

Le stockage chimique de l'énergie solaire : les approches pluridisciplinaires du problème de la préparation de l'hydrogène à partir de l'eau

par Alec Moradpour

(Laboratoire de synthèse asymétrique et Laboratoire de physique des solides, Université Paris-Sud, 91405 Orsay*)

I. Introduction



Quelle part va prendre à moyen terme (1985-2000) l'énergie solaire dans les bilans énergétiques ? Les évaluations actuelles varient d'une valeur estimée à 5 % des besoins en l'an 2000 (1), à la proposition d'un programme « tout solaire » (2).

Qu'elle soit marginale ou prépondérante, l'énergie solaire présente un vaste éventail de possibilités d'utilisation. Celles-ci comprennent aussi bien des techniques existantes, déjà commercialisées ou en cours d'optimisation, que des processus nouveaux dont les études ne se déve-

loppent, pour le moment, que sur le plan fondamental.

Tous ces travaux peuvent être classés suivant plusieurs axes principaux qui se rattachent aux deux filières possibles :

- les filières **thermodynamiques** (3) avec concentration (centrales solaires) ou sans concentration (chauffage et réfrigération de l'habitat);
- les filières **quantiques** : la photosynthèse et la valorisation de la biomasse (4), la production d'électricité par les voies photovoltaïques ou photoélectrochimiques (5, 6), les conversions photochimiques (7-12).

L'énergie solaire, quoique abondante, est dispersée et surtout intermittente. Son utilisation à grande échelle implique donc l'existence supplémentaire des moyens de **stockage** de l'énergie, qui devront permettre, de plus, son transport à longue distance.

Différentes solutions partielles ont été proposées dans ce but (outre le stockage mécanique, par pompage d'eau vers des réservoirs en altitude).

Le **stockage thermique** est possible par échauffement d'un solide (cailloux), ou d'un fluide (l'eau) ou par un changement de phase (paraffines, sels hydratés, eutectiques métalliques, etc...) (13). L'utili-

* L.A. au CNRS n° 040255 et n° 2.

sation de réactions chimiques thermiques a été également préconisée (14), la chaleur étant ainsi stockée sous forme d'enthalpie de réaction et non plus comme chaleur sensible (ou latente).

Le stockage quantique sous forme de produits et sous-produits de la photosynthèse constitue une voie éprouvée (15). Les recherches dans ce domaine particulier sont parmi les plus immédiatement crédibles (16) en ce qui concerne l'utilisation de l'énergie solaire. Quelques systèmes chimiques modèles, basés sur des cycles composés d'une réaction photochimique endoénergétique associée à la réaction inverse, obtenue catalytiquement, ont également été étudiés (17). Ces systèmes restituent sous forme thermique l'énergie lumineuse absorbée au cours de l'étape photochimique des cycles.

Il est souhaitable qu'une solution plus générale soit définie : la préparation, à partir des deux filières thermiques et quantiques, d'un « combustible » à haut contenu énergétique. Celui-ci pourrait à terme prendre le relais des actuels combustibles fossiles.

L'hydrogène paraît être un bon candidat pour ce rôle (18-20). La

préparation directe de l'hydrogène, à partir de l'eau, constitue donc une voie très attrayante pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire.

Diverses solutions à ce problème ont été envisagées à partir de plusieurs disciplines distinctes : la thermochimie, la photoélectrochimie (21), la biologie et la biochimie de la photosynthèse, la chimie et la photochimie organométalliques. De nombreux résultats ont été obtenus, ces quelques dernières années, dans un domaine qui connaît actuellement un développement croissant.

Il nous paraît intéressant de décrire et de comparer les résultats publiés à l'issue de cette première phase de recherche. Nous présenterons, ci-dessous, dans une première partie, le rappel du principe et des limitations thermodynamiques des processus thermiques et photochimiques permettant d'obtenir de l'hydrogène (et de l'oxygène) à partir de l'eau. Puis, nous décrirons les principaux résultats expérimentaux ; enfin nous discuterons les différentes approches afin d'en souligner les limitations propres mais aussi les potentialités.

II. Les décompositions thermiques et photoniques de l'eau : aspects thermodynamiques des processus

L'eau peut être décomposée thermiquement en hydrogène et en oxygène. Des taux de décomposition notables ne sont obtenus que pour des températures extrêmement élevées : au-dessus de 2 500 °C (sous de faibles pressions : < 0,1 atm) (22). Une solution au problème de la séparation des gaz en présence dans ces conditions, réalisable par diffusion à travers des membranes, devrait cependant permettre des décompositions thermiques directes à l'aide de fours solaires (entre 2 000 et 3 000 °C) (23). De même, l'eau peut être décomposée par irradiation à l'aide de rayonnements UV de très courte longueur d'onde : $\lambda < 185 \text{ nm}$ (24, 25).

Naturellement, la réalisation de cette réaction à des températures techniquement plus faciles à envisager (< 1 000 °C) et/ou l'utilisation du spectre solaire disponible (la fraction visible, de 400 à 800 nm) font appel à des processus moins directs : les cycles thermochimiques et les « couplages » photochimiques aux réactions d'oxydoréduction de l'eau.

II. 1. Les cycles thermochimiques de décomposition de l'eau

Les cycles thermochimiques ont pour but de produire, sous la seule action de la chaleur, à des températures choisies à l'avance, de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau. Ils se composent d'un ensemble de réactions chimiques dont certaines prélèvent de la chaleur à une source chaude (T_c) (étapes endothermiques) et d'autres en rejettent une partie à une source froide (T_f) (étapes exothermiques). La somme de ces réactions partielles doit se traduire par la réaction de décomposition de l'eau. Ces cycles sont donc formellement équivalents à des machines thermiques qui produiraient du travail sous forme d'énergie chimique utilisable. Les rendements théoriques maximaux que l'on peut en attendre sont donc, au plus, égaux aux rendements thermiques de Carnot :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le schéma des échanges d'énergie du processus (figure 1) établit, de plus, l'équivalence des rendements théoriques de la voie thermochimique (figurée pour le moment par une « boîte noire ») et de la voie électrolytique de production d'hydrogène, sous réserve d'utiliser les mêmes sources de chaleur (26, 27).

Les conditions thermodynamiques qui régissent les échanges thermiques au cours de ces processus cycliques sont :

- la somme des enthalpies standard de réaction des étapes partielles

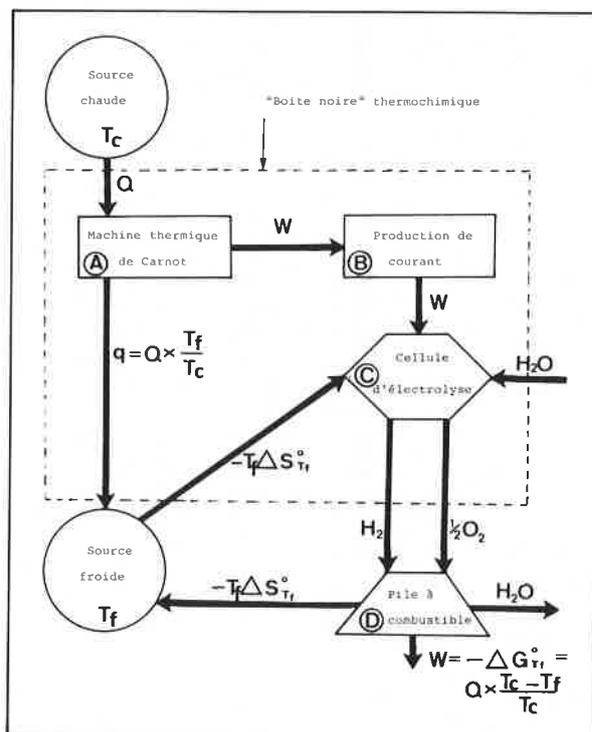


Figure 1. Schéma de production thermochimique et électrochimique d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau.

L'ensemble des trois éléments fonctionnant réversiblement A + B + C peut être remplacé fictivement par une « boîte noire » thermochimique. Les deux processus, thermodynamiquement équivalents (ΔG^0 et ΔS^0 sont les grandeurs standard, à la température indiquée, pour la réaction de H_2 sur O_2) traduisent en liaison avec D un échange de chaleur entre T_c et T_f accompagné de la transformation d'une partie de celle-ci en électricité.

(ΔH_f^0) devra être au moins égale à l'enthalpie standard de formation de l'eau :

$$(\Delta H_{298}^0 = 68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$$

- la valeur des enthalpies libres standard ($\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$),

aux températures des réactions, devra être négative ou proche de zéro; ce résultat pouvant, *a priori*, être atteint (l'écart maximal des températures disponibles étant préalablement fixé) par un choix convenable du nombre des réactions composant le cycle, et du signe et de la valeur de la variation d'enthalpie qui les accompagne.

