

DYNAMIQUE DES REACTIONS DE TRANSFERT
D'ELECTRONS INDUITES PAR LA LUMIERE A LA
SURFACE DE SEMI-CONDUCTEURS COLLOÏDAUX

THESE No 616 (1986)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

JACQUES MOSER

Ingénieur-chimiste EPFL
originaire de Röthenbach i. E. (BE)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. M. Grätzel, rapporteur
Prof. T. Gäumann, corapporteur
Dr. P. Pichat, corapporteur

Lausanne, EPFL
1986

T A B L E D E S M A T I E R E S

§ 0.	RESUME	1
§ 1.	INTRODUCTION	3
§ 2.0	FONDEMENTS THEORIQUES	11
2.1.	Modèle des bandes et statistique des porteurs de charge	11
2.2.	Phénomènes de contact dans les semi-conducteurs	16
2.3.	Processus optiques dans les semi-conducteurs	27
2.4.	Cinétique de transfert d'électron à l'interface particule- électrolyte	36
§ 3.	PREPARATION ET PROPRIETES DES SOLS DE DIOXYDE DE TITANE	47
3.1.	Préparation des sols colloïdaux	49
3.2.	Caractérisation géométrique des particules	53
3.3.	Charge surfacique des particules et stabilité	56
3.4.	Propriétés optiques des dispersions colloïdales de dioxyde de titane	61
§ 4.	METHODES EXPERIMENTALES	71
4.1.	Techniques et appareillages	71
4.2.	Matériaux et produits	78
§ 5.	TRANSFERT DE CHARGE DE LA BANDE DE CONDUCTION A DES ACCEPTEURS EN SOLUTION	85
5.1.	Potentiel de bande du dioxyde de titane colloïdal	85
5.2.	Dynamique de la réduction d'accepteurs par le dioxyde de titane irradié dans sa bande interdite	92
5.3.	Transfert de charge et stockage multi-électronique dans des relais	99

5.4.	Observation directe des électrons de conduction du semi-conducteur impliqués dans la réduction du dérivé dicarboxylé de cobaltocène	115
§ 6.	TRANSFERT DE CHARGE A LA BANDE DE VALENCE DE SEMI-CONDUCTEURS COLLOIDAUX	137
6.1.	Capture des trous positifs à la surface des oxydes et recombinaison des porteurs de charge	137
6.2.	Oxydation des ions halogénures à la bande de valence du dioxyde de titane	140
6.3.	Oxydation induite par la lumière visible de l'iodure dans des dispersions colloïdales d'oxyde de fer	146
§ 7.	CINETIQUE DE RECOMBINAISON ET DE PIEGEAGE DES PORTEURS DE CHARGE HORS EQUILIBRE	149
7.1.	Observation cinétique directe de l'annihilation des électrons de conduction du dioxyde de titane colloïdal	151
7.2.	Effet du dopage du dioxyde de titane sur la cinétique de recombinaison des porteurs de charge	165
7.3.	Effet de l'intensité lumineuse sur le rendement de transfert d'électron à la bande de conduction. Approche indirecte de la dynamique de recombinaison électron-trou	170
§ 8.	INJECTION DE CHARGE DANS LA BANDE DE CONDUCTION A PARTIR DE SENSIBILISATEURS EXCITES	177
8.1.	Sensibilisation à la lumière visible du dioxyde de titane par l'éosine-Y	179
8.2.	Injection de charge à partir de complexes bipyridyle du ruthénium (II)	209
§ 9.	REMARQUES CONCLUSIVES	219

A B S T R A C T

Studies have been carried out on aqueous colloidal suspensions of semiconductors, principally by using laser flash-photolysis techniques, in order to scrutinize in detail the dynamics of light-induced charge transfer reactions occurring at the solid-electrolyte interface.

Preparation of sols of good transparency allows the use of all fast spectroscopic methods usually reserved for homogeneous systems and enables the monitoring of the temporal behavior of transient species involved during light absorption and electron transfer events.

Under these conditions, one was able to observe the following reactions : a) the reduction of different acceptors in solution by conduction band electrons of titanium dioxide under band-gap irradiation, b) the oxidation of halides by valence band holes of TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and c) the charge injection in the solid from visible light excited sensitizers. Results have lead in most cases to the development of simple models describing the dynamics of interfacial electron transfer.

The direct spectroscopic observation of trapped electrons in the conduction band of the semiconductor has afforded a handle for quantitative evaluation of electron-hole pairs recombination kinetics in pure or doped TiO_2 particles. Dynamics of charge carriers out of equilibrium has also been entered upon by the measurement of its influence on the electron transfer quantum yield .

O. R E S U M E

L'absorption intrinsèque de la lumière par un semi-conducteur provoque la population hors-équilibre de ses bandes de valence et de conduction, respectivement en trous et en électrons libres.

Ces porteurs de charge possèdent des propriétés remarquables et peuvent en particulier engendrer à la surface du matériau des transferts de charge à des espèces en solution.

L'étude quantitative de telles réactions photo-rédox se heurte à de nombreux obstacles inhérents à l'interface solide-électrolyte. Si la photo-électrochimie peut apporter quelques informations sur l'énergétique des réactions hétérogènes catalysées par la lumière, aucune méthode directe ne permettait jusqu'ici l'analyse cinétique des processus rapides impliquant les porteurs de charge hors-équilibre.

Ce travail propose une nouvelle approche de la mesure de la dynamique de transfert d'électron induit par la lumière à la surface de semi-conducteurs colloïdaux. La préparation de sols stables et de bonne transparence de ces matériaux rend applicables toutes les méthodes de spectroscopie rapide, généralement réservées aux systèmes homogènes, et permet l'observation du comportement dans le temps des espèces transitoires impliquées lors des processus d'absorption de la lumière et de transfert d'électron.

Les propriétés de particules semi-conductrices ayant une taille limitée à quelque 20 à 200 Å se distinguent à beaucoup d'égards de celles du solide macroscopique. Plusieurs caractéristiques optiques et électroniques en font des systèmes intrinsèquement intéressants du point de vue de leur application à des processus photo-catalytiques synthétiques et à la conversion photo-chimique de l'énergie lumineuse.

Des études utilisant principalement la technique de photolyse par éclair laser ont permis dans ces conditions l'observation détaillée du mécanisme et de la dynamique de trois grandes classes de réactions dans des systèmes modèles, soit en particulier : a) la réduction de différents accepteurs en solution par les électrons de la bande de conduction du dioxyde de titane irradié dans sa bande interdite, b) l'oxydation d'halogénures par les trous des bandes de valence de TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et c) l'injection de charge dans le semi-conducteur à partir de sensibilisateurs excités par la lumière visible. Les résultats obtenus ont permis, dans la plupart des cas, de proposer un modèle simple décrivant la dynamique des réactions de transfert d'électron à l'interface.

L'observation spectroscopique directe des électrons piégés dans la bande de conduction du solide a en outre autorisé pour la première fois l'évaluation quantitative des cinétiques de recombinaison électron-trou dans les particules de TiO_2 pur ou dopé. La dynamique des porteurs de charge hors-équilibre a également été abordée indirectement par la mesure de son influence sur les rendements quantiques de transfert d'électron .

1. INTRODUCTION

Récemment, on a pu assister à un accroissement important de l'intérêt porté aux processus catalytiques appliqués à la conversion de l'énergie lumineuse en combustibles [1]. Le présent travail s'inscrit dans le contexte d'un vaste effort de recherche entrepris cette dernière décennie et visant à développer des systèmes économiquement viables, pouvant contribuer dans un proche avenir de manière significative à l'approvisionnement en énergie. Dans les systèmes envisagés, et par opposition au cas des cellules photo-voltaïques convertissant directement la lumière en électricité, une réaction endo-thermique est produite par les photons dont l'énergie se trouve ainsi stockée sous forme chimique dans des produits susceptibles de la restituer sur demande et sous les formes les plus diverses.

Dans la nature, toute l'énergie stockée, et partant, nos ressources en énergies fossiles, ont été produites par la photo-synthèse végétale; un processus fascinant qui a déjà été largement étudié [2]. Plusieurs points cruciaux, comme la manière par laquelle s'opère la conversion photo-synthétique de l'énergie solaire, sont maintenant connus. Une séparation de charge induite par la lumière est accomplie par un arrangement spatial judicieux des pigments et des éléments de la chaîne de transport des électrons dans la membrane thylakoïde. L'interaction coopérative de ces différents composants permet au transfert d'électron de se produire de façon vectorielle; les enzymes jouant le rôle de catalyseurs couplant les étapes de séparation de charges et de synthèse du combustible.

S'il n'est pas question pour des systèmes artificiels d'imiter toute la complexité fragile de la photo-synthèse naturelle, il n'en demeure pas moins que le principe en est identique. La lumière induit une

séparation de charges, produisant des espèces rédox dont il est alors essentiel d'empêcher la recombinaison, pour que les étapes catalytiques subséquentes puissent avoir lieu avant que l'énergie absorbée ne soit dégradée en chaleur.

Le défi imposé aux chercheurs se proposant de réaliser la conversion artificielle de l'énergie solaire en carburant, par exemple par photo-décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, est donc double. Le transfert inverse d'électron doit être ralenti autant que possible par l'interposition de barrières sélectives et les étapes de génération des produits accélérées suffisamment par l'emploi de catalyseurs efficaces.

Pour cette raison, l'intérêt s'est dernièrement concentré sur des systèmes micro-hétérogènes en solution [3]. Il a déjà été démontré que des assemblages moléculaires tels que des micelles [4] ou des vésicules [5], fonctionnalisées par un sensibilisateur et un accepteur d'électron [6], constituent des systèmes capables de récolter la lumière et de la convertir rapidement en équivalents oxydants et réducteurs. Dans ce cas, c'est l'interface chargée eau-lipide qui assure la fonction de barrière électrostatique microscopique retardant la réaction inverse [7].

Alors que d'importants progrès ont été obtenus dans le développement de ce type de système ainsi que dans celui de dispersions colloïdales de poly-électrolytes [8] et d'oxydes minéraux [9] pour la séparation de charges, beaucoup reste à faire dans le domaine du couplage des étapes photo-chimiques primaires aux réactions thermiques de génération du combustible. C'est là que des particules fines de semi-conducteur offrent plusieurs avantages déterminants en tant qu'unités collectrices de lumière. Les photons d'énergie suffisante y sont absorbés avec une section efficace importante et produisent des paires électron-trou avec un rendement quantique unité. Du fait de leur grande mobilité, ces porteurs de charge diffusent rapidement jusqu'à l'interface solide-solution où ils peuvent produire des réactions chimiques. De plus, la possibilité pour la surface des particules d'être dérivatisée et de recevoir des dé-

pôts catalytiques rend ces dernières particulièrement attractives.

L'étude des réactions photo-chimiques dans ces dispersions de semi-conducteurs a déjà une longue histoire, qui débute avec l'invention du procédé photographique aux halogénures d'argent et les travaux sur les oxydes de Eibner [10] et Tamman [11] au début de ce siècle. Les découvertes de Baur et de ses collaborateurs en Suisse [12] représentèrent un pas important dans la compréhension des phénomènes. Ceux-ci furent les premiers à démontrer que des dispersions d'oxyde de zinc produisent de l'oxygène sous illumination en présence d'accepteurs d'électron tels que les cations Ag^+ . Les résultats furent interprétés correctement comme étant dus à une "électrolyse moléculaire", soit la génération, induite par la lumière, d'équivalents oxydants et réducteurs et leur réaction avec l'eau et les ions Ag^+ respectivement.

Plus récemment, ce domaine a bénéficié d'une explosion d'informations, principalement du fait de son importance pour la conversion de l'énergie lumineuse et la photo-catalyse. Krasnowsky, en pionnier, produisit de l'oxygène à partir de l'eau par irradiation en lumière visible de dispersions aqueuses de WO_3 en présence de ions Fe^{3+} comme accepteurs [13]. Des découvertes intéressantes furent réalisées dans le domaine de la photo-catalyse et des réactions organiques sur des particules semi-conductrices par Bard et ses collaborateurs [3^{a-c}]. Les études de Gerischer [14] et Honda [15], effectuées sur des électrodes au lieu de particules, donnèrent le départ au développement de la photo-électrochimie, un domaine nouveau qui compte déjà à lui seul plus de 1'300 publications parues ces huit dernières années [16].

A Lausanne, les études portant sur les solutions colloïdales de semi-conducteurs débutèrent il y a près de six ans alors que l'on cherchait des catalyseurs rédox à haut degré de dispersion adaptables aux processus de photo-décomposition de l'eau [17]. Dès le début, le dioxyde de titane attira l'attention par les travaux de Krasnowsky [18] et Honda [19] montrant que ce matériau était capable d'agir comme catalyseur pour l'oxydation de l'eau en oxygène. De plus, il avait été rapporté que les poudres de ce semi-conducteur pouvaient accomplir la scission de l'eau

sous irradiation U.V. [18-20], avec un rendement très faible toutefois.

L'idée d'utiliser des semi-conducteurs en dispersion colloïdale paru séduisante pour deux raisons principales. Intuitivement, on pouvait espérer une activité catalytique accrue pour des particules de faibles dimensions possédant une proportion importante d'atomes exposés en surface. En outre, si l'on parvenait à produire des sols transparents stables de ces matériaux, l'application de toutes les techniques spectroscopiques généralement réservées aux solutions, et en particulier celle de la photolyse par éclair laser, pouvait être envisagée pour l'observation des étapes extrêmement rapides de transfert électronique ayant lieu dans ces systèmes. Nozik, dans son fameux article consacré aux diodes photo-chimiques [21], avait déjà discuté de l'application des semi-conducteurs colloïdaux aux procédés de conversion de l'énergie; aucune expérience n'avait pourtant été rapportée.

Le premier sol transparent de TiO_2 a été produit par hydrolyse contrôlée de tetra-(iso-propoxyde) de titane en solution acide [17] et a autorisé pour la première fois l'étude en photolyse par éclair de la cinétique des réactions de transfert d'électron à l'interface particule-électrolyte [22]. Par la suite, de nouvelles méthodes de préparation de dispersions de sulfure de cadmium [23] et de dioxyde de titane [24] ont été développées, qui ont permis d'obtenir de façon reproductible des milieux stables, bien caractérisés et parfaitement transparents. Dernièrement, plusieurs autres groupes ont entrepris des études similaires [25] et, si ce champ d'investigation est encore relativement récent, de nombreux résultats intéressants ont déjà été recensés.

Le présent travail propose l'étude, par les techniques de spectroscopie rapide, des équilibres et des cinétiques caractéristiques des réactions de transfert d'électron induites par la lumière à l'interface semi-conducteur-électrolyte, et est plus spécialement consacré au cas des solutions colloïdales de dioxyde de titane.

Après l'introduction de quelques bases théoriques, le chapitre 3 décrit les méthodes de préparation de ces sols ainsi que leurs propriétés physiques. Le chapitre 5 traite du transfert d'électron de la bande de conduction du TiO_2 , irradié dans sa bande interdite, à des solutés accepteurs. Un modèle général, basé sur la relation de Tafel a pu être vérifié et a permis d'obtenir certaines valeurs caractéristiques telles que le coefficient de transfert électrochimique et les constantes de vitesse hétérogènes pour plusieurs systèmes. Le chapitre 6 est, lui, consacré aux processus d'oxydation d'espèces donatrices à la bande de valence du semi-conducteur. La recombinaison des porteurs de charge créés lors de l'étape primaire d'absorption intrinsèque de la lumière par le solide fait l'objet du chapitre 7. L'observation spectroscopique directe des cinétiques de disparition des électrons piégés dans la bande de conduction du TiO_2 pur, ou dopé par des ions d'éléments du groupe du fer, et celle de la compétition entre recombinaison et transfert d'électron y constituent deux manières indépendantes d'aborder le problème.

Dans le chapitre 8 est traitée l'injection de charge dans la bande de conduction du dioxyde de titane à partir de sensibilisateurs excités. Deux exemples concrets de sensibilisation efficace du semi-conducteur à la lumière visible par un colorant organique et des complexes métalliques, respectivement, sont abordés en détail.

Une conclusion générale sur cette étude est finalement tentée au chapitre 9. Une liste de références et de notes sera proposée à la fin de chaque chapitre .

Références du chapitre 1

- [¹] "Energy resources through photochemistry and catalysis",
M. Grätzel, ed., Academic Press, New York (1983)
- [²] J.R. Bolton, D.O. Hall, *Ann. Rev. Energy* 4, 353 (1979)
- [³] a) A.J. Bard, *J. Photochem.* 10, 59 (1979)
b) A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 86, 172 (1982)
c) A.J. Bard, *Science* (Washington D.C.) 207, 138 (1980)
d) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 14, 376 (1981)
- [⁴] a) J.K. Thomas, *Acc. Chem. Res.* 10, 133 (1977)
b) J.K. Thomas, *Chem. Rev.* 80, 283 (1980)
c) N.J. Turro, M. Grätzel, A.M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 675 (1980)
d) J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, "Structure and Bonding" 49, 37, Springer Verlag, Berlin (1981)
e) D.G. Whitten, *Acc. Chem. Res.* 13, 83 (1980)
f) A. Harriman, *J. Photochem.* 25, 33 (1984)
- [⁵] a) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.* 11, 369 (1978)
b) P.P. Infelta, J.H. Fendler, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1479 (1980)
c) J.H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New York (1982)
d) J.H. Fendler, *Chem. Eng. News*, Jan. (1984)
e) Y.M. Tricot, J.H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2475 (1984)
- [⁶] M. Grätzel, *Isr. J. Chem.* 18, 3 (1979)
- [⁷] Y. Moroi, A.M. Braun, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 567 (1980)
- [⁸] R.E. Sassoon, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* 84, 1319 (1980)
- [⁹] I. Willner, J.W. Otvös, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3203 (1981)
- [¹⁰] A. Eibner, *Chem. Zeit.* 35, 735 (1911)
- [¹¹] G. Tamman, *Z. Anorg. Chem.* 114, 15 (1920)

- [¹²] E. Baur, A. Perret, *Helv. Chim. Acta* 7, 910 (1924)
- [¹³] A.A. Krasnowsky, G. Brin, *Dokl. Acad. Nauk* 147, 656 (1962)
- [¹⁴] H. Gerischer, *Pure Appl. Chem.* 52, 2649 (1980)
- [¹⁵] A. Fujishima, K. Honda, *Nature (London)* 237, 37 (1972)
- [¹⁶] K. Kalyanasundaram, *Solar Cells*, 15, 93 (1985)
- [¹⁷] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4685 (1981)
- [¹⁸] A.V. Bulatov, M.L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1902 (1976)
- [¹⁹] G.N. Schrauzer, T.D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7189 (1977)
- [²⁰] H. van Damme, W.K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4373 (1979)
- [²¹] A.J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 86, 241 (1978)
- [²²] D. Duonghong, J.J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2977 (1982)
- [²³] J.J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80, 919 (1984)
- [²⁴] a) D. Duonghong, E. Borgarello, résultats non publiés
b) J. Moser, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 65, 1436 (1982)
c) J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6547 (1983)
- [²⁵] Voir par exemple :
- a) A. Henglein, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* 86, 241 (1982)
- b) M.A. Fox, B. Lindig, C.C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5828 (1982)
- c) R. Rossetti, S.M. Beck, L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 980 (1984)
- d) G.T. Brown, J.R. Darwent, *J. Phys. Chem.* 88, 4955 (1984)
- e) K. Chandrasekaran, J.K. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80, 1163 (1984)

2. FONDLEMENTS THEORIQUES

2.1. Modèle des bandes et statistique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs .

Dans un réseau cristallin, ou dans un solide en général, il y a recouvrement des champs électrostatiques dus aux atomes séparés. Dans l'approximation à un électron, celui-ci se déplace indépendamment, non plus dans un potentiel constant, mais dans un milieu où ce dernier varie périodiquement avec le réseau des noyaux atomiques et possède les mêmes éléments de symétrie que la structure cristalline. Dans ce modèle approché, le potentiel moyen dû aux autres électrons est considéré comme constant. La résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel potentiel périodique aboutit à l'élargissement des niveaux électroniques en bandes d'énergie permise, séparées par des bandes d'énergie interdite.

Dans cette situation, les électrons, en respectant le principe de Pauli, occupent tous les états électroniques jusqu'à un niveau d'énergie critique. La distribution de ceux-ci entre les états quantiques existants est régie par la statistique de Fermi-Dirac, la probabilité d'occupation $f(E)$ étant donnée par :

$$f(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (2.1)$$

où E représente l'énergie des électrons et E_F l'énergie du niveau de Fermi. La fonction $f(E)$ varie de 1 (niveaux totalement occupés) aux faibles énergies, à 0 (niveaux vides) aux énergies élevées, en passant par 1/2 pour E_F . Le niveau de Fermi représente l'énergie maximum du dernier niveau occupé au zéro absolu. Quand la température augmente, la discontinuité se produit sur une largeur de l'ordre de l'énergie thermi-

que kT .

Deux cas peuvent se présenter : le niveau de Fermi à 0 Kelvin tombe à l'intérieur d'une bande permise et on a alors affaire à un métal, ou il tombe exactement au sommet d'une bande permise qui est alors entièrement occupée. Dans ce dernier cas, les électrons ne peuvent transporter de courant et l'on a affaire à un isolant. La dernière bande d'énergie permise entièrement remplie au zéro absolu s'appelle "bande de valence", la bande permise suivante "bande de conduction" et l'intervalle d'énergies interdites qui les sépare simplement "bande interdite".

Un cas particulier d'isolant est celui où la bande interdite n'est pas trop large; il est alors possible qu'à température différente de 0 K, quelques électrons se retrouvent dans la bande de conduction, laissant derrière eux des trous positifs dans la bande de valence. Ces électrons et trous mobiles contribuent à la conductibilité du matériau qui est alors un semi-conducteur.

Pour un semi-conducteur intrinsèque, où les électrons et les trous mobiles ne peuvent être créés que par des transitions thermiques de la bande de valence à la bande de conduction, le nombre de chacun de ces deux types de porteurs de charge doit être égal et par conséquent la conductivité très faible à température ambiante pour une bande interdite excédant 0.6 eV. Des conductivités plus élevées peuvent être obtenues par dopage des matériaux purs par des éléments étrangers ou, pour des semi-conducteurs non élémentaires, par déviation par rapport à la stoechiométrie. Un matériau du type n contient des états électroniques donneurs dans la bande interdite à proximité de la bande de conduction dans laquelle ils peuvent créer des électrons libres par dissociation. Les matériaux de type p contiennent des états électroniques accepteurs suffisamment proches de la bande de valence pour y créer des trous positifs. La probabilité de dissociation d'un état donneur ou d'occupation d'un état accepteur dépend de l'énergie séparant leur niveau de celui du bord de la bande de conduction ou de valence, respectivement; elle dépend en outre de la densité des états électroniques dans ces bandes.

Dans le modèle quantique à un électron, la densité des états

peut être approximée par une densité apparente N_C dans la bande de conduction et N_V dans la bande de valence :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

De telles densités d'états possèdent des valeurs de l'ordre de 10^{19} à 10^{21} cm^{-3} . Dans les relations (2.2) et (2.3), on reconnaît la fonction de partition translationnelle des porteurs de charge, le facteur 2 découle de la dégénérescence du spin;

$$m_e^* \text{ et } m_h^*$$

et m_h^* y représentent respectivement les masses efficaces des électrons et des trous. Ce concept de masse efficace est introduit pour tenir compte, sans toutefois les expliciter, des interactions des électrons avec le potentiel cristallin dans les équations du mouvement, ces dernières se réduisant alors à une relation analogue à celle de Newton :

$$F = m_e^* \frac{dv}{dt} \quad (2.4)$$

Dans la description ondulatoire des électrons où on leur associe un vecteur d'onde $\vec{\kappa}$, la relation de de Broglie permet d'écrire pour un espace à une dimension :

$$E = \frac{p^2}{2 m_e^*} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_e^*} \quad (2.5)$$

où $p = \hbar \kappa$ représente la quantité de mouvement de l'électron. Le même raisonnement peut être appliqué aux trous, considérés comme des quasi-particules de charge positive.

Alors que les densités d'états électroniques ne sont pratiquement pas affectées par la présence d'impuretés, la concentration de ces dernières est absolument déterminante pour le niveau de Fermi. La corrélation entre les concentrations en électrons, n , et en trous, p , libres est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$n = N_C f(E - E_F) ; \quad p = N_V [1 - f(E - E_F)] \quad (2.6)$$

Si l'énergie séparant le niveau de Fermi des bords des bandes permises est grande par rapport à kT , la fonction de distribution peut être approximée par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$n = N_C \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right) ; \quad E_C - E_F > 3 kT \quad (2.7)$$

$$p = N_V \exp \left(- \frac{E_F - E_V}{kT} \right) ; \quad E_F - E_V > 3 kT \quad (2.8)$$

d'où, moyennant la même condition, la relation :

$$n \cdot p = N_C N_V \exp \left(\frac{- \Delta E}{kT} \right) \quad (2.9)$$

où $\Delta E = E_C - E_V$ représente la largeur de la bande interdite. L'équation (2.9) exprime un point important, à savoir que le produit des concentrations d'électrons et de trous est une constante pour un corps donné et à une température donnée. A cet égard, elle est la "loi d'action de masse" des porteurs de charge.

Pour un semi-conducteur intrinsèque où $n_i = p_i$, on obtient en égalant (2.7) et (2.8) :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(N_V / N_C \right) \quad (2.10)$$

Pour un matériau dopé du type n, les impuretés donatrices d'électrons en concentration N_D faible, se trouvent pratiquement entièrement dissociées, d'où $n \approx N_D$ et :

$$E_F = E_C - kT \ln (N_C / N_D) \quad (2.11)$$

le niveau de Fermi, toujours situé à l'intérieur de la bande interdite se trouve dans ce cas très proche de la bande de conduction. De façon analogue, pour un semi-conducteur de type p, dopé par des impuretés acceptrices en faible concentration N_A , on a $p \approx N_A$ et :

$$E_F = E_V + kT \ln (N_V / N_A) \quad (2.12)$$

le niveau de Fermi se trouvant cette fois juste au-dessus de la bande de valence .

2.2. Phénomènes de contact dans les semi-conducteurs

2.2.1. Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi-conducteur / électrolyte.

Tous les phénomènes de transfert d'électron discutés dans ce travail ont lieu à la surface des particules solides dispersées en solution aqueuse; ce paragraphe constitue à cet égard un rappel des différentes notions relatives à la caractérisation de la jonction semi-conducteur/ électrolyte.

La séparation de charges de signes contraires se produit fréquemment à la surface de semi-conducteurs, même dans le vide ou au contact d'une phase gazeuse. La raison en est que les atomes de l'intérieur du matériau possèdent une affinité électronique différente de celle des atomes de surface ou des molécules adsorbées. La séparation de charges par interaction des surfaces avec des espèces adsorbées est bien connue pour les métaux et les semi-conducteurs en contact avec un gaz, où elle peut être détectée par un changement du travail d'extraction [¹].

Dans un électrolyte, les ions peuvent approcher la surface jusqu'à une distance correspondant au rayon de leur sphère de solvation. Pour des concentrations ioniques importantes, telles qu'elles sont généralement rencontrées, la majeure partie des charges sont localisées dans le plan de Helmholtz extérieur, la partie diffuse de la double couche ionique pouvant être négligée. La présence d'une telle interface chargée provoque l'application d'un champ électrique, déplaçant les porteurs libres contenus dans le solide jusqu'à ce qu'ils arrivent à compenser ce champ extérieur par l'accumulation de leur charges. Dans un métal, les charges compensatrices prennent place très près de la surface et la situation peut être décrite comme la polarisation des liaisons chimiques entre la surface et les espèces adsorbées.

Les semi-conducteurs diffèrent des métaux par leur faible densité en porteurs de charge libres. Celle-ci aboutit à une distribution non

uniforme des charges de compensation dans une région à l'intérieur du solide s'étendant jusqu'à une distance importante de l'interface et appelée zone de charge d'espace. Dans cette région, les bandes d'énergie sont incurvées, si elles le sont vers le haut, la couche superficielle s'appauvrit en électrons, dans le cas contraire, cette couche s'enrichit en électrons. On caractérise l'épaisseur de la couche superficielle où s'établit une charge d'espace, et où les bandes se déforment d'une façon marquée sous l'effet du champ électrique, par une grandeur désignée sous le nom de longueur de l'effet d'écran de Debye et définie par la relation :

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2 e^2 n_0} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

où ϵ , ϵ_0 , e et n_0 représentent respectivement la constante diélectrique statique du matériau, la permittivité du vide, la charge élémentaire et la concentration en porteurs de charge majoritaires du semi-conducteur.

Dans la pratique, quatre situations peuvent se rencontrer :

- a) En absence de charge d'espace, on a une situation dite de "bandes plates".
- b) Si l'on injecte dans un semi-conducteur des charges de même signe que celui de ses porteurs majoritaires, on obtient une couche dite d'accumulation. Dans un matériau dont la conduction est du type n, les bandes s'incurvent au voisinage de l'interface vers le bas.
- c) Le transfert hors du solide de charges de même signe que celle des porteurs majoritaires aboutit à un épuisement de ces charges mobiles dans la couche superficielle, la charge d'excès y étant donnée uniquement par les états donneurs ou accepteurs ionisés immobiles. Dans ce cas, la zone est appelée couche d'épuisement; pour un semi-conducteur de type n, les bandes s'y déforment vers le haut, alors que pour un semi-conducteur du type p, tout comme dans le cas de la couche d'accumulation, le comportement inverse est attendu.
- d) Si le champ électrique extérieur appliqué est tel que la concentra-

tion des porteurs majoritaires dans la couche d'épuisement tombe au-dessous de la concentration intrinsèque, la couche superficielle va s'enrichir en porteurs minoritaires, suivant en cela la loi d'action de masse (2.9). Le résultat en est la création d'une couche où le type de conduction est changé et appelée couche d'inversion. Cet effet ne peut toutefois apparaître qu'à la condition que des porteurs de charge minoritaires soient rendus disponibles près de la surface par génération thermique ou optique de paires électron-trou ou par injection à travers l'interface.

On a vu au paragraphe précédent que les énergies électroniques pour un semi-conducteur étaient caractérisées par les niveaux des bandes de conduction, E_C , et de valence, E_V , ainsi que par le niveau de Fermi, E_F . Ce dernier est équivalent au potentiel électrochimique des électrons et des trous. Conformément au modèle de Gerischer [2^{a-d}], on peut également introduire un niveau de Fermi, $E_{F,el}$, pour un système rédox dans l'électrolyte, qui est équivalent au potentiel rédox du couple [3]. En établissant le contact entre le semi-conducteur et un électrolyte contenant un système rédox, un état d'équilibre est atteint où le niveau de Fermi est identique des deux côtés de l'interface:

$$E_F = E_{F,el} \quad (2.14)$$

L'équilibrage est obtenu par transfert d'électron entre le solide et la solution et contribue de ce fait à l'établissement de la charge d'espace à l'intérieur du semi-conducteur.

Dans la physique du solide, l'énergie de l'électron dans le vide est généralement adoptée comme référence absolue. Dans les systèmes électrochimiques, par contre, c'est l'électrode normale à hydrogène (NHE) qui est prise comme référence de l'échelle conventionnelle des potentiels. Le passage de l'un des systèmes de référence à l'autre est aisé dès que l'on connaît l'énergie correspondant à l'électrode normale à hydrogène $E(\text{NHE})$ par rapport au niveau de l'électron dans le vide. Pour un couple rédox de potentiel standard ϕ^0 , on a en effet :

$$E_{\text{abs.}} = E(\text{NHE}) - e \phi^0 \quad (2.15)$$

où $E(\text{NHE}) = - 4.44 \text{ eV}$ [7].

La condition d'équilibre (2.14) ne donne aucune information quant à la position des bandes d'énergie à la surface qui est essentiellement déterminée par la nature de la couche de Helmholtz. La différence de potentiel $\Delta\phi_H$ à travers cette couche n'étant pas connue, toute prédiction théorique est interdite. Une détermination expérimentale des niveaux d'énergie à la surface peut être assurée par la mesure de la capacité de l'interface semi-conducteur/ solution [8]. L'interface peut être décrite comme étant équivalente à deux capacités en série, l'une étant due à la couche de Helmholtz, C_H , l'autre à la zone de charge d'espace, C_{SC} . On peut alors dériver une relation exacte entre la capacité de la zone de charge d'espace et la chute de potentiel $\Delta\phi_{SC}$ à travers cette zone, par intégration de la relation de Poisson. Ce résultat complexe se réduit, dans le cas le plus courant d'une couche d'épuisement, à l'équation dite de Mott-Schottky, valide pour $|\Delta\phi_{SC}| > 0.15 \text{ V}$:

$$1/C_{SC}^2 = \left(\frac{2 L_D}{\epsilon \epsilon_0} \right)^2 \left(|\Delta\phi_{SC}| - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.16)$$

Bien que la différence de potentiel $\Delta\phi_{SC}$ ne soit pas directement mesurable, celle-ci varie parallèlement au potentiel d'électrode imposé. Alors que la capacité, relativement faible, due à la charge d'espace dépend fortement du potentiel appliqué, celle beaucoup plus importante de la couche de Helmholtz peut être considérée comme constante en l'absence d'absorption spécifique ou d'excès de charge localisés dans des états de surface :

$$\Delta\phi_E = \Delta\Delta\phi_{SC} \quad ; \quad \Delta\phi_H = \text{cste.} \quad (2.17)$$

L'extrapolation des résultats expérimentaux $1/C^2 \approx 1/C_{SC}^2 = f(\phi_E)$, pour $1/C^2$ tendant vers 0, mène à un potentiel d'électrode pour lequel les bandes d'énergie ne sont plus incurvées ($\Delta\phi_{SC} = 0$). Ce potentiel "de bandes plates", ϕ_{fb} , est identique au niveau de Fermi pour un se-

mi-conducteur non chargé. L'énergie séparant ce niveau des bords des bandes à l'intérieur du solide étant connue par les relations (2.11) et (2.12), la valeur de ϕ_{fb} permet de tirer la position des bandes d'énergie à la surface du semi-conducteur :

$$(E_C)_S = -e \phi_{fb} - kT \ln \left(\frac{n}{N_C} \right) + E^{\circ}_{\text{réf.}} \quad (2.18)$$

$$(E_V)_S = -e \phi_{fb} + kT \ln \left(\frac{p}{N_V} \right) + E^{\circ}_{\text{réf.}} \quad (2.19)$$

pour des matériaux de type n et p, respectivement. $E^{\circ}_{\text{réf.}}$ représente le niveau de Fermi dans l'électrode de référence, les autres symboles ont leur signification habituelle.

2.2.2. Adsorption spécifique et états de surface

La position des bandes d'énergie en surface est pratiquement constante dans le cas d'une couche d'épuisement, où seul $\Delta\phi_{SC}$ varie, et ne peut guère être modifiée que par un changement de la chute de potentiel à travers la couche de Helmholtz. Un tel changement intervient dans les cas de formation de couches d'accumulation ou d'inversion, ou lorsque la composition chimique de l'électrolyte est modifiée.

Un exemple commun d'un tel comportement est fourni par le cas des oxydes métalliques en contact avec un électrolyte aqueux, où une forte dépendance du potentiel de bandes plates vis-à-vis du pH de la solution indique une adsorption spécifique des protons de l'électrolyte ou la création par dissociation des ions du semi-conducteur d'états de surface chargés localisés. Une situation similaire est rencontrée, par exemple, pour des matériaux sulfurés au contact de solutions contenant des ions S^{--} . Ces cas peuvent être traités comme des équilibres chimiques entre la surface du solide et l'électrolyte, accompagnés d'un transfert de charge à travers la couche de Helmholtz.

Dans le cas de la surface amphotère hydroxylée d'un oxyde soumise aux équilibres acide-base :



de simples considérations thermodynamiques permettent d'écrire [9,10]:

$$\Delta\phi_H = \mu_s^*(H^+) - \mu_{sol}^*(H^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{sol}(H^+)}{a_s(H^+)} \quad (2.22)$$

où $\mu_s^*(H)$ et $\mu_{sol}^*(H)$ représentent les potentiels chimiques standard et $a_s(H^+)$, $a_{sol}(H^+)$ les activités des protons à la surface de l'oxyde et dans la solution, loin de l'interface, respectivement. Si $a_s(H^+)$ ne dépend pas du potentiel du semi-conducteur, la relation se simplifie

$$\Delta\phi_H = \text{cste.} - 0.059 \text{ pH} \quad (2.23)$$

Un tel comportement "nernstien" est attendu aussi longtemps que l'activité des protons à la surface ne change pas avec leur concentration. Pour des densités de charge peu élevées, cette condition n'est plus remplie et des déviations importantes par rapport à la loi (2.23) sont probables [10].

Plusieurs expériences montrent que l'image donnée par la relation (2.17) doit être modifiée par l'introduction d'une charge superficielle supplémentaire. En dehors de l'adsorption sélective, une telle charge peut être décrite par des états électroniques de surface. Contrairement au comportement des charges ioniques adsorbées, qui dépend à la fois des interactions entre la surface et l'électrolyte et de la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz, celui de ces états de surface est fortement affecté par un changement du potentiel à l'intérieur du semi-conducteur. Ces états sont entièrement occupés si le niveau de Fermi est situé au-dessus de leur niveau d'énergie, vacants s'il est situé au-dessous. Ce qui signifie que leur charge varie lors du balayage de leur énergie par le potentiel du semi-conducteur.

2.2.3. Le contact semi-conducteur/ métal

Pour les raisons évoquées au chapitre 1, la déposition de catalyseurs rédox à la surface de semi-conducteurs, utilisés comme collecteurs de lumière, est souhaitable. Ces catalyseurs sont le plus souvent constitués de métaux nobles tels que Pt, Pd, Ru, Rh De toute évidence, la structure de l'interface semi-conducteur/ métal, gouvernant le transfert d'électron à travers la jonction, est primordiale pour la fonction de ces dépôts.

Lors de l'établissement du contact physique entre un semi-conducteur et un métal, l'équilibrage des niveaux de Fermi se réalise de façon analogue au cas de l'interface séparant le matériau d'un électrolyte contenant un système rédox. Le flux directionnel d'électrons à travers la jonction crée dans une couche superficielle du semi-conducteur une charge d'espace en y provoquant la courbure des bandes d'énergie.

Si le travail d'extraction χ des électrons du semi-conducteur est plus faible que celle du métal ou, autrement exprimé, son niveau de Fermi avant le contact plus élevé [11], la zone superficielle s'appauvrit, ou dans le cas contraire s'enrichit, en électrons.

