

La photoélectrochimie : un domaine scientifique interdisciplinaire

par C. MARTELET, J.-R. MARTIN et R. OLIER,
*Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces
de l'Ecole Centrale de Lyon*
36, av. Guy-de-Collongue. 69131 Ecully.

1) INTRODUCTION.

Les disciplines scientifiques n'ont pu, le plus souvent, progresser que grâce aux divers progrès technologiques et aux efforts conjugués de chercheurs provenant d'horizons et de formations divers. Le décloisonnement des disciplines, fréquent dans la recherche de haut niveau est difficile à introduire et à faire ressentir dans un enseignement scientifique de base. En effet, la fécondité d'un message interdisciplinaire n'est sensible que si ceux qui le reçoivent sont aptes à décoder et à transposer les langages de chaque discipline.

Notre but n'est pas de discuter de ces difficultés, ni de proposer des solutions ; ces problèmes ont été abordés à plusieurs reprises dans cette revue. A travers une mise au point sur un sujet typiquement interdisciplinaire — la photoélectrochimie — nous voulons montrer, dans cet article, que la compréhension de phénomènes observés depuis près de cent cinquante ans [1] n'a été possible que récemment grâce aux apports de l'électrochimie, de la physique du solide, de l'optique, de la thermodynamique, de l'électronique.

Les phénomènes qui découlent de l'interaction des photons avec la matière sont primordiaux pour l'homme. On peut même dire que ce sont eux qui, par le biais de la photosynthèse, sont responsables de la vie sur notre planète. La compréhension des mécanismes de l'interaction des photons avec le système étudié est donc fondamentale [2]. Ces mécanismes peuvent être divisés en deux catégories :

- l'une thermodynamique : lorsque l'énergie des photons est cédée directement et intégralement au système sous forme thermique ; à celle-ci se rattachent les recherches concernant les capteurs et les centrales solaires ;
- l'autre quantique : lorsque l'énergie des photons sert à exciter des électrons qui se retrouvent dans un état énergétique plus élevé que le niveau fondamental. L'énergie ainsi transmise au matériau peut ensuite être utilisée sous diverses

formes (électrique, chimique...). A cette catégorie se rattachent les études concernant la photosynthèse, la production d'électricité par voie photovoltaïque ou photogalvanique. Certains de ces processus appartiennent au domaine de la photoélectrochimie dont nous présentons ici quelques aspects fondamentaux. A titre d'illustration, quelques expériences simples sont décrites en fin d'article.

2) DEFINITION ET HISTORIQUE.

L'objet de la photoélectrochimie est l'étude des modifications des propriétés électrochimiques de l'interface solide/solution électrolytique dues à l'illumination. Cette modification peut affecter l'une ou l'autre des deux phases en contact selon leur nature. L'effet photoélectrochimique correspond à la transformation de l'énergie des photons absorbés par ce système en énergie électrochimique.

Bien que BECQUEREL [1] ait découvert dès 1839 l'influence de la lumière sur un système électrochimique, la photoélectrochimie est une science toute récente. En effet, ses travaux sur l'illumination du système solide/solution électrolytique restèrent sans suite pendant plus d'un siècle; les théories sur la structure de la matière ne permettant pas à l'époque une explication satisfaisante du phénomène observé. Il a fallu attendre 1955 pour que BRATTAIN et GARRETT [3] étudient de façon plus approfondie l'influence de l'illumination sur le comportement électrochimique du germanium. Le développement des théories de la physique du solide et leur application aux semi-conducteurs permettent dès lors de tenter une interprétation des phénomènes observés.

D'autres études sur le comportement photoélectrochimique de nombreux matériaux suivirent, mais le véritable départ de la photoélectrochimie peut se situer vers 1969, époque vers laquelle FUJISHIMA et HONDA [4] montrèrent que, sur le dioxyde de titane, l'illumination entraîne une modification du potentiel d'apparition de la réaction d'oxydation de l'eau, mettant ainsi clairement en évidence la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique et ainsi l'utilisation possible de la photoélectrochimie dans le domaine de la conversion de l'énergie. Mais ce n'est qu'à partir de 1975 que l'on assiste à un développement spectaculaire de cette discipline, comme en témoigne le nombre important de grands laboratoires (publics et privés) qui publient dans ce domaine. A l'heure actuelle, les processus fondamentaux de la photoélectrochimie sont bien compris et des utilisations possibles ont été signalées.

Puisque la photoélectrochimie correspond à la transformation de l'énergie électromagnétique en énergie électrochimique, les

processus fondamentaux de ces phénomènes seront présentés sous leur aspect énergétique, ce qui est un mode de présentation commode dans ce domaine.

Avant d'aborder la représentation sous forme de diagrammes énergétiques de l'interface solide/solution électrolytique sous illumination ou non, il nous paraît indispensable de rappeler, sous forme schématique, la structure de bande des solides et la structure énergétique des solutions électrolytiques.

3) STRUCTURE ENERGETIQUE DES SOLIDES.

L'application des théories de la mécanique quantique aux solides permet le calcul des niveaux énergétiques accessibles aux électrons. Selon le modèle en bandes de BLOCH, la représentation énergétique d'un solide conduit à des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons dans ces bandes permises se fait à partir des niveaux de plus faible énergie, selon les lois de la thermodynamique statistique. A 0 K suivant la nature du matériau, la dernière bande d'énergie permise contenant des électrons est, soit totalement pleine, soit partiellement remplie. Ce dernier cas correspond aux métaux. Une caractéristique essentielle du métal est que sa concentration en électrons quasi libres est très grande (10^{22} e/cm³).

