

## PHOTO-ELECTROLYSE DE L'EAU

### Sommaire

#### Généralités

#### 1. Principe

#### 2. Les difficultés technologiques

#### 3. Les performances

#### 4. Les acteurs

#### 5. Conclusion

#### 6. Documentation

### Généralités

La conversion directe – en énergie utilisable - de l'énergie solaire qui arrive sur Terre sous la forme de photons, peut se réaliser de diverses manières :

- la photo-électrolyse (ou photo-électrochimie), qui produit de l'hydrogène par illumination d'un semi-conducteur,
- la photobiologie (ou bio-photolyse), qui produit de l'hydrogène à partir de la photosynthèse sur des micro-algues ou des bactéries,
- la photosynthèse chlorophyllienne qui produit de la biomasse,
- la photo-électricité (ou photovoltaïque) qui produit de l'électricité,
- la photo-thermie qui produit de la chaleur.

La présente fiche technique concerne le premier procédé.

### 1. Principe

La photo-électrolyse de l'eau<sup>1</sup> est le procédé par lequel de la lumière est utilisée pour dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène. Sa mise en œuvre s'opère par éclairage d'un photo-catalyseur à semi-conducteur immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

De telles études ont été menées, en particulier dans le cadre de l'IEA, via les travaux menés dans le cadre des « Tasks » suivantes :

- Task 10 - « Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen », Task 10, de 1995 à 1998
- Task 14 - « Photoelectrolytic Production of Hydrogen » jusqu'à la mi-2002
- Task 20 - « Hydrogen from Water Photolysis » de 2004 à 2007,
- Task 26 – « Advanced Material for Hydrogen Water Photolysis », de 2008 à 2011. Des données sont disponibles dans le rapport annuel 2011 de l'IEA HIA à l'adresse :

<http://ieahia.org/pdfs/AR2011/2011AR.swf>

Un synthèse de l'état de l'art a été faite en avril 2011 à l'occasion du « Hu'a Iki International Experts Meeting » de San Francisco.

En mai 2013, aucune nouvelle Task n'est apparue sur le sujet.

### 2. Les difficultés technologiques

Les semi-conducteurs traditionnels mis en œuvre jusqu'à il y a peu de temps (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, AsGa et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) n'ont pas les caractéristiques voulues en termes de performances, durée de vie et coût. En particulier, s'ils fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau, ils n'absorbent qu'une

<sup>1</sup> Souvent appelé PEC pour *PhotoElectroChemical Cell*

partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste faible. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse. Cette amélioration peut être obtenue par modification de la structure du semi-conducteur ou par couplage avec des structures photosensibles comme des films colorants qui absorbent une partie plus large du spectre lumineux.

De plus, le semi-conducteur doit être protégé de la corrosion aqueuse par un film protecteur.

Enfin, des travaux sur la conception de systèmes opérationnels se poursuivent ; un système intéressant paraît être le « dual-bed concept », dans lequel les zones de production d'hydrogène et d'oxygène sont différentes, permettant ainsi une meilleure optimisation des deux réactions.

### **3. Les performances**

**En 1999**, un système type « dual-bed » étudié par les Suisses comprenant une anode en couche mince de  $\text{WO}_3$  polycristallin et une cathode en  $\text{TiO}_2$  avec un colorant, avait atteint un rendement global de 5%.

Le NREL avait développé un système intégré comprenant une cellule PV (photovoltaïque) et un électrolyseur : deux types de cellules PV ( $\text{AsGa}/\text{GaInP}_2$  et a-Si) ont été couplés à une cellule d'électrolyse alcaline avec des électrodes en platine pour donner un rendement global respectivement de 16% et de 7,8%.

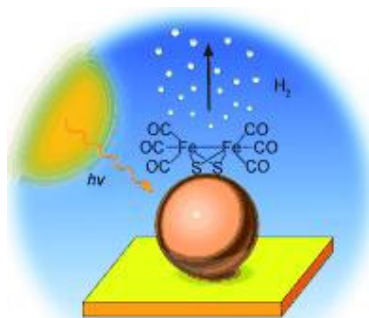
**En 2002**, un développement a été réalisé par le *Research Institute of Innovative Technology for the Earth*, à Kizuchō, Japon, concernant un photo catalyseur constitué d'une couche de deux microns de semi-conducteur silicium, couplé à des oxydes de Co, Mo, Fe, Ni et autres substances non précisées. Le rendement global annoncé était de 3%.