Pour un matériau dont la conduction est du type n , un appauvrissement en électrons de la zone de contact signifie la création d'une couche d'épuisement ou, à l'extrême, d'inversion et la courbure des bandes vers le haut à l'interface. Cette courbure implique l'existence d'une barrière de potentiel pour le transfert d'électrons entre le semi-conducteur et le métal, dont la hauteur découle de la loi de conservation de l'énergie :

$$\Delta E_S = e \Delta \phi_{sc} = \chi_m - \chi = E_F - E_{F,m} \quad (2.24)$$

où ΔE_S est la hauteur de la barrière dite de Schottky, $\Delta \phi_{sc}$ la chute de potentiel dans la couche de charge d'espace, χ_m , χ et $E_{F,m}$, E_F les travaux d'extraction et les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur avant contact, respectivement. A l'opposé, un enrichissement en porteurs de charge majoritaires provoque la courbure des bandes vers le bas dans

une couche d'accumulation restreinte appelée "couche d'arrêt inverse". Comme de coutume, un comportement opposé est attendu pour les matériaux de type p.

Un contact "ohmique", n'opposant aucune barrière de potentiel au transfert d'électron à travers la jonction, est obtenu en absence de toute courbure des bandes.

Le travail d'extraction des métaux de la famille du platine étant relativement élevé, la présence d'une barrière de Schottky est pratiquement la règle au contact de nombreux semi-conducteurs [12]. Il a toutefois été démontré que dans certain cas, un contact ohmique pouvait être obtenu pour des dépôts métalliques minces par adsorption à la surface catalytique d'espèces telles que l'hydrogène, réduisant notablement le travail d'extraction du métal [13].

2.2.4. Cas de semi-conducteurs dispersés

Pour un semi-conducteur usuel, la longueur de l'effet d'écran de Debye est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} m. Ce qui signifie que dans des particules suffisamment petites, la largeur de la couche de charge d'espace peut approcher la taille du cristal. Le champ électrique extérieur appliqué à l'interface pouvant affecter la totalité du solide, on s'attend à un changement important du profil de potentiel à l'intérieur du semi-conducteur et à une atténuation de la courbure des bandes pour une diminution progressive des dimensions de l'échantillon.

La figure 2.1 illustre l'exemple d'une plaque semi-conductrice du type n d'épaisseur $2L$. En (a), le semi-conducteur n'est pas chargé et une situation de bandes plates prévaut, avec $E_F = E_{FB}$. La partie (b) montre la même plaque, après épuisement de ses porteurs majoritaires par transfert d'électrons à la solution. Si $L \gg L_D$, la profondeur w de la couche d'épuisement est nettement inférieure à l'épaisseur de la plaque; la région intérieure du matériau est électriquement neutre et les bandes d'énergie y sont horizontales.

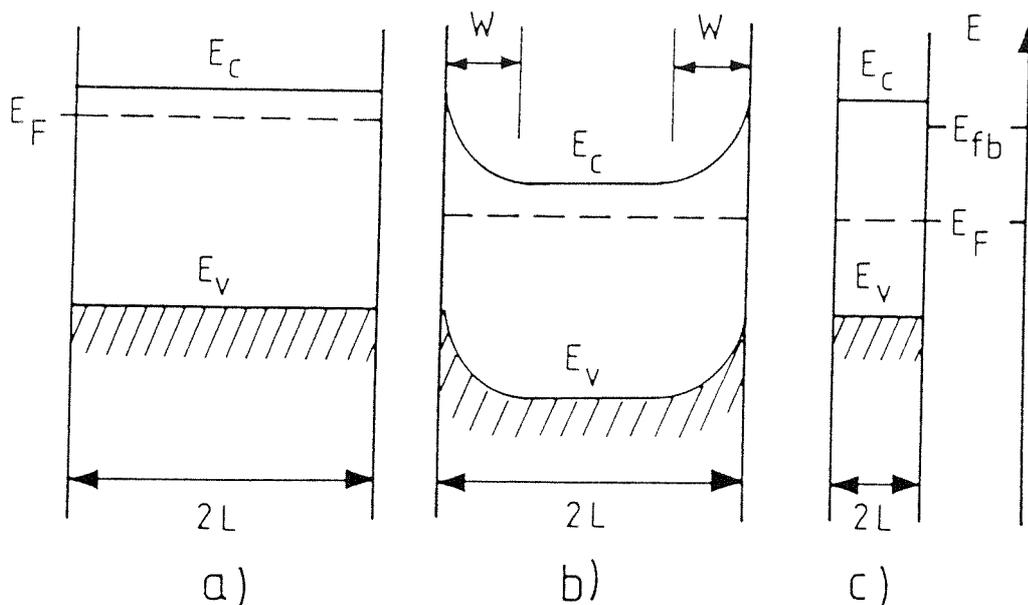


Figure 2.1 Diagramme des bandes pour une plaque semi-conductrice de type n, d'épaisseur $2L$. (a) non chargée, (b) après transfert d'électrons à la solution, avec $L \gg L_D$, (c) même situation mais $L \leq L_D$.

Enfin, les dimensions de la plaque sont diminuées en c) de telle sorte que $L \leq L_D$. Cette fois, w est comparable à l'épaisseur de l'échantillon, tout le volume peut alors être considéré comme uniformément chargé et les bandes à nouveau plates. Il est à noter que, la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz n'étant pas affectée, l'énergie de bandes plates, E_{fb} , n'est pas modifiée. Par contre, l'épuisement total des électrons de la bande de conduction et la faible différence de potentiel possible à l'intérieur du matériau ont pour conséquence importante que le niveau de Fermi n'est plus étroitement associé à la bande de conduction, comme c'est généralement le cas pour un semi-conducteur de type n, mais se situe à l'intérieur de la bande interdite en s'alignant sur le potentiel de Fermi du milieu situé au-delà de l'interface. Le même comportement est évidemment attendu de la part d'un semi-conducteur de type p, finement dispersé et soumis à un cas d'épuisement de ses porteurs de charge majoritaires par injection d'électrons.

Albery et Bartlett [14], en intégrant l'équation linéarisée de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{r^2 \phi}{L_D^2} \quad (2.25)$$

ont été à même récemment de calculer la distribution de potentiel dans une particule d'un semi-conducteur soumise à un champ électrostatique sphérique extérieur. La différence de potentiel $\Delta\phi$ entre le centre de la particule ($r = 0$) et un point situé à une distance r de celui-ci à l'intérieur du solide est donnée par la relation :

$$\Delta\phi = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r - r_0 - w}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0 - w)}{r} \right) \quad (2.26)$$

où r_0 représente le rayon de la particule sphérique, w la profondeur de la couche de charge d'espace et L_D la longueur de Debye, définie en (2.13).

Dans le cas où la particule est suffisamment grande et $r_0 \gg w$, la relation se simplifie en :

$$\Delta\phi = \frac{kT}{2e} \left(\frac{r - r_0 - w}{L_D} \right)^2 \quad (2.27)$$

Pour $r = r_0$, la chute maximale de potentiel dans la particule, entre son centre et la surface, est donc :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} = \frac{kT}{2e} \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 \quad (2.28)$$

Ces deux dernières relations sont les mêmes pour le cas d'électrodes planes, ce qui indique que pour des cristaux de grandes dimensions la symétrie sphérique n'a que peu d'importance.

Finalement, pour des particules très petites, où $w \approx r_0$, l'équation (2.26) se réduit à l'égalité :

$$\Delta\phi = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r}{L_D} \right)^2 \quad (2.29)$$

Cette dernière permet d'établir le critère de dimension des particules pour lequel la chute de potentiel maximale $\Delta\phi$ entre la surface et le centre devient négligeable quant à son influence sur le transport des porteurs de charge et donc pour lequel le semi-conducteur peut être considéré comme exempt de champ interne. La diffusion des porteurs de charge l'emporte sur la migration [15] pour :

$$\Delta\phi \leq \frac{2kT}{e} \approx 50 \text{ mV} \quad (2.30)$$

d'où :

$$r \leq (12)^{1/2} L_D \quad (2.31)$$

Le dioxyde de titane de formule effective TiO_x , où $x \approx 1.983-2.000$, est stoechiométriquement déficient en oxygène [12]. Cette déficience, qui dépend fortement des conditions de préparation de l'oxyde, peut être attribuée aussi bien à des lacunes d'oxygène qu'à des ions Ti^{3+} interstitiels [16,17] qui, se dissociant en Ti^{4+} et en électrons libres, agissent comme donneurs. De ce fait, ce matériau se trouve être habituellement un semi-conducteur de type n, pour lequel :

$$n_0 \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} [18] \quad \text{et} \quad \epsilon = 130 [19] .$$

Dans cet exemple, le critère (2.31) deviendrait :

$$L_D = 3.5 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad \Rightarrow \quad r \leq 120 \text{ nm} \quad (2.32)$$

2.3. Processus optiques dans les semi-conducteurs

L'atténuation que subit un faisceau lumineux après avoir parcouru un trajet de longueur x dans un corps solide est donné par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.33)$$

Le coefficient d'absorption α représente la probabilité d'absorption d'un photon par unité de longueur. Il dépend de la section efficace d'absorption de la lumière et de la concentration N des centres d'absorption.

La section efficace, σ , dépend aussi bien de la longueur d'onde de la radiation incidente que de la nature des centres d'absorption. Si le corps solide renferme des centres de nature différente, chaque espèce étant caractérisée par sa propre section efficace $\sigma_i(\lambda)$, les probabilités des processus indépendants s'additionnent et le coefficient d'absorption total α est égal à la somme des coefficients partiels :

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \alpha_i(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) N_i \quad (2.34)$$

Dans les semi-conducteurs, on distingue plusieurs mécanismes d'absorption de la lumière :

- a) L'absorption intrinsèque provoque le passage d'un électron de l'état lié à l'état libre et est donc due à une transition de la bande de valence à la bande de conduction du semi-conducteur.
- b) L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à des transitions électroniques des atomes étrangers dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés.
- c) l'absorption par le réseau voit l'onde lumineuse entrer en interaction avec les vibrations thermiques du cristal et provoque la va-

riation de la population des phonons de la branche optique.

- d) Si l'absorption donne lieu à la formation de paires électron-trou électrostatiquement liées, elle porte le nom d'absorption par excitons.
- e) L'absorption intra-bande s'observe dans les matériaux se caractérisant par une structure de bande complexe.
- f) L'absorption par les porteurs de charge libres ou faiblement localisés provient de leur mise en circulation sous l'effet du champ électrique de la radiation lumineuse.
- g) L'absorption due à des ensembles d'électrons et de trous libres est désignée sous le nom de résonance de plasma.

Il ressort de cette énumération que le spectre d'absorption doit se modifier sous l'influence de toutes les variations extérieures susceptibles d'affecter l'état des atomes du semi-conducteur, des défauts et des vibrations du réseau. On doit donc s'attendre à ce que celui-ci dépende de la température, du taux de dopage, de la pression, des champs électrique et magnétique appliqués, de l'irradiation,

2.3.1. L'absorption intrinsèque de la lumière

Une image qualitative de l'absorption fondamentale que l'on peut attendre pour un semi-conducteur peut être dérivée de sa structure de bandes où l'on reporte généralement l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans ce type de représentation, les bandes d'énergie peuvent souvent être décrites comme des familles de paraboles, satisfaisant en cela l'équation (2.5) où la masse efficace dépend de surcroît de l'énergie.

Dans une transition électronique, la quantité de mouvement doit être conservée. Cette dernière étant extrêmement faible pour un photon, le cas le plus simple est donc constitué par une transition entre deux bandes à vecteur d'onde \vec{k} constant. La règle de sélection pour une telle transition électronique verticale ou directe étant alors :

$$\Delta E = h \nu \quad (2.35)$$

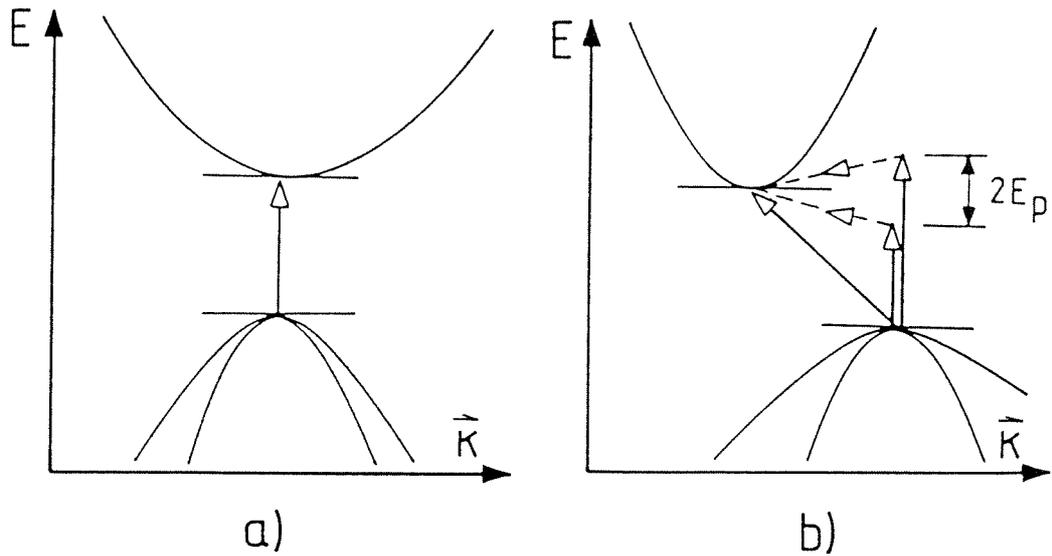


Figure 2.2 Transitions directe (a) et indirecte (b) correspondant à une absorption intrinsèque de la lumière entre les bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur.

La figure 2.2 (b) illustre un cas où les minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence se trouvent en des points différents de l'espace vectoriel \vec{k} . Une transition électronique entre ces deux points demande moins d'énergie qu'une transition directe, toutefois, la conservation de la quantité de mouvement requière cette fois la participation des vibrations du réseau sous la forme d'une absorption ou d'une émission de phonons.

La règle de sélection pour de telles transitions indirectes devenant :

$$\Delta E = h \nu \pm E_p \quad (2.36)$$

où ΔE est la largeur de la bande d'énergie interdite, $h\nu$ l'énergie du photon absorbé et $\pm E_p$ l'énergie vibrationnelle empruntée ou communiquée au réseau.

Pour avoir lieu, une transition indirecte implique l'interaction simultanée d'un photon et d'un ou de plusieurs phonons; sa probabilité de ce fait est inférieure d'un facteur 100 au moins à celle d'une transition directe.

Moyennant de nombreuses simplifications, dont celles que les transitions prennent place entre deux bandes paraboliques et que leur énergie n'est pas trop supérieure à ΔE , on peut dériver des corrélations entre le coefficient d'absorption α du matériau et l'énergie des photons incidents et donc la forme du spectre d'absorption intrinsèque de la lumière par un semi-conducteur. L'application de la théorie des perturbations mène au résultat suivant [20-21] :

$$\alpha \sim (h\nu - \Delta E)^{1/2} \quad (2.37)$$

pour une transition directe permise et :

$$\alpha \sim (h\nu - \Delta E)^2 \quad (2.38)$$

pour une transition indirecte permise.

Dans le cas de transitions interdites pour raisons de symétrie, le coefficient d'absorption suit une loi de puissance du même type, mais dont les exposants sont 3/2 et 3 pour les cas direct et indirect respectivement.

2.3.2. Effet de l'illumination sur la distribution des porteurs de charge

L'absorption intrinsèque de la lumière dans un semi-conducteur aboutit à la génération de paires électron-trou libres. Si ces porteurs de charge sont séparés par un excès d'énergie qui sur-compense les forces d'attraction coulombienne, leur temps de vie avant recombinaison peut être considérable. Ce qui signifie que, sous irradiation par des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, les

concentrations en électrons et en trous libres vont dévier de leur valeur à l'équilibre. Pour les porteurs de charge majoritaires, cet effet peut être faible, par contre, il est toujours extrêmement important pour les porteurs minoritaires.

Dans ces conditions hors-équilibre, les concentrations en électrons, n^* , et en trous, p^* , ne peuvent plus être exprimées, comme elles l'avaient été au paragraphe 2.1, en fonction d'une seule variable qui est l'énergie du niveau de Fermi, E_F . On doit définir deux nouveaux paramètres $E_{F,n}^*$ et $E_{F,p}^*$ qui sont respectivement les énergies des "quasi-niveaux de Fermi" pour les électrons et les trous et qui permettent d'exprimer la concentration hors-équilibre des porteurs de charge par des relations similaires aux équations (2.7) et (2.8) :

$$n^* = N_C \exp \left(\frac{E_{F,n}^* - E_C}{kT} \right) \quad (2.39)$$

$$p^* = N_V \exp \left(\frac{E_V - E_{F,p}^*}{kT} \right) \quad (2.40)$$

d'où les définitions des quasi-niveaux de Fermi :

$$E_{F,n}^* = E_C + kT \ln \frac{n^*}{N_C} \quad (2.41)$$

$$E_{F,p}^* = E_V - kT \ln \frac{p^*}{N_V} \quad (2.42)$$

La loi d'action de masse des porteurs de charge devenant dans ces conditions :

$$n^* \cdot p^* = n_i^2 \exp \left(\frac{E_{F,n}^* - E_{F,p}^*}{kT} \right) \quad (2.43)$$

relation dans laquelle la différence entre les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous ($E_{F,n}^* - E_{F,p}^*$) donne une mesure de l'écart par rapport à l'équilibre.

2.3.3. Recombinaison des porteurs de charge hors-équilibre

Les processus de recombinaison des porteurs de charge, par lesquels l'équilibre perturbé par l'absorption de lumière est rétabli en absence de transfert électronique à l'interface, peuvent être classés en trois catégories.

a) recombinaison directe :

Les électrons et les trous se recombinent par passage direct d'un état occupé de la bande de conduction à un état vacant de la bande de valence. L'énergie de cette transition, correspondant à la largeur ΔE de la bande interdite peut être transférée suivant plusieurs mécanismes. Le plus simple d'entre eux est l'émission radiative, avec ou sans participation vibrationnelle, qui peut être précédée par la formation d'un exciton plus ou moins stable.

Une autre manière de disposer de l'énergie ΔE est son transfert à un électron ou à un trou libres, créant un porteur de charge hautement énergétique. La particule "chaude" répartit rapidement son énergie sur les autres porteurs rencontrés dans la même bande, qui se relaxent à leur tour en cédant leur énergie supplémentaire au réseau au cours d'une série de collisions. Ce mécanisme est connu sous le nom de recombinaison Auger par similitude avec l'effet bien connu du même nom.

Enfin, un troisième mode de dissipation de l'énergie libérée par la recombinaison est constituée par l'émission phonique. Les phonons du domaine optique les plus énergétiques ayant des énergies de l'ordre de 0.1 eV, la création d'une dizaine de ceux-ci est nécessaire dans le cas d'une transition inter-bandes de plus de 0.5 eV. L'émission simultanée d'un si grand nombre de quantas vibrationnels est très improbable et un

tel processus multi-phonons ne prend de réelle importance que dans le cas où la recombinaison électron-trou se produit par l'intermédiaire de niveaux localisés à l'intérieur de la bande interdite.

b) recombinaison par l'intermédiaire de pièges

La recombinaison par l'intermédiaire de niveaux localisés dans la bande interdite du semi-conducteur implique qu'un électron opère une transition de la bande de conduction à la bande de valence en deux étapes qui peuvent être séparées par un temps plus ou moins long.

Un électron, par exemple, peut être capturé par un piège profond dont le niveau se situe près du milieu de la bande interdite, le piège occupé pouvant par la suite capturer un trou en agissant de la sorte comme centre de recombinaison. La probabilité d'une transition radiative diminuant rapidement avec l'énergie émise, la division du processus en deux étapes réduit l'énergie à dissiper à chaque fois et rend un tel mécanisme via un niveau-piège beaucoup plus probable qu'une recombinaison directe, généralement réservée aux matériaux dont la largeur de la bande interdite n'excède pas 0.5 eV.

Pour qu'un défaut du semi-conducteur provoque la recombinaison d'une paire, il faut qu'il soit également actif vis-à-vis des électrons que des trous. Cependant, une propriété remarquable des niveaux-pièges est qu'ils ne sont généralement actifs que vis-à-vis de l'une des bandes d'énergie en ne capturant qu'un seul type de porteur de charge. L'incorporation d'impuretés pouvant agir comme pièges spécifiques de l'un des porteurs peut donc avoir pour conséquence le ralentissement du phénomène de recombinaison, alors que la présence de défauts de structure aboutit souvent à son accélération.

La théorie de la recombinaison des électrons et des trous sur des centres de recombinaison, connue comme le modèle de Hall-Shockley-Read [22,23], fournit l'expression suivante de la durée de vie τ d'une paire électron-trou :

$$\tau = \tau_{p_0} \frac{n_0 + n_1 + \delta n}{n_0 + p_0 + \delta n} + \tau_{n_0} \frac{p_0 + p_1 + \delta p}{n_0 + p_0 + \delta p} \quad (2.44)$$

dans laquelle n_0 et p_0 sont les concentrations à l'équilibre thermique et $\delta n (= n^* - n_0) = \delta p (= p^* - p_0)$ les concentrations excédentaires des porteurs de charge. n_1 et p_1 déterminent le niveau d'énergie E_t des pièges par :

$$n_1 = N_C \exp [(E_t - E_C) / kT] \quad (2.45)$$

$$p_1 = N_V \exp [(E_V - E_t) / kT] \quad (2.46)$$

Ces deux grandeurs pouvant être définies comme les concentrations en électrons et en trous, respectivement, lorsque $E_F = E_t$. Les durées τ_{n_0} et τ_{p_0} représentent les temps de capture par un piège des porteurs de charge libres. Celles-ci sont reliées à la concentration N_t des centres de recombinaison et à leur probabilité moyenne de capture par unité de temps et de volume $\langle c \rangle$:

$$\tau_{n_0} = \frac{1}{N_t \langle c_n \rangle} \quad ; \quad \tau_{p_0} = \frac{1}{N_t \langle c_p \rangle} \quad (2.47)$$

Dans un semi-conducteur extrinsèque, pas trop éloigné de l'équilibre, la durée de vie d'une paire électron-trou représente en fait le temps de capture d'un porteur de charge minoritaire. La durée de vie τ tend en effet dans la relation (2.44) vers τ_{p_0} pour $n_0 \gg p_0$, δn , n_1 et vers τ_{n_0} pour $p_0 \gg n_0$, δp , p_1 .

Typiquement, le calcul du temps de recombinaison dans le corps d'un semi-conducteur du type n, possédant une concentration en porteurs majoritaires de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, aboutit à des valeurs de τ de l'ordre de 10^{-10} s [24].

c) recombinaison de surface

En addition aux processus de leur recombinaison dans le corps du solide, les électrons et les trous peuvent diffuser jusqu'à la surface. Dans tout semi-conducteur, celle-ci présente des défauts de toutes sortes, qui se comportent comme autant de centres de recombinaison et qui donnent lieu à une réduction de la concentration des porteurs de charge excédentaires dans la couche adjacente à la surface du cristal.

Ces défauts superficiels possèdent des niveaux d'énergie compris dans la bande interdite du matériau et doivent donc se comporter d'une façon similaire aux pièges du modèle de Shockley-Read. Si $n_1 \gg p_1$ ou $n_1 \ll p_1$, autrement dit si les niveaux d'énergie de ces pièges sont proches des bords des bandes permises, l'équation (2.44), moyennant la même simplification faite précédemment pour un semi-conducteur extrinsèque, peut se mettre sous la forme :

$$1/\tau \sim (n_0 + p_0 + \delta p) \quad (2.48)$$

pour un matériau du type n, par exemple. En introduisant une grandeur s, ayant les dimensions d'une vitesse et appelée "vitesse de recombinaison surfacique", telle que :

$$A \cdot 1/\tau_S = S = s \delta p \quad (2.49)$$

où A représente l'aire de la surface, τ_S le temps de vie des paires électron-trou associé à la recombinaison superficielle et S le taux de recombinaison par unité de surface, on trouve que ^[25] :

$$s = B_S (n_0 + p_0 + \delta p) \quad (2.50)$$

où B_S est une constante. L'ordre de grandeur des vitesses de recombinaison surfacique peut varier énormément et dépend notamment du traitement mécanique et chimique que le matériau a subi. Pour le germanium par exemple, les valeurs déterminées expérimentalement varient de 10^2 à 10^6 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.4. Cinétique du transfert d'électron à l'interface particule- électrolyte

Le processus global des réactions de transfert d'électron impliquant des solutés à la surface de particules solides semi-conductrices peut être décrit par trois étapes élémentaires successives [15b] :

a) diffusion des porteurs de charge de l'intérieur à la
surface des particules

Dans le cas où le semi-conducteur est irradié dans sa bande interdite et les particules du matériau de dimensions inférieures à la profondeur de pénétration de la lumière α^{-1} , des porteurs de charge sont créés dans tout le volume du solide. Ceux-ci doivent donc migrer ou diffuser jusqu'à la surface pour y engendrer une réaction rédox.

Dans des particules suffisamment petites exemptes de charge d'espace, dont le cas a été discuté au paragraphe 2.2.4, les phénomènes de migration dus au champ électrique peuvent être négligés. Le temps de transit moyen d'un porteur de charge de l'intérieur de la particule à sa surface est obtenu en résolvant la deuxième loi de la diffusion de Fick

$$\frac{\partial [c]}{\partial t} = D_c \cdot \nabla^2 [c] \quad (2.52)$$

où $[c] = f(r,t)$ représente la concentration du porteur considéré, r la distance d'un point au centre de la particule et D_c le coefficient de diffusion de l'espèce à l'intérieur du solide.

Les conditions aux limites sont les mêmes que celles appliquées au cas du transfert d'électron dans les assemblages micellaires, pour lequel le problème a déjà été résolu [27]. En simplifiant, on obtient pour le temps de transit moyen d'un porteur de charge de l'intérieur de la particule à la surface :

$$\tau = \frac{r_0^2}{\pi^2 D_c} \quad (2.53)$$

r_0 étant le rayon de la particule considérée comme sphérique.

Dans le dioxyde de titane, les mobilités des électrons et des trous ont été déterminées [26] comme étant respectivement :

$$\mu_e = 0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad \mu_h = 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'écart important existant entre ces deux valeurs peut être expliqué par les masses efficaces très différentes des deux types de porteurs de charge dans le TiO_2 [26] :

$$m_e^* = 30 m_{e_0} \quad \text{contre} \quad m_h^* \approx 0.01 m_{e_0}$$

avec $m_{e_0} \equiv$ masse de l'électron au repos dans le vide. Les coefficients de diffusion étant donnés par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{\mu kT}{e} \quad (2.54)$$

$$D_e = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad D_h = 2.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

on obtient finalement, pour des particules de 200 Å de diamètre, les temps de transit moyens des électrons et des trous jusqu'à la surface :

$$\tau_e = 3.4 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad ; \quad \tau_h = 1.7 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

Ces temps sont de beaucoup inférieurs à la durée de vie des paires avant recombinaison, estimée par la relation (2.47) à 10^{-10} s pour une concentration en porteurs majoritaires de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Cette étape de diffusion des porteurs de charge à l'intérieur du semi-conducteur est en général si rapide dans les petites particules que sa contribution à la cinétique du processus global pourra être complètement négligée à l'avenir.

b) diffusion des espèces en solution et rencontre
soluté- particule

La constante de vitesse de second ordre pour la rencontre entre molécules de soluté et particules solides en suspension est donnée par la relation familière de Smoluchowsky, que l'on peut formuler par :

$$k'_{\text{diff}} = 4\pi d_{12} (D_s + D_p) \quad (2.55)$$

en unités moléculaires, où la constante de vitesse k' a pour dimension $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, si les autres grandeurs sont exprimées dans le système c.g.s, ou encore par :

$$k_{\text{diff.}} = 4\pi \frac{N_A}{1000} d_{12} (D_s + D_p) \quad (2.56)$$

en unités molaires usuelles, où N_A représente le nombre d'Avogadro, d_{12} le diamètre de collision, D_s et D_p les coefficients de diffusion respectifs du soluté et des particules.

La diffusion des particules est en général négligeable vis-à-vis de celle des molécules ou des ions en solution. Le coefficient D_p estimé par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r} \quad (2.57)$$

où r est le rayon de la sphère en mouvement et η la viscosité du milieu, est en effet de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour des particules de quelques nanomètres de rayon dans l'eau. Le coefficient de diffusion du soluté étant typiquement proche de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, la somme $D_s + D_p$ prendra approximativement cette valeur, et la constante de vitesse caractéristique de cette étape les ordres de grandeur :

$$k'_{\text{diff.}} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} ; \quad k_{\text{diff.}} = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) transfert d'électron à l'interface

Le transfert d'un électron entre deux centres rédox est l'un des processus les plus courants et les plus fondamentaux tant en chimie qu'en biologie. Ce type de réaction a été étudié depuis des dizaines d'années sur les plans pratique et théorique [28]. Deux questions cruciales se posent en particulier. Premièrement, il est important d'établir jusqu'à quelle distance les sites rédox peuvent se trouver pour que le transfert d'électron puisse encore s'effectuer en une seule réaction concertée, ou en d'autres termes, quel rôle joue la distance séparant les deux centres rédox sur la cinétique du transfert d'électron. Deuxièmement, est-ce qu'il existe un lien entre la force motrice thermodynamique de l'étape de transfert d'électron et la vitesse à laquelle elle a lieu ?

Dans toutes les théories traitant du sujet, l'essence du problème réside dans le fait que la configuration d'équilibre des noyaux d'une espèce change lors du gain ou de la perte d'un électron. Ce changement de configuration implique des modifications des vibrations et des rotations des dipôles du solvant et, dans la plupart des systèmes, des longueurs et des angles de liaisons à l'intérieur de la molécule. Une telle réorganisation nucléaire oppose une barrière d'activation au transfert d'électron par le fait qu'elle se produit à une échelle de temps beaucoup plus longue (10^{-11} - 10^{-13} s) que celle du mouvement électronique (10^{-15} s), satisfaisant en cela le principe de Franck-Condon.

D'autre part, les réactions de transfert d'électron constituent une exception à la règle qui veut qu'une réaction bimoléculaire se produise par l'intermédiaire d'un complexe de rencontre dans lequel la distance entre les molécules réactantes est égale à la somme de leur rayon respectif. De par leur faible masse, correspondant à une longueur d'onde relativement importante et donc à une fonction d'onde étendue, les électrons peuvent en effet traverser des barrières énergétiques et opérer un transfert, interdit par les lois de la mécanique classique, entre deux espèces rédox sur des distances significativement plus longues que leur

diamètre de collision. Dans ces conditions, la constante de vitesse bimoléculaire $k_{act.}$, pour la réaction de transfert d'électron contrôlée par le franchissement de la barrière d'activation, peut être donnée par les relations suivantes [29] :

$$k_{act.} = K_A(r) \cdot k_{et}(r) \quad (2.58)$$

$$k_{et}(r) = v_n(r) \kappa_{el}(r) \kappa_n(r) \quad (2.59)$$

où $K_A(r)$ est la constante d'équilibre pour la formation de paires de réactants séparés par une distance comprise entre r et $r+dr$. $k_{et}(r)$ est la constante de vitesse de premier ordre pour le transfert d'électron à la distance r , $v_n(r)$ la fréquence de réorganisation nucléaire, $\kappa_{el}(r)$ et $\kappa_n(r)$ les facteurs électroniques et nucléaires respectivement, dont la valeur est comprise entre zéro et l'unité. Si $\kappa_{el} < 1$, le transfert d'électron est dit "non-adiabatique" et la contribution électronique prise en considération, alors que pour $\kappa_{el} \approx 1$ l'effet tunnel quantique peut être négligé et un traitement classique appliqué. Après quelques simplifications, on peut exprimer ces facteurs dans le cas général par :

$$\kappa_{el} = v_{el} \exp(-\beta dr) \quad (2.60)$$

$$\kappa_n = \Gamma_n \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.61)$$

β représente un coefficient d'amortissement, v_{el} un facteur de fréquence et dr la distance sur laquelle se produit l'effet tunnel. ΔG^\ddagger est l'enthalpie libre d'activation pour la réaction et Γ_n un facteur quantique tenant compte de l'effet tunnel nucléaire dans l'équation d'Arrhénius.

Les réactions de transfert d'électron "adiabatiques" sont caractérisées par une interaction électronique importante des réactants et

peuvent être traitées par la théorie classique de l'état de transition. Marcus [30] a dérivé une relation entre l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger et l'enthalpie libre standard de la réaction de transfert d'électron $\Delta_r G_{et}^0$:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta_r G_{et}^0 + \Lambda)^2}{4 \Lambda} \quad (2.62)$$

Le paramètre Λ représente l'enthalpie libre de réorganisation nucléaire. $\Delta_r G_{et}^0$ est relié aux potentiels rédox standard, ϕ^0 , des couples réactant-produit pour une réaction du type :



par :

$$\Delta_r G_{et}^0 = -F [\phi^0 (A/A^-) - \phi^0 (D^+/D)] + W \quad (2.64)$$

où W figure un terme de travail pour la formation et la scission de l'état de transition.

Dans le cas d'une réaction hétérogène où le transfert d'électron prend place entre un solide et une espèce en solution, le même formalisme peut être appliqué. Si l'on néglige les effets quantiques, la relation quadratique obtenue après combinaison des équations d'Arrhénius et de Marcus :

$$k_{et} = \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{-(\Delta_r G_{et}^0 + \Lambda)^2}{4 \Lambda RT} \right] \quad (2.65)$$

tend, dans le cas où $\Delta_r G_{et}^0 \ll \Lambda$, vers la relation linéaire classique de Tafel, qui peut être écrite sous les formes :

$$k_{et} = k_{et}^0 \exp \left[- \frac{n \alpha F}{RT} \eta \right] \quad (2.66)$$

dans le cas cathodique, et :

$$k_{et} = k_{et}^0 \exp \left[\frac{n (1 - \alpha) F}{RT} \eta \right] \quad (2.67)$$

dans le cas anodique. k_{et}^0 est la constante de vitesse de premier ordre pour une réaction se déroulant dans des conditions réversibles, soit quand le potentiel des électrons dans le solide ϕ est égal au potentiel standard ϕ^0 du couple en solution. n est le nombre d'électron(s) transféré(s) simultanément, α le coefficient dit de transfert d'électron ou de symétrie et η la surtension $\phi - \phi^0$.

La constante de vitesse bimoléculaire de la réaction globale de transfert d'électron, comprenant les étapes (b) et (c) successives de diffusion des espèces en solution et de transfert à l'interface contrôlé par l'activation, s'exprime comme une série de résistances :

$$\frac{1}{k_{obs.}} = \frac{1}{k_{diff.}} + \frac{1}{k_{et} \cdot K_A} \quad (2.68)$$

La constante d'équilibre K_A peut être estimée [29^a] par :

$$K_A(r) = \frac{4\pi N_A r^2 dr}{1000} \exp \left[- \frac{W(r)}{RT} \right] \quad (2.69)$$

où $W(r)$ est le travail nécessaire pour amener les réactants séparés par un espace compris entre r et $r+dr$ à la distance de réaction r , et qui comprend essentiellement la contribution due aux interactions coulombiennes. Si ces dernières sont négligées et la distance de réaction r prise comme étant le diamètre de collision d_{12} , les équations (2.56), (2.68) et (2.69) peuvent être réarrangées sous la forme :

$$\frac{1}{k_{obs.}} = \frac{1000}{4\pi r^2 N_A} \left(\frac{1}{k_{et} dr} + \frac{r}{D} \right) \quad (2.70)$$

dr représentant la distance moyenne sur laquelle le mouvement de l'électron intervient dans l'état de transition $[^{31}]$ et D la somme des coefficients de diffusion des espèces réactantes.

Notons que la constante de vitesse de premier ordre k'_{et} [cm/s], rencontrée habituellement dans les traités d'électrochimie, est définie comme un flux d'électrons à la surface, dû au transfert de charge interfacial, pour une concentration unité d'accepteur ou de donneur (R) en solution, pour les cas cathodique et anodique respectivement :

$$k'_{et} = \dot{n}(R) / S [R] \quad (2.71)$$

Tout comme dans la relation (2.55), les constantes électrochimiques exprimées en unités moléculaires seront différenciées des constantes cinétiques habituelles, en unités molaires, par un indice ' .

De simples considérations basées sur l'équation (2.70) montrent que ces paramètres sont reliés par les égalités :

$$k_2' [\text{cm}^3/\text{s}] = 1000 \cdot k_2 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}] / N_A \quad (2.72)$$

$$k'_{et} [\text{cm/s}] = k_{et} [\text{s}^{-1}] \cdot dr \quad (2.73)$$

Références et notes du chapitre 2

- [¹] Th. Wolkenstein, "Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs", Editions Mir, Moscou (1977)
- [²] a) H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. 58, 263 (1975)
b) H. Gerischer, in "Physical Chemistry", H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, eds., vol. IX A, Academic Press, New York (1970)
c) H. Gerischer, NATO ASI Series C 146, 39, M. Schiavello ed., Reidel Publishing Co., Dordrecht (1985)
d) H. Reiss, J. Phys. Chem. 89, 3783 (1985)
- [³] Ce modèle simple est actuellement très controversé [^{4,5}] et l'adjonction au potentiel rédox du couple en solution d'un terme représentant le potentiel du milieu par rapport au vide semble s'imposer [⁴]. Bien qu'une valeur de - 0.2 eV ait été proposée par Brus [⁶] pour le niveau de Fermi de l'eau, ce potentiel est en général inconnu, et le niveau de Fermi dans l'électrolyte ne peut être déterminé. L'erreur commise en identifiant ce dernier avec le potentiel rédox est toutefois faible et ne prêtertera guère les résultats.
- [⁴] S.U.M. Khan, J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem. 87, 2599 (1983)
- [⁵] D. Scherson, W. Ekart, H. Gerischer, J. Phys. Chem. 89, 554 (1985)
- [⁶] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 79, 5566 (1983)
- [⁷] S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. 139, 1 (1982)
- [⁸] R. Memming, in "Electroanal. Chem. Adv. Series", A.J. Bard, ed., vol. XI, Marcel Dekker, New York (1976)
- [⁹] A. Daghetti, G. Lodi, S. Trasatti, Mat. Chem. Phys. 8, 1 (1983)
- [¹⁰] R.J. Hunter, in "Zeta Potential in Colloidal Science", R.J. Hunter, ed., Academic Press, New York (1981)
- [¹¹] Le travail thermodynamique d'extraction χ est défini comme l'énergie nécessaire pour faire passer un électron, se trou-

vant au repos au sein du solide, dans le vide, sans lui fournir d'énergie cinétique : $\chi = - E_F$, abs.

