

Photochimie solaire et photolyse de l'eau *

par Jean-Marie Lehn

(Collège de France, Paris et Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France)

Introduction

L'abondance, la gratuité et le caractère inépuisable de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire la rendent particulièrement attrayante en tant qu'alternative ou complément aux sources d'énergie fossile comme le pétrole ou le charbon ou à l'énergie libérée par la fission nucléaire. Cependant, une stricte analyse économique de l'équilibre énergétique requiert la prise en compte de facteurs tels que l'occupation du sol, le travail, l'énergie et les matières premières utilisées pour la construction de collecteurs et d'« usines » solaires, la durée de vie des matériaux mis en œuvre etc. Il est donc nécessaire de découvrir des procédés d'une efficacité suffisante pour fournir un gain net d'énergie.

Un inconvénient majeur de l'irradiation solaire est son caractère instantané et fluctuant (jour/nuit ou hiver/été). Il s'agit donc d'y remédier par conversion et stockage en une autre source d'énergie.

L'énergie contenue dans le rayonnement solaire se répartit suivant les longueurs d'ondes du spectre de la manière représentée sur la figure 1. Elle peut être utilisée soit sous forme de chaleur, soit sous

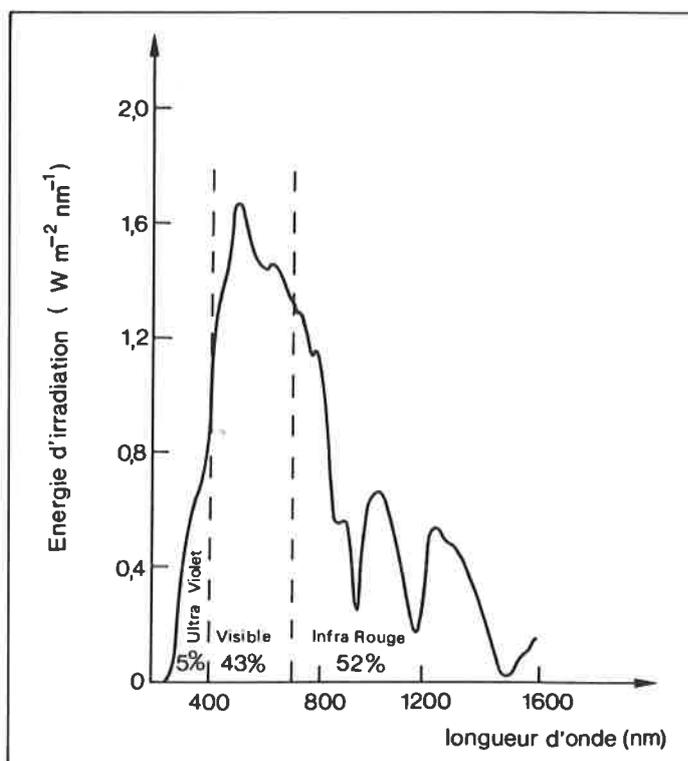


Figure 1. Répartition de l'énergie contenue dans le spectre solaire en fonction de la longueur d'onde du rayonnement.

* Cette mise au point résulte de l'adaptation du texte d'une conférence publiée initialement dans la référence 1.

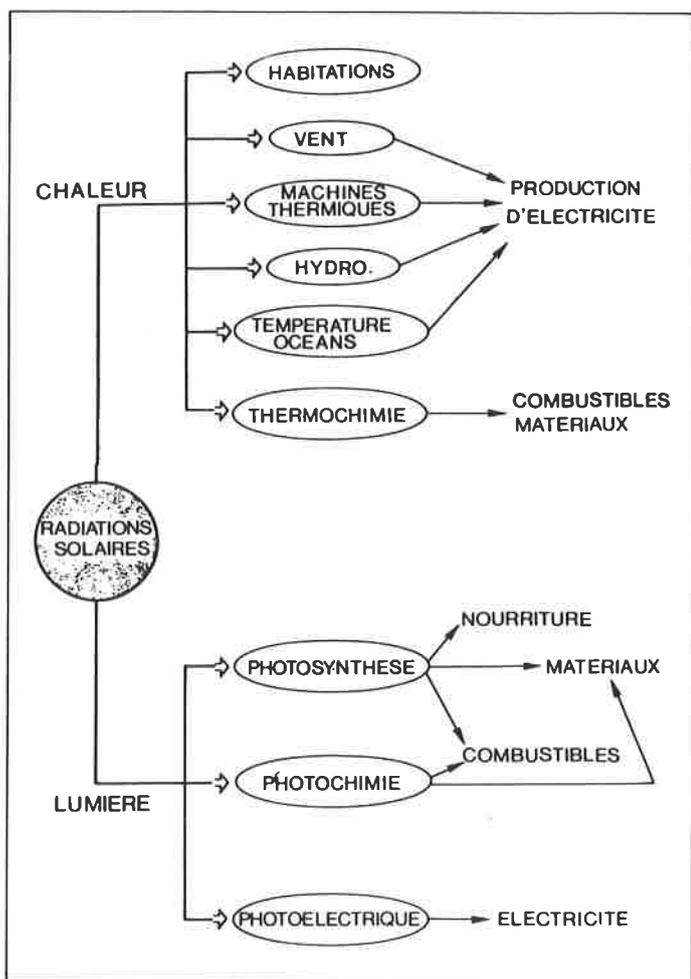


Figure 2. Les diverses utilisations de l'énergie du rayonnement solaire font appel, soit à la chaleur, soit à la lumière du soleil.

forme de lumière (figure 2). Les principales applications actuelles font usage du soleil comme source de chaleur. La conversion en d'autres formes d'énergie peut se faire par production de **biomasse** (photosynthèse), d'**électricité** (photophysique) ou d'un **combustible chimique** (photochimie).

La **thermochimie solaire** s'attache à développer des cycles de réactions thermiques pouvant servir au transfert et au stockage de l'énergie thermique du soleil. Elle peut conduire à la production de combustibles (comme d'hydrogène ou le méthanol) par thermolyse de l'eau ou de la biomasse et à la fabrication de matériaux spéciaux « haute température » élaborés dans les fours solaires (figure 3). Les **cellules photovoltaïques** et **photogalvaniques** fournissent de l'électricité par irradiation d'éléments semi-conducteurs solides ou de solutions de composés chimiques respectivement. La production directe d'un combustible peut mettre en œuvre soit des processus **biologiques** (photosynthèse, « biocombustible »), soit des systèmes **photoélectrochimiques** ou purement chimiques (**photochimie**).

Ainsi, la **bioconversion** par la photosynthèse fournit la matière végétale (biomasse) pouvant servir de nourriture, de matériaux de départ pour des transformations chimiques, de combustible. La dégradation microbienne de la biomasse et la fermentation fournissent des composés chimiques variés. Certaines bactéries produisent directement des hydrocarbures; d'autres fabriquent de l'hydrogène, en absence d'oxygène. Des recherches portent actuellement sur la possibilité de produire de l'hydrogène par biophotolyse de l'eau, en associant l'appareil photosynthétique des plantes aux systèmes bactériens (figure 4), ou encore sur la combinaison d'un processus biologique avec des réactions purement chimiques.

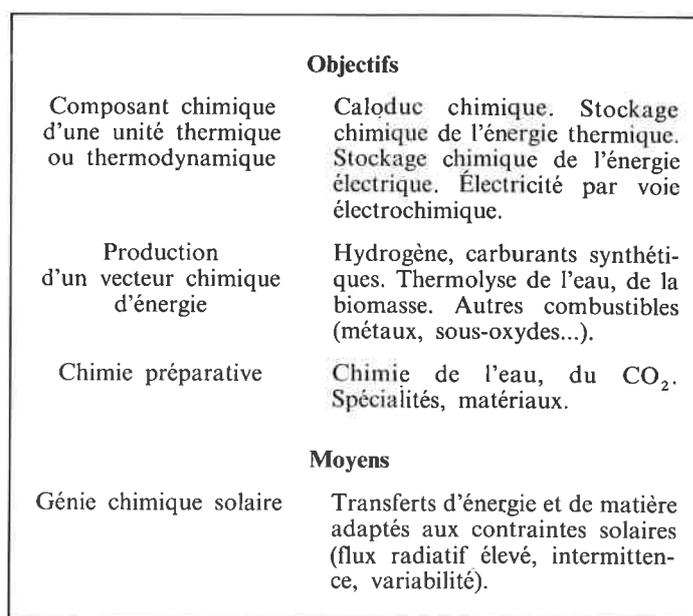


Figure 3. Quelques illustrations du domaine de la thermochimie solaire.

