

## Photoélectrochimie et conversion de l'énergie solaire

par Paul Cléchet, Claude Martelet, Jean-René Martin et René Olier

(École Centrale de Lyon, Service de chimie, 36, route de Dardilly, B.P. 163, 69130 Ecully)



P. Cléchet



C. Martelet



J.-R. Martin



R. Olier

Les auteurs analysent les progrès enregistrés ces toutes dernières années dans le domaine de la conversion photogalvanique de l'énergie solaire. Ce nouveau mode de conversion peut être réalisé à l'aide de deux types de dispositifs dans lesquels la photoexcitation concerne soit l'électrolyte, soit les électrodes. C'est à ces dernières, qui mettent en jeu des matériaux semi-conducteurs, que la majeure partie de cette revue est consacrée car certains d'entre eux ont déjà permis d'atteindre des taux de conversion notables. Outre la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, la photoexcitation de l'interphase semi-conducteur/électrolyte permet d'envisager un stockage chimique de l'énergie grâce à la génération d'espèces chimiques énergétiques par électrolyse photoassistée ou photoélectrosynthèse.

### 1. Introduction

Le soleil est une fantastique source d'énergie puisqu'il envoie chaque année, sur la terre, sous forme de rayonnements, une quantité d'énergie qui correspond approximativement à vingt-cinq fois les réserves estimées en combustible fossile et en uranium de notre planète\* et à dix mille fois la consommation annuelle mondiale en énergie (1). Cette dernière continuant à croître, les surgénérateurs et la fusion nucléaire n'étant encore que des promesses par ailleurs vivement discutées, il est indubitable qu'à plus ou moins long terme, ces réserves en énergie « stock » étant épuisées, seules seront disponibles les énergies « flux », c'est-à-dire l'énergie géo-thermique et l'énergie solaire ou ses formes dérivées (énergie hydraulique, énergie éolienne, gradient thermique des mers...). Bien que cette échéance soit encore lointaine, il est évident que l'exploitation rationnelle et progressive de ces deux « gisements » (surtout du deuxième qui est environ vingt mille fois supérieur au premier) doit nous permettre d'ores et déjà d'économiser nos réserves et de prolonger leur utilisation jusqu'à ce qu'une relève massive soit technologiquement possible.

La récente prise de conscience de ce problème, en grande partie due à la crise du pétrole, a fortement stimulé les recherches dans le domaine de l'utilisation et de la conversion de l'énergie solaire. Elle a, de ce fait, favorisé l'épanouissement, ou du moins la réorientation dans une direction plus appliquée, de disciplines pour lesquelles les travaux étaient auparavant d'inspiration fondamentale (2-5).

C'est le cas de la photoélectrochimie et de son corollaire : la conversion photogalvanique de l'énergie solaire.

### 2. L'effet photogalvanique

A l'heure présente, il est possible de distinguer trois grands axes de recherche dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire (6) :

- la conversion en énergie calorifique destinée soit au chauffage soit à la production d'électricité ou d'énergie mécanique.
- la conversion directe en énergie électrique par utilisation de l'effet photovoltaïque. Ce mode de conversion a récemment fait l'objet d'une mise au point dans ce journal (7).
- la conversion en espèces chimiques ou végétales par photo ou bioconversion.

Le premier mode de conversion est du type *thermodynamique*, les deux autres du type *quantique* car ils sont liés à la promotion dans la matière, sous l'effet de l'excitation photonique, d'électrons à des niveaux d'énergie quantifiés plus élevés que le niveau fondamental.

\* Estimation qui est actuellement de l'ordre de  $6 \cdot 10^{16}$  kWh (1).

L'énergie lumineuse provisoirement stockée sous forme d'énergie électronique de courte durée de vie est ensuite récupérée, en partie tout au moins, sous forme d'énergie électrique (effet photovoltaïque) ou d'énergie chimique (photo et bioconversion).

La conversion photogalvanique de l'énergie solaire qui met à profit toutes les modifications que l'on peut observer dans une cellule galvanique quand elle est soumise à une illumination (8-12) est également du type quantique.

C'est un procédé original et très récent de conversion de l'énergie lumineuse puisqu'on peut faire remonter son origine, du moins pour ce qui concerne les dispositifs à électrodes semiconductrices, aux travaux sur le dioxyde de titane publiés par Honda vers les années soixante dix (13-15). Après une période d'incubation et de silence total, de 1970 à 1975, elle connaît depuis une expansion spectaculaire. Plus de quarante laboratoires universitaires et vingt laboratoires industriels, ayant une activité importante dans ce domaine, ont pu

être recensés à la fin de 1977. Deux congrès internationaux lui ont déjà été consacrés, en partie seulement pour le premier (16), en totalité pour le second (17)\*.

Cet engouement, bien que justifié, ne doit pas faire oublier que la conversion photogalvanique n'en est encore qu'à ses premiers balbutiements. Quel que soit son avenir pour la conversion directe de l'énergie solaire, nous verrons que ses possibilités dans le domaine de l'électrolyse photoassistée, de la photoélectrocatalyse et de la photoélectrosynthèse, c'est-à-dire dans le domaine de la génération d'espèces chimiques, ouvrent un champ d'investigations dont il n'est pas déraisonnable d'attendre des retombées concrètes.

La conversion photogalvanique faisant usage de dispositifs électrochimiques, la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu passe nécessairement par celle du fonctionnement de ces dispositifs. En premier lieu nous les rappellerons donc succinctement et précisons certaines notions essentielles comme celles des niveaux d'énergie électronique dans les électrodes et dans la solution.

### 3. Niveau de Fermi dans les électrodes et dans la solution

Dans une cellule galvanique classique, la circulation des charges électriques dans le circuit extérieur s'accompagne, dans la solution électrolytique, d'un double flux d'espèces chimiques électroactives qui sont respectivement oxydées à l'anode et réduites à la cathode. Le sens de ces transferts électroniques, vers l'anode pour ce qui est de l'oxydation et à partir de la cathode pour ce qui est de la réduction, dépend de la disposition relative des niveaux accepteurs et donateurs d'électrons dans les espèces en solution d'une part et dans les électrodes d'autre part. L'ensemble de ces deux processus d'échange électronique constitue la réaction chimique globale d'oxydo-réduction qui se déroule dans la cellule galvanique durant son fonctionnement.

Dans un métal, le remplissage des états quantiques électroniques obéit à la distribution de Fermi-Dirac. A température ordinaire la forme de cette distribution est telle que l'on peut admettre que tous les états quantiques situés au-dessus du niveau de Fermi,  $(E_F)_M$ , sont vides et que ceux situés au-dessous sont pleins. Dans une électrode métallique, les électrons échangés avec les espèces électroactives en solution le sont donc au voisinage de ce niveau de Fermi dont l'énergie est habituellement exprimée (en électron-volts) par rapport à un niveau de référence qui est celui de l'électron dans le vide ( $e^-$  vide). C'est le niveau de référence des physiciens. Le niveau de Fermi du métal, compte tenu de cette origine, représente donc le travail nécessaire pour extraire un électron de ce niveau et l'amener dans le vide.

Parallèlement, un couple oxydo-réducteur dans la solution est caractérisé par son potentiel redox,  $\epsilon_{redox}$ , que l'on exprime (en volts) dans une échelle ayant pour origine le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH). La quantité  $|e\epsilon_{redox}|$  ( $e$  : charge de l'électron) représente, à une constante près, le travail nécessaire pour transférer un électron de l'espèce réductrice solvatée du couple jusqu'au vide. Cette constante, qui est voisine de  $-4,5$  eV (18), représente la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'électrode normale à hydrogène, référence habituelle des électrochimistes, et le niveau du vide. Par analogie on est convenu d'appeler l'équivalent énergétique du potentiel redox d'un couple son niveau de Fermi. On le représente par  $(E_F)_{redox}$ .

Cette correspondance (au facteur  $e$  près) entre les échelles en énergie et en potentiel, fait que le niveau de Fermi d'une électrode et le potentiel redox d'un couple redox (ou le potentiel d'une solution contenant différents couples en équilibre), peuvent être représentés dans un même diagramme.

Dans la suite de cet article nous parlerons donc indifféremment de niveau de Fermi ou de potentiel que l'on exprimera en électron volts ou en volts.

Comme le montre la figure 1, l'axe des énergies électroniques croissantes est dirigé vers le haut alors que celui des potentiels

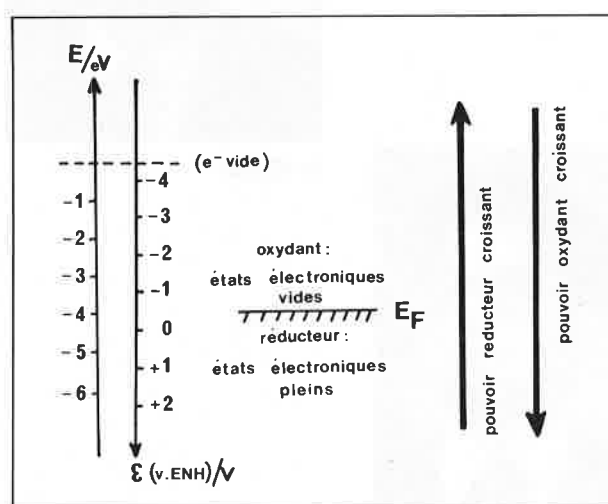


Figure 1. Diagramme énergétique électronique.

croissants est dirigé vers le bas. Plus le niveau de Fermi d'une électrode, ou d'une solution, est bas dans un tel diagramme et plus cette électrode, ou cette solution, est oxydante (avide d'électrons). Plus ces niveaux sont élevés dans le diagramme et plus le pouvoir réducteur (ou donneur d'électrons) augmente.

Pour des raisons liées à la rapidité des échanges électroniques par rapport au temps de réorganisation de la couche de solvation autour de l'espèce en solution qui a participé à cet échange (principe de Franck-Condon), on peut montrer (2, 3, 19) que les états accepteurs (vides) de l'espèce oxydante sont situés en majorité au-dessus du niveau de Fermi du couple et les états donateurs (pleins) au-dessous.

A la forme de la distribution des états donateurs et accepteurs près, il y a un parallélisme total entre le niveau de Fermi dans une électrode métallique et le niveau de Fermi d'un couple redox.

