



English version below

Développement de photocathodes hybrides pour la production de carburant solaire

Soutenance de thèse de Tiphaine Bourgeteau

Mercredi 30 septembre 2015, 10h

Lieu : Amphithéâtre Faure, Ecole Polytechnique

Résumé

Afin d'utiliser l'énergie solaire, qui est intermittente, à l'égal des énergies fossiles (échelle du TW), l'hydrogène semble être un vecteur énergétique idéal. Il peut être produit à partir de l'eau et de l'énergie solaire dans des cellules photo-électrochimiques puis réutilisé à la demande, comme un carburant, sans rejet de CO₂.

Ce travail de thèse concerne le développement d'une photocathode sans matériau rare pour la photoproduction de H₂ via la réduction des protons. Pour cela, une cellule solaire à hétérojonction polymère-fullerène (P3HT:PCBM) a été couplée directement à un électrocatalyseur sans métal précieux, MoS₃. Les premiers assemblages ont été faits par des procédés en solution (spin-coating, spray). Les caractérisations photo-électrochimiques mises en place ont permis de mettre en évidence la présence d'un photo-courant (100 μA cm⁻²) correspondant à la production d'hydrogène, montrant la viabilité de ces photocathodes hybrides.

Pour améliorer les performances des photocathodes, des matériaux d'interface entre la couche mince photovoltaïque et le catalyseur ont été étudiés. L'aluminium protégé par le titane a permis d'atteindre des photocourants de 10 mA cm⁻². Parmi les autres matériaux testés, le C₆₀ a permis d'atteindre 2 mA cm⁻² mais avec une stabilité moindre. L'origine de l'amélioration des performances a été attribuée à l'isolement de la jonction photovoltaïque par rapport à l'électrolyte.

L'impact de la couche extractrice de trous (CET, située entre l'électrode transparente et le P3HT:PCBM) sur les performances a été montré en utilisant des oxydes amorphes (oxyde de graphène (GO), MoO_x, NiO_x) possédant des travaux de sortie élevés. Ce changement a permis la réalisation de photocathodes performantes (plusieurs mA cm⁻² et un photovoltage de 0.6 V avec MoO_x), et stables pendant plusieurs heures, avec des températures de dépôt ne dépassant pas 150 °C dans le cas du MoO_x et du GO. La différence des niveaux de Fermi entre la CET et l'électrolyte semble être la cause de ces meilleures performances.



Development of hybrid photocathodes for solar fuel production

PhD defense - Tiphaine Bourgeteau

September 30th, 2015, 10h

At the Amphithéâtre Faurre, Ecole Polytechnique

Abstract

Because renewable energies are intermittent, they must be converted and stored in order to use them at the same scale of fossil energies. When it is produced from water and sunlight, hydrogen appears to be an ideal energy carrier, because its use as a fuel does not involve any release of CO₂. Photo-electrochemical (PEC) cells able to carry out the photo-electrolysis of water are not yet cost-effective, and producing hydrogen in a PEC cell at industrial scale depends on the finding of readily-available and easily-processed materials.

In this thesis, the development of a noble-metal free hydrogen-evolving photocathode was undertaken, to reduce protons from light and acidic water. The photo-converting unit was based organic semiconductors organized in a polymer-fullerene bulk-heterojunction layer (P3HT:PCBM) coupled to amorphous molybdenum sulfide (MoS₃) as a catalyst, all deposited by solution processes. A photocurrent of up to 100 μA cm⁻² was obtained, corresponding to production of hydrogen, as analyzed by gas chromatography. These first results proved the viability of the concept of this hybrid noble-metal free photocathode.

In order to improve the photocathode performance, new configurations were designed. Firstly, interfacial materials placed between P3HT:PCBM and MoS₃ were studied to improve charge collection by the catalyst. Among studied materials, photocathodes with titanium-protected aluminum reached up to 10 mA cm⁻² of photocurrent. Among other tested materials, C₆₀ allowed to reach 2 mA cm⁻² but with a lower stability compared to metallic layers. The origin of the increased performance was attributed to the burying of the photovoltaic junction..

Secondly, the impact of the material between the transparent electrode and the photovoltaic part, i.e. the hole-transporting layer (HTL), was shown by using different amorphous oxides (graphene oxide (GO), MoO_x, NiO_x). It led to the fabrication of performant photocathodes (several mA cm⁻² and 0.6 V of photovoltage with MoO_x), stable for several hours, by process temperatures below 150 °C in the case of MoO_x and GO. The increase of the performance seemed to be related to the Fermi level difference between the HTL and the electrolyte.