Les bandes complètement remplies sont les bandes de valence ; dans ces bandes, les électrons fortement liés au réseau cristallin, assurent la cohésion du matériau et ne participent pas à la conductibilité électrique. Lorsque la dernière bande d'énergie occupée par les électrons est complètement remplie on a, soit un isolant, soit un semi-conducteur intrinsèque selon la largeur de la dernière bande interdite, largeur notée E_g . Si E_g est suffisamment faible, par excitation thermique, des électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction ; les lacunes ainsi créées dans la bande de valence constituent les particules fictives appelées *trous* qui participent, tout comme les électrons de la bande de conduction, à la conductibilité du matériau.

Comme nous venons de le voir, la température affecte la répartition des électrons sur les niveaux d'énergie. Cette répartition obéit à la statistique de FERMI-DIRAC. Il existe un niveau d'énergie appelé niveau ou énergie de FERMI tel que, à 0 K, tous les niveaux dont l'énergie est inférieure sont pleins, tous ceux dont l'énergie est supérieure sont vides. Cette répartition énergétique des électrons évolue en fonction de la température.

Dans le cas du métal, il existe une forte concentration électronique au voisinage du niveau de FERMI ; celui-ci représente pratiquement le plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons aux températures ordinaires (fig. 1).

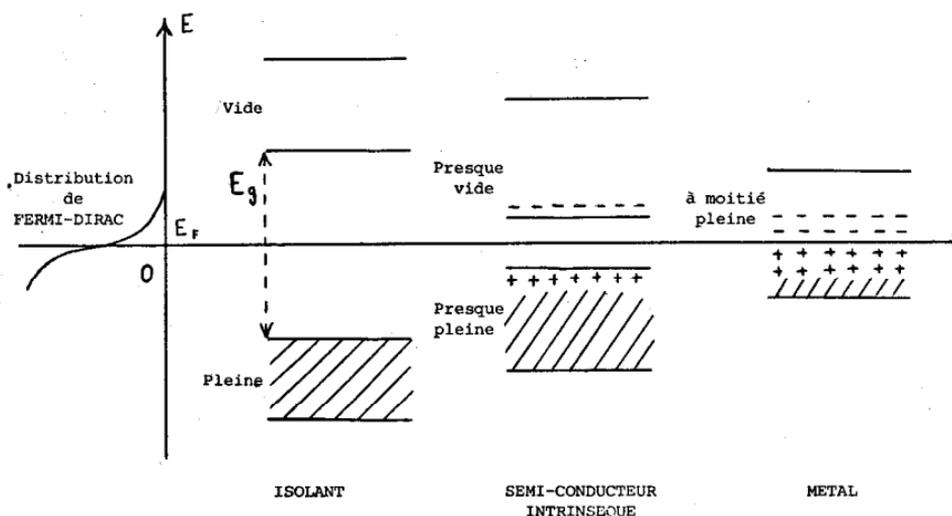


Fig. 1. — Schématisation de la structure énergétique électronique des solides.

Dans le cas d'un semi-conducteur, la concentration électronique au niveau de FERMÍ est généralement nulle puisque celui-ci se trouve dans la bande interdite. La statistique de FERMÍ-DIRAC s'applique non seulement aux électrons mais aussi aux trous. A côté des semi-conducteurs intrinsèques, il existe des semi-conducteurs extrinsèques obtenus par l'adjonction d'impuretés (dopage) qui conduisent à des niveaux énergétiques discrets dans la bande interdite, soit donneurs d'électrons au voisinage de la bande de conduction soit accepteurs d'électrons au voisinage de la bande de valence. Nous avons, dans le premier cas, un semi-conducteur de type n où les porteurs de charge majoritaires sont les électrons et, dans le second cas, un semi-conducteur de type p où les porteurs de charge majoritaires sont les trous.

Si, dans le cas du semi-conducteur intrinsèque, le niveau de FERMÍ est au milieu de la bande interdite, dans le cas du semi-conducteur extrinsèque de type n , il sera proche de la bande de conduction et dans le cas du type p , il sera proche de la bande de valence.

Cette notion de niveau de FERMÍ est très importante en particulier en photoélectrochimie. En effet, le niveau de FERMÍ est identique, au nombre d'Avogadro près, au potentiel électrochimique de l'électron dans le matériau considéré. Il représente l'énergie moyenne des électrons échangeables à l'équilibre d'une réaction électrochimique [5].

4) STRUCTURE ENERGETIQUE DE LA SOLUTION ELECTROLYTIQUE.

Si, dans le cas des solides, la structure électronique est bien établie, les théories concernant la structure électronique des solutions électrolytiques n'ont pas atteint le même degré d'élaboration. Cependant, une représentation énergétique schématique de la solution électrolytique utilisant des concepts déjà vus dans le cas du solide permet l'étude des propriétés oxydo-réductrices des solutions électrolytiques et de leur comportement au contact d'une électrode. Ainsi, dans le cas d'une solution électrolytique contenant les deux éléments d'un couple oxydo-réducteur, les niveaux pleins donneurs correspondent aux espèces oxydables et les niveaux vides accepteurs aux espèces réductibles ; les niveaux pleins ont, de façon générale, une énergie moindre que les niveaux vides. L'effet de la température sur la couche de la solvation fait de plus, que l'on observe une distribution des niveaux électroniques vides et pleins autour de niveaux donneurs et accepteurs les plus probables. Dans ces conditions, la statistique de FERMÍ-DIRAC s'applique et permet de définir le niveau de FERMÍ de la solution électrolytique. Quel que soit le nombre d'espèces oxydo-réductrices présentes dans la solution, le niveau de FERMÍ est unique et est égal, au nombre d'Avogadro près, au potentiel électrochimique électronique de la solution d'électrolytique. C'est l'équivalent énergétique du potentiel d'oxydo-réduction. Il y a correspondance entre les échelles d'énergie électronique des physiciens du solide et les potentiels d'oxydo-réduction des électrochimistes. Ce parallélisme entre structures énergétiques du solide et de la solution électrolytique permet une représentation du système électrochimique (solide/solution électrolytique) sur un seul diagramme qui, par convention, verra l'axe des énergies électroniques orienté vers le haut et celui des potentiels vers le bas.

