

Photo-électrolyse de l'eau

Consigne individuel (20 min)

Expliciter les mécanismes photo-électrochimiques correspondant au fonctionnement de la cellule de photo-électrolyse de l'eau décrite ci-dessous (documents 1 et 2).

Vérifier que le dopage du TiO_2 permet l'utilisation du domaine visible du rayonnement solaire (document 3). Données : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

1. Cellule photo-électrochimique

Extraits de : *Développement par PECVD de membranes conductrices protoniques de type phosphonique pour la production d'hydrogène par (photo-)électrolyse de l'eau*. Thèse présentée par Arnaud Joël KINFACK LEOGA le 09 octobre 2018.

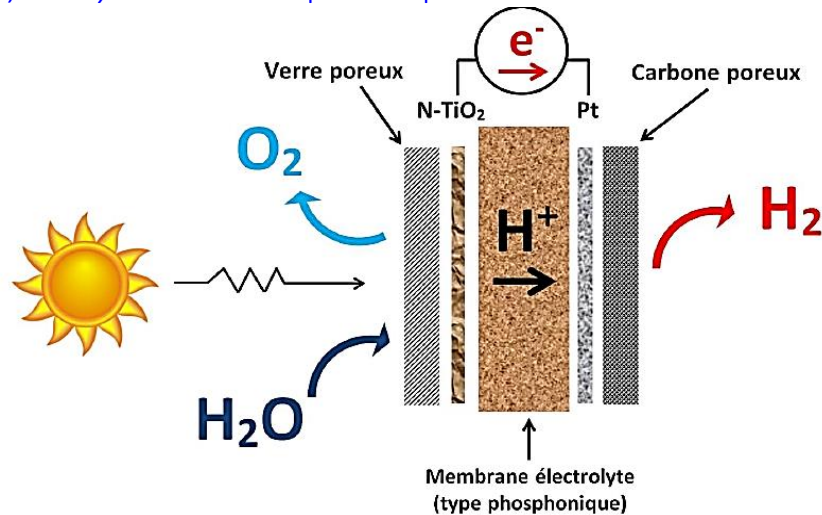


Figure 1 : Concept de cellule de photo-électrolyse de l'eau tout plasma

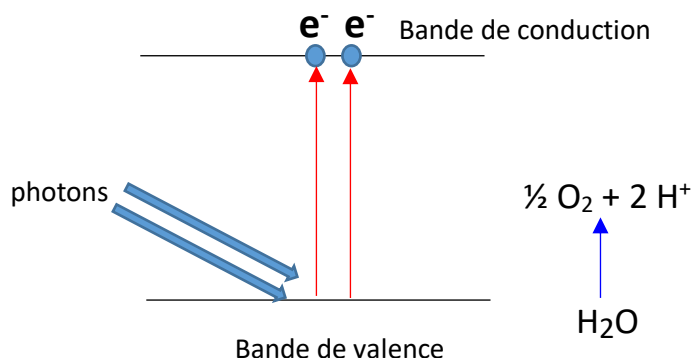
Le système final (Figure 1) envisagé dans le cadre du projet global dans lequel cette thèse s'inscrit est une cellule photo-électrochimique basée sur un assemblage multicouche membrane/électrodes (AME) obtenu à partir de couches minces préparées par procédés plasma selon la composition suivante :

- N-TiO₂/verre poreux comme anode pour la séparation de l'eau en protons, oxygène et électrons. Le TiO₂ est dopé à l'azote pour l'application solaire.
- Membrane électrolyte de type phosphonique comme milieu conducteur ionique.
- Pt-C (carbone platiné) comme cathode pour la réduction des protons en hydrogène H₂.

Le gros avantage d'un tel système est qu'il permet de produire de l'hydrogène sans apport d'énergie extérieur. D'après la littérature, le rendement visé pour un tel système peut atteindre les 20 mmol H₂·h⁻¹·g⁻¹(TiO₂) [CHIARELLO 2014]. [...] Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photo-catalytiques. [...] Le TiO₂ est le matériau de photo-électrode le plus largement étudié du fait de ses nombreux avantages ; il est en effet chimiquement stable, non-toxique, disponible et peu cher. L'anatase est la forme cristalline du TiO₂ qui présente les meilleures performances en termes de photo-activité [HSIEN 2001].

2. Photo-catalyse (en très simplifié...)

A la surface de l'oxyde de titane les photons reçus provoquent le passage d'électrons du niveau de valence au niveau de conduction. C'est ce qui permet ensuite l'oxydation de l'eau...



3. Semi-conducteurs et dopage du TiO₂

Extrait de : « *Le dioxyde de titane, une céramique semi-conductrice d'avenir* ». Loraine YOUSSEF. 13/10/2017.