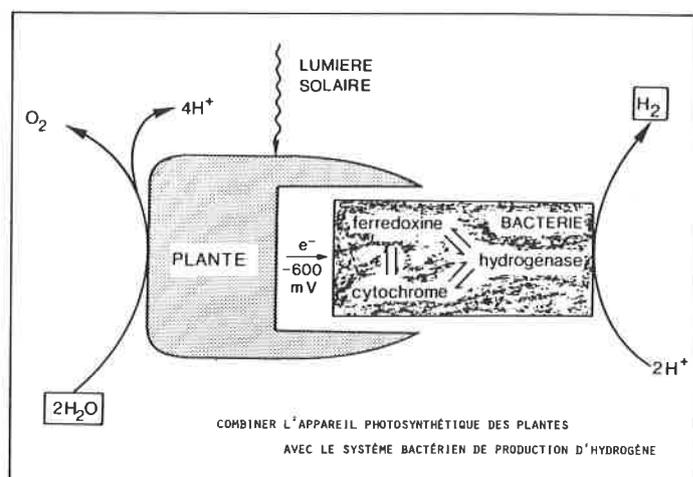


Figure 4. Représentation schématique de systèmes de conversion de l'énergie solaire par biophotolyse de l'eau.

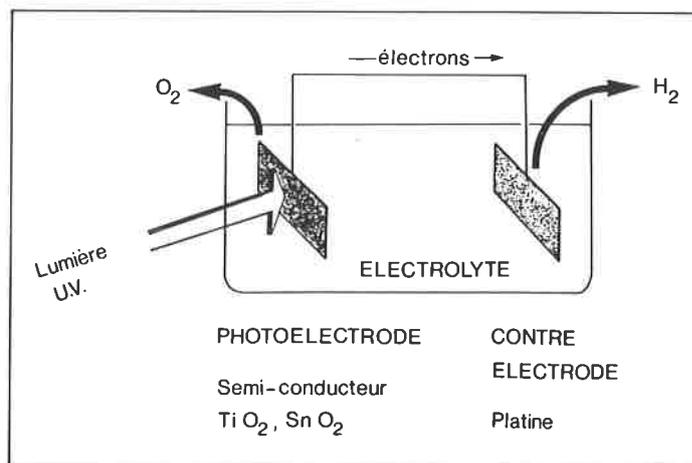


Figure 5. Schéma d'un montage de photoélectrolyse de l'eau. La décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène aux électrodes est assistée par l'irradiation d'une photoélectrode formée d'un matériau semi-conducteur.

La **photoélectrochimie** met en œuvre des électrodes constituées de matériaux semi-conducteurs photosensibles (photoanodes ou photocathodes) pour assister, par la lumière, des réactions électrochimiques conduisant à la production de composés chimiques réduits. Ainsi la photoélectrolyse de l'eau par irradiation d'électrodes en oxyde de titane permet la production photoassistée d'hydrogène (figure 5). Ce domaine est l'un des plus intéressants puisqu'il permet la mise en œuvre de nombreuses réactions électrochimiques et la production d'une substance réduite et d'une substance oxydée dans deux compartiments différents du montage, facilitant ainsi leur séparation. Le problème principal est la recherche de matériaux photosensibles dans un large domaine du spectre visible et résistant néanmoins aux conditions réactionnelles. L'utilisation de photoanodes, la synthèse d'une nouvelle génération de semi-conducteurs et le dopage de ces matériaux par divers additifs, en masse ou en surface, ont récemment fait de grands progrès, notamment en rendements de conversion et en fiabilité, et représentent des domaines de recherches très prometteurs.

Finalement, et ce sera le thème majeur de cet article, la conversion et le stockage de l'énergie solaire par des **processus purement chimiques** constitue une autre approche, d'un grand intérêt à la fois fondamental et appliqué. C'est ce que fait en réalité le monde végétal, puisqu'il transforme l'eau et le gaz carbonique en produits

chimiques « énergétiques », l'énergie utilisée étant fournie par le rayonnement solaire. Mais, la photosynthèse ne convertit qu'une faible fraction de l'énergie lumineuse qu'il capte en énergie chimique (~ 2 %). Il pourrait donc être intéressant de développer, en laboratoire, des processus analogues à ceux de la photosynthèse, afin de mieux la comprendre, et aussi avec l'espoir d'atteindre un meilleur rendement énergétique que les plantes.

La chimie et ses procédés interviennent de façon déterminante dans le développement de ces trois domaines à la fois : production d'électricité, de biocombustibles et de combustibles photochimiques.

En effet, la chimie du solide, des matériaux, des polymères, l'électrochimie etc. participent à la mise au point de convertisseurs photovoltaïques et photogalvaniques, de batteries qui servent à stocker le courant électrique qu'ils produisent, ainsi que de cellules photoélectrochimiques qui fournissent des combustibles par irradiation d'électrodes solides photosensibles.

Par ailleurs, la recherche de nouvelles réactions chimiques, de nouveaux procédés catalytiques, joue un rôle majeur dans l'exploitation de la biomasse et dans sa transformation en « biocombustibles » (méthane, méthanol, éthanol etc.) et en matière premières pour l'industrie chimique.

La photochimie solaire

Dans les domaines précédents, la chimie entre en jeu, principalement, lors des transformations qui suivent l'étape initiale faisant intervenir la lumière. Le domaine de la **photochimie solaire** couvre à la fois l'étape initiale d'absorption de lumière et les réactions qui en résultent. Les procédés photochimiques ont la propriété de réaliser en une seule étape, à la fois, la conversion et le stockage de l'énergie solaire par la production directe d'un combustible, sans étape intermédiaire. La conversion lumière → électricité, bien qu'étant actuellement la plus efficace, requiert cependant un moyen de stockage. Il n'est donc pas étonnant que la recherche de nouvelles transformations photochimiques ait suscité l'intérêt de nombreux laboratoires. A l'aide de réactions chimiques appropriées, effectuées sous l'action du rayonnement solaire, on peut espérer produire des combustibles tels que l'hydrogène, le méthanol, l'hydrazine, à partir de l'eau, du gaz carbonique et de l'azote.

Nous nous intéressons ici, principalement, à certains aspects de cette photochimie solaire.

L'étape clé dans la conversion et le stockage de l'énergie solaire, commune à tous les procédés photochimiques, réside dans

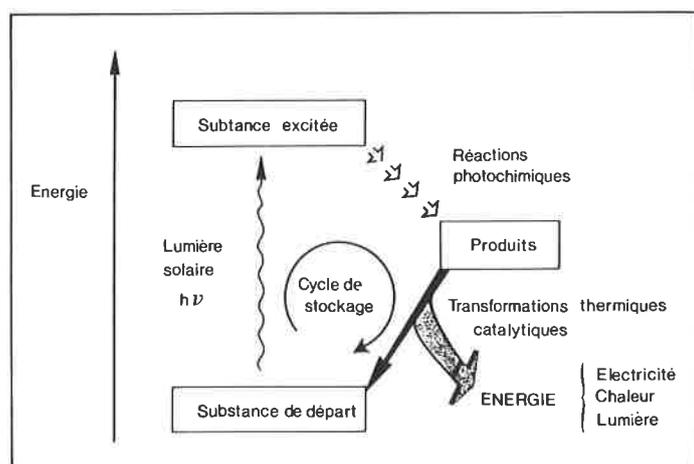


Figure 6. Schéma de principe du cycle de conversion et de stockage chimiques de l'énergie solaire.

l'utilisation de l'énergie lumineuse pour forcer une réaction chimique à aller en sens inverse de sa tendance spontanée et donc à accumuler de l'énergie. Ceci est réalisable grâce au fait que l'absorption de la lumière par une molécule la fait passer dans un état de haute énergie, appelé « état excité », à partir duquel elle peut évoluer vers des produits d'énergie plus élevée que les réactifs de départ (figure 6).

Il s'agit de découvrir et de sélectionner des transformations photochimiques qui soient catalytiques (recyclables de très nombreuses fois) et qui aient un haut rendement de stockage. La figure 7 rassemble quelques réactions de production de combustible (photolyse de l'eau, réduction du gaz carbonique, réduction de l'azote) qui permettent de stocker des quantités appréciables d'énergie; ce sont donc effectivement **des réactions photosynthétiques**.