Le rendement thermodynamique maximal ne sera plus alors déterminé par les seules températures limites de fonctionnement, mais aussi par le nombre d'étapes qui composent le cycle thermo-chimique. Ainsi, entre les deux températures extrêmes $T_c = 2\,500\text{ °C}$ et $T_f = 298\text{ °C}$, le rendement thermique de Carnot est : $\eta_{th} = 0,702$. Dans le cas d'un cycle thermo-chimique hypothétique (26) formé de quatre réactions (dont deux sont endothermiques) ce chiffre ne sera plus que $\eta_{th} = 0,602$. Une divergence existe donc, sur ce plan, entre un moteur thermique idéal et un cycle thermo-chimique. Seul le premier peut approcher, en principe, la valeur maximale du rendement de Carnot. Une analyse thermodynamique détaillée (28) a montré que les cycles comprenant quatre étapes endothermiques constitueraient une optimisation raisonnable entre la recherche de rendements élevés et la relative complexité des cycles chimiques à nombre d'étapes importants.

II. 2. Le « couplage » photochimique aux réactions d'oxydo-réduction de l'eau

La dissociation thermo-chimique de l'eau s'effectue par le seul apport d'énergie thermique. La décomposition à température ambiante nécessitera, quant à elle, un apport par le rayonnement lumineux d'une énergie libre au moins égal à l'enthalpie libre standard de formation de l'eau :

$$[\Delta G_{298}^0]_{H_2O} = -56,70 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}.$$

Quelle sera alors la part maximale de l'énergie lumineuse que l'on puisse espérer stocker par absorption du rayonnement incident ? En d'autres termes quelle sera l'énergie lumineuse minimale nécessaire pour effectuer la réaction fortement endoénergétique de décomposition de l'eau ? Nous allons d'abord, pour répondre à cette question, définir les rendements théoriques maximaux de ces conversions d'énergie lumineuse en énergie chimique.

Le problème des limitations thermodynamiques des rendements de conversion de l'énergie lumineuse a été examiné par de nombreux auteurs (29-36). Nous rappellerons ici les résultats des travaux, développés par R. Ross (29-32), qui sont les plus directement

utilisables (*). Le but poursuivi dans cette approche est de calculer d'abord les variations de potentiel chimique d'un système soumis à une irradiation (figure 2). En l'absence de toute réaction de désactivation autre que le retour radiatif vers l'état fondamental C, le système irradié (**) se trouve dans un état stationnaire défini par : $K_+C = K_-C^*$.

La variation du potentiel chimique a pour valeur ΔG^{\max} :

$$\Delta G^{\max} = \Delta G^0 + RT \ln (C^*/C) \quad (I)$$

ΔG^0 étant la variation de potentiel chimique standard correspondante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0(***) \quad (II)$$

Le potentiel chimique de l'état excité s'exprime en fonction de la fraction C^*/C et donc de la population de l'état excité. Sa valeur dépend des propriétés intrinsèques du chromophore, mais aussi de l'intensité d'éclairement. Cependant, tel qu'il a été obtenu, ΔG^{\max} n'est pas un potentiel utilisable et ne représente pas une quantité d'énergie que l'on puisse stocker. En présence d'une réaction chimique, la fraction de molécules à l'état excité décroît, entraînant une chute de la valeur de ce potentiel chimique. Avant de préciser ces pertes d'énergies inévitables, inhérentes au processus de conversion, nous examinerons ΔG^0 :

en effet, si l'on substitue dans le schéma ci-dessus (figure 2) les états C et C^* par des états qui correspondent formellement à des réactions d'échange d'électrons :

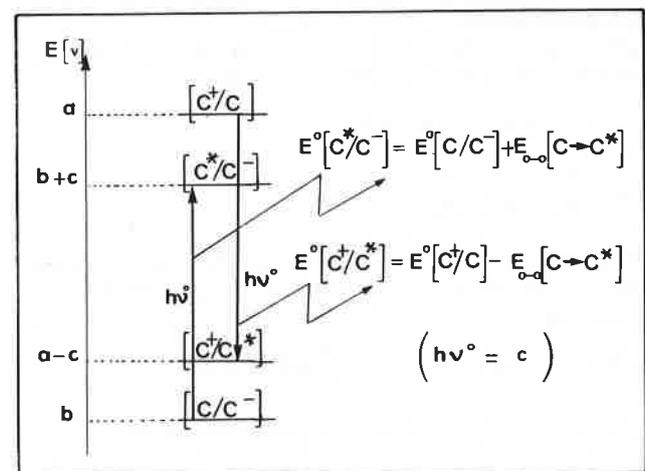
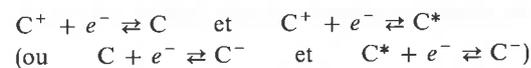


Figure 3. Schéma des variations des propriétés redox à l'état excité (39).

$E_{0-0}(C \rightarrow C^*)$ est le potentiel monoélectronique correspondant à l'énergie de la transition (zéro/zéro) $C \rightarrow C^*$.

(*) Les travaux antérieurs définissaient un rendement classique de type Carnot (33, 37, 38). Celui-ci était calculé non pas en fonction de la température vraie de la surface solaire ($T = 5\,800\text{ K}$) mais à partir d'une « température effective ». Cette température T_s , plus basse, est calculée en tenant compte de l'angle solide sous lequel est vu le soleil ($6,8 \cdot 10^{-5}$ stéradians) qui rayonne sur toute la sphère. Ainsi, pour un rayonnement de $\lambda = 682\text{ nm}$ (correspondant à $1,8\text{ eV}$) $T_s \approx 1\,350\text{ K}$, ce qui autorise un rendement maximal de conversion, à cette longueur d'onde, de $\eta_{th} = 0,78$.

(**) Nous supposons dans la suite de ce calcul que le rayonnement incident est ici monochromatique. Sa fréquence est ν^0 et son énergie E_s sera désignée comme l'énergie seuil.

(***) Si l'on néglige les variations d'entropie qui accompagnent le passage de l'état fondamental C (d'énergie E_1) à l'état excité C^* (d'énergie E_2), alors

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 = E_2 - E_1 = Nh\nu^0 = E_s$$

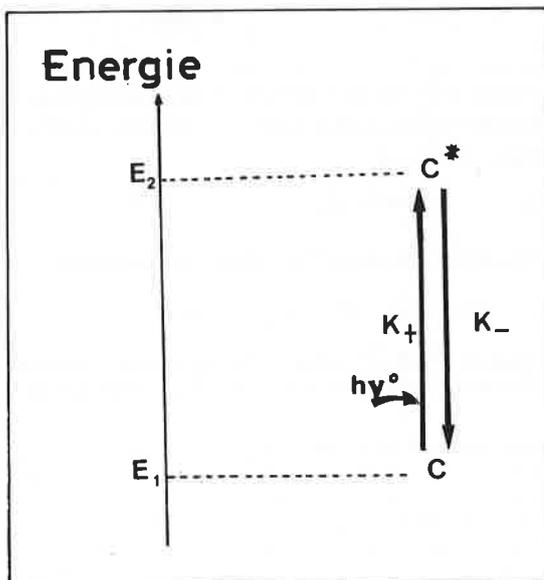


Figure 2. Niveaux d'énergie d'un système photochimique sous irradiation.

chromatique dont l'énergie correspond à l'énergie seuil E_S (note page 9).

Si l'on se réfère au rayonnement solaire, la fraction utile η_u sera celle dont l'énergie est au moins égale à E_S . Cette fraction η_u a été calculée (40) en fonction des diverses valeurs de l'énergie seuil E_S (figure 5). Le rendement théorique maximal de conversion de l'énergie solaire sera donc : $\eta_{tot.} = \eta_{th} \times \eta_u$.

Pour la réaction hypothétique de décomposition de l'eau, $E_S = 1,80$ eV et donc $\eta_u = 0,35$ (figure 5a) :

$$\eta_{tot.} = 0,68 \times 0,35 = 0,24$$

Si l'on considère un chromophore (plus réel) possédant une bande d'absorption de type gaussien (figure 5b) : η_u serait de 0,28 et $\eta_{tot.} = 0,19$.

Dans le cas de processus, non plus idéaux, mais réels, d'autres limitations interviennent. Ces limitations, que l'on peut représenter

III. Les décompositions thermiques de l'eau

III. 1. Les cycles thermochimiques

Les réactions chimiques qui constituent un cycle thermochimique peuvent être classées en trois catégories, suivant leur finalité : (i) réactions mettant en jeu l'eau, (ii) réactions de formation des produits désirés, (iii) réactions de régénération des réactifs.

Un nombre important de réactions peut être construit et certaines de leurs performances évaluées, à l'aide de programmes sur ordinateur. Ces calculs s'effectuent à partir d'un certain nombre d'éléments, des composés chimiques qui en dérivent, et des données thermodynamiques disponibles. L'introduction supplémentaire de critères de nature thermodynamique et/ou chimique permet alors de trier les réactions obtenues par l'ordinateur (41, 42). Puis, pour chaque famille d'éléments, les meilleurs cycles, à l'issue de ce premier tri, peuvent être étudiés en laboratoire (43).

