



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 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'eau¹ 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 par l'IEA (*International Energy Agency*), via les travaux réalisés 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.

Depuis, aucune nouvelle *Task* n'est apparue sur le sujet PEC.

2. Les difficultés technologiques

Les semi-conducteurs traditionnels mis en œuvre jusqu'à il y a peu de temps (TiO₂, WO₃, AsGa et Fe₂O₃) 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

¹ 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.

3. Les performances

En 1999, un système type « dual-bed » étudié par les Suisses comprenant une anode en couche mince de WO_3 polycristallin et une cathode en TiO_2 avec un colorant, avait atteint un rendement global de **5%**. Le NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) 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%.

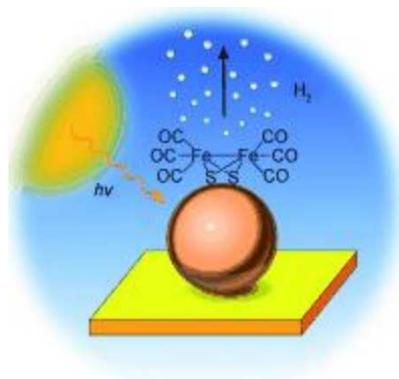
En 2002, un développement a été réalisé par le *Research Institute of Innovative Technology for the Earth*, à Kizuchō, Japon, concernant un photo catalyseur constitué d'une couche de deux microns de semi-conducteur silicium, couplé à des oxydes de Co, Mo, Fe, Ni et autres substances non précisées. Le 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 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 CuInSe_2 à fonction catalytique,
- des améliorations de performances significatives avec une photo anode en TiO_2 dopée avec du carbone
- un développement de nouvelles photo anodes en CuInGaSSe_2 et nitrures du groupe III-V,
- un développement de nouvelles photo anodes planes utilisant des films de WO_3 dopés en Mo, en liaison avec des système Si ou SiGe,
- des résultats de cellules WO_3/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 nano photocathode constituée d'une électrode en or recouverte de nanoparticules de phosphure 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 (Massachusetts Institute of Technology, USA) 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.

En juillet 2015, des chercheurs de *Eindhoven University of Technology* (TU/e) et *FOM Foundation* ont présenté des résultats intéressants (cf §6 – Réf. 5) basés sur la mise en œuvre de nanofils (500 nm de longueur et 90 nm d'épaisseur) de phosphure de gallium GaP (semi-conducteur composite binaire de type III-V, composé de phosphore et de **gallium**) (Fig. 1), procédé permettant de diviser par un facteur 10 000 la quantité de matériau précieux utilisé.

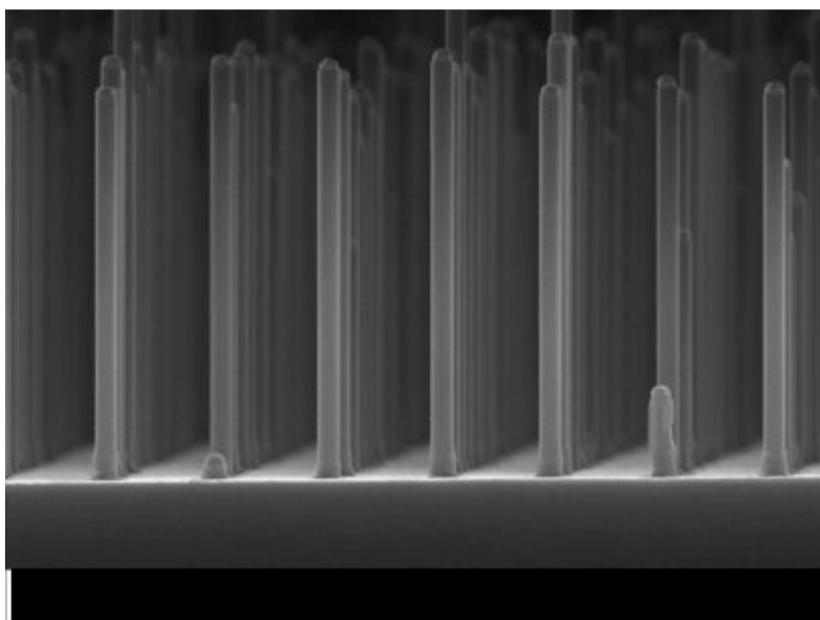


Figure 1 – Nanofils de phosphure de Gallium (GaP) vus par microscopie électronique

En septembre 2015, des chercheurs de "*Institute for Solar Fuels at the Helmholtz-Zentrum Berlin, TU Ilmenau*", du *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE* à Freiburg et du *California Institute of Technology (Caltech)* ont publié dans *Nature Communications* des résultats très encourageants à partir de semi-conducteurs de type III-V (aluminium-indium-phosphide), portant le record de rendement de conversion de 12,7% du NREL à **14%**; des tests de stabilité sur 40 heures ont été réalisés avec succès.