	Énergie
$\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$	56,7 kcal/mole (28 000 kcal/kg)
$\text{CO}_2 (g) \rightarrow \text{CO} (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$	61,5
$\text{CO}_2 (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (l) + \frac{3}{2} \text{O}_2 (g)$	168
$\text{CO}_2 (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{CH}_4 (g) + 2 \text{O}_2 (g)$	196
$\text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (g) + \frac{3}{2} \text{O}_2 (g)$	162
$\text{CO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s) + \text{O}_2 (g)$ (glucose)	115

Figure 7. Sélection de quelques réactions dont la réalisation par des systèmes photochimiques permet de stocker les quantités d'énergie indiquées à droite. Bien que la réaction de photolyse de l'eau stocke moins d'énergie que les autres, l'hydrogène produit permet cependant, du fait de sa légèreté, un stockage très important par kilogramme de combustible.

Un processus de stockage photochimique de la lumière solaire doit posséder les propriétés suivantes :

1. absorber la plus grande partie du rayonnement solaire;
2. avoir un rendement de conversion et de stockage élevé;
3. être catalytique;
4. éviter les réactions parasites (réactions retour);
5. fournir des combustibles faciles à utiliser;
6. mettre en œuvre des composants bon marché.

Deux types de systèmes ont été envisagés :

1. des systèmes cycliques stockant l'énergie dans des molécules de haute énergie ou très réactives (figure 8);

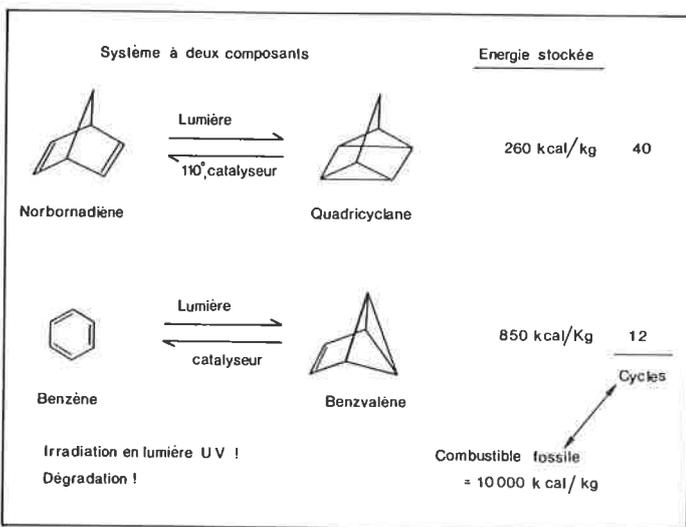
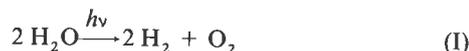


Figure 8. Illustration du procédé de stockage de l'énergie lumineuse par formation photochimique de molécule de haute énergie, dites « tendues » (à droite), qui redonnent les produits de départ (à gauche) en libérant de la chaleur. La dernière colonne à droite indique le nombre de cycles réactionnels requis pour produire l'énergie correspondant à un kilogramme de combustible fossile.

2. des systèmes dits « photorédox » (figure 9) où l'énergie est stockée initialement sous forme d'une séparation de charges

La photolyse de l'eau

La recherche de systèmes photochimiques permettant d'effectuer la dissociation de l'eau en ses éléments (équation I) est intéressante



à plusieurs points de vue :

1. chimique : la mise au point de systèmes abiotiques permettant de réaliser une « photosynthèse artificielle » représente un défi, et fournit une occasion de faire progresser les connaissances fondamentales dans un domaine nécessitant la coopération de recherches très variées (de la synthèse organique à la physique de l'état solide);

2. biologique : on peut s'attendre à ce que ces études aident à éclaircir le mécanisme de la décomposition de l'eau lors de la photosynthèse naturelle, notamment par la mise au point de systèmes biomimétiques;

3. économique : cette réaction est une source potentielle de combustible, qui peut jouer un rôle important dans la satisfaction des besoins énergétiques du monde, besoins dont les effets sur les relations entre nations et entre aires géopolitiques (Est-Ouest, Nord-Sud) ne cessent de s'accroître.

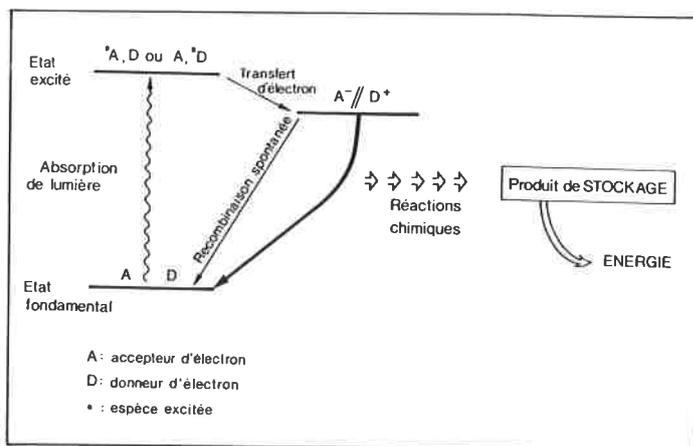


Figure 9. Illustration schématique du stockage de l'énergie lumineuse par un processus de type photorédox. L'absorption de lumière par une molécule d'accepteur A ou de donneur D conduit à l'état excité *A, D ou A*, D. La séparation de charge résultant d'un transfert d'électron du donneur à l'accepteur conduit à un état A⁻D⁺, dont l'énergie peut être utilisée pour induire des réactions chimiques. Il s'agit de découvrir des systèmes suffisamment efficaces pour que la formation d'un produit de stockage l'emporte sur la recombinaison par transfert d'électron en sens inverse, qui ramène simplement le système à son point de départ, sans effet chimique.

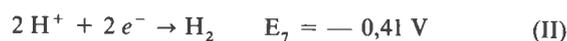
électriques puis transformée en produits par des réactions comme celles représentées sur la figure 7.

Les procédés de type « photorédox » sont les plus importants et les plus prometteurs. En particulier, les chimistes sont fascinés depuis longtemps par les réactions de décomposition photochimique de la molécule d'eau en ses éléments, hydrogène et oxygène. En effet, la recombinaison de ces deux composés est une réaction hautement énergétique, comparable à la combustion d'hydrocarbures. De plus, la combustion de l'hydrogène n'est pas polluante puisque son produit est l'eau, contrairement à celle des hydrocarbures qui fournit du dioxyde de carbone. Pour ces diverses raisons, il a été envisagé que l'hydrogène pourrait être le carburant de l'avenir; encore faut-il arriver à réaliser la photodécomposition de l'eau de manière efficace.

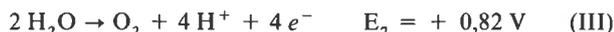
On peut noter que les systèmes photosynthétiques artificiels ne sont pas soumis à des contraintes aussi fortes que celles qui sont imposées à la photosynthèse naturelle par l'exigence d'être compatible avec les processus de la vie. Ainsi, les systèmes abiotiques peuvent opérer à des températures élevées, interdites aux organismes photosynthétiques, ou utiliser des matériaux photosensibles ayant une stabilité chimique bien supérieure à celle du pigment naturel, la chlorophylle.

Je ne discuterai pas, ici, les nombreux et intéressants travaux effectués dans ce vaste domaine par de multiples laboratoires. Les références (2-21) renvoient à une sélection d'articles de revue qui décrivent les divers travaux réalisés et fournissent les références aux publications originales. Je présenterai principalement nos propres recherches sur la conversion photochimique de l'énergie solaire par photodécomposition de l'eau (voir aussi chapitre 6, référence 20).

Le problème est de réussir à effectuer les deux demi-réactions de réduction et d'oxydation de l'eau qui forment la réaction globale I, et conduisent respectivement à l'hydrogène et à l'oxygène. Du point de vue thermodynamique, la réduction se fait le plus facilement par le processus diélectronique (II) :



et l'oxydation par la réaction tétraélectronique (III) :



où E_7 représente les potentiels d'oxydo-réduction requis au pH neutre. Ce n'est que si l'on trouve un moyen de mettre en œuvre ces réactions II et III, qu'il sera possible d'effectuer la photolyse de l'eau dans les domaines visible et infra-rouge du spectre solaire, et non uniquement dans l'ultra-violet, comme l'indique la figure 10.