Ainsi, par exemple, la séquence des quatre réactions suivantes peut constituer un cycle thermochimique (44) :

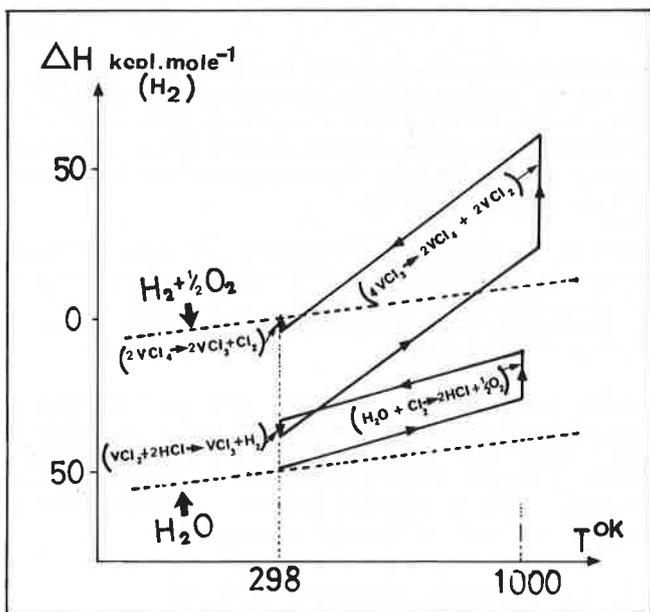
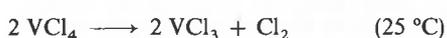
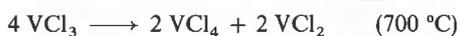


Figure 6. Diagramme enthalpie/température pour le cycle thermochimique « chlorure de vanadium » (44).

par un facteur η_{ai} sont plus « ajustables » que les rendements maximaux η_{th} et η_u ci-dessus. Elles englobent notamment les problèmes liés à l'optimisation cinétique des réactions utilisées (les rendements quantiques par exemple) et aux rendements de récupération des produits formés. Le rendement maximal final s'exprimera donc par :

$$\eta_f = \eta_{th} \times \eta_u \times \eta_a$$

Dans le cas de la photosynthèse $\eta_{th} = 0,70$ et $\eta_u = 0,28$ d'où $\eta_{tot.} = 0,20$. Le rendement maximal η_f , obtenu dans des conditions optimales (en laboratoire), atteint quelques unités pour cent. Les rendements effectifs moyens sont de l'ordre de 0,1 %. Bien entendu, cette faible efficacité de conversion de la photosynthèse se traduit néanmoins par la production d'une « biomasse » correspondant au stockage d'une énergie approchant $3 \cdot 10^{21}$ J (par année) ; la consommation mondiale d'énergie, pendant la même période, étant estimée à $3 \cdot 10^{20}$ J (en 1970) (16).

Le fonctionnement de ce cycle est également schématisé sur un diagramme enthalpie/température (figure 6).

Une trentaine de tels cycles thermochimiques ont été proposés ; ils ont été classés en cinq groupes distincts (45) suivant les principaux types de réactions mises en jeu. Le cinquième groupe rassemble plus particulièrement les cycles « hybrides » que nous examinerons ci-dessous.

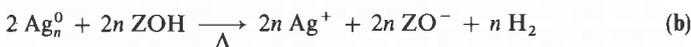
III. 2. Les cycles « hybrides »

L'énergie nécessaire à la mise en œuvre des cycles « hybrides » n'est pas fournie exclusivement sous forme thermique. Un appoint d'énergie peut être utilisé sous forme d'énergie électrique et/ou lumineuse.

Des cycles qui associent une étape photochimique à une étape thermique ont été étudiés. Ainsi, l'irradiation d'ions argent, inclus dans des matrices zéolithiques : Ag^+ZO^- (ZO^- représentant le réseau de zéolithe), se traduit par la formation d'argent métallique et un dégagement d'oxygène :



Le chauffage de la zéolithe, qui contient alors de l'argent finement divisé (Ag_n^0 ; $n \leq 6$), s'accompagne de dégagement d'hydrogène (46)



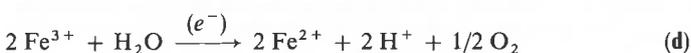
La réversibilité chimique de cette dernière étape (b) n'est pas parfaite (47) ; néanmoins, l'ensemble des deux réactions constitue bien un cycle *thermophotochimique* de décomposition de l'eau.

D'autres réactions thermiques et photochimiques du Cr(III) (48) ou du Ti(III) (49) inclus dans des zéolithes ont également été présentées comme point de départ de cycles hybrides possibles.

Une séquence de réactions, qui combine une étape photochimique c :



à l'électrolyse (d, e) des produits formés photochimiquement, a été publiée (50) :



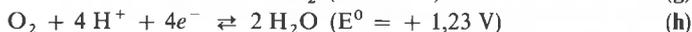
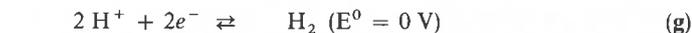
L'intérêt de ce cycle *photothermoélectrique* (le courant électrique utilisé pour les réactions d et e est obtenu grâce à des thermocouples) réside dans la plus faible valeur des potentiels d'équilibre des étapes électrolytiques ($\Delta E^0 \approx 1,0$ V) par rapport à celui de l'électrolyse de l'eau.

IV. Les décompositions « quantiques » de l'eau

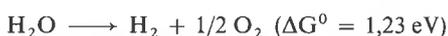
L'étape fondamentale des processus quantiques, dont nous avons examiné ci-dessus quelques aspects sur le plan des limitations thermodynamiques, réside dans la réalisation d'une réaction électrochimique endoénergétique f :



Le pouvoir réducteur ($E^0(R/R^-)$) ou oxydant ($E^0(O^+/O)$) ainsi créé devra être utilisé en empruntant des chemins réactionnels privilégiés : les processus de réduction *diélectronique g* et d'oxydation *tétraélectronique h* de l'eau :

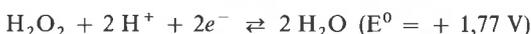


La somme de ces deux demi-réactions traduit la relation stœchiométrique habituelle :



Les autres réactions redox possibles de l'eau sont énergétiquement moins intéressantes, car elles sont liées à la formation d'intermédiaires réactionnels défavorables.

Ce sont d'une part, les échanges diélectroniques avec formation d'eau oxygénée :



et d'autre part, les réactions monoélectroniques, dont les intermédiaires radicalaires H^\bullet et OH^\bullet sont les plus « hauts en énergie » :



Les systèmes naturels et les dispositifs chimiques modèles, que nous allons examiner, permettent par des mécanismes qui leur sont propres, la réalisation « à moindre énergie » de deux demi-étapes complémentaires de formation d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau.

IV. 1. La « biophotolyse » de l'eau

La plupart des organismes photosynthétiques possèdent dans leur système enzymatique des hydrogénases et/ou des nitrogénases. La présence des premières témoignerait, selon certaines hypothèses sur le développement de la vie sur terre, de l'existence passée d'une atmosphère fortement réductrice (CH_4 , NH_3 , CO_2 , H_2S , HCN , H_2) et des formes de vies primitives (aptées à se servir et à produire de l'hydrogène) qui s'y seraient développées. La production d'hydrogène par des organismes cellulaires procaryotes (bactéries photosynthétiques, algues bleu-vertes) ou eucaryotes (algues vertes) n'est maintenant liée qu'à des voies métaboliques secondaires. On peut cependant orienter ces appareils photosynthétiques naturels (figure 7) vers cette réaction.

Utilisation d'organismes photosynthétiques naturels

- les bactéries photosynthétiques ont la particularité de ne posséder qu'un seul photosystème (PS I) et sont donc incapables de se servir de l'eau comme source d'électrons; elles dépendent, pour leur survie, d'une source d'électron externe (produits organiques, H_2S par exemple). La formation d'hydrogène par ces organismes monocellulaires est une réaction *nitrogénasique* (51). Elle n'est observable qu'en privation d'azote et en atmosphère strictement exempte d'oxygène.
- les algues vertes qui possèdent un appareil photosynthétique complet (PS I et PS II) peuvent également être amenés à produire de l'hydrogène (52). Cette activité, due à une hydrogénase, n'est observable qu'en atmosphère inerte : l'oxygène (produit par le PS II) étant fortement inhibiteur.

