

# Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie

Marie-Noëlle Collomb et Jérôme Fortage

**Résumé** Dans le contexte énergétique actuel, la construction de dispositifs photoélectrochimiques (PEC) pour la conversion de l'énergie solaire en carburant à fort potentiel énergétique comme le dihydrogène ( $H_2$ ) est un domaine en plein essor. Parmi les nombreux développements proposés, sont présentés ici des exemples récents de systèmes photocatalytiques de production de  $H_2$  en solution homogène à base de composés moléculaires, puis de cellules PEC de dissociation de l'eau élaborées par l'association de composés moléculaires et de semi-conducteurs d'oxydes métalliques.

**Mots-clés** Cellule photoélectrochimique, hydrogène, photo-dissociation de l'eau, catalyseur moléculaire, photosensibilisateur, semi-conducteur.

**Abstract** Photoelectrochemistry, photocatalysis and energy

In the global energy context, the construction of photo-electrochemical devices (PECs) for the conversion of solar energy into fuel with a high energy potential such as hydrogen ( $H_2$ ) is a growing field of research. Among the numerous systems developed, this article presents some recent examples of homogeneous photocatalytic systems for  $H_2$  production based on molecular compounds, and then of PEC cells for dissociation of water combining molecular compounds and metal oxide based semi-conductors.

**Keywords** Photo-electrochemical cell, hydrogen, photo-induced water-splitting, molecular catalyst, photosensitizer, semi-conductor.

Le dihydrogène ( $H_2$ ) est l'un des vecteurs d'énergie du futur présentant une bonne alternative aux combustibles fossiles [1]. Une approche « durable » pour produire ce combustible « propre » consiste à dissocier l'eau en utilisant l'énergie solaire. La photodissociation de l'eau peut être réalisée par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrochimique (PEC) qui associe une photoanode permettant d'oxyder l'eau en  $O_2$  (« oxygen evolution reaction », OER) et fournissant les électrons et les protons à une photocathode pour la production de  $H_2$  (« hydrogen evolution reaction », HER), toutes deux immergées dans un électrolyte aqueux. La construction de tels dispositifs photoélectrocatalytiques demeure encore au stade de la recherche exploratoire et la plupart des cellules PEC élaborées ne comportent qu'une seule photoélectrode couplée à une simple contre-électrode en platine et ont besoin d'électricité pour fonctionner.

Le développement de photoélectrodes uniquement à base de matériaux semi-conducteurs (SC) [2] se heurte à la difficulté de disposer d'un SC qui puisse à la fois absorber efficacement la lumière visible et présenter un niveau d'énergie suffisant pour catalyser les réactions OER et HER. Adsorber un colorant ou photosensibilisateur moléculaire à la surface d'un SC permet d'étendre l'absorption dans le visible, et utiliser un catalyseur à base de métaux de transition, d'activer les réactions OER et HER. Cette approche moléculaire pour la construction de cellules PEC (ou « dye-sensitized-PEC », DS-PEC) de dissociation de l'eau – également applicable à la réduction du  $CO_2$  – est un axe de recherche émergent qui s'inspire de la technologie des cellules photovoltaïques à colorant (« dye-sensitized solar cells », DS-SC). Jusqu'à présent, les avancées en chimie moléculaire ont essentiellement consisté à développer des systèmes photocatalytiques en solution homogène pour la production de  $H_2$  ou de  $O_2$ , les électrons étant fournis ou prélevés au système par des composés chimiques sacrificiels, réducteurs ou oxydants. Nous présentons dans cet article des exemples de ce type de systèmes pour la production de  $H_2$  développés dans notre groupe [3], puis de dispositifs DS-PEC pour la dissociation de l'eau utilisant l'approche moléculaire issus d'autres laboratoires [4].

## Systèmes moléculaires photocatalytiques pour la production de $H_2$ en solution homogène

Une approche très étudiée ces dernières années consiste à générer  $H_2$  en solution homogène par l'intermédiaire d'un « système

à trois composants », comportant un photosensibilisateur (PS) – complexe de métaux de transition ou colorant organique –, un catalyseur (Cat) – complexe métallique ou nanoparticule – et un donneur d'électrons sacrificiel (DS) présent en large excès dans le milieu réactionnel (*figure 1*) [3, 5]. L'absorption de photons par le PS induit une cascade de transferts d'électrons entre les différents composants permettant d'aboutir à la réduction du catalyseur (*figure 1*). Ce dernier est alors en mesure de réagir avec l'eau (ou les protons) pour produire  $H_2$  via un intermédiaire de type hydrure.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de systèmes opérant efficacement en milieu purement aqueux en vue de les appliquer à des dispositifs PEC. Par exemple, notre groupe a mis au point de tels systèmes qui combinent des complexes de ruthénium et de rhodium comme PS et Cat, et l'ascorbate de sodium comme DS (*figure 1*) [6-9]. Le couplage du PS et Cat par des liaisons covalentes facilite le transfert d'électrons entre les deux unités et permet d'améliorer significativement les performances [9]. Ce composé constitue le premier exemple d'assemblage supramoléculaire très efficace pour la production de  $H_2$  dans l'eau. Afin d'éviter l'utilisation de métaux rares, un catalyseur à base de cobalt et à ligand macrocyclique a remplacé celui au rhodium ; il s'avère plus actif et plus stable dans l'eau [7]. Enfin, un semi-conducteur de type quantum dot (à base de CdTe) peut également remplacer avantageusement le PS moléculaire, ce système « hybride » produisant très efficacement  $H_2$  dans l'eau [8]. Les recherches récentes portant sur l'intégration de ces systèmes moléculaires dans des dispositifs PEC permettront de s'affranchir des composés sacrificiels.