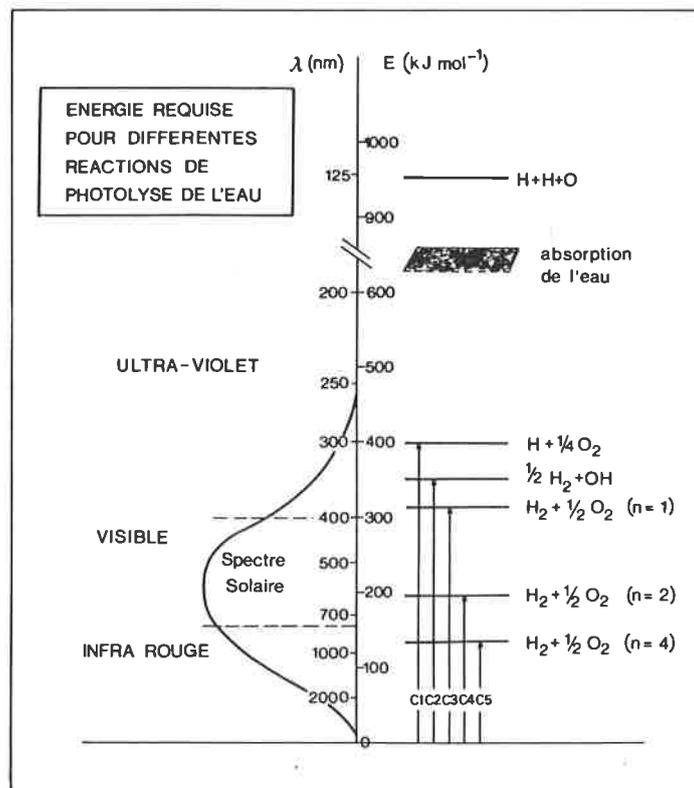


Figure 10. Représentation schématique du spectre solaire et de l'énergie lumineuse requise pour effectuer les différentes réactions de photolyse de l'eau. Afin de pouvoir utiliser du rayonnement visible et infra-rouge, il s'agit d'effectuer la photolyse de l'eau par les réactions notées C4 et C5 (adaptée de la référence (2)).

Notre intérêt pour la photodissociation de l'eau, et pour d'autres réactions comme la réduction du gaz carbonique, s'est développé à partir de deux domaines de recherche poursuivis antérieurement au laboratoire :

- d'une part, la synthèse de molécules macropolycycliques formant des complexes d'inclusion avec deux cations métalliques, les **cryptates dinucléaires**, qui pourraient se révéler être des catalyseurs efficaces facilitant les réactions polyélectroniques telles que II et III;
- d'autre part, la mise au point de **systèmes de transport** de cations, d'anions et d'électrons à travers des membranes artificielles et le couplage du transport d'électron à l'irradiation lumineuse. De tels systèmes membranaires pourraient être utiles pour séparer les composantes réductrice et oxydante d'un système complet de photolyse de l'eau, minimisant ainsi le risque de court-circuits entre espèces oxydées et réduites et facilitant la récupération des gaz H_2 et O_2 (figure 11).

Les problèmes à résoudre pour réaliser les réactions II et III sont de nature :

1. thermodynamique : il faut que tous les composants du système aient des potentiels rédox compatibles entre eux et avec les réactions II et III;

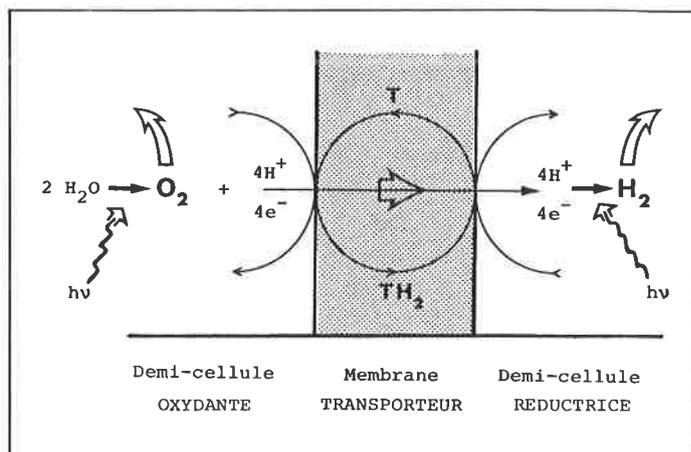


Figure 11. Représentation schématique d'une cellule de décomposition photochimique de l'eau, comprenant une demi-cellule oxydante, une demi-cellule réductrice et une membrane perméable aux électrons et aux protons grâce à un transporteur T et à sa forme réduite TH_2 .

- mécanistique** : il faut trouver des séquences réactionnelles et des substances permettant d'effectuer les réactions polyélectroniques II et III;
- cinétique** : les vitesses relatives des diverses étapes doivent être telles que la décomposition de l'eau l'emporte sur les multiples court-circuits et réactions-retour qui peuvent avoir lieu;
- spectrale** : les substances photosensibles utilisées et les processus mis en jeu doivent être capables d'opérer en lumière visible, et même infra-rouge si possible;
- économique** : l'efficacité et la stabilité du système dans le temps doivent être suffisantes, et le prix de revient des réactifs assez faible, pour que le processus soit rentable.

Notre approche était de procéder par étapes : réaliser séparément a) la **réduction** photochimique de l'eau avec formation d'hydrogène et b) l'**oxydation** photochimique de l'eau avec formation d'oxygène;

- réaliser la **photolyse de l'eau** avec production simultanée d'hydrogène et d'oxygène;
- finalement rendre la **réponse spectrale** et l'**efficacité** du système aussi grande que possible.

Les étapes a) et b) requièrent la résolution des problèmes thermodynamiques 1 et mécanistiques 2 mentionnés ci-dessus; l'étape c) nécessite la résolution des problèmes cinétiques 3; finalement; l'étape d) répond aux problèmes spectraux 4 et économiques 5.

Première étape : la formation d'hydrogène par réduction photochimique de l'eau (24).

Les systèmes les plus simples à mettre au point sont ceux qui sont susceptibles de réduire l'eau sous l'action de la lumière. La réaction de réduction de l'eau la plus facile thermodynamiquement étant sa réduction diélectronique II, il s'agit de trouver un composé ou une chaîne de composés qui, sous l'effet de la seule énergie lumineuse, devienne capable de fournir à l'eau ces deux électrons. Nous avons mis au point un ensemble de réactions catalytiques conduisant à la production d'hydrogène par irradiation de solutions aqueuses en lumière visible, et réunissant certaines des caractéristiques essentielles nécessaires au stockage chimique de l'énergie solaire. Il est bien clair que ce processus représente non pas une photodécomposition de l'eau, mais une réduction de l'eau par une espèce très réductrice, elle-même produite chimiquement par oxydation non pas de l'eau, mais d'une substance organique servant de source d'électrons.

Le principe du système repose sur plusieurs éléments : PS/R/D/C_{red}, comme l'illustre la figure 12. Un photosensibilisateur PS absorbe la lumière visible et transfère dans son état excité *PS,

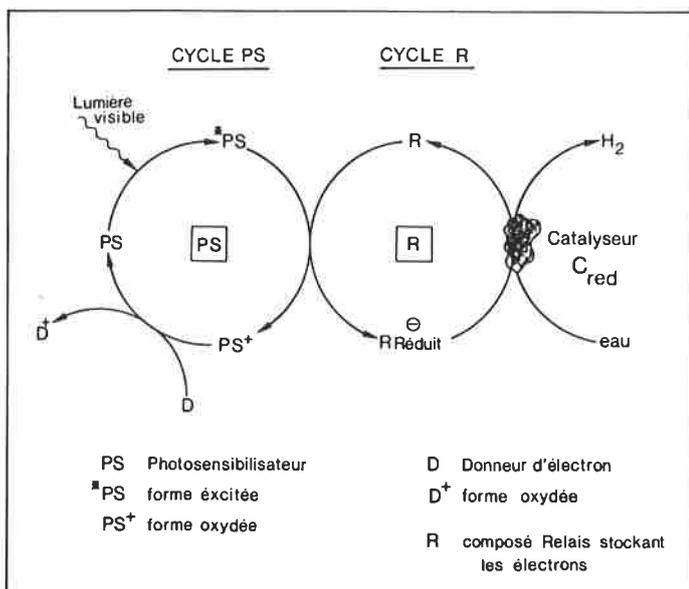


Figure 12. Schéma d'un système photosensibilisateur/relais/donneur/catalyseur, PS/R/D/C_{red}, de réduction photo-induite de l'eau. L'espèce D⁺ se décompose rapidement.

un électron sur un accepteur R formant PS⁺ et R⁻. Le composé R doit être capable de fixer intermédiairement un ou deux électrons, servant ainsi de relais entre PS et l'eau. Un catalyseur C_{red} facilite la réaction de R⁻ avec l'eau formant l'hydrogène et régénérant R. Finalement, un donneur D servant de source d'électrons permet à l'espèce oxydée PS⁺ de se recharger en électrons et de reformer le composé PS initial. C'est la décomposition rapide de D⁺ qui minimise les réactions-retour et rend le processus irréversible, permettant ainsi la mise au point et l'ajustement des autres composants du système. Ultérieurement, dans le processus complet, la source d'électrons D devra être la molécule d'eau elle-même. Le système se compose donc de deux cycles catalytiques, celui de PS et celui de R, et de deux réactions irréversibles, la formation de H₂ et la décomposition de D⁺. Dans notre système de base, réalisant ce schéma de principe, le photosensibilisateur PS est un complexe coloré du ruthénium Ru(bipy)₃²⁺, où bipy désigne une molécule complexante organique, la 2,2'-bipyridine. Ce composé est orange. Il absorbe donc une partie de la lumière solaire. Un complexe au rhodium est utilisé comme relais; il présente l'intérêt tout particulier de pouvoir fixer non seulement un mais aussi **deux électrons à la fois**. La réaction du relais réduit avec l'eau se fait sur une surface catalytique qui est, dans notre cas, du platine finement divisé sous forme colloïdale. Enfin, le donneur d'électrons D, qui est consommé au cours de la réaction, est un composé organique : une amine (triéthanolamine, EDTA) ou une autre substance riche en électrons, par exemple un sucre réducteur. La figure 13 représente schématiquement les réactions qui se produisent dans le système et qui conduisent à la formation d'hydrogène.