Quand une électrode métallique est plongée dans une solution contenant un couple redox, la différence entre le travail nécessaire pour extraire un électron du métal et un électron de l'espèce réduite du couple en solution, fait que des échanges électroniques ont lieu entre ces deux milieux jusqu'à ce que les niveaux  $(E_F)_M$  et  $(E_F)_{redox}$  s'égalisent. On est alors à l'équilibre, une double couche électrique s'établit dans l'interphase (Figure 2a). Les courants d'oxydation et de réduction sont alors tels qu'ils se compensent en donnant un courant

\* La deuxième Conférence internationale sur la conversion photochimique et le stockage de l'énergie solaire, qui a fait suite à la conférence de Londres (16), vient en outre de se tenir à Cambridge du 10 au 12 août 1978.

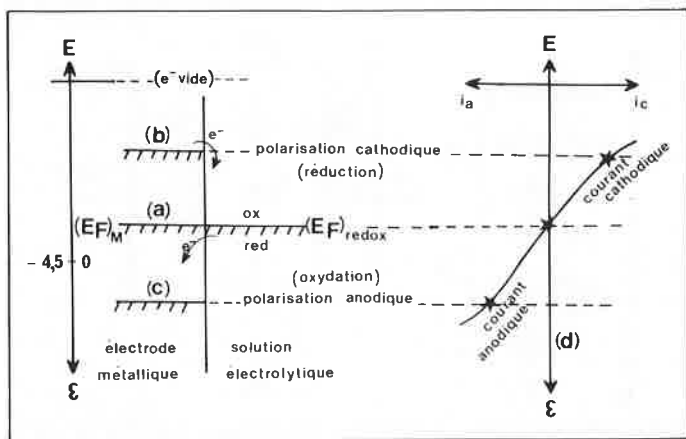


Figure 2. Diagramme énergétique électronique simplifié d'une interface-électrode métallique-solution électrolytique : a) à l'équilibre, b) sous polarisation cathodique, c) sous polarisation anodique, d) courbe voltampérométrique correspondante.

global d'échange nul ( $i = 0$ ). En polarisant négativement l'électrode par rapport à la solution on élève son niveau de Fermi. Ceci entraîne l'apparition d'un courant global cathodique ( $i_c$ ), par écoulement d'électrons de l'électrode vers l'espèce oxydante du couple (Figure 2b). En polarisant l'électrode positivement on abaisse son niveau de Fermi, l'électrode peut ainsi accueillir des électrons de l'espèce réduite du couple, le courant global ( $i_a$ ) est alors anodique (Figure 2c). La vitesse des échanges électroniques, c'est-à-dire la valeur de la densité  $i$  du courant faradique pour une polarisation donnée de l'électrode, dépend en premier lieu de la forme de la barrière de potentiel dans la double couche. La courbe voltampérométrique expérimentale correspondante,  $i = f(\epsilon)$ , que l'on peut tracer à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, apparaît sur la figure 2d.

#### 4. Excitation des espèces en solution

Les photons d'énergie supérieure à celle qui sépare le premier état singulet d'une espèce électroactive impliquée dans la réaction chimique d'une cellule galvanique, de celui de son niveau fondamental, sont capables d'amener ces espèces à l'état excité. Comme le montrent les figures 3a et b, les molécules excitées ont une énergie d'ionisation ( $I^*$ ) plus faible et une affinité électronique ( $A^*$ ) plus élevée que les molécules à l'état fondamental (I et A). Il en résulte que le pouvoir réducteur et le pouvoir oxydant de ces molécules sont augmentés tous les deux (19). Sous illumination, pour de telles espèces excitées, il y a donc modifications des potentiels redox

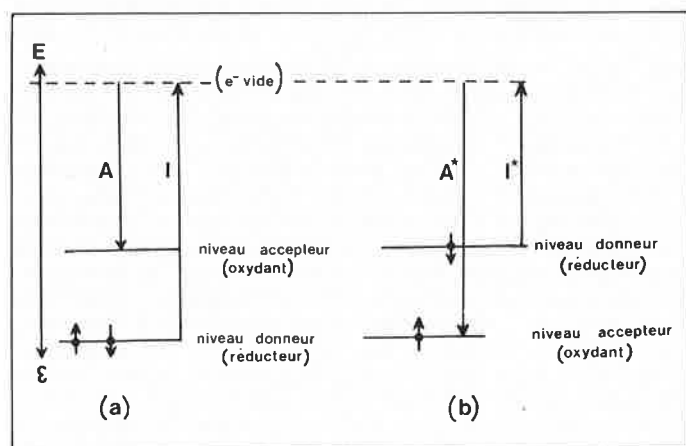


Figure 3. État fondamental (a) et singulet (a) d'une molécule (9).

Chaque fois qu'une excitation photonique modifie la disposition relative des niveaux de Fermi de l'électrode ou de la solution telle qu'elle existe dans l'obscurité, on crée un effet photogalvanique. Cet effet peut donc s'obtenir :

- soit par absorption de photons par une espèce électroactive en solution (9, 10, 19), ce qui entraîne une variation du niveau de Fermi de la solution.
- soit par absorption de photons par une électrode photosensible, ce qui entraîne une variation du niveau de Fermi de l'électrode.

Dans le premier cas le mécanisme évoque celui de l'acte initial de la photosynthèse qui consiste en une excitation des pigments chlorophylliens. Dans le deuxième cas, qui intéresse les électrodes semi-conductrices, le mécanisme est très proche de l'effet photovoltaïque.

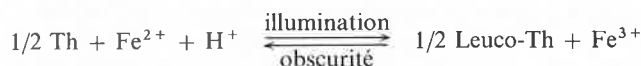
Quand une excitation photonique entraîne des modifications de niveaux, elle conduit ainsi à une situation thermodynamiquement favorable par rapport à celle que l'on observe dans l'obscurité et il y a possibilité de conversion de l'énergie lumineuse. Si la réaction chimique dans la cellule galvanique a une enthalpie libre positive dans l'obscurité et négative sous illumination, on dispose alors d'un ensemble photogalvanique capable, théoriquement, de fonctionner de façon spontanée. Si cette enthalpie libre est simplement moins positive sous illumination on dispose alors d'un ensemble dont le fonctionnement est seulement aidé par la lumière, il est photoassisté.

De plus, comme dans toutes les cellules galvaniques, que celles-ci fonctionnent en régime spontané ou en régime forcé, la circulation des charges est toujours associée à l'apparition d'espèces chimiques aux électrodes, deux types de conversion, et donc de dispositifs, sont envisageables :

- ceux qui sont conçus pour produire du courant électrique : ce sont les convertisseurs photogalvaniques.
- ceux qui sont conçus pour produire des espèces chimiques énergétiquement (stockage chimique de l'énergie) ou bioénergétiquement (chaîne alimentaire) intéressants : ce sont les dispositifs d'électrolyse photoassistée ou de photoélectrosynthèse.

correspondant à leur oxydation et à leur réduction et possibilité de donner lieu, en fonction des espèces antagonistes présentes, à des réactions redox ne pouvant avoir lieu dans l'obscurité. Ceci peut être mis à profit pour avoir un effet photogalvanique. Ces espèces excitées sont nécessairement des colorants si l'on désire que les dispositifs convertisseurs soient adaptés de façon convenable au spectre solaire.

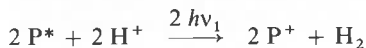
Des convertisseurs photogalvaniques capables de produire du courant électrique à partir de réactions chimiques photosensibles homogènes ont été décrits depuis longtemps ; ils ont été passés en revue dans un article bien documenté (9). Le plus connu d'entre eux met en jeu la réaction réversible entre la thionine (Th) et les ions ferreux (9, 10, 20-22) qui a une enthalpie libre de réaction légèrement positive (40 KJ à pH<sub>2</sub>).



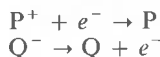
Une électrode de platine plongée dans la partie éclairée d'une solution acide de thionine et d'ion ferreux prend un potentiel négatif par rapport à une électrode de platine plongée dans la partie non éclairée. Il y a donc formation d'une pile dont les performances selon Hall *et al* (22) sont cependant encore très modestes (0,03 %).

Tout récemment, le principe d'une cellule de conception originale a été décrit par Lepoutre (23, 24) dans laquelle l'électrolyse photoassistée de l'eau, donc la production d'hydrogène, devrait pouvoir être réalisée sans consommation de colorant. Dans cette cellule, les formes excitées P et Q de deux colorants servent, l'une à réduire l'eau en hydrogène dans l'un des deux compartiments, l'autre à l'oxyder en

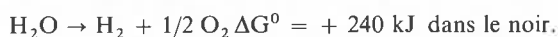
oxygène dans le deuxième compartiment selon les réactions :



Une membrane cationique permet le transfert des ions  $H^+$  d'un compartiment à l'autre. Les deux colorants sont régénérés par réaction cathodique et anodique à la surface de deux électrodes en court-circuit.



La réaction globale est donc :



Quatre photons sont nécessaires pour dissocier une molécule d'eau, leurs fréquences ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) sont égales ou supérieures au seuil d'excitation des deux colorants. La disposition des systèmes redox des deux colorants dans l'obscurité et sous illumination, ainsi que le schéma de principe de la cellule sont représentés figure 4a et b. Pour que  $P^*$  et  $Q^*$  soient respectivement capables de réduire et d'oxyder l'eau ils doivent être situés, le premier au-dessus du niveau de Fermi du couple  $H^+/H_2$  et le second au-dessous du couple  $O_2/H_2O$ .

Ces deux dispositifs illustrent les deux possibilités de conversion évoquées plus haut, à savoir la fourniture de courant électrique pour

## 5. Excitation des électrodes

Dans certaines conditions, des photons frappant la surface d'une électrode peuvent créer dans le matériau de cette électrode de nouveaux états donneurs et accepteurs, ce qui modifie son niveau de Fermi engendrant ainsi un effet photogalvanique. De tels effets ont été observés pour la première fois par Becquerel (25) qui leur a donné son nom.

Dans un métal, la densité très élevée des électrons au voisinage du niveau de Fermi fait que leur distribution n'est pas perturbée de façon sérieuse par une illumination. Aucun effet important n'est à attendre de telles électrodes ; les courbes voltampérométriques, dans l'obscurité et sous illumination, ne présentent généralement que des différences infimes.

Il en va tout autrement d'une électrode semi-conductrice.