- [¹²] R.G. Wilson, J. Appl. Phys. 37, 2261 (1966)
- [¹³] D.E. Aspnes, A. Heller, J. Phys. Chem. 87, 4919 (1983)
- [¹⁴] W.J. Albery, P.N. Bartlett, J. Electrochem. Soc. 131, 315 (1984)
- [¹⁵] a) J.S. Curran, D. Lamouche, J. Phys. Chem. 87, 5405 (1983)
b) M. Grätzel, A.J. Frank, J. Phys. Chem. 86, 2964 (1982)
- [¹⁶] C.N.R. Rao, G.V. Subba Rao, "Transition Metal Oxides", NSRDS-NBS, Washington (1974) et références citées en p. 14
- [¹⁷] a) C.N.R. Rao, G.V. Subba Rao, Phys. Stat. Solidi 1, 597 (1970)
b) R.N. Blumenthal, J. Baukus, W.M. Hirthe, J. Electrochem. Soc. 114, 172 (1967)
- [¹⁸] R.H. Wilson, L.A. Harris, M.E. Gerstner, J. Electrochem. Soc. 126, 844 (1979)
- [¹⁹] Dans le TiO₂, la constante diélectrique statique est fortement anisotrope et varie pour la forme rutil de $\epsilon(\parallel c) = 170$ à $\epsilon(\parallel a) = 87$ [²⁶]
- [²⁰] P. Kiréev, "La physique des semi-conducteurs", Editions Mir, Moscou (1975)
- [²¹] a) R.A. Smith, "Semiconductors", Cambridge University Press, Cambridge (1978)
b) M.A. Butler, J. Appl. Phys. 48, 1914 (1977)
- [²²] R.N. Hall, Phys. Rev. 83, 228 (1951); *ibid.* 87, 387 (1952)
- [²³] a) W. Shockley, W.T. Read, Phys. Rev. 87, 835 (1952)
b) W. Shockley, G.L. Pearson, J.R. Haynes, Bell Syst. Tech. J. 28, 357 (1949)
- [²⁴] F. Williams, A.J. Nozik, Nature 271, 137 (1978)
- [²⁵] W.H. Brattain, J. Bardeen, Bell Syst. Tech. J. 32, 1 (1953)
- [²⁶] a) R.G. Breckenridge, W.R. Hosler, Phys. Rev. 91, 793 (1953)
b) Y. Yania, Phys. Rev. 130, 1711 (1963)
- [²⁷] M.D. Hatley, J.J. Kozak, G. Rothenberger, P.P. Infelta, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 84, 1508 (1980)

- [²⁸] R.D. Cannon, "Electron Transfer Reactions", Butterworths, London (1980)
- [²⁹] a) N. Sutin, Acc. Chem. Res. 15, 275 (1982) et références citées
b) R.A. Marcus, Discuss. Faraday Soc. 29, 21 (1960)
c) R.A. Marcus, Int. J. Chem. Kinet. 13, 865 (1981)
- [³⁰] R.A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964)
- [³¹] J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem. 152, 1 (1983)

3. PREPARATION ET PROPRIETES DES SOLS DE DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane, habituellement sous forme de poudre, est largement utilisé en tant que pigment, opacifiant, support d'autres substances ou comme catalyseur dans nombre d'applications industrielles où son indice de réfraction élevé, sa bonne résistance chimique, le comportement amphotère de sa surface, ses propriétés semi-conductrices et son faible coût le rendent pratiquement irremplaçable [1].

Les procédures de préparation de TiO_2 finement dispersé et de haute pureté les plus courantes sont basées sur les réactions d'hydrolyse alcaline des composés covalents du $Ti(IV)$. L'oxydation en phase gazeuse de $TiCl_4$ [2] et l'hydrolyse des alcoxydes de titane [3] ont été particulièrement employées; les produits obtenus sont toutefois généralement constitués par des agglomérats de particules dissemblables qu'il est impossible de mettre sous la forme de dispersion aqueuse stable.

Plus récemment, quelques techniques ont été rapportées concernant la synthèse de particules de taille uniforme par nucléation et croissance contrôlée dans des solutions diluées de $Ti(IV)$; des particules d'anatase ou d'oxyde amorphe ont ainsi été produites à partir du tétra-éthoxyde de titane [4]. Matijevic et ses collaborateurs [5] ont étudié en particulier l'hydrolyse en milieu très acide de $TiCl_4$ et ont obtenu des sols aqueux macroscopiquement homogènes de TiO_2 sous les formes anatase ou rutil. Les dimensions importantes des cristallites préparées par cette méthode, de l'ordre de $1 \mu m$ de diamètre, impliquent une très forte diffusion de la lumière, interdisant pratiquement l'emploi de telles dispersions dans des expériences photo-chimiques quantitatives.

Les premiers colloïdes de dioxyde de titane transparents ont été produits par hydrolyse rapide du tétra-chlorure dans l'ammoniaque [6] ou

de tétra-(iso-propoxyde) dans HCl [7], suivie dans les deux cas par la peptisation du solide séché, par sonification en milieu chlorhydrique et en présence d'un agent stabilisant tel que le poly(vinyl-alcool) (PVA). Ces méthodes aboutissent typiquement à des agrégats de quelques dizaines de nanomètres en moyenne. L'étape de peptisation, outre le fait qu'elle nécessite l'adjonction d'un polymère protecteur, limite la concentration des sols à environ 1 gramme de TiO₂ par litre. Le large spectre de dimensions des particules obtenues en est également un inconvénient non négligeable.

La procédure d'hydrolyse de TiCl₄ à basse température, décrite ci-après, permet quant à elle la préparation reproductible de sols transparents stables de TiO₂, en absence de tout agent stabilisant et jusqu'à des concentrations de l'ordre de 50 g/l. Une hydrolyse lente du Ti(IV), contenu dans une solution acide obtenue par dissolution du tétra-chlorure de titane dans l'eau à 0 °C, est réalisée par dialyse [8] à travers une membrane d'hydrate de cellulose. Les pores de ce matériau ayant un diamètre de 25 à 80 Å, ceux-ci autorisent la diffusion des espèces de masse moléculaire inférieure à 5'000 et vont donc permettre, par élimination de l'excès de HCl, l'élévation du pH de la solution de deux à trois unités sur un intervalle d'une dizaine d'heures.

Le rayon moyen des particules sphériques d'anatase, ainsi produites et retenues à l'intérieur de la membrane à dialyser, peut s'abaisser jusqu'à moins de 50 Å. La méthode s'applique de façon générale chaque fois qu'un abaissement de la force ionique est souhaité et autorise également l'incorporation contrôlée d'impuretés ioniques et donc la production de colloïdes de dioxyde de titane dopé de même qualité.

3.1. Préparation des sols colloïdaux

3.1.1. Synthèse du colloïde de dioxyde de titane pur

Le produit de départ TiCl_4 (Fluka, puriss.) est distillé plusieurs fois en atmosphère rigoureusement sèche et sous pression réduite ($\sim 40^\circ\text{C}$, 25 Torr) jusqu'à ce qu'un liquide parfaitement incolore soit obtenu.

Le composé ainsi purifié (15 g) est alors ajouté goutte-à-goutte à 200 ml d'eau bi-distillée convenablement agitée et refroidie par un mélange de glace et de CaCl_2 , de telle sorte que la température de la solution ne s'élève jamais au-dessus de 0°C . La qualité du produit final dépend de façon critique de cette étape d'addition et de nucléation. La solution produite possède un pH approximatif de 0 et est constituée d' "acide titanique", de formule indéfinie et très probablement sous forme polymérique, ainsi que d'un excès d'acide chlorhydrique. Aucune particule ne peut encore à ce stade être mise en évidence.

Un tuyau de membrane à dialyser en cellulose régénérée de type Visking [®] (Roth), Cellophane [®] ou Nadir [®] (Kalle, Hoechst) est préalablement trempé pendant 24 heures et abondamment rincé à l'eau afin d'en éliminer les traces d'alcool et de formaldéhyde. Après en avoir noué l'une des extrémités, la membrane tubulaire est remplie par la solution d'acide titanique. Son étanchéité étant assurée par un deuxième noeud, celle-ci est finalement plongée dans un bac de 3 à 4 litres d'eau désionisée remplacée régulièrement. Après environ 8 heures de dialyse, le pH de la solution doit se situer entre 2.5 et 2.8.

La diffusion de la lumière d'un faisceau intense, provenant d'un laser He:Ne par exemple, et traversant la solution d'apparence limpide et incolore, révèle de manière non-équivoque la présence de particules ultra-fines de solide en suspension.

Le colloïde contient alors approximativement 25 grammes d'oxyde par litre, près de 20 % du titane ayant été perdu dans les premiers temps de la dialyse. A ce point, le sol est habituellement dilué cinq fois dans HCl 10^{-3} M et conservé tel-quel. Sous cette forme, il reste stable et ses caractéristiques inchangées pendant plusieurs années [11], sans précaution particulière.

Une détermination précise de la concentration de TiO_2 peut être effectuée par analyse colorimétrique des complexes du Ti(IV) [12]. Une prise aliquote du colloïde (1 ml) est dissoute dans 50 ml de HCl concentré et chauffée à reflux pendant une heure au moins. Après refroidissement de la solution, le complexe orangé de peroxy-Ti(IV) est formé par addition de trois gouttes de H_2O_2 30 % et sa concentration déterminée par voie spectro-photométrique ($\lambda_{max} = 415$ nm, $\epsilon_{max} = 717 \pm 2$ mol $^{-1}$ ·l·cm $^{-1}$) [13], en utilisant la solution non-additionnée de peroxyde comme référence. Avant dissolution du sol dans l'acide, la présence de H_2O_2 ne provoque l'apparition que d'une coloration jaune pâle, sans maximum d'absorption dans le visible, et caractéristique des complexes μ -peroxy du titane à la surface de TiO_2 [14], démontrant s'il le fallait que tout le Ti(IV) a bien été hydrolysé en dioxyde.

3.1.2. Dopage du dioxyde de titane par des impuretés du groupe du fer

Le dopage du matériau par des ions d'éléments du groupe du fer, tels que Ti^{3+} , V^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , capables de se substituer au Ti^{4+} dans les cristaux de TiO_2 ou susceptibles d'être incorporés comme interstitiels, est obtenu en ajoutant en concentration voulue le sel métallique à l'eau avant adjonction du $TiCl_4$. Un tel dopage peut être ainsi réalisé à des taux allant de 100 ppm jusqu'à 1 % de cations étrangers par rapport au titane, sans chauffage ni modification des caractéristiques physiques des particules.

Lorsque les solutions aqueuses des ions de dopant sont suffisa-

ment colorées, la formation de la phase solide durant la dialyse peut être suivie visuellement par la disparition progressive de cette coloration caractéristique des cations métalliques en solution et l'apparition éventuelle d'une absorption extrinsèque due aux impuretés incorporées dans le semi-conducteur. On citera trois cas de dopant, exemplaires à plusieurs égards :

a) Ti³⁺ : Pour obtenir un dopage à 0.5 % approximativement, on prépare 200 ml d'une solution à $2 \cdot 10^{-3}$ M de TiCl₃ (Merck, p.a.) à laquelle on ajoute le TiCl₄ (15 g) selon la méthode décrite plus haut. La solution de couleur violet pâle, caractéristique des complexes Ti(H₂O)₆³⁺, est stable à l'air pendant plusieurs heures. La dialyse provoque un changement drastique de la coloration du contenu de la membrane, la solution virant progressivement au bleu foncé puis au noir. Le Ti³⁺ en tant qu'interstitiel, ou comme ion se substituant au Ti⁴⁺, n'est pas stable dans le dioxyde de titane mais se dissocie entièrement en Ti(IV) et en un électron de conduction. Afin de respecter l'électro-neutralité du cristal, un nombre de lacunes d'oxygène équivalent à la moitié des Ti³⁺ substitutionnels introduits doit être créé. La forte absorption de la lumière par le colloïde dopé est attribuée aux porteurs de charge libres et aux électrons piégés dans les lacunes d'oxygène ou à proximité de la surface [15,16]. Exposé hors de la membrane, le sol de TiO₂ dopé est très rapidement ré-oxydé par l'oxygène de l'air et redevient parfaitement incolore.

b) V⁴⁺ : Un dopage à 0.5 % de vanadium est obtenu par adjonction de 100 mg de sulfate de vanadyle VOSO₄ · 5 H₂O (Fluka, purum) à l'eau glacée avant dissolution des 15 g de TiCl₄. La forte coloration bleu-roi de la solution due aux ions vanadyles VO(H₂O)₄²⁺ disparaît au cours de la dialyse. Une couleur jaune intense lui succède en indiquant l'incorporation des ions V⁴⁺ dans l'oxyde en formation et une absorption extrinsèque de la lumière par ces centres au sein du dioxyde de titane.

c) Fe³⁺ : Les cations ferriques sont introduits directement sous forme de chlorure FeCl₃• 6 H₂O (Fluka, puriss. p.a.) dans la solution d'acide titanique afin d'éviter leur hydrolyse. La faible coloration jaune des complexes chloro du Fe(III) en milieu acide s'efface au cours de la dialyse en laissant une dispersion colloïdale de TiO₂ dopé totalement incolore.

Dans ces trois cas, les impuretés introduites dans le solide possèdent des propriétés paramagnétiques et pourront donc être caractérisées au sein du semi-conducteur par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) [15b, 33].

3.2. Caractérisation géométrique des particules

La taille et la forme des particules de dioxyde de titane, préparées par la méthode exposée au début de ce chapitre, sont caractérisées par les techniques de microscopie électronique et diffusion quasi-élastique de la lumière.

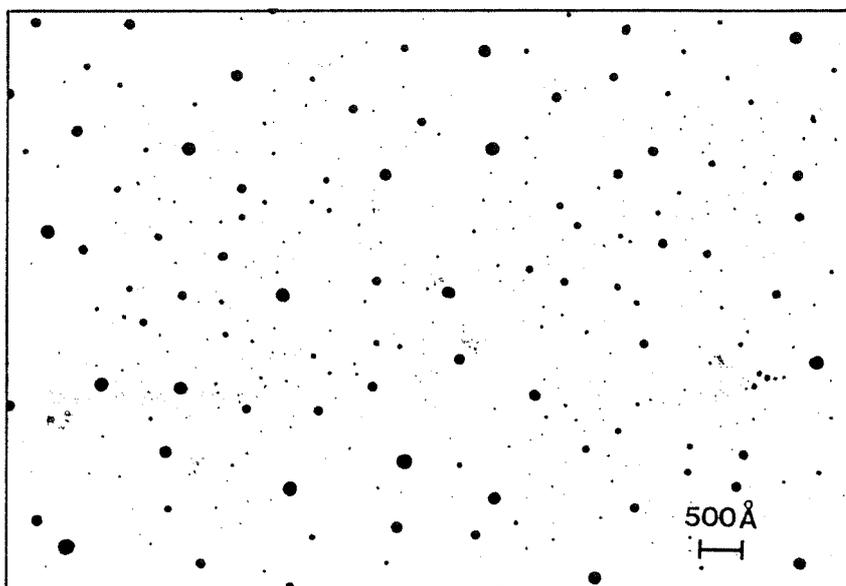


Figure 3.1 Micro-photographie d'un colloïde typique de TiO_2 , réalisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission du type Philips E.M. 300. Grossissement total env. 100'000 X.

L'échantillon soumis à l'observation au microscope est préparé à partir d'un sol très dilué de 20 mg d'oxyde par litre. Le séchage lent du colloïde, additionné de 5 % d'éthanol comme mouillant, sur un film de carbone lui-même évaporé sur une micro-grille de cuivre, évite dans une large mesure l'agrégation des particules et la destruction du support. La micro-photographie de l'échantillon représentée à la figure 3.1 révèle des particules sphériques poly-dispersées dont le diamètre varie approximativement de 25 à 200 Å.

La technique de diffusion quasi-élastique de la lumière, basée sur les théories de Rayleigh-Gans et Mie [17], consiste grossièrement en la mesure statistique des fluctuations au cours du temps de l'intensité de la lumière diffusée sous un certain angle par un petit volume du milieu dispersant. Après traitement numérique, la pente de la courbe d'autocorrélation obtenue permet d'estimer la vitesse moyenne de déplacement sous l'effet de l'agitation brownienne des particules sphériques diffusant la lumière. L'application des relations d'Einstein et Stokes-Einstein (2.57) aboutit finalement aux valeurs moyennes du coefficient de diffusion D_p et du rayon hydrodynamique des particules colloïdales en suspension. L'emploi d'un autocorrélateur multi-canaux et d'algorithmes appropriés permet même l'établissement de la distribution statistique de taille des particules d'un sol poly-dispersé. Le principe de la technique, appelée également "spectroscopie par corrélation de photons", ainsi que la description de l'équipement type utilisé ont été donnés en détails dans la littérature [17,18].

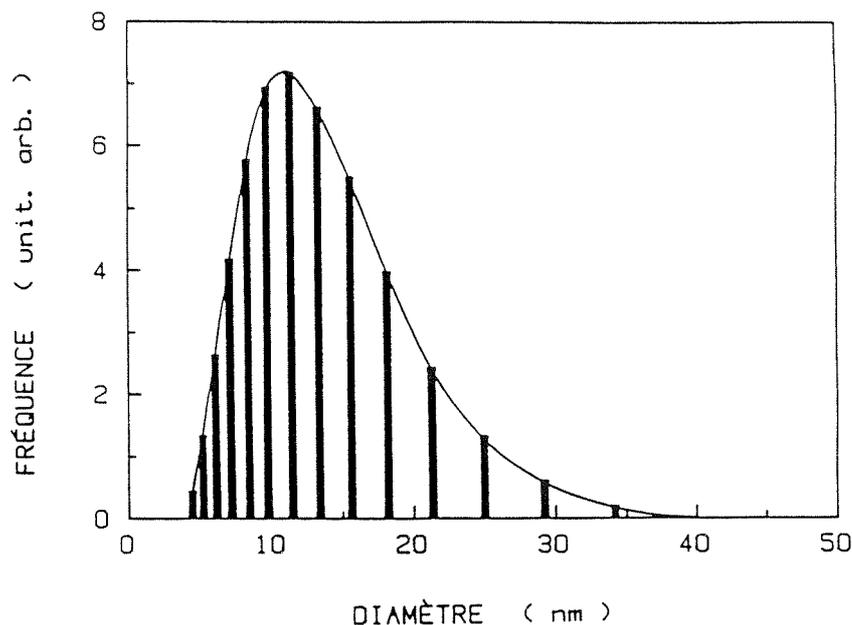


Figure 3.2 Histogramme de la distribution de tailles des particules d'un sol de TiO_2 , déterminé par application de la méthode de diffusion quasi-élastique de la lumière.

La figure 3.2 représente la distribution de taille des particules d'un échantillon typique de TiO_2 colloïdal. Celle-ci correspond grossièrement au résultat obtenu par l'observation d'un sol identique par microscopie électronique. Alors que cette dernière technique présente toujours le risque d'un échantillonnage trop restreint ou d'une altération des particules due à l'exposition de l'échantillon au bombardement électronique dans un vide poussé, la méthode de diffusion de la lumière possède l'avantage de fournir des valeurs représentatives de l'ensemble du sol dans son état originel. La dispersion des diamètres, s'étalant de 40 à 400 Å et bien que relativement importante, peut être considérée dans la plupart des situations comme suffisamment étroite pour que la taille des particules soit caractérisée par une valeur moyenne (environ 120 Å, dans ce cas).

La cristallinité des particules d'oxyde est mise en évidence par l'observation des phénomènes de diffraction des électrons et des rayons X. Des figures de diffraction électronique sont obtenues par application de la technique de microscopie à champ noir sur le même appareillage que celui déjà utilisé pour la microscopie à transmission. Les spectres de diffraction X sont enregistrés grâce à un diffractomètre à compteur du type Philips PW 1049/10. Les échantillons pulvérulents du dioxyde de titane sont préparés par séchage du colloïde sous vide à température ambiante, ou par précipitation de celui-ci par congélation. Malgré l'élargissement important des raies due à la granulométrie très fine du matériau, les deux techniques révèlent une forte cristallinité de l'oxyde, compatible avec la forme anatase du TiO_2 . Les distances réticulaires relevées par diffraction X sur les poudres du matériau pur ou dopé sont en parfait accord avec les valeurs rapportées pour les cristaux d'anatase pure [19]. Si aucune trace d'une autre phase cristalline ne peut être détectée, une proportion non négligeable d'oxyde amorphe peut par contre être présente, dont l'importance n'est malheureusement pas chiffrable.

3.3. Charge surfacique des particules et stabilité

La stabilité des dispersions colloïdales peut être expliquée à la fois par le mouvement thermique des particules et leurs propriétés électriques. Si le mouvement brownien est responsable du maintien en suspension du solide, il entraîne également la collision fréquente des particules et permet donc par là leur agglomération. Les forces attractives de van der Waals existant entre les surfaces et responsables de cette agrégation, peuvent être compensées par la répulsion électrostatique des doubles couches ioniques entourant les particules portant des charges surfaciques de même signe. Cette charge est donc essentielle pour la stabilité des sols. Dans la mesure où celle-ci est due à une adsorption spécifique de ions déterminant le potentiel ou à l'ionisation de groupements attachés à la surface du solide, elle influence aussi directement les propriétés du semi-conducteur.

Dans des dispersions aqueuses, la surface des oxydes métalliques en général, et celle du dioxyde de titane en particulier, est hydratée et la charge donnée par la dissociation ou la protonation des groupes hydroxyles. Du fait du caractère amphotère d'une telle surface, la valeur absolue et le signe de sa charge vont changer en fonction du pH et peuvent être mesurées par titrage potentiométrique [20]. En utilisant le modèle de James et al. [21], plusieurs auteurs ont rapporté les valeurs des pK_a pour les équilibres (2.20) et (2.21) [22]. Dernièrement, Barringer et Bowen [22c] ont déterminé ces constantes comme étant respectivement 8.4 et 2.0 pour l'anatase.

Dans le modèle de Boehm [23], concernant le plan d'indices (001) de l'anatase, deux types différents de groupements -OH sont distingués. Le premier est relié à deux sites Ti^{4+} adjacents et possède, du fait de sa forte polarisation par les cations, un caractère acide ($pK_a = 2.9$); le second, associé à un seul titane, manifeste des propriétés proches de celles d'un alcool ($pK_a = 12.7$).

Il découle de ces équilibres de protonation qu'il existe une valeur particulière du pH à laquelle la charge globale de la surface s'annule. Cette valeur, appelée "point de charge zéro" (PZC) peut être déterminée par simple titrage acide-base. Dans le cas où seuls les équilibres (2.20) et (2.21) s'appliquent, on a :

$$\text{PZC} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2 \quad (3.1)$$

soit approximativement pour l'anatase : $\text{PZC} = 5.1$ [22^c].

Dans les expériences électro-cinétiques, le comportement des particules dépend du potentiel ζ (zéta) au "plan de glissement" séparant conceptuellement leur surface chargée de l'électrolyte. La mesure de ce potentiel est accessible par application de la technique de micro-électrophorèse. Les mobilités, mesurées grâce à un appareil du type Rank Bros. Mark II, équipé d'un laser He:Ne pour la détection des particules sub-microscopiques par diffusion de la lumière, sont reportées en fonction du pH :

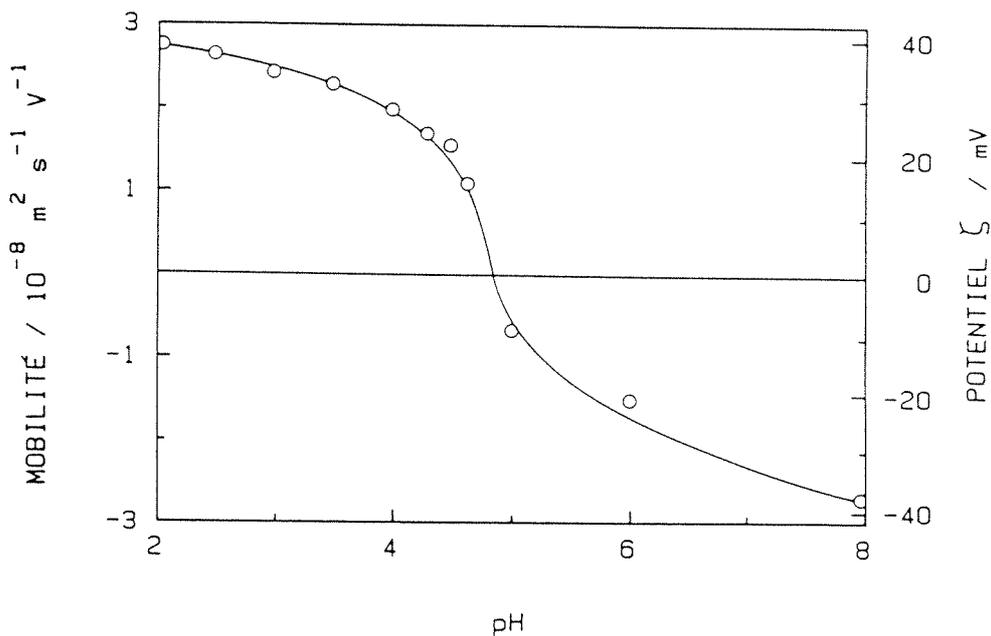


Figure 3.3 Mobilités électrophorétiques des particules colloïdales de TiO_2 déterminées en fonction du pH (force ionique = $2 \cdot 10^{-1}$ M, $[\text{TiO}_2] = 20$ mg/l). Les potentiels zéta sont calculés par la relation de Smoluchowski (3.2).

Le pH des échantillons, dilués à raison de 20 mg de TiO_2 colloïdal par litre, a été ajusté par addition de HCl ou NaOH et leur force ionique maintenue à une valeur constante de $2 \cdot 10^{-1}$ M par adjonction de quantités adéquates de NaCl. Les mobilités sont converties en potentiels en utilisant la relation de Smoluchowski [8] :

$$u_E = \frac{\zeta \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{\eta} \quad (3.2)$$

qui s'applique pour des forces ioniques importantes et où u_E , ζ , $\epsilon \cdot \epsilon_0$ et η représentent respectivement la mobilité électrophorétique, le potentiel zéta, la permittivité du milieu et sa viscosité.

Le point de potentiel ζ zéro (PZZP), également appelé "point iso-électrique" (IEP) des particules, déterminé par l'intersection de la fonction $\zeta = f(\text{pH})$ avec l'abscisse, correspond dans ce cas à un pH de 4.8. Cette valeur est légèrement inférieure à celles rapportées pour l'anatase pure [22^c, 24] et indique probablement la contamination des cristaux par des impuretés anioniques (spécialement Cl^-) [24].

Au-dessous de ce pH caractéristique, les particules sont chargées positivement; par contre, elles acquièrent une charge négative au-dessus de cette valeur.

Les colloïdes dont la concentration est supérieure à 50 mg/l de TiO_2 ne sont stables qu'en dehors d'une zone de pH s'étendant approximativement de 4 à 7, où la charge superficielle des particules est insuffisante pour empêcher leur flocculation. Des sols alcalins de dioxyde de titane peuvent être préparés à partir du colloïde acide, dont la synthèse a fait l'objet du paragraphe 3.1, par passage rapide à travers le point iso-électrique. Cette opération délicate est réalisée par injection violente d'une quantité minimale d'une solution concentrée de NaOH à environ 20 ml du colloïde acide, dilué à 500 mg/l de TiO_2 et fortement agité.

L'utilisation de dispersions transparentes stables dans le domaine de pH "interdit", entourant le point iso-électrique, est conditionnée par l'addition aux sols d'un polymère protecteur tel que le

poly-(vinyl-alcool) (PVA). L'adsorption de macro-molécules solubles, ayant une forte affinité pour la surface de l'oxyde, accroît son caractère lyophile, prévient mécaniquement la rencontre des particules et oppose une barrière thermodynamique à leur agrégation. De nombreux inconvénients inhérents à la présence dans les systèmes d'un tel polymère organique, facilement oxydable et perturbant les équilibres d'adsorption aux surfaces, en limitent toutefois l'emploi uniquement dans les situations où il se révèle strictement nécessaire.

Les sols concentrés de dioxyde de titane ($[TiO_2] \geq 5$ g/l) peuvent subir, dans certaines conditions, une gélification plus ou moins rapide. Lors de la préparation des colloïdes, la dialyse prolongée des solutions d'acide titanique, au-delà de pH 3, aboutit à une augmentation rapide de la viscosité des sols de forte concentration et finalement à la formation d'un gel parfaitement transparent et pratiquement irrécupérable. Après séchage, un "verre" de TiO_2 est produit qui est en fait constitué d'un arrangement spatial de faible densité des particules cristallines d'anatase dans leur état original.

Un phénomène comparable est provoqué par l'élévation de la température. Des gels compacts et élastiques sont ainsi obtenus par chauffage des colloïdes, sans aucune modification du volume ou de l'aspect initial de la dispersion. Cette transformation est d'autant plus rapide que la température est élevée; elle est de plus parfaitement réversible, les gels se liquéfiant lentement après refroidissement.

La concentration des sols est également un facteur déterminant de la vitesse de gélification. Si un échantillon de concentration critique de 5 g/l en TiO_2 nécessite plusieurs dizaines de minutes de chauffage à 90 °C pour gélifier, quelques secondes suffisent à un sol de plus de 20 g/l. A ces concentrations, la viscosité devient d'ailleurs déjà très importante après quelques heures à température ambiante, et de tels produits doivent être conservés au réfrigérateur pour être maintenus liquides.

Cette transformation réversible sol-gel est expliquée par la formation d'agrégats fractals de particules [25], insuffisamment char-

gées, qui se lient par l'effet de forces de type van der Waals. L'élévation de la température favorise cette liaison par l'augmentation de la fréquence de collision et surtout par un déplacement des équilibres de protonation de la surface, diminuant ainsi la charge des particules au-dessous du point de charge zéro.

3.4. Propriétés optiques des dispersions colloïdales de dioxyde de titane

3.4.1. Oxyde pur

La figure 3.4 présente les spectres d'absorption propre du colloïde de TiO_2 pur, dilué à différentes concentrations. L'adjonction à un spectro-photomètre à double faisceau du type Perkin-Elmer/ Hitachi 340 d'une sphère d'intégration (Hitachi R-10A) a permis d'éliminer la contribution due à la diffusion de Rayleigh de la lumière par les particules. La loi de Beer-Lambert étant vérifiée sur le domaine de concentration considéré, des valeurs du coefficient d'extinction du sol peuvent être déterminées.

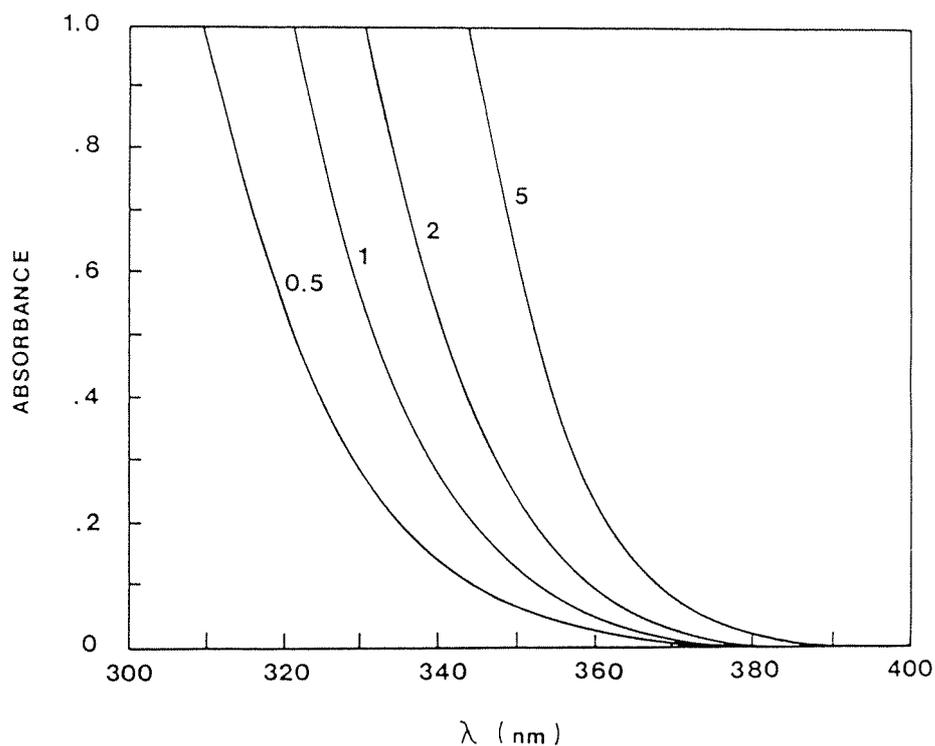


Figure 3.4 Spectres d'absorption propre de sols de 0.5, 1, 2 et 5 g de TiO_2 pur par litre. Longueur de la voie optique : $l = 0.2$ cm.

Aux longueurs d'onde d'émission des lasers rubis (deuxième harmonique) et Nd:YAG (troisième harmonique), employés par la suite pour l'irradiation du semi-conducteur, on mesure respectivement :

$$\begin{aligned}\varepsilon (\lambda = 347 \text{ nm}) &= 0.785 \pm 0.01 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ et} \\ \varepsilon (\lambda = 354 \text{ nm}) &= 0.405 \pm 0.01 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Plusieurs vérifications ont montré que les spectres ne varient pas d'un stock de TiO₂ à l'autre, malgré un éventuel changement de la taille des particules. Ces valeurs pourront donc être appliquées à tous les sols d'oxyde pur produits par notre méthode.

Il est souvent plus intéressant d'exprimer l'extinction de la lumière par un matériau semi-conducteur par son coefficient d'absorption α (cm^{-1}). Celui-ci peut être calculé à partir de l'absorbance A du colloïde par la relation [26] :

$$\alpha = \frac{A}{c \cdot l} \rho \cdot 1000 \quad (3.3)$$

où c est la concentration de l'oxyde (en g/l), l la longueur de la voie optique (en cm) et ρ la densité du solide. Des spectres de la figure 3.4, on dérive, en prenant pour densité des particules $\rho = 3.8$, qui est celle de l'anatase massive [27], les valeurs :

$$\begin{aligned}\alpha (\lambda = 347 \text{ nm}) &= 2.9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ et} \\ \alpha (\lambda = 320 \text{ nm}) &= 2.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Ce qui implique que la lumière à 347 nm est absorbée à 90 % après avoir traversé environ 3.5 μm du solide, soit près de 300 particules de 120 Å de diamètre. Ce trajet tombe à 450 nm et environ 38 particules pour une longueur d'onde de $\lambda = 320$ nm.

Les spectres enregistrés montrent une augmentation très rapide de l'absorbance dans l'ultra-violet pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm. Ce seuil d'absorption intrinsèque est en accord avec la valeur de 3.2 eV, généralement admise pour la largeur de la bande in-

terdite du TiO_2 sous forme anatase ou amorphe [28].

Une détermination plus précise de cette énergie et du type de transition impliquée peut être obtenue en comparant les fonctions $\alpha = f(h\nu)$ mesurées aux modèles représentés par les équations (2.37) et (2.38) ou encore à une relation exponentielle, proposée pour les semi-conducteurs désordonnés [29].

Seule la fonction $\sqrt{\alpha} = f(h\nu)$, calculée à partir des spectres de la figure 3.4, exhibe une certaine linéarité, vérifiant ainsi la relation (2.38), dérivée pour le cas d'une transition indirecte permise. En fait, deux tronçons linéaires sont observés sur le graphe de la fonction représenté par la figure 3.5, dont l'intersection avec l'abscisse détermine deux valeurs d'énergie à 3.10 et 3.44 eV, et qui sont attribuées à deux transitions indirectes distinctes.

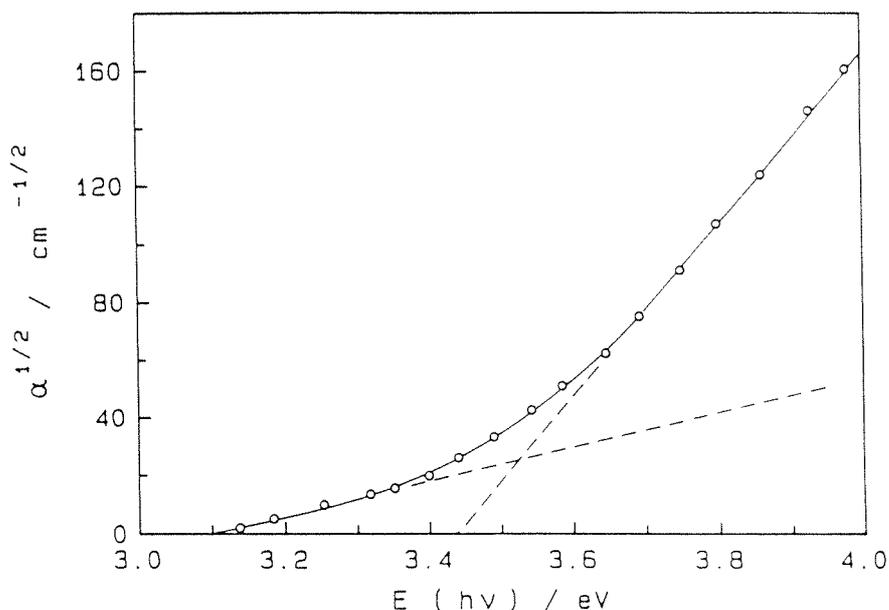


Figure 3.5 Coefficients d'absorption des particules de TiO_2 calculées à partir des spectres de la figure 3.4 et reportés en fonction de l'énergie des photons absorbés. La linéarité de la fonction $\sqrt{\alpha} = f(h\nu)$ indique une transition indirecte permise.

Alors que des valeurs comprises entre 3.02 et 3.06 eV, d'une part, et 3.11 et 3.2 eV, d'autre part, ont été mesurées par diverses

techniques [30], le calcul théorique de la structure des bandes de l'anatase permet d'attribuer ces énergies aux transitions indirectes $X_1 \rightarrow \Gamma_1$ (2.91 eV), $X_2 \rightarrow \Gamma_1$ (3.05 eV) et $\Gamma_3 \rightarrow X_1$ (3.19 eV), qui sont les transitions permises de plus basse énergie [31].

