Les options de l'énergie solaire *

par J. B. Goodenough

(Laboratoire de chimie inorganique, South Parks Road, Oxford OX1 3QR, Grande-Bretagne)

On confronte le défi technique que pose la conversion de l'énergie solaire en chauffage à basse température, en chauffage à température élevée, en électricité et en combustible. L'accent est mis sur la possibilité d'édifier un système de réfrigération-climatisation par chauffage à température peu élevée (< 100 °C) et sur la production d'hydrogène à partir de l'eau.

I. Introduction

Du fait que le siècle du pétrole bon marché touche à sa fin, les structures sociales du monde et leurs aspirations qui avaient été rendues possibles grâce aux combustibles fossiles,doivent faire face à une transition critique sur les subordinations des sources d'énergie à long terme. Parmi elles, seules l'énergie nucléaire et l'énergie solaire sont fiables. Les pays industriels des latitudes septentrionales se tournent, dans un premier temps, vers l'énergie nucléaire, l'énergie solaire (au même titre que la force des marées et l'énergie éolienne) ne constituant qu'un appoint. L'Afrique du Nord et le Moyen-Orient peuvent ajourner une telle décision pour quelques années, jusqu'à ce que les prospectives de l'énergie solaire soient clarifiées.

La demande d'énergie se divise en quatre secteurs principaux : le chauffage et la réfrigération domestiques, le chauffage pour les procédés industriels, le transport et l'énergie électrique. Le premier secteur nécessite un chauffage à faible température alors que le deuxième implique un chauffage à température élevée. Les transports sont subordonnés aux combustibles de haute énergie et de forte puissance. L'énergie électrique, enfin, provient soit de l'hydrogène soit d'un chauffage à température élevée ; sa production directe à partir de la lumière solaire, du vent ou de la puissance des vagues n'est appliquée que dans des cas spécifiques. La perspective et la portée de l'énergie solaire dépendent de l'abondance de la lumière solaire qui peut être utilisée pour satisfaire ces différentes demandes.

L'énergie solaire est bienfaisante ; elle maintient la vie en procurant la chaleur, la lumière, l'énergie pour la photosynthèse et la pluie pour rafraîchir la terre. Elle est également « inépuisable », abondante, répartie et directement convertible en chaleur, combustible, énergie mécanique et électrique. Présentement la lumière solaire a deux propriétés qui nuisent à son utilisation directe comme source d'énergie pour les besoins domestiques, commerciaux et industriels : elle est variable dans le temps et présente une faible densité de flux. Ces propriétés impliquent que tout schéma de conversion de l'énergie inclut le stockage de l'énergie, sa concentration et des collecteurs de grande surface. La nature a pourvu en cela les systèmes vivants, l'énergie chimique étant la façon commode de stocker à long terme l'énergie sous une forme concentrée. Il est difficile de construire des sytèmes artificiels dont le prix soit compétitif et qui s'acquittent des mêmes fonctions que les réserves d'énergie naturelles que constituent les combustibles fossiles.

La politique de l'énergie solaire se base généralement sur l'alternative nucléaire, en négligeant les coûts de la distribution et du stockage. Les réacteurs actuels peuvent être construits au prix de 5 000 F le kWe. Une puissance solaire moyenne annuelle d'une densité de

* *Conférence présentée à l'Assemblée générale annuelle de la S.C.F. à Clermont-Ferrand.*

250 W par m^2 représente une surface de forte insolation telle l'Afrique du Nord. Si l'efficacité de la conversion du système est de 20 %, une installation solaire/électrique devrait fournir 50 We par m^2 c'est-à-dire qu'une surface des collecteurs de 20 m^2 par kWe est nécessaire. Pour être compétitive sur le plan économique avec l'énergie nucléaire, une telle installation doit être construite au coût maximum de 250 F le m^2. Si la conversion n'est que de 10 %, le prix ne peut dépasser 125 F le m^2. Cette estimation constitue un repère utile même lorsqu'il s'agit de produire de la chaleur ou un combustible plutôt que de l'énergie électrique.

Une modification mineure de la pratique usuelle constitue la base commercialisable de la technologie solaire. Je la diviserai en deux catégories : chauffage à température peu élevée et vent ou puissance des vagues. L'usage du chauffage à température peu élevée pour de l'eau chaude domestique s'est révélé pratique dans les régions de forte insolation mais il est d'une application plutôt limitée. Son utilisation pour le chauffage domestique est bloquée par les problèmes de stockage de la chaleur ; la chaleur est nécessaire durant les saisons de faible ensoleillement. Par suite, cet article met l'accent sur la possibilité d'une climatisation et d'une réfrigération à l'aide d'un chauffage à température peu élevée. La puissance du vent ou des vagues est utilisée pour produire de l'électricité ; la concentration et le stockage sont effectués par conversion de cette électricité en énergie chimique dans une batterie ou une cellule d'électrolyse. L'accent sera donc mis sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

La production de chaleur à haute température à l'aide de miroirs convergents est également un art reconnu mais une concentration significative de la lumière avant sa conversion nécessite l'irradiation de la lumière solaire. Ce n'est que dans les régions arides que la lumière solaire directe constitue une fraction suffisamment importante du spectre lumineux pour que sa concentration soit réalisable pour toute autre chose que des applications spéciales.

La conversion directe de l'énergie solaire en électricité est utilisée avec succès dans les vaisseaux spatiaux et en certains lieux reculés ; mais son utilisation actuelle est d'un coût 10 fois trop élevé pour être compétitive avec l'alternative nucléaire de production de la plupart des formes d'énergie. Des expériences de laboratoire indiquent que des cellules photovoltaïques plus compétitives seront disponibles dans une dizaine d'années. La conversion directe de la lumière solaire en combustible par photoélectrolyse ou par une photosynthèse accrue artificiellement ou à l'aide de micro-organismes domestiqués est encore plus éloignée de la réalité d'ingéniérie. Le présent article résume la place de la photoélectrolyse.