Lorsqu'une telle électrode est mise au contact d'une solution électrolytique, par échange d'électrons son niveau de Fermi,  $(E_F)_{sc}$ , s'aligne, comme celui d'une électrode métallique, avec celui de la solution, tandis qu'une différence de potentiel s'établit dans l'interphase. Alors que pour une électrode métallique cette chute du potentiel de Galvani se produit essentiellement à l'intérieur de la phase liquide (dans la double couche diffuse d'Helmholtz-Gouy), c'est le contraire qui se produit dans l'interphase semi-conducteur-électrolyte. La densité de porteurs de charges libres dans un semi-conducteur est en effet généralement bien plus faible ( $10^{15}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) que dans une solution électrolytique moyennement concentrée ( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour une solution molaire d'un sel monovalent), et de ce fait le semi-conducteur joue, d'un point de vue électrostatique, vis-à-vis de la solution, un rôle analogue à celui d'une solution vis-à-vis d'un métal. La charge d'espace qui apparaît à l'intérieur du semi-conducteur dans la zone où se produit l'essentiel de la chute de potentiel peut être comparée à la double couche diffuse de la solution dans le cas d'un métal.

Modifier la polarisation d'une électrode semi-conductrice par rapport à la solution, c'est-à-dire modifier la position de son niveau de Fermi vis-à-vis de celui de la solution, se traduit par un changement de la courbure du potentiel (et des bandes de conduction et de valence qui lui sont parallèles) dans la couche de charge d'espace. La chute de

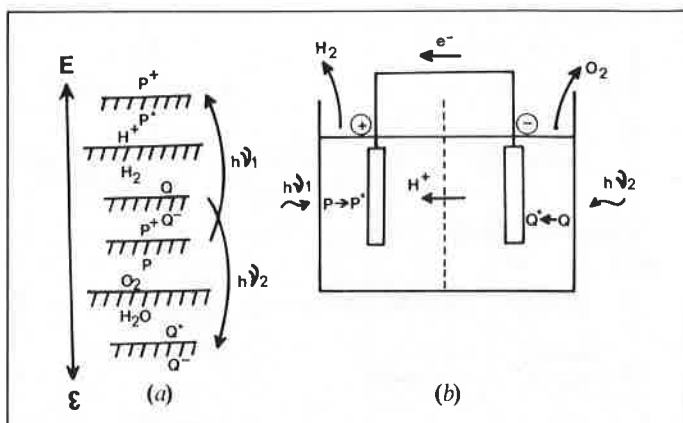


Figure 4. Cellule d'électrolyse photoassistée de l'eau de Lepoutre (23, 24) : (a) diagramme énergétique électronique montrant le saut de potentiel des deux colorants sous illumination, (b) schéma de principe de la cellule.

le premier et le stockage de l'énergie sous forme chimique ( $H_2$ ) pour le second. Ces deux dispositifs fonctionnent de façon spontanée.

Les taux de conversion de l'énergie solaire obtenus jusqu'à présent à partir de telles cellules galvaniques à colorants sont encore très faibles. Comme nous le verrons plus loin, des progrès ont été réalisés ces dernières années en utilisant comme collecteurs de charge des électrodes semi-conductrices qui facilitent les transferts électroniques et diminuent le taux de recombinaison (66, 68, 69).

potentiel dans la solution électrolytique n'est en général, quant à elle, que peu modifiée (2, 3, 8, 19). La valeur du potentiel électrique et la position des bandes de conduction et de valence à la surface d'un semi-conducteur peuvent donc être considérées comme à peu près constantes quand varie la polarisation : c'est un des points fondamentaux sur lesquels repose les explications proposées par Gerischer de l'effet photogalvanique (8).

Le diagramme énergétique électronique idéalisé de l'interphase d'un semi-conducteur de type  $n$  obéissant au modèle ci-dessus est représenté figure 5. Il illustre les variations de la courbure des bandes que subit un tel semi-conducteur sous différentes polarisations. Pour un couple semi-conducteur-solution électrolytique le potentiel électrique pour lequel les bandes sont plates à l'intérieur du semi-conducteur est appelé son potentiel de bande plate  $\epsilon_{bp}$  (Figure 5d).

Dans un dispositif convertisseur en fonctionnement normal la courbure de bande d'un semi-conducteur de type  $n$  est positive, pour un semi-conducteur de type  $p$  elle est au contraire négative. Dans les deux cas le semi-conducteur est appauvri en porteurs majoritaires en surface (en électrons  $e^-$  pour le type  $n$  et les trous  $p^+$  pour le type  $P$ ) et un champ électrique ( $E$ ) apparaît dans cette zone appauvrie. Ce champ, intense, est à l'origine de l'effet photogalvanique comme l'est, par ailleurs, le champ électrique dans une jonction solide pour l'effet photovoltaïque. Les schémas *a*, *b* et *c* de la figure 5 rappellent du reste celui d'une diode de Schottky, la solution jouant là le rôle du métal comme il l'a déjà été dit plus haut. Le contact semi-conducteur-solution électrolytique a de ce fait un pouvoir redresseur. Pour un semi-conducteur de type  $n$ , la barrière de potentiel s'oppose au passage des électrons (Figure 5). La réduction, par les électrons de la bande de conduction, n'est possible qu'au voisinage du potentiel de bande plate où la densité électronique superficielle devient forte. L'oxydation est, en théorie, impossible quel que soit le potentiel puisque la courbure, donc la hauteur de la barrière, augmente avec la polarisation anodique. Quand celle-ci devient importante on peut cependant observer des courants d'oxydation dus à d'autres phénomènes tels que celui de l'effet tunnel par exemple. La courbe voltampérométrique idéalisée correspondante est représentée figure 6a. Pour un semi-conducteur de type  $p$  on observe des

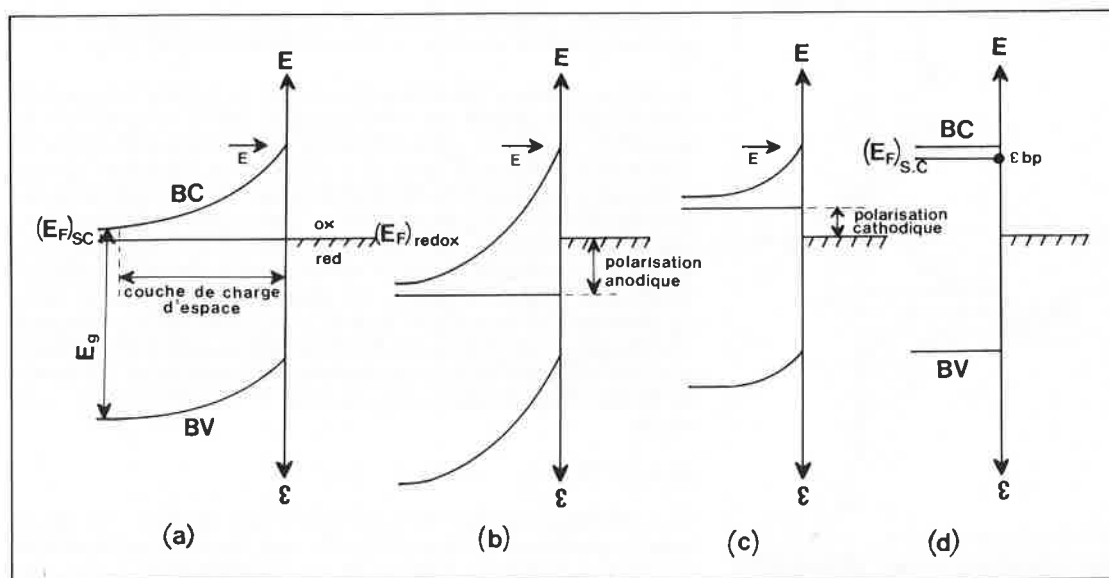


Figure 5. Diagramme énergétique électronique de l'interphase semi-conducteur solution électrolytique pour un semi-conducteur de type  $n$  : Bc : Bande de conduction ; Bv : Bande de valence ; Eg : Bande interdite.

a) à l'équilibre, b) sous polarisation anodique, c) sous polarisation cathodique, d) au potentiel de bande plate.

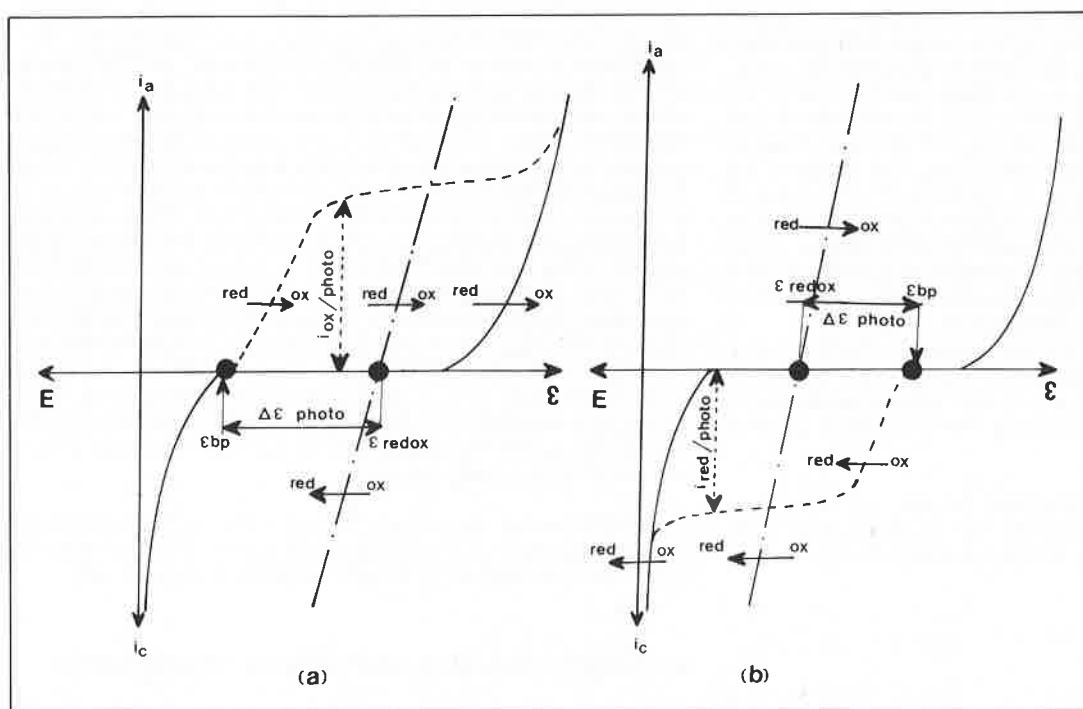


Figure 6. Courbes voltampérométriques idéalisées pour un semi-conducteur de type  $n$ (a) et  $p$ (b), — dans l'obscurité, - - - - sous illumination, - · - · - courbe idéale obtenue à l'aide d'une électrode de type métallique à la surface de laquelle la réaction redox est rapide.

phénomènes analogues, mais le signe des charges et des potentiels est alors inversé (Figure 6b).