Les deux valeurs tirées de la figure 3.5, malgré l'incertitude pouvant entacher leur définition, semblent donc être nettement supérieures à celles rapportées pour l'anatase massive. Une explication de ce fait pourrait être apportée par la contraction de la maille cristalline du dioxyde de titane dans les très petites particules soumises à une pression importante [32], due dans ces conditions à leur tension superficielle. De fait, une telle contraction, bien que d'amplitude minime ($\sim 1\%$), a pu être mise en évidence par la technique RPE, appliquée aux colloïdes de TiO_2 dopé par V^{4+} [33].

Aucune fluorescence des colloïdes n'est mesurable par spectrofluorométrie classique dans le domaine visible. Seule une très faible émission centrée autour de 880 nm a pu être détectée à température ambiante, lors de l'irradiation d'un sol de TiO_2 par un faisceau continu de plus de 3 Watts, provenant de la raie à $\lambda = 350$ nm d'un laser à ions de krypton [34]. Cette observation concorde avec les résultats publiés par Gosh et al. [35]; par contre, elle contredit sévèrement les affirmations de Chandrasekaran et Thomas [36] qui ont rapporté récemment la mesure d'une forte fluorescence dans le visible et le proche ultra-violet, et qui doit probablement n'être attribuée qu'à un artéfact dû à la diffusion importante de la lumière par les particules.

3.4.2. Oxyde dopé

La figure 3.6 représente les spectres d'absorption UV-visible des sols du semi-conducteur dopé par les cations Fe^{3+} et V^{4+} et enregistrés dans les mêmes conditions que ceux de l'oxyde pur.

Si l'absorption du dioxyde de titane dopé par le Fe(III) semble différer à peine de celle du matériau pur, le dopage par le V(IV) provoque un déplacement important du seuil d'absorption dans le visible.

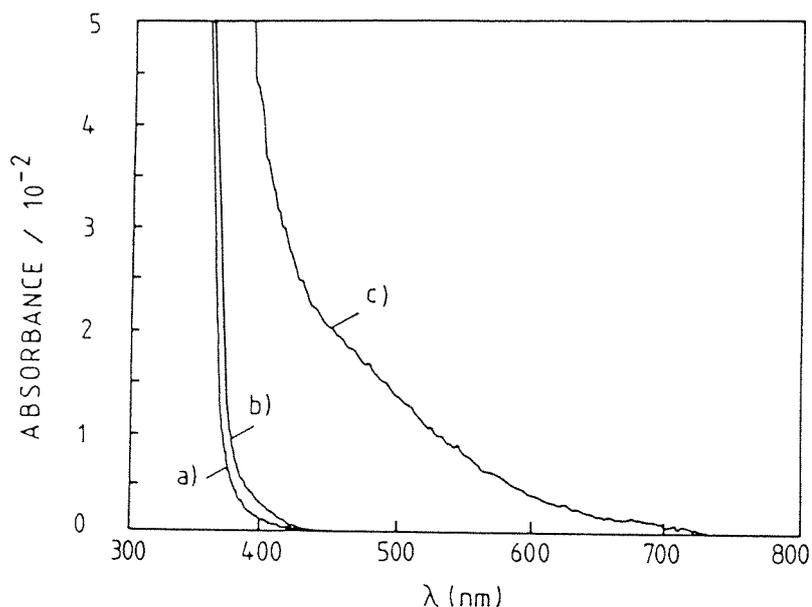


Figure 3.6 Spectres d'absorption des sols de 5 g/l d'oxyde a) pur, b) dopé par 0.5 % de Fe^{3+} , c) dopé par 0.5 % de V^{4+} . Longueur de la voie optique : $l = 0.2$ cm.

Cette différence de comportement entre les deux types d'oxyde, pourtant dopés dans les mêmes proportions, est rationalisée en termes de niveaux d'énergie des impuretés dans le solide.

Comme le montre la figure 3.7, les niveaux d'énergie de Fe^{3+} dans le TiO_2 , soit ceux des couples $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+})$, sont pratiquement confondus avec les bords des bandes de conduction et de valence, respectivement. Si bien qu'une absorption extrinsèque de la lumière par transition électronique impliquant ces niveaux ne peut avoir lieu qu'à des longueurs d'onde proches de celle de l'absorption propre du semi-conducteur.

La situation est très dissemblable pour un dopage par les cations V^{4+} . Les énergies des transitions liées à une absorption extrinsèque de ces centres peuvent dans ce cas être estimées approximativement à 2.4 eV ($\lambda = 510$ nm) et 1.8 eV ($\lambda = 680$ nm), conformément aux données proposées par Mizushima et al. [37], et concordent relativement bien avec le déplacement de spectre observé.

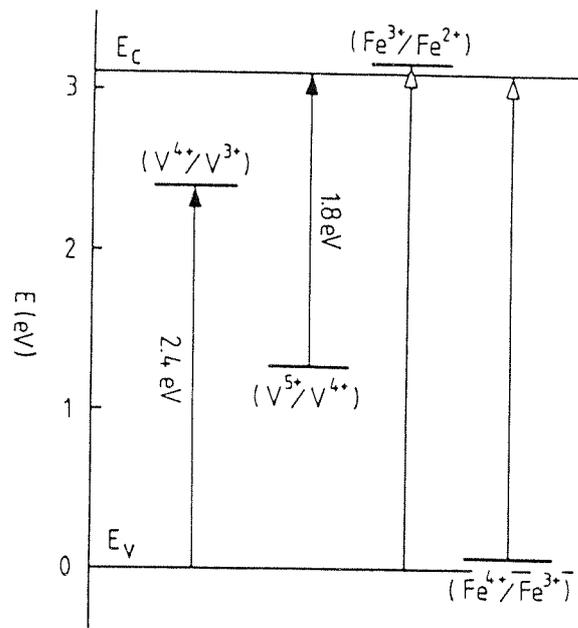


Figure 3.7 Positions des niveaux 3d d'impuretés dans le TiO_2 par rapport aux bords des bandes de conduction et de valence, tirées de la référence [37].

Références et notes du chapitre 3

- [¹] a) J. Baksdale, "Titanium", Ronald Press Co., New York (1966)
b) R.M. M^C Kinney, W.H. Madson, J. Chem. Educ. 13, 1 (1936)
- [²] a) M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, P. Vergnon, J. Colloid Interface Sci. 39, 79 (1972)
b) A.P. George, R.D. Murley, E.R. Place, Faraday Symp. Chem. Soc. 7, 63 (1973)
c) Y. Suyama, A. Kato, J. Am. Ceram. Soc. 59, 146 (1976)
- [³] a) K.S. Mazdiasni, Ceram. Int. 8, 42 (1982)
b) M. Yan, W.W. Rhodes, L. Springer, Am. Ceram. Soc. Bull. 61, 911 (1982)
- [⁴] a) M. Visca, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. 68, 308 (1979)
b) E.A. Barringer, H.K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. C-199 (1982)
c) E.A. Barringer, H.K. Bowen, Langmuir 1, 414 (1985)
- [⁵] E.G. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, J. Colloid Interface Sci. 61, 302 (1977)
- [⁶] a) A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 241 (1982)
b) D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lille, L. Spanhel, J. Phys. Chem. 88, 709 (1984)
- [⁷] a) D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 4685 (1981)
b) D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2977 (1982)
- [⁸] D.J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworths, London (1970)
- [⁹] J. Moser, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 65, 1436 (1982)
- [¹⁰] J. Moser, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 105, 6547 (1983)
- [¹¹] Plusieurs échantillons, préparés depuis 1981 par cette méthode, ont été conservés dans les conditions du laboratoire et soumis périodiquement à un examen de leurs caractéristiques. Aucune tendance à l'agrégation des particules ou à

leur croissance n'a pu être décelée au cours du temps. Seul le pH du sol semble devoir s'abaisser de deux à trois dixièmes d'unité pendant les semaines suivant la préparation.

- [¹²] a) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience, New York (1959)
b) J.W. Wimberley, Anal. Chim. Acta 42, 327 (1968)
c) F. Boltz et al., "Colorimetric Determination of Nonmetals", Wiley, New York (1978)
- [¹³] J.D. Ellis, A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 537 (1973)
- [¹⁴] a) E. Yesodharan, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 66, 2145 (1983)
b) F.P. Rotzinger, résultats non publiés
- [¹⁵] a) U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, Inorg. Chem. 24, 2253 (1985)
b) R.F. Howe, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 89, 4495 (1985)
c) N.M. Dimitrijevic, D. Savic, O.I. Micic, A.J. Nozik, J. Phys. Chem. 88, 4278 (1984)
- [¹⁶] J.B Goodenough, Adv. Chem. Series 186, 113 (1980)
- [¹⁷] C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley, New York (1983)
- [¹⁸] a) K. Montserrat, M. Grätzel, P. Tundo, J. Am. Chem. Soc. 102, 5527 (1980)
b) G.T. Brown, J.R. Darwent, P.D.I. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 107, 6446 (1985)
c) H.Z. Cummings, P.N. Pusey in "Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry"; H.Z. Cummings, E.R. Pike, eds.; Plenum Press, New York (1970)
- [¹⁹] a) K.V. Krishna Rao, S.V. Naigender Naidu, L. Iyengar, J. Ceram. Soc. 53, 124 (1970)
b) W.D. Swanson, R.S. Tatge, JC Fel. Reports, NBS (1950)
- [²⁰] G.A. Parks, P.L. de Bruyn, J. Phys. Chem. 66, 967 (1962)
- [²¹] a) R.O. James, G.A. Parks, Surf. Colloid Sci. 12, 119 (1982)
b) J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, J. Colloid Interface Sci. 63, 480 (1978); *ibid.* 65, 331 (1978)
- [²²] a) Y.G. Berube, P.L. de Bruyn, J. Colloid Interface Sci. 27, 305

- (1968)
- b) D.E. Yates, Ph.D. Thesis, University of Melbourne, Australie (1975)
- c) E.A. Barringer, H.K. Bowen, *Langmuir* 1, 420 (1985)
- [²³] H.P. Boehm, *Discuss. Faraday Soc.* 52, 264 (1971)
- [²⁴] a) G.D. Parfitt, *Prog. Surf. Membr. Sci.* 11, 181 (1976)
- b) D.N. Furlong, G. D. Parfitt, *J. Colloid Interface Sci.* 65, 548 (1978)
- c) W.W. Dunn, Y. Aikawa, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3456 (1981)
- [²⁵] R. Julien, R. Botet, M. Kolb, *La Recherche (Paris)* 16, 1334 (1985)
- [²⁶] J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 80, 919 (1984)
- [²⁷] "Handbook of Chemistry and Physics", 57th ed., CRC Press, Cleveland (1976)
- [²⁸] L. Kuczynski, H.D. Gesser, L.W. Turner, E.A. Speers, *Nature (London)* 291, 399 (1981)
- [²⁹] J. Szczyrbowski, *Phys. Stat. Sol. (b)* 96, 769 (1979); *ibid.* 105, 515 (1981); *ibid.* 113, 715 (1982)
- [³⁰] a) F. Arntz, Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.* 17, 857 (1966)
- b) K. Vos, J. Krusemeyer, *Solid State Commun.* 15, 949 (1975)
- c) F.P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold, *Solid State Commun.* 30, 433 (1979)
- [³¹] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, *Phys. Rev. B* 15, 3229 (1977)
- [³²] T. Ohsaka, S. Yamaoka, O. Shimomura, *Solid State Commun.* 30, 345 (1979)
- [³³] R. Gallay, J.J. van der Klink, J. Moser, *Helv. Phys. Acta* 58, 805 (1985); *Phys. Rev.*, soumis pour publication
- [³⁴] R.A. Humphry-Baker, résultats inédits
- [³⁵] a) R.R. Addiss, A.K. Gosh, F.G. Wakim, *Appl. Phys. Lett.* 12, 397 (1968)
- b) A.K. Gosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss, *Phys. Rev.* 184, 979 (1969)

- [³⁶] K. Chandrasekaran, J.K. Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 80, 1163 (1984)
- [³⁷] a) K. Mizushima, M. Tanaka, S. Ida, J. Phys. Soc. Japan 32, 1519 (1972)
- b) K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Ida, J.B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids 40, 1129 (1979)

4. METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Techniques et appareillages

La grande majorité des résultats présentés dans ce travail a été obtenue par l'application aux dispersions colloïdales transparentes de semi-conducteurs de la technique de photolyse par éclairs laser.

Une solution contenant les composés, dont les réactions photochimiques rapides sont à étudier, est irradiée par un éclair bref et intense provenant d'un laser à impulsions. Les espèces réagissant ou se formant à la suite de l'étape primaire d'excitation sont observées par spectroscopie rapide. La mesure de la variation, en fonction du temps et de la longueur d'onde, de l'absorption ou de l'émission de lumière par la solution permet ainsi la détermination des cinétiques de réaction impliquant les espèces transitoires et, dans une certaine mesure, l'identification de ces dernières.

4.1.1. Photolyse par éclairs laser ns

L'installation la plus couramment utilisée, schématisée par la figure 4.1, permet d'effectuer toutes les mesures de photolyse par éclairs où une résolution temporelle de quelque 50 nanosecondes s'avère suffisante. La bande passante élevée de l'appareillage de mesure autorise l'enregistrement de cinétiques complètes à une seule longueur d'onde à la fois.

Les impulsions lumineuses sont fournies par des lasers à milieu solide de type Nd:YAG ou rubis (JK 2000, JK Lasers Ltd.), opérant en mode déclenché. Une cellule électro-optique de Pockels contrôlant le dé-

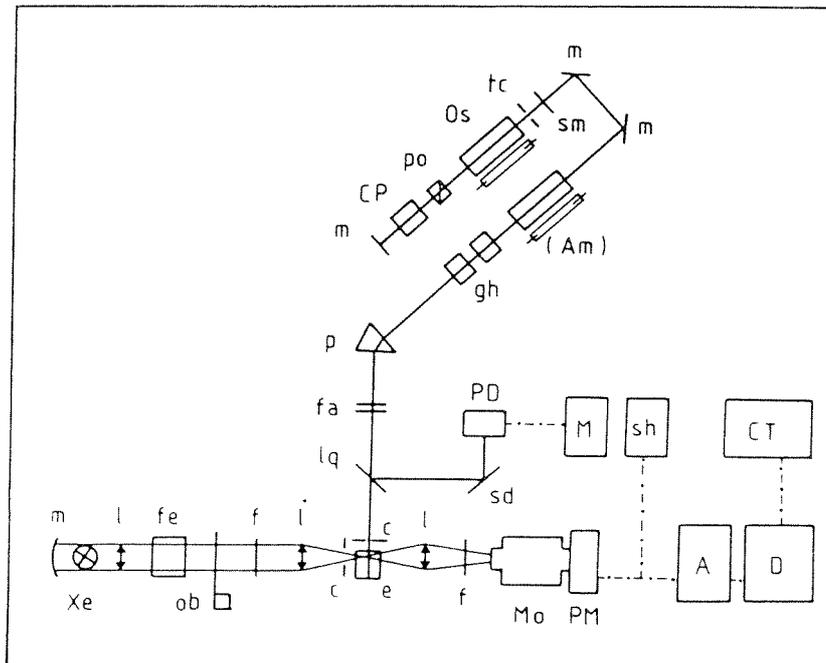


Figure 4.1 Schéma des installations de photolyse par éclairs laser nano-seconde.

Laser : Os: oscillateur, po: polariseur, CP: cellule de Pockels, m: miroir, tc: diaphragme, sm: semi-miroir, Am: amplificateur, gh: générateurs d'harmonique, p: prisme, fa: filtres atténuateurs, lq: lame de quartz, sd: surface diffusante, PD: photodiode, M: moniteur numérique. Banc optique : Xe: lampe à arc Xe, l: lentille, fe: filtre d'eau, ob: obturateur, f: filtre coloré, e: cellule de quartz contenant l'échantillon, c: porte-cellule à ouvertures calibrées, Mo: monochromateur à réseau, PM: détecteur, sh: voltmètre d'échantillonnage, A: amplificateur, D: convertisseur analogique-numérique, CT: centrale d'acquisition et de traitement de données.

clenchement, assure des impulsions dont la largeur à mi-hauteur ne dépasse pas 15 ns. Des longueurs d'onde d'émission de 530 nm et 354 nm sont obtenues respectivement par doublement et triplement, par des cristaux générateurs d'harmonique, de la fréquence fondamentale du laser à néodyme. Une raie à $\lambda = 347$ nm est produite par le doublement de la fréquence d'émission du laser à rubis.

L'intensité des éclairs est contrôlée par l'ajustement de l'énergie dissipée dans les lampes à décharge assurant le pompage op-

tique des lasers ou par interposition de filtres atténuateurs devant le faisceau. L'énergie maximale des impulsions obtenue, mesurée par un radiomètre à compensation de température (Laser Instrumentation, model 20), est de l'ordre de 500 mJ, 50 mJ et 100 mJ respectivement pour les raies à 530 nm et 354 nm du laser Nd:YAG et 347 nm du laser rubis. Une mesure relative de l'énergie de chaque impulsion, effectuée grâce à la dérivation d'une fraction constante de la lumière sur une diode de type IIT F4014, permet la normalisation au cours des expériences des résultats à fluence constante.

Le banc optique est constitué d'une lampe à arc au xénon à haute pression (Osram XBO, 450 W) dont le faisceau, après avoir traversé un filtre idoine, est focalisé dans une cellule de quartz de section carrée contenant l'échantillon, pour être enfin concentré sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau. L'intensité de la lumière d'analyse est mesurée par un tube photo-multiplicateur rapide (Hamamatsu R 928), pour les longueurs d'onde inférieures à 700 nm, ou par une photo-diode (SH 100) dans le domaine infra-rouge proche.

Le signal analogique provenant du détecteur est alors amplifié et converti en données numériques par un système d'acquisition (Tektronix WP 2221), comprenant deux éléments de digitalisation (R 7912), et commandé par un ordinateur (DEC PDP 11/04), ou encore, pour les phénomènes lents, par un oscilloscope digitalisant (Tektronix 7D20). Après enregistrement des données sur support magnétique, les cinétiques sont finalement analysées par une calculatrice (Hewlett-Packard 9825 ou 85).

La figure 4.2 montre le détail de la géométrie des faisceaux d'excitation et d'analyse dans l'échantillon. Le faisceau provenant de la lampe Xe (A) est délimité par une ouverture circulaire pratiquée dans le porte-cellule métallique, de telle sorte qu'il prenne la forme d'un cylindre de 5 mm de diamètre, tangent au bord intérieur de la cellule de quartz contenant la solution et directement exposée au rayon perpendiculaire du laser (E). Ce dernier, également limité latéralement par une ouverture de 5 mm, fixe ainsi la longueur de la voie optique d'analyse à $l = 0.5$ cm.

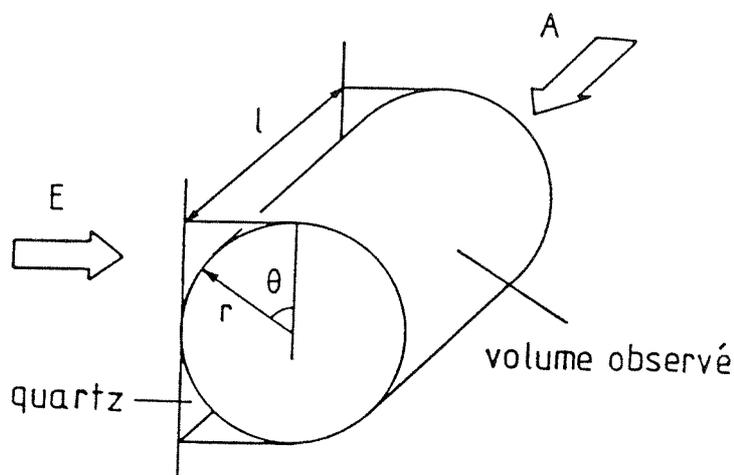


Figure 4.2 Volume cylindrique tangent au bord intérieur de la cellule de quartz, défini par l'intersection des faisceaux d'excitation (E) et d'analyse (A) dans la solution.

En tenant compte d'un facteur géométrique dû à la faible section du volume observé par rapport à celle du faisceau laser, ainsi que du fait qu'une partie de la solution, placée entre la paroi de la cellule et la portion cylindrique observée, absorbe en partie l'énergie d'excitation, on peut estimer la fraction de l'énergie effectivement déposée dans le volume de solution absorbante soumis à l'observation spectrométrique, par la relation :

$$\frac{I_{\text{abs.}}}{I_{\text{inc.}}} = \frac{f}{\pi} \int_0^{\pi} [10^{-\epsilon cr (1-\sin\theta)} - 10^{-\epsilon cr (1+\sin\theta)}] d\theta \quad (4.1)$$

où $I_{\text{abs.}}$ et $I_{\text{inc.}}$ sont respectivement les énergies absorbées dans le volume observé et incidentes; f représente un facteur géométrique, ϵ le coefficient d'extinction de la solution à la longueur d'onde excitatrice, c la concentration des chromophores et r ($= 0.25$ cm) le rayon du cylindre.

La fonction obtenue par intégration numérique de la relation (4.1) dans le cas particulier de sols de dioxyde de titane, irradiés par la raie doublée à $\lambda = 347$ nm du laser rubis, est reportée sur le graphique de la figure 4.3. La valeur du coefficient d'extinction est prise

égale à $\epsilon = 0.785 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$; les effets dus à la diffusion de la lumière par les particules sont négligés. L'application d'un facteur géométrique $f = 0.70$ à l'énergie incidente $I_{\text{inc.}}$, mesurée derrière le porte-cellule vide, permet de calculer en outre une concentration $[h\nu]_{\text{abs.}}$ de photons absorbés par le semi-conducteur, exprimée en Einstein par unité de volume et d'énergie incidente.

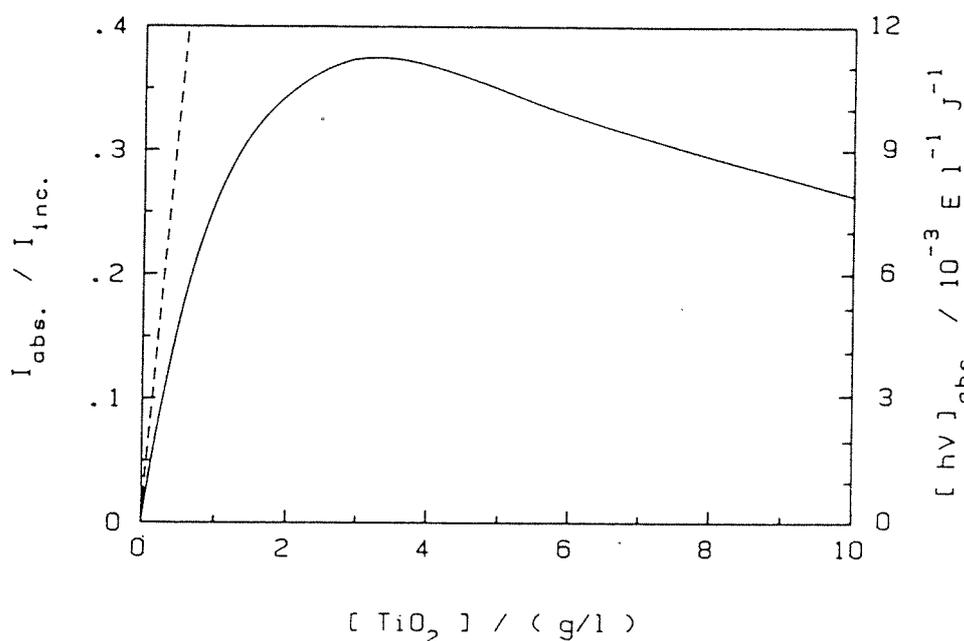


Figure 4.3 Fraction calculée de l'énergie d'excitation à $\lambda = 347 \text{ nm}$, effectivement absorbée dans le volume observé d'un sol de TiO_2 en fonction de sa concentration. La ligne brisée représente la limite imposée par la loi de Lambert-Beer.

On remarquera l'écart important du graphe de la fonction par rapport à la linéarité pour des concentrations d'oxyde supérieures à 0.5 g/l et le maximum atteint pour $[\text{TiO}_2] = 3.5 \text{ g/l}$.

De telles données se révéleront indispensables pour l'estimation des rendements quantiques des réactions rapides observées par la technique de photolyse par éclairs utilisant l'équipement décrit ci-dessus. Dans certaines conditions, des mesures actinométriques, employant des solutions d'absorbance identique à celle des dispersions à étudier à la longueur d'onde d'excitation, pourront être également effectuées dans le même but.

4.1.3. Photolyse par éclairs laser ps

Les expériences de photolyse par éclair laser exigeant des résolutions temporelles meilleures que 10 ns ont été réalisées sur l'installation du Centre National Canadien de Photolyse par Eclair Laser Pico-seconde de l'Université Concordia à Montréal, dont la figure 4.4 montre un schéma simplifié.

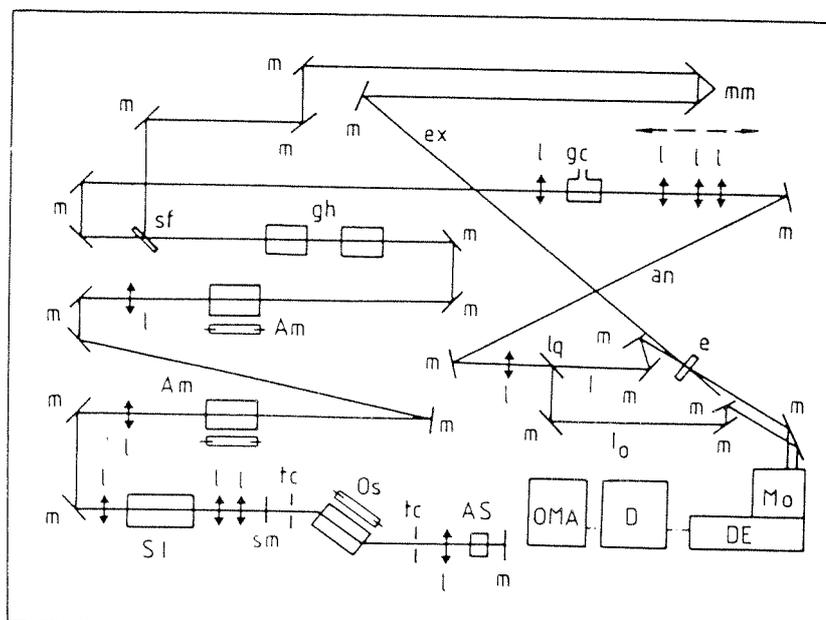


Figure 4.4 Schéma de principe de l'installation de photolyse par éclairs laser pico-seconde.

m: miroir, AS: absorbeur saturable, l: lentille, tc: diaphragme, Os: oscillateur (Nd:YAG), sm: semi-miroir, SI: sélecteur d'impulsion opto-acoustique, Am: amplificateur (Nd:YAG), gh: générateurs d'harmonique, sf: filtre interférentiel, mm: miroirs mobiles, gc: générateur de continuum, ex: faisceau d'excitation, an: faisceau d'analyse, lq: lame de quartz, e: cellule contenant l'échantillon, Mo: double monochromateur à réseaux, DE: détecteur à rangée de diodes, D: convertisseur analogique-numérique, OMA: analyseur multi-canaux et centrale de traitement de données

Des trains d'une dizaine d'impulsions, de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 35 ps, sont fournis par un laser Nd:YAG (Quantel) dont le couplage de modes est opéré par l'insertion d'un absorbeur saturable à l'intérieur de la cavité résonnante de l'oscillateur. Un sélecteur opto-

acoustique assure finalement l'isolation d'impulsions uniques.

La même source est utilisée à la fois pour produire les éclairs d'excitation et d'analyse. Pour ce faire, les harmoniques à 530 et 354 nm, générés par doublement et triplement de la fréquence fondamentale, sont séparés de cette dernière par un filtre interférentiel. La raie infra-rouge est alors utilisée pour générer un continuum de lumière blanche par focalisation dans une solution deutériée.

Le spectre complet de l'éclair d'analyse, retardé d'un temps déterminé et ayant traversé l'échantillon à la suite de l'impulsion excitatrice, est alors mesuré par un système d'analyse optique multi-canaux. La même opération est menée parallèlement avec une partie du faisceau d'analyse contrainte à passer hors de l'échantillon. L'accumulation de données obtenues successivement avec et sans excitation permet de calculer la variation de l'absorbance de la solution due à celle-ci. La modification de la longueur du trajet optique du rayon d'excitation relativement à celui d'analyse, et donc du délai séparant les deux impulsions, rend loisible la mesure de cinétiques.

Ces deux faisceaux étant parfaitement superposés dans une cellule mince ($l = 0.2$ cm) de l'échantillon, les problèmes rencontrés précédemment pour la détermination de l'énergie absorbée par la solution ne se posent pas pour ce type de montage.

4.1.4. Autres appareillages

Les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés sur des spectro-photomètres de types Varian Cary 219, Hewlett-Packard 8450A ou Perkin-Elmer/Hitachi 340. Ce dernier modèle est également utilisé pour le domaine du proche infra-rouge.

Les spectres d'émission sont mesurés grâce à un spectro-fluorimètre Perkin-Elmer MPF44, équipé d'un photo-multiplicateur Hamamatsu R928, sensible aux longueurs d'onde élevées, et d'une unité de correction à mémoire.

4.2. Matériaux et produits

4.2.1. Semi-conducteurs colloïdaux, catalyseurs

TiO₂/PVA : Toutes les dispersions colloïdales de dioxyde de titane sont préparées selon la procédure exposée au paragraphe 3.1. Leur pH est ajusté, sauf indication contraire, par adjonction de HCl ou NaOH. Lorsque l'addition d'un agent stabilisateur s'avère nécessaire, on ajoute au sol d'oxyde un poly-alcool de poids moléculaire approximatif 40'000, à raison de 0.1 à 1 g/litre. Les solutions aqueuses à 5% de poly(vinyl-alcool) (PVA) Mowiol^R 98-10 (Hoechst) sont pré-traitées par irradiation (lampe Xe 450 W) pendant une à deux heures, afin d'éliminer les groupements carbonylés, responsables de l'absorption du polymère dans l'U.V. proche [1].

TiO₂/RuO₂ : La déposition de RuO₂ catalytique sur les particules de dioxyde de titane est accomplie par décomposition spontanée, catalysée par la lumière, de RuO₄ [2]:



Typiquement, un volume de 0.38 ml d'une solution aqueuse de RuO₄ (Ventron) à $5 \cdot 10^{-2}$ M est ajouté à 100 ml du sol de TiO₂ (5 g/l, pH 3) non protégé, et le tout agité dans les conditions de lumière et température ambiantes pendant au moins 2 heures. Le taux de RuO₂ calculé est de 0.5 % par rapport à la masse d'oxyde.

TiO₂/Pt : Le dépôt de petits îlots catalytiques de Pt⁰ sur le semi-conducteur est obtenu en absence d'agent stabilisant par la technique de photo-platinisation [3]. Un volume de 1.03 ml d'une solution stock contenant $2.5 \cdot 10^{-2}$ M de H₂PtCl₆ (Fluka, puriss.) est ajouté à 100 ml d'un sol de 5 g/l de TiO₂ à pH 3. Après dégazage par barbottage d'argon, la solution est irradiée par une lampe Xe 450 W. Un dégagement d'hydrogène, détectable par chromatographie en phase gazeuse,

apparaît après environ 48 heures d'exposition à la lumière. L'irradiation est alors arrêtée et la solution traitée par de l'hydrogène pur afin d'achever la réduction des ions PtCl_6^{2-} . Le taux massique de platine déposé dans ces conditions s'établit à 1 %.

4.2.2. Accepteurs et relais d'électrons

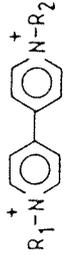
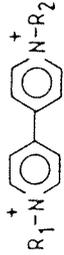
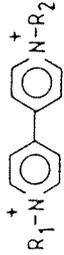
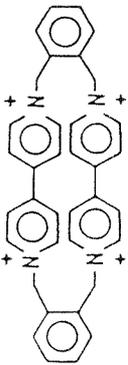
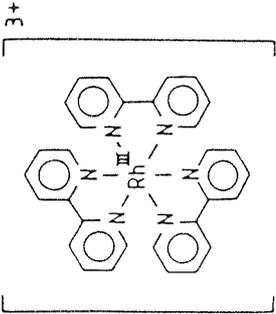
MV^{2+} : Le méthyl-viologène (Fluka, purum) est purifié par précipitations successives de son chlorure dans l'éthanol. Après séchage sous vide, l'analyse élémentaire du produit sous forme de fines paillettes incolores montre qu'il cristallise avec deux molécules d'eau.

$\text{C}_{14}\text{MV}^{2+}$: Le viologène à longue chaîne alkyle C_{14} a été synthétisé sous sa forme chlorure par le Dr. A.M. Braun, dans notre Institut, selon une procédure publiée au préalable [4].

PVS^0 : Le dérivé sulfoné zwitterionique de viologène est préparé en une seule étape par la méthode suivante [5] :
2.5 g de 4,4' bipyridine (Fluka, purum) sont lentement solubilisés dans 14.0 g de 1,3 propane-sultone (Aldrich) à 40 °C. Le solide blanchâtre, formé après 15 minutes, est broyé et abondamment lavé à l'acétone. Le composé est finalement purifié par précipitations successives de solutions aqueuses dans l'acétone. Le rendement global atteint 94 %. A nouveau, l'analyse élémentaire révèle deux molécules d'eau de cristallisation et une pureté très satisfaisante.

DV^{4+} : Ce dimère cofacial de viologène, accepteur potentiel de quatre électrons, est un don du Prof. S. Hünig, Université de Würzburg (R.F.A.)

$\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$: Le chlorure du complexe de tris (2,2' bipyridyl) rhodium (III) a été préparé dans nos laboratoires par le Dr. K. Kalyanasundaram, selon la méthode décrite par la référence [6].

STRUCTURE	R ₁	R ₂	CONTRE-ION	NOMENCLATURE	ABRÉVIATION
 <p style="text-align: center;">R₁-N⁺</p>	- CH ₃	- CH ₃	Cl ⁻	N,N'-diméthyl-4,4' bipyridinium " méthyl-viologène "	MV ²⁺
 <p style="text-align: center;">N-R₂⁺</p>	- C ₁₄ H ₂₉	- CH ₃	Cl ⁻	N-tétradécyl, N'-méthyl-4,4' bipyridinium " C ₁₄ ⁻ méthyl-viologène "	C ₁₄ MV ²⁺
 <p style="text-align: center;">-C₃H₆SO₃⁻</p>	-C ₃ H ₆ SO ₃ ⁻	-C ₃ H ₆ SO ₃ ⁻	-	N,N'-bis(3 sulfonato-propyl)-4,4' bipyridinium " viologène zwitterionique "	PVS ⁰
	-	-	Cl ⁻	" viologène dimère co-facial "	DV ⁴⁺
 <p style="text-align: center;">[3+]</p>	-	-	Cl ⁻	tris (2,2' bipyridyl) rhodium (III)	Rh(bpy) ₃ ³⁺

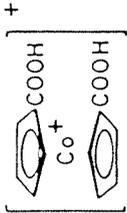
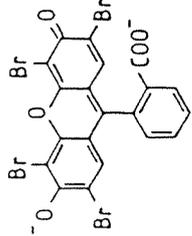
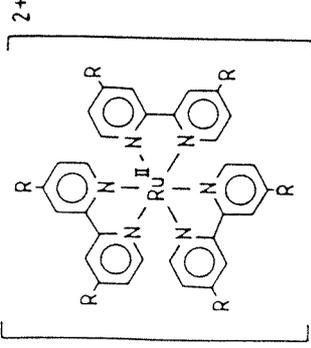
STRUCTURE	R	CONTRE-ION	NOMENCLATURE	ABRÉVIATION
	-	Cl ⁻	bis (carboxy-cyclopentadiényl) cobalt (III) " cobaltocèniùm carboxylé "	Co ^{III} (cpCOOH) ₂ ⁺
	-	Na ⁺	2,4,5,7 tétra-bromo fluoresceine " éosine-Y "	EO
	- H - COO ⁻	Cl ⁻ Na ⁺	tris (2,2' bipyridyl) ruthénium (II) tris (4,4' carboxy-2,2' bipyridyl) Ru (II)	Ru (bpy) ₃ ²⁺ RuL ₃ ⁴⁻

TABLEAU 5,1

Co(cpCOOH)₂⁺ : Le dérivé carboxylé de cobaltocénium a été préparé par le Dr. U. Kölle, Technische Hochschule, Aachen (R.F.A.) selon une procédure adaptée de la littérature [7].

4.2.3. Sensibilisateurs

EO : L'éosine-Y (Fluka, standard pour la microscopie), sous forme de sel di-sodique, est purifiée par chromatographie sur une colonne d'alumine neutre. Après élution par un mélange méthanol/eau/tri-éthanolamine, dans la proportion volumique 90:9:1, la fraction principale est acidifiée par HCl et le précipité filtré et lavé. Le colorant organique sous forme protonée est finalement recristallisé dans l'eau jusqu'à ce que les solutions alcalines du produit exhibent un coefficient d'extinction molaire à $\lambda = 516 \text{ nm}$ supérieur à $9.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Ru(bpy)₃²⁺ : Le complexe tris (2,2' bipyridyl) de ruthénium (II) (Ventron) est utilisé sous sa forme chlorure sans purification supplémentaire.

RuL₃⁴⁻ : Le dérivé six fois carboxylé du Ru(bpy)₃²⁺ est préparé selon la méthode de Foreman [8]. L'étape de purification est modifiée comme suit : à une solution aqueuse du complexe, on ajoute un excès de NH₄PF₆ (Merck, puriss.); le précipité obtenu est soigneusement lavé à l'eau, puis agité en présence d'une suspension aqueuse de résine échangeuse d'ion sous forme Cl⁻ (Dowex 2 X8, 20-50 mesh) pendant environ 2 heures. Le composé solubilisé est filtré et acidifié à pH 2 par HCl. Le précipité du complexe quatre fois protoné sous sa forme zwitterionique est alors filtré et lavé par HCl 10⁻² M, avant d'être séché sous vide. Cette démarche possède pour avantage sur la procédure précédemment rapportée, outre le fait d'assurer une pureté exceptionnelle, confirmée par l'analyse élémentaire, d'éviter les techniques chromatographiques aboutissant pour ces composés carboxylés à la perte inévitable d'une grande partie du produit.

Sauf indication contraire, l'oxygène est exclu de toutes les solutions, contenues dans des cellules hermétiques de quartz, par bottage d'Ar (Carbagas, qualité 48) préalablement humidifié, et cela durant au moins 20 minutes avant chaque série d'expériences.