Dans de tels diagrammes, plus l'énergie de FERMÍ d'un solide ou d'une solution électrolytique est basse, plus l'espèce (solide ou solution) est avide d'électrons c'est-à-dire oxydante, et inversement plus cette énergie est élevée plus l'espèce est susceptible de céder des électrons c'est-à-dire que son pouvoir réducteur augmente.

L'énergie $\tilde{\mu}_e$ (potentiel électrochimique) des électrons dans une phase tient compte, d'une part des interactions avec les divers constituants de la phase (il s'agit de l'énergie chimique μ_e) et, d'autre part de l'énergie électrostatique $-F\Phi$ due au potentiel électrique macroscopique Φ auquel est soumise la phase.

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\Phi$$

F est le Faraday. Lorsqu'un solide est mis au contact d'une solution électrolytique, les deux phases se mettent à l'équilibre, des

échanges électroniques se produisent entre les phases jusqu'à ce que le potentiel électrochimique soit le même dans les deux phases c'est-à-dire que les énergies de FERMI E_F s'égalisent. Ceci constitue le critère d'équilibre du système (fig. 2).

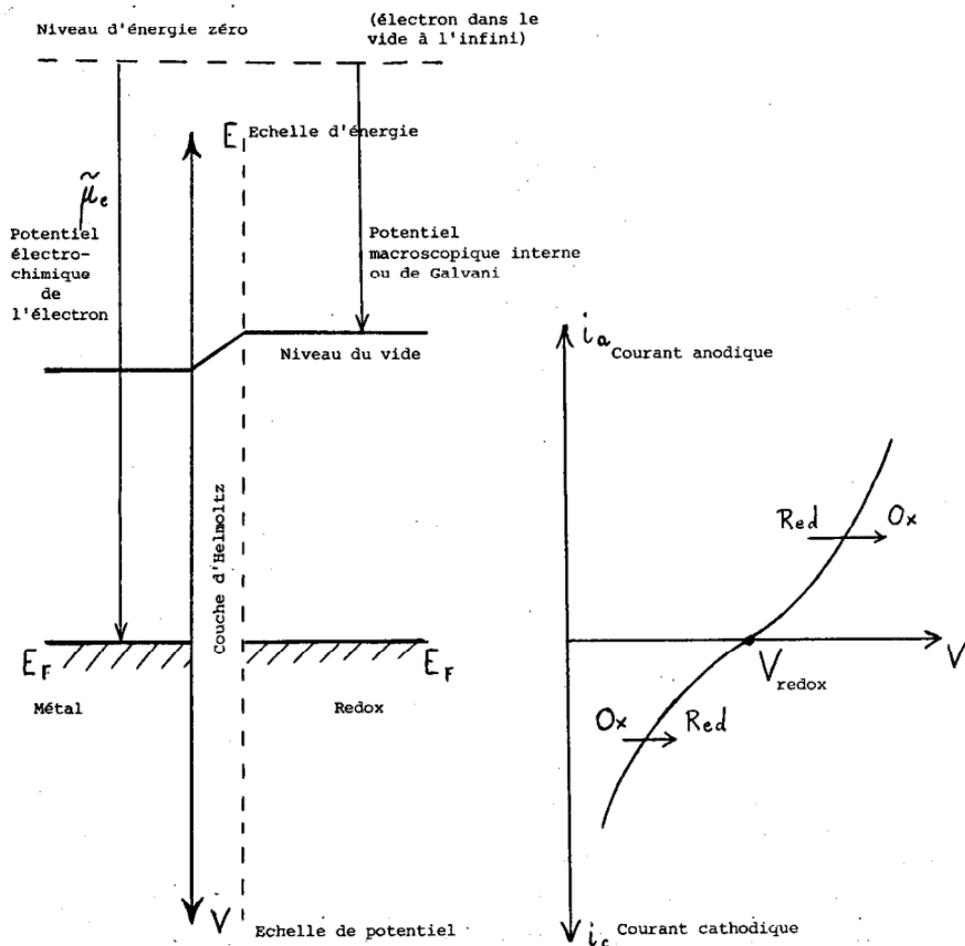


Fig. 2. — Diagramme énergétique électronique simplifié de l'interface, électrode métallique-solution électrolytique à l'équilibre, et courbe voltampérométrique correspondante.

Cette égalisation des niveaux de FERMI se fait par l'intermédiaire de transferts électroniques de faible ampleur qui n'affectent pas les interactions chimiques auxquelles est soumis l'électron au sein de la phase c'est-à-dire le potentiel chimique électronique. De ce fait, seule apparaît une variation du potentiel macroscopique dans les deux phases au voisinage de l'interface. D'une

manière générale, plus la densité de porteurs de charge dans la phase considérée sera faible, plus la zone où se produit la variation de potentiel est étendue.