II. Production de chaleur de température peu élevée

L'application immédiate de la chaleur à température peu élevée (< 100 °C) est l'eau chaude domestique et le chauffage. Comme la chaleur n'est pas facilement transportable et qu'elle ne peut être stockée à peu de frais que pour quelques jours, elle doit être utilisée localement et dans un faible intervalle de temps après sa production. Ces contraintes avaient rendu peu pratique autrefois l'utilisation de la chaleur industrielle gaspillée chaque année. Un collecteur solaire présente l'avantage de produire la chaleur à l'endroit voulu, mais le stockage reste un problème. Pour qu'ils soient économiques, les systèmes solaires domestiques doivent englober le refoidissement, mais c'est une option qui n'a pas encore été développée. La chaleur à température peu élevée peut être produite par un collecteur plan. Comme le montre la figure 1, ces collecteurs comportent trois

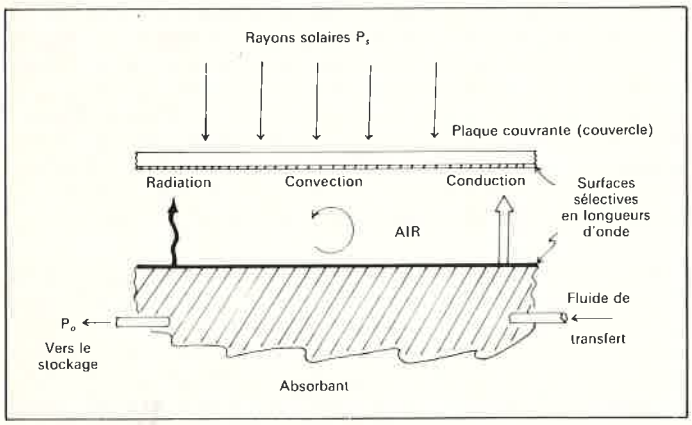


Figure 1. Schéma d'un collecteur plan.

composantes essentielles : un absorbeur des radiations solaires qui convertit l'énergie solaire en chaleur ; un échangeur de chaleur pour transporter la chaleur de l'absorbeur jusqu'à un système de stockage thermique, et un isolant pour réduire les pertes de chaleur. Ces pertes peuvent se produire par conduction, par convection ou par radiation. Un couvercle est placé à une distance de l'absorbeur telle qu'il minimise les pertes par conduction et convection. Si l'on fait le vide entre le couvercle et l'absorbeur, ce sont les pertes par radiation qui seront prépondérantes. Les pertes par convection et par conduction peuvent être réduites, même sans l'établissement d'un vide, de manière à ce que la perte par rayonnement constitue la majeure partie de la perte totale. Il est possible de réduire également la perte par radiation en recouvrant le couvercle et/ou l'absorbeur d'un enduit sélectif en longueurs d'ondes.

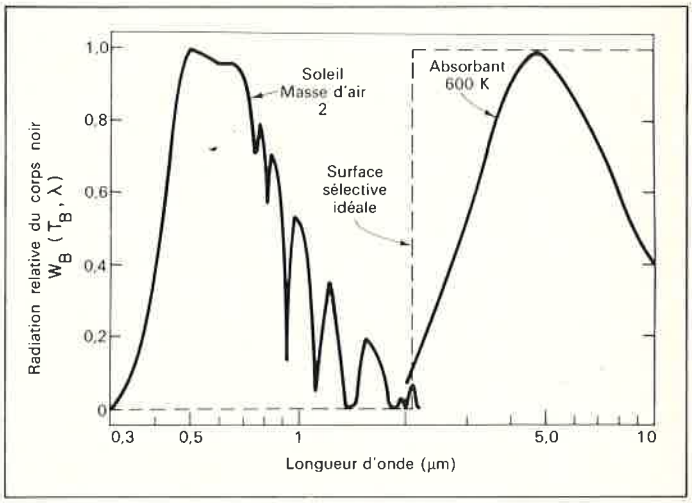


Figure 2. Distribution spectrale normalisée du soleil et d'un corps noir porté à 600 K. Les pointillés représentent la réflectivité d'une surface sélective idéale.

Le principe du recouvrement sélectif se trouve sur la figure 2 ; il montre la résolution de la distribution spectrale du soleil, qui irradie comme un corps noir porté à 5 800 K environ et un autre corps noir porté à 600 K. La perte par radiation se produit dans le spectre infrarouge et l'émissivité ε_λ d'un corps est égale à son absorptivité α_λ à une longueur d'onde donnée λ. De plus, chaque corps noir répond à la relation I :

$$\alpha_\lambda + \tau_\lambda + r_\lambda = 1 \qquad \text{(I)}$$

où τ_λ est la transmission et r_λ la reflectivité. Normalement un absorbeur est opaque ($\tau_\lambda = 0$). Un absorbeur sélectif idéal serait celui qui absorbe toute la lumière solaire ($\alpha_s \approx 1$) et n'émet aucune lumière dans l'infrarouge :

$$\varepsilon_{ir} = \alpha_{ir} \approx (1 - r_{ir}) \approx 0$$

Par suite, un bon absorbeur doit avoir $\alpha_s \approx 1$ et $r_{ir} \approx 1$. Un tel cas idéal n'est pratiquement jamais réalisé. Les mérites d'un absorbeur peuvent s'exprimer par $\alpha_s/\varepsilon_{ir}$; des absorbeurs sélectifs ayant un rapport $\alpha_s/\varepsilon_{ir} = 10$ peuvent être produits à bas prix. Du fait de l'échauffement de l'absorbeur, un problème potentiel se posera, celui de sa dégradation dans le temps. Les films céramiques produits par

projection simultanée d'un mélange intime d'une céramique transparente et d'un métal absorbant devraient être thermostables. La figure 3 illustre le caractère sélectif en longueur d'onde d'une céramique MgO/Au déposée sur du molybdène poli sur acier. Le métal poli est un bon réflecteur de toutes les longueurs d'onde et un bon conducteur de la chaleur vers le fluide de transfert. Le film de céramique agit comme un or noir stabilisé ; des réflexions multiples des courtes longueurs d'onde à l'intérieur de la matrice en or donnent une valeur élevée de α_s; les radiations de longueurs d'onde plus élevées traversent la céramique et sont réfléchies par le métal poli.