On observe des niveaux discrets d'énergie au sein d'un atome ou d'une molécule ; au sein du solide, les niveaux d'énergie sont très proches, ce qui conduit à l'apparition de bandes d'énergie : une bande de valence (niveaux remplis d'électrons) et une bande de conduction (niveaux vides à 0 K).

La qualification d'un matériau d'isolant, de semi-conducteur ou de conducteur repose sur une étude approfondie de ses propriétés électriques. Par cela, nous entendons le comportement d'un matériau suite à l'application d'un champ électrique extérieur. Une telle réponse dépend d'une propriété intrinsèque majeure du matériau : la bande interdite (*bandgap* en anglais). Cette dernière constitue la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction.

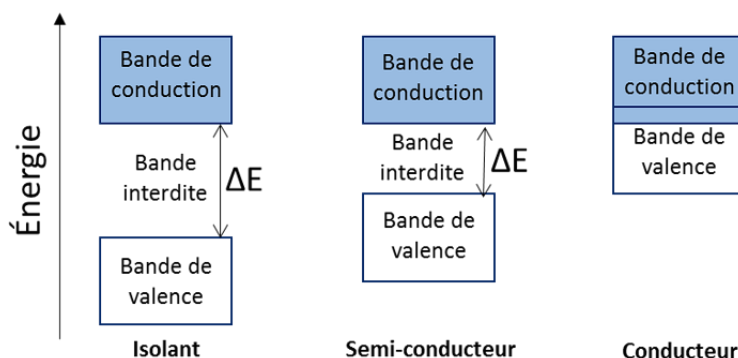


Figure 8: Illustration de la théorie des bandes des isolants, semi-conducteurs et conducteurs

Les électrons se trouvent initialement dans la bande de valence et la capacité conductrice du matériau est conditionnée par la facilité de transit de ces électrons vers la bande de conduction. Pour les conducteurs, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent : les électrons transitent instantanément entre les deux bandes et peuvent circuler dans le solide : la conductivité est bonne. Plus la bande interdite est large, plus le matériau acquiert un caractère isolant (bande interdite de l'ordre de 5-6 eV). Dans le cas d'un semi-conducteur, la bande interdite est plus faible que celle d'un isolant (entre 0,5 et 4 eV) : considéré isolant au départ, il peut devenir conducteur si une énergie suffisante est apportée (sous forme de chaleur, de rayonnement...) pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Un semi-conducteur photo-activé doit absorber un rayonnement d'énergie au moins équivalente à sa bande interdite afin de provoquer le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cela entraîne la formation d'un trou à la place de l'électron dans la bande de valence : une paire électron/trou est créée. [...]

Amélioration des propriétés photo-catalytiques de TiO₂ par dopage

Les chercheurs mettent à profit les propriétés photo-catalytiques du dioxyde de titane en l'intégrant à des systèmes de production d'énergie, notamment dans les cellules photo-électrochimiques. [...] Contrairement à la cellule photovoltaïque qui convertit l'énergie solaire directement en énergie électrique qui doit être utilisée immédiatement, la photo-électrolyse de l'eau utilise le rayonnement solaire pour produire de manière propre du dihydrogène utilisable plus tard dans des piles à combustibles. [...] L'obtention des propriétés photo-catalytiques du dioxyde de titane nécessite de travailler dans le proche UV (UV-A, 300 nm < λ < 400 nm), du fait d'une bande interdite de **3,2 eV**. Or les UV constituent une faible partie du spectre solaire [...]

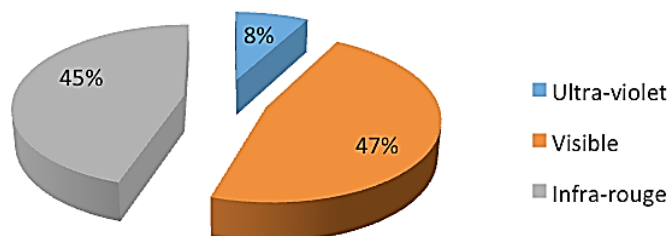


Figure 12: Répartition des domaines lumineux du spectre solaire

Pour améliorer l'efficacité du dioxyde de titane en photo-catalyse, plusieurs méthodes ont été mises au point. Parmi celles-ci, la technique la plus connue est le « dopage ». Un matériau est dopé lorsqu'un élément étranger est introduit au sein de sa maille. [...] Lors du dopage à l'azote, un niveau d'énergie est créé au sein de la bande interdite, ce qui permet de travailler dans le visible. [...] Dans ce matériau dopé, la bande interdite initiale de l'anatase (**3,2 eV**) est réduite vers une valeur voisine de **2,8 eV**, ce qui constitue un progrès pour l'application du TiO₂ dans le domaine solaire.