L'illumination de l'interphase semi-conducteur-solution électrolytique par des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite  $E_g$  du semi-conducteur entraîne la promotion d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction et la création de paires électron-trous (Figure 7). Comme dans une cellule photovoltaïque, sous l'influence du champ électrique les paires se séparent, les porteurs majoritaires étant drainés vers l'intérieur du semi-conducteur et les porteurs minoritaires vers la surface. Pour un semi-conducteur de type  $n$ , les porteurs minoritaires sont les trous qui apparaissent dans la bande de valence en surface, donc dans le bas du

diagramme (Figure 7a). Ils ont donc un fort pouvoir oxydant et sont capables d'oxyder des espèces en solution. Pour un semi-conducteur de type  $p$ , ce sont les électrons des paires qui apparaissent en surface dans le haut du diagramme, ils sont donc très réducteurs et vont jouer ce rôle vis-à-vis de la solution (Figure 7b).

L'apparition de ces porteurs minoritaires dans des situations énergétiques favorisées fera que les réactions d'oxydation seront, d'une façon générale, facilitées à la surface d'un semi-conducteur de type  $n$  et les réactions de réduction facilitées à la surface de semi-conducteurs de type  $p$ .

Quel est l'ordre de grandeur du gain de potentiel dû à l'illumination ?

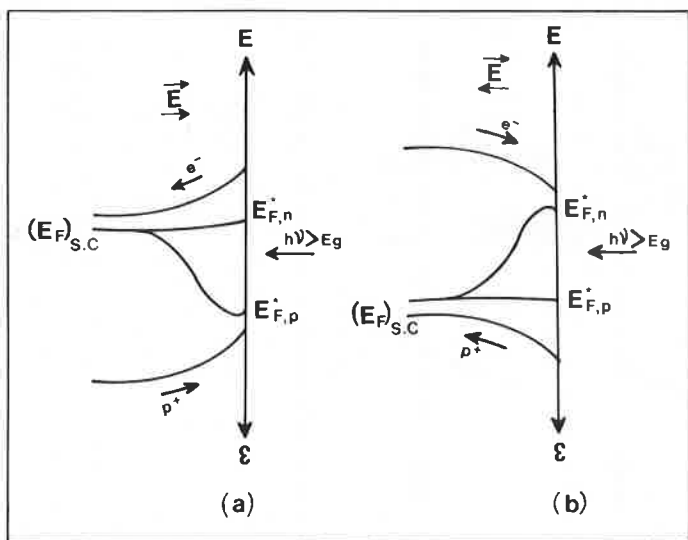


Figure 7. Formation de paires électron-trous par illumination d'un semi-conducteur de type *n* (a) et *p* (b).

A la distribution des charges à l'équilibre dans l'obscurité succède, sous illumination, une situation hors d'équilibre dans laquelle photoélectrons et photo-trous ont des énergies distinctes puisqu'ils se manifestent à des niveaux différents. Ces charges hors d'équilibre peuvent être caractérisées par des quasi-niveaux de Fermi,  $E_{F,n}^*$  et  $E_{F,p}^*$ , distincts du niveau de Fermi  $(E_F)_{S,C}$  commun aux électrons et aux trous à l'intérieur du semi-conducteur (26-30). De tels niveaux sont représentés figure 7, leur position vis-à-vis de  $(E_F)_{S,C}$  dépend du nombre de porteurs de charges hors d'équilibre, c'est-à-dire du flux lumineux, de son absorption par le matériau, de la vitesse de recombinaison de ces charges, de leur propriété de transport et de leur distribution dans la zone illuminée (27). Ces niveaux seront beaucoup plus éloignés de cette position commune pour les porteurs minoritaires que pour les porteurs majoritaires dont le nombre relatif n'augmente que faiblement sous illumination.

A l'équilibre sous illumination, le quasi-niveau de Fermi des porteurs minoritaires, qui se comportent comme des agents de photooxydation ( $p^+$ ) ou réduction ( $e^-$ ), sont naturellement alignés avec le niveau de Fermi de la solution. Cette situation apparaît figure 8 (courbes - - - -).

Parallèlement à la formation des quasi-niveaux, on observe un relèvement du niveau de Fermi de l'intérieur du matériau (donc du potentiel de l'électrode) pour le semi-conducteur de type *n* et un

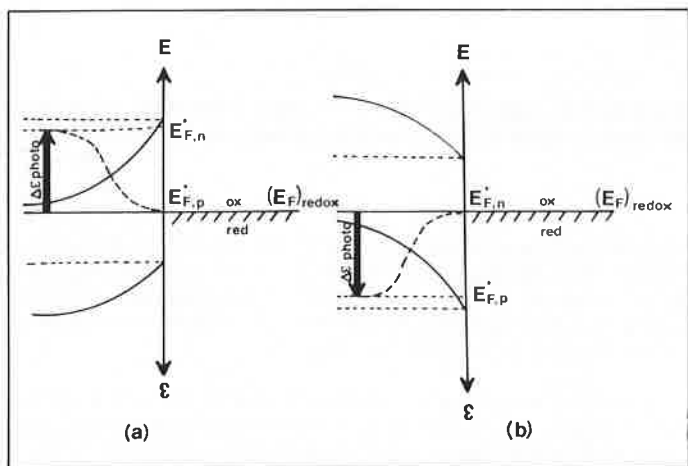


Figure 8. Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur type *n* (a) et *p* (b) à l'équilibre dans l'obscurité (—) et sous forte illumination (- - - -).

abaissement pour celui de type *p*. Ce sont à ces déplacements de potentiel que l'on réservera le nom de photopotential ( $\Delta\varepsilon_{photo}$ ).

Le drainage des porteurs minoritaires vers la surface, et l'oxydoréduction photoassistée, ne sont possibles que si la courbure du potentiel et le sens du champ électrique dans la zone perturbée sont convenables. Cela se produit si le potentiel de l'électrode devient supérieur au potentiel de bande plate pour le type *n* (photooxydation) et inférieur à ce potentiel pour le type *p* (photoréduction). Ceci fait que le potentiel de repos d'un semi-conducteur, sous une illumination suffisante, doit être sensiblement égal à son potentiel de bande plate (Figure 8). Ceci a été vérifié pour de nombreux semi-conducteurs (31) et confirme le modèle de Gerischer. Les photopotentials,  $\Delta\varepsilon_{photo}$  sont donc au maximum égaux, sous forte illumination, à la différence entre le niveau redox de la solution et le potentiel de bande plate du semi-conducteur et ne peuvent dépasser cette valeur

$$\Delta\varepsilon_{photo} = (E_F)_{redox} - (E_F)_{bp} = \varepsilon_{redox} - \varepsilon_{bp}$$

Sous illumination, dans un semi-conducteur de type *n* les photo-trous apparaissent au niveau  $E_{F,p}^*$ , ils sont thermodynamiquement capables d'oxyder tous les réducteurs des couples dont le niveau de Fermi est situé au-dessus de leur quasi-niveau. De la même façon, les photoélectrons dans un semi-conducteur de type *p*, apparaissent au niveau  $E_{F,n}^*$ , ils sont également capables de réduire tous les oxydants dont le niveau de Fermi est situé au-dessous de leur quasi-niveau. Les courbes d'oxydation (type *n*) et de réduction (type *p*) photoassistées sous forte illumination s'élèvent donc à partir de potentiels voisins du potentiel de bande plate (Figure 6). Par contre les courbes de réduction sur semi-conducteur de type *n*, et d'oxydation sur semi-conducteur de type *p*, ne diffèrent pratiquement pas des courbes obtenues dans le noir, puisque ces échanges concernent les porteurs majoritaires dont la densité varie peu avec l'illumination et ne devient importante qu'au voisinage de  $\varepsilon_{bp}$ . L'intensité du photocourant présente un palier dont la hauteur est limitée par la valeur du flux de porteurs minoritaires qui lui-même dépend du flux lumineux et du rendement quantique de conversion. Celui-ci tient compte de tous les facteurs évoqués plus haut qui conditionnent la position des quasi-niveaux. Pour un semi-conducteur de type *n* tel que  $TiO_2$  ce rendement peut atteindre 60 à 80 % (32). Sur la figure 6 a été également tracée la courbe que l'on pourrait obtenir à l'aide d'une électrode métallique à la surface de laquelle la réaction d'oxydo-réduction du couple considéré serait rapide (courbe - · - · -). Les gains de potentiel,  $\Delta\varepsilon_{photo}$ , apparaissent clairement sur cette figure. Ces gains permettent d'imaginer des dispositifs conçus comme ceux de la partie 4, pour extraire soit de la puissance électrique soit des espèces chimiques intéressantes.

Pour illustrer ces deux types de convertisseurs nous prendrons comme exemple un semi-conducteur de type *n* car ce sont actuellement, après les travaux de Honda sur  $TiO_2$ , les plus étudiés.

## a) Générateurs photogalvaniques autorégénérés

Si on associe une électrode photosensible de type *n*, plongeant dans une solution contenant un couple redox de potentiel  $\varepsilon_{redox}$ , à une contre-électrode à la surface de laquelle la réaction de réduction de l'oxydant du couple est rapide, on réalise un générateur photogalvanique autorégénéré (Figure 9). Dans l'obscurité, en court-circuit, les électrodes prennent le même potentiel qui est fixé par la contre-électrode à la valeur  $\varepsilon_{redox}$ . Sous illumination, en court-circuit, le potentiel commun à ces deux électrodes devient plus négatif grâce à l'effet photogalvanique et prend la valeur  $\varepsilon_{cc}$  pour laquelle le courant d'oxydation photoinduit et le courant de réduction sont égaux. Dans cette situation le quasi-niveau de Fermi des trous est situé au-dessous du potentiel redox du couple puisqu'il y a débit. Si on oppose une force contre-électromotrice au générateur, les deux électrodes prennent des potentiels distincts tandis que le courant décroît (Figure 9d). A l'équilibre, pour un courant nul, l'électrode semi-conductrice prend le potentiel  $(\varepsilon_a)_{eq} = \varepsilon_{bp}$  et la contre-électrode le potentiel  $(\varepsilon_c)_{eq} = \varepsilon_{redox}$ ; le quasi-niveau de Fermi des trous est alors aligné avec le niveau de Fermi du couple.