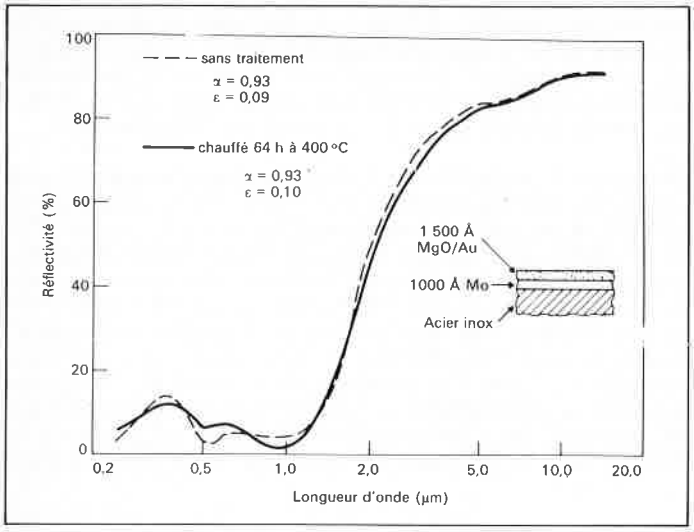
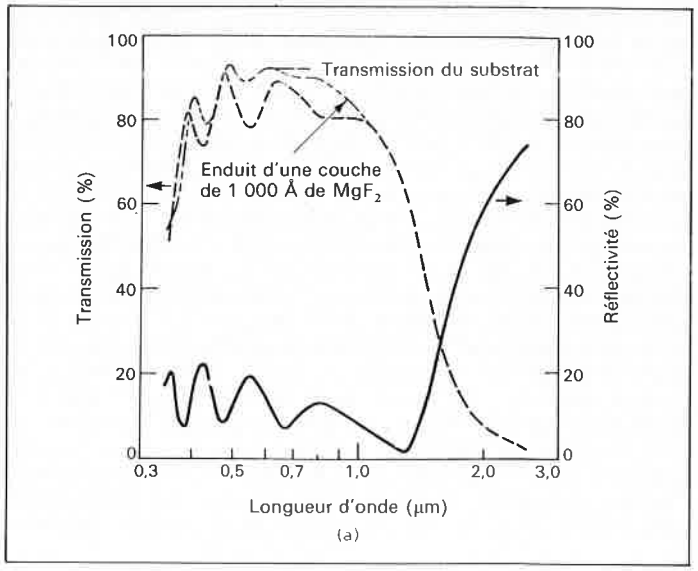


Figure 3. Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'un film de céramique de MgO/Au sur du molybdène poli (d'après la référence 1).

Un couvercle sélectif en longueurs d'onde offre une approche différente; dans ce cas le film sélectif reste froid et la stabilité thermique n'est plus un problème. Un couvercle idéal serait celui qui transmet tout le spectre solaire mais réfléchit en retour toutes les radiations infrarouges à l'absorbeur chaud de type corps noir. De tels miroirs de chaleur ont une variété d'autres applications comme les vitres des fours, l'isolement des fourneaux transparents, les écrans de chaleur et les enveloppes des ampoules électriques. Les figures 4 illustrent les propriétés sélectives de deux types de miroirs de chaleur. Le mélange In_2O_3 – Sn est un conducteur transparent, s'il est préparé correctement avec une concentration en électrons de conduction proportionnelle au niveau de dopage de l'étain. La réflectivité élevée dans l'infrarouge provient des électrons de conduction. La fréquence à laquelle cette réflectivité est supprimée (fréquence de plasma) varie avec la racine carrée du nombre d'électrons de conduction, c'est-à-dire avec la concentration en étain. L'efficacité de la coupure augmente avec la mobilité des électrons. Un recouvrement antiréflectionnel au fluorure de magnésium permet d'améliorer la transmission dans le visible ; le recouvrement antiréflectionnel de l'oxyde de titane dans les films sandwich $TiO_2/Ag/TiO_2$ protège



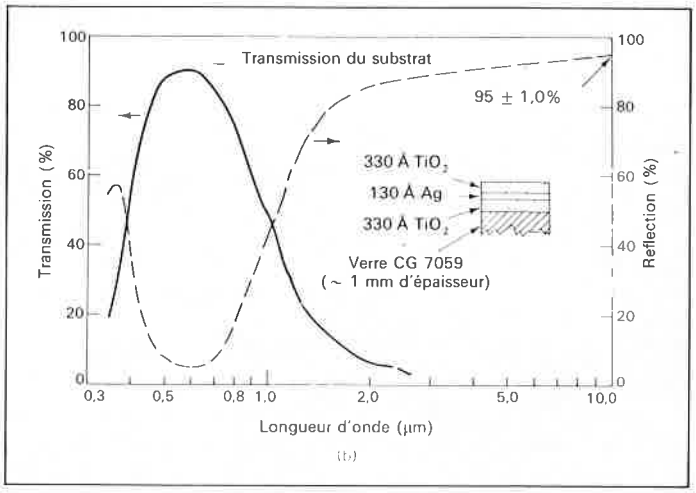


Figure 4. Réflectivité et transmission de deux miroirs de chaleur en fonction de la longueur d'onde : (*a*) In_2O_3 – Sn avec et sans couche de MgF_2 ; (*b*) sandwich $TiO_2/Ag/TiO_2$ (d'après la référence 1).

aussi une couche d'argent d'épaisseur contrôlée. L'argent a été choisi en raison de sa faible absorption dans le visible ; l'épaisseur est choisie de manière à présenter une « fenêtre » maximum dans le spectre visible. La fenêtre plus large de In_2O_3 – Sn rend ce film supérieur pour les applications solaires terrestres mais la réflectivité est moins bonne dans l'infrarouge, quoique se situant nettement au dessus de 90 % à 10 μm qu'ils soient équipés d'un absorbeur sélectif ou d'un couvercle sélectif, les collecteurs plans permettent d'atteindre une température de 95 °C avec une bonne efficacité. Cette dernière chute rapidement quand la température demandée s'élève.