Références du chapitre 4

- [¹] B. Ranby, J.F. Ranbek, "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, London (1975)
- [²] a) R. Humphry-Baker, J. Lilie, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 422 (1982)
b) R.E. Connick, C.R. Hurley, J. Am. Chem. Soc. 74, 5012 (1952)
- [³] B. Kraeutler, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100, 4318 (1978)
- [⁴] M.-P. Pileni, A.M. Braun, M. Grätzel, Photochem. Photobiol. 31, 423 (1980)
- [⁵] P.A. Brugger, M. Grätzel, T. Guarr, G. McLendon, J. Phys. Chem. 86, 944 (1982)
- [⁶] C.M. Harris, E.D. McEnzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 171 (1983)
- [⁷] a) U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, Inorg. Chem. 24, 2253 (1985)
b) E.O. Fischer, G.E. Herberich, Chem. Ber. 94, 1517 (1961)
- [⁸] C. Foreman, Ph. D. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill (E.-U.)

5. TRANSFERT DE CHARGE DE LA BANDE DE CONDUCTION A DES ACCEPTEURS EN SOLUTION.

5.1. Potentiel de bande du dioxyde de titane colloïdal

Le méthyl-viologène (MV^{2+}) a été choisi comme accepteur modèle dans les expériences ayant pour but l'étude de la dynamique du transfert d'électron des particules semi-conductrices de TiO_2 colloïdal à des espèces en solution, à travers l'interface. Ce composé a pour avantage de pouvoir subir une réduction à un électron, parfaitement réversible et à un potentiel rédox indépendant du pH : $\phi^0(MV^{2+}/MV^+) = -0.446 \text{ V/NHE}$ [1]. De plus, sa forme réduite (MV^+) peut être identifiée facilement, grâce à sa coloration bleue caractéristique, correspondant à un maximum d'absorption à $\lambda = 602 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13'700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [2].

Lors de l'exposition d'un sol de dioxyde de titane à la lumière du proche ultra-violet en présence de MV^{2+} , la formation rapide de l'espèce bleue est observée. La figure 5.1 montre un exemple typique de résultat obtenu par photolyse par éclair laser à $\lambda = 347 \text{ nm}$ d'un sol de TiO_2 (500 mg/l, pH 4), protégé par 0.5 g/l de PVA, en présence de 10^{-3} M de viologène. Une croissance prononcée du changement en absorbance de la solution est observée à $\lambda = 602 \text{ nm}$; le signal n'atteignant finalement un plateau que quelques milli-secondes après l'impulsion excitatrice.

Les expériences de vérification, menées en absence d'oxyde, démontrent que la génération de MV^+ résulte de l'excitation du semi-conducteur dans sa bande interdite. Seule une quantité négligeable de l'accepteur réduit ($< 10^{-7} \text{ M}$) peut être détectée lors de la photolyse de solutions de 10^{-2} M de MV^{2+} en présence du polymère uniquement.

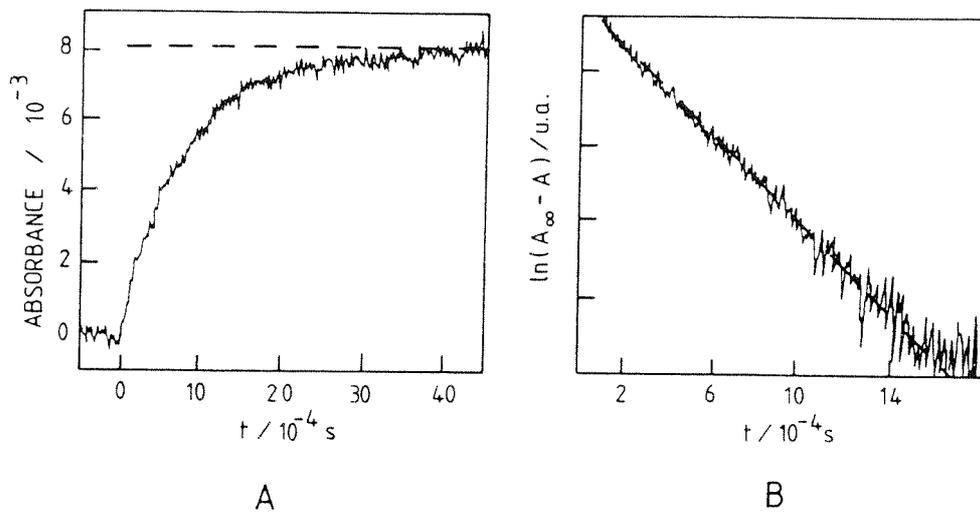


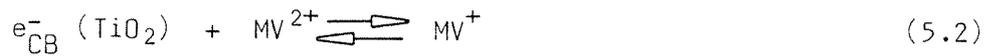
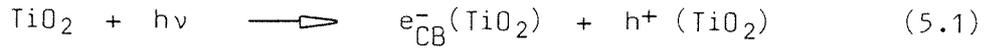
Figure 5.1 Photolyse par éclair laser à $\lambda = 347$ nm d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH4), protégé par 0.5 g/l de PVA, en présence de 10^{-3} M de MV^{2+} . La partie (A) montre l'évolution temporelle de l'absorbance mesurée à $\lambda = 602$ nm après l'impulsion d'excitation. La linéarité des données cinétiques, reportées sur une échelle semi-logarithmique (B), indique un comportement de type premier ordre.

L'évaluation cinétique des oscillogrammes, dont la figure 5.1 offre un exemple, révèle que la croissance de l'absorbance mesurée suit une loi de vitesse de premier ordre. La constante de vitesse k_1 observée augmente linéairement avec la concentration d'accepteur en solution, indiquant un comportement de type pseudo-premier ordre. A pH 4, dans les conditions explicitées plus haut, on mesure ainsi une constante de vitesse de deuxième ordre $k_2 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La quantité de méthyl-viologène réduit, produite après achèvement du processus de croissance, dépend de la concentration initiale de MV^{2+} en solution. A de faibles concentrations d'accepteur ($[\text{MV}^{2+}] \ll 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), la réduction est pratiquement quantitative alors qu'une limite est atteinte à $[\text{MV}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ lorsque la quantité de MV^{2+} est augmentée.

Ces observations peuvent être interprétées en termes d'excitation intrinsèque du dioxyde de titane, aboutissant à la production de

paires électrons-trous ($e^-...h^+$), et de transfert subséquent de l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur à l'accepteur en solution :



Ce processus n'implique apparemment pas d'espèces adsorbées à la surface du solide. Dans le cas contraire, en effet, on aurait attendu l'apparition instantanée, pendant l'impulsion laser, du signal dû au viologène réduit, ainsi qu'une déviation du comportement pseudo-premier ordre aux concentrations élevées de MV^{2+} , où une saturation des sites de surface serait atteinte. De fait, de tels phénomènes sont observés en milieu alcalin et en absence de polymère protecteur, démontrant qu'une adsorption importante des cations MV^{2+} intervient sur les particules négativement chargées de l'oxyde. La présence de poly(vinyl-alcool), selon toute apparence, prévient l'adsorption de l'accepteur et rend observables les cinétiques de réduction à tout pH.

Il est à noter que les vitesses mesurées sont nettement inférieures à celles prédites pour une réaction contrôlée par la diffusion. En prenant pour coefficient de diffusion du viologène $D_S = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3] ainsi que les valeurs, déterminées par diffusion quasi-élastique de la lumière, $D_p = 4.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $r = 50 \text{ \AA}$, respectivement pour le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique moyen des particules, on calcule à partir de l'équation de Smoluchowski (2.56) une constante de vitesse $k_{\text{diff.}} = 3.4 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, supérieure de près de 5 ordres de grandeur à la constante de deuxième ordre déterminée pour la réduction du méthyl-viologène par le TiO_2 colloïdal à pH 4.

La croissance de la concentration de MV^+ dans ces conditions, s'étendant sur plusieurs millisecondes, implique que des électrons hors-équilibre de la bande de conduction ont un temps de vie au moins équivalent et échappent à une recombinaison, que les valeurs avancées au

paragraphe 2.3.3. prédisent pourtant comme extrêmement rapide. En plus de la réaction (5.2), des processus d'oxydation doivent obligatoirement consommer les trous sur une échelle de temps très restreinte, à la suite de l'étape primaire de génération des paires de porteurs de charge. Ces réactions à la bande de valence, ainsi que leur influence déterminante sur les rendements quantiques de transfert d'électrons à l'interface, seront abordées plus loin.

La relation (2.23) montre la dépendance du potentiel d'un oxyde vis-à-vis de l'acidité de la solution l'entourant. En fait, un déplacement cathodique du potentiel de bande plate, ϕ_{fb} , de 59 mV par unité de pH, a bien été observé à 25 °C pour des électrodes de dioxyde de titane [4] :

$$\phi_{fb} = \phi_{fb}(pH_0) - 0.059 \text{ pH} \quad (5.3)$$

On doit attendre de ce comportement qu'il affecte l'efficacité et la vitesse des processus de transfert d'électrons des particules du semi-conducteur à des couples d'accepteur, tels que les viologènes, dont les potentiels rédox sont justement indépendants du pH. De sorte que la mesure des rendements de réduction, en fonction de la force motrice de la réaction, devrait être à même de fournir les données nécessaires à la détermination du potentiel de bande de notre matériau.

Du fait de sa déficience stoechiométrique en oxygène, le TiO_2 est un semi-conducteur de type n, dont le niveau de Fermi s'établit à l'équilibre non loin de celui de la bande de conduction du solide massif. Dans le cas de nos particules colloïdales, pour lesquelles le critère (2.32) est largement satisfait, l'épuisement total des porteurs majoritaires tend à faire de l'oxyde dispersé un semi-conducteur intrinsèque. Son excitation par une impulsion laser à 347 nm d'une centaine de mJ, par exemple, aboutit à une population hors-équilibre de porteurs de charge dont la concentration peut atteindre $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [5], soit près de la moitié de celle des états de la bande de conduction, calculée par l'équation (2.2). Dans ces conditions, et même si quelques pourcents

des électrons seulement survivent à la recombinaison, le quasi-niveau de Fermi pour ces derniers, déterminé par la relation (2.41), est pratiquement confondu avec le bord de la bande conduction du TiO_2 :

$$E_{F,n}^* \approx E_C(\text{TiO}_2) \approx E_{fb}(\text{TiO}_2) \quad (5.4)$$

En présence d'un accepteur A, les niveaux de Fermi pour les électrons et le couple en solution vont s'équilibrer :

$$E_{F,n}^* = E_F(A/A^-) \quad (5.5)$$

ou encore, en y substituant les égalités (5.3), (5.4) et la relation de Nernst, exprimées pour les potentiels :

$$\phi_{fb} = \phi_{fb}(\text{pHO}) - 0.059 \text{ pH} = \phi^{\circ}(A/A^-) - 0.059 \log \frac{[A^-]}{[A]} \quad (5.6)$$

L'équilibre :



est établi à la fin du processus de transfert d'électron, représentée par le plateau des cinétiques de croissance dont la figure 5.1 constitue un exemple. Dans un domaine de pH suffisamment bas, où l'équilibre (5.7) est déplacé sur la gauche, seule une petite fraction des électrons de la bande de conduction, générés par l'excitation du laser et épargnés par la recombinaison, va-t être transférée. Dans ces conditions, l'égalité (5.4) peut être considérée comme satisfaite au cours de la réaction et le rendement en accepteur réduit déterminé par l'équilibrage des potentiels.

A des pH inférieurs à 4, les concentrations en MV^+ , formé par photolyse par éclair de sols non protégés de TiO_2 , sont trop faibles pour être mesurées avec précision. Le choix d'un accepteur pour ce type d'expérience s'est donc porté sur le dérivé zwitterionique sulfonaté PVS du propyl-viologène, dont le potentiel standard de réduction : $\phi^{\circ}(\text{PVS}/\text{PVS}^-) = -0.370 \text{ V/NHE}$, est de quelque 75 mV plus positif que celui du

méthyl-viologène.

La concentration de PVS^- , dont le spectre est identique à celui de MV^+ , est mesurée à la fin du processus de croissance, observé à son maximum d'absorption à $\lambda = 396 \text{ nm}$ ($\epsilon = 42'000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2]), lors de la photolyse par éclair de colloïdes non protégés de 500 mg/l de TiO_2 , en présence de 10^{-3} M d'accepteur PVS. Le graphe des résultats obtenus à des pH compris entre 2 et 3, reportés sur une échelle semi-logarithmique, est illustré par la figure 5.2.

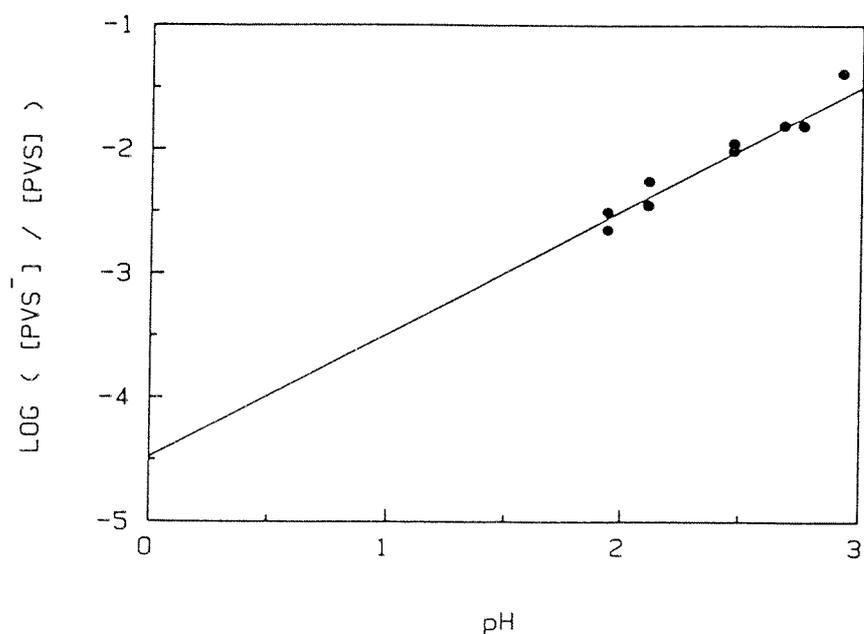


Figure 5.2 Rendements de réduction de PVS mesurés à l'équilibre, en photolyse par éclair laser à $\lambda = 347 \text{ nm}$ de sols non protégés de 0.5 g/l de TiO_2 en présence de 10^{-3} M d'accepteur.

La linéarité de la fonction mesurée et une pente unité sont en parfait accord avec la relation (5.6), dérivée à partir des conditions d'équilibre. Son extrapolation à pH nul permet finalement d'écrire l'équation du potentiel de bande plate de notre semi-conducteur, exprimée en Volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$$\phi_{FB} (TiO_2) = - (0.11 \pm 0.01) - 0.059 \text{ pH} \quad (5.8)$$

Cette valeur est nettement plus négative que celles rapportées généralement pour le potentiel de bande plate à pH 0 d'électrodes monocristallines ou de poudres d'anatase, et qui s'étalent de 0.06 à - 0.05 V/NHE [4d,6].

Cette différence peut être expliquée par la largeur plus importante de 0.1 à 0.2 eV de la bande interdite de nos particules, déjà suggérée par leurs propriétés optiques. Le potentiel de la bande de valence, essentiellement déterminé par l'énergie des orbitales 2p des ions O^{2-} , est très peu sensible à une différence de structure du réseau solide [7]. Une telle augmentation de la largeur de la bande interdite affecte donc automatiquement le potentiel de la bande de conduction et se traduit par un déplacement cathodique équivalent de 100 à 200 mV par rapport au matériau massif.

5.2. Dynamique de la réduction d'accepteurs par le dioxyde de titane irradié dans sa bande interdite.

Le niveau énergétique des bandes du semi-conducteur doit influencer de manière significative la vitesse du transfert d'électron à l'interface puisqu'il en détermine la force motrice. Dans le cas de notre TiO_2 colloïdal sous irradiation et d'un accepteur, dont le potentiel rédox standard est invariable, la thermodynamique de la réaction peut être modifiée par simple ajustement du pH de la solution. Un tel système devrait donc à priori représenter un cas d'école, favorable à l'étude de la dynamique du transfert d'électron hétérogène induit par la lumière.

La constante de vitesse de premier ordre k_{et} pour un processus cathodique de transfert de charge est reliée au surpotentiel η par la relation de Tafel (2.67), qui peut s'écrire à température ambiante ($T=298\text{ K}$) :

$$\log k_{et} = \log k_{et}^0 - \frac{\alpha}{0.059} \eta \quad (5.9)$$

Le surpotentiel pour la réduction à un électron d'un accepteur A est exprimé par la différence :

$$\eta = \phi_{F,e}^*(TiO_2) - \phi^0(A/A^-) \quad (5.10)$$

L'insertion dans ces deux dernières équations des valeurs respectives du potentiel de la bande de conduction, donnée par la relation empirique (5.8) et du potentiel standard de réduction de l'accepteur, aboutit à l'expression :

$$\log k_{et} = \log k_{et}^0 + \alpha (pH - pH^0) \quad (5.11)$$

où pH^0 représente le pH auquel le surpotentiel η s'annule et donc où le transfert doit s'opérer dans des conditions réversibles. Dans les sys-

tèmes contenant les accepteurs MV^{++} et $C_{14}MV^{++}$, pour lesquels $\phi^{\circ}(A/A^-) = -0.446$ V/NHE, on obtient :

$$\eta [V] = 0.336 - 0.059 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH}^{\circ} = 5.69$$

La constante de vitesse de deuxième ordre k_2 [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$] pour la réduction d'un accepteur peut être exprimée par l'équation (2.70), dérivée précédemment, et qui après substitution de k_{et} par son expression (5.11), devient finalement :

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1000}{4\pi r^2 N_A} \left[\left(k_{et}^{\circ} dr 10^{\alpha (\text{pH} - \text{pH}^{\circ})} \right)^{-1} + \frac{r}{D} \right] \quad (5.12)$$

Un tel modèle, tenant compte des étapes successives de diffusion des espèces en solution et de transfert d'électron à l'interface, contrôlé par l'activation, se veut tout-à-fait général. Dans le cas où cette dernière étape est cinétiquement déterminante ($k'_{et} \ll D/r$) l'équation (5.12) se réduit à :

$$\log k_2 = \log \left(\frac{4\pi r^2 N_A}{1000} k_{et}^{\circ} dr \right) + \alpha (\text{pH} - \text{pH}^{\circ}) \quad (5.13)$$

Il a été observé que la constante de premier ordre k_1 pour la réduction de l'accepteur augmente linéairement avec la concentration de ce dernier $k_1 = k_2 [A]$. Une relation linéaire est alors attendue entre le logarithme de la constante de pseudo-premier ordre et le pH :

$$\log k_1 = B - \alpha \text{pH}^{\circ} + \alpha \text{pH} \quad (5.14)$$

où :

$$B = \log \left(\frac{4\pi r^2 N_A [A]}{1000} k_{et}^{\circ} dr \right) \quad (5.15)$$

dont la vérification expérimentale doit permettre la détermination pour un système particulier des paramètres caractéristiques du transfert

d'électron hétérogène que sont la constante de vitesse électrochimique k_{et}' [cm/s] = k_{et}^0 dr et le coefficient de transfert α .

L'autre cas limite du modèle (5.12) est atteint pour une réaction contrôlée par la diffusion, à des valeurs de $k_{et}' \gg D/r$ élevées. Dans ces conditions, le modèle se résume à l'équation de Smoluchowski (2.56) où $k_2 = k_{diff}$.

Il est à noter que les interactions électrostatiques entre réactants ont été négligées dans l'établissement de la formule (2.70) sur laquelle le modèle est basé. Très récemment, Darwent et Brown [8] ont proposé une relation semi-empirique, susceptible de tenir compte de la variation des interactions coulombiennes lors d'un changement de pH, affectant fortement la charge surfacique de l'oxyde :

$$\log k_1 = \left(B - \frac{\gamma}{\sqrt{\mu}} PZZP \right) + \left(\alpha + \frac{\gamma}{\sqrt{\mu}} \right) \quad (5.16)$$

où γ est une constante dont la valeur a été déterminée dans le système TiO_2 colloïdal/ MV^{2+} comme étant égale à 0.04, μ la force ionique et PZZP le point de potentiel ζ nul du solide. Dans nos conditions expérimentales, où la force ionique est pratiquement maintenue constante à une valeur de l'ordre de 10^{-2} M, et peut être déjà considérée comme élevée, la pente de la fonction linéaire $\log k_1 = f(pH)$ donnée par cette relation deviendrait $\alpha + 0.4$, soit notablement plus élevée que la pente α prédite par l'équation (5.14).

La forme de la relation (5.14) montre également que des précautions doivent être prises lorsque le rayon r des particules n'est pas uniforme. Dans le cas de sols fortement poly-dispersés, une déviation non négligeable par rapport à un comportement pseudo-premier ordre, et donc l'impossibilité de représenter les cinétiques observées par une simple exponentielle, doivent être attendues [9].

La figure 5.3 montre les résultats cinétiques obtenus par la photolyse par éclair laser à $\lambda = 347$ nm de sols colloïdaux de TiO_2 (0.5 g/l), protégés par du PVA (0.5 g/l), en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M de vio-

logène. Le logarithme de la constante de vitesse de premier ordre, observée pour la réduction des accepteurs MV^{++} et $C_{14}MV^{++}$, est reportée en fonction du pH de la solution. La valeur de k_1 a été déterminée par traitement des cinétiques de croissance de l'absorbance des cations radicaux des viologènes réduits, mesurée à 602 nm, après l'impulsion excitatrice du laser. Ainsi que le démontre l'exemple de la figure 5.1, toutes les cinétiques obtenues répondent parfaitement aux critères d'une simple exponentielle et autorise donc une description de type premier ordre.

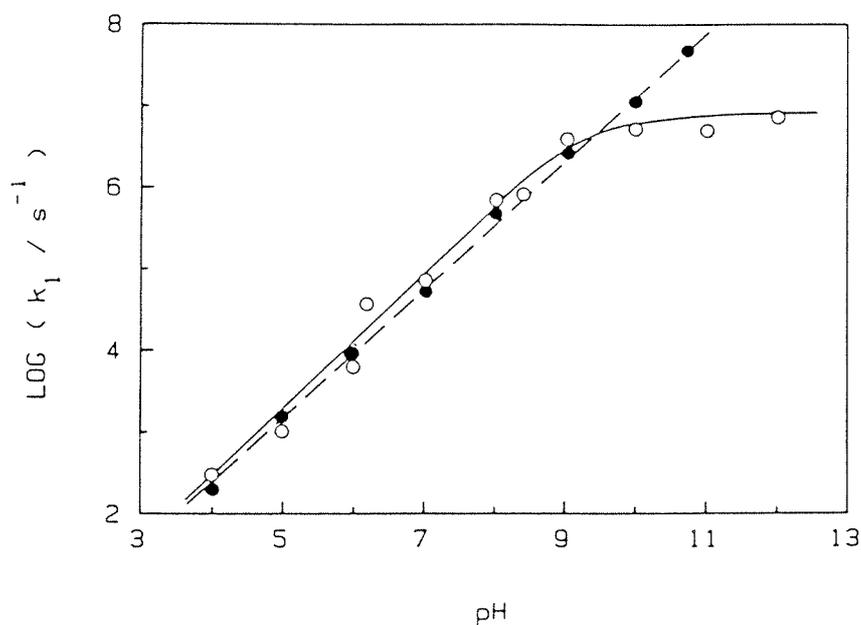


Figure 5.3 Réduction de MV^{++} (O, $2 \cdot 10^{-4}$ M) et $C_{14}MV^{++}$ (●, $2 \cdot 10^{-4}$ M) par les électrons de la bande de conduction de TiO_2 . La constante k_1 observée pour la vitesse de formation des espèces réduites est reportée en fonction du pH. La courbe continue représente un ajustement par ordinateur de la fonction (5.12) aux résultats mesurés pour MV^{++} , et obtenu pour $\alpha = 0.84$ et $k_{et}^{O_1} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ cm/s. La ligne brisée a été tracée à travers les points correspondant au $C_{14}MV^{2+}$.

Pour le viologène à longue chaîne, une relation linéaire est obtenue entre $\log k_1$ et le pH, sur un domaine d'au moins 7 unités, avec une pente de 0.78. Une droite de pente du même ordre est trouvée lorsque

le MV^{2+} est utilisé comme accepteur; dans ce cas toutefois, la linéarité est restreinte aux pH inférieurs à 9. Au-dessus de cette valeur, la fonction se courbe fortement et atteint asymptotiquement un plateau à $k_1 \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$, correspondant à une constante de deuxième ordre $k_2 = 5 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, proche de la limite de diffusion (2.56).

La courbe continue tracée à travers les points expérimentaux de la figure 5.3 constitue un graphe de la fonction (5.12), ajustée par ordinateur pour des valeurs de $r = 55 \text{ \AA}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\text{pH}^0 = 5.69$. La très bonne concordance des résultats obtenus à partir de ce modèle avec l'expérience permet de tirer les paramètres caractéristiques de la dynamique de la réduction induite par la lumière du méthyl-viologène à la surface du dioxyde de titane colloïdal :

$$\alpha = 0.85 \pm 0.05$$

$$k_{\text{et}}^0 = \frac{1000 k_1(\text{pH}^0)}{4\pi r^2 N_A [A]} = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$$

Si l'on tient compte des interactions électrostatiques entre les ions de l'accepteur et la surface chargée de l'oxyde, la relation (5.16), bien que son application à un système et à des conditions autres que ceux pour lesquels elle a été vérifiée soit discutable, mènerait pour une force ionique $\mu = 10^{-2} \text{ M}$ et un point iso-électrique PZZP = 4.8 à un coefficient de transfert corrigé :

$$\alpha_{\text{corr.}} = \frac{d \log k_1}{d \text{pH}} - \frac{\gamma}{\sqrt{\mu}} = 0.45 \pm 0.05 \quad (5.17)$$

Un coefficient de 0.5 est bel et bien prédit par la relation de Marcus (2.62), où pour $\Delta_r G^0 \approx \eta \cdot F \ll \Lambda [^{10}]$:

$$\alpha = \frac{d \Delta G^\ddagger}{d \Delta_r G^0} = 1/2 \quad (5.18)$$

Des valeurs différentes de α sont toutefois compatibles avec d'autres relations semi-empiriques de l'enthalpie libre [12]. Pour un processus simple de transfert d'un seul électron, des valeurs supérieures à 0.5 indiquent un état de transition asymétrique et impliquent qu'une fraction importante du surpotentiel est consacrée à la diminution de la barrière d'activation de la réaction. D'autre part, des pentes de Tafel anormalement élevées peuvent signifier un mécanisme de transfert complexe en plusieurs étapes.

Des études de la réduction de divers accepteurs à la surface d'électrodes de dioxyde de titane, rapportées précédemment, ont même abouti à des coefficients de transfert supérieurs à l'unité [13]. Ceux-ci ont été attribués à la participation d'états de surface au processus de transfert d'électron. Plus récemment, ces états de surface ont été identifiés comme étant constitués par les groupes hydroxyles terminaux, coordonnés à un seul ion Ti^{4+} du réseau [14]. Par analogie, il est raisonnable de penser que le même type de groupements -OH puisse agir comme intermédiaires pour les réactions de transfert de charge à la bande de conduction des petites particules de TiO_2 .

La nature et la densité variables de ces états de surface, observés en spectroscopie infra-rouge [15] pour diverses préparations de l'oxyde, peuvent probablement expliquer la divergence de nos résultats d'avec ceux déjà rapportés pour des colloïdes produits à partir d'isopropoxyde de Ti, où une valeur de $\alpha = 0.48$ a été mesurée [10,16].

La correction des données pour les effets électrostatiques, par la relation (5.17), aplanit pratiquement cette divergence et montre que celle-ci peut également avoir pour cause des conditions expérimentales de force ionique dissemblables.

Le coefficient de transfert déterminé dans les mêmes conditions pour la réduction du $C_{14}MV^{2+}$ est de $\alpha = 0.78 \pm 0.05$; ce qui est, aux incertitudes de mesure près, identique à la valeur obtenue pour le méthyl-viologène.

Le comportement cinétique de l'accepteur à longue chaîne diffère pourtant de celui de MV^{2+} par deux points essentiels : a) la constante

de vitesse de premier ordre k_1 observée est indépendante de la concentration de viologène entre 10^{-4} et 10^{-3} M ; b) k_1 continue à augmenter et n'atteint pas de limite diffusionnelle pour des pH > 9.

On peut déduire de ce comportement que la réduction de $C_{14}MV^{2+}$ implique principalement des molécules d'accepteur liées en surface. Cette observation contraste avec les caractéristiques relevées pour le méthyl-viologène qui se trouve de façon prédominante en solution. Selon toute vraisemblance, la nature amphiphile du composé à longue chaîne favorise son adhésion à la surface des particules de TiO_2 , en dépit de la présence du polymère protecteur.

Le cas d'un transfert de charge entre le semi-conducteur et une espèce adsorbée à sa surface est cinétiquement complexe et ne peut être traité par l'équation (5.12). La seule interprétation correcte des valeurs de k_1 mesurées pour le $C_{14}MV^{2+}$ est celle de l'inverse d'un temps moyen de réaction pour le passage d'un électron de la bande de conduction de la particule à la molécule acceptrice adsorbée. La diffusion extrêmement rapide des électrons à l'intérieur du solide ($\tau \approx 2$ ps) entraîne que k_1 reflète bien la vitesse de l'étape de transfert de charge hétérogène :

$$k_1 = k_{et} = k'_{et} / dr \quad (5.19)$$

En supposant à l'extrême que la chaîne alkyle du $C_{14}MV^{2+}$ s'étend radialement par rapport à la surface du TiO_2 , on peut estimer une limite supérieure de 25 Å pour la distance dr séparant le semi-conducteur du centre rédox du viologène. Si l'on admet de plus que le potentiel standard du couple ($C_{14}MV^{++}/C_{14}MV^+$) n'est pas affecté par l'adsorption, les mesures reportées à la figure (5.3) donnent pour $pH^0 = 5.69$:

$$k_{et}^0 = k_1(pH^0) dr \leq (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$$

soit une valeur inférieure d'un facteur 6 au minimum à celle obtenue pour le méthyl-viologène normal.

5.3. Transfert de charge et stockage multi-électronique dans des relais

La synthèse endothermique catalysée par la lumière de combustibles, visant la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, ou la réduction de composés d'intérêt biologique, passent le plus souvent par le transfert global de plusieurs électrons par molécule de produit final. Le couplage entre les étapes d'excitation du sensibilisateur, ou de génération de porteurs de charge dans un semi-conducteur, et les réactions rédox menant au produit nécessite en général la présence d'un catalyseur métallique ou d'un relais d'électrons, voire des deux ensemble.

Le stockage de plusieurs équivalents réducteurs dans une seule molécule d'un relais électronique susceptible de les céder simultanément, ainsi que l'étude des problèmes inhérents à la réduction multi-électronique de tels accepteurs à la surface de nos particules sont donc d'un intérêt évident. Trois cas particuliers sont examinés dans ce qui suit.

5.3.1. Double réduction du viologène à longue chaîne

L'irradiation continue de sols aqueux de dioxyde de titane contenant le viologène à longue chaîne alkyle $C_{14}MV^{2+}$, par la lumière de longueurs d'onde supérieures à 300 nm, provoque l'apparition rapide d'une coloration bleue, attribuable à la formation du cation radical $C_{14}MV^+$. Lorsque l'illumination est poursuivie en milieu alcalin ($pH \geq 9$), un virage remarquable de la coloration de la solution du bleu à un jaune intense peut être observé. Le spectre de la solution résultante, reporté à la figure 5.4, montre une faible absorption centrée à $\lambda = 560$ nm et un pic important pour $\lambda = 380$ nm.

Si l'absorption à $\lambda = 560$ nm peut être attribuée au dimère du viologène réduit $(C_{14}MV^+)_2$ [17], présent en faible concentration, le pic

dans l'ultra-violet a été identifié comme étant dû au relais doublement réduit : 1 méthyl-1' tétradécyl-4,4' bipyridylène ($C_{14}MV^0$).

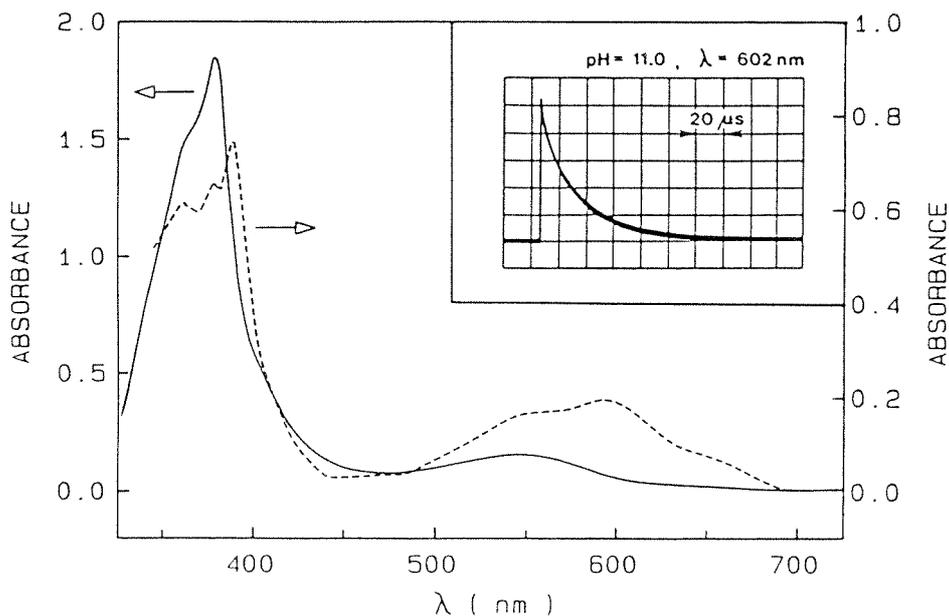


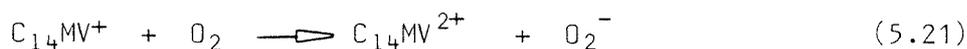
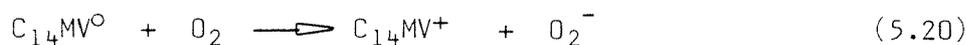
Figure 5.4 Changements spectraux intervenant lors de l'irradiation ($\lambda > 300$ nm) d'un sol dégazé de TiO_2 (0.5 g/l, pH 11) contenant le $C_{14}MV^{++}$ ($2 \cdot 10^{-4}$ M) et 0.5 g/l de PVA. --- : irradiation 10 s, — : irradiation 90 s. Une solution identique non irradiée est utilisée comme référence dans le spectro-photomètre à double faisceau (Varian Cary 219). En cartouche : évolution temporelle de l'absorption à $\lambda = 602$ nm du radical $C_{14}MV^+$ après photolyse par éclair laser ($\lambda = 347$ nm) d'une solution pré-irradiée pendant 2 minutes.

La réduction à deux électrons du composé analogue MV^{2+} , par voies chimique [18,19] et électrochimique [2,20] aboutit au diméthyl-bipyridylène, de spectre similaire : solvant acétonitrile $\lambda_{max} = 404$ nm, 340 sh, 315 [21]; solvant cyclohexane $\lambda_{max} = 348$ nm ($\log \epsilon = 4.77$), 377 nm ($\log \epsilon = 4.66$) [22]; $\lambda_{max} = 400$ nm, 376 sh [19].

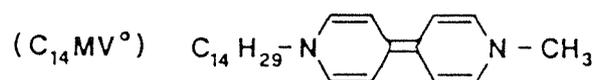
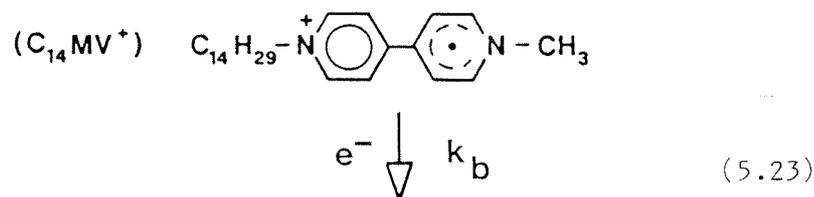
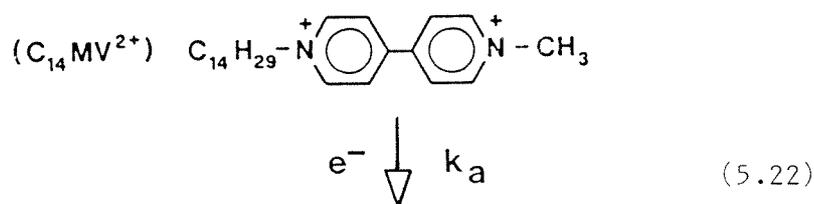
Afin de justifier l'attribution du pic observé à 380 nm, la double réduction du viologène à longue chaîne a été accomplie chimiquement dans une solution miscellaire alcaline de Triton^R X-100, en utilisant l'hypo-sulfite de sodium $Na_2S_2O_4$ (Fluka, purum) comme réducteur.

Le spectre du produit, solubilisé par le surfactant neutre en milieu micro-hétérogène aqueux, est identique à celui du composé photolysé de la figure 5.4.

Des expériences indépendantes de ré-oxydation à l'oxygène confirment la nature multi-électronique de la réduction de $C_{14}MV^{2+}$ dans les dispersions de dioxyde de titane colloïdal sous irradiation. Quand une solution, contenant le produit jaune de la photo-réduction, est exposée à l'air, la couleur bleue caractéristique du radical $C_{14}MV^+$ apparaît en premier lieu pour bientôt laisser place au viologène incolore. Un tel cycle réduction-oxydation peut être répété plusieurs fois. De toute évidence, l'oxydation du bipyridilène insoluble, adsorbé sur les particules de TiO_2 , se produit en deux étapes distinctes :



Ces observations établissent définitivement le mécanisme de réductions photo-induites consécutives du relais par les électrons de la bande de conduction du semi-conducteur :

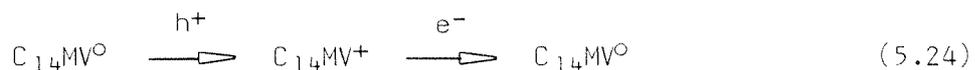


L'adhésion de l'accepteur amphiphile à la surface des particules permet un transfert de charge extrêmement rapide. Des valeurs de $k_a =$

10^8 s^{-1} et $k_b = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées par photolyse par éclair laser du même système à pH 11, pour les constantes de vitesse des première et seconde réduction, respectivement. Ces constantes de vitesse observées sont du premier ordre et supposées augmenter avec l'association du relais aux particules, jusqu'à la saturation des sites d'adsorption de ces dernières, qui doit être pratiquement atteinte dans nos conditions.