La « biophotolyse » de l'eau (53) : la production simultanée d'hydro-

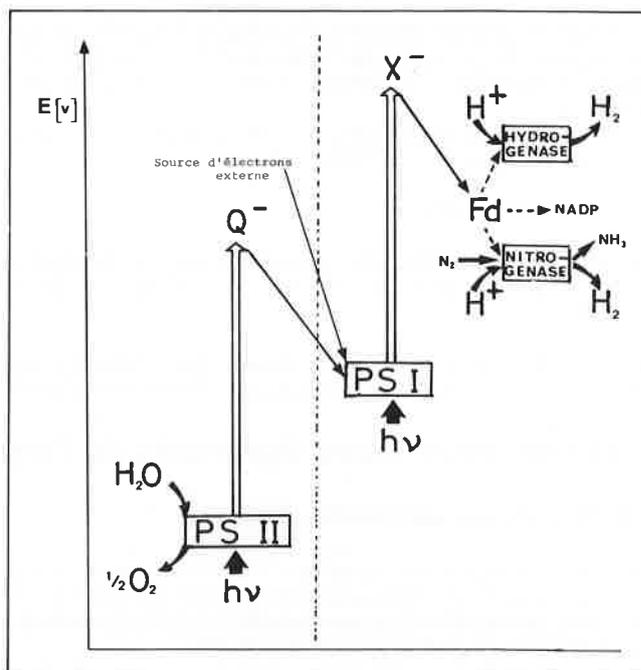


Figure 7. Schéma en « Z » de la photosynthèse.

Q^- et X^- représentent respectivement les accepteurs d'électrons primaires du photosystème II (PS II) et du photosystème I (PS I); Fd (ferredoxine) est l'intermédiaire final de la chaîne des transporteurs d'électrons.

Certains microorganismes photosynthétiques (bactéries photosynthétiques, hétérocystes des algues bleu-vertes) ne possèdent que l'un des deux photosystèmes (PS I) et dépendent d'une source d'électron autre que l'eau.

gène et d'oxygène, nécessite la protection des systèmes enzymatiques (hydrogénase et nitrogénase) vis-à-vis de l'oxygène.

Une solution possible à ce problème existe dans le cas d'associations symbiotiques d'algues bleu-vertes (54, 55) ou de plantes (56) avec des cellules hôtes fixatrices d'azote (dépourvues de PS II). Un mécanisme de protection de la nitrogénase des hétérocystes existe et permet un fonctionnement anaérobie de ces symbioses fixateur d'azote. Il est, dans ce cas, possible d'observer une biophotolyse de l'eau (54-56); mais, toujours pour des cellules « affamées » strictement privées d'azote.

Les systèmes modèles obtenus à partir de constituants cellulaires

L'utilisation de fragments d'unités photosynthétiques présente les avantages liés à l'existence de centres photoactifs déjà associés à des barrières membranaires et à des chaînes de transporteurs d'électrons, sans avoir les inconvénients dus à une trop grande complexité d'une organisation cellulaire complète.

L'irradiation de chloroplastes en présence d'hydrogénase et de ferredoxine (58) se traduit par la formation d'une petite quantité d'hydrogène; l'eau est dans ce cas la source des électrons. L'instabilité des chloroplastes, à température ambiante, limite sévèrement la durée de vie de ces systèmes.

L'isolement et la purification de certains « matériaux » biologiques devrait peut-être permettre une relative stabilisation. Ainsi le greffage sur support solide (59), ou l'incorporation dans des compartiments séparés (désignés par « cellules d'électrolyse enzymatiques » (60)) de l'hydrogénase ont-ils été présentés comme les premiers pas vers une plus grande stabilité de ces biomolécules fragiles.

IV. 2. La « photoélectrolyse » de l'eau

La photoélectrochimie, étude des transferts de charge interfaciaux liés à l'existence de jonctions semi-conducteur-électrolyte, a connu

jusqu'aux environs de 1970 d'importants développements sur le plan fondamental (61). Ce n'est qu'après les premiers travaux de Fujishima et Honda (62), qui décrivent la photo-oxydation de l'eau au contact d'électrodes semi-conductrices irradiées ($n\text{-TiO}_2$), que des études se sont infléchies vers l'application aux systèmes de conversion et de stockage de l'énergie solaire (63-66).

Rappelons que l'irradiation de la jonction d'un semi-conducteur avec un électrolyte transparent crée une paire d'électron-trou qui peuvent : (i) être séparés sous l'influence du champ électrique interfacial (figure 8), (ii) produire des réactions chimiques dans l'électrolyte. Ces processus interviennent dans deux grandes classes (*)

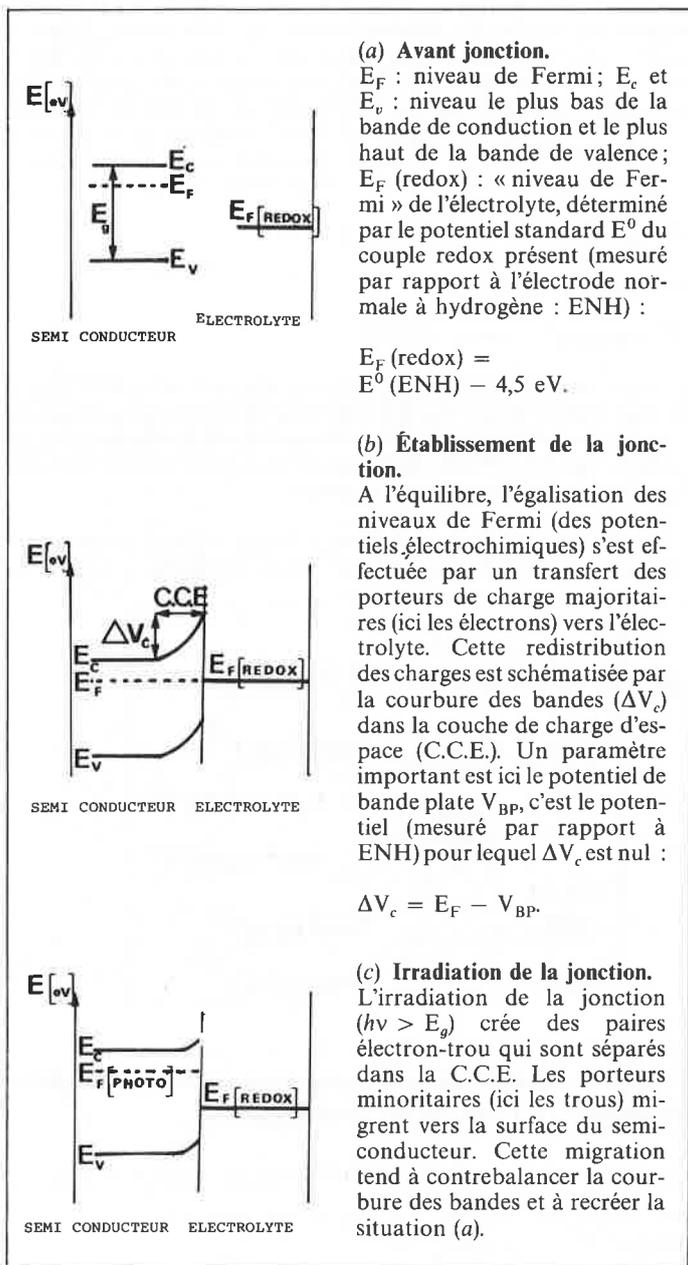


Figure 8. La jonction semi-conducteur - électrolyte (semi-conducteur du type n).

(*) Une troisième catégorie de cellules photoélectrochimiques est constituée par les cellules photogalvaniques (69-71). Dans ce cas, la lumière incidente est absorbée par des espèces chimiques en solution dans l'électrolyte. Les électrodes n'interviennent que pour des processus mettant en jeu des espèces électroactives formées lors de ces réactions. Pour le cas de la photodécomposition de l'eau, les réactions photochimiques qui constituent la clef des processus photogalvaniques sont exposées ci-dessous.

de dispositifs photoélectrochimiques :

- Les cellules photovoltaïques à jonction semi-conducteur-électrolyte ; elles convertissent l'énergie lumineuse en électricité (67) et sont équivalentes aux photopiles conventionnelles à jonctions solides pn (68).

- Les cellules de photoélectrolyse, l'énergie lumineuse peut être, dans ce cas, stockée sous forme d'énergie chimique, par une modification chimique de l'électrolyte.

Deux types de cellules de photoélectrolyse de l'eau ont été proposées : elles sont constituées soit de la succession (semi-conducteur n/électrolyte/semi-conducteur p) soit (semi-conducteur n/électrolyte/métal). Elles dérivent donc formellement (72) de jonctions solides pn ou de barrières de Schottky, par interposition de l'électrolyte (figure 9).

