait pour vecteurs énergétiques clés l'électricité et l'hydrogène. Le photovoltaïque, les piles à combustible et les cellules photoélectrochimiques seraient les technologies associées qui le rendraient possible (source : Andreas Luzzi).

récapitulatif élaboré par l'auteur de ces lignes⁽²⁾, les efforts les plus récents ont toutefois élargi le champ d'investigation à l'utilisation de matériaux semi-conducteurs de type *n* alternatifs présentant une énergie de bande interdite plus basse pour la photoanode, plus particulièrement le trioxyde de tungstène (WO₃) et, dernièrement, l'hématite (Fe₂O₃).

La phototension des cellules PEC qui s'applique à chacun de ces matériaux de photoanode étant inférieure à 1,23 eV, une tension de polarisation est nécessaire pour dissocier l'eau. Un dispositif PEC à cellules "en tandem" à deux photons intégrant une photoanode en WO₃ et une cellule solaire au TiO₂ sensibilisé par un colorant (DSC) connectées en série a été testé à l'échelle du laboratoire (figure 1).

Des semi-conducteurs "de valence" tel que l'arséniure de gallium (AsGa) sont étudiés en tant que matériaux de photoélectrode de substitution aux matériaux oxydes en raison de leur bande d'énergie favorable. Bien qu'instables dans des environnements aqueux, des cellules PEC expérimentales ont atteint des rendements de conversion solaire/hydrogène approchant les 20 %, ce qui donne une indication du potentiel de tels systèmes.

Des poudres de photocatalyseur semi-conducteur à mono-particules et oxydes mixtes à base d'indium (In), de niobium (Nb) ou de tantale (Ta) sont développées. Elles présentent une réponse rapide de l'hydrogène et de l'oxygène sous irradiation à la lumière visible, encourageante pour des applications en suspensions aqueuses (par exemple des "bassins d'hydrogène").

Les défis majeurs à relever

Les défis clés à relever pour faire progresser l'innovation dans le domaine des cellules PEC et les faire parvenir jusqu'au marché relèvent de la science des matériaux et de la technologie des systèmes. Les plus importants portent sur le développement de matériaux de photoélectrodes à haute efficacité résistant à la corrosion ainsi que de leurs procédés de transformation. Aucun matériau de photoélectrode "idéal" pour la dissociation de l'eau (c'est-à-dire dans la bande interdite optimale

d'environ 2 eV) n'existant sur le marché, de nouveaux matériaux doivent être conçus. Les approches de la chimie combinatoire offrent à cet égard des possibilités de traque rapide pour le criblage des matériaux nécessaires. La recherche fondamentale la plus nécessaire concerne le **dopage** pour le décalage de la bande interdite et la modification de la chimie de surface, recherche incluant des travaux sur les effets associés sur la surface aussi bien que sur les propriétés semi-conductrices globales (c'est-à-dire l'absorption de lumière, les barrières de potentiel électrique ainsi que les transferts de charge interfaciaux des combinaisons métal/semi-conducteur, le potentiel de bandes plates, etc.). La corrosion et la résistance à la photocorrosion lancent d'autres défis significatifs qu'il faudra traiter avec la plupart des options de matériaux prometteurs aujourd'hui disponibles.

Du point de vue de l'intégration des systèmes et afin d'optimiser les performances technico-économiques des systèmes PEC de dissociation de l'eau, l'adaptation du courant entre l'anode et la cathode ainsi que la minimisation de la résistance ohmique méritent toutes une attention considérable tant au niveau de la conception que de la mise en forme des matériaux.

Vers un futur "triangle énergétique"

À terme, dans une ère "post-combustibles fossiles", le Soleil ré-émergera comme la force motrice totale en mesure d'entretenir pleinement la vie sur Terre, le plus vraisemblablement avec l'électricité et l'hydrogène comme **vecteurs énergétiques** clés. Il est prévisible que ces deux vecteurs définiront dans le futur, avec la lumière solaire, un "triangle énergétique" construit avec la science, la technologie et les composants techniques "frères" que sont le photovoltaïque, les **piles à combustible** et les cellules photoélectrochimiques (figure 2).

Des dispositifs PEC intégrés présentent un grand potentiel en matière de simplicité, de production de masse de films minces, d'application pour des matériaux abondants et non néfastes sur le plan environnemental. Ils permettraient donc une réduction des coûts par rapport à d'autres options de production d'hydrogène mettant en jeu la lumière solaire.

(1) Fujishima A. et Honda K., *Nature*, 1972 238, 37.

(2) Luzzi A. (Ed), "Photoelectrolytic Production of Hydrogen", Final Report of Annex-14, International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement (www.ieahia.org), 2004.

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).

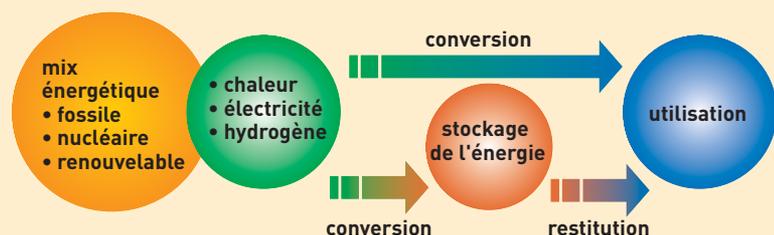


Figure 1. Le schéma énergétique.

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.