Pratiquement, quand les différents composants du système PS/R/D/C_{red} en solution aqueuse neutre, sont irradiés en lumière visible, on obtient, après quelques dizaines de secondes, un fort dégagement gazeux qui est de l'hydrogène pur. Dans une expérience type, on peut recueillir ainsi plus de 30 ml d'hydrogène en 25 heures, plus de 50 % du donneur organique D (triéthanolamine) ayant été consommé. Mais la réaction aurait pu continuer plus longtemps puisque, lorsque l'expérience a été interrompue, les quantités de PS et de R étaient les mêmes que celles de départ, dans les limites d'incertitude de la méthode d'analyse.

Des modifications peuvent être apportées à ce système de base; le photosensibilisateur PS peut être aussi un colorant organique du type des acridines (proflavine...); le système relais R, le complexe

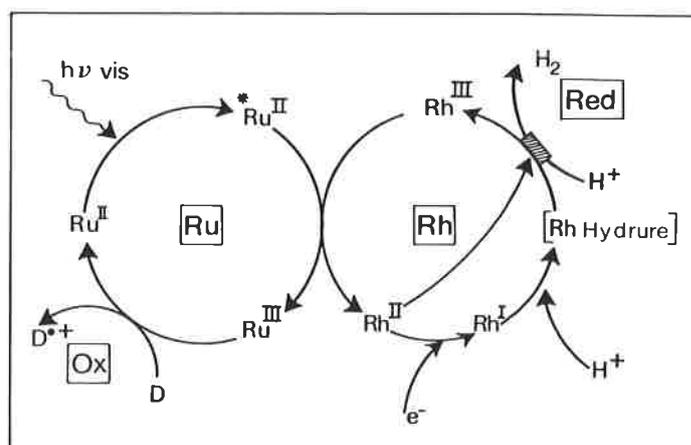


Figure 13. Représentation schématique du processus de production photochimique d'hydrogène par le système Ru(bipy)₃²⁺/Rh(bipy)₃³⁺/TEOA/Pt. Les ligands (bipyridine) sont omis pour plus de clarté. D est le donneur triéthanolamine, TEOA. Le cycle du relais, le complexe au rhodium Rh, peut comprendre plusieurs chemins réactionnels passant par divers composés du rhodium dérivés du complexe initial. D'autres substances relais, comme le méthylviologène ont été employées par divers laboratoires.

du rhodium, peut être remplacé par des composés analogues du cobalt ou de l'iridium, ces derniers étant moins efficaces pour la production d'hydrogène dans l'état actuel, mais néanmoins très intéressants, notamment en ce qui concerne le cobalt qui est beaucoup moins cher. Finalement, l'une des clés de l'ensemble est le catalyseur de réduction C_{red} qui doit être rendu le plus efficace possible; nous nous sommes attachés à en accroître la réactivité, et nous avons obtenu des améliorations notables par dépôt sur des particules de matériaux semi-conducteurs. D'autres processus fondés sur les mêmes principes généraux ont été mis au point récemment dans plusieurs autres laboratoires. Tous, comme le nôtre, réalisent la composante réductrice d'un système complet de photolyse de l'eau, et consomment un produit organique D qui fournit les électrons nécessaires. De ce fait, ces réactions n'ont pas d'application pratique immédiate. Cependant, une valorisation économique peut être envisagée, si on trouve un donneur d'électrons dont le produit d'oxydation peut être reconverti en l'espèce de départ par un processus auxiliaire consommant moins d'énergie que celle stockée lors de la production de H₂, ou si l'on arrive à utiliser comme donneurs d'électrons des déchets organiques dont la photo-oxydation serait une source très bon marché d'hydrogène. Cependant, la voie de loin la plus intéressante, à la fois du point de vue fondamental et du point de vue pratique, consiste à chercher les moyens permettant d'utiliser comme donneur d'électrons la molécule d'eau elle-même.

Deuxième étape : la libération d'oxygène oxydation photoinduite de l'eau (25).

Suite à la mise au point d'une réaction de production d'hydrogène, nous nous sommes donc attachés à la réalisation d'un système capable d'oxyder l'eau et de produire de l'oxygène sous irradiation en lumière visible, c'est-à-dire un système où l'eau est le donneur d'électrons.

Le problème était de découvrir un système capable d'effectuer l'oxydation de l'eau par le processus thermodynamiquement le plus favorable qui met en jeu la transformation tétraélectronique III.

On pouvait penser utiliser des complexes polymétalliques, par exemple des cryptates contenant deux cations métalliques, par analogie avec le système photosynthétique qui oxyde l'eau en mettant probablement en jeu plusieurs cations du manganèse. Par

ailleurs, on pouvait aussi envisager la mise au point de catalyseurs qui rendraient cette réaction possible, même si le photosensibilisateur employé n'est lui-même capable d'effectuer que des transferts d'un seul électron, comme c'est le cas pour le complexe du ruthénium que nous avons utilisé dans la production d'hydrogène.

Un système adéquat pourrait comprendre les éléments PS/A/C_{ox}, c'est-à-dire un photosensibilisateur PS dont l'état excité *PS s'oxyderait par transfert d'électrons sur un accepteur A dont la forme réduite A⁻ devrait se décomposer rapidement de sorte à rendre la réaction irréversible. La forme oxydée PS⁺ devrait être capable d'oxyder l'eau au contact d'un catalyseur à découvrir. L'accepteur A joue un rôle symétrique de celui du donneur D dans la photoproduction d'hydrogène. La figure 14 représente l'ensemble du processus.

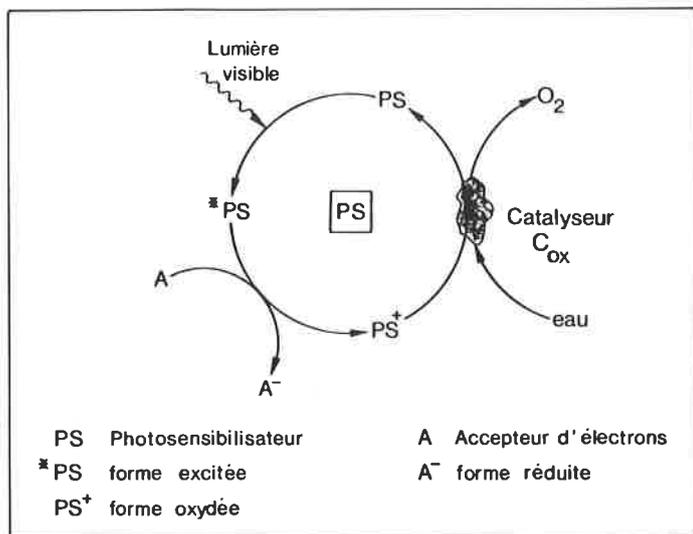


Figure 14. Schéma d'un système photosensibilisateur/accepteur/catalyseur, PS/A/C_{ox}, d'oxydation photo-induite de l'eau. L'espèce A⁻ se décompose rapidement.

L'état oxydé Ru(bipy)₃³⁺ du complexe du ruthénium, utilisé dans la photoproduction d'hydrogène discutée précédemment, est thermodynamiquement capable d'oxyder l'eau si le processus monoélectronique Ru³⁺ + e⁻ → Ru²⁺ peut être utilisé pour réaliser la réaction III à l'aide d'un catalyseur approprié. Il avait déjà été montré par d'autres chercheurs, que l'espèce Ru(bipy)₃³⁺ se formait par irradiation d'une solution aqueuse de Ru(bipy)₃²⁺ contenant un complexe du cobalt (III) [Co³⁺] qui sert d'accepteur d'électron A, et qui joue de ce fait un rôle symétrique de celui de la triéthanolamine utilisée dans la production d'hydrogène. La clé du problème résidait alors dans la découverte d'un catalyseur C_{ox} qui permettrait de boucler le cycle catalytique par oxydation thermique de l'eau au moyen de l'espèce oxydée Ru(bipy)₃³⁺, reformant ainsi le complexe PS de départ.