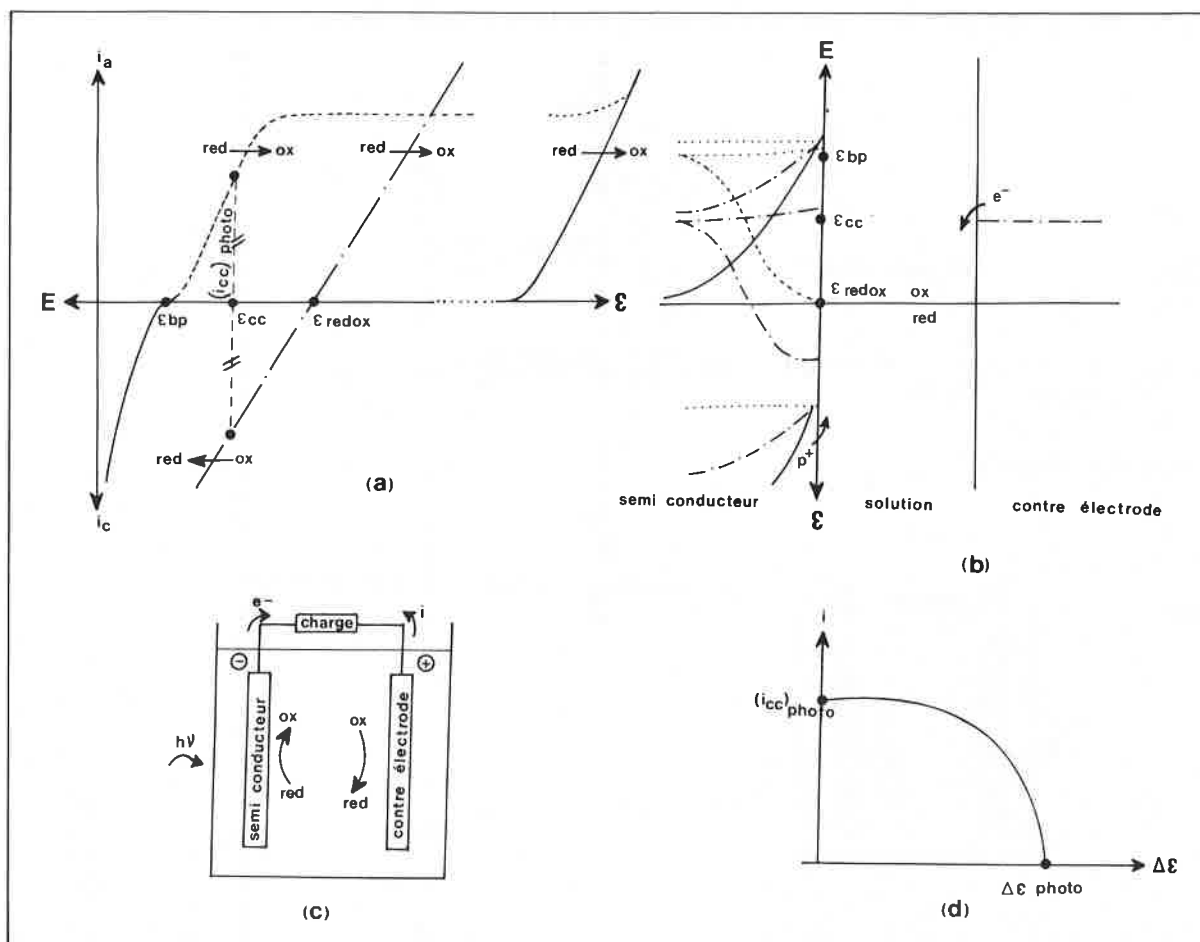


Figure 9. Cellule photogalvanique autorégénérée (semi-conducteur de type  $n$ ) : a) courbes voltampérométriques (les symboles sont les mêmes que dans la figure 6, b) diagrammes énergétique électronique : — court-circuit dans l'obscurité, - - - court-circuit sous illumination, ---- équilibre sous illumination, c) schéma du convertisseur, d) caractéristique courant-tension.

Dans cette pile, la quantité d'oxydant fabriquée à l'anode est exactement égale à la quantité réduite à la cathode et le bilan chimique est nul ; aucune espèce n'est consommée, l'énergie des photons est, en partie au moins, convertie en énergie électrique.

De telles cellules ont été d'abord proposées, simultanément par différents laboratoires, pour le dioxyde de titane et le couple  $O_2/OH^-$  (32-36). Le rendement global de conversion de l'énergie solaire, de par la largeur relativement importante de la bande interdite de  $TiO_2$  (3 eV  $\sim$  4000 Å) qui ne permet d'utiliser qu'environ 3 % du spectre solaire, est relativement faible ( $< 1\%$ ). D'autres convertisseurs de ce type ont été proposés depuis, mettant en jeu des semi-conducteurs de type  $n$  à bandes plus étroites, tels que CdS, CdSe, CdTe, AsGa, GaP, InP,  $Bi_2S_3$  et Si (8, 36-58) ou des semi-conducteurs de type  $p$  (61). Pour ces semi-conducteurs à bande étroite, mieux adaptés que  $TiO_2$  au spectre solaire, se pose le problème de la dégradation chimique en fonctionnement sous l'action des photons. Ceci a conduit à remplacer le couple  $O_2/OH^-$  par des systèmes redox plus réducteurs, donc plus avides de trous qui préviennent l'action corrosive de ceux-ci sur le matériau semi-conducteur. Le problème crucial de la photocorrosion de ces semi-conducteurs à bande étroite, pour lesquels les électrons excitables sont des électrons de liaison ce qui entraîne le bris de celles-ci lors de la photoexcitation et l'amorce d'une corrosion, est actuellement très étudié (8, 17, 26, 27, 36-62) et de grands progrès dans la compréhension du mécanisme de cette corrosion sont actuellement enregistrés. Les stabilisants les plus efficaces semblent être les polysulfures, polyséleniures et polytellurures (36-38, 40-58). A l'heure actuelle, les meilleurs résultats ont été obtenus, semble-t-il, par Heller (40) à l'aide d'une électrode d'arséniure de gallium et du système  $Se^{2-}/Se_n^{2-}$  comme stabilisant. Cet auteur annonce un taux de conversion de 9 % de l'énergie solaire ce qui peut se comparer à ceux obtenus à l'aide de dispositifs photovoltaïques (7).

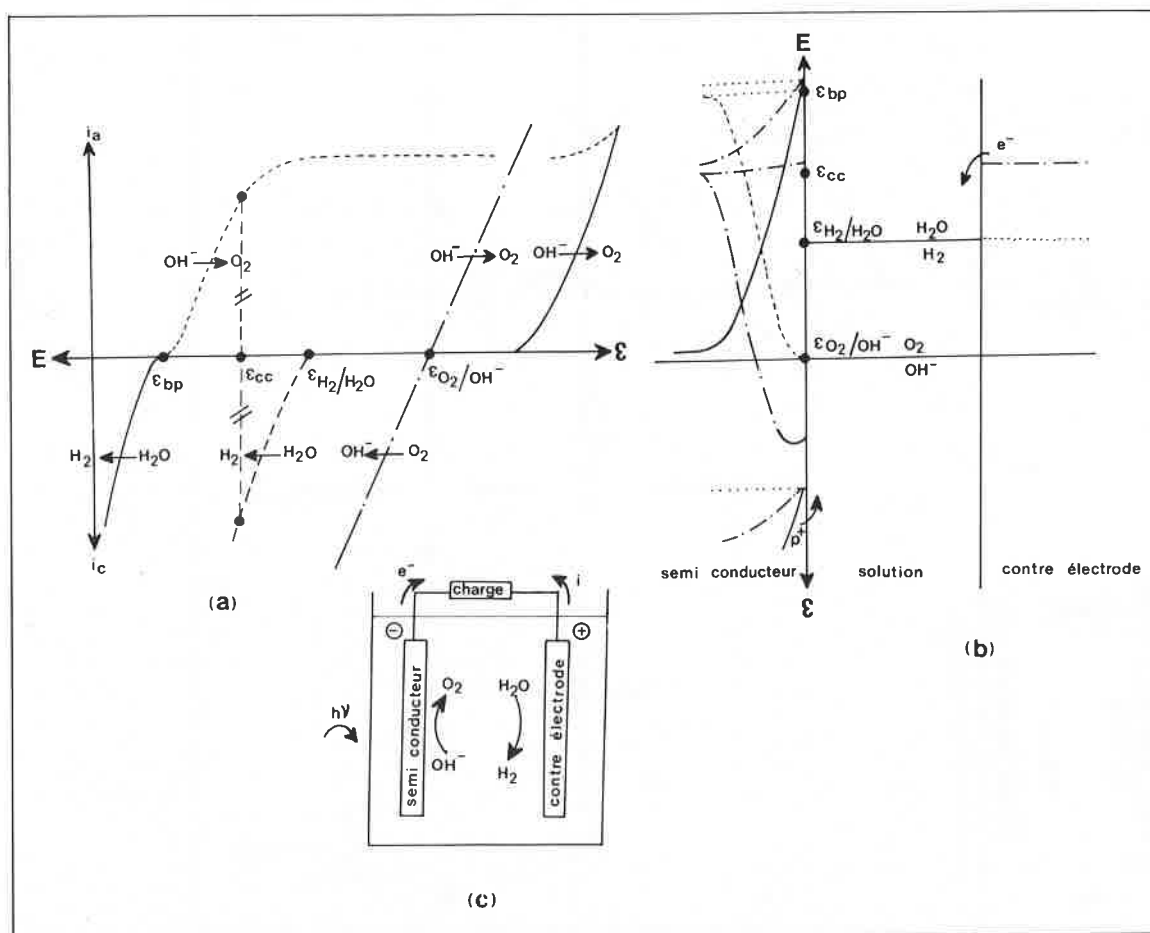
Tributsch (63-65), pour essayer de tourner cette difficulté liée à la photocorrosion des matériaux photosensibles, a proposé récemment l'utilisation de chalcogénures de métaux de transition ( $MoSe_2$ ,  $MoS_2$ ) pour lesquels la phototransition est du type  $d \rightarrow d$  qui ne met pas en jeu d'électrons de liaison.