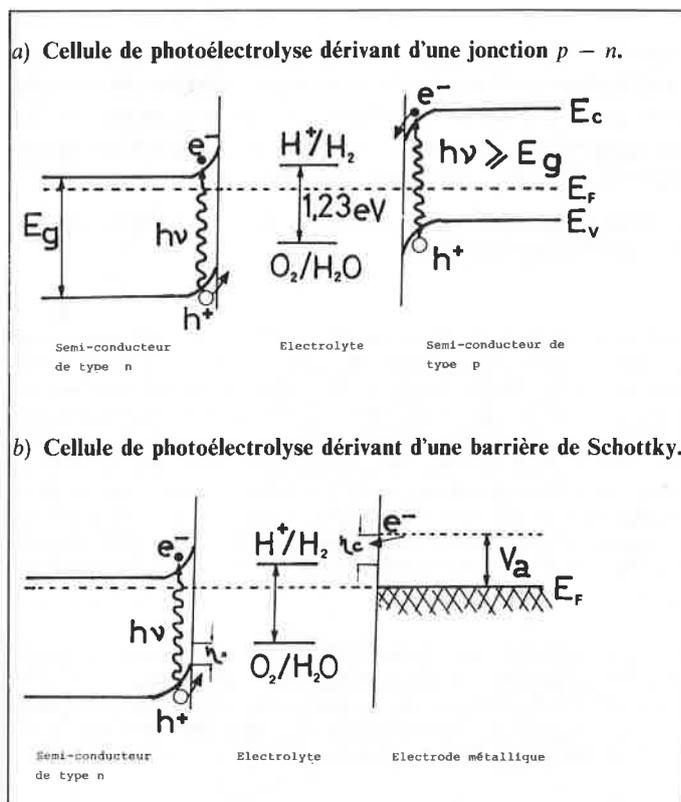


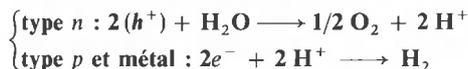
Figure 9. Deux types possibles de cellule de photoélectrolyse.

E_c , E_v et E_F sont respectivement les bandes de conduction, de valence et les niveaux de Fermi.

η_a et η_c : les « surtensions » de dégagements de H_2 et de O_2 .

V_a : la polarisation cathodique nécessaire à la formation de H_2 .

Réactions aux électrodes :



La réalisation des réactions redox exclusivement dans l'électrolyte dépendra :

- De la stabilité des électrodes. La stabilité thermodynamique (73) (figure 10) n'existe pour aucun des semi-conducteurs étudiés jusqu'à présent ; la résistance des électrodes à la photocorrosion n'est fixée en général que cinétiquement, grâce aux réactions ayant lieu dans l'électrolyte.

- De la valeur du potentiel de bande plate ; cette valeur peut imposer en cas de besoin l'utilisation d'un potentiel externe pour obtenir la formation d'hydrogène. Un potentiel d'appoint était nécessaire dans les premiers travaux (62) avec $n\text{-TiO}_2$ (ce cas est schématisé figure 9b).

Nous ne donnerons ici qu'un bref aperçu du nombre relativement important de résultats expérimentaux publiés, ceux-ci ayant été

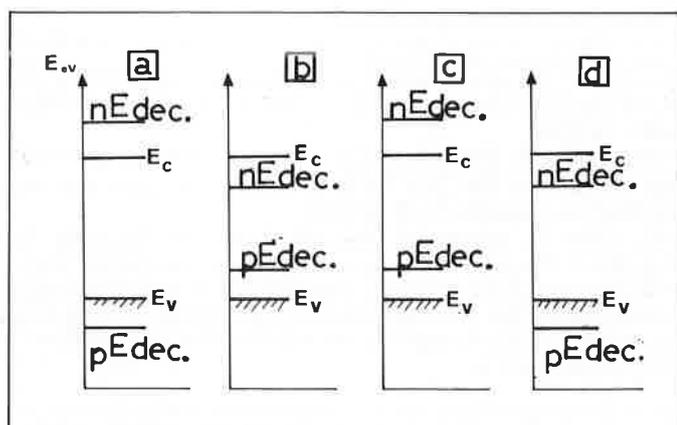


Figure 10. Stabilité thermodynamique des semi-conducteurs en fonction de la position relative des niveaux d'énergie des bandes de valence (E_v) et de conduction (E_c) par rapport aux potentiels de photodécomposition anodique ($nE_{dec.}$) et cathodique ($pE_{dec.}$).

(a) stable (b) instable (c) stable pour la dissolution cathodique (d) stable pour la dissolution anodique.

analysés en détail par ailleurs (64-66, 72). Parmi les photoélectrodes utilisées plusieurs sont stables, ce sont les oxydes à large bande interdite (TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3) qui nécessitent de plus, des potentiels externes de l'ordre de 0,3 à 1 V. D'autres matériaux (des tantalates et des titanates) donnent lieu à formation d'hydrogène sans polarisation externe, mais présentent aussi des largeurs de bande interdite importantes (2,8 à 3,3 eV), ce qui entraîne une perte importante de la fraction utile du spectre solaire (figure 5). Des semi-conducteurs à plus faible bande interdite (n -GaP; $E_g = 2,25$ eV) sont instables, ou nécessitent également des potentiels auxiliaires importants.

Il existe d'ailleurs une limite inférieure aux largeurs de bande interdites utilisables. En effet, compte tenu des pertes inévitables dues à la courbure des bandes, aux « surtensions » η_c et η_a et aux pertes ohmiques (figure 8b), le photopotential V_{pH} utilisable dans une cellule de photoélectrolyse de type Schottky est de :

$$V_{pH} = E_g - 1 \text{ eV} \quad (63)$$

Dans le cas de la réaction de décomposition de l'eau ($E^0 = 1,23$ V) on doit donc avoir $E_g > 2,23$ eV (ce qui correspond à $\lambda < 550$ nm). Cette limite peut être évitée si l'on se trouve dans le cas des cellules de type p/n (figure 8a), pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont photoactifs. L'additivité de deux photons (des deux photopotentiels d'électrodes) fournit alors un potentiel de travail plus élevé.

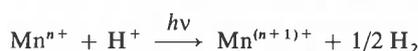
Peu d'exemples de ce type de cellules ont été, pour le moment, publiés (74-76). Elles ne présentent de l'intérêt que lorsque les deux photoélectrodes fonctionnent avec une efficacité comparable (63). Dans le cas contraire, la meilleure des deux serait mieux utilisée dans le premier type de cellules évoquées ci-dessus : les cellules photovoltaïques à jonction liquide.

IV. 3. Les préparations photochimiques, en solution, de l'hydrogène et de l'oxygène

Une alternative envisageable à l'utilisation des organismes photosynthétiques naturels, pour décomposer l'eau, est la recherche de systèmes chimiques modèles : la « photosynthèse non-biologique » (77).

Les études de photo-oxydation d'ions métalliques, en solution aqueuse, (Ce(III), Fe(II), Cu(I), Cr(II), V(II), Eu(II)) constituent les premiers modèles photochimiques de stockage de l'énergie lumineuse

(78, 79). La formation d'hydrogène (*) correspond dans ce cas à la réaction stoechiométrique suivante :



Les ions oxydés $M^{(n+1)+}$ résultants peuvent être dans certains cas (Ce(IV), Eu(III)) réduits photochimiquement ($\lambda = 254$ nm) par l'eau pour redonner les ions initiaux M^{n+} . Ces mécanismes cycliques, obtenus par irradiation à l'ultra-violet, ne sont pas sans rappeler le fonctionnement de la photosynthèse naturelle.

L'élaboration des processus chimiques de formation d'hydrogène et d'oxygène, à l'aide de la lumière visible, a été précédée de très nombreuses études des réactions redox des états excités (figure 3) dans le cas de colorants organiques (80) et, surtout ces dernières années, de complexes de coordination des métaux de transition (39, 81, 82). Ces propriétés redox à l'état excité ont été souvent illustrées par les complexes, qui s'apparentent au complexe de ruthénium tris(bipyridine 2,2') Ru^{2+} (**), très activement étudiés dans de nombreux laboratoires. La formation, en solution, d'entités réductrices

$$[E^0 Ru(bipy)_3^{3+/2+ *}] = -0,84 \text{ V}$$

ou oxydantes

$$[E^0 Ru(bipy)_3^{3+/2+}] = +1,27 \text{ V}$$

thermodynamiquement suffisantes pour réduire (ou oxyder) l'eau a été bien établie (figure 11). Ces dernières réactions, qui correspondraient à des transferts *monoélectroniques*, ne sont pas observables en l'absence de mécanismes chimiques (d'intermédiaires réactionnels) d'échange *polyélectroniques* avec l'eau.

Plusieurs systèmes récents, réunissant de tels *relais*, des sources (ou des accepteurs) auxiliaires d'électrons et s'ordonnant autour de

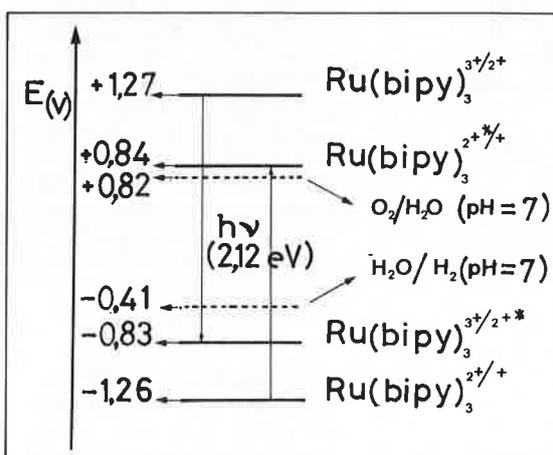


Figure 11. Modification des potentiels redox du complexe $Ru(bipy)_3^{2+}$ à l'état excité (voir figure 3).