Par analogie avec les travaux qui avaient montré que certains matériaux d'électrodes, notamment le dioxyde de ruthénium, permettaient d'effectuer l'électrolyse de l'eau avec une faible surtension, il nous a semblé qu'une substance hétérogène de cette nature pourrait aussi servir de catalyseur rédox C_{ox} facilitant la réaction d'oxydation de l'eau. Effectivement, lorsqu'on irradie une solution aqueuse contenant Ru(bipy)₃²⁺, [Co³⁺] et un catalyseur hétérogène à l'oxyde de ruthénium, on observe la formation rapide d'oxygène. La figure 15 illustre l'ensemble du processus qui comprend un cycle catalytique, celui du complexe au ruthénium, et deux réactions irréversibles : la réduction du complexe du cobalt et l'oxydation de l'eau.

Plusieurs modifications de ce système initial ont été étudiées, mais l'aspect général le plus important en est que les catalyseurs rédox, comme les oxydes de ruthénium, sont capables de faciliter le déroulement des réactions polyélectroniques, bien que les espèces

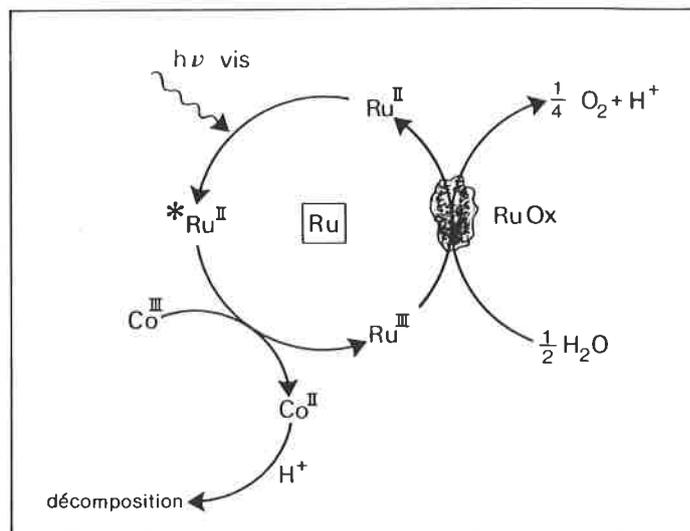


Figure 15. Représentation schématique du processus de production photochimique d'oxygène par le système Ru(bipy)₃²⁺/Co(NH₃)₅Cl²⁺/RuO_x. Les ligands (bipyridine) et ceux du cobalt ont été omis pour plus de clarté. Co^{III} est le complexe au cobalt accepteur d'électron. RuO_x est le catalyseur hétérogène à l'oxyde du ruthénium permettant l'oxydation de l'eau par Ru(bipy)₃³⁺.

en jeu n'opèrent que des transferts d'un seul électron à la fois. Du fait de leur rôle fondamental, nous avons cherché à améliorer l'efficacité de ces catalyseurs notamment par dépôt sur des matériaux solides comme les zéolithes ou des semi-conducteurs.

Vers un système complet de photolyse de l'eau

Les deux systèmes décrits ci-dessus constituent deux demi-cellules, réductrice et oxydative respectivement, de production photo-induite séparée d'hydrogène et d'oxygène par irradiation de solutions aqueuses en lumière visible artificielle ou solaire. Ils représentent une solution de problèmes thermodynamiques et mécanistiques posés par la photolyse de l'eau. Leur couplage en un ensemble complet, dans lequel la molécule d'eau servirait de source d'électron pour sa propre réduction, requiert la résolution de problèmes principalement **cinétiques** (catalyseurs très actifs permettant d'éviter les réactions retour, transferts d'électrons aux interfaces, etc.) et **techniques** (mise au point de réacteurs adéquats).

Pratiquement, on peut envisager plusieurs procédés. Dans l'un, les deux demi-cellules seraient séparées par une membrane contenant un transporteur permettant le passage d'électrons et de protons d'un compartiment à l'autre; un tel montage a déjà été présenté sur la figure 11; la figure 16 donne un schéma plus détaillé faisant notamment intervenir les cycles catalytiques développés dans les paragraphes précédents.

Une autre possibilité serait un ensemble à cellule unique comprenant trois phases dont deux sont hétérogènes : un photosensibilisateur et deux catalyseurs rédox, sur support solide ou colloïdal, l'un pour la réduction (du platine, par exemple), l'autre pour l'oxydation (un oxyde de ruthénium, par exemple) (figure 17). Des variantes photoélectrochimiques peuvent aussi être envisagées.

Employant les composants mis en œuvre dans les deux processus séparés de production d'hydrogène et d'oxygène décrits ci-dessus, la **production simultanée** d'hydrogène et d'oxygène par photolyse de l'eau n'a pu être réalisée pour l'instant. Des résultats positifs ont été décrits récemment (13; chapitre 5 de la référence 20). Nous avons alors, parallèlement à ces essais, développé une autre direction de recherche tendant au même but, et qui s'est révélée fructueuse.

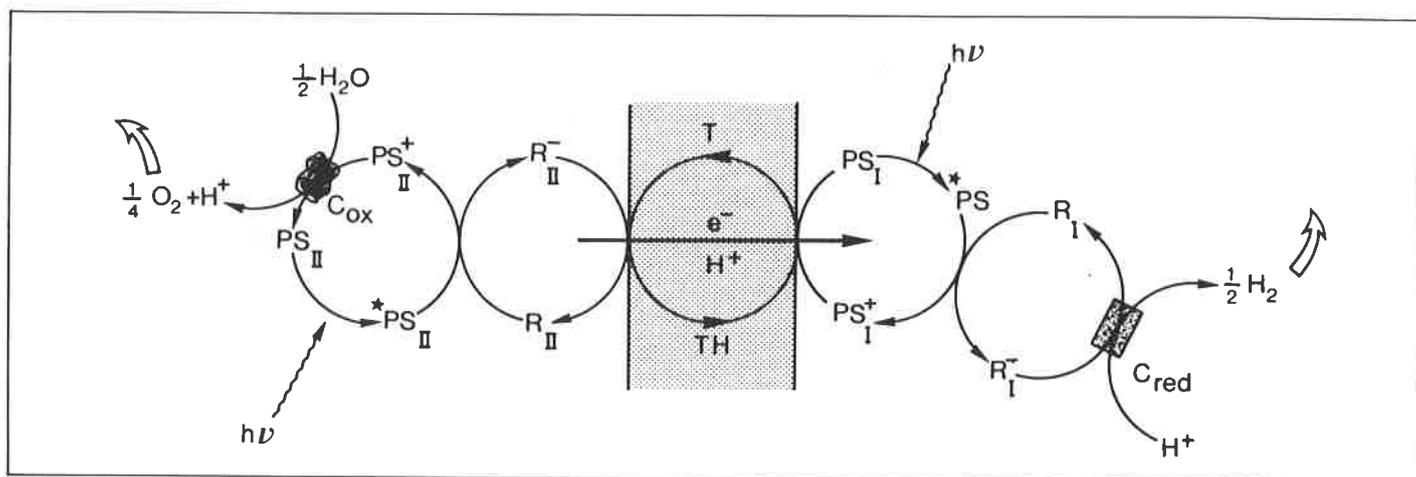


Figure 16. Représentation de principe d'une cellule à membrane pour la photolyse biphotonique de l'eau comprenant les composants suivants : les photosensibilisateurs PS_I et PS_{II} ; les relais R_I et R_{II} ; les catalyseurs rédox C_{red} et C_{ox} ; le transporteur T. De multiples variantes comprenant différentes combinaisons de ces éléments, ou la suppression de certains d'entre eux, sont envisageables.