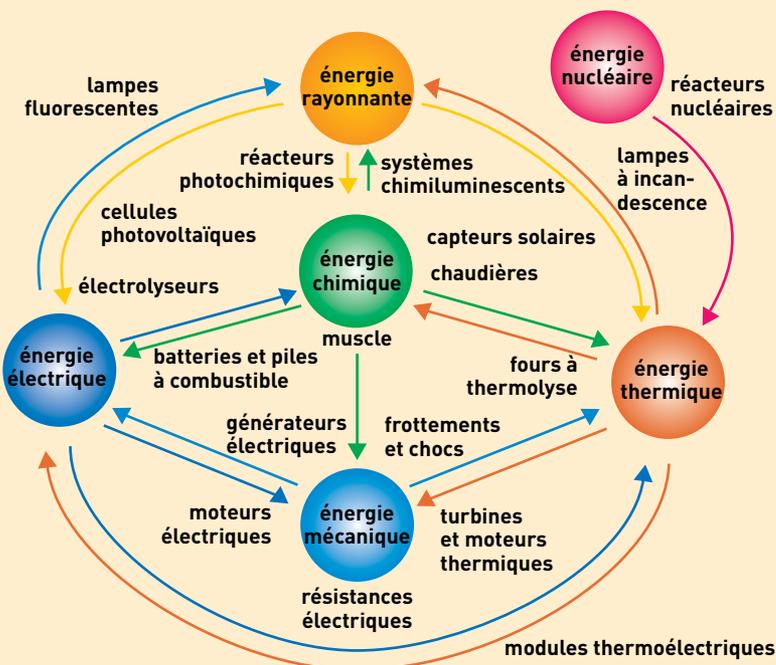
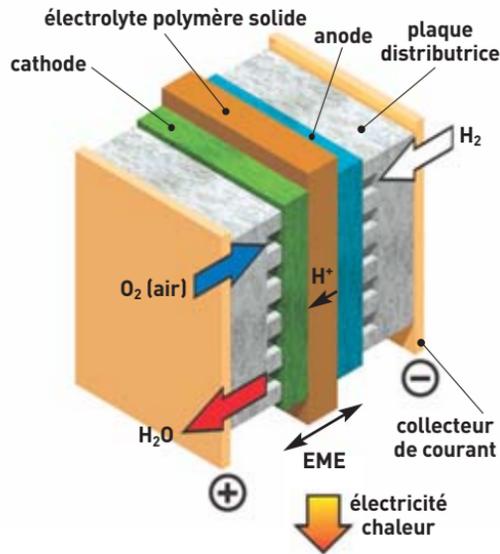


Figure 2. Conversions des six principales formes d'énergie et quelques exemples de convertisseurs d'énergie.

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

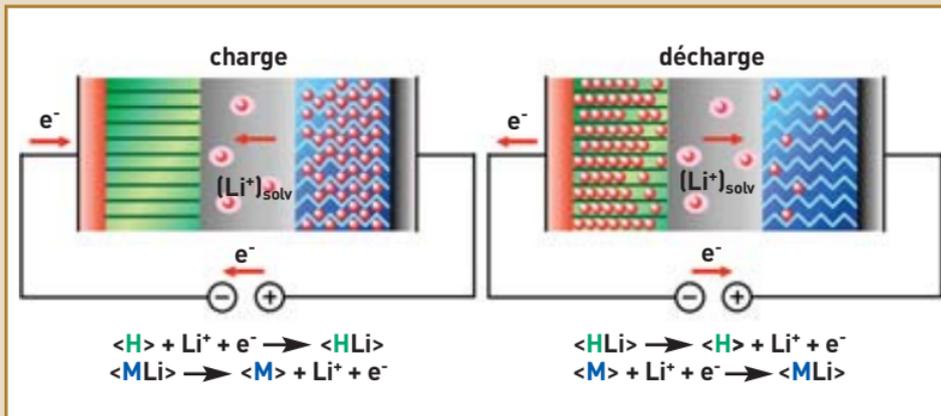
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs 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



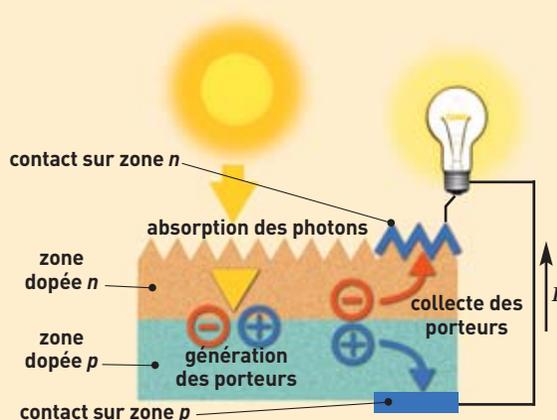
160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

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.

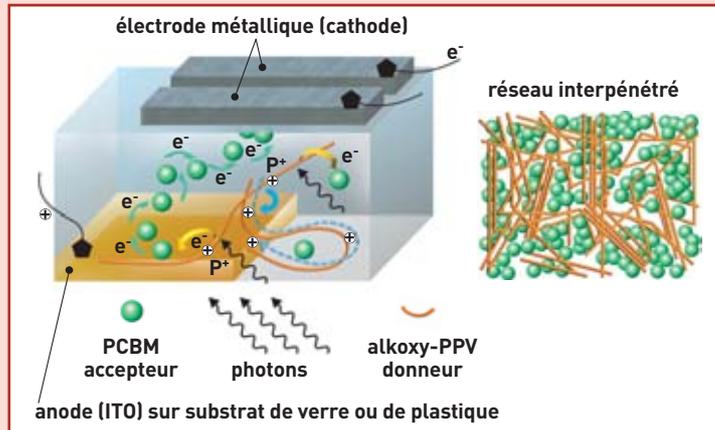


Figure tirée d'une présentation de S. Sarriciffici (www.ilois.at)

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