Examinons plus en détail le cas du contact solide/solution électrolytique successivement dans le cas d'un métal puis dans le cas d'un semi-conducteur.

5) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CONTACT METAL/SOLUTION ELECTROLYTIQUE (*).

Dans le cas du contact métal/solution électrolytique, la concentration en porteurs de charge du métal étant très élevée, la variation de potentiel au voisinage de l'interface se fait exclusivement dans la solution électrolytique et entraîne la formation de la couche double dont nous n'approfondirons pas ici la structure.

A l'équilibre, le potentiel de l'électrode est égal au potentiel d'oxydo-réduction de la solution et le courant d'échange global est nul. Si l'on s'écarte de cette position d'équilibre en polarisant l'électrode par rapport à la solution électrolytique, des échanges électroniques ont lieu à l'interface. Une polarisation négative (par rapport au potentiel d'équilibre) de l'électrode élève son niveau de FERMİ dans le diagramme énergétique. Des électrons peuvent circuler de l'électrode vers l'espèce oxydée du couple, on observe un phénomène de réduction se traduisant par l'apparition d'un courant global cathodique. Inversement, une polarisation positive de l'électrode entraîne une oxydation de l'espèce réduite conduisant à un courant d'échange global anodique. Le tracé de ces courbes intensité potentiel, caractéristique du système électrochimique considéré est possible à l'aide d'un montage classique à trois électrodes.

6) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CONTACT SEMI-CONDUCTEUR/SOLUTION ELECTROLYTIQUE.

Pour simplifier la présentation, nous considérerons uniquement le cas du semi-conducteur extrinsèque de type n , inattaquable par la solution électrolytique : le dioxyde de titane pourrait en constituer le modèle. Par analogie, le comportement du semi-conducteur de type p pourrait s'en déduire aisément. Nous ne considérerons ici que le cas des solutions concentrées.

Comme précédemment, à l'équilibre, les niveaux de FERMİ du semi-conducteur et de la solution électrolytique sont égaux. Dans

(*) N.D.L.R. : Voir l'article de Agnès CAMUS : Cinétique de l'oxydo-réduction, B.U.P. n° 567, page 1181.

ce cas, la concentration en porteurs de charge dans le semi-conducteur est beaucoup plus faible que dans la solution; la variation du potentiel se fait essentiellement dans le semi-conducteur. Cette variation de potentiel entraîne une courbure des bandes (Φ_s) dans une région proche de la surface du semi-conducteur appelée zone de charge d'espace (Z C E). Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , à l'équilibre, la courbure des bandes conduit à un appauvrissement en électrons au voisinage de la surface et un champ électrique dirigé vers la surface apparaît dans cette zone (fig. 3). Il est généralement admis que (en l'absence de nombreux états de surface) la structure de la double couche n'est que peu modifiée par la polarisation de l'interface. On peut considérer qu'en surface, les positions des bandes de conduction et de valence sont pratiquement constantes, quelle que soit la polarisation. Bien que cette polarisation soit favorable au transfert électronique de la solution vers le solide, elle ne modifie pas le saut énergétique que doivent effectuer les électrons du

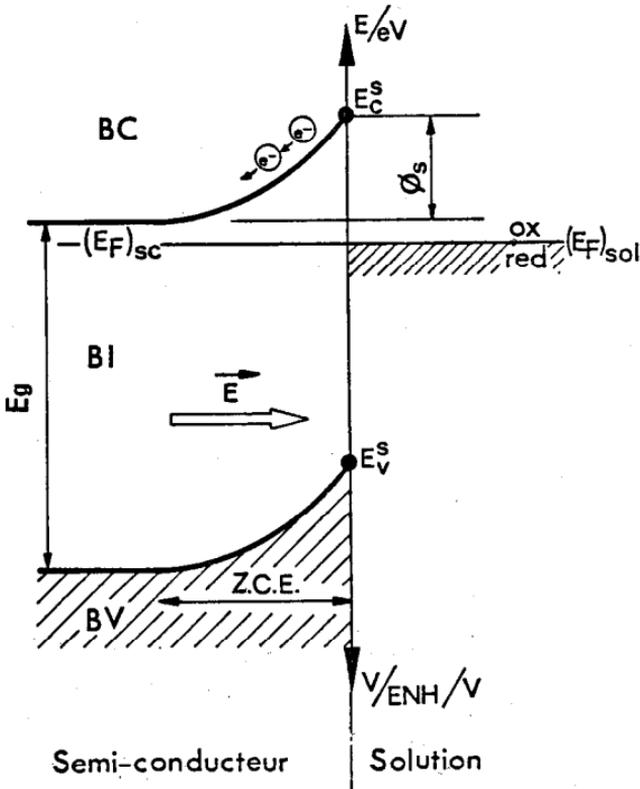


Fig. 3. — Diagramme énergétique de l'interphase semi-conducteur - électrolyte à l'équilibre dans l'obscurité.

couple redox pour être transférés au semi-conducteur. Le courant d'oxydation sera donc inévitablement très faible jusqu'à des potentiels suffisamment élevés pour que ce transfert de charges puisse se faire par effet tunnel au travers de la zone de charge d'espace. Ce comportement est à rapprocher du comportement de la diode de SCHOTTKY.

