



## Photoélectrolyse : Procédé innovant pour la production d'hydrogène propre

HAMDI Lamia  
 Attachée de Recherche  
 Division Hydrogène-Énergies Renouvelables - CDER  
 E-mail : l.hamdi@cder.dz

### Introduction

En cette période de crise où les préoccupations environnementales prennent une importance croissante, l'hydrogène se présente comme la technologie alternative apportant une solution aux problématiques liées aux gaz à effet de serre et à l'approvisionnement énergétique. De ce fait, une réflexion sur le devenir de l'énergie mondiale devrait prendre en considération la possibilité d'une économie hydrogène en respectant les aspects environnementaux et économiques.

La quasi-totalité de l'hydrogène produit aujourd'hui provient de la décomposition d'hydrocarbures et de l'électrolyse de l'eau. Cette dernière devrait être parmi les plus importantes des technologies de production d'hydrogène du fait qu'elle se présente comme étant un mode de production propre (pas d'émission d'oxydes de carbone) qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée. Cependant, le développement de ce procédé est limité par son coût, ceci a orienté les efforts vers la possibilité d'adopter d'autres moyens à savoir : Les énergies éolienne, hydraulique, solaire, géothermique, et celle issue de la biomasse.

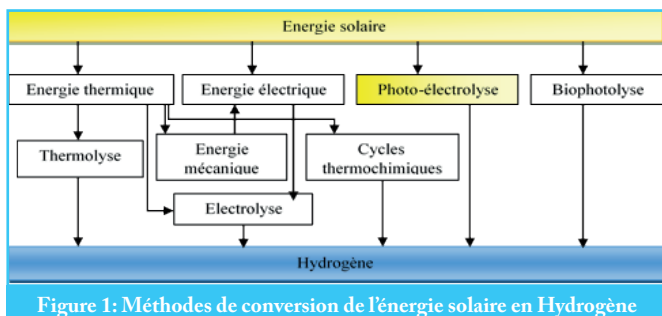


Figure 1: Méthodes de conversion de l'énergie solaire en Hydrogène

Dans ce contexte, l'énergie solaire a été exploitée à travers plusieurs procédés pour produire de l'Hydrogène renouvelable. Parmi ces différentes voies, la photoélectrolyse de l'eau apparaît comme une alternative attractive, qui consiste à rendre la production d'Hydrogène économiquement intéressante à travers l'exploitation du rayonnement solaire. En effet, L'adoption de ce procédé en Algérie s'avère très intéressante vu le grand potentiel solaire qui existe.

### Principe de base de la photo-électrolyse de l'eau

La photo-électrolyse est une technique de dissociation de la molécule d'eau qui est assurée par rayonnement solaire et énergie électrique. Le rayonnement solaire et l'énergie électrique sont convertis en énergie chimique. La conversion solaire se fait à travers le support d'un semi-conducteur qui facilite l'absorption des photons.

Ces électrodes (photo-actives) qui sont immergées dans un électrolyte aqueux sont appelées cellules photo-électrochimiques (PEC). Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électrolytiques intégrés ou monolithiques. Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale (1).

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photo-électrochimique de la dissociation de l'eau (1) :

- *La première étape* consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photo-anode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou.

- *La deuxième étape* est l'oxydation de l'eau à la photo-anode 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 photo-anode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photo-cathode induite par la lumière).

- *La quatrième étape* représente l'étape de réduction des ions  $H^+$  à la cathode sous forme de molécules d'hydrogène ( $H_2$ ) à l'aide des électrons.

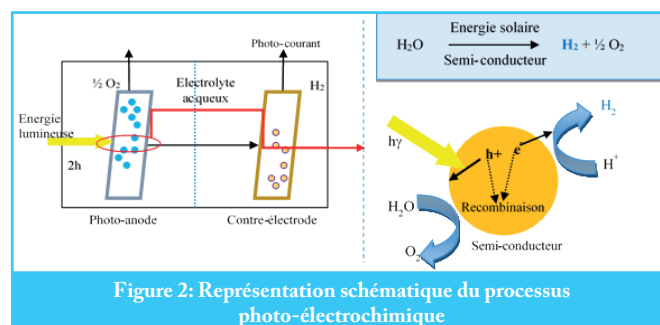


Figure 2: Représentation schématique du processus photo-électrochimique

La figure 2, récapitule les quatre étapes du processus photo-électrochimique de production d'hydrogène.