Ce comportement contraste avec celui du méthyl-viologène qui, à concentration et intensité lumineuse égales, ne subit la double réduction qu'à pH ≥ 12.5 [23]. En plus de raisons cinétiques, dues à la non adsorption de MV^{2+} sur le TiO_2 , un effet thermodynamique peut expliquer cette différence entre les deux relais. La seconde réduction du méthyl-viologène requière un potentiel standard de -0.83 V/NHE [18]; la relation (5.8) prédit en ce cas un pH minimum de 12 pour rendre le processus thermodynamiquement favorable. Dans le cas du viologène amphiphile, l'adhésion du composé doublement réduit insoluble sur les particules stabilise apparemment cette forme $C_{14}MV^0$ et déplace anodiquement le potentiel du couple $C_{14}MV^+/C_{14}MV^0$ d'au moins 100 à 150 mV, facilitant ainsi la deuxième étape de réduction.

L'oscillogramme inséré dans la figure 5.4 montre le résultat de la photolyse par éclair d'un sol pré-irradié jaune contenant essentiellement la forme réduite $C_{14}MV^0$ du viologène. La brusque apparition de l'absorption à 602 nm du radical $C_{14}MV^+$ pendant l'impulsion laser et sa disparition sur une échelle de temps de quelques dizaines de micro-secondes sont la parfaite image-miroir de la mesure faite à 380 nm, où une disparition du $C_{14}MV^0$ suivie de sa ré-apparition selon les mêmes cinétiques peuvent être observées. Ce phénomène suggère que le produit doublement réduit est oxydé rapidement par les trous (h^+) de la bande de valence du dioxyde de titane sous irradiation, pour être réduit à nouveau par les électrons du même semi-conducteur selon la cinétique déjà mesurée :



5.3.2. Réduction du dimère cofacial de viologène. Transfert concerté de deux électrons ?

DV⁴⁺ est un accepteur potentiel de quatre électrons [24] dont les propriétés rédox sont préalablement étudiées par voltamétrie cyclique [25]. Une première vague réversible correspondant à la réduction de DV⁴⁺ en DV³⁺ apparaît à $\phi_a^0 = 0.0$ V/NHE. Une seconde étape de réduction à un électron se produit pour $\phi_b^0(DV^{3+}/DV^{2+}) \approx -0.07$ V/NHE. La forme DV²⁺ peut encore être réduite à des potentiels inférieurs à -800 mV. Cette dernière réaction est alors irréversible et aboutit à la précipitation du produit.

Deux points intéressants ressortent de ces données : a) le dimère est un bien meilleur accepteur que MV²⁺, son premier potentiel de réduction étant de quelque 450 mV plus positif que celui du couple MV⁺⁺/MV⁺ ; b) la très faible différence entre les potentiels standard de la première et de la deuxième réduction (~70 mV) font du composé un excellent candidat à un processus de transfert simultané de deux électrons.

La figure 5.5 montre les spectres d'absorption UV-visible résultant de l'irradiation de solutions désoxygénées de TiO₂ colloïdal (0.5 g/l), contenant 10⁻⁴ M du dimère DV⁴⁺ à pH 1. Sous illumination, la solution initialement incolore développe très rapidement une intense coloration bleue. Le spectre mesuré après 10 s d'exposition à la lumière présente alors un pic d'absorption à $\lambda = 632$ nm; des maxima moins prononcés sont observés à 700, 398 et 359 nm ainsi que des épaulements à 585, 536 et 410 nm. La poursuite de l'irradiation entraîne le virage du sol du bleu au rose après une trentaine de secondes. Les absorptions à 632 et 398 nm ont à ce point complètement disparu et laissent place à deux nouveaux pics à 536 et 359 nm. Des points isosbestiques très nets, situés à 714, 567, 447, 380 et 325 nm démontrent qu'une photo-génération séquentielle, n'impliquant que deux espèces colorées, est bien à l'origine de la conversion observée.

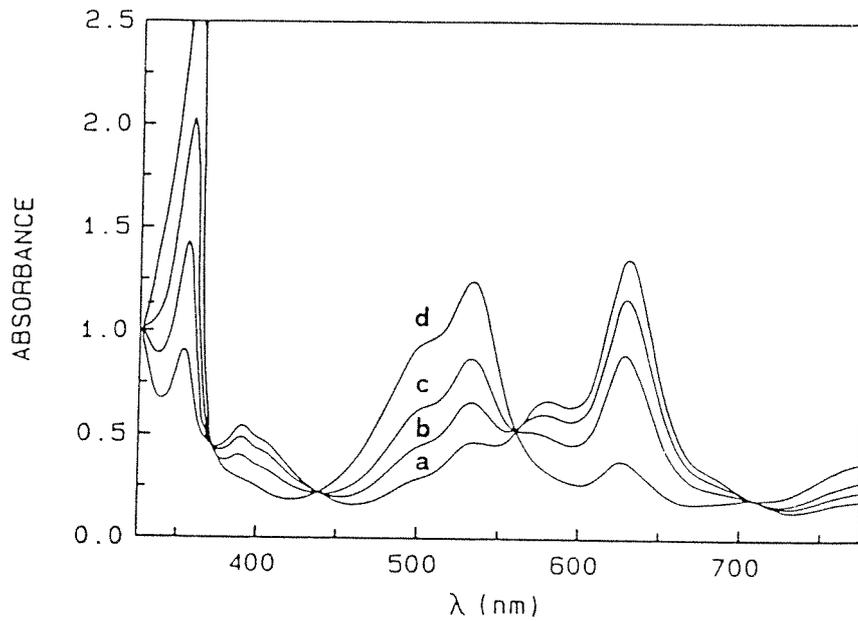
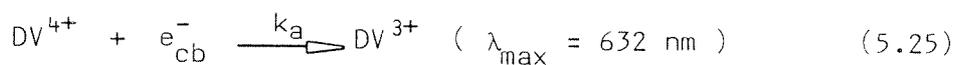


Figure 5.5 Changements spectraux observés lors de la photolyse continue ($\lambda > 330$ nm) d'un sol dégazé de TiO_2 (0.5 g/l) à pH 1, en présence de DV^{4+} ($2 \cdot 10^{-4}$ M). Les spectres sont mesurés après a) 10 s, b) 20 s, c) 30 s, d) 40 s d'irradiation. Une solution identique, non irradiée est utilisée comme référence. Longueur de la voie optique $l = 1$ cm.

Ce résultat, à nouveau, peut être interprété par l'excitation intrinsèque du semi-conducteur et le transfert des électrons, générés dans la bande de conduction, selon la séquence :



En admettant une conversion totale du relais dans ses formes réduites successives DV^{3+} et DV^{2+} , on dérive de la figure 5.5 les valeurs limites respectives des coefficients d'extinction molaire de ces espèces :

$$\epsilon_{632 \text{ nm}} (\text{DV}^{3+}) \geq 14'800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{536 \text{ nm}} (\text{DV}^{2+}) \geq 13'000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

La cinétique des deux étapes de transfert d'électron consécutives, menant au composé doublement réduit DV^{2+} , est observée par la technique de photolyse par éclair. La figure 5.6 (a) représente les oscillogrammes obtenus pour des dispersions de TiO_2 (0.5 g/l, pH 1), protégés par 1 g/l de PVA et contenant le viologène dimère DV^{4+} à raison de 10^{-4} M. L'excitation du semi-conducteur par l'impulsion laser ns à $\lambda = 347$ nm est suivie par la croissance prononcée de l'absorption à $\lambda = 632$ nm, caractéristique de DV^{3+} . Celle-ci suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre, de constante $k_{1a} = 35$ s $^{-1}$. La constante de vitesse k_{1b} est déterminée de la même manière par application de la photolyse par éclair à une solution pré-irradiée, bleue, contenant majoritairement l'accepteur sous sa forme réduite DV^{3+} . La croissance lente du signal enregistré à $\lambda = 535$ nm suit une loi cinétique semblable, pour laquelle on détermine $k_{1b} = 20$ s $^{-1}$.

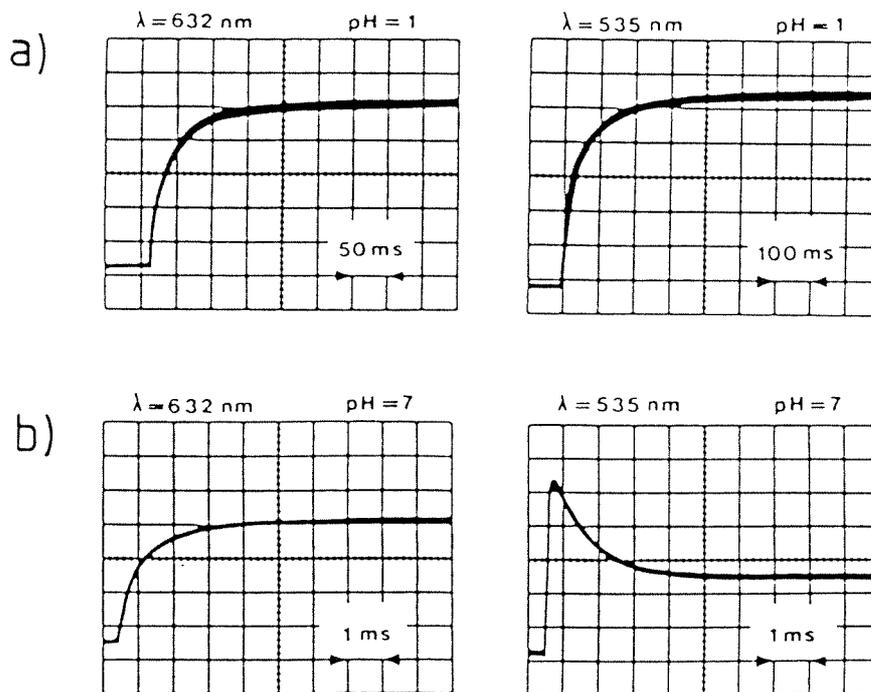


Figure 5.6 Oscillogrammes obtenus par photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 347$ nm de dispersions aqueuses colloïdales de TiO_2 (0.5 g/l) en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M de DV^{4+} . Le signal représenté dans le coin supérieur droit est observé avec un sol pré-irradié, dans lequel la plupart du relais a été réduit en DV^{3+} , avant l'exposition à l'éclair laser.

Les deux processus consécutifs de réduction du viologène se produisent à des vitesses très similaires, dont les constantes de deuxième ordre :

$$k_{2a} = 3.5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_{2b} = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

sont toutes deux nettement inférieures à la limite imposée par la diffusion des espèces; ce qui n'est pas surprenant compte tenu des faibles surpotentiels, respectivement de 170 et 100 mV, assurant la force motrice des réductions.

La figure 5.6 (b) montre les oscillogrammes obtenus à pH 7, dans les mêmes conditions. Dans ce cas, des précautions particulières sont prises pour éviter toute irradiation involontaire des solutions et pour qu'un seul éclair soit appliqué par échantillon. L'évolution temporelle des signaux transitoires se distingue cette fois par l'augmentation immédiate de l'absorbance mesurée à $\lambda = 535 \text{ nm}$, suivie par une décroissance partielle lente qui est la parfaite image-miroir du signal observé à $\lambda = 632 \text{ nm}$.

La présence du composé doublement réduit à la fin de l'impulsion excitatrice et l'apparition subséquente de la forme DV^{3+} tendraient à accréditer un mécanisme de transfert simultané de deux électrons de la bande de conduction du semi-conducteur au viologène :



suivi par la "con-proportionation" du produit avec l'excès de DV^{4+} en solution :



La réduction à deux électrons du relais est apparemment un processus très rapide. Les expériences menées en photolyse par éclair, avec une résolution temporelle limitée à quelque 20 ns, montrent que la majeure partie du DV^{2+} est déjà formé à la fin de l'impulsion. Ces vitesses supérieures à la limite de diffusion impliquent l'adsorption des molécules d'accepteur à la surface de l'oxyde. Celle-ci est favorisée

par les interactions électrostatiques entre les cations DV^{4+} et les particules négativement chargées à pH 7.

L'effet de variations de concentration du viologène ou d'intensité de la lumière d'excitation sur une large échelle n'étant guère mesurable en pratique, seule une augmentation de la résolution temporelle de nos expériences est à même de distinguer un vrai mécanisme concerté de transfert de deux électrons de réactions consécutives rapides, se produisant dans l'impulsion excitatrice du laser nanoseconde.

La figure 5.7 représente le spectre transitoire d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH 7.8, PVA 0.25 g/l) en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M de relais DV^{4+} , mesuré 50 ps après son exposition à un éclair laser à $\lambda = 355$ nm, dont la durée est de l'ordre de 30 à 40 ps. Si le maximum centré à 630 nm ne laisse pas de doute quant à la présence prépondérante à ce stade de la forme mono-réduite DV^{3+} , la déformation de son spectre dans la région s'étendant de 450 à 550 nm empêche d'exclure la superposition d'une absorption due au DV^{2+} et donc à un transfert di-électronique

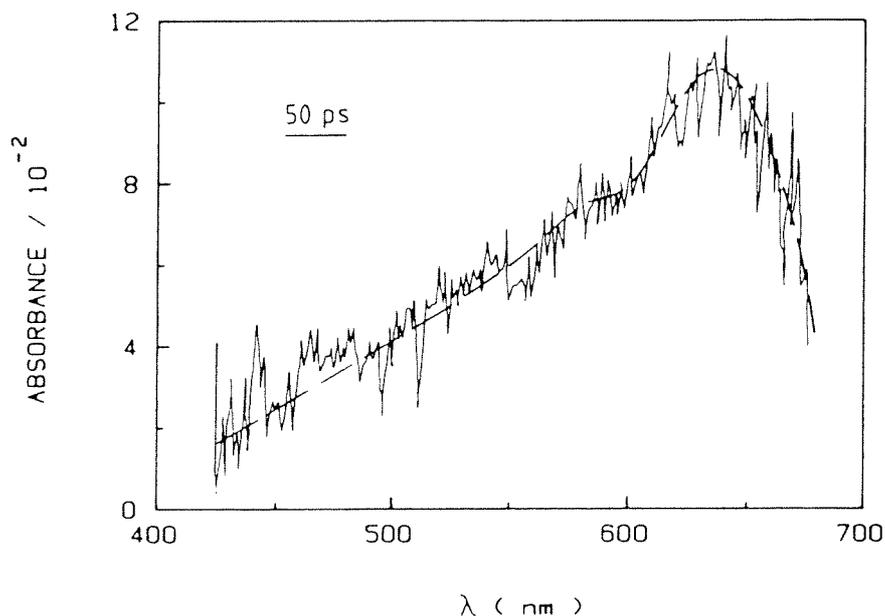


Figure 5.7 Photolyse par éclair laser ps à $\lambda = 355$ nm d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH 7.8, PVA 0.25 g/l) en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M de DV^{4+} . Le spectre transitoire, mesuré par application d'un délai de 50 ps entre les impulsions excitatrice et d'analyse, représente la moyenne des résultats obtenus pour 10 éclairs. Longueur de la voie optique : $l = 0.2$ cm.

simultané du TiO_2 au relais. Ces mesures à haute résolution dans le temps confirment l'extrême rapidité des réactions de réduction et permettent de retenir pour nos observations précédentes le processus de transfert successifs à un seul électron comme étant le mécanisme dominant.

La variation du délai imposé entre les impulsions d'excitation et d'analyse permet de constater que l'absorbance due au produit de la première réduction est déjà entièrement développée 100 ps après l'éclair laser. A des échelles de temps plus longues, une croissance de l'épaulement à 530 nm peut être observée dans une faible mesure, qui montre que la seconde réduction par les électrons excédentaires se produit encore dans des temps inférieurs à 10 ns. De ces données, on calcule, en admettant dans la relation (5.19) une épaisseur de la couche de réaction $dr = 5 \text{ \AA}$, une constante de vitesse hétérogène $k'_{\text{et}} = 10^3 \text{ cm/s}$ pour la réaction (5.23) à pH 7.8. Ce résultat représente une augmentation d'un facteur 10^7 environ par rapport à la constante de pseudo-premier ordre déterminée par l'égalité (2.72) pour la même réaction se déroulant à pH 1. Des facteurs électrostatiques, contrôlant l'adsorption des ions tétravalents du relais à la surface du semi-conducteur, doivent contribuer à un pareil effet, que l'accroissement concourant de la force motrice ne suffirait à expliquer que pour un coefficient de transfert $\alpha \geq 1$.

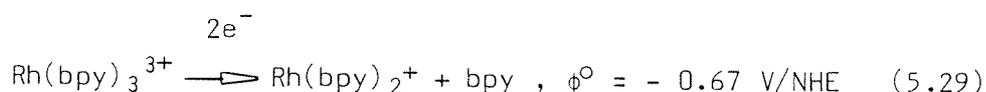
A l'opposé, la formation de DV^{3+} par con-proportionation des espèces DV^{4+} et DV^{2+} est un processus relativement lent, se déroulant sur l'échelle de la milliseconde. En accord avec la formulation de l'équation (5.28), sa vitesse augmente avec la concentration du viologène dimère DV^{4+} . L'évaluation des cinétiques données par les oscillogrammes de la figure 5.6 (b) aboutit à une valeur $k_{a-b} = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.3.3. Réduction du complexe tris(bipyridyl) de rhodium (III)

A la recherche de complexes de métaux de transition pouvant fonctionner comme accepteurs multi-électroniques, nous avons sélectionné

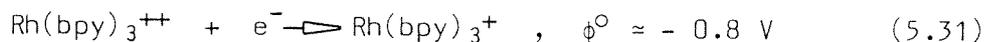
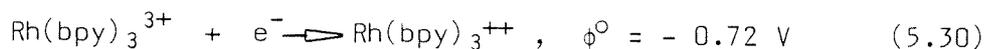
le $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ en tant que composé modèle. Le comportement rédox de ce complexe a déjà fait l'objet d'études approfondies [26-33], principalement à cause de son importance dans nombre de systèmes photo-chimiques sacrificiels produisant de l'hydrogène, où celui-ci est utilisé comme relais d'électrons [26-31].

A partir de mesures polarographiques et coulométriques, sur des solutions aqueuses du produit à pH 10, Kirch et al. [29] sont arrivés à la conclusion que le $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ passe par une réduction à deux électrons :

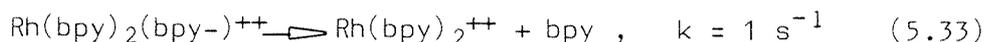
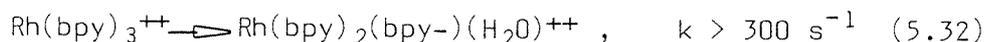


Le produit obtenu $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ présentant un maximum d'absorption à $\lambda = 520$ nm, pour lequel un coefficient d'extinction molaire de $4800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a été déterminé.

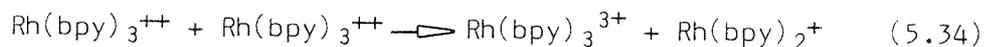
Contrairement à ces résultats, Chan et al. [31], s'appuyant sur des expériences de voltammétrie cyclique, ont proposé, pour la réduction du complexe $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ en milieu aqueux alcalin, un mécanisme comprenant deux étapes successives de transfert d'un seul électron :



Du fait de l'absence, même à haute vitesse de balayage, du signal attendu pour la ré-oxydation du $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$, ces auteurs ont conclu à une réaction chimique rapide d'aquation, menant à la perte de l'un des ligands :



suivie par la disproportionation rapide :



Le produit final se trouve à nouveau être le complexe bis(bipyridyl) de rhodium (I): $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ ($\lambda_{\text{max.}} = 520 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Par application de la technique de radiolyse par impulsion, Muzlazzani et al. [32] ont déterminé les spectres d'absorption UV-visible des espèces $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$ et $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ ($\lambda_{\text{max.}} = 518 \text{ nm}$, $\epsilon = 9.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ainsi que des valeurs de 10^4 et 0.9 s^{-1} , respectivement pour les constantes de vitesse des réactions (5.32) et (5.33).

L'irradiation continue de solutions aqueuses alcalines ($\text{pH} > 8$) de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ en présence de TiO_2 colloïdal, par la lumière de longueurs d'onde supérieures à 335 nm [34], provoque en quelques minutes l'apparition d'une intense coloration rose, dont le spectre représenté par la figure 5.8 est identifié comme étant celui du complexe $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$.

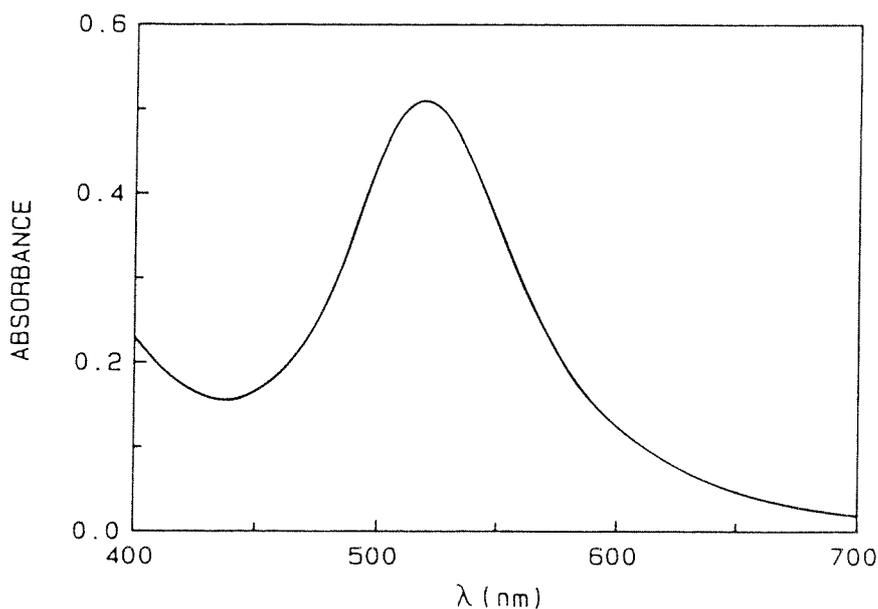


Figure 5.8 Spectre d'absorption du produit obtenu par irradiation d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH 10, PVA 1 g/l) contenant $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$. La mesure est faite après 5 min. d'exposition à la lumière en utilisant une solution non irradiée comme référence. Longueur de la voie optique : $l = 1 \text{ cm}$.

En se basant sur un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, on estime à environ 25 % le taux de conversion du complexe de Rh(III) en $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ après 5 minutes de photolyse. Lorsque l'expérience est menée dans un domaine de pH compris entre 6 et 8, une solution brunâtre est obtenue, dont le spectre monotone est attribué aux dimères $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]_2^{2+}$ et à leur hydrure $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]_2\text{H}^{3+}$ [36].

Dans le but de clarifier le mécanisme de réduction du complexe de Rh(III), la technique de photolyse par éclair laser est appliquée à un sol de dioxyde de titane colloïdal à pH 12 en présence de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$. La figure 5.9 montre le spectre transitoire mesuré 5 μs après l'excitation du système par l'impulsion laser. En dehors d'une faible absorption dans le visible, centrée autour de 480 nm, le spectre s'élève rapidement dans l'UV, pour atteindre un maximum à 350 nm. Ces caractéristiques correspondent parfaitement à celles de l'espèce divalente $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$ [32].

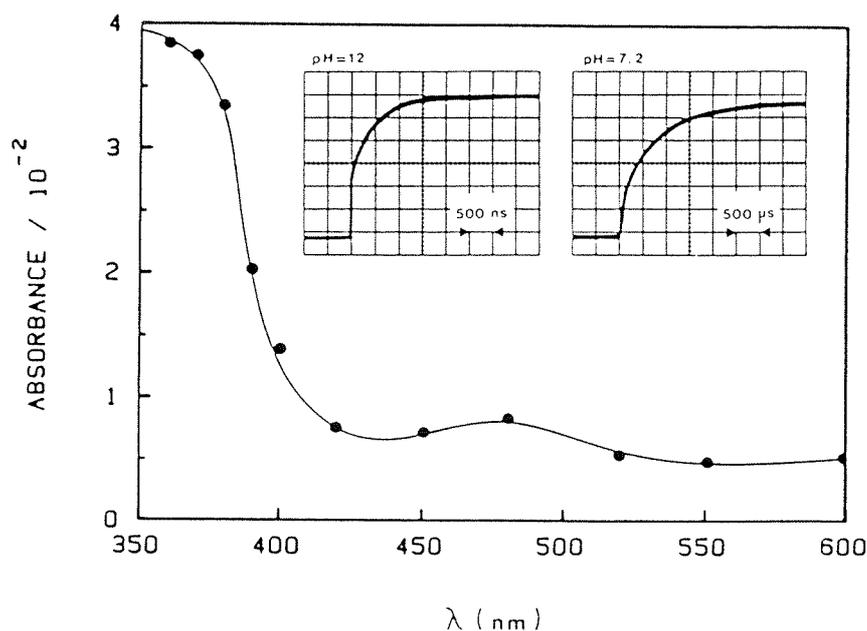


Figure 5.9 Spectre transitoire obtenu 5 μs après l'excitation par une impulsion laser ns à $\lambda = 347 \text{ nm}$ d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH 12, PVA 1 g/l) en présence de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$. Les oscillogrammes représentent l'évolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 360 \text{ nm}$, observée dans les mêmes conditions à pH 12 et 7.2. Longueur de la voie optique : $l = 0.5 \text{ cm}$.

On peut donc en conclure que le processus de transfert de la bande de conduction des particules de TiO_2 à l'accepteur n'implique qu'un seul électron, et exclure dans ce cas la réduction multi-électronique telle qu'elle est formulée en (5.29).

Les oscillogrammes insérés dans la figure 5.9 illustrent les cinétiques de formation du $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$ à deux pH différents. En solution alcaline (pH 12), la croissance de l'absorption à 360 nm se produit en deux phases distinctes. Une augmentation rapide immédiatement à la fin de l'impulsion laser, représentant environ 40% du signal total, est suivie par une montée lente qui n'atteint un plateau qu'après 2 μs environ. La composante rapide, typique pour un cas d'adsorption partielle de l'accepteur en surface tel que nous l'avons rencontré plus tôt, n'est pas observée en solution neutre. A pH 7.2, la vitesse de formation de l'espèce réduite est également nettement plus faible (d'un facteur 2'000 environ) à celle mesurée pour le même système à pH 12.

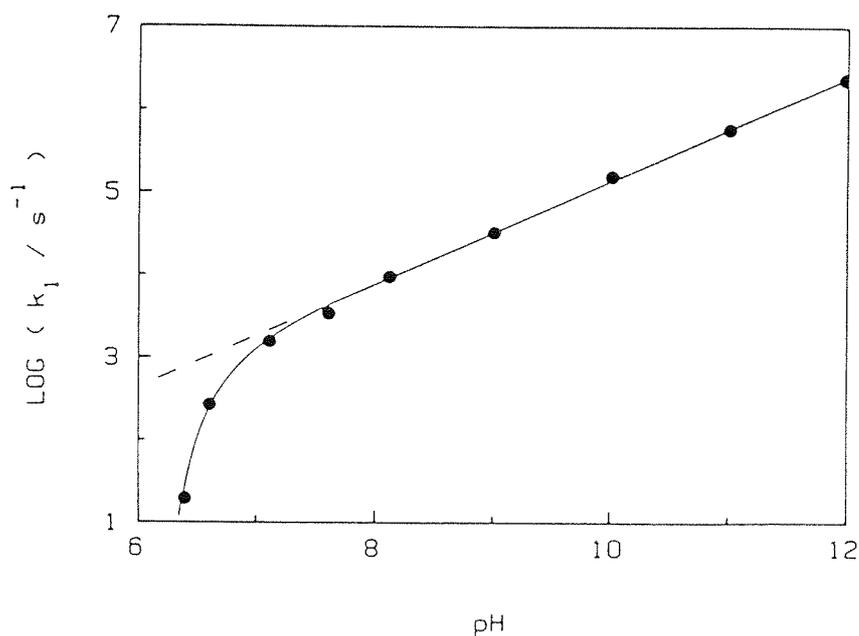


Figure 5.10 Effet du pH sur la constante de vitesse de pseudo-premier ordre mesurée pour la formation de l'espèce $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$, observée à $\lambda = 360 \text{ nm}$ en photolyse par éclair laser dans les mêmes conditions que pour la figure 5.9.

L'effet du pH sur la constante de vitesse k_1 de pseudo-premier ordre de formation de l'espèce $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$, mesurée dans ces conditions, est démontré par les résultats reportés à la figure 5.10.

Le report du logarithme de la constante de vitesse donne dans le domaine compris entre pH 7 et 12 une droite de pente 0.64. En milieu acide, les points expérimentaux dévient négativement de cette relation linéaire de manière d'autant plus accentuée que le pH diminue.

Ce comportement peut à nouveau être rationalisé par le modèle général développé plus haut. On remarque que même à pH 12, où l'on mesure une constante de vitesse $k'_{\text{et}} = 7 \text{ cm/s}$, la condition $k'_{\text{et}} \ll D/r$ est largement remplie. La cinétique globale de réduction de l'accepteur étant contrôlée par le transfert d'électron à l'interface, l'équation (5.12) se simplifie, et la relation (5.14) peut être appliquée à la détermination des constantes caractéristiques, α et k_{et}° , de la dynamique de la réaction photo-induite à la surface du dioxyde de titane colloïdal. En prenant pour rayon hydrodynamique des particules $r = 55 \text{ \AA}$, ainsi qu'un potentiel standard de -0.72 V/NHE pour la première réduction de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$, menant à une valeur de $\text{pH}^{\circ} = 10.3$, le traitement des données reportées à la figure 5.10 aboutit aux paramètres :

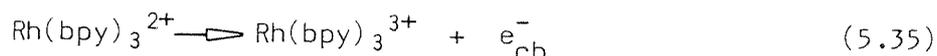
$$\alpha = 0.64 \pm 0.02$$

$$k_{\text{et}}^{\circ} = \frac{1000 k_1(\text{pH}^{\circ})}{4\pi r^2 N_A [A]} = 0.6 \pm 0.1 \text{ cm/s}$$

Cette dernière valeur est de 40 fois supérieure à celle déterminée pour la réduction du méthyl-viologène par les électrons de la bande de conduction du même semi-conducteur. Ce qui reflète une faible barrière d'activation pour le transfert de charge des particules de TiO_2 au $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ et une énergie de réorganisation nucléaire minime associée à la transition $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(II)}$.

A des pH inférieurs à 7, le surpotentiel ($\geq 200 \text{ mV}$) pour la réaction anodique d'injection d'un électron, du complexe réduit dans la

bande de conduction du solide, devient suffisant pour que la vitesse de cette réaction inverse :



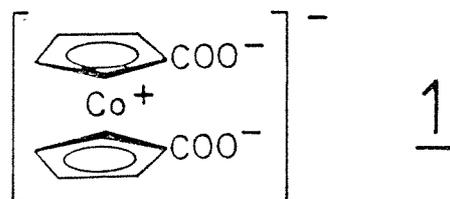
entre en compétition avec la réduction. Cet effet peut ainsi expliquer la déviation importante par rapport à la relation de Tafel des résultats enregistrés en milieu acide.

En conclusion, la réduction du complexe de tris(bipyridyl) de rhodium (III), dans les dispersions colloïdales de TiO_2 sous irradiation UV, passe par un transfert d'un électron menant à l'espèce transitoire $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$. Cette réaction est caractérisée par une constante de vitesse électrochimique élevée et est rendue irréversible en milieu alcalin par la consommation rapide du complexe réduit, due à la déstabilisation et à la perte d'un ligand bipyridyle. Bien que le mécanisme détaillé de formation du composé $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ à partir de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{2+}$ n'ait pas été étudié ici, on peut admettre que celui-ci suit la séquence établie pour des solutions homogènes de l'accepteur [27-33] et schématisée par les équations (5.32) à (5.34).

Si la réduction de $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ en $\text{Rh}(\text{bpy})_2^+$ n'implique que des étapes de transfert d'un seul électron, il faut signaler que la réoxydation de ce dernier composé, en présence d'un excès du ligand 2,2' bipyridyle libre et d'un accepteur convenable, peut se produire via un mécanisme concerté de transfert de deux équivalents rédox. Récemment, Wienkamp et Steckan ont obtenu l'évidence qu'un tel processus devenait opératif dans la réduction du co-enzyme NAD^+ (nicotinamide-adénine-dinucléotide) en NADH , par voies électrochimique [37] et photo-chimique [38], où le $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ est utilisé comme relais électronique. Tout dernièrement, ces résultats combinés aux nôtres [39] ont été appliqués à la génération du co-enzyme réduit NADH , de très grand intérêt biochimique, à partir de NAD^+ dans des dispersions aqueuses d'anatase, irradiée dans sa bande interdite, et contenant le même composé médiateur.

5.4. Observation directe des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur impliqués dans la réduction du dérivé di-carboxylé de cobaltocénium.

Le dérivé di-carboxylé du complexe de cobaltocénium (1) a été proposé récemment comme nouveau médiateur rédox dans les systèmes photochimiques de conversion de la lumière [⁴¹].

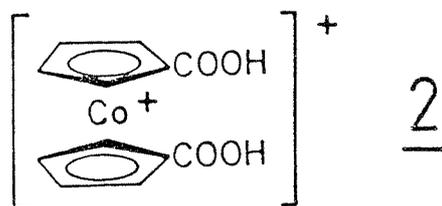


Plusieurs expériences ont montré par la suite que cet accepteur d'électron, employé dans des suspensions aqueuses de chloroplastes en tant que relais pour la génération d'hydrogène [⁴²] ou dans des cellules photoélectrochimiques basées sur des électrodes semi-conductrices de p-InP [⁴³], est supérieur au méthyl-viologène. Les avantages de ce composé sont essentiellement sa bonne stabilité chimique en milieu alcalin [⁴⁴] et l'absorption très faible de la lumière aussi bien par ses formes oxydée que réduite.

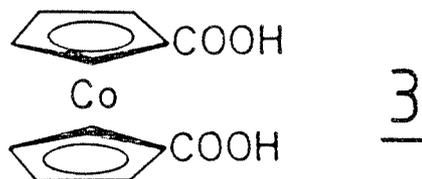
En milieu aqueux neutre ou dans des mélanges alcalins à 30 % d'éthanol, la réduction réversible à un électron de 1 se produisant à $\phi^0 = -0.65$ V/NHE [⁴⁵] rend thermodynamiquement favorable la réduction de l'eau en hydrogène ainsi que du CO₂ en formiate et oxalate par le dérivé de cobaltocène.

5.4.1. Détermination des constantes de dissociation des acides carboxyliques des complexes de Co(III) et Co(II).

Le di-acide carboxylique de cobaltocénium (2) est synthétisé selon une procédure qui est une version modifiée de la méthode décrite par Fischer et Herberich [^{46,47}].



Le titrage (Titriprocessor Metrohm E-636) de 40 ml d'une solution aqueuse de 2 par NaOH 10^{-2} N aboutit à un seul point d'équivalence, duquel on dérive $pK_1 = pK_2 = 2.9$. La forme réduite de 2, soit l'acide carboxylique du cobaltocène (3), étant très peu soluble dans l'eau, les expériences visant à la détermination de ces constantes de dissociation ont été menées dans des mélanges éthanol/H₂O. A cet effet, $2 \cdot 10^{-4}$ mole de 2 est dissout dans 5 ml de NaOH 0.1 N et 10 ml d'EtOH et réduit, après barbotage de la solution à l'azote, par une électrolyse sur une électrode de mercure à potentiel constant ($\phi^0 = -1.0$ V/SCE).

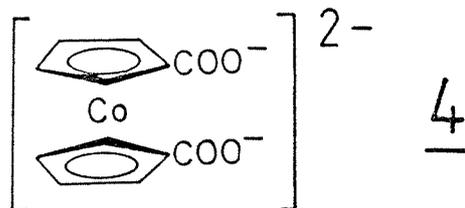


Après réduction quantitative du complexe de Co(III), la solution est titrée sous azote par HCl 0.1 N saturé en N₂. Durant cette opération, le rapport eau/alcool augmente pour atteindre finalement une proportion de 2:1. A nouveau, un seul point d'équivalence est trouvé, indiquant la dissociation en une seule étape des protons de la forme réduite (3), comme pour ceux de la forme oxydée (2) du relais. Les valeurs de $pK_1 = pK_2 = 5.8 \pm 0.3$, obtenues pour le dérivé de cobaltocène, montrent logiquement que ce dernier est un acide plus faible que sa forme oxydée.

5.4.2. Spectres d'absorption des dérivés carboxylés de cobaltocénium et cobaltocène.

La figure 5.11 montre les spectres d'absorption UV-visible des formes oxydées 1 et 2 ainsi que ceux du complexe réduit 3 de Co(II) et

de sa base conjuguée (4) en solution dans un mélange eau/alcool.



La très faible absorption de 1 dans le visible et l'UV proche ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$, $\epsilon = 240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), par analogie avec le cas du cobaltocène non substitué [⁴⁸], est attribué aux transitions d-d sur le métal. Aucune modification du spectre n'est observée en solution acide qui serait due à la protonation des groupes carboxyliques. Par contre, le spectre de la forme réduite 4 est sensible au pH. Alors qu'en milieu fortement basique (pH 12.5) un seul maximum à 484 nm est obtenu ($\epsilon_{484} = 1615 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), le spectre enregistré pour la forme protonée 3 à pH 1.35 exhibe deux maxima à 516 nm ($\epsilon_{516} = 1657 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 454 nm ($\epsilon_{454} = 1580 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectivement. Une étude spectro-photométrique détaillée des solutions du complexe réduit en fonction du pH confirme la dissociation simultanée des deux protons du di-acide carboxylique du cobaltocène et aboutit à une valeur approximative du pK en accord avec la valeur déterminée par titration acide-base.

Il se trouve malheureusement que les solutions dégazées de 3 sont instables et se dégradent lentement. Cette décomposition, menant principalement à la formation de ions Co^{2+} aqueux pour laquelle un rendement de 95 % a été trouvé par colorimétrie des complexes de $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, est accélérée par l'irradiation. Alors qu'aucune dégradation thermique de la forme déprotonée 4 en solution alcaline ne semble intervenir, une photo-décomposition est également observée pour cette espèce. La destruction thermique lente des complexes de $\text{Co}(\text{II})$ ($k_1 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) a été prise en compte dans le calcul des coefficients d'extinction molaires de la figure 5.11 où les valeurs ont été extrapolées au temps auquel les solutions de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{cpCOO})_2^{2-}$ ont été acidifiées.