(*) Pour les ions dont le potentiel normal est suffisamment négatif [$E^0(V^{III/II}) = -0,25$ V; $E^0(Cr^{III/II}) = -0,41$ V; $E^0(Eu^{III/II}) = -0,43$ V]

cette réaction peut également être réalisée catalytiquement (88), sans intervention du rayonnement. Ces réactions photochimiques ne constituent donc pas à proprement parler un stockage de l'énergie lumineuse, mais plutôt un exemple de photocatalyse.

(**) Le complexe $Ru(bipy)_3^{2+}$ (bipy = bipyridine 2,2') et les composés apparentés constituent des modèles d'études très intéressants. Ces complexes, chimiquement très stables, possèdent, dans le visible, des bandes d'absorption intenses, dites de transfert de charge/métal-ligand ($\lambda_{max} = 4,55$ nm, $\epsilon = 14 500$ pour $Ru(bipy)_3^{2+}$). Les états excités correspondants, dont la durée de vie est assez longue (850 nsec) entraînent un réarrangement électronique intramoléculaire « radial » : du métal vers les ligands. Il en résulte, à l'état excité, des modifications importantes des propriétés redox (figure 8).

colorants modèles ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$) ont été proposés pour permettre :

a) la préparation d'hydrogène à partir de l'eau

Un premier type de relais mettant en jeu des complexes organo-métalliques réductibles a été développé, pour la première fois, dans le cas de complexes du rhodium (III) : $\text{Rh}(\text{bipy})_3^{3+}$ (83) (figure 12 A) puis a été étendu à des complexes du cobalt (II) (84).

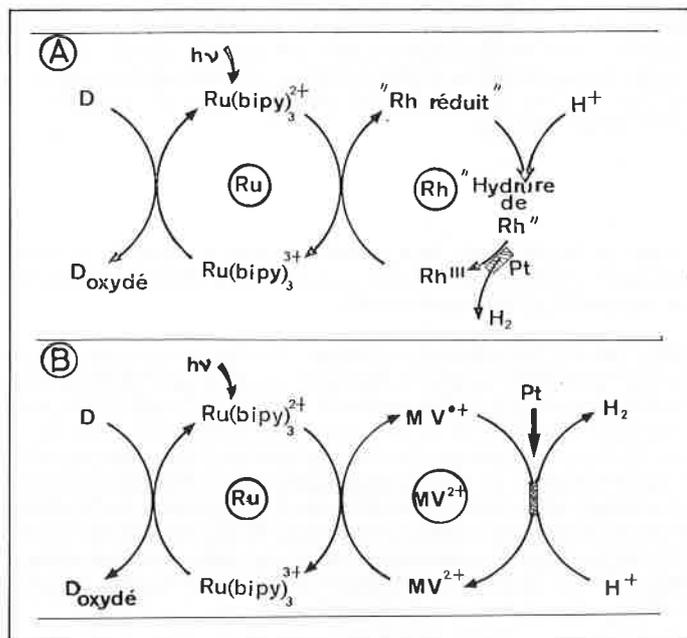


Figure 12. Schéma des photosystèmes de réduction de l'eau.

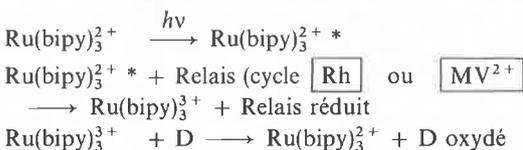
(A) Cycles utilisant des complexes de rhodium Rh comme relais. « Rh réduit » et « hydruure de Rh » (voir le texte) désignent les intermédiaires réduits du relais ; D est la triéthanolamine.

(B) Cycles utilisant le méthyl-viologène (MV^{2+} : dichlorure de NN' diméthyl bipyridinium-4,4' ; voir le texte) ; D est dans ce cas l'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique).

Parallèlement, une deuxième catégorie de relais, utilisant des molécules organiques réductibles : les sels de bipyridinium « viologènes » associés à des catalyseurs d'hydrogénation (85-87) ou à l'enzyme hydrogénase (88, 89), a été étudiée (figure 12 B).

Ces processus de formation d'hydrogène, par la lumière visible, sont composés de deux cycles catalytiques :

- les cycles photochimiques du ruthénium Ru (figures 12) qui comportent les trois réactions suivantes :



Ces cycles se traduisent donc par le transfert photochimique des électrons de la source D (des amines tertiaires comme la triéthanolamine (TEA), ou l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA)) aux relais ;

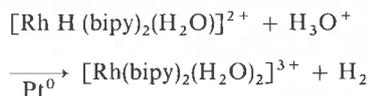
- les cycles thermiques des relais :

Rh (figure 12 A). Au cours des cycles, le complexe de rhodium (III) initial : $\text{Rh}(\text{bipy})_3^{3+}$ après réduction photochimique :



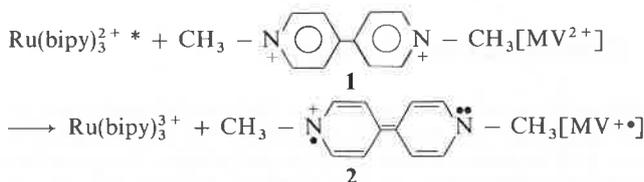
subit une série de transformations qui aboutissent à la formation intermédiaire de complexes réduits de rhodium (I) : $\text{Rh}(\text{bipy})_2^+$ et/ou d'hydruures de rhodium $[\text{Rh H}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Ces derniers se décomposeraient alors suivant une réaction (facilitée par du platine

métallique) qui est une réduction *diélectronique* de l'eau :



Le complexe de rhodium (III) $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ participe alors au fonctionnement des cycles en régénérant le complexe initial $\text{Rh}(\text{bipy})_3^{3+}$.

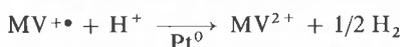
MV^{2+} La première étape de cycles est, dans ce cas, la formation des radicaux-cations (bleu-violet) 2 par réduction photochimique du relais utilisé : le méthyl-viologène 1 (MV^{2+}) :



Le potentiel redox standard du couple est suffisant :

$$|E^0(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{+\bullet}) = -0,44 \text{ V}|$$

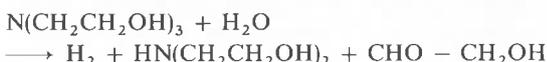
pour permettre la réduction de l'eau en hydrogène, grâce à un catalyseur approprié (Pt colloïdal) :



Dans tous les cas, la formation d'hydrogène résulte du transfert des électrons des donneurs (amines tertiaires) vers les protons de l'eau (*) :



Le potentiel redox standard de cette réaction endoénergétique traduisant le stockage de l'énergie lumineuse a été estimé (!) à : $\Delta G^0 = 1,23 \text{ eV}$ (83) dans le cas où D est la triéthanolamine. La réaction chimique qui représente alors la transformation chimique du système est :



b) la préparation d'oxygène à partir de l'eau

Les cycles du ruthénium (Ru , figures 12) peuvent être appliqués, de manière similaire, à la préparation de l'oxygène à partir de l'eau en utilisant cette fois le pouvoir oxydant puissant

$$[E^0\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+/2+} = 1,27 \text{ V}]$$

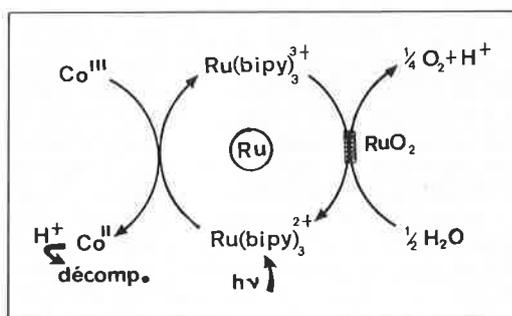
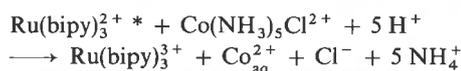


Figure 13. Schéma de préparation photochimique d'oxygène à partir de l'eau.

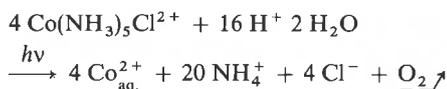
Co^{III} représente le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$.