Une polarisation cathodique a tendance à favoriser le transfert électronique du solide vers la solution électrolytique; de plus, cette polarisation entraîne une diminution de la courbure de bandes. Cependant jusqu'à une polarisation pour laquelle la

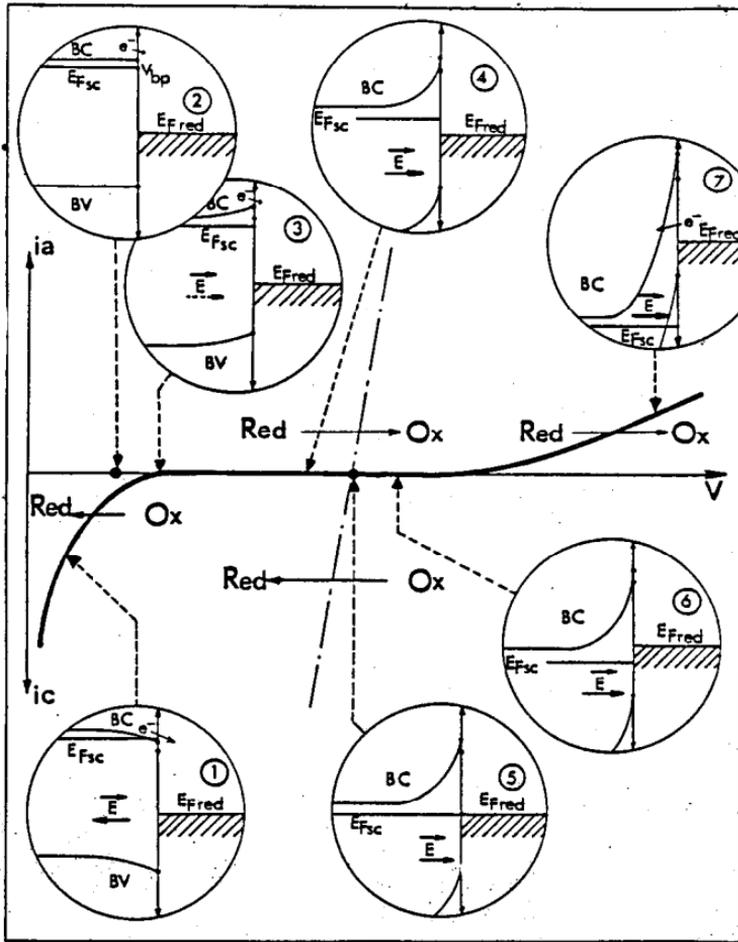


Fig. 4. — Courbe voltampérométrique du système semi-conducteur - solution électrolytique, dans l'obscurité, diagramme énergétique de cette interface aux différentes polarisations considérées.

courbure de bandes disparaît (potentiel de bandes plates), il existe une barrière de potentiel qui s'oppose au transfert de charges. Très rapidement, au-delà de cette polarisation, le semi-conducteur devient superficiellement dégénéré, son comportement se rapproche alors de celui d'un métal (fig. 4).

7) INFLUENCE DE L'ILLUMINATION.

Les interactions de la lumière avec les interfaces solide/solution électrolytique peuvent se subdiviser en quatre types.

I — Les photons, le plus souvent de faible énergie, peuvent être absorbés par le solide ou la solution électrolytique, ce qui a pour effet d'augmenter la température, et, par voie de conséquence, d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques qui avaient lieu initialement dans l'obscurité.

II — Les photons d'énergie suffisante peuvent conduire à une émission photoélectronique du solide susceptible de provoquer des réactions de réduction.

III — Les photons peuvent aussi être absorbés par une espèce en solution qui sera alors portée dans un état excité, la désexcitation pouvant se réaliser par échange électronique entre cette espèce et la bande de conduction du semi-conducteur.

IV — Enfin les photons peuvent être absorbés par les solides semi-conducteurs provoquant un transfert électronique de bande à bande ou, éventuellement, entre bande et niveaux énergétiques discrets, ce dernier mécanisme étant beaucoup moins probable et de ce fait de moindre importance dans les processus de photoélectrochimie.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au transfert bande à bande qui prend toute son importance en photoélectrochimie.

8) INFLUENCE DE L'ILLUMINATION SUR L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/SOLUTION ELECTROLYTIQUE.

Dans la plupart des cas, la largeur de la bande interdite du matériau est trop importante pour que, par simple excitation thermique, des électrons puissent accéder à la bande de conduction. Mais l'illumination du semi-conducteur, à condition que l'énergie des photons soit supérieure à la largeur de la bande interdite, peut provoquer dans la zone d'absorption des photons la création de paires électron-trou, séparées en électrons et trous sous l'influence du champ qui règne dans la zone de charge d'espace. Dans cette dernière zone, la concentration en porteurs de charges devient différente de sa valeur dans l'obscurité et on peut définir pour chaque espèce, électrons et trous, des ni-

veaux appelés quasi-niveaux de FERMI, différents du niveau de FERMI commun pour les deux espèces à l'équilibre. Comme le nombre de porteurs majoritaires (électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type n) n'est que peu modifié par l'illumination, le quasi-niveau de FERMI correspondant sera peu différent du niveau de FERMI alors que la valeur de celui correspondant aux porteurs minoritaires en sera plus éloignée.