### Développement de la technologie

La réussite du processus photo-électrochimique se base essentiellement sur le choix du matériau utilisé comme semi-conducteur. Les matériaux les plus sollicités sont ceux qui possèdent de bonnes propriétés de résistance à la corrosion, qui fournissent une tension suffisamment élevée pour décomposer la molécule d'eau (large gap), et ayant un coût relativement bas. D'autre part, ces matériaux qui ont un large gap, ne peuvent absorber qu'une partie du spectre lumineux ; ils sont capables d'absorber l'énergie solaire seulement dans la gamme des longueurs d'onde ultra-violettes (pas dans le visible). Dans ce cas, l'efficacité de conversion reste faible (1 à 2%) et inférieure aux attentes commerciales qui visent à atteindre les 10% (2). En effet, deux critères essentiels pour le choix des matériaux semi-conducteurs des cellules PEC sont à considérer : l'existence d'une bande interdite parfaite (large gap) et la possibilité d'éviter la recombinaison des porteurs de charge. D'autre part, l'énergie minimale théorique du photon devant être absorbée par une photo-anode « parfaite » est de 1,23 eV. Cette énergie présente la force électromotrice (théorique) minimale nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau. De ce fait, des caractéristiques de la bande d'absorption des semi-conducteurs ainsi que leurs propriétés d'absorption doivent être modifiées et améliorées.

Dans la plupart des travaux actuels, le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) s'est avéré un bon catalyseur de photoélectrode, également après les travaux rapportés par Honda et Fujishima dès le début des années 1970. La sen-



sibilisation de ce semi-conducteur par des films colorants a révélé une amélioration importante en termes de la conversion de l'énergie solaire et du rendement de production d'hydrogène. Ceci a été confirmé par Kazuhiro Hirano et al. (2000), lors de l'utilisation du Ru (bpy) $3^{2+}$  comme sensibilisateur, le volume d'hydrogène produit est passé de 1,5 à 40  $\mu$ L. Une autre recherche réalisée à l'université de Pérouse (Italie, 2012) a montré l'efficacité du chlorure cyanurique comme sensibilisateur. Le TiO $_2$  et le sensibilisateur ont été déposés sur la surface cathodique. Les résultats ont montré que la transmittance moyenne du TiO $_2$ , seul dans le visible qui a été de 20 %, a atteint une valeur de 10 % pour le mélange (TiO $_2$  + colorant). On a atteint ainsi une conversion maximale des rayons solaires de 11,2 % avec un volume de 0,76 L dans les meilleures conditions de travail (2).

**Tableau 1 : Energie de la bande interdite des semi-conducteurs utilisés dans le processus photoélectrochimique (3)**

Semi-conducteur	Energie de la bande interdite (eV)	Semi-conducteur	Energie de la bande interdite (eV)
TiO $_2$ (rutile)	3,0	ZnS	3,7
TiO $_2$ (anatase)	3,2	ZnO	3,2
WO $_3$	2,8	CdS	2,4
BiVO $_4$	2,4	CdSe	1,7

Toutefois, le champ d'investigation s'est élargi à l'utilisation d'autres matériaux semi-conducteurs, plus particulièrement le trioxyde de tungstène (WO $_3$ ) et le tétraoxyde de bismuth de vanadium (BiVO $_4$ ). Les résultats trouvés par Fujimoto et al. en 2014 ont participé à faire de grands progrès dans cette technologie à travers l'utilisation d'un photocatalyseur réalisé à partir d'un composite WO $_3$ /BiVO $_4$  (4). Les propriétés optiques ont été améliorées et l'efficacité de conversion des photons a

atteint une valeur maximale de 64%. Cette dernière a été considérée la plus intéressante pour toutes les études menées sur des cellules PEC utilisant un semi-conducteur à base des oxydes (4).

### Conclusion

Les défis à relever pour le développement et l'innovation des procédés de production d'hydrogène propre, en exploitant la technologie des cellules PEC, portent sur la conception et le développement de nouveaux matériaux dédiés aux photo-électrodes capables de mener à une haute efficacité. Les progrès technologiques à ce jour ont révélé des résultats encourageants vu que les rendements de production d'hydrogène ont été améliorés. Cependant, davantage de recherches et de développement devraient être initiées, tels que :

- L'amélioration de la durée de vie des matériaux ;
- Le développement de matériaux multi-couches permettant une dissociation de l'eau avec un rendement énergétique plus élevé.

### Références

1. J. Rodriguez, 2013: Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble.
2. F. Rossi, A. Nicolini, 2012: An experimental investigation to improve the hydrogen production by water photoelectrolysis when cyanin-chloride is used as sensibilizer, Applied Energy, vol. 97, p.763–77.
3. R. Molinari, T. Marino, P. Argurio, 2014: Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water, International Journal of Hydrogen Energy, vol.39, p.7247-7261.
4. I. Fujimoto, N. Wanga, R. Saito, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, 2014: WO $_3$ /BiVO $_4$  composite photoelectrode prepared by improved auto-combustion method for highly efficient water splitting, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, p. 2454-2461.

## ISSH2 - International Symposium on Sustainable Hydrogen The Hydrogen Energy Division Organises The 2016 International Symposium on Sustainable Hydrogen Algiers, Algeria October 05-06 2016