III. Refroidissement

L'utilisation de la chaleur pour produire des frigories est le principe même des systèmes de réfrigération par absorption. Les systèmes conventionnels utilisent l'eau comme fluide de circulation et LiBr comme absorbant. Ces systèmes fonctionnent bien avec un chauffage au gaz. Leur efficacité devient inacceptable si la température est limitée à 95 °C. La compétition est de trouver un système de réfrigération par absorption qui puisse utiliser efficacement une température modérée pour un système de réfrigération ou de climatisation. La façon dont ceci peut être effectué en principe est représentée par la figure 5 qui montre schématiquement les courbes p/T pour la transition liquide-vapeur de l'eau pure dans le réservoir B et pour un sel hydraté qui subit, dans le réservoir A, la réaction :

$$A.\ n_h\ H_2O\ (s) = A.\ n_l\ H_2O\ (s) + (n_h - n_l)\ H_2O \qquad \text{(II)}$$

où A est un sel qui existe sous un état d'hydratation élevé et un autre d'hydratation faible comportant respectivement n_h et n_l molécules d'eau. Sous pression faible ou modérée, ces courbes peuvent être représentées approximativement par la relation

$$p = e^{\Delta S^0/\Delta nR} \cdot e^{-\ -\Delta H_0/\Delta nRT} \qquad \text{(III)}$$

où Δn est égal à $n_h - n_l$ dans le réservoir A et à 1 dans le réservoir B. Δs^0 et ΔH^0 représentent les variations d'entropie et d'enthalpie par référence à la vapeur d'eau considérée comme un gaz idéal sous une pression d'une atmosphère. Durant le jour, l'énergie solaire fournie par un collecteur plan sert à chauffer le réservoir A à une température maximale $T_m < 100$ °C (voir la figure 6). Le chauffage du réservoir A rend $p_A > p_B$ et fait que la vapeur d'eau passe de A en B. La chaleur de réaction ΔH_A est fournie par le collecteur solaire ; la chaleur de condensation du réservoir B peut servir à préchauffer l'eau destinée à la réserve d'eau chaude. La nuit le réservoir A cède de la chaleur à la réserve d'eau chaude et se trouve refroidi à la température de cette dernière. Le refroidissement du réservoir A rend les pressions telles que $p'_A < p'_B$ et de la vapeur d'eau retourne du réservoir B au réservoir A pour recharger le système. La chaleur de vaporisation du réservoir B refroidit en premier ce dernier à la température de l'espace climatisé puis extrait de la chaleur de ce dernier à la température désirée. S'il n'y a plus de chaleur à extraire, sa température décroît jusqu'à T_C et la condition $p'_A < p'_B$ n'est plus valable. Comme le refroidissement ne se produit pas en phase avec l'insolation, la masse d'eau du réservoir A doit être suffisamment grande pour permettre un stockage du froid pendant 24 heures.

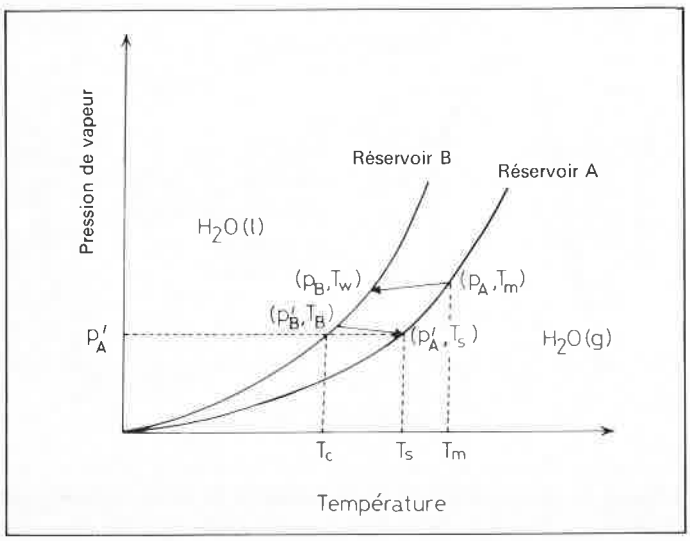


Figure 5. Courbes schématiques pression-température du point d'ébullition de l'eau (réservoir B) et pour la transition d'un hydrate suivant la relation 2 (réservoir A).

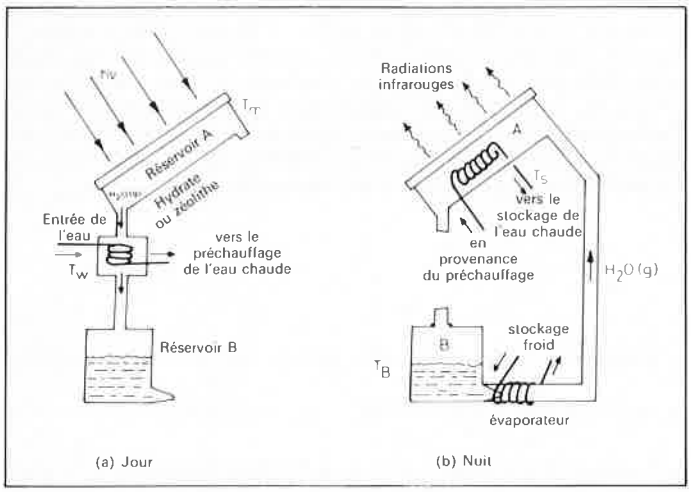


Figure 6. Schéma d'un système de climatisation utilisant la chaleur de température peu élevée d'un collecteur plan et un zéolithe ou une paire d'hydrates ; adaptation d'après la référence 2.

L'efficacité d'un tel système approche 90 % de l'efficacité moyenne calculée sur 24 heures pour un collecteur solaire fournissant de la chaleur à la température T_m.

L'exploitation d'un tel système dépend malheureusement de la cinétique et de la réversibilité du transfert de la vapeur d'eau dans les deux sens au niveau du réservoir A. Il serait avantageux d'avoir le sel sous la forme d'un lit de galets de grande surface mais cette condition est difficile à conserver pour des recyclages répétés en raison du grand changement du volume lors de la transition. Par ailleurs, les zéolithes, qui ont une structure éponge avec une surface extraordinairement grande, peuvent absorber jusqu'à 30 % de leur poids en eau. La structure de type éponge forme un squelette rigide au travers duquel l'eau peut passer presque librement. De plus, les zéolithes sont bon marché. La question principale reste de savoir si un matériel absorbant peut approcher l'efficacité calculée pour un changement de phase du premier ordre du type décrit pas l'équation II.