## Cellules DS-PEC pour la photodissociation de l'eau à base de composants moléculaires

Les processus photochimiques qui régissent le fonctionnement d'une cellule DS-PEC comportant une photoélectrode couplant semi-conducteur (SC), PS et Cat, sont similaires à ceux des systèmes photocatalytiques en milieu homogène (*figure 2*). L'absorption de photons par le PS induit une séparation de charges à la surface du SC (paire électron/trou), par injection soit d'un trou dans sa bande de valence (SC de type *p*, photocathode), soit d'un électron dans sa bande de conduction (SC de type *n*, photoanode). Les charges créées dans le matériau SC migrent par le circuit extérieur vers la

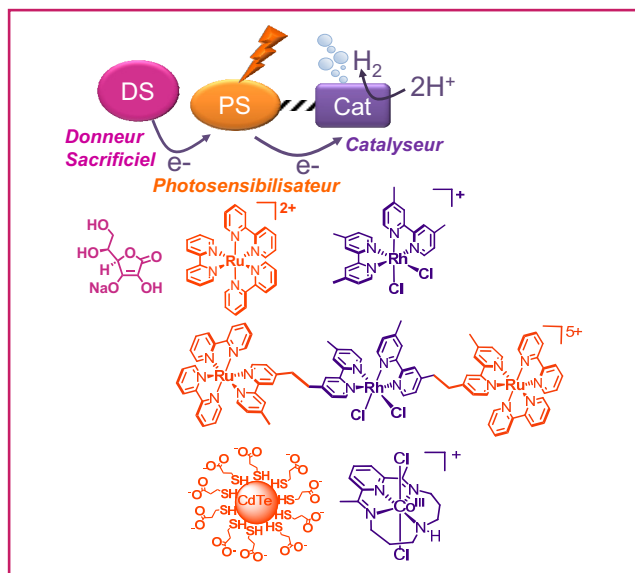


Figure 1 - Système photocatalytique à trois composants pour la production de  $H_2$  en milieu homogène.

contre-électrode, par l'application d'un potentiel électrique dans le cas d'une cellule PEC à une photoélectrode, ou par l'association avec une photoélectrode complémentaire. Les charges portées par les PS servent à réduire le catalyseur HER ou à oxyder le catalyseur OER afin de promouvoir respectivement les réactions de réduction ou d'oxydation de l'eau. Il n'existe à ce jour que quelques exemples dans la littérature de cellules DS-PEC pour la photodissociation de l'eau à base de composants moléculaires [4]; nous présentons ici trois exemples récents :

- Mallouk [10] a publié en 2009 la première cellule DS-PEC fonctionnelle qui comporte une photoanode de  $TiO_2$  photosensibilisée par un assemblage complexe de Ru/nanoparticules de  $IrO_2$  (catalyseur OER) et une contre-électrode de platine (figure 2A). Sous lumière visible à pH 5,8, l'application d'un faible potentiel -- 0,13 V vs ESH (« electrode standard à hydrogène ») -- conduit à un photocourant de  $13 \mu A/cm^2$  et au dégagement de  $O_2$  à l'anode et de  $H_2$  à la cathode.
- Plus récemment, Wu a rapporté un exemple de photocathode à base de NiO et de  $Al_2O_3$ , fonctionnalisée par une dyade ruthénium-cobaloxime (catalyseur HER) (figure 2B) qui génère  $H_2$  à pH 7,0 avec une bonne stabilité et un rendement faradique de 68 % (photocourant de  $9 \mu A/cm^2$  avec un potentiel appliqué de 0,1 V vs ESH) [11].
- Enfin, en 2014, le premier exemple de cellule DS-PEC, dite « tandem », couplant photoanode et photocathode à base de systèmes moléculaires a été conçue par Sun [12] (figure 2C). Sous illumination, un photocourant de  $25 \mu A/cm^2$  est produit sans apport d'électricité. Un co-greffage du photosensibilisateur (Ru) et du catalyseur (Ru pour OER et Co pour HER) à la surface du SC a été utilisé à la fois pour la conception de la photoanode de  $TiO_2$  et de la photocathode de NiO, sans indication cependant de rendement.

