Zeitschrift: Bulletin Electrosuisse
Herausgeber: Electrosuisse, Verband für Elektro-, Energie- und Informationstechnik
Band: 104 (2013)
Heft: 4

Artikel: La nanotechnologie au service de la production solaire d'hydrogène
Autor: Cornuz, Maurin / Grätzel, Michael / Sivula, Kevin
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-856473

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

La nanotechnologie au service de la production solaire d'hydrogène

Vers une technologie bon marché et une approche « bottum-up »

De nouvelles techniques d'exploitation des énergies renouvelables doivent être développées pour répondre à une demande énergétique en pleine croissance tout en renonçant aux sources fossiles et nucléaires. Une fois produite, cette énergie doit encore être stockée en vue d'être utilisée lorsque la demande est là. En convertissant l'énergie solaire directement en combustible, la production solaire d'hydrogène propose une solution intéressante, et ce, d'autant plus que la nanotechnologie ouvre des portes vers une technologie efficace et à faible coût.

Maurin Cornuz, Michael Grätzel, Kevin Sivula

De nos jours, le monde a cruellement besoin de moyens pour exploiter les énergies renouvelables afin de pouvoir répondre à une demande toujours croissante. Le soleil, par exemple, pourrait fournir à lui seul suffisamment d'énergie pour couvrir les besoins en électricité au niveau mondial. Mais lors de la production d'énergie à partir du rayonnement solaire, un problème majeur se présente : le soleil ne brille tout au plus que la moitié du temps et il est bien plus intense en été qu'en hiver. Il produit donc le plus de courant électrique lorsque l'on en a le moins besoin.

Afin de pouvoir couvrir les pics de demande tout en se passant de l'énergie fossile et nucléaire, il faut avant tout trouver un moyen de stocker l'énergie solaire. L'une des possibilités consiste à produire un combustible. Il s'agit en somme de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique. Cette dernière étant de haute qualité, elle pourra par la suite être transformée en électricité, chaleur ou travail.

L'hydrogène est un vecteur chimique d'énergie intéressant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il offre une des densités énergétiques les plus élevées qui soit : la quantité d'énergie contenue dans un kilogramme d'hydrogène équivaut à celle de 4 litres (3,2 kg) d'essence. De plus, il permet un cycle de production et d'utilisation exempt d'émissions de gaz à effet de serre.

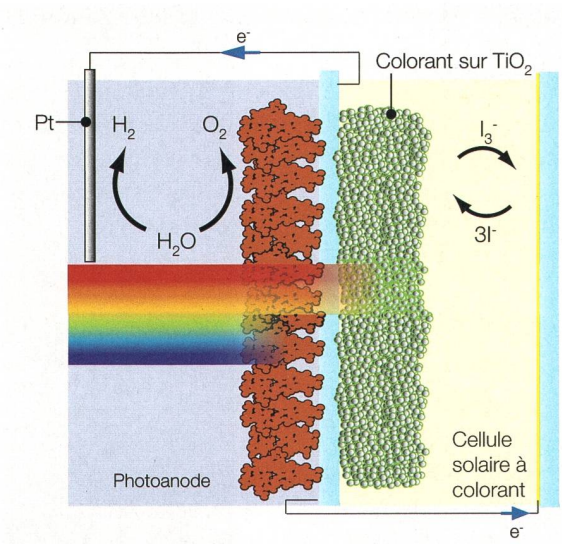


Figure 1 Cellule tandem photoélectrochimique combinant une photoanode en oxyde de fer et une cellule solaire à colorant fournissant l'énergie supplémentaire nécessaire à la réduction de l'eau en hydrogène.

Production d'hydrogène à partir d'énergie solaire

La méthode « classique » pour produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire repose sur la production de courant électrique par le biais d'un panneau photovoltaïque, puis d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Cela implique deux procédés, chacun avec son rendement propre, et les pertes résultant de la combinaison des deux.

Une alternative consistant à réaliser la séparation de l'eau en hydrogène et oxygène directement, sans passer par la génération de courant électrique, a été proposée dès les années 70 [1] et sérieusement étudiée à partir des années 90 [2,3]. Cette approche a longtemps été considérée comme le « graal » de l'électrochimie, mais les avancées de la science réalisées ces dernières années ont prouvé qu'il s'agissait d'un système viable.