Sous illumination, les électrons et les trous possèdent donc des potentiels électrochimiques distincts pouvant conduire à des

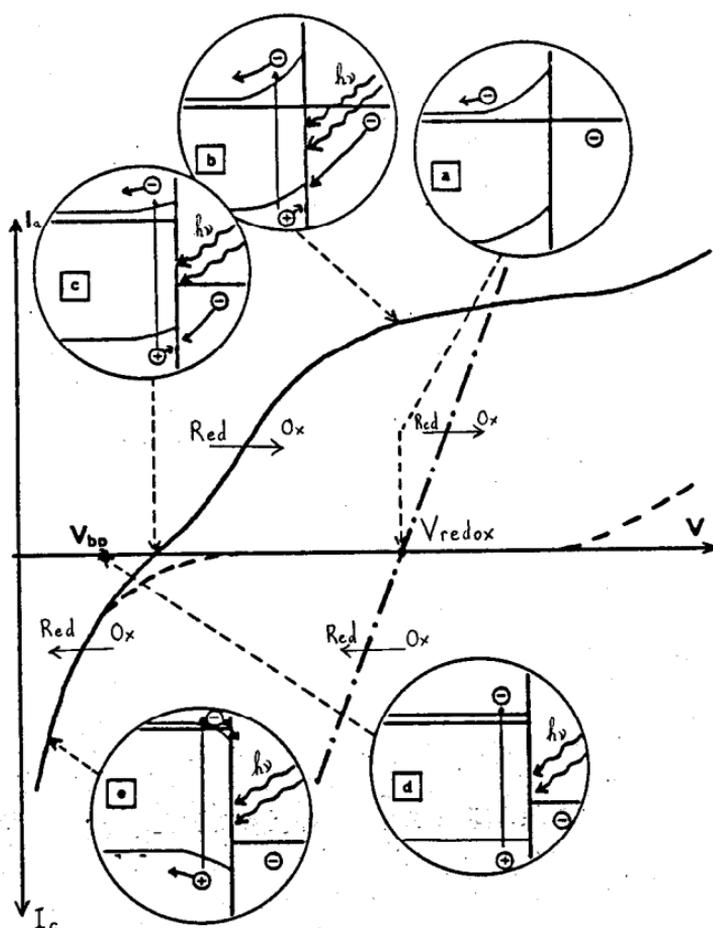


Fig. 5. — Correspondance entre courbes intensité - potentiel sur un semi-conducteur illuminé et diagrammes énergétiques électroniques.

----- obscurité,
 ————— illumination.

réactions électrochimiques distinctes. Considérons l'évolution parallèle des diagrammes énergétiques et des courbes voltampérométriques dans le cas de la polarisation d'un semi-conducteur de type n sous illumination (fig. 5).

Pour des potentiels cathodiques, on observe des réactions de réductions provoquées par les électrons de la bande de conduction. L'intensité du courant cathodique n'est pas affectée par l'illumination. Les trous sont drainés vers l'intérieur du semi-conducteur. Dès que la polarisation de l'électrode conduit à un champ orienté de l'intérieur du semi-conducteur vers la surface, c'est-à-dire au-delà du potentiel de bandes plates, les trous sont drainés vers la surface et peuvent donc être captés par les électrons du couple oxydo-réducteur en solution, conduisant à des réactions d'oxydation. L'intensité du courant photo-induit atteint un palier dont la hauteur est proportionnelle au nombre de paires d'électron trou créées, c'est-à-dire à l'intensité du rayonnement incident.

Considérons la situation au potentiel d'équilibre. Au voisinage de ce potentiel, si on applique une faible polarisation anodique, dans l'obscurité il ne se produit aucune réaction d'oxydation, contrairement à ce qui se passerait sur une électrode métallique. Par contre, sous éclairage, la réaction d'oxydation se produit et se poursuivra même à des potentiels inférieurs au potentiel standard du couple. Ce décalage vers les potentiels négatifs s'arrête au plus tard au voisinage du potentiel de bandes plates pour lequel les trous ne sont plus drainés vers l'interface. Ceci peut être résumé par la relation :

$$\Delta E_{max} = (E_F)_{redox} - (E_F)_{bp}$$

L'illumination provoque donc un décalage en potentiel pour la réaction d'oxydation considérée. Ce décalage en potentiel correspond à un gain énergétique, l'énergie des photons incidents étant transformée en énergie électrochimique. Cette énergie pourra être utilisée dans différents dispositifs.

9) UTILISATION DE L'EFFET PHOTOELECTROCHIMIQUE.

Avant de décrire quelques-uns de ces dispositifs, il est important de préciser les réactions mises en jeu dans les processus de photoélectrochimie.

Pour que la réaction d'oxydation photo-induite puisse se dérouler, il est indispensable que se produise également une réaction de réduction, soit sur une contre-électrode, soit sur l'électrode illuminée elle-même.

La réaction intéressante peut être, selon les cas, l'oxydation photo-induite ou la réaction de réduction associée.

Ces réactions peuvent mettre en jeu :

- le solvant (oxydation photo-induite de l'eau en oxygène, réduction de l'eau en hydrogène) ;
- une espèce en solution (oxydation des chlorures, réaction de photo-Kolbe, réduction de l'oxygène en eau ou en eau oxygénée) ;
- le matériau de l'électrode lui-même (photodissolution).

Selon les espèces en présence et les potentiels auxquels peuvent se produire les diverses réactions d'oxydation ou de réduction, le système évoluera spontanément ou non.

Dans les cas où l'on fabrique des espèces chimiques, nous aurons photosynthèse ou photocatalyse selon que le bilan énergétique de la même réaction à l'obscurité est endo- ou exo-ergonique.

Nous allons maintenant décrire quelques dispositifs mettant à profit l'effet photoélectrochimique. Signalons que ceux-ci n'en sont qu'au stade du laboratoire.

