

### Comment récupérer l'énergie solaire par les réactions chimiques \*

par le Dr Mary Archer  
(The Royal Institution, Londres)

*Un intérêt croissant se manifeste vis-à-vis de l'utilisation du rayonnement solaire susceptible de fournir des formes d'énergie utiles à l'Homme. Les applications qui tirent parti de l'énergie solaire uniquement sous sa forme calorifique sont relativement bien connues, tout comme le sont les cellules photo-voltaiques de conversion directe de l'énergie rayonnée en énergie électrique. Les idées exposées dans cet article sont beaucoup plus spectaculaires. Elles concernent le développement possible de processus photochimiques et photo-électrochimiques de conversion de l'énergie solaire en combustibles synthétiques et en énergie électrique.*

L'intérêt porté à la conversion de l'énergie rayonnée par le soleil en des formes d'énergie utiles à l'Homme n'est pas chose nouvelle : plusieurs dispositifs assez perfectionnés ont été développés avant la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. En Angleterre, Sir Henry Bessemer construisit en 1868 un four solaire dans lequel il réussit à faire fondre le cuivre et à faire bouillir le zinc, mais il porta bientôt son attention aux fours à combustion entretenue de manière moins capricieuse, inventant ainsi le convertisseur d'affinage de l'acier qui porte son nom. Une autre pionnier britannique de cette époque, établi en Inde, avait coutume de sortir quotidiennement de chez lui au soleil de midi pour préparer un repas de sept personnes dans sa cuisinière solaire.

Au cours des deux ou trois dernières années, la « crise de l'énergie » a stimulé un renouveau d'intérêt pour les inépuisables ressources naturelles d'énergie de la terre. Si nous considérons le temps à l'échelle des siècles, nous devons manifestement apprendre à utiliser l'énergie solaire si nous ne voulons pas dépendre uniquement de l'énergie nucléaire.

Nous recevons une énorme quantité d'énergie du soleil : la surface terrestre reçoit autant d'énergie solaire en deux semaines que la quantité contenue dans les ressources mondiales originelles en combustibles fossiles. Les problèmes majeurs rencontrés dans la concentration artificielle de ce rayonnement proviennent de sa densité énergétique relativement faible, de l'orientation variable de la source rayonnante, ainsi que des fluctuations diurnes et saisonnières. Dans les régions du globe notablement ensoleillées, on peut obtenir des températures élevées grâce à des dispositifs de concentration par miroirs ou par lentilles restant pointés sur le soleil. Cette énergie calorifique à température élevée peut alors être utilisée dans les industries de la briqueterie ou autres, ou bien être convertie en énergie mécanique via la production de vapeur.

Dans les zones tempérées, on utilise généralement des collecteurs plats, d'orientation fixe, qui peuvent tirer parti à la fois de la lumière solaire directe et de la lumière diffuse du jour (qui est de la lumière solaire diffusée). L'application la plus avancée de ce type de collecteur consiste en la production de chaleur à basse température pour le chauffage des bâtiments et leur alimentation en eau chaude sanitaire. Un exemple en est l'école St-George de Wallasey, en Grande-Bretagne, d'autres exemples voient le jour. Un projet d'installation pilote pour l'étude de l'utilisation de l'énergie solaire en vue du chauffage des bâtiments municipaux est en cours dans la nouvelle ville de Milton Keynes, également en Grande-Bretagne.

Le climat britannique se prête cependant assez peu à ce genre d'études. En fait, un rapport nouvellement paru (l'« Étude du Central Policy

\* « Spectrum », 1974, n° 121.

