

# Énergie solaire : énergie du futur ? La filière photochimique

## Introduction

Edmond Amouyal, coordinateur

Depuis le choc pétrolier de 1973, on assiste périodiquement à d'autres crises qui font prendre conscience au monde que les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, uranium...) n'ont qu'un temps. La crise actuelle, dont le déclenchement résulte de l'intervention américaine en Iraq en mars 2003, est entretenue depuis par divers événements tels que la destruction en 2005 d'infrastructures énergétiques dans le sud des États-Unis par l'ouragan Katrina, les tensions géopolitiques au Moyen-Orient, et au niveau mondial, les perturbations des approvisionnements énergétiques. Elle a pour conséquence un fort renchérissement du pétrole et du gaz naturel. Ainsi, le prix du baril de pétrole a augmenté d'un facteur trois par rapport à 2001. De plus en plus d'observateurs économiques et financiers semblent désormais intégrer le fait que le pétrole et le gaz resteront inéluctablement chers. Cela est d'autant plus vrai qu'aucun gisement majeur de pétrole n'a été découvert depuis trente ans et qu'il y a peu de chances d'en trouver dans le futur, selon certains experts géologues. Avec le décollage économique de plusieurs pays émergents à forte démographie, comme la Chine et l'Inde, l'élévation légitime de leur niveau de vie se traduira par un fort accroissement de la consommation d'énergie par tête d'habitant, et parallèlement par une forte augmentation de l'émission de gaz à effet de serre. L'élévation de la température globale de la planète qui en résulte provoquera de sérieux changements climatiques, même pour une élévation de près de 2 °C. Selon les experts les plus optimistes, au rythme actuel de la consommation d'énergie, les réserves disponibles en pétrole – malgré les incertitudes sur leur niveau – commenceront à baisser dans les années 2030. Il est clair qu'il devient urgent et indispensable de se mobiliser pour faire émerger d'autres sources d'énergie, si possible renouvelables, abondantes et non polluantes, d'autant plus que la France et l'Europe ne disposent plus ou presque plus de réserves en énergies fossiles, uranium compris.

L'utilisation de l'énergie solaire, en tant qu'alternative ou complément aux énergies fossiles traditionnelles et à l'énergie nucléaire, suscite de grands espoirs. Les qualités de cette source d'énergie renouvelable sont connues. Gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre. L'énergie déposée à sa surface est évaluée à  $3,8 \cdot 10^6$  EJ par an ( $1 \text{ EJ} = 10^{18}$  joules), ce qui équivaut à 120 000 TW ( $1 \text{ TW} = 10^{12}$  watts). Pour donner un ordre de grandeur, il faut savoir qu'une heure d'ensoleillement représente un peu plus d'une année de la consommation globale d'énergie – toutes énergies confondues – sur notre planète (410 EJ en 2001, soit 13 TW). Mais l'énergie solaire présente l'inconvénient d'être irrégulière et intermittente. Il est donc nécessaire de mettre

au point des techniques qui permettent de capter cette énergie, de la convertir et de la stocker pour la rendre disponible à tout moment. La conversion photonique est l'une des réponses à cette attente. Elle réalise en effet une absorption directe des photons solaires pour produire de l'électricité ou des composés chimiques riches en énergie et pouvant servir de combustibles. La filière photovoltaïque *inorganique* (photopiles solaires) est déjà industrielle, mais elle est encore handicapée par le coût des matériaux tels que le silicium. Cependant, avec un meilleur soutien, les progrès importants accomplis ces dernières années dans l'élaboration de piles photovoltaïques *organiques* pourraient les rendre très compétitives. La filière photochimique, plus délicate à mettre en œuvre, est néanmoins très prometteuse car elle réalise à la fois la conversion et le stockage de l'énergie solaire, par la production directe de combustibles tels que le méthane (par réduction du  $\text{CO}_2$ ) ou l'hydrogène (par la réduction de l'eau).