Dans le cas d'un absorbant, il n'y a pas de courbe unique p/T pour laquelle une réaction se produit en mettant en jeu la variation de Δn molécules d'eau ; au contraire, il y a un continuum de courbes p^{eq}/T où p^{eq} représente la pression de vapeur d'un gaz idéal à l'équilibre avec une composition particulière. Pour le sel situé dans le réservoir A de la figure 5, le comportement isotherme p/n H_2O montre une étape discontinue à la transition comme le montre la ligne solide pour T_s et la ligne pointillée pour T_m de la figure 7. D'autre part, le mouvement le long d'un isotherme, dans le cas d'un absorbant passant d'une pression faible à une pression élevée, se caractérise non par une étape Δn_{H_2O} mais par une variation $\partial p/\partial n_{H_2O}$ qui varie en raison inverse de la densité des courbes p^{eq}/T coupées par Δp à

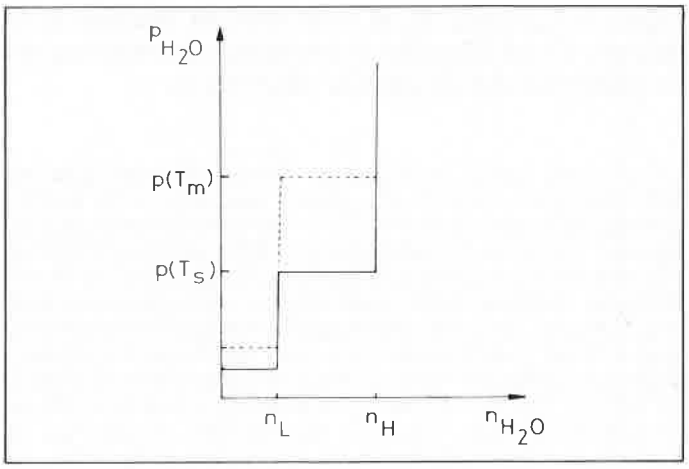


Figure 7. Pression de vapeur en fonction de la teneur en eau d'un hydrate aux températures T_s et T_m.

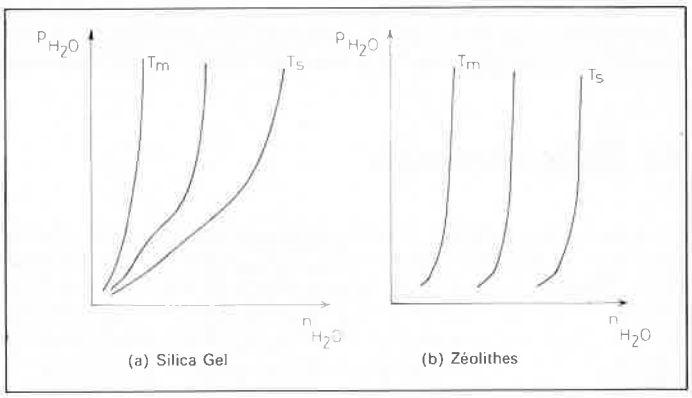


Figure 8. Pression de vapeur en fonction de la teneur en eau (*a*) du silica gel et (*b*) d'un zéolithe, d'après la référence 2.

température constante. La figure 8 compare les courbes p/n_{H_2O} dans le cas du gel de silice et des zéolithes. La forme particulièrement plate des courbes p/n_{H_2O} des zéolithes fait que leur performance est analogue à une paire d'hydrates sauf que le Δn effectif dépend maintenant de l'amplitude de la variation de température ΔT_A (2). Aussi, les zéolithes sont pleins de promesses pour produire la réfrigération et/ou la climatisation à bon marché à partir d'une chaleur peu élevée. Ce concept attend son exploitation.

IV. Production d'hydrogène

La puissance électrique est aisément convertie en énergie chimique dans une batterie ou une cellule à électrolyse. L'avantage de la cellule à électrolyse est que le produit chimique peut facilement être transporté tel un combustible. Les combustibles sont produits naturellement par photosynthèse ; ils peuvent être produits industriellement par électrolyse. L'un des procédés industriels les plus attractifs est l'électrolyse de l'eau pour obtenir de l'hydrogène ; néamoins, si l'électricité est fournie par un engin thermique qui brûle des combustibles fossiles, il est plus efficace d'obtenir l'hydrogène directement à partir du combustible. Les installations commerciales d'électrolyse de l'eau utilisant généralement l'électricité préparée par voie hydraulique ; à l'avenir, les installations d'électrolyse devraient être reliées à des sources d'énergie d'origine nucléaire et solaire.

La figure 9 montre plusieurs voies pour obtenir de l'électricité à partir du soleil. Les vents, la puissance des vagues, la puissance hydraulique et les gradients thermiques des océans ne sont généralement pas des

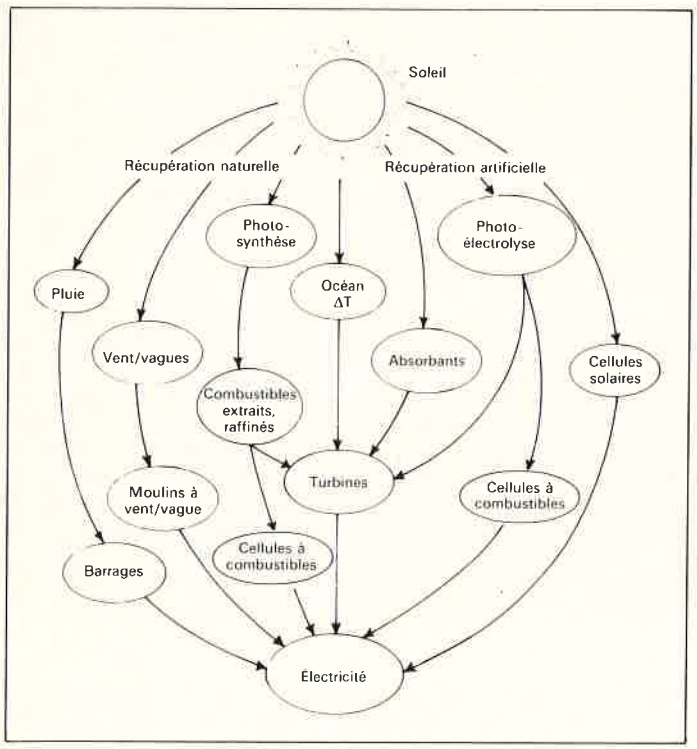


Figure 9. Puissance électrique obtenue à partir du soleil.

options réalistes pour l'Europe du sud et les pays de la mer méditerranée. Les systèmes solaire/thermique/électrique demandent une lumière solaire directe et, par suite, doivent être localisés dans les régions arides où la densité de population est faible. Ces systèmes peuvent être intéressants, sous une échelle moyenne, pour fournir la totalité de l'énergie nécessaire à un village ou à un ensemble de villages éloignés ; en général, il ne seront guère pratiques pour les grands centres urbains. Cependant, l'Afrique du Nord présente une côte aride de près de 1 600 kms et les systèmes solaire/thermique/électrique couplés à des cellules d'électrolyse pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau de mer devraient se révéler économiques.