Une autre solution consiste à sensibiliser les semi-conducteurs stables à large bande interdite, tels que  $TiO_2$ , par des colorants adsorbés à leur surface à l'aide de mécanismes de transfert analogues à ceux mis en jeu par la sensibilisation des émulsions photographiques. Les travaux dans ce domaine ont fait l'objet d'une mise au point récente (19). Selon Gerischer (8) les faibles rendements quantiques obtenus par cette méthode sont attribuables à la trop faible absorption de la lumière par la monocouche adsorbée de colorant. Des articles originaux très récents (66-73) montrent que l'activité des recherches est vive dans ce domaine des colorants où l'on rejoint les dispositifs présentés dans la partie 4. Certains dispositifs permettent l'électrolyse photoassistée de l'eau, donc l'obtention d'hydrogène (67-69).

## b) Électrolyse photoassistée

La photoélectrolyse mettant nécessairement en jeu deux systèmes redox, nous prendrons pour illustrer ce mode de conversion un exemple concret, celui de l'eau, et d'un dispositif comportant une électrode semi-conductrice de type  $n$ .

L'eau peut jouer le rôle d'oxydant ( $H_2O/H_2$ ) ou de réducteur ( $O_2/OH^-$ ), les deux systèmes redox étant distants de 1,23 V. Si l'on associe une électrode semi-conductrice de type  $n$ , choisie pour avoir un potentiel de bande plate plus négatif que le système  $H_2O/H_2$ , à une électrode de platine, la photoélectrolyse de l'eau est possible. La



**Figure 10. Cellule d'électrolyse photoassistée de l'eau (semi-conducteur de type *n*)**

*a*) courbe voltampérométrique (les symboles sont les mêmes que dans les figures 6 et 9) exceptée la courbe ---- qui correspond à la réduction de l'eau en hydrogène, *b*) diagrammes énergétique électronique : — court-circuit dans l'obscurité, - - - - court-circuit sous illumination, ---- équilibre sous illumination, *c*) schéma de principe de la cellule de photoélectrolyse.

figure 10 représente le faisceau de courbes voltampérométriques correspondant à cette situation (*a*) et le diagramme énergétique associé (*b*). L'hydrogène présente une légère surtension de dégagement sur l'électrode semi-conductrice (pour alléger la figure nous l'avons exagérée).

En court-circuit dans l'obscurité les deux électrodes prennent le même potentiel qui est situé entre les potentiels d'apparition de l'oxygène et de l'hydrogène, et dont la valeur dépend de la concentration de ces deux espèces dans la solution. Si l'eau est aérée ce potentiel est proche du niveau  $O_2/OH^-$  (Figure 10*b*). Sous forte illumination, et en court-circuit, le potentiel commun de ces deux électrodes  $\epsilon_{cc}$  prend une valeur comprise entre le potentiel d'équilibre dans le noir et le potentiel de bande plate du semi-conducteur ( $\epsilon_{bp}$ ). Comme celui-ci est au-dessus du niveau  $H_2/H_2O$ , le potentiel de court-circuit peut lui aussi être plus négatif que  $\epsilon_{H_2/H_2O}$  et l'électrolyse devient possible. A l'anode il y a oxydation de l'eau en oxygène par les photo-trous et à la cathode dégagement d'hydrogène. Si la résistance du circuit extérieur augmente les potentiels des deux électrodes divergent et à l'équilibre sous illumination, l'anode prend le potentiel  $(\epsilon_a)_{eq} = \epsilon_{bp}$  et la cathode le potentiel  $(\epsilon_c)_{eq} = \epsilon_{H_2/H_2O}$ . En court-circuit, le quasi-niveau de Fermi des trous, comme dans l'exemple précédent, est situé au-dessus du niveau  $O_2/OH^-$ , à l'équilibre il est aligné avec lui. Pour augmenter le courant de photoélectrolyse on peut polariser positivement l'anode et négativement la cathode, qui prennent alors des potentiels  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_c$  (Figure 11*a, b* et *c*), le système n'est plus spontané mais forcé et les polarités des électrodes s'inversent.

La photoélectrolyse de l'eau est la première application qui ait été proposée pour l'effet photogalvanique sur  $TiO_2$  par Honda (13-15).

Le potentiel de bande plate de ce semi-conducteur n'est cependant pas assez négatif [ $\epsilon_{bp} \sim 0,2$  V. ENH à pH 0 (74-77)] pour autoriser un rendement élevé en hydrogène (32-78), une polarisation électrique doit de ce fait être appliquée à la cellule pour aider l'électrolyse. La situation correspondante est voisine de celle qui est représentée sur les figures 11*a, b* et *c*.

Comme les oxydes de métaux valves, à large bande interdite, semblent les seuls qui soient stables dans l'eau sous illumination, d'autres oxydes ont été étudiés (31, 79-81 et références citées dans ces articles). D'après ces études, il semble apparaître que plus la bande interdite devient étroite, plus le potentiel de bande plate s'abaisse dans le diagramme (28, 81) ce qui nécessite alors une polarisation d'appoint plus importante et enlève de l'intérêt à la photoélectrolyse de l'eau.

Le succès dans ce domaine passe par la découverte d'un matériau qui échappe à cette tendance. Des résultats préliminaires encourageants ont été obtenus sur des électrodes de  $TiO_2$  enrichies en métaux de transitions (82-84).

Dans le but de déplacer la courbe de réduction de l'eau vers la droite afin d'obtenir une configuration rendant possible la photoélectrolyse spontanée (Figure 10*a*), certains auteurs ont proposé de coupler l'électrode de type *n* avec une contre-électrode de type *p* illuminée à la surface de laquelle la réduction de l'eau est facilitée (59, 85-88, 92, 99). Une autre solution consiste à polariser chimiquement les électrodes en utilisant une cellule à deux compartiments, l'un alcalin pour l'électrode de type *n*, l'autre acide pour la contre-électrode, séparés par un poreux. La spontanéité du fonctionnement est obtenue au détriment de la consommation de l'acide et de la base dont il faut tenir compte dans le bilan énergétique (89-91).



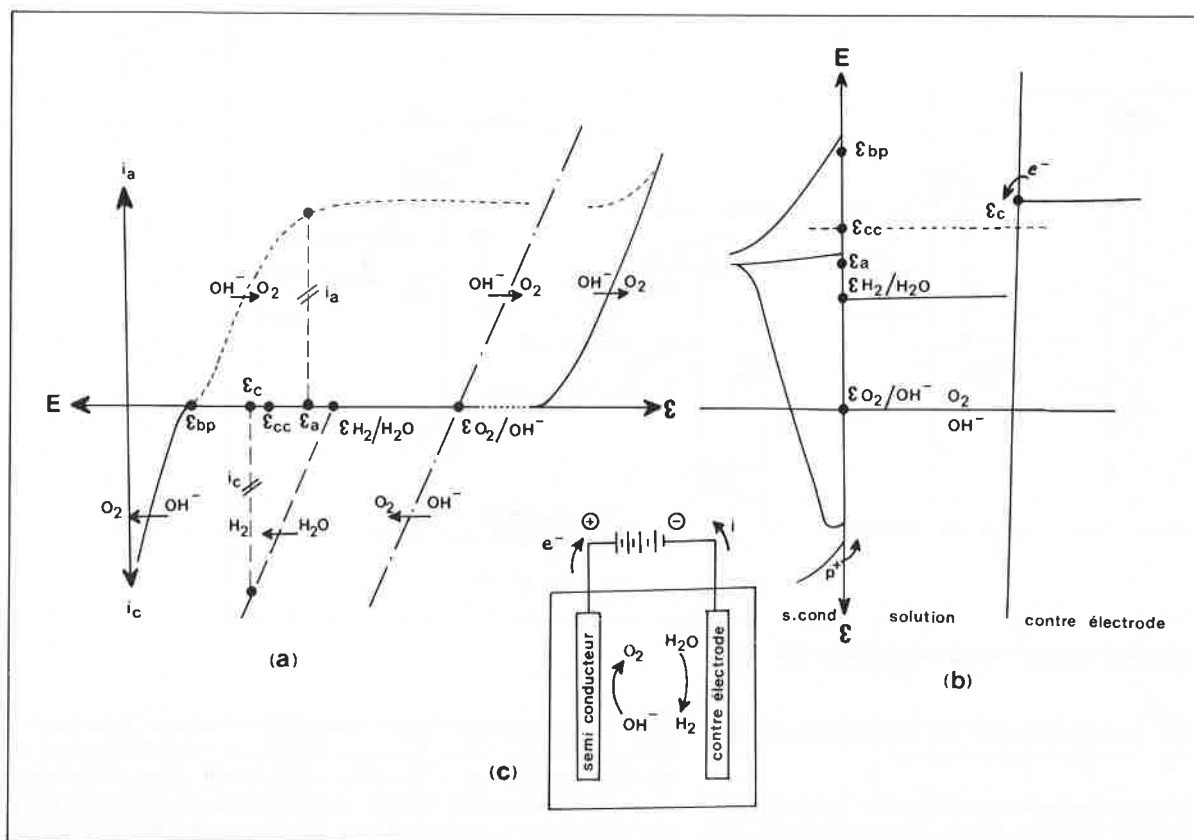


Figure 11. Cellule d'électrolyse photoassistée de l'eau avec polarisation anodique à l'anode et cathodique à la cathode.

### c) Avantages présentés par les cellules photogalvaniques à électrodes semi-conductrices

En dépit des contraintes technologiques qu'impose la présence d'une phase liquide, ces dispositifs générateurs de courants ou d'espèces chimiques présentent quelques avantages potentiels par rapport aux dispositifs photovoltaïques auxquels on est amené à les comparer.