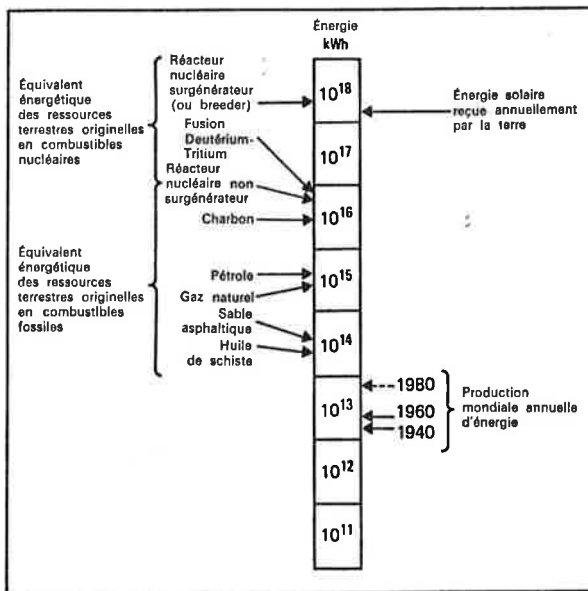


Figure 1. Comparaison entre les ressources en combustibles fossiles et nucléaires de la terre et l'énergie solaire reçue annuellement.

Review Staff sur les Économies d'Énergie », de juillet 74) ne traite que du chauffage des bâtiments par l'énergie solaire et que des cellules photo-solaires au silicium ; mais ces sujets d'études dénotent un éveil d'intérêt de la part des chercheurs en science fondamentale. A titre d'exemple, le groupe britannique « Chemistry Study Group » du « Britain's Science Research Council » a récemment débattu de la possibilité de développer des processus photo-chimiques de fabrication du méthanol et de l'acide formique (tous deux utilisables comme combustibles) à partir du rayonnement solaire, de l'eau et du gaz carbonique naturels. Ce groupe a conclu qu'un tel objectif était motivant et raisonnable.

### Conversion directe

Les ingénieurs et les architectes ont de plus en plus tendance à considérer le soleil comme une source d'énergie calorifique et, par suite, à étudier plus particulièrement la concentration de quantités utiles à cette énergie en vue soit de son utilisation directe, soit de sa conversion en une autre forme d'énergie. Un collecteur d'énergie solaire, pouvant être aussi simple qu'une surface noire placée sous une vitre, peut absorber toutes les régions du spectre solaire, depuis l'ultra-violet, en passant par le spectre visible, jusqu'à l'infra-rouge.

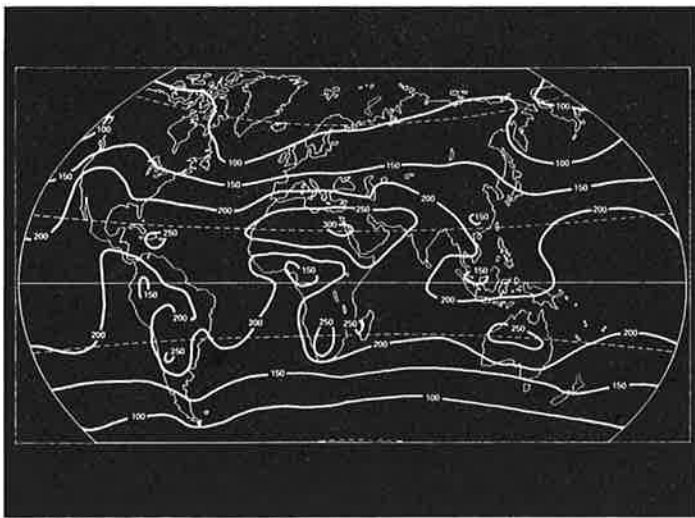


Figure 2. Intensité moyenne annuelle du rayonnement solaire reçu sur un plan horizontal à la surface de la terre (en watts/m<sup>2</sup> moyenné sur 24 heures).

Au contraire, les systèmes directs de conversion de l'énergie rayonnée en énergie chimique ou électrique sans passer par l'intermédiaire d'un moteur thermique, ne peuvent en général utiliser que la partie la plus énergétique du spectre solaire. Ceci provient du fait que les dispositifs de conversion sont des convertisseurs quantiques : un photon (ou quantum de lumière) est absorbée et provoque la rupture d'une liaison chimique ou l'expulsion d'un électron par une molécule. De tels processus ne peuvent être provoqués que par des photons relativement énergétiques, et la considérable fraction infra-rouge du rayonnement solaire reste inutilisée.