Par une autre alternative, l'électricité pourrait être générée directement à l'aide d'une cellule solaire photovoltaïque, couplée à une installation d'électrolyse. Un tel système présente deux avantages sur le schéma de photoélectrolyse discuté ci-dessous :

- (a) des processus multiphotoniques peuvent être installés par une série de connexion de cellules photovoltaïques ;
- (b) la concentration du courant électrique avant l'électrolyse semble plus prometteuse sur le plan de l'efficacité que la concentration de l'hydrogène gazeux après photoélectrolyse. Quoi qu'il en soit, la publication (3) de la photoélectrolyse de l'eau par un processus à un photon utilisant la lumière ultraviolette et une anode de type *n* à oxyde de titane a stimulé les recherches sur la photoélectrolyse directe de l'eau par la lumière solaire, surtout après qu'il ait été montré (4) que les films polycristallins de TiO_2 sont aussi effectifs que les cristaux uniques.

La conversion directe de lumière en électricité ou en combustible dépend d'un semi-conducteur conçu pour séparer les paires trou-électron créées par l'absorption d'un photon. Un semiconducteur est un solide ayant une bande à un électron occupée et séparée d'une bande vacante par un trou d'énergie E_g (voir la figure 10*a*). La lumière de fréquence ν a une énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Si $h\nu > E_g$, la lumière sera absorbée par le semiconducteur ; son énergie est transférée au semiconducteur par excitation d'un électron de la bande occupée (bande de valence) à la bande vacante (bande de conduction). L'électron excité et le trou qu'il crée constitue une paire trou-électron. Pour obtenir un courant électrique il est nécessaire que se développe, dans le semiconducteur, un champ électrique interne qui attire les électrons dans une direction et les trous dans une autre, avant que la paire ait le temps de se recombiner. Dans une cellule photovoltaïque, la recombinaison se produit après que les trous et les électrons aient traversé un circuit extérieur où ils accomplissent un travail. La puissance de sortie par unité de surface susceptible d'être obtenue par un tel système est :

$$j_{max} V_{max} = f_V (E_g/e) . f_F j_s \qquad \text{(IV)}$$

où e est la charge de l'électron, j_s le courant produit par la lumière par unité de surface, f_V et f_F sont des fractions élevées. Le produit $f_V E_g$ correspond au changement de potentiel électrochimique lorsqu'on traverse la région étroite ou les trous et les électrons sont séparés. En pratique la valeur $f_V \approx 0{,}6$ est obtenue au maximum pour une jonction*p-n*. Le facteur de remplissage f_F est essentiellement la mesure de la fraction de la surface du semiconducteur qui n'est pas masquée de la lumière solaire par les collecteurs métalliques du courant. Le problème essentiel est d'optimiser le produit $E_g j_s$ où le courant est :

$$j_s = \int_0^{\lambda} j_s(\lambda)\, d\lambda \qquad \text{(V)}$$

et $\lambda_g \equiv hc/E_g$ est la longueur d'onde au-delà de laquelle les photons ont une énergie trop faible ($h\nu = hc/\lambda < E_g$) pour créer les paires trous-électrons. Puisque $j_s(\lambda)$ est proportionnel à l'intensité de la lumière de longueur d'onde λ, il découle de la figure 2 que la différence maximum entre les bandes est de 1,6 *e*V environ. Une telle différence permet d'utiliser la majeure partie de la lumière solaire sans trop diminuer E_g. Des semi-conducteurs ayant des différences d'énergie proches de cette valeur ont été développés ces trente dernières années pour l'industrie électronique. Le problème critique réside dans la préparation à faible coût de films semi-conducteurs de longue durée de vie et dont $j_s(\lambda)$ est proche de la valeur idéale. L'efficacité de la conversion est pratiquement de l'ordre de 10 à 20 %. Un champ électrique interne peut être introduit de trois manières différentes, comme le montre les figures 10 : (*a*) par une jonction *p-n*, (*b*) par une interface semi-conducteur-métal et, (*c*) par une interface semi-conducteur-liquide.