**En 2004**, l'IEA a apporté les informations suivantes :

- des améliorations sur la photo anode en couche mince en  $\text{WO}_3$  ont permis d'atteindre des courants de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  avec une solution organique et  $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  avec une solution acide,
- des résultats encourageants avec une membrane contenant des grains de  $\text{CuInSe}_2$  à fonction catalytique,
- des améliorations de performances significatives avec une photo anode en  $\text{TiO}_2$  dopée avec du carbone
- un développement de nouvelles photo anodes en  $\text{CuInGaSSe}_2$  et nitrures du groupe III-V,
- un développement de nouvelles photo anodes planes utilisant des films de  $\text{WO}_3$  dopés en Mo, en liaison avec des système Si ou SiGe,
- des résultats de cellules  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  qui atteignent un rendement de 7% et dont le coût de production de l'hydrogène serait dans la gamme 15 – 25 US \$/GJ.

**En 2007**, l'Université des Sciences de Tokyo a fait part de progrès dans cette technologie avec un photo catalyseur réalisé à partir d'un sulfure mixte Ag – Cu – In avec du Ru en surface. Ce photo catalyseur capte toute la lumière visible dans la gamme 400 – 800 nm. De l'hydrogène est formé avec un débit de  $3,1 \text{ l}/\text{h}/\text{m}^2$ .

**En février 2010**, une équipe britannique de l'Université *East Anglia* a développé une nanophotocathode constituée d'une électrode en or recouverte de nanoparticules de phosphite d'indium (InP) au milieu desquelles sont introduites des particules d'un complexe  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ . Quand l'ensemble est immergé dans l'eau, parcouru par un courant faible et soumis à un rayonnement de photons, de l'hydrogène est produit. Les chercheurs annoncent un rendement (très/trop élevé?) de 60%.



**En juillet 2010**, une équipe du MIT a proposé un nouveau moyen s'inspirant du procédé par lequel les plantes utilisent les photons pour casser la molécule d'eau et fournir l'énergie nécessaire à leur croissance. Le procédé a été publié dans le n°11 de *Nature Nanotechnology*. Il met en œuvre un virus bactériologique inoffensif, baptisé M13, qui s'associerait aux molécules d'un catalyseur (par exemple l'oxyde d'Iridium) en présence d'un pigment biologique (porphyrine de Zn). Le procédé n'a pas encore abouti mais il est considéré comme une voie encourageante pour développer la photosynthèse artificielle via des nanoparticules afin de mieux contrôler les transferts électroniques.

**En mai 2013**, des chercheurs israéliens ont réussi à produire de l'hydrogène par photo électrolyse, en utilisant, comme électrodes, des couches extrêmement fines d'oxyde de fer, un matériau commun et peu coûteux. Ce résultat a fait l'objet d'un article intitulé "[Resonant light trapping in ultrathin films for water splitting](#)", publié dans la revue *Nature Materials* le 11 novembre 2012.

#### **4. Les acteurs**

Quelques uns des acteurs identifiés sont:

- The National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA
- L'Université de Stanford, USA
- L'Université de Californie, Santa Barbara
- Lawrence Livermore National Lab.
- Delft University of Technology (Netherlands)
- Solar Energy Helmholtz-Zentrum Berlin
- POSTECH – Corée du Sud
- The University of Uppsala, Suède
- The University of Geneva, Suisse
- The University of Bern, Suisse
- The Polytechnic School of Lausanne, Suisse
- The National Institute of Materials and Chemistry (NIMC), Japon
- The Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE), Japon
- Ibaraki Research Institute, Japon
- University of East Anglia (Norwich, UK)
- Commissariat à l'Energie Atomique (CEA/DSV - France)

#### **5. Conclusion**

La photo électrolyse de l'eau apparaît, à l'évidence, comme un procédé simple et séduisant, surtout s'il s'appuie sur un mimétisme de phénomènes naturels comme la photosynthèse des plantes (chimie bio-inspirée). Malgré de nombreuses recherches et certains progrès, cette technologie est encore éloignée du domaine des applications et des objectifs technico-économiques que l'on pourrait en attendre et reste donc, aujourd'hui, du domaine de la recherche de base en génie des procédés..

#### **6. Documentation**

- (1) - Photoelectrochemical Hydrogen Production, R. Van de Kroel, M. Gratzel Editeur, Springer, 2011.
- (2) - Solar Hydrogen & Nanotechnology, Editeur L.Vayssieres, Wiley, 2010.
- (3) - J. A. Turner and T. Deutsch, US D.O.E. Hydrogen Program Annual Merit Review Meeting 2011, Arlington, VA, May 9-13, 2011: [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/pd035\\_turner\\_2011\\_o.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/pd035_turner_2011_o.pdf)
- (4) - A. Madan, J. Kaneshiro, et al., US D.O.E. Hydrogen Program Annual Merit Review Meeting 2011, Arlington, VA, May 9-13, 2011: [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/pd053\\_madan\\_2011\\_o.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/pd053_madan_2011_o.pdf)