(*) Les rendements catalytiques (turnover) obtenus pour la plupart des cycles catalytiques sont élevés : pour le ruthénium ils dépassent 7 500 (83).

du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ formé (90). En effet (figure 13) en utilisant, cette fois, un cycle de relais dont la réduction s'accompagne d'une décomposition irréversible (91), la forme oxydée du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ peut alors s'accumuler dans le milieu :



La formation d'oxygène qui est obtenue, catalysée par RuO_2 , accompagne la réaction globale :



V. Discussion et conclusion

La publication des travaux qui illustrent les solutions, proposées par des disciplines souvent éloignées, au problème de la décomposition de l'eau, se situe dans un intervalle de temps notable. Les premières observations scientifiques de la formation d'hydrogène par les biosystèmes remontent à 1942; les premières études de cycles thermochimiques, destinés à l'origine au stockage de l'énergie nucléaire, datent d'une quinzaine d'années. Ces différents travaux de recherche ne correspondent donc pas au même degré de développement.

L'appréciation de leurs potentialités, ou en d'autres termes, l'évaluation de la durée qui les séparerait d'une éventuelle application à grande échelle, dépendra en premier lieu de la comparaison avec les procédés directement concurrentiels que sont les méthodes *électrolytiques* de préparation d'hydrogène (92, 93). En effet, le développement de ces dernières, lié à l'optimisation des conditions (température et pression) et des cellules d'électrolyse de l'eau (matériaux d'électrodes et/ou des électrolytes), se déroule parallèlement. La sélection entre les approches biochimiques photoélectrochimiques, photochimiques ou thermochimiques directs de préparation d'hydrogène et la production préalable de courant électrique couplée à un électrolyseur (94), se fera en fonction des rendements thermodynamiques respectifs, mais aussi d'autres facteurs technologiques et/ou économiques prévisibles.

Ainsi, pour la *photoélectrolyse*, les largeurs minimal des bandes interdites ($E_g > 2,23 \text{ eV}$) (voir IV) imposent des rendements maximaux :

$$\eta_{\text{tot}} = \eta_{\text{th}} \times \eta_u = 0,12.$$

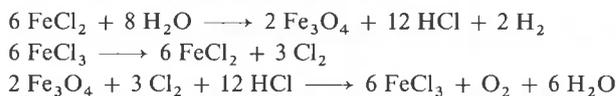
En pratique, des rendements de quelques pourcents (3 à 5 %) (comparables aux rendements optimaux de la photosynthèse) ont été jugés nécessaires pour obtenir de l'hydrogène « compétitif » (95). Actuellement, les valeurs maximales obtenues sont voisines de 0,2 à 0,5 % (72). Des tentatives ont été faites pour mieux adapter l'adsorption des semi-conducteurs à larges bandes au spectre solaire, par l'utilisation de colorants organiques (sensibilisateurs) (66); le problème majeur que l'on rencontre est alors la très grande instabilité des colorants dans ces conditions. Cependant, l'instabilité prononcée de la plupart des photoélectrodes actuelles, ainsi que les gains importants ($\times 10$) qu'il faut réaliser sur le plan des rendements de conversion, semblent indiquer que l'usage des cellules photoélectrochimiques est plus adaptée à la seule production de courant électrique, qu'à la réalisation d'un moyen de stockage de l'énergie lumineuse (63). La préparation de photopiles à jonctions liquides présente, pour cela, des avantages de mise en œuvre importants par rapport à la réalisation de jonctions solides. Des systèmes intéressants (par exemple des électrodes *n*-CdS associées au couple redox $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ (96)) ont été proposés dans ce sens.

Dans le cas de la *thermochimie*, pour laquelle les rendements thermodynamiques maximaux sont équivalents à ceux de la voie électrolytique, d'autres limitations doivent être considérées. Compte tenu des contraintes technologiques prévisibles de ces procédés (irréversibilités d'origine thermique, chimique et mécanique) il paraît alors peu probable que l'hydrogène d'origine thermochimique puisse concurrencer l'hydrogène électrolytique. La préparation thermo-

Un point commun important existe pour les mécanismes de tous ces processus : l'établissement de cycles thermiques de réduction (ou d'oxydation) de l'eau est possible grâce à une stabilisation *cinétique* d'intermédiaires fortement réducteurs (ou oxydants) formés à l'issue des étapes photochimiques. Cette stabilisation est due aux réactions (de décomposition) *irréversibles* que subissent les « réservoirs » d'électrons utilisés (amines tertiaires pour les réductions et complexes de cobalt dans le cas de l'oxydation de l'eau). Ces processus constituent donc des systèmes *fermés* dont le couplage paraît, pour le moment, difficile. Ils constituent néanmoins, les amorces du système complet dont le mécanisme, suivant en cela la trame du mécanisme de la photosynthèse naturelle, devra comporter la jonction en série des deux photosystèmes de réduction et d'oxydation de l'eau.

mique de l'hydrogène, pour laquelle aucune installation au stade pilote n'a d'ailleurs été réalisée à ce jour, a été perçue comme « un mythe plutôt qu'une réalité » (41).

Bien entendu, les instabilités d'origine chimique ne sont pas propres aux cycles thermochimiques, mais constituent un point faible de tout processus cyclique, réitéré un grand nombre de fois. Ces réactions chimiques doivent avoir lieu avec des rendements très élevés (> 99,9 %), rares dans le cas de réactions de laboratoire réputées « quantitatives » et exceptionnels pour les processus industriels multistades (97). Les sous-produits qui accompagnent des réactions répétitives, ayant lieu même avec des taux de recyclage élevés, ne sont pas négligeables. Une estimation de ce type de « pertes » a été faite (98) pour un cycle thermochimique de la famille fer/chlore qui se compose des trois réactions suivantes :



Si l'on réalisait ce cycle à l'échelle de 160 000 tonnes par an d'hydrogène, les pertes de produits chimiques, dues à un rendement moyen de seulement (!) 99,9 %, correspondraient à 70 000 tonnes (par année) de chlore et d'acide chlorhydrique. Cela n'irait évidemment pas sans poser quelques problèmes d'ordre écologique.

Les biosystèmes (*) utilisés présentent également une instabilité notable. La production d'hydrogène par des organismes « affamés » d'azote s'effectue aux dépens de l'activité nitrogénasique normale. L'insuffisance du taux de fixation d'azote entraîne alors la dégradation et la mort des cellules. Les progrès dans ce domaine, fort intéressant, nécessiteront une meilleure connaissance des mécanismes fondamentaux de la photosynthèse et de leurs interactions avec les processus de fixation de l'azote.

Les systèmes photochimiques de production d'hydrogène et d'oxygène, actuellement publiés, constituent d'intéressants modèles d'études. Cette voie de recherche paraît être prometteuse sous un double aspect : outre l'intérêt pratique lié à la mise au point de systèmes potentiels de stockage de l'énergie lumineuse, ces modèles de photosynthèse présentent l'intérêt fondamental de la connaissance de réactions nouvelles et d'intermédiaires (catalyseurs) qui pourraient avoir d'autres retombées probables, dans des domaines chimiques voisins.

Conclusion

La préparation de l'hydrogène à partir de l'eau, comme seule source de matière première, et de la lumière solaire, comme seule source d'énergie, ne paraît pas encore être accessible dans un proche avenir. Les voies d'accès, plus directes que les procédés électrolytiques, qui ont été esquissées dans ce but nécessitent encore un important effort

(*) Une conversion en énergie électrique a également été présentée avec ce qui paraît être une curiosité de laboratoire : des photopiles à base de constituants végétaux (99).

de recherche fondamentale. Les recherches actuelles, dans ce domaine où l'objectif à atteindre constitue une motivation puissante, se développent effectivement de manière très active, tout en bénéficiant d'un caractère pluridisciplinaire marqué.