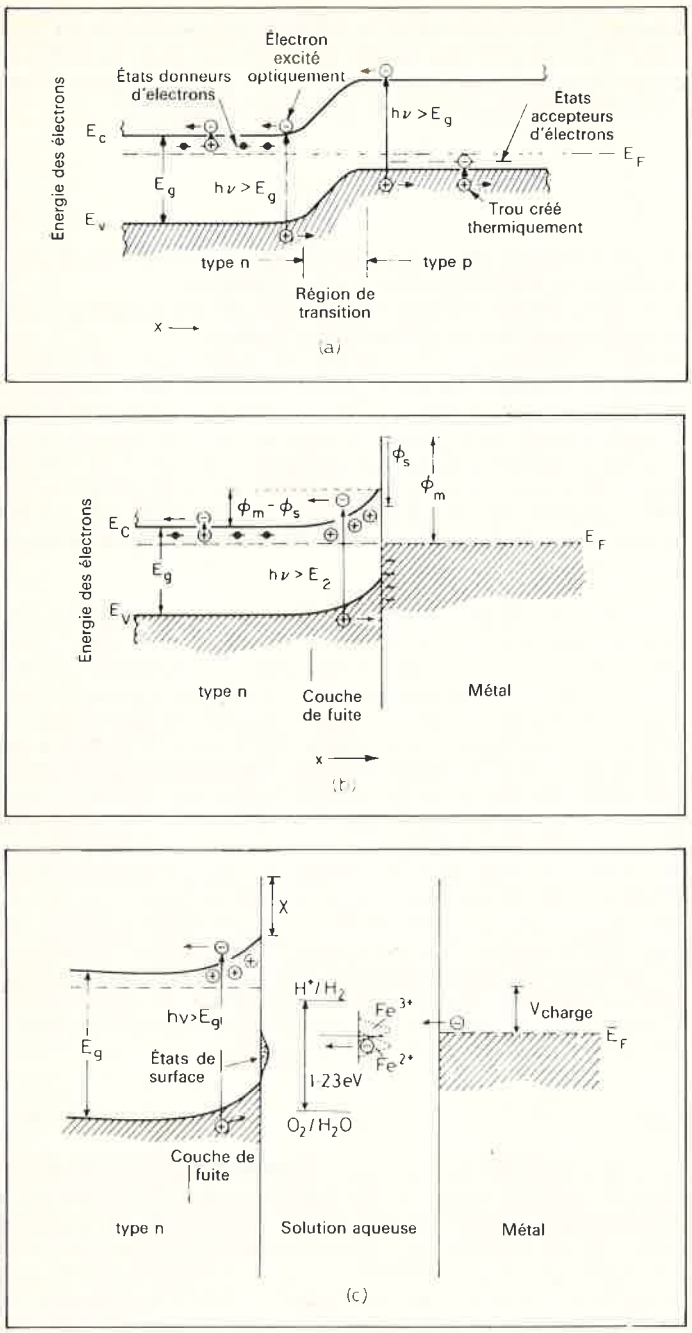


Figure 10. Énergie pour un électron en fonction de la distance x, dans le cas (a) d'une jonction p-n, (b) d'un interface métal-semi-conducteur (barrière de Schottky) et (c) d'une cellule photovoltaïque solide/liquide.

Un semi-conducteur de type n a davantage d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence ; c'est l'inverse qui s'observe pour un semi-conducteur de type p. En conséquence, l'énergie de Fermi (ou le potentiel électrochimique) est plus près de la bande de conduction dans un matériel de type n alors qu'elle est plus proche de la bande de valence dans un matériel de type p. En l'absence de champ extérieur, E_F est constant dans un matériel, ou dans deux matériels en contact direct. C'est pourquoi un champ électrique interne s'établit dans la région de transition au travers d'une jonction p-n. La lumière absorbée à l'intérieur de la distance de diffusion (distance parcourue avant la recombinaison trou-électron) de la région de transition produit des paires trou-électron qui peuvent être séparées par un champ électrique interne. Toute recombinaison trou-électron aux défectuosités du cristal, ou toute absorption à une distance plus élevée de la région de transition, mène à une perte de courant et donc à une diminution de l'efficacité. Les extrêmités des grains et les surfaces des cristaux constituent des défectuosités où se produisent des recombinaisons trou-électron.

Différentes stratégies sont recherchées pour obtenir des cellules solaires de bas prix et dont l'efficacité serait supérieure à 10 % :
- (a) films de cristal unique bon marché,
- (b) films amorphes susceptibles d'être dopés chimiquement en type n ou p,
- (c) jonctions établies spécialement dans les films polycristallins à grains larges.

La dernière, bien qu'apparemment plus complexe à mettre en œuvre que la seconde, semble la plus prometteuse.

La plus grande densité de transporteurs mobiles de charge dans le métal d'une interface métal-semi-conducteur rend impossible tout ajustement de E_F qui se produit dans le semi-conducteur dans une « couche de fuite » étroite à la surface. A une barrière de Schottky, illustrée sur la figure 10 (b), un semiconducteur de type n dont la fonction de travail est Φ_s a une interface avec un métal dont la fonction de travail est $\Phi_m > \Phi_s$, de telle manière que la couche de fuite attire les électrons vers le semiconducteur et les trous vers le métal. Dans ce cas la couche métallique doit être peu épaisse par rapport à la longueur d'onde de la lumière de manière à être transparente. Une telle configuration suggère que la substitution d'une couche mince d'un semi-conducteur fortement dopé au dessus d'une jonction p-n pourrait minimiser la recombinaison trou-électron à la surface.

Si un électrolyte aqueux est introduit dans l'interface métal-semi-conducteur ou au milieu de la jonction p-n, la configuration correspond alors (figure 10 c) à une cellule électrochimique. Pour faire une cellule photovoltaïque, une charge est placée à l'extérieur entre les électrodes tandis qu'on met un couple redox dans l'électrolyte. Une concentration ionique élevée dans l'électrolyte permet de maintenir la couche de fuite dans le semi-conducteur. Le voltage délivré à la charge est limité par les potentiels auxquels l'hydrogène évolue à l'une des électrodes et l'oxygène à l'autre. Par suite, un électrolyte aqueux dans ce type de cellule photovoltaïque limite le potentiel maximum V_{max} à un volt.

Si l'on retire la charge externe et le couple redox, la configuration est celle d'une cellule de photoélectrolyse. Alors qu'une cellule d'électrolyse conventionnelle a une source électrique entre les deux électrodes métalliques, une cellule de photoélectrolyse a les deux électrodes liées directement et la source d'énergie est maintenant la lumière ($h\nu > E_g$) frappant une électrode semi-conductrice. La figure 11 illustre le diagramme d'énergie idéal pour une cellule du genre : semi-conducteur de type n/électrolyte aqueux/métal. Une électrode de type p peut être substituée à la cathode de métal. Les électrons formés par l'absorption de la lumière dans la couche de fuite se déplacent vers la cathode de métal où ils réagissent avec les ions H^+ adsorbés et provoquent l'évolution d'hydrogène. Ceci place E_F au niveau H^+/H_2