En avril 2017, des chercheurs du NREL (US DoE) ont présenté de nouveaux résultats (cf . §6, réf. 6), portant le record de rendement de conversion à **16,2%** (baptisé STH Solar-To-Hydrogen efficiency) à comparer avec l'objectif du DoE de 25% . Ce PEC met en œuvre un tandem de semi-conducteurs immergés dans de l'eau acidifiée (Fig. 2) et baptisé IMM (*Inverted Metamorphic Multijunction*). Il s'agit d'un dépôt très fin de phosphure aluminium-Indium (AlInP) superposé à une seconde couche mince de GaInP2. Les bulles d'hydrogène sont générées à la température ambiante.



Figure 2 – Dégagement d'hydrogène du PEC du NREL (2017)

En juillet 2018, le record précédent a été porté à **19,3%** (à comparer au rendement théorique max. de 23%) par une équipe constituée du *California Institute of Technology*, de *l'Université de Cambridge*, du *Technische Universität Ilmenau*, et du *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE* complétée par le *Institute for Solar Fuels* à Helmholtz-Zentrum Berlin, pour l'expérimentation (voir plus haut les résultats publiés en septembre 2015).

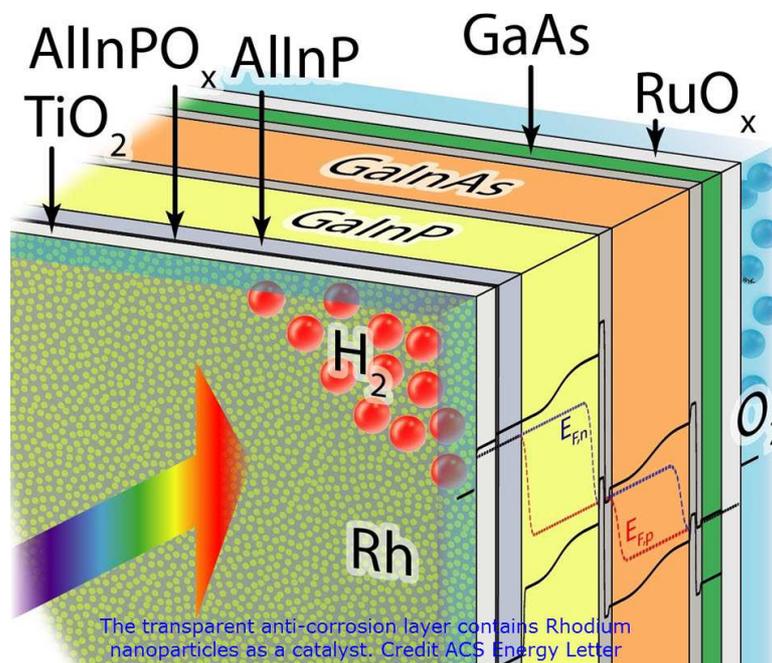


Figure 3 – Composition du module testé par l'équipe ci-dessus

La composition du module testé est montrée sur la figure 3. C'est un tandem d'une cellule solaire de semi-conducteurs de type III-V recouverte d'un catalyseur constitué de nanoparticules (de l'ordre de 10 nm) de rhodium et d'un dioxyde cristallin de titane (anti-corrosion). Des tests sur 100 heures ont validé

cette structure. Les travaux se poursuivent sur des durées plus longues et sur le choix d'autres semi-conducteurs pour abaisser les coûts.

4. Les acteurs

Quelques-uns des acteurs du PEC 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 (PEC) 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 des progrès certains, cette technologie est encore éloignée du domaine des applications et des objectifs technico-économiques que l'on pourrait en attendre. Néanmoins des avancées spectaculaires ont été obtenues sur les performances (rendement). La PEC 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
- (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
- (5) - Anthony Standing et al., *Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires*, Nature Communications (17 July 2015).
- (6) – *Direct solar-to-hydrogen conversion via inverted metamorphic multi-junction semiconductor architectures* - James L. Young, Myles A. Steiner, Henning Döscher, Ryan M. France, John A. Turner et Todd G. Deutsch - *Nature Energy* **volume 2**, Article number: 17028 (2017)