### Obtention photo-chimique de combustible

Les combustibles liquides et gazeux sont si commodes que nous allons vraisemblablement les réaliser par synthèse lorsque les réserves de combustibles fossiles seront épuisées. Une réaction photochimique endoénergétique (ou absorbant de l'énergie) peut théoriquement être utilisée pour emmagasiner de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique, cette énergie solaire pouvant être restituée ultérieurement en inversant la réaction :

Réaction photochimique :  
 $A + \text{photon} \rightarrow B$  énergie emmagasinée.

Consommation de combustible :  
 $B \rightarrow A$  énergie restituée.

Malheureusement, tous les cycles proposés jusqu'à présent se heurtent à l'une ou plusieurs des difficultés suivantes : les matériaux de départ sont rares ou onéreux ; le processus photochimique comporte des réactions secondaires qui empoisonnent le système par des produits indésirables ; enfin, le « combustible » produit est trop instable pour pouvoir être stocké.

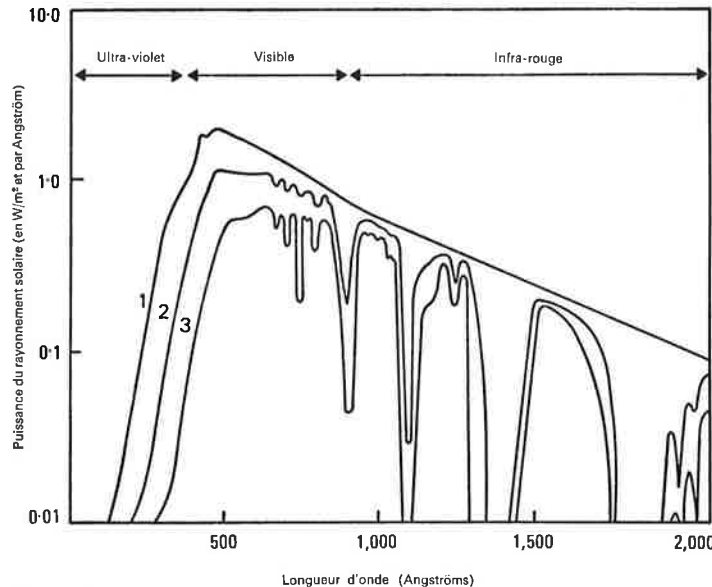


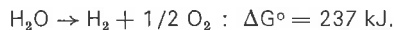
Figure 3. Spectre du rayonnement solaire exprimé en fonction de sa puissance d'émission par unité de longueur d'onde.

Courbe 1 : Rayonnement solaire dans l'espace ;  
 Courbe 2 : Rayonnement solaire avec le soleil au zénith ;  
 Courbe 3 : Rayonnement solaire avec le soleil à l'horizon ;

Les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont dues à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphériques ; l'absorption dans l'ultra-violet est due à l'ozone.

Ceci constitue une énorme liste de problèmes à résoudre, mais il n'y a aucune raison de croire que l'un ou l'autre de ceux-ci soit insurmontable. Il est possible de découvrir et de développer un jour un processus approprié en vue d'une utilisation à grande échelle. Un tel processus devra nécessairement utiliser des matières premières très abondantes et de coût aussi faible que possible. Pour ces raisons, les processus suivants paraissent intéressants : (i) décomposition photo-induite de l'eau en hydrogène et oxygène ; (ii) fixation non biologique, mais par des moyens photochimiques, de gaz carbonique et d'eau à l'acide formique ou, de préférence, au méthanol.

Décomposition de l'eau :



Fixation du gaz carbonique :



(Une valeur positive de  $\Delta G^\circ$ , enthalpie libre de la réaction chimique, signifie que cette réaction, telle qu'elle est décrite, absorbe de l'énergie. Une quantité identique d'énergie est libérée en inversant la réaction.) Les produits des réactions sont en fait des combustibles, en ce sens qu'ils peuvent être brûlés dans l'air en se combinant à l'oxygène et en libérant rapidement de la chaleur. Les produits de combustion peuvent être rejetés dans l'atmosphère ambiante.