Principe de la production directe d'hydrogène

Comme dans un panneau photovoltaïque, un semi-conducteur est utilisé pour absorber la lumière du soleil. Par contre, le photo-potentiel créé n'est pas employé pour générer un courant électrique mais pour scinder la molécule d'eau en deux. En effet, lorsque le semi-conducteur absorbe la lumière, un électron est propulsé à un niveau d'énergie supérieur, il se crée alors simultanément un trou (une charge positive). Si l'on arrive à séparer ces deux charges, qui ont naturellement tendance à s'attirer et à recombiner, on peut, d'un côté, utiliser l'électron excité pour réduire l'eau en hydrogène, c'est ce qui se passe à la cathode d'un électrolyseur, et de l'autre, se servir du trou pour oxyder l'eau et produire de l'oxygène.

Choix du matériau de la photoanode

Afin que le système soit efficace, il faut choisir le bon semi-conducteur. Celui-ci doit être capable avant tout d'absorber une partie suffisante du spectre solaire, sinon le rendement ne serait jamais compétitif, mais aussi être chimiquement

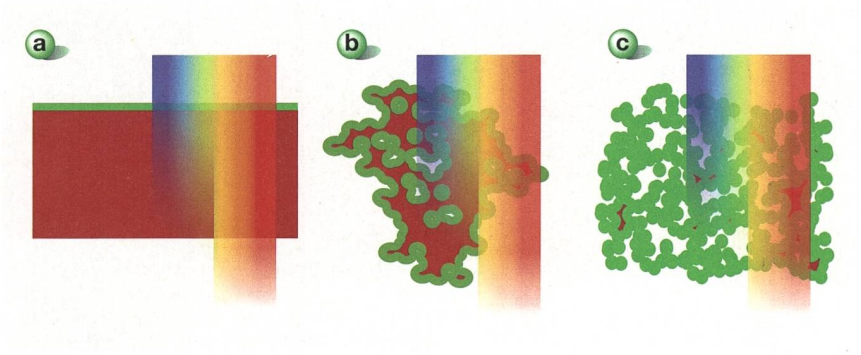


Figure 2 Absorption de la lumière par un film compact (a), nano-structuré de type « choux-fleurs » (b) et nano-structuré de type « vermicelles » (c). La surface active du matériau est indiquée en vert.

stable dans les conditions d'utilisation voulues, c'est-à-dire dans l'eau et sous une lumière intense.

Dans la liste des candidats potentiels se trouvent des matériaux hautement sophistiqués, comportant des éléments exotiques, voire toxiques, et qui coûtent cher à la production. Bien que ces derniers soient capables de rendements excellents, leur coût et souvent leur fragilité rendent leur utilisation difficile. Or, plusieurs oxydes métalliques, comme l'oxyde de fer, de cuivre, de tungstène ou de titane, possèdent un bon nombre des caractéristiques requises. L'un d'eux, en particulier, possède d'excellentes propriétés optiques et une stabilité à toute épreuve : la rouille !

Caractéristiques de l'hématite

Sous sa forme cristalline naturelle, l'hématite, l'oxyde de fer absorbe une grande partie du spectre solaire : il ne laisse passer que le rouge. Sa structure chimique lui confère aussi une capacité naturelle à oxyder l'eau lorsqu'il dispose de l'énergie nécessaire. Mais l'hématite présente deux grands défauts.

Nécessité d'un apport d'énergie supplémentaire

D'une part, l'hématite a besoin d'un apport d'énergie supplémentaire pour réduire l'eau en hydrogène, un coup de pouce nécessaire pour que l'électron excité par la lumière gagne suffisamment d'énergie. Afin de pourvoir à ce besoin, il a été proposé de réaliser une cellule dite « tandem », constituée d'une photo-électrode en oxyde de fer (la photoanode) et d'une cellule photovoltaïque fournissant l'énergie supplémentaire **(figure 1)**.