L'hydrogène apparaît aujourd'hui comme le vecteur d'énergie du futur. Outre son utilisation comme combustible non polluant – sa combustion à l'air ne donnant essentiellement que de l'eau –, ses applications industrielles sont très nombreuses. Il peut en effet servir de matière première pour la synthèse de l'ammoniac et du méthanol, pour divers procédés industriels, ou même être utilisé pour la production d'électricité grâce aux piles à combustible. Mais le problème est que l'hydrogène utilisé actuellement pour faire fonctionner de telles piles provient essentiellement du reformage du gaz naturel ou de l'électrolyse de l'eau ! Il n'est donc pas étonnant que les efforts de recherche se soient focalisés sur ce qui est devenu une véritable quête du Graal : la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène [1]. La première approche – l'approche multimoléculaire –, où chaque élément remplit une fonction déterminée (absorption des photons visibles, conversion de l'énergie d'excitation en paires de charges, catalyse), a conduit dans les années soixante-dix à des systèmes modèles partiels, soit de photoréduction de l'eau en hydrogène, soit de son oxydation en oxygène par la lumière solaire [2]. La séparation des charges s'effectue efficacement grâce à un élément supplémentaire (donneur d'électrons) qui empêche leur recombinaison mais qui est consommé irréversiblement au cours des cycles catalytiques, ce qui explique que ces systèmes – malgré des rendements quantiques élevés surtout de production d'hydrogène – n'aient pas donné lieu à des applications industrielles. Dans une deuxième approche, une solution aqueuse contenant un solide semi-conducteur (le plus souvent  $\text{TiO}_2$ ) à l'état divisé, convenablement modifié (dopage, dépôt, greffage...), est illuminé directement pour créer une paire électron-trou. Mais pour que la séparation de charges soit efficace, ces

systèmes hétérogènes nécessitent aussi la présence d'un donneur d'électrons qui n'est pas recyclé, sauf dans les systèmes publiés récemment et proposés par diverses équipes japonaises [3-4]. Ces systèmes produisent H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> de façon stœchiométrique avec des rendements quantiques élevés (56 % à 270 nm [3]) quand ils sont excités par la lumière ultraviolette, mais ils sont très peu efficaces (2,5 % à 420-440 nm [4]) lorsqu'ils sont illuminés par la lumière visible et en l'absence d'un donneur d'électrons. Cela reste néanmoins une approche prometteuse. Pour tenter d'éviter l'adjonction d'un tel donneur d'électrons, les recherches se sont alors orientées vers des systèmes confinés, figés ou plus organisés tels que les édifices supramoléculaires, et par voie de conséquence, vers la modélisation des sites photosynthétiques afin de mieux comprendre la manière dont s'effectue la séparation des charges lors des étapes primaires de la photosynthèse naturelle [5-6]. Cette approche biomimétique s'est trouvée confortée par les grands progrès accomplis en 1984 dans l'élucidation de la structure aux rayons X du centre réactionnel d'une bactérie pourpre, la *Rhodospseudomonas viridis*. Cette réussite a valu l'attribution du prix Nobel de chimie en 1988 à J. Deisenhofer, R. Huber et H. Michel. Tous les éléments du photosystème I ont ainsi été identifiés, ce qui a permis de mieux comprendre son fonctionnement grâce en particulier aux techniques de spectroscopie laser femtoseconde. Mais la grande difficulté – pour les systèmes modèles comme pour les systèmes biomimétiques – réside dans la maîtrise et l'efficacité de la photo-oxydation de l'eau en oxygène, beaucoup plus difficile à réaliser que la photoproduction d'hydrogène. Il faut en effet que l'eau fournisse quatre électrons au système pour libérer l'oxygène, alors qu'il n'en faut que deux pour l'hydrogène. D'où la nécessité d'élucider et de mieux appréhender le fonctionnement du site photosynthétique d'oxydation de l'eau, le photosystème II. Il faut noter que l'hydrogène peut être produit directement à partir de l'eau par certaines algues et cyanobactéries sous irradiation solaire. La modification génétique de ces micro-organismes conduit déjà à des systèmes efficaces. La Nature nous indique ainsi les voies à explorer pour la production de combustibles peu onéreux et aux efficacités bien supérieures à celles obtenues avec la biomasse.