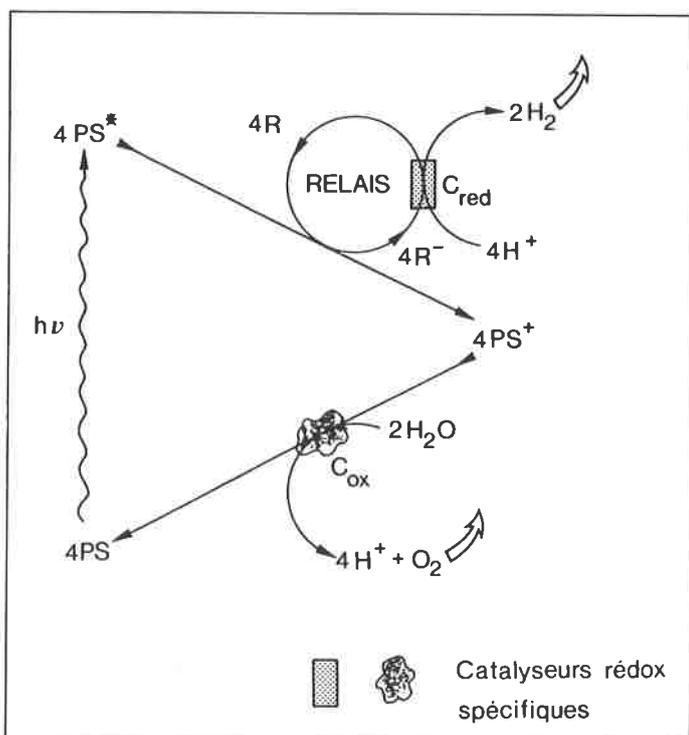
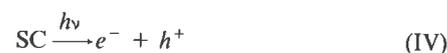


Figure 17. Schéma de principe d'un système complet de photolyse de l'eau comprenant les éléments suivants : photosensibilisateur/relais/catalyseur de réduction/catalyseur d'oxydation $PS/R/C_{red}/C_{ox}$. Ce schéma combine les éléments des schémas représentés sur les figures 12 et 14.

Production simultanée d'hydrogène et d'oxygène par photolyse de l'eau à l'aide d'un semi-conducteur associé à un catalyseur métallique (26, 27).

Étant donné l'efficacité des catalyseurs de réduction et d'oxydation obtenus par dépôt de métaux sur des supports solides, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de solides photoactifs, les semi-conducteurs. Ainsi, un autre chemin d'approche vers la réalisation d'un système capable de photolyser l'eau repose sur l'utilisation d'un composé semi-conducteur sur lequel un catalyseur métallique a été déposé. Le semi-conducteur sert à la fois de **substance photosensible** absorbant la lumière, et de **support à un dépôt métallique** qui pourrait faciliter les réactions du semi-conducteur excité par la lumière avec l'eau.

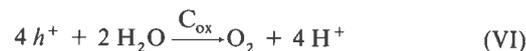
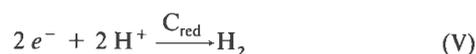
L'irradiation d'un semi-conducteur par une lumière d'énergie égale ou supérieure à sa largeur de bande, conduit à la création d'une paire électron-trou positif par éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (IV) :



Les espèces e^- et h^+ ainsi obtenues peuvent forcer une réaction chimique dans une direction non spontanée si : 1. la largeur de bande est supérieure à l'énergie requise pour la réaction; 2. les potentiels rédox de e^- et h^+ sont suffisants pour induire respectivement les réactions de réduction et d'oxydation mises en jeu, ici les réactions II et III; 3. si la vitesse de ces réactions est suffisante pour l'emporter sur la vitesse de recombinaison de l'électron et du trou.

Les conditions 1 et 2 reposent sur les propriétés intrinsèques du semi-conducteur même, et peuvent être remplies uniquement par le choix d'un matériau adéquat.

La modification de la surface du semi-conducteur par un dépôt métallique pourrait permettre d'agir sur les paramètres cinétiques constituant la condition 3, qu'il est crucial de remplir. Ainsi, le dépôt de catalyseurs efficaces, tels que ceux discutés ci-dessus, pour soit la réduction de l'eau (C_{red}), soit l'oxydation de l'eau (C_{ox}), pourrait suffisamment faciliter les réactions de l'eau avec l'électron excité (V) et avec le trou (VI), de sorte à les rendre compétitives avec la recombinaison électron-trou.



Ces dépôts pourraient aussi diminuer la vitesse de recombinaison.

Espérant qu'un dépôt métallique unique suffirait peut-être à la réalisation de ces réactions, nous avons entrepris des études en ce sens. Dans un premier temps, nous avons utilisé comme semi-conducteur le titanate de strontium, $SrTiO_3$, dont les propriétés satisfont aux conditions 1 et 2 ci-dessus et qui est très stable. Il a cependant l'inconvénient de n'être photosensible qu'en lumière ultraviolette du fait de sa largeur de bande élevée, un problème sur lequel il faudra revenir.

Ainsi, par dépôt de très faibles quantités de rhodium sur des particules de $SrTiO_3$, nous avons obtenu un matériau capable de produire, simultanément et de façon continue, de l'hydrogène et de l'oxygène, par action des rayons ultra-violet sur une simple

suspension de la poudre catalytique dans l'eau. Lors de nos premiers essais, l'efficacité de ce système était déjà supérieure d'un facteur de plus de 1 000 à celle du semi-conducteur non traité. Par amélioration de la préparation du catalyseur et des conditions de réaction, ce facteur a pu être élevé à environ 100 000. La figure 18 représente très schématiquement les réactions globales intervenant dans le système

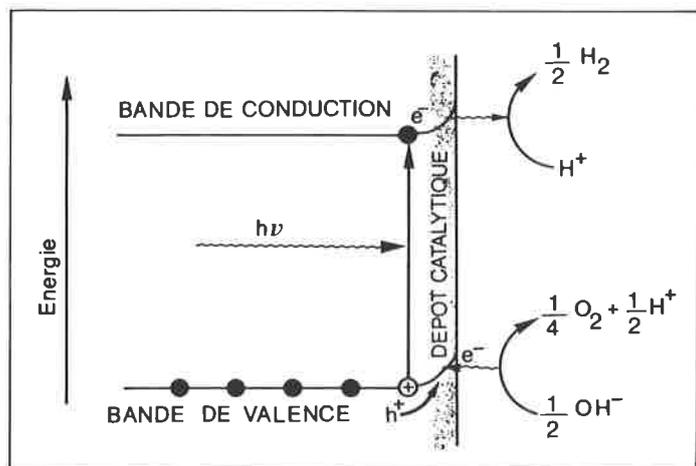


Figure 18. Schéma de photolyse de l'eau par irradiation d'un matériau semi-conducteur portant un dépôt catalytique métallique. La molécule d'eau est respectivement réduite et oxydée par la paire électron-trou positif produite par éjection d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation par une lumière d'énergie égale ou supérieure à la distance entre les deux bandes.

Plusieurs autres métaux ont été essayés et ont montré une activité catalytique (Co, Os, Pd, Pt, Ir, Re, Ru par ordre croissant), mais le rhodium reste, pour l'instant du moins, le plus actif. On peut s'attendre à ce que des facteurs d'efficacité encore plus élevés que ceux obtenus actuellement puissent être atteints par diverses modifications.

La simplicité d'un tel système de photolyse de l'eau en fait un processus photosynthétique particulièrement attrayant. Il reste encore bien des problèmes à résoudre avant que ce procédé soit exploitable. Il faudrait, par exemple, pouvoir utiliser non plus les rayons U.V., mais de la lumière visible, afin de pouvoir tirer parti d'une plus grande fraction du spectre solaire. Cela pourrait se faire par un dopage de surface ou en masse par un photosensibilisateur (ions métalliques colorés, ou colorants organiques) ou encore par l'utilisation de semi-conducteurs à bande plus étroite mais néanmoins stables chimiquement. Cette dernière possibilité peut préparer l'avènement d'une génération de semi-conducteurs adaptés à des usages chimiques plutôt que physiques. Il serait aussi intéressant de pouvoir remplacer le rhodium par des métaux beaucoup moins chers.