La partie photo-électrolyseur est constituée de la photoanode en hématite, siège de la production d'oxygène à partir d'eau et de lumière, et d'une contre-électrode en platine où a lieu la réduction de l'eau en hydrogène. Comme l'hématite n'absorbe pas la lumière rouge, une cellule solaire à colorant, ou cellule de Grätzel [4], du nom de son inventeur, a été spécifiquement choisie pour convertir en potentiel électrique la partie du spectre solaire non absorbée par la photoanode. La cellule de Grätzel récupère l'électron de la photoanode, lui procure le surplus d'énergie provenant de la lumière restante et l'envoie vers la cathode de platine, permettant ainsi la réduction de l'eau en hydrogène.

Le rôle de la nanotechnologie

Le second gros défaut de l'hématite est de nature électronique ; le trou laissé par l'électron excité par la lumière doit pouvoir voyager dans le matériau afin d'atteindre la surface et réagir avec l'eau, or, avec l'oxyde de fer, ce trou n'a une portée que de quelques nanomètres.

Ce fait implique une limitation énorme : si l'on utilise un film compact

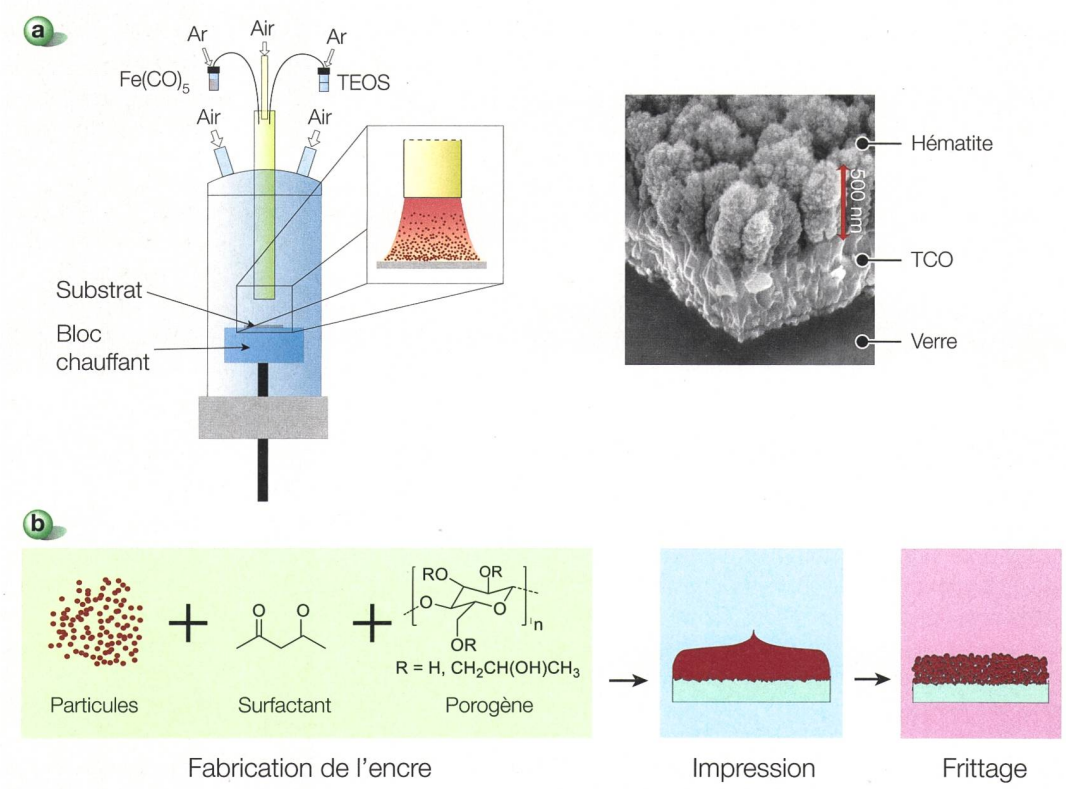


Figure 3 Techniques de préparation de photoanodes en oxyde de fer : déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (a) et frittage d'une encre solaire (b).

d'oxyde de fer (figure 2a), la lumière bleue est absorbée rapidement, mais la lumière verte, celle que nous recevons le plus du soleil, pénètre profondément dans le matériau (à une centaine de nm). Ainsi, en raison des piètres propriétés électroniques de l'hématite, la plupart des électrons et trous générés sont perdus. Seule une très petite portion du film (la partie à moins de 10 nm de la surface du matériau) peut conduire à une oxydation de l'eau lorsqu'elle est excitée (en vert dans la figure 2).