Diverses tentatives ont été faites pour induire par illumination la décomposition de l'eau, mais une filière purement chimique n'a jusqu'à présent pas très bien réussi. Une autre tentative sera exposée dans le paragraphe suivant.

La fixation non biologique du gaz carbonique par réaction photo-

chimique, qui donnerait du méthanol ou de l'acide formique, pourrait être un processus d'une grande valeur pratique. La compétition est largement ouverte aux photochimistes qui aiment à relever les défis, car il apparaît qu'aucune étude n'a été faite sur ce sujet. Il se dégage deux fronts d'attaque du problème : ou bien il faut trouver une substance capable de former un composé coloré avec le gaz carbonique — et ce composé doit oxyder photochimiquement l'eau lors d'une illumination — ou bien il faut rechercher un photo-sensibilisateur qui puisse induire la réduction d'un carbonate (produit par absorption du gaz carbonique par une base).

La formation d'acide formique, et plus particulièrement de méthanol, à partir du gaz carbonique est tellement endoénergétique qu'il faudrait plus qu'un photon de lumière visible pour provoquer la réaction photochimique de chaque molécule de gaz carbonique. Ceci nécessite par conséquent de disposer de surfaces catalytiques photosensibles sur lesquelles les réactions de réduction puissent se produire selon un processus échelonné. (La photosynthèse naturelle est un processus similaire. Chaque molécule de gaz carbonique fixée nécessite l'impact de 8 à 10 photons.)

#### Production photo-électrochimique de combustible et d'énergie électrique

Un effet photo-électrochimique est défini comme étant un effet dans lequel l'illumination d'un ensemble électrodes-électrolyte provoque une variation du potentiel d'électrode (en circuit ouvert), ou le passage d'un courant (en circuit fermé). On remarque souvent des effets plus prononcés dans le cas d'électrodes en matériaux semi-conducteurs, pouvant être ou ne pas être revêtus de colorant sensibilisateur. Lors d'une illumination, il passe un courant d'origine photoélectrique et il se produit une réaction de Faraday sur l'électrode.

Parmi les diverses cellules photo-électrochimiques qui ont été proposées comme convertisseurs d'énergie solaire, deux vont servir à illustrer les principes de fonctionnement utilisés. La première utilise la décomposition photo-électrochimique de l'eau en hydrogène et oxygène.

Le potentiel de dissociation de l'eau est de 1,23 Volt, ce qui équivaut, du point de vue énergétique, à un rayonnement de longueur d'onde égale à 10 000 Angström. La lumière visible peut donc décomposer l'eau par un processus électrochimique. Ce dernier nécessite deux électrons (et donc au moins deux photons); deux chercheurs japonais ont indiqué que, lorsqu'une cathode semi-conductrice en bi-oxyde de titane, trempant dans l'eau, était illuminée, il s'y dégageait de l'oxygène. Dans le même temps, de l'hydrogène se dégage sur l'anode non photosensible qui complète la cellule électrochimique. Il n'est besoin d'appliquer aucune tension extérieure à la cellule pour produire ces gaz.

Comme cela est représenté sur la figure 4, un photon ( $h\nu$ ) excite un électron depuis l'état électronique fondamental de la cathode semi-conductrice; l'électron dans son état excité peut parcourir un circuit extérieur. Le trou laissé vacant dans l'état fondamental est rempli par un radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  résultant de l'oxydation d'une molécule d'eau. Le résultat final est un dégagement d'oxygène sur cette cathode et d'hydrogène sur l'anode.

Un certain doute persiste quant à savoir si la cathode semi-conductrice agit simplement comme une pompe à électron actionnée par la lumière, comme cela est figuré, ou si elle se décompose dans une certaine mesure. Dans ce dernier cas, la cellule cesserait rapidement de fonctionner et le dispositif ne serait pas utile. Toutefois, les principes sur lesquels repose cette cellule sont valables et l'idée en a été adoptée dans plusieurs laboratoires.