Ainsi, depuis la parution en 1994 du numéro spécial de *L'Actualité Chimique* « Photochimie 94 » [7], les recherches se sont développées principalement dans trois directions : la structure cristallographique du centre réactionnel du photosystème II et sa modélisation, les systèmes de séparation de charges – biomimétiques ou non – pour tenter de réaliser *in fine* la photolyse complète de l'eau en hydrogène et oxygène, et la photosensibilisation de semi-conducteurs pour convertir directement l'énergie solaire en électricité. En effet, des progrès considérables ont été accomplis d'une part dans l'élucidation de la structure aux rayons X du photosystème II, avec récemment la mise en évidence d'une nouvelle étape dans le cycle du dégagement d'oxygène [8], et d'autre part dans la photosensibilisation de nanoparticules semi-conductrices entraînant une séparation de charges très efficace [9]. Ceci a conduit à une nouvelle génération de cellules photovoltaïques ou piles de Grätzel, du nom de son inventeur. Ces trois aspects, où les avancées ont été les plus significatives, font chacun l'objet d'un article rédigé par les spécialistes éminents de leur domaine.

Pour conclure, je voudrais souligner ici qu'alors que la France et l'Europe privilégient essentiellement le photovoltaïque inorganique, les États-Unis – sans même parler du Japon – ont pris plusieurs longueurs d'avance en lançant un formidable programme de recherche sur dix ans piloté par le Département de l'Énergie (DOE) [10]. Ce programme vise à faire sauter les verrous scientifiques et technologiques dans l'obtention d'une énergie renouvelable, propre et abondante, susceptible de remplacer le pétrole et de s'affranchir ainsi des aléas des approvisionnements en énergies fossiles. Afin d'assurer la sécurité et la continuité énergétiques sur le long terme à un coût très raisonnable tout en sauvegardant l'environnement planétaire, le DOE a mis l'accent notamment sur la production photochimique d'hydrogène à partir de la lumière solaire et de l'eau. Dans son roman *L'île mystérieuse* publié en 1874, Jules Verne ne proclamait-il pas : « *Oui mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir... L'eau est le charbon de l'avenir* » ? Et l'hydrogène, le pétrole du futur ?

## Références

- [1] Bard A.J., Fox M.A., Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, p. 141.
- [2] Amouyal E., Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: a review and state of the art, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *38*, p. 249.
- [3] Kato H., Asakura K., Kudo A., Highly efficient water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3082.
- [4] Maeda K., Teramura K., Lu D., Takata T., Saito N., Inoue Y., Domen K., Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, **2006**, *440*, p. 295.
- [5] Amouyal E., Water splitting: from molecular to supramolecular photochemical systems, *Homogeneous Photocatalysis*, M. Chanon (ed), John Wiley & Sons, **1997**, chap. 8, p. 263.
- [6] Chaignon F., Blart E., Borgström M., Hammarström L., Odobel F., *L'Act. Chim.*, **2006**, *297*, p. 23.
- [7] « Photochimie 94 », *L'Act. Chim.*, supp. au n° 7, déc. **1994**, p.194.
- [8] Ferreira K.N., Iverson T.M., Maghlaoui K., Barber J., Iwata S., Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center, *Science*, **2004**, *303*, p. 1831.
- [9] Grätzel M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 6841.
- [10] a) Report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, US Department of Energy, Washington DC, **2005**; b) Lewis N.S., Nocera D.G., Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization, *PNAS*, **2006**, *103*, p. 15729.



**Edmond Amouyal**, directeur de recherche CNRS\*, est président du Groupe Français de Photochimie de la SFC.

\* Laboratoire des solides irradiés (CEA-CNRS/UMR 7642), École polytechnique, 91128 Palaiseau.  
Courriel : edmond.amouyal@polytechnique.edu