Quelques remarques prospectives

Par la mise au point de systèmes modèles satisfaisants sur le plan de leur principe, les résultats décrits ci-dessus permettent

Conclusion

La photosynthèse artificielle n'en est qu'à ses débuts. Du fait des connaissances fondamentales à acquérir dans un vaste champ d'activité scientifique, ainsi que de l'impact économique et social qu'elle pourrait avoir, la recherche dans ce domaine devrait continuer à bénéficier d'une intense activité dans l'avenir. En un temps relativement court, d'importants progrès ont été réalisés en photolyse de l'eau. On peut s'attendre à ce que de nettes

d'envisager la production d'hydrogène à partir de l'eau et du soleil, et, par là même, une utilisation potentielle de l'énergie solaire. La question de savoir si l'hydrogène produit à partir de l'eau ou d'autres substances peut devenir une source d'énergie économiquement viable, est certainement encore prématurée. Il ne fait cependant pas de doute que la voie photohydrogène mérite d'être explorée plus avant; elle représente aussi le prototype d'autres cycles photochimiques qui pourraient, par exemple, fournir directement des carburants liquides, plus commodes à utiliser dans certaines applications. La figure 19 illustre un schéma cyclique de

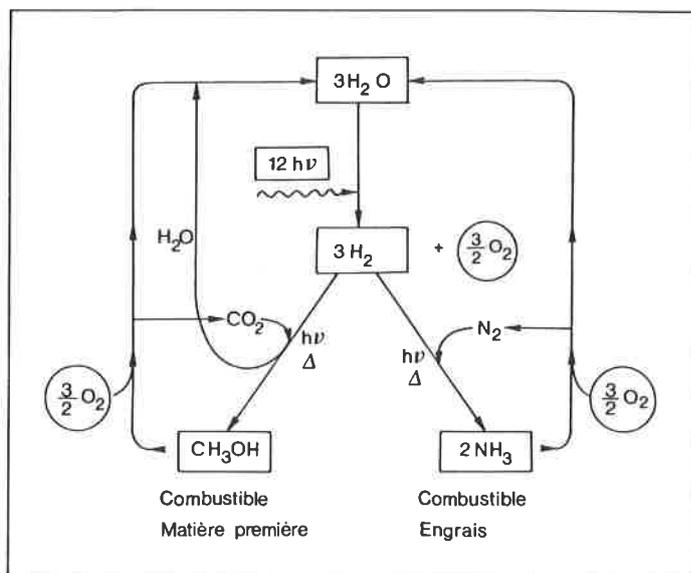
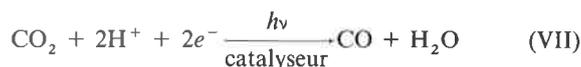


Figure 19. Représentation schématique de cycles de production de combustibles et de matière première faisant intervenir plusieurs réactions photochimiques et utilisant l'hydrogène produit par photolyse de l'eau (adaptée de la référence (28)).

production de combustibles et de matières premières faisant intervenir des réactions photochimiques de l'eau, du gaz carbonique et de l'azote. En effet, des semi-conducteurs judicieusement dopés par des espèces catalytiques adéquates, peuvent être capables d'induire des réactions photosynthétiques portant sur d'autres molécules que l'eau. Dans cet ordre d'idée, nous avons obtenu des résultats prometteurs sur la photoréduction simultanée du gaz carbonique et de l'eau par irradiation en lumière visible d'un système de catalyseurs homogènes, fournissant un mélange ($\text{CO} + \text{H}_2$), c'est-à-dire du « gaz de synthèse », dont la composition peut être contrôlée par modification des conditions expérimentales (29). La réaction globale de réduction de CO_2 semble correspondre à l'équation VII; des études plus détaillées sont en cours.



De nombreuses autres réactions restent à étudier, dont les plus intéressantes mettent en jeu des transferts polyélectroniques, posant à nouveau le problème général de la catalyse de ces processus.

améliorations soient encore obtenues, améliorations requises pour toute application à grande échelle. Le développement d'autres processus photo-induits présentent aussi un grand intérêt.

A la question de savoir si la production de combustibles et de matériaux par les réactions de la photochimie solaire aura une importance pratique notable, et quand elle l'aura, il n'y a pas

cependant, de réponse purement scientifique. La recherche scientifique pourra proposer des moyens d'action; leur utilisation dépendra de considérations variées ayant leur origine dans la géographie, les conditions climatiques, l'environnement, la société, l'économie, la politique.

On peut finalement noter que les processus de conversion et de stockage de l'énergie solaire pourraient devenir économiquement attrayante pour des pays du tiers-monde disposant d'un fort ensoleillement et d'espaces désertiques, et pauvres en combustibles

Bibliographie

Nota bene : En raison de l'intense activité de recherche régnant actuellement dans les domaines couverts par la présente mise au point, il n'est pas possible de donner ici une bibliographie exhaustive. Nous nous contenterons de proposer une sélection d'articles de revue (2-21) qui couvrent les divers aspects de la photochimie solaire. Ils décrivent les travaux de nombreux laboratoires qui y sont engagés et fournissent les références aux articles originaux. Les références (24), (25), (26), (27) et (29) renvoient à nos propres publications; une revue en a été faite dans le chapitre 6 de la référence (20).

- (1) J. M. Lehn, *Commentarii, Pontificia Academia Scientiarum*, 1982, Vol. III, n° 28, 1.
- (2) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta and M. Gleria, *Science*, 1975, **189**, 852.
- (3) G. Stein, *Israel J. Chem.*, 1975, **14**, 213.
- (4) G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1978, **A362**, 281.
- (5) J. R. Bolton, *Science*, 1978, **202**, 705.
- (6) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 369.
- (7) J. O. M. Bockris, *Pure Appl. Chem.*, 1976, **47**, 25.
- (8) D. O. Hall, *FEBS Letters*, 1976, **64**, 6; J. R. Bolton and D. O. Hall, *Ann. Rev. Energy*, 1979, **4**, 353.
- (9) N. Sutin, *J. Photochem.*, 1979, **10**, 19-40; N. Sutin and C. Creutz, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 2717.
- (10) H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Solar Energy*, 1978, **20**, 443; A. J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1978, **29**, 189; K. Rajeshwar, P. Singh and J. Dubow, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 1117; A. J. Bard, *J. Photochem.*, 1979, **10**, 59, *Science*, 1980, **207**, 139; M. S. Wrighton, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 303; *Chem. Eng. News*, 1979, Sept., **3**, 30; A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 154.
- (11) A. Moradpour, *L'actualité chimique*, 1980, **2** (février), 7.
- (12) K. I. Zamaraev and V. N. Parmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, **22**, 261.
- (13) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 376.
- (14) *Solar Power and Fuels*, J. R. Bolton, ed., Academic Press, New York, 1977.
- (15) *Solar Energy-Photochemical Conversion and Storage*,

fossiles, avant même de l'être pour les pays industrialisés. Ainsi, les progrès scientifiques et techniques dans ce domaine pourraient profiter d'abord aux régions les moins privilégiées où le besoin en est le plus pressant, une éventualité plutôt réconfortante !

Remerciements : Je désire exprimer mes remerciements les plus chaleureux à mes collaborateurs qui ont réalisé le travail décrit dans cette conférence, J. P. Sauvage, R. Ziessel, J. P. Collin et M. Kirch.

- S. Claesson and L. Engström, eds. *National Swedish Board for Energy Source Development, NE 1977* : 6, Stockholm, 1977.
- (16) *Biological Solar Energy Conversion*, A. San-Pietro and A. Mitsui, eds., Academic Press, New York, 1977.
- (17) *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, J. B. Goodenough and M. S. Whittingham, eds., *Advances in Chemistry Series N.163*, American Chemical Society, Washington, D.C. 1977.
- (18) *Solar Energy : Conversion and Storage*, R.R. Hautala, R. B. King and C. Kotal, eds., Humana Press, Clifton, New Jersey, 1979.
- (19) *Solar-Hydrogen Energy Systems*, J. Ohta, ed., Pergamon Press, Oxford, 1979.
- (20) *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, J. S. Connolly, ed., Academic Press, New York, 1981; Ch. A, M. Calvin; Ch. 2, J. J. Katz and C. Hindman; Ch. 3, C. K. Jorgensen; Ch. 4, V. Balzani and F. Scandola; Ch. 5, M. Grätzel; Ch. 6, J. M. Lehn; Ch. 7, M. D. Archer and M. I. C. Ferreira; Ch. 8, S. Wagner; Ch. 9, R. Memming and J. J. Kelly; Ch. 10, A. J. Nozik; Ch. 11, J. R. Bolton, A. F. Haught and R. T. Ross.
- (21) *Israel J. Chem.*, 1982, **22**, n° 2.
- (22) J. M. Lehn, *Pure Applied Chem.*, 1980, **52**, 2441.
- (23) J. M. Lehn, *Pure Applied Chem.*, 1979, **51**, 979.
- (24) J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, 1977, **1**, 449; M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1979, **62**, 1345; J. M. Lehn, J. P. Sauvage and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1981, **5/6**, 291; J. Hawecker, J. M. Lehn et R. Ziessel, soumis pour publication.
- (25) J. M. Lehn, J. P. Sauvage and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1979, **3**, 423; J. P. Collin, J. M. Lehn and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, sous presse.
- (26) J. M. Lehn, J. P. Sauvage and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 623.
- (27) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel and L. Hilaire, *Israel J. Chem.*, 1982, **22**, 168.
- (28) E. Schumacher, *Chimia*, 1978, **32**, 193.
- (29) J. M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1982, **79**, 701.