Cette cellule produit un courant électrique en même temps que de l'oxygène et de l'hydrogène. Il sera toutefois préférable de la faire fonctionner pour obtenir une quantité maximale de combustible. Le second type de dispositif photo-électrochimique (figure 5) est un accumulateur rechargé par la lumière. Lorsque la cathode photosensible est illuminée, un électron  $y$  est injecté, et il se produit une réaction d'oxydation ( $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$ ). Sur l'anode se produit une réduction ( $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$ ). Si les deux couples d'oxydo-réduction sont bien choisis, l'irradiation inverse le sens spontané d'après la thermodynamique, de circulation des électrons et la réaction de la cellule s'inverse dans l'obscurité; la cellule fournit de l'énergie électrique.

#### La photo-décomposition électrochimique de l'eau

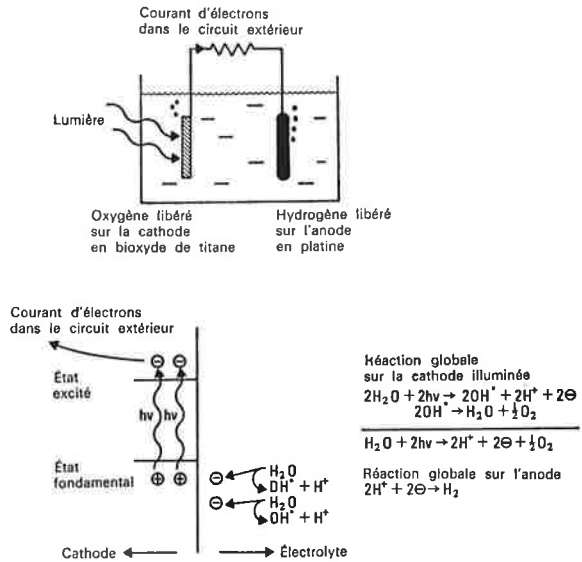


Figure 4.

#### Photo-décomposition électrochimique de l'eau.

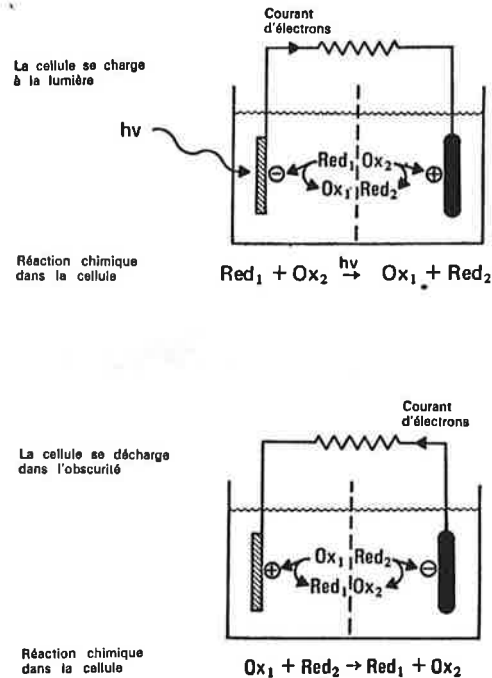


Figure 5.

#### Batterie d'accumulateur rechargeable par la lumière.

Malheureusement, ces dispositifs ont eux aussi, tendance à s'accompagner de réactions secondaires indésirables; qui plus est, le rendement quantique de recharge (nombre d'électrons circulant par photon absorbé) est souvent faible. Il semble pour le moment improbable qu'une telle batterie soit jamais concurrente en rendement et en fiabilité d'un dispositif photovoltaïque à semi-conducteurs, tel que la cellule solaire au silicium. Mais elle pourrait être considérablement meilleur marché, et elle possède une réelle capacité de stockage de l'énergie. Ce but semble valoir la peine d'être poursuivi.