C'est ici que la nanotechnologie entre en jeu ; grâce à elle, il est maintenant possible de créer une structure dont la plus grande partie du matériau se trouve à une distance de moins de 10 nm de la surface.

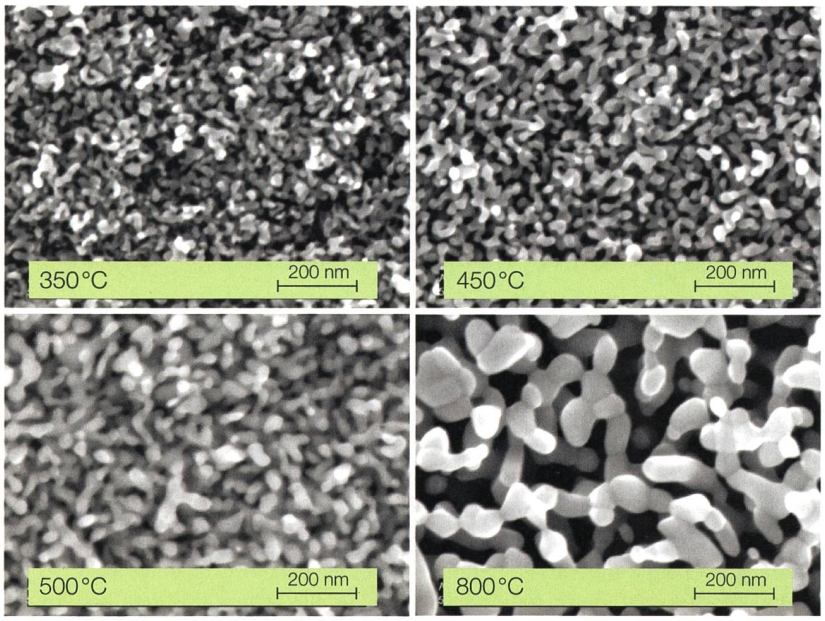
Réalisation de films d'oxyde de fer nanostructurés

En 2006, le Laboratoire de photonique et interfaces de l'EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne) a mis au point une technique de déposition de l'oxyde de fer appelée « déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD en anglais) » [5]. Celle-ci a permis la réalisation de films d'oxyde de fer nanostructurés et reste la technique qui détient encore actuellement le record de la photoanode en oxyde métallique la plus efficace.

Procédé APCVD

Le procédé APCVD (figure 3a) utilise d'une part un précurseur chimique volatile d'oxyde de fer (le pentacarbonyle de fer, $Fe(CO)_5$) qui, lorsqu'il est chauffé à 300 °C, se décompose et forme des nanoparticules d'hématite, et d'autre part, un précurseur volatile de dopant (le tétraethyl orthosilicate, TEOS) comme source de silicium. Ces précurseurs sont portés par un flux d'argon (Ar) et mélangés à un flux d'air avant d'être projetés sur un substrat conducteur chauffé à 420 °C à la surface duquel se forme alors un film fin composé d'agrégats de très petites particules d'hématite. Ces films ont une structure nanoscopique caractéristique rappelant la forme de choux-fleurs de 500 nm de haut. La couche compacte visible sous les choux-fleurs est un oxyde transparent conducteur (TCO), qui lui-même est déposé sur un substrat de verre.

Le TEOS est ajouté afin d'améliorer les propriétés électroniques de l'hématite, notamment sa conductivité électrique, car après que le trou a réagit à la surface, l'électron excité doit, quant à lui, traverser l'ensemble de la structure afin de rejoindre la couche conductrice du substrat.



Figures : EPFL

Figure 4 Images de microscopie électronique montrant l'influence de la température de calcination sur la taille des « vermicelles » d'oxyde de fer.

Limitations

Cette technique a certes représenté une grande avancée, mais elle comporte encore des défauts. En premier lieu, la structure n'est pas parfaite. Comme le montre la figure 2b, avec sa surface plus étendue la structure en chou-fleur convertit une part plus importante du spectre solaire, mais si la zone active du matériau est grandement augmentée, il reste néanmoins une portion significative de lumière absorbée trop loin de la surface.