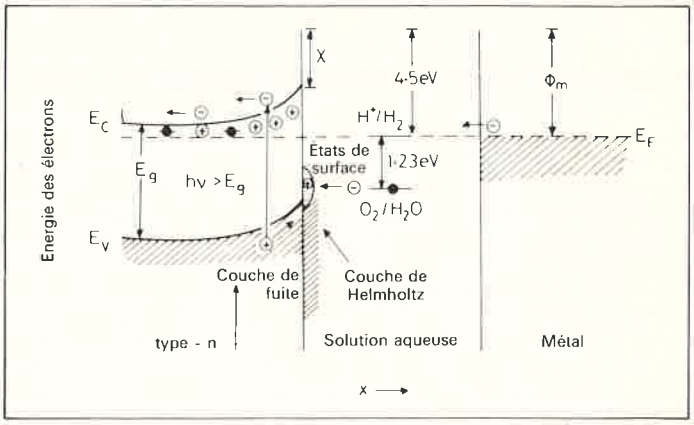


Figure 11. Énergie pour un électron en fonction de la distance x dans le cas des interfaces semiconducteur-liquide-métal d'une cellule de photoélectrolyse.

qui se situe à 4,5 *e*V au dessous du vide. Pour que la couche de fuite ait une longueur suffisante et que le champ intérieur soit suffisamment élevé pour permettre une séparation trou-électron efficace, l'affinité électronique du semi-conducteur doit être $\chi < 3{,}8$ *e*V, ce qui veut dire un semi-conducteur de type *n* difficilement dopé. Les trous formés dans la couche de fuite se déplacent vers la surface du semi-conducteur. Si le sommet de la bande de valence se situe au dessus du niveau O_2/H_2O, lequel est 1,23 *e*V au dessous du niveau H^+/H_2, l'électrode ne sera pas stable chimiquement. Par suite, un trou d'énergie $E_g > 2{,}1$ *e*V semble nécessaire, mais ceci reste encore attractif. Quoiqu'il en soit, il montre qu'un processus de photoélectrolyse en une étape est marginalement compétitif avec un processus à deux photons. La nature utilise un processus à deux photons lors de la photosynthèse. L'évolution d'oxygène sous forme gazeuse se produit à l'anode semi-conductrice si les états de la surface du semi-conducteur au niveau O_2/H_2O sont accessibles aux trous. Les trous dans ces états de surface peuvent accepter des électrons de H_2O pour produire de l'oxygène $O_2(g)$ et 4 ions H^+ dans la solution. le circuit électrique est complété par la migration vers la cathode métal, des ions H^+ au sein de l'électrolyte.

L'évolution d'oxygène à la surface d'un tel semiconducteur de type *n* sans réoxydation du solide ne peut se produire qu'à cause du fait que les électrons sont expulsés de la surface par la couche de fuite. Mais le même champ interne exerce une force sur toute particule chargée, y compris les ions, attirant les anions vers le centre et les cations vers la surface. Si les ions sont mobiles dans le solide, à la température ambiante, l'électrode peut être instable chimiquement. Cette contrainte limite sérieusement les matériaux semiconducteurs utilisables surtout si l'électrode doit avoir une durée de vie de 20 ans. Les anodes chimiquement stables connues jusqu'ici ont un trou d'énergie trop grand.

Le moyen le plus facile de circonvenir ce problème est d'utiliser un semi-conducteur de type *p* comme cathode de travail mais ceci nécessite de développer une électrode à oxygène satisfaisante. Comme les pertes principales associées aux cellules à électrolyse conventionnelles se produisent à l'électrode d'oxygène, il semble clair que tout développement de la production d'hydrogène à partir de la lumière solaire passe obligatoirement par l'amélioration de l'électrode à oxygène.

Une alternative moins probable est de photosensibiliser une anode chimiquement stable de type *n*, tel $SrTiO_3$, qui serait convenable si ce n'était la trop grande différence d'énergie entre ses bandes : $E_g = 3{,}2$ *e*V. La figure 12 illustre un tel schéma. Un colorant, dont l'état excité à une durée de vie longue, est l'absorbant de la lumière. L'état excité doit avoir son énergie au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur ; il doit céder un électron au solide à

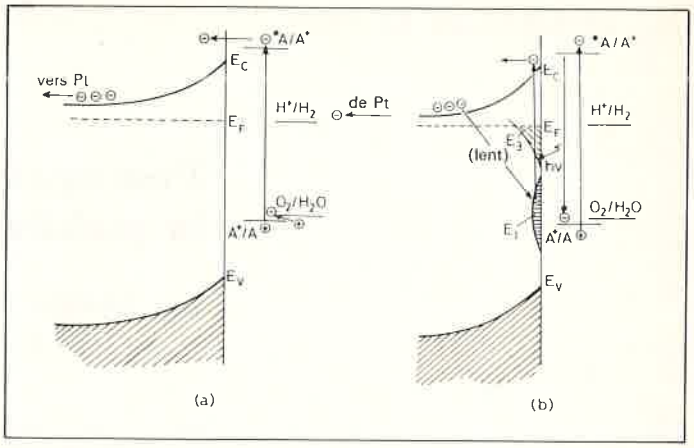


Figure 12. Représentation d'une électrode semi-conductrice photosensibilisée : (*a*) photoélectrolyse (photocourant anodique) et (*b*) transfert d'énergie modifiant le courant cathodique.

partir de son état excité et en accepter un du niveau O_2/H_2O pour être réduit dans son état fondamental. L'électron injecté dans le semi-conducteur va à la cathode où il provoque l'évolution de l'hydrogène gazeux. Les premières expériences avec $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ comme sensibilisateur au niveau de TiO_2 comme semi-conducteur de type *n* indiquent qu'il y a compétition entre l'injection d'un électron à partir de l'état excité, produisant le courant anodique attendu, et désactivation à l'état fondamental qui injecte indirectement un électron de la surface vers le centre, ce qui modifie le courant cathodique présent (5). Une injection d'électron plus efficace dans le solide doit être trouvée.

Bibliographie

(1) John C.C. Fan, Advances in Chemistry Series 163, J.B. Goodenough and M.S. Whittingham, eds, (ACS, Washington, D.C. 1977) p. 8.
(2) D.I. Tchernev, Proc. 76 Zeolite Conference, Tucson, Arizona, August 1976 à paraître.
(3) A. Fujishima and K. Honda, *Nature* (1972). **238,** 37.
(4) J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, and D.F. Kolesar, *Mater. Res. Bull* (1975), **10,** 1023.
(5) A. Hamnett, M.P. Dare-Edwards, R.D. Wright, K.R. Seddon, and J.B. Goodenough, sous presse.