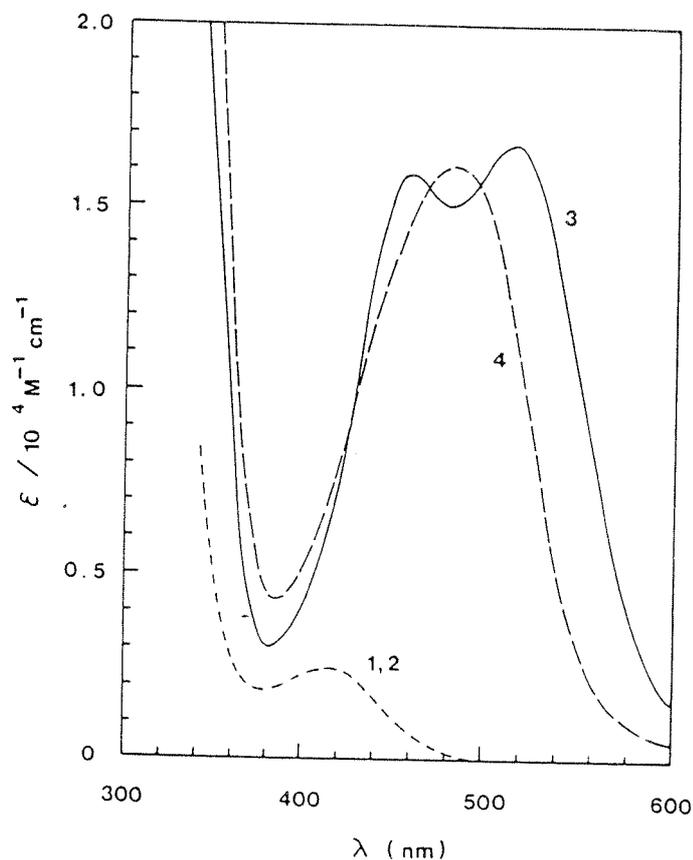


Figure 5.11 Spectres d'absorption du di-carboxylate de cobaltocène (1) et de sa forme protonée (2), ainsi que de l'acide carboxylique dérivé du cobaltocène (3) et de sa base conjuguée (4) en solution dans un mélange eau/éthanol dans un rapport volumique 2:1.

5.4.3. Résultats de la photolyse du dioxyde de titane colloïdal en présence du dérivé de cobaltocène.

La figure 5.12 montre les spectres transitoires des espèces observées par application de la technique de photolyse par éclair laser ns à des solutions alcalines (pH 10) de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l) en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ M du di-carboxylate de cobaltocène (1). Les deux oscillogrammes insérés dans la figure illustrent parallèlement le comportement temporel de l'absorbance mesurée à 750 et 484 nm. Immédiatement après l'impulsion laser, une espèce est observée, qui exhibe une absorption très large dans les domaines du visible et du proche infra-rouge, atteignant un maximum vers $\lambda = 800$ nm.

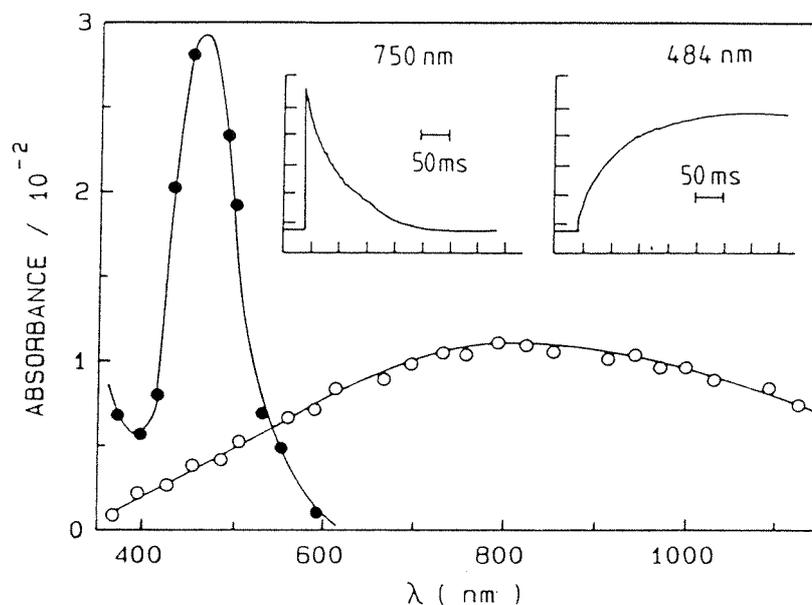


Figure 5.12 Spectres transitoires obtenus en photolyse par éclair laser à $\lambda = 347$ nm de sols basiques (pH 10) de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l, PVA 0.5 g/l), en présence du composé 1 ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Spectres enregistrés : $\circ \sim 10 \mu\text{s}$ et \bullet 400 ms après l'impulsion du laser. Les oscillogrammes représentent l'évolution temporelle de l'absorbance à 750 nm et 484 nm respectivement.

La décroissance de ce signal transitoire obéit à une loi cinétique de premier ordre. Sa constante de vitesse augmentant linéairement avec la concentration du complexe, une constante de deuxième ordre $k_2 = 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est ainsi évaluée à partir de l'analyse des résultats obtenus pour des concentrations de 1 variant de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Le second spectre, reporté à la figure 5.12 et possédant un maximum à 484 nm, a été enregistré 400 ms après l'impulsion excitatrice. Il se trouve être identique à celui obtenu pour le dérivé de cobaltocène (4), de la figure 5.11. Le traitement cinétique de la croissance de l'absorption à 484 nm, caractéristique de cette espèce réduite, montre qu'elle suit exactement la même loi de vitesse que la décroissance du signal observée à 750 nm.

Des expériences de photolyse continue confirment que 3 est bien le produit final stable de la réaction photo-chimique du TiO_2 colloïdal

avec le complexe 1. A pH 9.1, et dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mesures de la figures 5.12, on observe en effet le virage rapide du sol de dioxyde de titane au rouge-orangé lors de son irradiation UV. L'analyse spectrale démontre qu'un taux de conversion de la forme 1 en 4 de près de 50 % est atteint après illumination pendant 15 minutes par une lampe Xe de 450 W, d'un échantillon de 20 ml de solution dégazée.

L'espèce absorbant à 800 nm est également observée en photolyse par éclair laser de sols alcalins du semi-conducteur protégé, en absence du complexe de cobalt. Dans ces conditions, celle-ci est relativement stable; elle réagit par contre promptement avec des accepteurs d'électrons tels que le méthyl-viologène ou l'oxygène. Ce transitoire mystérieux est en fait identifié comme étant l'électron de la bande de conduction du dioxyde de titane (e_{cb}^-), produit par l'excitation intrinsèque du solide.

Sous irradiation continue de sols désoxygénés de TiO_2 , la formation d'une coloration bleu-gris, due à l'accumulation des électrons dans les particules, peut même être observée [49]. Cet effet a été étudié quantitativement dans l'expérience suivante: Un colloïde contenant 1.5 g/l de TiO_2 et 1 g/l de PVA à pH 10 est placé dans une cellule optique de quartz de 1 cm équipée d'un septum, dégazé par barbotage d'azote et irradié 12 heures devant une lampe Xe 450 W. Le spectre d'absorption de la solution bleue ainsi produite est mesuré par rapport à un même sol non irradié, et reporté à la figure 5.13. Il est identique à celui de l'espèce transitoire générée par excitation laser du semi-conducteur et déjà illustré par la figure 5.12. Une absorbance finale de 0.243, stable pendant plusieurs heures est déterminée à $\lambda = 780$ nm.

Les électrons accumulés par ce moyen au sein de l'oxyde sont titrés par addition sous azote, à l'aide d'une seringue, d'un excès connu d'une solution dûment dégazée de 1 à pH 10. La solution vire immédiatement au rouge orangé et manifeste une absorption en tout point semblable à celle du composé 4. De la concentration du complexe réduit, déterminée à partir de son absorbance à 484 nm, on calcule $[e_{cb}^-] = 2.9 \cdot 10^{-4}$ M.

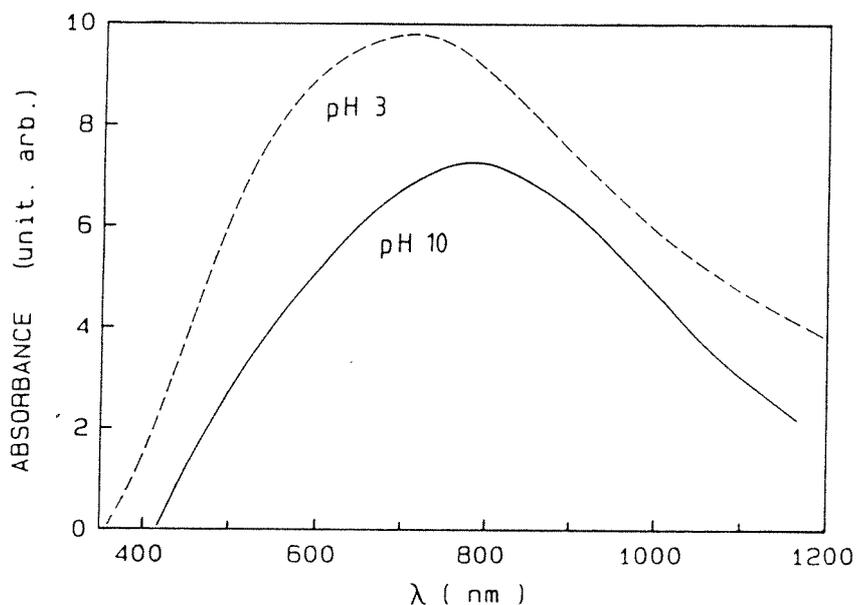


Figure 5.13 Spectres d'absorption optique des électrons accumulés dans les particules de TiO_2 colloïdal par irradiation de sols protégés par PVA, à pH 10 et pH 3.

La comparaison de cette dernière valeur à une concentration de particules, estimée à $9.4 \cdot 10^{-7}$ M dans ces conditions, aboutit à un nombre de 309 électrons stockés en moyenne par particule semi-conductrice; soit une densité de $5.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en porteurs majoritaires dans le solide. Un coefficient d'extinction molaire de $800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est ainsi obtenu à 780 nm pour $e_{\text{cb}}^-(\text{TiO}_2)$.

L'irradiation continue de TiO_2 colloïdal (1 g/l), protégé par le PVA (1 g/l), en solution acide (pH 3) provoque également l'apparition de l'intense coloration bleue, résultant de l'accumulation des électrons dans la bande de conduction de l'oxyde. Le spectre obtenu, inclu dans la figure 5.13, est nettement plus large dans le domaine du visible que celui mesuré à pH 10, et voit son maximum déplacé vers le bleu aux alentours de $\lambda = 670 \text{ nm}$.

Une absorption large similaire est observée lors de la photolyse par éclair laser à $\lambda = 347 \text{ nm}$ de nos particules en milieu acide. La figure 5.14 montre les spectres transitoires enregistrés par excitation de

sols de TiO_2 (0.5 g/l, PVA 0.5 g/l, pH 3) en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M du complexe 1. La courbe (a) correspond à l'espèce présente immédiatement après l'impulsion ns du laser, alors que le spectre (b) est celui du produit observé à la fin de la décroissance du premier transitoire, et facilement identifiable comme étant celui de l'acide carboxylique dérivé du cobaltocène (3).

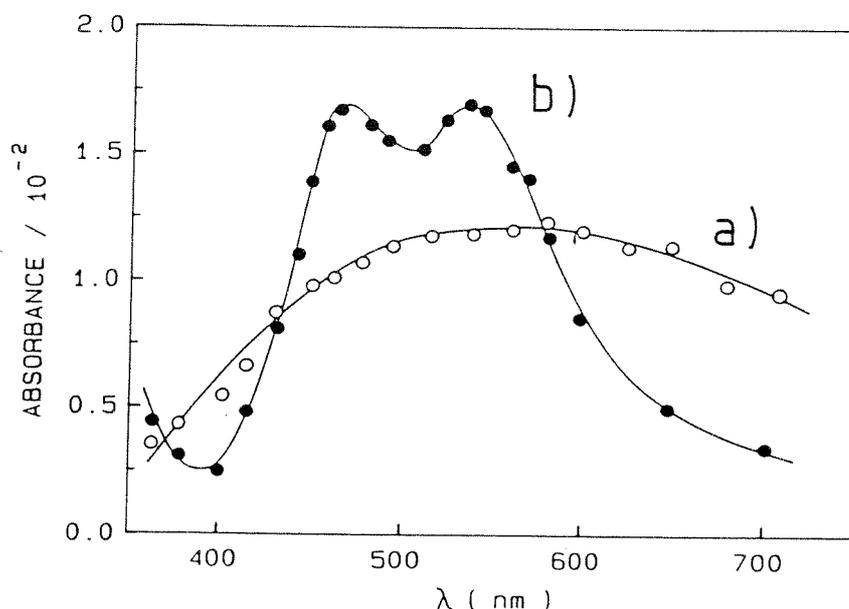


Figure 5.14 Spectres transitoires obtenus par photolyse par éclair laser de TiO_2 colloïdal à pH 3 additionné de 1 ($2 \cdot 10^{-4}$ M). Absorbances mesurées (a) $10 \mu\text{s}$, et (b) 2 ms après l'impulsion excitatrice.

L'effet du pH sur la vitesse de réduction du cobaltocénium 1 par les électrons du dioxyde de titane irradié dans sa bande interdite est révélé par les résultats présentés par la figure 5.15. La technique de photolyse par éclair laser ns est appliquée à des solutions de $2 \cdot 10^{-4}$ M de 1 ou de sa base conjuguée 2 en présence de 0.5 g/l de TiO_2 colloïdal protégé par 0.5 g/l de PVA. La décroissance de l'absorption transitoire observée à 750 nm et les cinétiques de croissance de l'extinction caractéristique du cobaltocène suivent une loi de vitesse identique, descriptible par un cas de pseudo-premier ordre.

Le report sur une échelle logarithmique des valeurs de la constante de vitesse de premier ordre, k_1 , mesurée en fonction du pH, définit trois domaines distincts: Entre pH 2 et 4, k_1 augmente faiblement avec le pH. Dans l'intervalle compris entre pH 5 et 10, par contre, k_1 diminue de près de trois ordres de grandeur, $d \log k_1 / dpH$ étant estimé à $- 0.5$. Cette tendance est inversée au-dessus de pH 10 où la pente de la relation linéaire $\log k_1 = f(pH)$ possède une valeur positive de 0.5, approximativement.

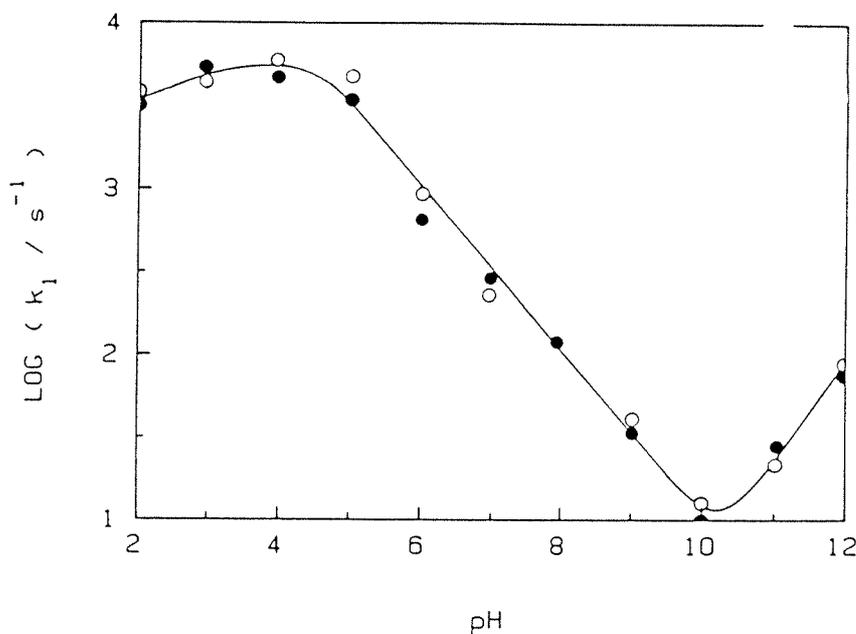


Figure 5.15 Effet du pH sur la vitesse de réduction de 1 par les électrons photo-générés dans le TiO_2 . Le logarithme de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, déterminée en photolyse par éclair laser de solutions de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l, PVA 0.5 g/l) en présence de $2 \cdot 10^{-4}$ M de 1, est reporté en fonction du pH. ● cinétique de croissance de l'absorbance à 484 nm; ○ cinétique de disparition de l'extinction observée à 750 nm.

5.4.4. Discussion des résultats

Nos observations sont une fois de plus interprétées comme étant dues à l'excitation intrinsèque des particules semi-conductrices de di-

oxyde de titane, aboutissant à la génération de paires électron-trou. En présence d'un capteur de trous, tel que le polymère protecteur PVA, les électrons ayant échappé à la recombinaison inter-bandes s'accumulent dans l'oxyde irradié. Le caractère transparent de nos sols a permis pour la première fois l'évaluation du coefficient d'extinction de ces derniers :

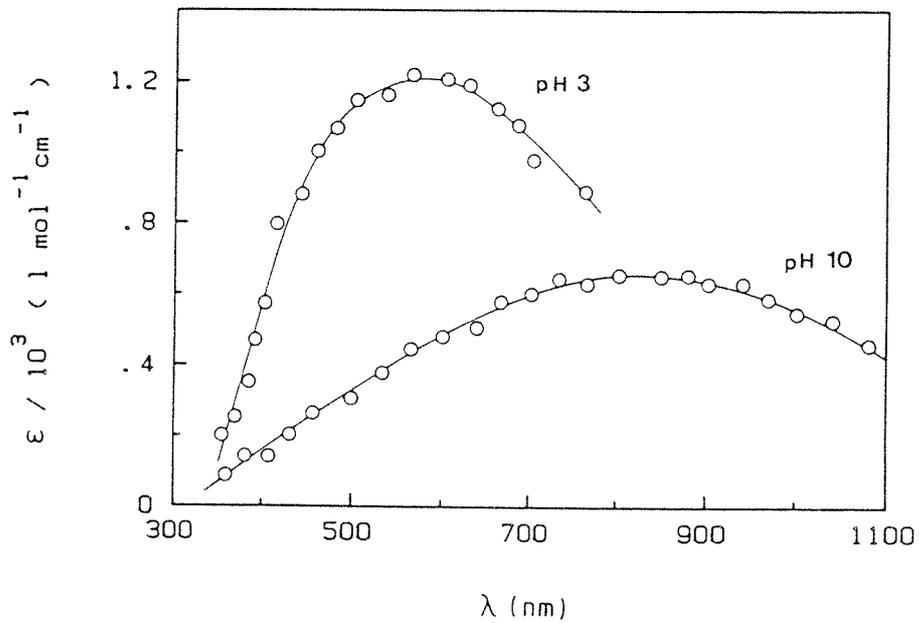
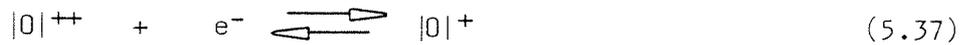
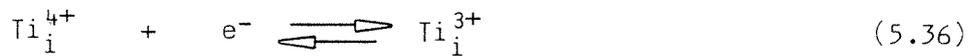


Figure 5.16 Coefficients d'extinction molaires des électrons de la bande de conduction de TiO_2 à pH 3 et pH 10, déterminés à partir des données des figures 5.12 et 5.14.

Pour un porteur de charge libre dans la bande de conduction d'un solide, une dépendance monotone de l'extinction en fonction de la longueur d'onde, de type $\epsilon \propto \lambda^n$, est attendue comme découlant d'une part de la forme parabolique de la relation $E = f(\kappa)$ donnant la configuration de la bande, et d'autre part, des processus de diffusion par les phonons et les impuretés ionisées du matériau [51]. Le fait que les spectres de nos électrons exhibent chaque fois un maximum plus ou moins net implique donc qu'une partie au moins de ceux-ci doivent être localisés dans des pièges.

A partir d'études de thermo-conductibilité et de thermo-luminescence, Gosh et al. [52] sont arrivés à la conclusion qu'au moins 8 types de pièges, dont les niveaux énergétiques s'étalent de 0.21 à 0.87 eV au-dessous du bord de la bande de conduction, sont actifs dans le rutile mono-cristallin. Ces pièges ont été attribués à des défauts ponctuels du réseau, tels que des ions de Ti^{4+} interstitiels ou des lacunes d'oxygène.

Hauffe et ses collaborateurs [53,54], à partir de résultats obtenus par les mêmes techniques, ont proposé un schéma simplifié comprenant trois niveaux-pièges différents, résultant de défauts de structure du solide :



Les symboles Ti_i^{4+} et $|O|^{++}$ représentent respectivement les cations de titane interstitiels et les lacunes d'oxygène. Les énergies des niveaux correspondant aux équilibres (5.36) à (5.38) ayant été déterminées comme étant respectivement de 0.2, 0.8 et 0.2 eV inférieures à la bande de conduction de TiO_2 , un diagramme des transitions électroniques extrinsèques qui leur sont associées peut être construit. La figure 5.17 montre de fait qu'un continuum d'absorption, causé par la population de ces pièges, est ainsi prédit dans le visible et l'infra-rouge pour des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 6 μm . Ces valeurs sont en parfait accord avec celles prédites par ailleurs par la théorie des polarons faibles [55].

Tout dernièrement, des études menées par application de la technique RPE aux électrons piégés dans le TiO_2 colloïdal [56] ont établi que la coloration bleue observée en milieu acide était due au moins en partie à des espèces Ti^{3+} proches de la surface.

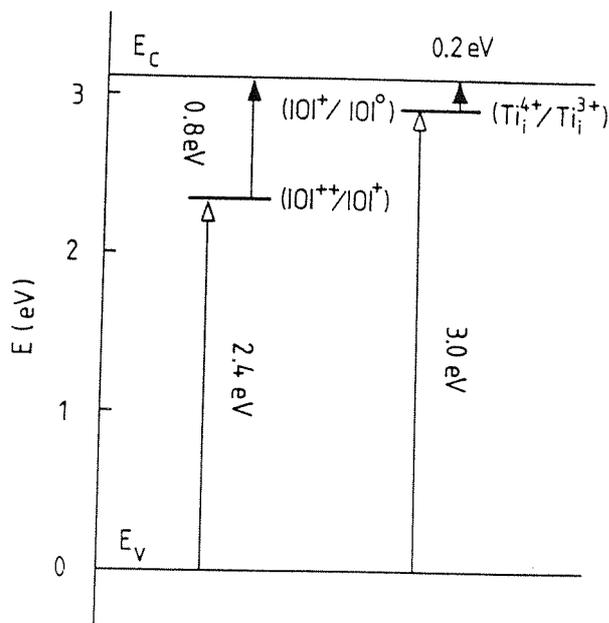


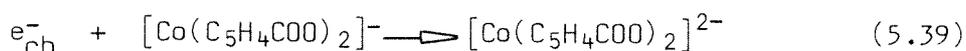
Figure 5.17 Diagramme énergétique des transitions électroniques extrinsèques associées aux niveaux-pièges d'électrons, constitués par différents défauts ponctuels. Les positions par rapport au bord de la bande de conduction proviennent de la référence [54].

Ce résultat concorde avec un point intéressant ressortant des figures 5.12 à 5.14, à savoir que le spectre de l'électron est sensible à un changement de pH de la solution. Le maximum de l'absorption à pH 3 est déplacé vers le bleu par près de 100 nm et son intensité dans la région s'étendant de 400 nm à 600 nm nettement augmentée par rapport à celle obtenue à pH 10. Cette influence du degré de protonation des particules sur la nature des pièges indique bien que ces derniers doivent se trouver non loin de l'interface. Ce qui, compte tenu des faibles dimensions de nos particules où près de 20 % des molécules de TiO_2 sont en contact avec l'électrolyte, semble tout-à-fait raisonnable.

On pourrait s'attendre à ce que l'accumulation de plus de 300 électrons dans une particule d'une dizaine de nanomètres de diamètre provoque un déplacement cathodique important de son potentiel par rapport à la solution l'entourant. L'interface TiO_2/H_2O est toutefois caractérisée par une capacité de la double couche très importante de

quelque $85 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ au point iso-électrique et atteignant même 200 à 300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ en milieu alcalin [58]. Le déplacement négatif du potentiel du solide durant l'accumulation d'autant d'électrons est par conséquent limité à 25-90 mV; ce qui explique que des sols aqueux pareillement chargés puissent être conservés à l'abri de l'air pendant plusieurs jours sans génération notable d'hydrogène.

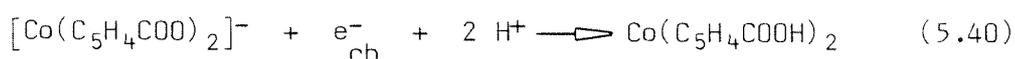
En présence du complexe de Co(III), la réaction :



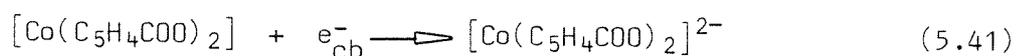
est observée. L'effet important du pH sur la vitesse de cette réduction, illustré par la figure 5.15, est une fois de plus analysé par le modèle développé précédemment pour le cas du méthyl-viologène. Les constantes de vitesse de deuxième ordre, tirées des données cinétiques rassemblées en photolyse par éclair, n'excèdent jamais une valeur de $2.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, largement inférieure à la limite de diffusion de $5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, fixée par l'équation de Smoluchowski pour des particules de 50 Å de rayon.

La réaction de transfert d'électron à l'interface déterminant la cinétique globale de réduction du dérivé de cobaltocène, la relation de Tafel (5.9) peut être appliquée. Une difficulté supplémentaire est toutefois introduite dans le cas présent par la dépendance du potentiel standard du couple (A/A⁻) vis-à-vis du pH.

Cette dépendance a été étudiée par polarographie à impulsions appliquée aux solutions du complexe de cobalt. Entre pH 0 et 2, où les deux formes oxydée et réduite du composé sont protonées, le potentiel de demi-vague mesuré est constant et égal à - 0.32 V/NHE. Dans le domaine de pH compris entre 2 et 5, le potentiel décroît linéairement avec une pente de - 0.10 V par unité de pH. Une valeur de - 0.12 V/pH est en fait attendue pour cette pente, comme découlant de la stoechiométrie de la réaction (5.40), où 2 protons sont consommés :



Dans la région de pH 5-8, la vague polarographique est dédoublée, indiquant la participation au processus de réduction de deux réactions différentes. Le mécanisme (5.40), se produisant aux potentiels les plus négatifs, disparaît graduellement en solution alcaline pour laisser place à un transfert d'électron conduisant à l'espèce déprotonée, responsable de la vague enregistrée aux potentiels plus élevés :



Au-dessus de pH 10, les groupes carboxyliques des formes oxydée et réduite sont entièrement déprotonés et le potentiel de demi-vague est à nouveau constant à une valeur de - 0.62 V/NHE.

Ces données montrent que le surpotentiel négatif η pour le transfert cathodique d'un électron de la bande de conduction du TiO_2 colloïdal au cobaltocène, défini par la différence (5.10), doit diminuer de 59 mV par unité de pH au-dessous de pH 3 et au-dessus de pH 7.

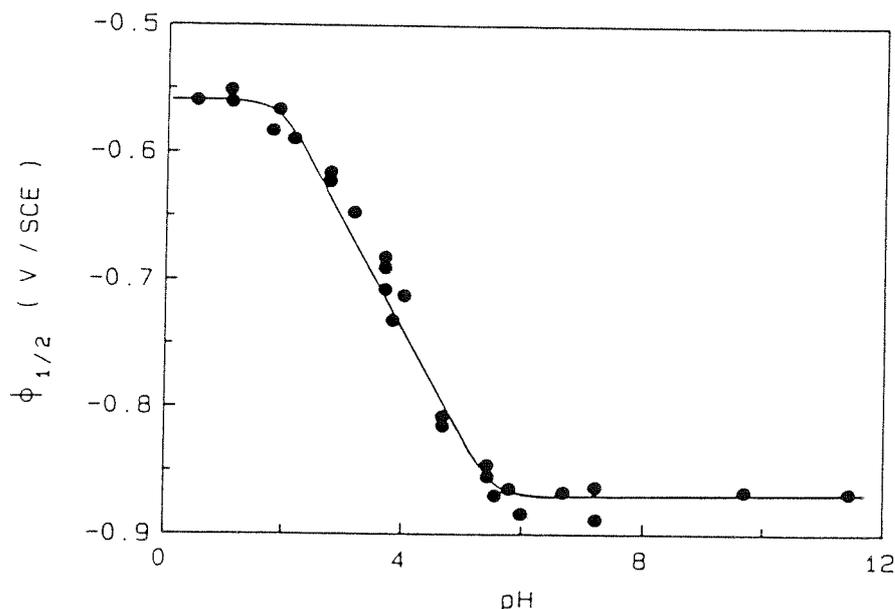


Figure 5.18 Potentiels polarographiques de demi-vague, mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé en KCl (SCE) en fonction du pH, pour la réduction du dérivé carboxylé du complexe de Co(III) sous ses formes 1 et 2.

Dans le domaine intermédiaire, le surpotentiel cathodique est sensé augmenter selon :

$$\eta = - 0.11 - \phi^{\circ}(A/A^-, \text{pH}0) + 0.059 \text{ pH} \quad (5.42)$$

où $\phi^{\circ}(A/A^-, \text{pH}0) = - 0.160 \text{ V/NHE}$ est le potentiel rédox standard associé à la réaction (5.40), extrapolé à pH 0. En combinant les équations (5.9) et (5.42), on obtient alors :

$$\log k_1 = B + \frac{\alpha}{0.059} [0.11 + \phi^{\circ}(A/A^-, \text{pH}0)] - \alpha \text{ pH} \quad (5.43)$$

où :

$$B = \log \left(\frac{4\pi r^2 N_A [A]}{1000} k_{\text{et}}^{\circ} \right) \quad (5.15)$$

Cette relation prédit une dépendance linéaire, de pente $-\alpha$, du logarithme de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre vis-à-vis du pH. Un tel comportement est effectivement observé pour les mesures de la figure 5.15 effectuées à $5 \leq \text{pH} \leq 10$, où la réaction (5.40) semble être le chemin de réduction préférentiel. Sur ce large domaine de pH, la concordance des résultats avec le modèle montre par conséquent que la réduction de 1 passe par le transfert simultané de deux protons à l'accepteur réduit, jusqu'à 4 unités de pH au-delà du pK_a de ce dernier.

Le coefficient de transfert $\alpha = 0.5$ obtenu indique un état de transition symétrique pour la réaction et une participation négligeable des états de surface des particules d'oxyde.

Dans ces conditions, la constante de vitesse électrochimique k_{et}° caractéristique du transfert d'électron, tel qu'il est formulé par l'équation (5.40), peut être extraite des données cinétiques sous la forme :

$$k_{\text{et}}^{\circ} = \frac{1000}{4\pi r^2 N_A [A]} k_1(\text{pH}) \cdot 10^C \quad (5.44)$$

où :

$$C = \frac{-\alpha}{0.059} [0.11 + \phi^0(A/A^-, \text{pH}0)] + \alpha \text{ pH} \quad (5.45)$$

par laquelle on calcule , pour $r = 55 \text{ \AA}$ et $[A] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$:

$$k_{\text{et}}^{\text{O}'} = 6 \pm 2 \text{ cm/s}$$

Cette valeur extrêmement élevée par rapport à celles enregistrées pour les systèmes étudiés précédemment, ajoutée à un coefficient de symétrie idéal de 1/2, sont le signe d'une très faible énergie de réorganisation nucléaire associée au transfert d'électron et, sans doute, d'un contact efficace entre la surface du semi-conducteur et l'accepteur organo-métallique. Les échecs sans appel enregistrés dans les tentatives de réduction des complexes bis(cyclopentadiényl) de Co(III) et Fe(III) non dérivés montrent à cet égard que les groupements carboxyliques doivent jouer un rôle privilégié dans le transfert de charge à la surface du dioxyde de titane en dispersion aqueuse.

Pour la première fois, l'observation directe des électrons de la bande de conduction impliqués dans les processus de transfert à l'interface solide-électrolyte, rendue possible par la bonne transparence de nos colloïdes de semi-conducteur et la faible absorption des espèces en solution, a permis d'écarter toute ambiguïté quant à la séquence de réactions menant à la réduction d'un accepteur. En particulier, le fait que les cinétiques de disparition des $e_{\text{cb}}^- (\text{TiO}_2)$ soient en toutes conditions identiques à celles de l'apparition du relais réduit, exclu définitivement toute participation de radicaux réducteurs, provenant de l'attaque du polymère de PVA par les trous de la bande de valence, telle qu'elle a été suggérée comme explication des cinétiques lentes de réduction des viologènes en solution par le dioxyde de titane sous irradiation [50].

A fin de comparaison, l'ordre de grandeur des constantes de vitesse hétérogènes et les coefficients de transfert obtenus dans ce chapitre, sont résumés dans le tableau 5.1, aux côtés des quelques valeurs rapportées dans la littérature pour des systèmes comparables TiO_2 colloïdal/ accepteur :

ACCEPTEUR	α	$k_{et}^{O'}$ (cm/s)	REFERENCES
MV^{2+}	0.85	$1.5 \cdot 10^{-2}$	ce travail
MV^{2+}	0.52	$5 \cdot 10^{-3}$	[11]
$C_{14}MV^{2+}$	0.78	$\leq 2.5 \cdot 10^{-3}$	ce travail
O_2	0.57	10^{-7}	[59]
méthyl-orange	0.62	-	[59]
$Rh(bpy)_3^{3+}$	0.64	0.6	ce travail
$Co(cpCOO)_2^-$	0.50	6	ce travail

Tableau 5.1 Constantes de vitesse électrochimiques et coefficients de symétrie pour le transfert d'électron de la bande de conduction du dioxyde de titane irradié à des solutés accepteurs, déterminés par application de la technique de photolyse par éclair à des dispersions colloïdales du semi-conducteur.