En second lieu, le procédé de déposition chimique en phase vapeur n'est pas le plus facile à extrapoler à large échelle, notamment car les paramètres à contrôler sont très nombreux. Il serait préférable d'utiliser une méthode dont l'industrialisation soit déjà au point.

Frittage d'une encre solaire

Ainsi, une seconde technique de préparation de photoanodes a été développée [6] : elle consiste en la réalisation d'une encre solaire (figure 3b). Cette fois, des particules d'oxyde de fer sont préparées par une des nombreuses méthodes existantes pouvant être réalisées à grande échelle, puis mélangées à un surfactant et à un polymère porogène (un dérivé du glucose) afin de créer une solution épaisse et visqueuse, une encre, qui peut être imprimée sur un substrat conducteur.

Les additifs de l'encre sont choisis de manière à permettre le modelage du film selon la morphologie souhaitée et à s'éliminer sans laisser de traces lors de l'étape de frittage qui assure la cohésion du film. On obtient ainsi un film qui présente une structure homogène et poreuse de type « vermicelles » (figure 2c) à travers laquelle l'eau peut s'infiltrer facilement et atteindre les couches les plus profondes. Cette structure permet de rendre active la presque totalité de l'oxyde de fer et d'ainsi profiter de tout le spectre de la lumière absorbée.

Avantages de la technique de l'encre solaire

Cette nouvelle technique permet de séparer et de contrôler minutieusement plusieurs aspects qui étaient dépendants les uns des autres avec le procédé APCVD :

- La proportion et la nature du dopant peuvent être précisément maîtrisées lors de la fabrication des nanoparticules d'oxyde de fer, alors que le silicium avait un effet important sur la morphologie des films lors de la déposition en phase vapeur.
- L'épaisseur du film peut être contrôlée par la viscosité de l'encre et le nombre de couches sans que la structure du film ne soit affectée, alors que les nano-choux-

Zusammenfassung

Nanotechnologie im Dienste der solaren Wasserstoffproduktion

Hin zu einer kostengünstigen Technologie mit «Bottom-up-Ansatz»

Es gilt, neue Technologien zur Nutzung erneuerbarer Energien zu entwickeln, um dem steigenden Energiebedarf Rechnung zu tragen und gleichzeitig auf fossile und nukleare Quellen zu verzichten. Ist diese Energie erst einmal erzeugt, muss sie noch gespeichert werden, um im Bedarfsfall zum Einsatz zu kommen. Durch die direkte Umwandlung von Solarenergie in Treibstoff stellt die solare Wasserstofferzeugung eine interessante Lösungsmöglichkeit dar.

In diesem Artikel wird ein Verfahren zur direkten Gewinnung von Wasserstoff aus Solarenergie mit einer sogenannten «Tandem-Zelle» vorgestellt. Eine solche Zelle besteht einerseits aus einer fotoelektrochemischen Zelle, in der die Reduktion von Wasser in Wasserstoff stattfindet, und andererseits aus einer Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle), die das nicht von der fotoelektrochemischen Zelle absorbierte Sonnenlicht nutzt, um die zusätzliche Energie zu liefern, die zur Reduktion des Wassers erforderlich ist. Die Nutzung einer neuen Technologie, die auf der Sinterung einer Solartinte basiert, ermöglicht eine beträchtliche Vergrösserung der aktiven Fläche der Fotoanode aus Eisenoxid und gleichzeitig eine Steuerung deren Feinstruktur. Damit macht die Nanotechnologie den Weg frei für die Entwicklung einer effizienten und kostengünstigen Technologie, mit deren Hilfe man sich schrittweise folgendem Ziel nähern kann: 10 % Effizienz mit Gestehungskosten für den Wasserstoff von weniger als 5 €/kg.

CHe

fleurs avaient une taille optimale limitant les possibilités.

- La porosité du film est dictée par la proportion de porogène, un polymère à base de glucose qui brûle lors du frittage et laisse un vide derrière lui.
- Finalement, les dimensions des vermicelles d'oxyde de fer sont directement influencées par la température à laquelle le frittage est effectué.