Bibliographie

- (1) P. J. Antony, *La Recherche*, 1979, **101**, 692.
- (2) « Projet Alter », Le Groupe de Bellevue, Éditions Syros, 1978.
- (3) « Énergie Solaire, Conversion et applications », G. Chassagne, C. Dupuy et M. Levy, Eds., Éditions du C.N.R.S., 1978.
- (4) « Biological Solar Energy Conversion », A. Mitsui, S. Miyachi, A. San Pietro and S. Tamura, Eds., Acad. Press, 1977.
- (5) « Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage », J. B. Goodenough and M. S. Whittingham, Eds., *Adv. Chem. Ser.*, 1977, 163, A.C.S. Washington D.C.
- (6) « Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage », J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will, Ed., *Proc. Vol. 77-6, The Electrochem. Soc.*, 1977.
- (7) « Solar Power and Fuels », J. R. Bolton, Ed., Acad. Press., 1977.
- (8) G. Stein, *Isr. J. Chem.*, 1975, **14**, 213.
- (9) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta et M. Gleria, *Science*, 1975, **189**, 852.
- (10) G. Porter et M. D. Archer, *Interdispl. Sci. Rev.*, 1976, **1**, 119.
- (11) J. R. Bolton, *Science*, 1978, **202**, 705.
- (12) M. Calvin, *Accounts*, 1978, **11**, 369.
- (13) J. Bezaudun, Réf. 3, p. 643.
- (14) G. Ervin, *J. Solid State Chem.*, 1977, **22**, 51.
- (15) M. Calvin, *Science*, 1974, **184**, 375.
- (16) D. O. Hall, réf. 3, p. 603; *Solar Energy*, 1979, **22**, 307.
- (17) W. H. F. Sasse, réf. 7, p. 227.
- (18) J. K. Dawson, *Nature*, 1974, **249**, 724.
- (19) P. Hagenmuller, réf. 5, p. 1.
- (20) « Rôle et place de l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution », *L'actualité chimique*, 1978, **5** (mai), 25.
- (21) Un article sur cet aspect est paru dans ce journal : P. Clechet, C. Martelet, J. R. Martin et R. Olier, *L'actualité chimique*, 1978, **9** (novembre), 17.
- (22) « Nouveau traité de Chimie Minérale », P. Pascal, Ed. Masson, 1956, Tome 1, p. 31.
- (23) E. A. Fletcher et R. L. Moen, *Science*, 1977, **197**, 1050.
- (24) M. C. Chen et H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 857.
- (25) U. Sokolov et G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3329.
- (26) B. M. Abraham et F. Schreiner, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1974, **13**, 305.
- (27) R. E. Chao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1974, **13**, 94.
- (28) B. Esteve, A. Lecoanet et J. P. Roncato, *Entropie*, 1975, **61**, 70.
- (29) R. T. Ross, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1.
- (30) R. T. Ross et M. Calvin, *Biophys. J.*, 1967, **7**, 595.
- (31) R. T. Ross, R. J. Anderson et T. L. Hsiao, *Photochem. Photobiol.*, 1976, **24**, 267.
- (32) R. T. Ross et T. L. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 4783.
- (33) R. S. Knox, *Biophys. J.* 1969, **9**, 1351, et les références qui y sont citées.
- (34) R. S. Knox dans « Primary Processes of Photosynthesis », J. Barber Ed., Elsevier, 1977.
- (35) M. Almgren, *Photochem. Photobiol.*, 1978, **27**, 603.
- (36) W. W. Parson, *Photochem. Photobiol.*, 1978, **28**, 389.
- (37) J. E. Parrott, *Solar Energy*, 1978, **21**, 227.
- (38) W. H. Press, *Nature*, 1976, **264**, 734.
- (39) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi et M. Maestri, *Top. Curr. Chem.*, 1978, **75**, 1.
- (40) M. D. Archer, *Solar Energy*, 1978, **20**, 167.
- (41) G. Donat, B. Esteve et J. P. Roncato, *Revue Franç. de l'Énergie*, 1977 (avril), 252.
- (42) « Hydrogen Energy », T. Nejat Veziroglu, Ed., Plenum Press, 1974; voir : J. B. Pangborn et J. C. Sharer, Vol. A, p. 499; J. L. Russel Jr et J. T. Porter, Vol. A, p. 517.
- (43) K. F. Knoche, H. Cremer, G. Steinborn et W. Schneider, *Inter. J. Hydrog. Energy*, 1977, **2**, 269.
- (44) J. E. Funk, R. M. Reinstrom, travaux cités dans (27).
- (45) P. Hagenmuller, *La Recherche*, 1977, **8**, 756.
- (46) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven et H. K. Beyer, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1977, p. 128.

Remerciements

L'auteur remercie le Professeur H. Kagan, de ses suggestions et conseils pour la réaction de cet article.

- (47) S. Leutwyler et E. Schumacher, *Chimia*, 1977, **31**, 475.
- (48) P. H. Kasal et R. J. Bishop Jr., *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1527.
- (49) S. M. Kuznicki et E. M. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6790.
- (50) T. Ohta, S. Asakura, M. Yamaguchi, N. Kamiya, N. Gotoh et T. Otagawa, *Inter. J. Hydrog. Energy*, 1976, **1**, 113.
- (51) H. Gaffron et J. Rubin, *J. Gen. Physiol.*, 1942, **26**, 219.
- (52) H. Gest et M. D. Kamen, *J. Bacteriol.*, 1949, **58**, 239.
- (53) G. D. Smith, *Search*, 1978, **9**, 209.
- (54) J. R. Beneman et N. M. Weare, *Science*, 1974, **184**, 174.
- (55) J. C. Weisman et J. R. Beneman, *Appl. Envir. Microbiol.*, 1977, **33**, 123.
- (56) J. W. Newton, *Science*, 1976, **191**, 559.
- (57) K. K. Rao, L. Rosa et D. O. Hall, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1976, **68**, 21.
- (58) J. R. Beneman, J. A. Berenson, N. O. Kaplan et M. D. Kamen, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1973, **70**, 2317.
- (59) T. Yagi, réf. 4, p. 61.
- (60) T. Yagi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1976, **73**, 2947.
- (61) H. Gerisher, dans « Physical Chemistry, An Advanced Treatise », H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, Eds, 1970, 9A, 463, Acad. Press, N. Y.
- (62) A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- (63) J. Manassen, D. Camen, G. Hodes et A. Sofer, *Nature*, 1976, **263**, 97.
- (64) K. Rajeshwar, P. Singh et J. Dubow, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 1117.
- (65) A. J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1978, **29**, 189.
- (66) H. P. Maruska et A. K. Ghosh, *Solar Energy*, 1978, **20**, 443.
- (67) H. Gerisher, *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochim.*, 1975, **58**, 263.
- (68) Y. Marfaing, *L'actualité chimique*, 1978, **1** (janvier), 7 et les références qui y sont citées.
- (69) R. Gomer, *Electrochim. Acta*, 1975, **20**, 13.
- (70) M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, 1975, **5**, 17.
- (71) W. J. Albery et M. D. Archer, *Nature*, 1977, **270**, 399.
- (72) A. J. Nozik, *J. Cryst. Growth*, 1977, **39**, 200 et les références qui y sont citées.
- (73) H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **82**, 133.
- (74) H. Yoneyama, H. Sakamoto et H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 1975, **20**, 341.
- (75) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, 150.
- (76) K. Ohashi, J. Mc Cann et O. M. J'Bockris, *Nature*, 1977, **266**, 610.
- (77) L. J. Heidt, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1951, **79**, 228.
- (78) R. J. Marcus, *Sciences*, 1956, **123**, 399.
- (79) D. D. Davis, G. K. King, K. L. Stevenson, E. R. Birnbaum et T. H. Hageman, *J. Solid State Chem.*, 1977, **22**, 63.
- (80) Voir par exemple : G. Oster, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 899; G. K. Oster et G. Oster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5543; F. Millich et G. Oster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1357; J. Faure et J. Jousot Dubien, *J. Chim. Phys.*, 1966, 621; D. J. Fife et W. M. Moore, *Photochem. Photobiol.*, 1979, **29**, 43.
- (81) T. J. Meyer, *Accounts Chem. Res.*, 1978, **11**, 94.
- (82) « Inorganic and Organometallic Photochemistry », M. S. Wrighton, Ed., *Adv. Chem. Ser.*, 1978, **168**.
- (83) J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chimie*, 1977, **1**, 449; M. Kirch, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1979, **62**, 1345.
- (84) G. M. Brown, B. S. Brunschwig, C. Creutz, J. F. Endicott et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1298.
- (85) B. V. Koriakin, T. S. Dzhabiev et A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1977, **233**, 620.
- (86) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi et M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2720.
- (87) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller et H. Kagan, *Nouv. J. Chimie*, 1978, **2**, 547.

- (88) A. I. Krasna, réf. 4, p. 53; A. I. Krasna, *Photochem. Photobiol.*, 1979, **29**, 267.
(89) I. Okura et N. Kim-Thuan, *J. Molec. Catal.*, 1979, **5**, 311 et 1979, **6**, 227.
(90) J. M. Lehn, J. P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chimie*, 1979, **3**, 423.
(91) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin et F. Bolleta, *Coord. Chem. Rev.*, 1975, **15**, 321 et références citées.
(92) Voir par exemple : A. B. Laconti, A. R. Fragala et J. R. Boyack, réf. 6, p. 354; A. J. Appleby et G. Crepy, réf. 6, p. 382.
(93) P. W. T. Lu et S. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.*, 1979, **9**, 269.
(94) E. N. Costogues et R. K. Yasui, *Solar Energy*, 1977, **19**, 205.
(95) J. O'M. Bockries, réf. 6, p. 338.
(96) A. B. Ellis, J. W. Kaiser, J. M. Bolts et M. S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2839 et références citées.
(97) O. Samuel, A. Moradpour et H. Kagan, *Solar Energy*, sous presse.
(98) F. Joly, réf. 42, p. 279.
(99) C. W. Tang et A. C. Albrecht, *Nature*, 1975, **254**, 507.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 50 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.