Si ces différents exemples démontrent la faisabilité de l'approche moléculaire pour la construction de DS-PEC de photodissociation de l'eau, leur efficacité demeure encore limitée par une cinétique de recombinaison des charges entre SC et PS plus rapide que celle des réactions catalytiques multielectroniques d'oxydation et de réduction de l'eau. Les efforts futurs devront se concentrer sur ce point, ainsi que sur l'amélioration de la stabilité des composés moléculaires et l'utilisation de métaux plus abondants.

Les auteurs remercient l'Agence nationale pour la recherche pour le financement de leurs travaux (projet « H2Photocat » du LABEX ARCANÉ (ANR-11-LABX-0003-01) et projet HeteroCop (ANR-09-BLAN-0183-01)). Ces travaux ont également été soutenus par l'Institut de Chimie moléculaire de Grenoble (ICMG FR 2067) et le programme COST CM1202 (PERSPECT H2O).

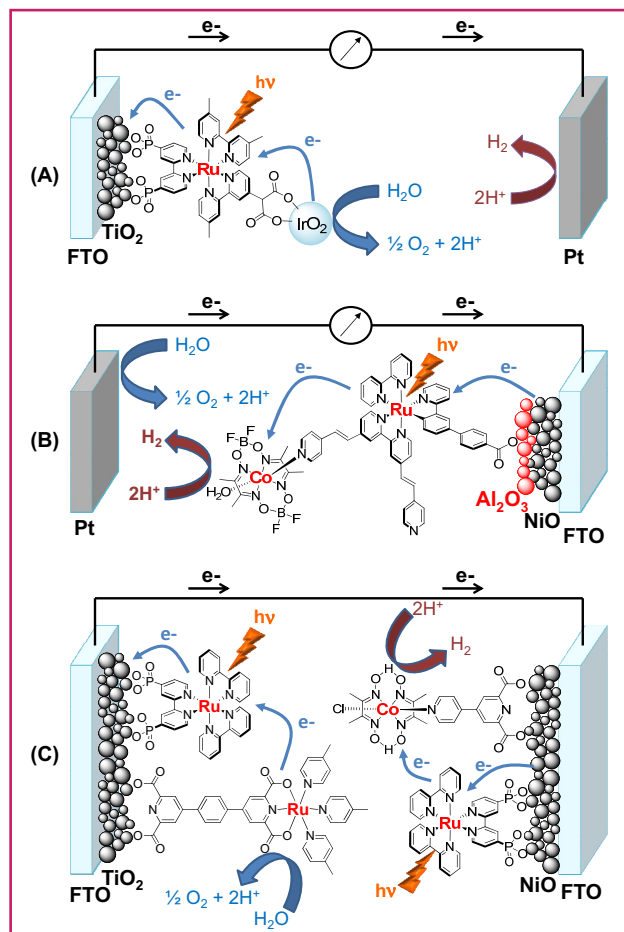


Figure 2 - Cellules DS-PEC à base de composés moléculaires de dissociation photo-induite de l'eau : (A) photocathode, (B) photoanode et (C) photocathode et photoanode couplées.

## Références

- [1] Armaroli N., Balzani V., *ChemSusChem*, **2011**, 4, p. 21.
- [2] Prévot M.S., Sivula K., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 17879.
- [3] Stoll T., Castillo C.E., Kayanuma M., Sandroni M., Daniel C., Odobel F., Fortage J., Collomb M.-N., *Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, p. 20.
- [4] Yu Z., Li F., Sun L., *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, p. 760.
- [5] Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7238.
- [6] Stoll T. et al., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 782.
- [7] Varma S., Castillo C.E., Stoll T., Fortage J., Blackman A.G., Molton F., Deronzier A., Collomb M.-N., *PhysChemChemPhys*, **2013**, 15, p. 17544.
- [8] Gimbert-Surinach C., Albero J., Stoll T., Fortage J., Collomb M.-N., Deronzier A., Palomares E., Llobet A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 7655.
- [9] Stoll T., Gennari M., Fortage J., Castillo C.E., Rebarz M., Sliwa M., Poizat O., Odobel F., Deronzier A., Collomb M.-N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2014**, 53, p. 1654.
- [10] Youngblood W.J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 926.
- [11] Ji Z.Q. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 11696.
- [12] Fan K. et al., *PhysChemChemPhys*, **2014**, 16, p. 25234.



M.-N. Collomb

**Marie-Noëlle Collomb** (auteur correspondant) est directrice de recherche au CNRS et **Jérôme Fortage** est chargé de recherche au CNRS au Département de Chimie moléculaire (DCM), Université Joseph Fourier-Grenoble 1\*.



J. Fortage

\* Département de Chimie moléculaire (DCM), UMR CNRS/UJF 5250, Laboratoire de Chimie Inorganique Redox (CIRE), 301 rue de la chimie, Bâtiment C, Université Grenoble Alpes, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, BP 53 38041, Grenoble Cedex 9.  
Courriels : marie-noelle.collomb@ujf-grenoble.fr ; jerome.fortage@ujf-grenoble.fr