- 1) Formation spontanée de la couche de charges d'espace, dans laquelle règne le champ redresseur du semi-conducteur, par simple contact avec une solution électrolytique appropriée, sans élaboration délicate et coûteuse d'homo ou d'hétérojonction solide-solide et avec de moindres chances de recombinaison et piégeage des charges photoinduites.
- 2) Possibilité d'utiliser des matériaux semi-conducteurs polycristallins bon marché.
- 3) Possibilité d'utiliser des solutions électrolytiques transparentes aux radiations excitatrices alors que la couche superficielle illuminée d'une jonction solide absorbe nécessairement une partie de celles-ci.
- 4) Possibilité de stockage direct de l'énergie lumineuse en énergie chimique par la production d'espèces chimiques.
- 5) Possibilité de combiner des semi-conducteurs de bandes interdites différentes pour une meilleure utilisation du spectre solaire.

Ce dernier point n'est un avantage que si on évite les contacts solide-solide (cf. 1) afin de conserver leur avantage de rusticité à ces dispositifs. Les essais de recouvrement de semi-conducteurs à bande étroite par des matériaux à large bande (pour éviter leur corrosion) ne semblent du reste pas concluants (92, 93). Pour ce qui est du recouvrement par un mince dépôt métallique, cela paraît conduire soit à l'introduction en série dans le circuit d'une diode de Schottky, soit à un simple ralentissement de la corrosion du semi-conducteur (29, 94-98).

### d) Photoélectrosynthèse et photoélectrocatalyse

La photoélectrosynthèse et la photoélectrocatalyse sont des formes d'utilisation voisine de l'électrolyse photoassistée. En se référant au diagramme énergétique électronique de la cellule de photoélectrolyse en court-circuit sous illumination (Figure 10b), on constate que les trous provenant de la bande de valence servent à oxyder une espèce en solution (en l'absence de photocorrosion) et que les électrons de la bande de conduction, après transit par le circuit extérieur, servent à réduire un oxydant à la surface de la contre-électrode. Il est facile d'imaginer qu'à la surface d'un grain de semi-conducteur immergé dans la solution et soumis à une illumination, si les conditions d'absorption des photons et des courbures de bande sont satisfaisantes, on disposera de la même façon des deux types de porteur de charges ayant des énergies et des réactivités différentes. Il y aura formation à la surface du semi-conducteur de micropiles, certains points de la surface jouant le rôle d'anode et d'autres points, voisins des premiers, le rôle de cathode. Ceci est analogue au processus de la corrosion des métaux. Deux réactions d'échanges antagonistes peuvent ainsi se développer simultanément à la surface du semi-conducteur illuminé, donnant lieu, selon que le bilan réactionnel sera endo ou exoergonique, soit à des mélanges, thermodynamiquement instables, riches en énergie ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  par exemple), il s'agit alors de photoélectrosynthèse, soit à des mélanges stables, il s'agit alors de photoélectrocatalyse. Dans ce dernier cas le semi-conducteur ne joue qu'un rôle de catalyseur, il ne favorise la réaction que d'un point de vue cinétique.

Ces deux modes de conversion recouvrent le domaine plus ancien de la photocatalyse, avec lequel la distinction n'a pas toujours été bien faite, mais l'éclaire d'un jour nouveau. Un certain nombre de revues lui a été consacré (9, 100-103). Des publications récentes sur l'oxydation des cyanures et des sulfites dans les eaux (104-106), de l'éthane en acétate (107), d'alcools en aldéhydes (108-109) et sur la réduction de sel de palladium (110), de cuivre (80), de l'oxygène (111) ou d'autres oxydants (112) illustrent les possibilités de la photoélectrosynthèse pour la production d'espèces chimiques intéressantes ou l'élimination de rejets polluants. C'est une direction pleine de promesses, un

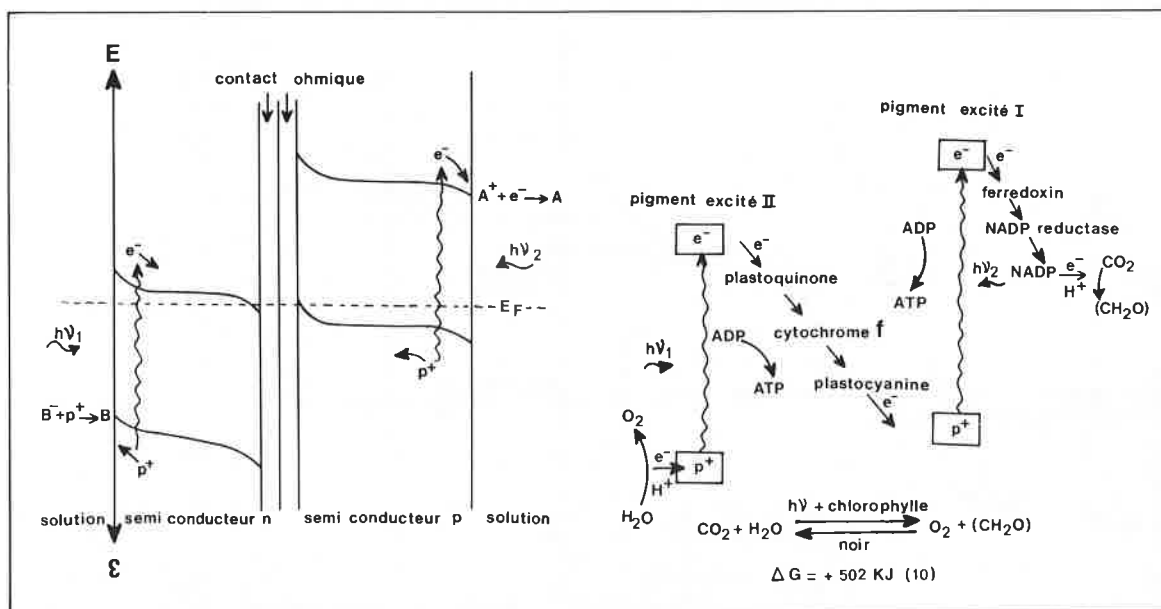


Figure 12. Diodes photochimiques et photosynthèse (60, 113).

peu négligée jusqu'alors, sans doute à cause de l'intérêt plus immédiat des autres applications de la photoélectrochimie.

Dans cette optique il faut signaler les dispositifs proposés par Nozik (60, 113) et baptisés par lui « diodes photochimiques ». Ces dispositifs sont constitués par deux électrodes accolées et en contact électrique sur toute leur surface interne, que l'on abandonne sous illumination dans la solution à traiter. L'ensemble est, là encore, équivalent à une cellule de photoélectrolyse en court-circuit. Deux types de photodiodes sont proposés, le premier du type Schottky (une électrode semi-conductrice accolée à une électrode métallique), le second du type hetero ou homojonction *pn*. Dans ce dernier cas la

figure 12a montre que l'apport énergétique lumineux dans les deux semi-conducteurs s'ajoute et que, du fait de la recombinaison des porteurs majoritaires à l'interface solide-solide, deux photons sont alors nécessaires pour obtenir une paire électron-trou potentiellement très riche en énergie. Mis à part leurs possibilités en photoélectrosynthèse, encore qu'ils imposent la réalisation de contacts solide-solide, ces dispositifs sont intéressants car ils rappellent, comme le souligne Nozik (60), le mécanisme de la photosynthèse (Figure 12b). On rejoint là une des préoccupations majeures des photochimistes (114-117) : celle de parvenir à réaliser *in vitro* des mécanismes rappelant le processus naturel de la photosynthèse.

## 6. Conclusion et bibliographie

Pour conclure, disons qu'il est prématuré de porter un jugement sur ce nouveau mode de conversion de l'énergie lumineux. C'est sans aucun doute une direction de recherche passionnante et très riche en promesses, qui a déjà donné des résultats encourageants dans un laps de temps très court (trois ans) et qui connaît une croissance qui ne montre encore aucun signe d'essoufflement, bien au contraire.

Néanmoins il convient de préciser qu'aucun dispositif photogalvanique n'a encore été commercialisé, ni même fabriqué à l'échelon industriel. Énormément de travail en profondeur reste à faire, après cette phase récente de défrichage, avant qu'il soit possible de réaliser des cellules photogalvaniques de fiabilité et performances comparables à celles des cellules photovoltaïques.

### Bibliographie

- (1) J.R. Bolton, *J. Solid State Chem.*, 1977, **22**, 3.
- (2) H. Gerischer, « Semiconductor Electrode Reactions » in « Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering », P. Delavay Ed., Vol. 1, Interscience Pub. N.Y. 1961.
- (3) H. Gerischer, « Semiconductor Electrochemistry » in « Physical Chemistry, An Advanced Treatise », H. Eyring, D. Henderson et W. Jost, Acad. Press. N.Y., 1970, vol. IX A.
- (4) « The Electrochemistry of Semiconductors », P.J. Holmes Editor, Acad. Press., 1962.
- (5) V.A. Myamlin et Y.V. Pleskov, « Electrochemistry of Semiconductors », Plenum Press., 1967.
- (6) B.J. Brinkworth, « Solar Energy for Man », Compton Press. Ltd, 1972.
- (7) Y. Marfaing, *L'actualité chimique*, 1978, **1**, 7.
- (8) H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **58**, 263.

- (9) M.D. Archer, *J. Appl. Electrochem.*, 1975, **5**, 17.
- (10) C. Porter et M.D. Archer, *Interdisc. Sci. Rev.*, 1976, **1**, 119.
- (11) M.S. Wrighton, P.T. Wolczanski et A.B. Ellis, *J. Solid. State Chem.*, 1977, **22**, 17.
- (12) P. Cléchet, J.R. Martin et R. Olier, dans « Solar Energy Conversion and Applications », Éditions du CNRS, 1978, p. 579-602.
- (13) A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1969, **72** (1), 108.
- (14) A. Fujishima et K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 1148.
- (15) A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- (16) Proceedings of the « First International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy », London, Ontario, Canada, Août 1976, J.R. Bolton Ed. Acad. Press. N.Y. 1976.
- (17) « Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells », Proceedings of Airlie Conference, Virginia, May 1977, A. Heller Ed. The Electrochemical Society, P.O. Box 2071, Princeton N.J. 08540, n° 77-3.
- (18) F. Lohmann, *Z. Naturforsch.*, 1967, **22a**, 813.
- (19) H. Gerischer et F. Willig, « Reactions of Excited Dye molecules at electrodes » in « Topics in Current Chemistry », Springer-Verlag, 1976, vol. 61. « Physical and Chemical Applications of dyestuffs ».
- (20) R. Gomer, *Electrochimica Acta* 1975, **20**, 13.
- (21) D.E. Hall, J.A. Eckert, N.N. Lichtin et P.D. Wildes, *J. Electrochem. Soc.* 1976, **123**, 1705.
- (22) D.E. Hall, W.D.K. Clark, J.A. Eckert, N.N. Lichtin et P.D. Wildes, *Am. Ceramic Soc. Bull.*, 1977, **56**, 408.
- (23) G. Lepoutre et M. de Backer, Colloque Intern. « Energie Solaire » CNRS-CNES, Toulouse 1-5 mars 1976 p. 453.
- (24) P. Capelle, M. de Backer, O. de Witte, G. Feuillade et G. Lepoutre, *C.R. Acad. Sci.*, 1977, **284**, 597.
- (25) E. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.*, 1839, **9**, 561.
- (26) H. Gerischer, ref. (17) p. 1.