Nous étudierons successivement :

- les dispositifs d'électrolyse photoassistés de l'eau pour la production d'hydrogène ;
- les convertisseurs photoélectrochimiques pour la production d'électricité ;
- les cellules de photosynthèse ou de photocatalyse pour la production d'espèces chimiques.

Pour décrire le fonctionnement de ces dispositifs, nous nous appuierons sur les courbes intensité-potentiel de l'électrode illuminée et des électrodes qui lui sont associées dans chacun des dispositifs envisagés. Sur la fig. 6, la courbe 1 montre le comportement d'une électrode de TiO_2 illuminée.

* La photoélectrolyse de l'eau s'obtient par l'association d'une cathode permettant la réduction de l'eau en hydrogène représentée sur la fig. 6, par la courbe 2. Pour obtenir l'électrolyse de l'eau, à l'obscurité cette électrode doit être associée à une anode permettant la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène représentée par la partie anodique de la courbe 3. La figure montre bien le gain de potentiel ΔV_1 , à courant constant, donc le gain en énergie, obtenu en substituant à l'anode classique l'électrode de TiO_2 illuminée.

* Une cellule photogalvanique peut être réalisée en associant à l'électrode de TiO_2 une cathode favorisant la réduction de l'oxygène en eau selon la partie cathodique de la courbe 3. Sous la différence de potentiel ΔV aux bornes de la cellule, on obtient

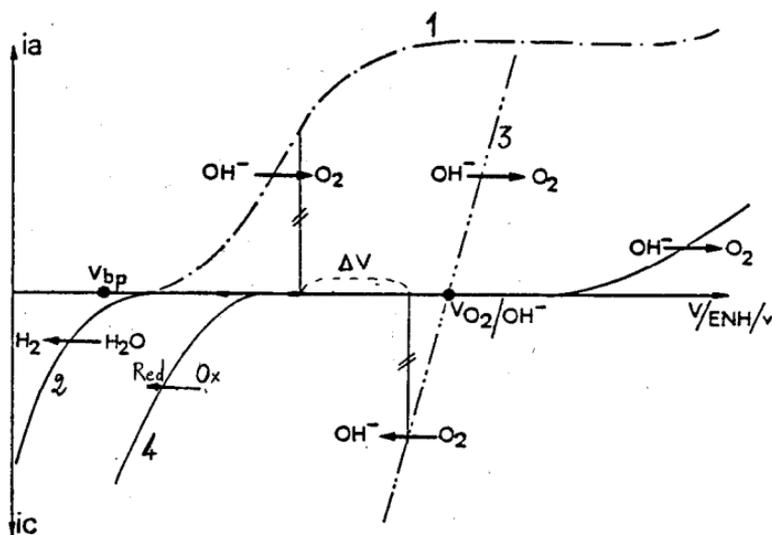


Fig. 6. — Courbes voltampérométriques mises en jeu dans les systèmes photoélectrochimiques.

le courant I . Dans ce dispositif, la quantité d'oxygène produite à l'anode et celle consommée à la cathode sont identiques : le bilan chimique est nul. L'énergie des photons se retrouve, au moins en partie, sous force électrique. Des dispositifs analogues, utilisant d'autres semi-conducteurs et le couple oxydo-réducteur sulfure-polysulfure à la place du couple eau-oxygène sont également étudiés et possèdent d'ailleurs de meilleurs rendements de conversion.

* S'il existe dans la solution une espèce chimique plus facile à réduire que l'eau, nous observerons sur la contre-électrode la courbe intensité potentiel 4 de la fig. 6. Nous aurons, bien entendu, la plus grande vitesse de réaction en court-circuitant l'électrode illuminée et la contre-électrode comme il est indiqué sur la figure.

L'électrode sur laquelle se produit la réaction de réduction peut être, éventuellement, l'électrode illuminée elle-même [6]. Dans ce cas, il n'y a pas de circulation de charges électriques, seuls interviennent des transferts de charges dans les deux sens au niveau de l'interface. C'est ainsi qu'il est possible, en illuminant une plaque de titane oxydée, et sans avoir besoin d'un quelconque circuit électrique, d'obtenir à partir d'une solution mercurique, le dépôt de mercure métallique ou d'un sel peu soluble de mercure mercurieux [7]. L'illumination provoque dans

l'oxyde la création de paires électron-trou ; les trous provoquent l'oxydation de l'eau en oxygène tandis que les électrons permettent la réduction des ions mercuriques en ions mercurieux ou en mercure métallique selon les cas.

* La réaction d'oxydation photo-induite peut concerner également une espèce en solution. De très nombreux systèmes ont été étudiés. Par exemple sur les oxydes métalliques (TiO_2 , Fe_2O_3 ,...), il est possible d'oxyder des alcools en aldéhydes.

* Les trous photogénérés peuvent également produire la dégradation du matériau de l'électrode. Ainsi l'illumination d'une électrode d'arséniure de gallium se traduit entre autres par la réaction :



conduisant à la dissolution du matériau. Cet aspect, apparemment négatif, de la photoélectrochimie présente cependant un intérêt : il permet de dissoudre sélectivement un matériau dans une stcture complexe et pourrait éventuellement prendre sa place dans la fabrication de dispositifs de l'électronique utilisant des hétérojonctions.

10) EXPERIENCES SIMPLES DE PHOTOELECTROCHIMIE.