Avec la technique de l'encre solaire, il est en effet possible de contrôler précisément la grandeur des vermicelles d'oxyde de fer en choisissant la température de calcination (figure 4). Comme le démontre la figure 2, la taille de réseau est un paramètre très important pour le rendement de la photoanode. Une structure fine permettra une meilleure absorption de la lumière. Elle opposera cependant une plus grande résistance au passage des électrons et présentera plus de défauts de surface pouvant piéger les charges électriques, réduisant ainsi l'efficacité du matériau. Il en résulte donc une taille optimale qui est un compromis entre ces deux effets [7].

Perspectives

Récemment, la technique de l'encre solaire a permis d'égaler, ou presque, les records établis avec l'APCVD en 2010 et de nombreux efforts sont faits afin de comprendre au niveau le plus fondamental ce qui limite le rendement des photoanodes d'oxyde de fer. La thermodynamique promet un potentiel de conversion de l'énergie solaire vers l'hydrogène d'environ 16 % avec l'oxyde de fer et il a été montré en 2012 que la cellule tandem, tout en comportant encore un énorme potentiel d'optimisation, parvenait à une conversion de 1,17 % pour l'oxyde de fer et 3,10 % pour l'oxyde de tungstène [8]. Ce dernier est un matériau qui a été mieux optimisé que l'hématite, mais dont le potentiel de développement est nettement réduit (maximum théorique à 8 %).

Bien que ces chiffres soient encore bas, ils se rapprochent peu à peu de valeurs économiquement viables au vu du faible coût des matériaux utilisés et de l'objectif à atteindre : 10 % d'efficacité avec un prix de revient pour l'hydrogène inférieur à 5 €/kg.

Références

[1] A. Fujishima and K. Honda : Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, Vol. 238, No. 5358, pp. 37-38, 1972.
[2] A. J. Bard and M. A. Fox : Artificial Photosynthesis : Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. Acc. Chem. Res., Vol. 28, No. 3, pp. 141-145, 1995.
[3] M. Grätzel : Photoelectrochemical Cells. Nature, Vol. 414, No. 6861, pp. 338-344, Nov. 2001.
[4] Cellule Grätzel. Wikipédia. http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_Grätzel.
[5] A. Kay, I. Cesar and M. Grätzel : New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α-Fe_2O_3 Films. Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, No. 49, pp. 15714-15721, Dec. 2006.
[6] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych and M. Grätzel : Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, No. 21, pp. 7436-7444, 2010.
[7] J. Brillet, M. Grätzel and K. Sivula : Decoupling Feature Size and Functionality in Solution-Processed, Porous Hematite Electrodes for Solar Water Splitting. Nano Letters, Vol. 10, No. 10, pp. 4155-4160, Oct. 2010.
[8] J. Brillet, J.-H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Graetzel and K. Sivula : Highly Efficient Water Splitting by a Dual-absorber Tandem Cell. Nature Photonics, Vol. 6, No. 12, pp. 824-828, Nov. 2012.

Informations sur les auteurs

Maurin Cornuz est chimiste doctorant en fin de thèse au Laboratoire de photonique et interfaces (LPI) de l'EPFL sous la supervision des professeurs Michael Grätzel et Kevin Sivula. Il a travaillé sur l'oxyde de fer et la photo-électrolyse de l'eau depuis 2009.
EPFL SB ISIC LPI, 1015 Lausanne, maurin.cornuz@epfl.ch

Prof. **Michael Grätzel** est professeur ordinaire à l'EPFL et directeur du LPI. Il assume également la direction scientifique du Photoelectrochemistry Competence Center (PECHouse) de l'EPFL. Chimiste physique de renommée mondiale avec plusieurs milliers de citations à son actif, il est notamment l'inventeur des cellules photovoltaïques dites à colorant (cellules de Grätzel).
EPFL SB ISIC LPI, 1015 Lausanne, michael.graetzel@epfl.ch

Prof. **Kevin Sivula** est professeur assistant tenure track à l'EPFL et directeur du Laboratoire d'ingénierie moléculaire des nanomatériaux optoélectroniques (LIMNO). Il a dirigé le groupe hydrogène du LPI durant 4 ans avant de lancer son propre laboratoire.
EPFL SB ISIC LIMNO, 1015 Lausanne, kevin.sivula@epfl.ch

Anzeige