- (27) H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **82**, 133.
- (28) J.R. Martin, R. Olier et P. Clechet, *J. Phys.*, 1977, **38 C 5**, 271.
- (29) W.E. Pinson, *Nature*, 1977, **269**, 316.
- (30) D. Laser et A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **123**, 1828 ; 1833 ; 1837.
- (31) J.M. Bolts et M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2641.
- (32) J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas et D.F. Kolesar, *Mat. Res. Bull.* 1975, **10**, 1023.
- (33) P. Clechet, F. Juillet, J.R. Martin et R. Olier, Colloque International sur l'énergie solaire CNRS-CNES, Toulouse 1-5 mars 1976, p. 445. F. Juillet et J.R. Martin, Brevet 75 16-161 du 23 mai 1975.
- (34) D. Laser et A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**, 1027.
- (35) W. Gissler, P.L. Lensi, N.S. Pizzini, *J. App. Electrochem.*, 1976, **6**, 9.
- (36) G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen et A. Sofer, *Nature*, 1976, **263**, 97.
- (37) G. Hodes, J. Manassen et D. Cahen, *Nature*, 1976, **261**, 403.
- (38) J. Manassen, G. Hodes et D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 532.
- (39) H. Gerischer et J. Gobrecht, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 327.
- (40) K.C. Chang, A. Heller, B. Schwartz, S. Menezes et D. Miller, *Science*, 1977, **196**, 1097.
- (41) B. Miller et A. Heller, *Nature*, 1976, **262**, 680.
- (42) B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menezes, K.C. Chang et J. Thomson Jr. *J. Electrochem. Soc.* 1977, **124**, 1019.
- (43) H. Minoura, M. Tsuïti et T. Oki, *Ber Bunsen. ges. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 588.
- (44) H. Minoura, T. Oki et M. Tsuïki, *Chem. letters*, 1976, 1279.
- (45) H. Minoura, T. Nakamura, Y. Ueno et M. Tsuïki, *Chem. letters*, 1977, 913.
- (46) H. Minoura, T. Watanabe, T. Oki et M. Tsuïki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1977, **16**, 865.
- (47) T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda et K. Kohayakawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 719.
- (48) A.B. Ellis, S.W. Kaiser et M.S. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1976, **98**, 1635.
- (49) A.B. Ellis, S.W. Kaiser et M.S. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1976, **98**, 6418.
- (50) A.B. Ellis, S.W. Kaiser et M.S. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1976, **98**, 6855.
- (51) A.B. Ellis, S.W. Kaiser, J.M. Bolt et M.S. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 2839.
- (52) A.B. Ellis, J.M. Bolts, S.W. Kaiser et M.J. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 2848.
- (53) M.S. Wrighton, A.B. Ellis et S.W. Kaiser, *Adv. Chem. Ser. n° 163* ; J.B. Goodenough et M.S. Wittingham Ed., 1977, p. 71.
- (54) K.D. Legg, A.B. Ellis, J.M. Bolts et M.S. Wrighton, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1977, **74**, 4116.
- (55) J.M. Bolts, A.B. Ellis, K.D. Legg et M.S. Wrighton, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 4826.
- (56) M.S. Wrighton, A.B. Ellis et S.W. Kaiser, ref. (17), p. 66.
- (57) A.B. Ellis, J.M. Bolts et M.S. Wrighton, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1603.
- (58) P. Chartier, S.S. Fall, M. Faye, M. Cadene et G.W. Cohen-Solal, *C.R. Acad. Sci.*, 1977, **284**, 437.
- (59) A.J. Nozik, *J. Crystal Growth*, 1977, **39**, 200.
- (60) A.J. Nozik, ref (17), p. 272.
- (61) R. Memming, ref (17), p. 38 ou *J. electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 117.
- (62) A.J. Bard et M.S. Wrighton, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1706.
- (63) H. Tributsch, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 361 et 1978, **82**, 169.
- (64) H. Tributsch *J. electroanal. Chem.*, 1977, **81**, 97.
- (65) H. Tributsch, *Z. Naturforsch.*, 1977, **32a**, 972.
- (66) W.D.K. Clark et N. Sutin, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 4676.
- (67) C. Creutz et N. Sutin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1975, **72**, 2858.
- (68) M.T. Spitler et M. Calvin, *J. chem. Phys.*, 1977, **66**, 4294.
- (69) S.O. Kobayashi, N. Furuta et O. Simamura, *Chem. letters*, 1976, 503.
- (70) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura et T. Amamiya, *Nature*, 1976, **261**, 402.
- (71) A. Fujishima, T. Iwase, T. Watanabe et K. Honda, *J. am. chem. Soc.*, 1976, **97**, 4134.
- (72) K.H. Hauffe, *Phot. Sci. Engng.*, 1976, **20**, 124.
- (73) J. Halldanarson, K. Hauffe et J. Range, *Phot. Sci. Engng.*, 1976, **20**, 251.
- (74) E.C. Dutoit, F. Cardon et W.P. Gomes, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 475.
- (75) P. Clechet, F. Juillet, J.R. Martin et R. Olier, *J. Chim. Phys.*, 1976, **73**, 396.
- (76) T. Watavabe, A. Fujishima et K. Honda, *Chem. letters*, 1974, 897.
- (77) J.L. Desplat, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 5102.
- (78) M.S. Wrighton, D.S. Ginley, P.T. Wolczanski, A.B. Ellis, D.L. Morse et A. Linz, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1975, **72**, 1518.
- (79) P. Clechet, F. Juillet, J.R. Martin et R. Olier, *C.R. Acad. Sci.*, 1976, **282**, 887.
- (80) W.S. Wrighton, P.T. Wolczanski et A.B. Ellis, *J. Solid. State Chem.*, 1977, **22**, 17.
- (81) H.H. Kung, H.S. Jarret, A.W. Sleight et A. Ferretti, *J. appl. Phys.*, 1977, **48**, 2463.
- (82) A.K. Ghosh et H.P. Maruska, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1516.
- (83) P. Clechet, J.R. Martin, C. Martelet et R. Olier, résultats non publiés.
- (84) J. Augustynski, J. Hinden et C. Stalder, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1063.
- (85) H. Yoneyama, H. Sakamoto et H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 1975, **20**, 341.
- (86) K. Ohashi, J. McCann et J.O'M Bockris, *Nature*, 1977, **266**, 610.
- (87) A.J. Nozik, *App. Phys. letters*, 1976, **29**, 150.
- (88) A. Bourasse et G. Horowitz, *J. Phys.*, 1977, **38**, 291.
- (89) A. Fujishima, K. Kohayakawa et K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, **48**, 1041.
- (90) A. Fujishima, K. Kohayakawa et K. Honda, *J. electrochem. Soc.*, 1975, **122**, 1487.
- (91) A. Fujishima, K. Kohayakawa et K. Honda, *J. electrochem. Soc.*, 1976, **123**, 842.
- (92) M. Tomkiewicz et J.M. Woodal, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1436 ;
- (93) P.A. Kohl, S.N. Frank et A.J. Bard, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 225.
- (94) Y. Nakato, T. Ohnishi et H. Tsubomura, *Chem. letters*, 1975, 883.
- (95) T. Ohnishi, Y. Nakato et H. Tsubomura, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 523.
- (96) Y. Nakato, S. Tonomura et H. Tsubomura, *Ber., Bunsen, Ges. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1289.
- (97) R.H. Wilson, L.A. Harris et M.E. Gerstner, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1233.
- (98) L.A. Harris, M.E. Gerstner et R.H. Wilson, *J. electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1511.
- (99) M. Tomkiewicz et J.M. Woodall, *Science*, 1977, **196**, 990.
- (100) K. Hauffe, *Rev. Pure appl. Chem.*, 1968, **18**, 79.
- (101) T. Freund et W.P. Gomes, *Catalysis Rev.*, 1969, **3**, 1.
- (102) S.R. Morrison, *Prog. Surface Science*, 1972, **1**, 105.
- (103) S.R. Morrison, « The Chemical Physics of Surfaces » Plenum Press, 1977.
- (104) S.N. Frank et A.J. Bard, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 303.
- (105) S.N. Frank et A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1484.
- (106) S.N. Frank et A.J. Bard, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 4667.
- (107) B. Kraeutler et A.J. Bard, *J. am. chem. Soc.*, 1977, **99**, 7731.
- (108) M. Miyake, H. Yoneyama et H. Tamura, *Chem. letters*, 1976, 635.
- (109) M. Miyake, H. Yoneyama et H. Tamura, *Electrochimica Acta*, 1977, **23**, 319.
- (110) F. Möllers, H.J. Tolle et R. Memming, *J. electrochem. Soc.*, 1974, **121**, 1160.
- (111) P. Clechet, R. Olier et J.R. Martin, sous presse.
- (112) M. Miyake, H. Yoneyama et H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, **50**, 1492.
- (113) A.J. Nozik, *Appl. Phys. Letters*, 1977, **30**, 567.
- (114) H. Tributsch et M. Calvin, *Photochem. Photobiol.*, 1971, **14**, 95.
- (115) H. Tributsch, *Photochem. Photobiol.*, 1972, **16**, 261.
- (116) M. Calvin, *Photochem. Photobiol.*, 1976, **23**, 425.
- (117) M. Calvin, *American Scientist*, 1976, **64**, 270.