Nous décrirons successivement la réalisation d'une cellule photogalvanique puis une expérience de réduction photoassistée, le principe de ces deux expériences ayant été décrit dans la partie précédente.

a) Cellule photogalvanique.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE :

- Feuille de titane d'une surface de quelques centimètres carrés.
- Electrode de platine de surface suffisante (20×20 mm).
- Lampe à vapeur de mercure ou à défaut rayonnement solaire direct.
- Récipient en quartz ou muni d'une fenêtre de quartz, il est également possible de disposer les électrodes de manière à bénéficier d'un éclairage vertical.
- Multimètre, bec Mecker ou chalumeau, solution de soude normale.

PRÉPARATION DE L'ÉLECTRODE :

Chauffer dans la flamme d'un chalumeau ou d'un brûleur la plaque de titane jusqu'au rouge sombre pendant environ

5 minutes. Ce mode opératoire permet la formation d'une couche semi-conductrice de TiO_2 à la surface du titane métallique, d'épaisseur convenable, pour obtenir des photocourants facilement mesurables. A l'issue de ce traitement, l'aspect de l'électrode dépend de la température de la flamme (bleue entre 600 et 650°C, jaune aux alentours de 700°C). A la suite d'oxydations réalisées dans un four à l'air pendant une durée de 5 minutes, nous avons montré que l'effet était maximum pour les électrodes préparées à 700°C. Au-delà de 800-850°C, la couche d'oxyde (grise blanche) s'écaille et devient trop épaisse pour que les électrodes soient utilisables.

EXPÉRIENCE :

Placer les électrodes de titane oxydé et de platine dans le récipient contenant la solution de soude normale. Relier les électrodes à un multimètre. Pour mettre en évidence l'effet photo-électrochimique, il suffit d'illuminer l'électrode de titane oxydée par le rayonnement solaire direct ou par un rayonnement ultraviolet issu de la lampe à vapeur de mercure. Il est alors possible de mesurer l'intensité du courant photo-induit ainsi que les variations de différence de potentiel entre les électrodes sous l'effet d'une illumination intermittente.

Il est facile de montrer que, seuls, les rayonnements UV sont efficaces en interposant successivement, entre la source lumineuse et la cellule de mesure, une plaque de verre, puis un écran quelconque absorbant tout le rayonnement (ce qui montre que le rayonnement doit être d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite pour être efficace).

L'agitation de la solution permet de mettre en évidence l'influence de la consommation des espèces aux électrodes. La diminution du photocourant observé en l'absence d'agitation est due à la diminution de concentration de l'oxygène sur la contre-électrode et non à une limitation au niveau de l'électrode photosensible.

Cette expérience peut également être réalisée avec une simple plaque de fer oxydée thermiquement en surface. Dans ce cas, la stabilité de l'électrode est moins bonne qu'avec le titane, par contre la fraction du spectre solaire utilisable est plus importante.

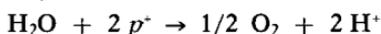
b) Réduction photoassistée.

Cette expérience est extrêmement simple à réaliser, il suffit de placer dans un cristallisateur une plaque de titane, oxydée suivant la technique précédemment décrite, et de la recouvrir d'une solution de chlorure mercurique 10^{-2} M à 10^{-3} M. Sous illumination ultraviolette, la plaque se recouvre progressivement d'un

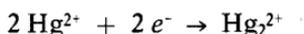
dépôt blanc de calomel. Pour montrer l'influence de l'illumination, il est possible de provoquer la réduction d'une partie de la surface de l'électrode. Si on opère avec le nitrate mercurique, la réduction se poursuit jusqu'à l'obtention de mercure métallique. Très schématiquement et en négligeant des réactions parasites, les processus mis en jeu sont les suivants :

Les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du dioxyde de titane (3 eV) c'est-à-dire de longueur d'onde inférieure à 410 nm vont provoquer la formation de paires électrons-trous (e^- , p^+) ; outre les recombinaisons possibles, ces espèces vont conduire respectivement,

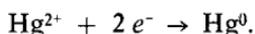
à une réaction d'oxydation :



et aux réactions de réduction :



ou :



L'ensemble de ces réactions se produisant à la surface de la plaque, il n'y a pas d'intervention d'un quelconque circuit extérieur.

CONCLUSION.

Dans ce bref exposé, nous avons voulu montrer que la photo-électrochimie nécessite une approche pluridisciplinaire où la collaboration entre physiciens du solide, électrochimistes, opticiens, électroniciens... s'avère nécessaire et constitue un facteur de dynamisme. Elle ouvre des perspectives nombreuses qui devraient faire l'objet d'un développement important. De plus, par son aspect fondamental, elle permet une meilleure compréhension des processus naturels mettant en jeu l'interaction de la lumière et de la matière, en particulier la photosynthèse.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] E. BECQUEREL. — *C.R. Acad. Sci.* (1839) 9, 561.
- [2] D.-M. ARCHER. — *L'Actualité chimique* (1975) avril, 17.
- [3] W.-H. BRATTAIN, C.-G.-B. GARRETT. — *Bell System Techn j.* (1955) 34, 129.
- [4] A. FUJISHIMA, K. HONDA. — *Nature* (1972) 238, 37.
- [5] J.-R. MARTIN. — *Thèse doctorat ès sciences*, Lyon (1978).
- [6] P. CLÉCHET, C. MARTELET, J.-R. MARTIN, R. OLIER. — *Electrochimica Acta* (1979), 24 - 457.
- [7] P. CLÉCHET, C. MARTELET, J.-R. MARTIN, R. OLIER. — *C.R. Acad. Sci.* (1978), 287 C - 405.
- [8] B. KRAEUTLER, A.-J. BARD. — *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 99 - 7729 et (1978), 100 - 2239.
-