Références et notes du chapitre 5

- [¹] L. Michaelis, E.S. Hill, J. Gen. Physiol. 16, 859 (1933)
- [²] T. Watanabe, K. Honda, J. Phys. Chem. 86, 2617 (1982)
- [³] F. Steckhan, T. Kuwana, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 253 (1974)
- [⁴] a) H. Gerischer, in "Physical Chemistry: an Advanced Treatise", pp. 487-488, H. Eyring et al. eds., Academic Press, New York (1970)
- b) T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, Chem. Lett. 897 (1974)
- c) T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 8 (1976)
- d) E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 475 (1976); et références citées
- [⁵] La concentration des particules de TiO₂, calculée à partir de leur rayon (r = 50 Å) et d'une densité de 3.8, est dans nos conditions de $4.2 \cdot 10^{-7}$ M. La concentration en porteurs de charge, générés par une impulsion de 100 mJ du laser rubis, et déterminée grâce à la figure 4.3, étant de $4.2 \cdot 10^{-4}$ M, on évalue à environ 1000 le nombre moyen de paires électron-trou créés par particule, et donc à $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ leur concentration maximale dans le semi-conducteur.
- [⁶] a) J.M. Bolts, M.S. Wrighton, J. Phys. Chem. 80, 2641 (1976)
- b) L.J. Handley, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 127, 338 (1980)
- [⁷] L. Kuczinsky, H.D. Gesser, C.W. Turner, E.A. Speers, Nature (London) 291, 399 (1981)
- [⁸] a) G.T. Brown, J.R. Darwent, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 98 (1985)
- b) G.T. Brown, J.R. Darwent, P.D.I. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 107, 6446 (1985)
- [⁹] a) W.J. Albery, P.N. Bartlett, C.P. Wilde, J.R. Darwent, J. Am. Chem. Soc. 107, 1854 (1985)
- b) G.T. Brown, J.R. Darwent, P.D.I. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 107, 6446 (1985)

- [¹⁰] L'enthalpie libre de réorganisation du couple MV⁺⁺/MV⁺ est estimée à $\Delta = 0.3$ eV [¹¹]
- [¹¹] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2977 (1982)
- [¹²] a) D. Rehm, A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 834 (1969)
b) R.D. Levine, N. Agonon, Chem. Phys. Lett. 52, 197 (1977)
- [¹³] a) E.L. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 475 (1972)
b) R.N. Noufi, P.A. Kohl, S.N. Frank, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. 125, 246 (1978)
c) J. Vandermolen, W.P. Gomes, F. Cardon, J. Electrochem. Soc. 127, 324 (1980)
- [¹⁴] a) B. Parkinson, F. Decker, J.F. Juliao, M. Abramovich, H.C. Chagas, Electrochim. Acta 25, 521 (1980)
b) P. Salvador, L. Gutierrez, Chem. Phys. Lett. 86, 131 (1982)
- [¹⁵] P. Jones, J.A. Hockey, Trans. Faraday Soc. 67, 2669 (1971)
- [¹⁶] M. Grätzel, A.J. Frank, J. Phys. Chem. 86, 2964 (1982)
- [¹⁷] A.J. Bard, A. Ledwith, H.J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 155 (1977)
- [¹⁸] E. Weitz, R. Ludwig, Ber. 55, 395 (1922)
- [¹⁹] J.G. Carey, J.J. Cairns, J.E. Colchester, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1280 (1969)
- [²⁰] a) R.M. Eloffson, R.L. Edsberg, Can. J. Chem. 35, 646 (1957)
b) S. Hünig, J. Gross, W. Schenk, Liebigs. Ann. Chem. 20, 324 (1973)
- [²¹] I. Stemmler, Dissertation, Universität de Würzburg (R.F.A.), (1976)
- [²²] W. Schenk, Dissertation, Universität de Würzburg (R.F.A.), (1973)
- [²³] a) A pH élevé, les viologènes sous leur forme oxydée sont peu stables et subissent une dé-alkylation relativement lente, catalysée par la lumière. Le produit d'oxydation formé, également jaune, est identifié par sa forte luminescence comme

- étant constitué de 1 méthyl-2 bipyridone [^{23b}].
- b) I.V. Shelepin, V.A. Barachevskii, N.I. Kunavin, Russ. J. Phys. Chem. 49, 1019 (1975)
- [²⁴] S. Hünig, International Farben Symposium, Baden-Baden (1982)
- [²⁵] Les mesures ont été réalisées dans nos laboratoires par le Dr. T. Geiger sur des solutions de DV⁴⁺ contenant 0.2 M de KCl et un tampon phosphate à pH 7. Une électrode plane de graphite basal pyrolytique a été utilisée.
- [²⁶] a) G. Kew, K. DeArmond, K. Hanck, J. Phys. Chem. 79, 727 (1974)
b) G. Kew, K. Hanck, K. DeArmond, J. Phys. Chem. 79, 1829 (1975)
- [²⁷] J.-M. Lehn, J.P. Sauvage, Nouv. J. Chim. 1, 449 (1977)
- [²⁸] G.M. Brown, J.F. Chan, C. Creutz, H.A. Schwartz, N.J. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 101, 7639 (1979)
- [²⁹] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.P. Sauvage, Helv. Chim. Acta, 62, 1345 (1979)
- [³⁰] K. Kalyanasundaram, Nouv. J. Chim. 3, 511 (1979)
- [³¹] S.F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 103, 369 (1981)
- [³²] D.G. Mulazzani, S. Emmi, M.Z. Hoffman, M. Venturi, J. Am. Chem. Soc. 103, 3362 (1981)
- [³³] O. Enea, Nouv. J. Chim. 6, 423 (1982)
- [³⁴] Le filtrage à $\lambda > 335$ nm prévient toute photolyse directe du complexe de Rh(bpy)₃³⁺, qui absorbe dans l'UV [³⁴] et dont on sait qu'il peut être converti, sous irradiation en présence d'un donneur d'électron, en Rh(bpy)₂⁺ [²⁹].
- [³⁵] B. Martin, G.M. Waing, J. Chem. Soc. 4284 (1958)
- [³⁶] M. Chou, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, A.P. Zipp, Inorg. Chem. 21, 3989 (1982)
- [³⁷] R. Wienkamp, E. Steckan, Angew. Chem. 94, 786 (1982)
- [³⁸] R. Wienkamp, E. Steckan, Angew. Chem. 95, 508 (1983)
- [³⁹] J. Moser, U. Kölle, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 105, 6547 (1983)
- [⁴⁰] P. Cuendet, M. Grätzel, Photochem. Photobiol. 39, 609 (1984)

- [⁴¹] V. Houlding, T. Geiger, U. Kölle, M. Grätzel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 682 (1982)
- [⁴²] P. Cuendet, M. Grätzel, Photochem. Photobiol. 36, 203 (1982)
- [⁴³] T. Geiger, R. Nottenberg, M.-L. Pélaprat, Helv. Chim. Acta, 65, 2507 (1982)
- [⁴⁴] J.E. Sheats, J. Organomet. Chem. Libr. 7, 461 (1979)
- [⁴⁵] N. El Murr, Transition Mt. Chem. 6, 231 (1981)
- [⁴⁶] E.O. Fischer, G.E. Herberich, Chem. Ber. 94, 1517 (1961)
- [⁴⁷] U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, Inorg. Chem. 24, 2253 (1985)
- [⁴⁸] J. Weber, A. Goursot, E. Pénigault, J.H. Ammeter, J. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 104, 1491 (1982)
- [⁴⁹] La formation d'une telle coloration bleue a déjà été observée dans des études précédentes avec des sols de TiO₂ préparés à partir d'iso-propoxyde de titane [¹¹]. Le spectre obtenu était alors nettement différent et avait été attribué à une transition d-d sur le Ti³⁺ au sein de l'oxyde. Plus récemment, Bahnemann et al. ont rapporté des expériences de photolyse par éclair de mêmes colloïdes, où un spectre possédant un maximum à 650 nm approximativement, a été mesuré [⁵⁰].
- [⁵⁰] a) D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spahnel, J. Phys. Chem. 88, 709 (1984)
- b) D. Bahnemann, A. Henglein, L. Spahnel, Faraday Discuss. Chem. Soc. 78, 151 (1984)
- [⁵¹] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, New York (1975)
- [⁵²] A.K. Gosh, F.G. Wakim, R.B. Addis, Phys. Rev. 184, 979 (1969)
- [⁵³] K. Hauffe, J. Hupfeld, T. Wetterling, Z. Phys. Chem. (NF) 103, 115 (1976)
- [⁵⁴] J. Hupfeld, Dissertation, Universität de Göttingen (R.F.A.) (1975)
- [⁵⁵] E.K. Kudinov, D.N. Mirlin, Y.A. Firsov, Sov. Phys. Solid State 11, 2257 (1970)
- [⁵⁶] a) R.F. Howe, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 89, 4495 (1985)

- b) Dans l'anatase, des ions tels que V^{4+} , Fe^{3+} , et surtout Ti^{3+} occupant un site substitutionnel sont non-magnétiques. Seules les impuretés paramagnétiques interstitielles peuvent donc être détectées à température ambiante par la technique RPE à l'intérieur du solide [57]. Par contre, la possibilité d'une localisation de l'électron sur un ion de Ti^{3+} du réseau, directement exposé en surface, reste ouverte.

[57] R. Gallay, J.J. Van der Klink, J. Moser, J. Chem. Phys., soumis pour publication (1986)

[58] T.W. Healy, L.R. White, Adv. Colloid Interface Sci. 9, 303 (1978)

[59] G.T. Brown, J.R. Darwent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 80, 1631 (1984).

6. TRANSFERT DE CHARGE A LA BANDE DE VALENCE DE SEMI- CONDUCTEURS COLLOIDAUX.

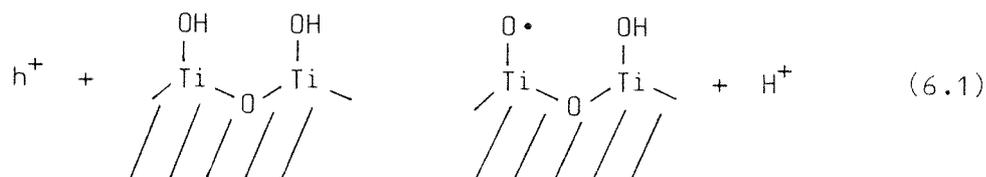
6.1. Capture des trous positifs à la surface des oxydes et recombinaison des porteurs de charge.

Au paragraphe 2.4, nous avons constaté dans le cas du dioxyde de titane que le temps de diffusion des porteurs de charge générés par l'absorption intrinsèque de la lumière au sein de particules colloïdales jusqu'à leur surface devait être extrêmement faible et nettement inférieur au temps de vie des paires électron-trou avant recombinaison. Il est donc en principe possible de mener, dans des dispersions suffisamment fines de semi-conducteur, des réactions photo-chimiques avec des rendements quantiques approchant l'unité.

Ces rendements et par conséquent l'efficacité de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique dépendent dès lors étroitement de l'enlèvement rapide de l'un des types de porteurs de charge de la surface du solide et de sa soustraction, au moins partielle, au processus de recombinaison. Dans le cas de la réduction d'accepteurs en solution, il a été entrevu au chapitre précédent que la possibilité d'un transfert relativement lent d'électrons à travers l'interface ou de leur accumulation à l'intérieur des particules devaient nécessairement avoir pour origine une capture efficace des trous de la bande de valence atteignant la surface du solide.

Dans des dispersions aqueuses d'oxydes semi-conducteurs, tels que le TiO_2 , les groupements hydroxyles présents en surface peuvent jouer le rôle de capteurs de trous. En particulier, du fait de la plus

haute densité électronique qui les caractérise, les groupes -OH terminaux doivent constituer des pièges privilégiés pour ces porteurs positifs :

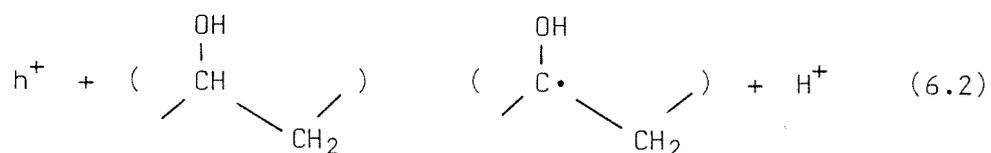


L'enthalpie libre standard associée à la réaction (6.1) a été déterminée à partir d'expériences d'électro-luminescence comme étant de l'ordre de - 1.4 eV [1], montrant que ces groupements hydroxyles basiques peuvent être considérés comme des pièges profonds. Une fois oxydés, ceux-ci sont assimilables à des radicaux oxygène $O^{\cdot-}$, liés en surface. Ces espèces possèdent étonnamment une très faible section efficace de réaction avec les électrons de la bande de conduction ($\sigma \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$) [2], permettant à une partie d'entre elles d'échapper à la recombinaison et de subir une dimérisation qui aboutit à la formation de complexes stables de μ -peroxy-titane en surface [3]. On peut s'attendre à ce qu'un tel processus, impliquant des fonctions dont les propriétés électroniques sont dépendantes d'équilibres acide-base, soit sensible au pH et voie son efficacité augmentée en milieu alcalin.

Alors que pour des dispersions de semi-conducteur pur, l'accumulation des électrons et leur transfert lent sont toujours limités par leur recombinaison, directe ou différée, avec les autres porteurs de charge, la présence d'un donneur sacrificiel extérieur peut notablement améliorer les rendements de stockage d'équivalents réducteurs. Dans tous les oxydes le potentiel de la bande de valence, déterminé par le niveau énergétique des électrons $2p^6$ des ions O^{2-} , est pratiquement le même et se situe approximativement à $\phi_v = + 3 \text{ V/NHE}$. Un potentiel aussi positif, même amoindri de 1.4 V par le piégeage des trous dans des états de surface, attribue à ces derniers un caractère extrêmement oxydant. La plupart des composés organiques agissent en conséquence comme des donneurs d'électrons à l'égard de la bande de valence du semi-conducteur

irradié. Ces propriétés ont déjà largement été utilisées dans nombre de réactions photo-synthétiques, d'oxydation et de décomposition impliquant des produits organiques [4,5]. L'acide formique, les alcools en général, et le polymère de poly(vinyl-alcool) en particulier, constituent des exemples de capteurs de trous.

Dans ce dernier cas, qui nous intéresse directement, puisque le PVA a été employé jusqu'ici comme agent stabilisant dans nos systèmes, les trous ou leurs équivalents oxydants sont vraisemblablement éliminés de la surface par la réaction [6] :



les radicaux ainsi formés par abstraction d'un proton aboutissent, après différentes réactions de terminaison, à la ramification du polymère, dont la précipitation est généralement le signe.

6.2. Oxydation des ions halogénures à la bande de valence du dioxyde de titane colloïdal.

Les réactions des trous de la bande de valence de TiO_2 colloïdal avec des donneurs d'électron tels que les anions halogénures ou thiocyanate peuvent être suivies quantitativement grâce à la technique de photolyse par éclair laser [7-9].

Les spectres transitoires obtenus immédiatement à la fin de l'impulsion excitatrice à 347 nm, appliquée à des sols colloïdaux non protégés de dioxyde de titane dans HCl 0.5 N, en présence de NaBr ou NaI (0.5 M, HNO_3 0.5 N), peuvent être identifiés respectivement comme ceux des anions-radicaux Cl_2^- ($\lambda_{max} = 340$ nm, $\epsilon = 8'800 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ [10]), Br_2^- ($\lambda_{max} = 360$ nm, $\epsilon = 9'600 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) et I_2^- ($\lambda_{max} = 385$ nm, $\epsilon = 14'000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) [11-14].

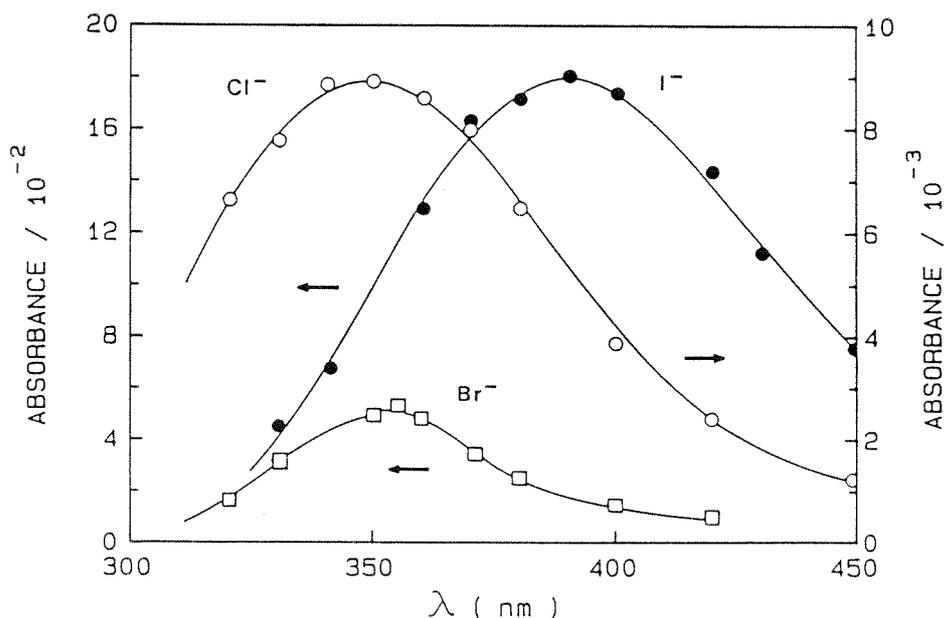
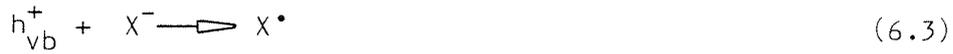


Figure 6.1 Spectres transitoires relevés à la fin de l'éclair laser ns à $\lambda = 347$ nm appliqué à des sols de TiO_2 (500 mg/l, non protégé) en présence de \circ : HCl 0.5 N, \square : Br^- 0.5 M, HNO_3 0.5 N et \bullet : I^- 0.5 M, HNO_3 0.5 N.

La formation des espèces X_2^- est expliquée par la séquence des réactions d'oxydation et de complexation des ions halogénures X^- :



L'apparition concomitante de l'absorption caractéristique des anions radicaux avec l'impulsion laser de 15 ns indique que le transfert de charge implique principalement des ions adsorbés à la surface des particules. La figure 6.2 montre que le rendement quantique de formation de X_2^- , calculé comme le rapport de la quantité de radicaux mesurée à la fin de l'impulsion excitatrice sur celle des photons absorbés donnée par la figure 4.3, augmente avec la concentration initiale en halogénure. Les courbes expérimentales obtenues révèlent un comportement caractéristique d'isothermes d'adsorption de type Langmuir, confirmant la forte association des anions donneurs à la surface chargée de l'oxyde en milieu acide.

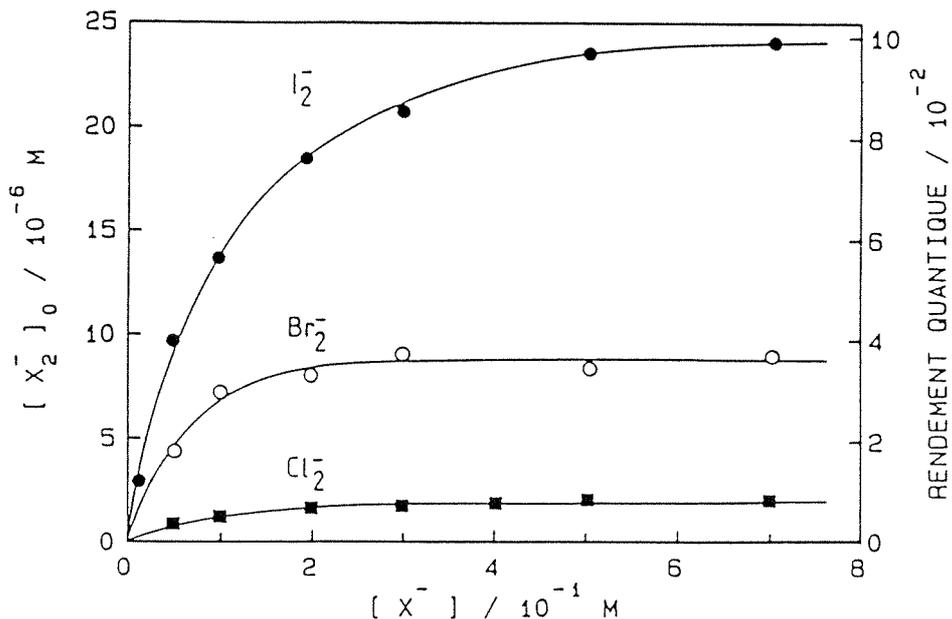


Figure 6.2 Effet de la concentration en halogénures sur les rendements de formation de X_2^- mesurés à la fin de l'impulsion laser appliquée à des sols aérés de TiO_2 (500 mg par litre) en présence de : ■ NaCl (pH1, 0.1 N HCl), ○ NaBr (pH 0.5 HNO₃, PVA 1g/l), ● NaI (pH 2 HClO₄, PVA 1 g/l).

Les résultats reportés indiquent que les rendements quantiques augmentent pour les diverses espèces dans l'ordre $\text{Cl}_2^- < \text{Br}_2^- < \text{I}_2^-$ [15], suivant en cela la séquence des potentiels rédox des couples X^-/X_2^- : $\phi^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^-) = 2.3 \text{ V/NHE} > \phi^\circ(\text{Br}^-/\text{Br}_2^-) = 1.7 \text{ V} > \phi^\circ(\text{I}^-/\text{I}_2^-) = 1.0 \text{ V}$ [17]. Selon toute apparence, l'efficacité de l'oxydation des ions halogénures dépend de la force motrice du transfert de charge. Ce qui tend à démontrer que cette réaction entre en compétition cinétique avec un autre processus de capture des trous de la bande de valence.

Nous avons vu au paragraphe précédent que la réaction (6.1), menant à un radical Ti-O^\bullet , requière un potentiel de l'ordre de 1.6 eV à pH 0, diminuant de 59 mV par unité de pH. Comme le potentiel de la bande de valence de notre TiO_2 colloïdal possède la même dépendance vis-à-vis de la concentration en protons :

$$\phi_{F,p}^* = \phi_V = \phi_C + F \cdot \Delta E = 3.09 - 0.059 \text{ pH} \quad (6.5)$$

le surpotentiel pour l'oxydation des groupes hydroxyles de surface n'est pas affecté, alors que celui pour la réaction avec les halogénures décroît lors de l'élévation du pH. Si bien que si une compétition existe effectivement entre les deux voies réactionelles des trous, un effet négatif du pH sur les rendements de formation des radicaux X_2^- doit pouvoir être mis en évidence.

La figure 6.3 illustre bien un tel effet, observé pour l'exemple de l'iodure, où le rendement quantique chute en présence du polymère protecteur de 13 % environ à pH 1 à moins de 2% à pH 5. Des dépendances de même type sont obtenues pour l'oxydation de Cl^- et Br^- . En dehors de la force motrice, un changement du pH affecte également la charge surfacique des particules et donc l'adsorption des anions, déterminée par les interactions coulombiennes malgré la force ionique élevée ($\mu = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) caractérisant les systèmes.

Cette figure montre de plus qu'à un pH donné, le rendement en anions radicaux I_2^- est diminué de près de la moitié en présence de l'agent stabilisant PVA. On pourrait en conclure que ce dernier entre

lui aussi en compétition pour la capture des porteurs de charge positive. Il est toutefois surprenant de constater que, malgré le pouvoir donneur important du poly-alcool, l'oxydation de Cl^- n'est pas entièrement supprimée en présence de celui-ci. De fait, seule la même diminution approximative de 50 %, également observée dans le cas de Br^- , est obtenue. Ce point démontre qu'en fait le polymère protecteur n'est pas un capteur de trous efficace et que l'effet négatif de son addition sur les rendements des processus d'oxydation des halogénures à la surface du semi-conducteur doit être attribué à un autre phénomène.

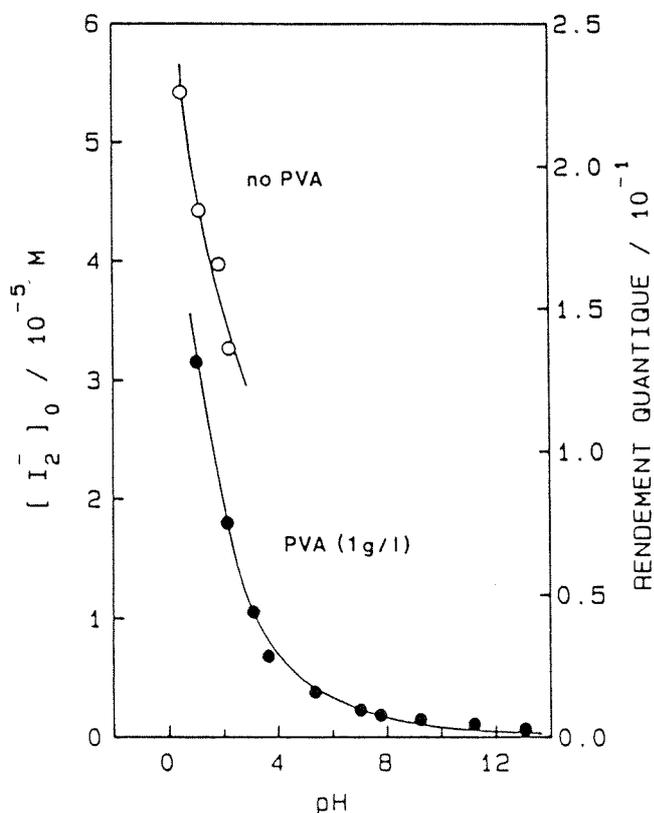


Figure 6.3 Effet du pH sur les rendements quantiques de formation de I_2^- lors de la photolyse par éclair laser à $\lambda = 347 \text{ nm}$ de sols de TiO_2 (0.5 g/l) en présence de I^- (0.2 M). Le pH est ajusté en solution aérée par addition de HNO_3/NaOH .
● : 1 g/l de PVA, ○ : sol non protégé.

Les mesures de rendement de formation de Br_2^- en fonction de la concentration de poly(vinyl-alcool), reportées à la figure 6.4

viennent étayer cette suspicion. On y voit effectivement apparaître un minimum de la concentration des radicaux produits par la photolyse à un très faible taux de PVA. Un tel comportement est caractéristique du déplacement des ions halogénures de la surface du TiO_2 par l'adsorption d'un polymère de haut poids moléculaire. Ce dernier, à des concentrations élevées, commence à former des boucles et des queues et, n'adhérant plus à plat, immobilise un nombre restreint de sites de surface et diminue ainsi l'effet de désorption des ions [18].

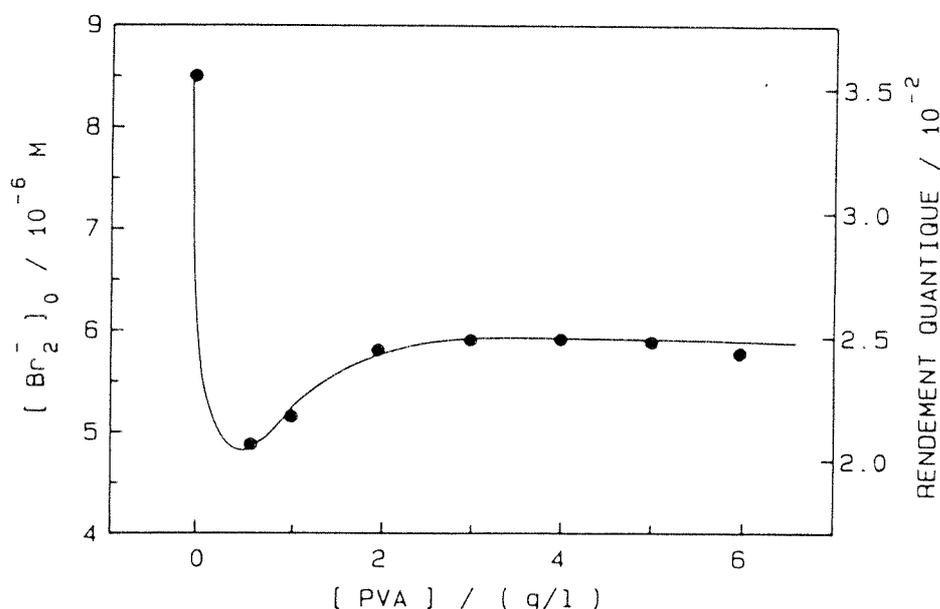


Figure 6.4 Effet de la concentration de l'agent protecteur PVA sur le rendement en Br_2^- produit par la photolyse par éclair laser de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l), en présence de Br^- (0.2 M, pH 0.5 HNO_3 , solution aérée).

Le dioxyde de ruthénium est connu comme étant un catalyseur électrochimique à la fois pour l'oxydation de l'eau et des halogénures [19]. Des anodes de RuO_2 sont communément utilisées dans des procédés industriels d'électrolyse du chlorure. Plusieurs études ont déjà montré que des dépôts de ce catalyseur sur des poudres de CdS [20], TiO_2 [21] ou WO_3 [22] accélèrent le transfert de charge à la bande de valence de ces semi-conducteurs et permet la génération d'oxygène gazeux.

Dans notre système, la déposition de RuO_2 sur les particules colloïdales de dioxyde de titane à raison d'un taux massique de 0.8 % provoque une augmentation importante des rendements quantiques de formation de Cl_2^- et Br_2^- par des facteurs supérieurs à 2. Dans le cas de I_2^- , dont le rendement en absence de PVA atteint déjà 23 %, la force motrice semble suffisante à assurer un transfert d'électron efficace à la bande de valence et seul un effet mineur du dépôt catalytique a pu être enregistré.

En conclusion, la capture des trous de la bande de valence par les ions halogénures adsorbés sur le semi-conducteur se révèle être un processus très rapide, entrant en compétition avec leur piégeage par les groupements hydroxyles de surface, et catalysé par des dépôts de RuO_2 . Par contre, la réaction d'oxydation du poly(vinyl-alcool) directement par les porteurs de charge positive libres atteignant l'interface semble être particulièrement inefficace. L'effet négatif apporté par le PVA aux rendements quantiques de production d'anions-radicaux X_2^- doit être attribué à un phénomène de déplacement des ions halogénures par l'adsorption du polymère. Une réaction de ce dernier avec les trous piégés dans les états de surface doit toutefois être prise en compte et devrait suffire à expliquer que les électrons de conduction ne puissent guère échapper à une recombinaison à longue échéance qu'en présence d'un tel donneur.

6.3. Oxydation induite par la lumière visible de l'iodure dans des dispersions colloïdales d'oxyde de fer.

Il serait dommage de clore ce chapitre sans faire état des quelques résultats obtenus dans des dispersions de particules semi-conductrices de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite). Ces sols [23] exhibent une absorption augmentant régulièrement de $\lambda = 600$ nm jusque dans l'ultra-violet et caractéristique d'une largeur de 2.2 eV, rapportée pour la bande interdite de cet oxyde.

La photolyse par éclair laser à $\lambda = 532$ nm de sols dilués à 20 mg/l de Fe_2O_3 , en présence de 0.2 M de I^- à pH 1 (HNO_3), provoque l'apparition instantanée de l'extinction propre aux radicaux I_2^- . Le rendement quantique, estimé à partir du spectre d'absorption du sol et de la relation (4.1), atteint près de 40%. Dans une réaction subséquente, l'espèce ainsi oxydée disparaît selon une cinétique de deuxième ordre dont la constante de vitesse est $k_2 = 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Une décroissance identique a été observée pour les anions-radicaux produits dans les dispersions de TiO_2 colloïdal et qui est attribuée à la dismutation contrôlée par la diffusion des espèces X_2^- :



Le fait que les trous générés par la lumière visible dans les particules de Fe_2O_3 puissent être captés si efficacement par des donneurs d'électron communs, tels que les halogénures, serait important en regard de l'utilisation de ce semi-conducteur dans des systèmes de conversion de l'énergie solaire [24], s'il n'avait toutefois été établi qu'une telle réaction s'accompagne inévitablement d'une photo-corrosion du matériau et de sa dissolution plus ou moins rapide, ainsi catalysée par la lumière visible en présence de chlorure, par exemple. [25].

Références et notes du chapitre 6.

- [¹] Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, J. Phys. Chem. 87, 2402 (1983)
- [²] R.H. Wilson, General Electric Technical Information Service, Report No. 79CRD090 (1979)
- [³] a) E. Yesodharan, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 66, 2145 (1983)
b) E. Yesodharan, S. Yesodharan, M. Grätzel, Sol. Energy Mater. 10, 287 (1984)
c) B.V. King, F. Freund, Phys. Rev. B 29, 5814 (1984)
d) D. Duonghong, M. Grätzel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1597 (1984)
- [⁴] a) T. Kawai, T. Sakata, Nature (London) 286, 474 (1980)
b) T. Sakata, T. Kawai, Nouv. J. Chim. 5, 279 (1981)
- [⁵] a) B.G. Oliver, E.G. Cosgove, J.H. Carey, Environ. Sci. Tech. 13, 1075 (1979)
b) A.L. Pruden, D.F. Ollis, Environ. Sci. Tech. 17, 628 (1983); J. Catal. 82, 418 (1983)
c) M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, M. Grätzel, N. Serpone, Nouv. J. Chim. 8, 547 (1984)
d) P. Pichat, NATO ASI Series C 146, 425, M. Schiavello ed., Reidel Publishing Co., Dordrecht (1985); et références citées
- [⁶] J. Moser, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 6547 (1983)
- [⁷] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2977 (1982)
- [⁸] J. Moser, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 6547 (1983)
- [⁹] A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 241 (1982)
- [¹⁰] Cette valeur du coefficient d'extinction, basée sur une récente publication du NBS [¹¹] est très différente de celle rapportée précédemment [¹²]. Pour le calcul des rendements quantiques, nous employerons $\epsilon = 7'000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- [¹¹] G.C. Hug, Optical Spectra of Nonmetallic Transient Species in Aqueous Solution", NSRDS-NBS 69, Washington (1981)

- [¹²] M. Anbar, J.K. Thomas, J. Phys. Chem. 68, 3829 (1964)
- [¹³] B. Cercek, M. Ebert, C.W. Gilbert, A.J. Swallow, in "Pulse Radiolysis", M. Ebert ed., Academic Press, New York (1965)
- [¹⁴] a) J.K. Thomas, Trans. Faraday Soc. 61, 702 (1965)
b) J.K. Thomas, J. Phys. Chem. 71, 1919 (1967)
- [¹⁵] Hermann et Pichat [¹⁶] ont étudié l'oxydation d'halogénures par l'oxygène dans des dispersions de dioxyde de titane irradiées. Aucune réaction de Cl⁻ n'a pu être observée, alors que le rendement pour I⁻ (2 %) était 80 fois supérieur à celui obtenu pour Br⁻. Dans notre cas, aucun effet de l'oxygène n'a été enregistré.
- [¹⁶] J.M. Herrmann, P. Pichat, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 76, 1138 (1980)
- [¹⁷] A. Henglein, Radiation Phys. Chem. 15, 151 (1981)
- [¹⁸] Dr. A. Foissy, Université de Franche-Comté, Besançon (France), communication personnelle
- [¹⁹] S. Trasatti, W.E.O. Grady, Adv. in Electrochem. and Electrochem. Eng. 12, 177 (1981)
- [²⁰] a) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 64, 362 (1981)
b) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Grätzel, Angew. Chem. Int. Ed. 20, 987 (1981)
- [²¹] M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 14, 376 (1981)
- [²²] a) J.R. Darwent, A. Mills, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 7, 359 (1982)
b) W. Erbs, Thèse no. 574, EPF Lausanne (1985)
- [²³] Ces sols, gracieusement offerts par le Dr. Eisenlauer, BASF Ludwigshafen (R.F.A.), sont constitués de particules cristallines d'hématite de 600 Å de rayon.
- [²⁴] a) V. Guruswamy, G. Hildreth, O.J. Murphy, J.O'M. Bockris, Sol. Energy Mater. 6, 43 (1981)
b) S.U.M. Khan, J.O'M. Bockris, J. Phys. Chem. 88, 2504 (1984)
- [²⁵] M. Grätzel, J. Kiwi, C.L. Morrison, R.S. Davidson, A.C.C. Tseung, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 81, 1883 (1985) .

7. CINETIQUE DE RECOMBINAISON
ET DE PIEGEAGE DES PORTEURS
DE CHARGE HORS EQUILIBRE.

Jusqu'ici, notre étude s'est concentrée sur les réactions photo-induites de transfert de charge à l'interface semi-conducteur/ électrolyte. Il est devenu évident au fil des résultats accumulés que l'efficacité quantique de ce transfert d'électron est contrôlée par les processus compétitifs de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge, se déroulant à l'intérieur du solide. La dégradation de l'énergie lumineuse en chaleur revêt ainsi une importance capitale, non seulement pour la conversion photo-chimique, mais aussi pour les réactions photocatalytiques [1], la photographie [2], ou même la stabilité des peintures utilisant des pigments semi-conducteurs [3]. Or, si la recombinaison électron-trou a fait l'objet de recherches étendues dans le cas de matériaux tels que le silicium ou le germanium depuis près de quarante ans, trop peu de données existent actuellement sur des semi-conducteurs à large bande interdite.

Dans le cas du dioxyde de titane pur, le processus de recombinaison ne provoquant aucune luminescence, son observation directe est particulièrement malaisée. Quelques travaux ont été rapportés pour des électrodes de rutile, qui ont démontré un effet négatif important de l'intensité de l'irradiation sur les rendements mesurés en photo-courant [4,5]. Dernièrement, des expériences de compétition entre différents accepteurs à la surface du TiO_2 en photolyse continue ont apporté indirectement les premiers résultats quantitatifs concernant les cinétiques de piégeage et de recombinaison des porteurs de charge pour ce matériau [6]. Enfin, une technique de détection par transmission de micro-ondes a

été appliquée, en conjonction avec la photolyse par éclair, à l'analyse des processus électroniques dans des dispersions de particules semi-conductrices [7]. Nous utiliserons ici pour la première fois les méthodes de spectroscopie ultra-rapide pour l'observation directe des cinétiques de recombinaison et de piégeage des électrons de la bande de conduction dans nos sols transparents de dioxyde de titane colloïdal.

7.1. Observation cinétique directe de l'annihilation des électrons de conduction du dioxyde de titane colloïdal.

7.1.1. Résultats expérimentaux

La figure 7.1 montre les résultats obtenus lors de la photolyse par un éclair laser de 35 ps à $\lambda = 355$ nm d'un sol aqueux de TiO_2 , constitué de particules de 120 Å de diamètre en moyenne, sans aucun autre additif que HCl. Elle illustre l'évolution temporelle du spectre transitoire mesuré entre la fin de l'impulsion excitatrice et un délai de 5 ns après celle-ci.

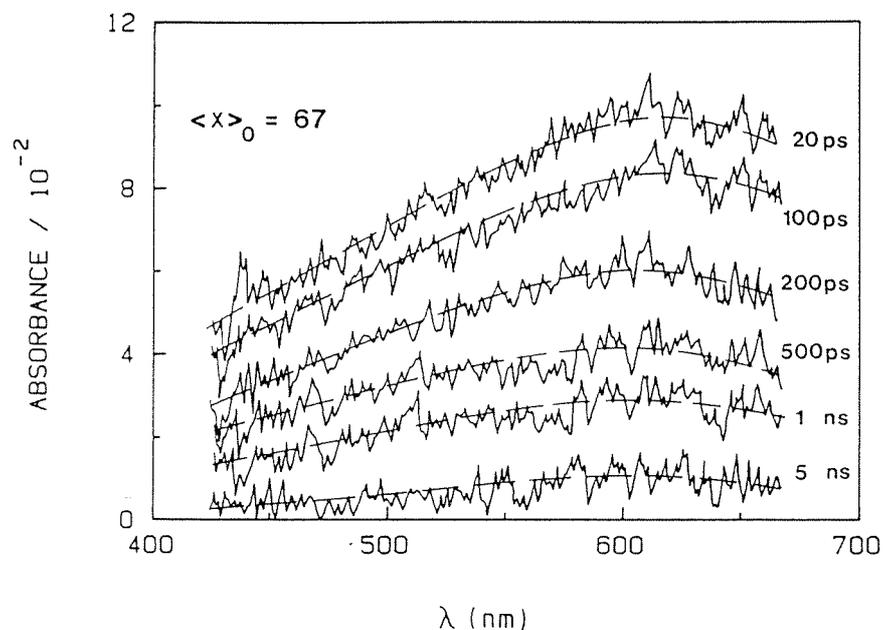


Figure 7.1 Spectres transitoires observés à différents intervalles de temps après l'excitation picoseconde de TiO_2 colloïdal (17 g/l, pH = 2.7). Le nombre moyen de paires électron-trou créés initialement par particule, $\langle x \rangle_0$, est de 67. Longueur de la voie optique $l = 0.2$ cm.

L'absorption observée après 20 picosecondes [⁸], exhibant un maximum très large centré autour de 620 nm, est pratiquement identique au

spectre des électrons produits par photolyse continue du semi-conducteur en présence d'un capteur de trous, tel que représenté par la figure 5.13.

Nous avons vu précédemment que ce maximum d'absorption signifie le piégeage des électrons par des défauts ponctuels de l'oxyde. Leur spectre caractéristique étant entièrement développé à la fin de l'éclair d'excitation, on peut conclure que les électrons de conduction du dioxyde de titane sont capturés par ces sites en moins de 20 ps.

Dans les conditions qui sont celles de la figure 7.1, l'absorption mesurée sur tout le domaine visible disparaît presque entièrement sur l'échelle picoseconde, seule une très faible extinction résiduelle semble persister après 5 ns, mais qui ne peut être évaluée avec certitude. Les spectres relevés à différents intervalles suivant l'impulsion laser conservent la même forme et un maximum proche de 620 nm. La décroissance de l'absorbance à cette longueur d'onde se trouve obéir à une cinétique de deuxième ordre et sera analysée en détail plus loin.

Comme on peut dès lors s'y attendre pour un processus de second ordre, la vitesse de relaxation du spectre transitoire dépend du nombre de paires de porteurs de charge générés initialement par particule, lui-même fixé par la fluence de l'impulsion excitatrice et la concentration de semi-conducteur. Plus ce nombre est élevé, et plus la relaxation paraît rapide. Pour le cas présenté par la figure 7.1, le nombre moyen de paires électron-trou présentes par particule, 20 ps après la crête de l'impulsion, calculé à partir d'un coefficient d'extinction $\epsilon_{600} = 1'200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tiré de la figure 5.16, est estimé à 67.

Des expériences semblables ont été menées à des fluences plus élevées et pour des concentrations inférieures de TiO_2 , où une quantité maximum de 300 paires par particule a été atteinte. Aucun changement spectral n'a pu être noté; seule la vitesse de décroissance de l'absorption étant affectée. Le temps de demi-vie, $\tau_{1/2}$, ainsi mesuré pour la disparition des électrons est trouvé être inversement proportionnel au nombre moyen, $\langle x \rangle_0$, de paires (e^-, h^+) initial par particule de dioxyde de titane.

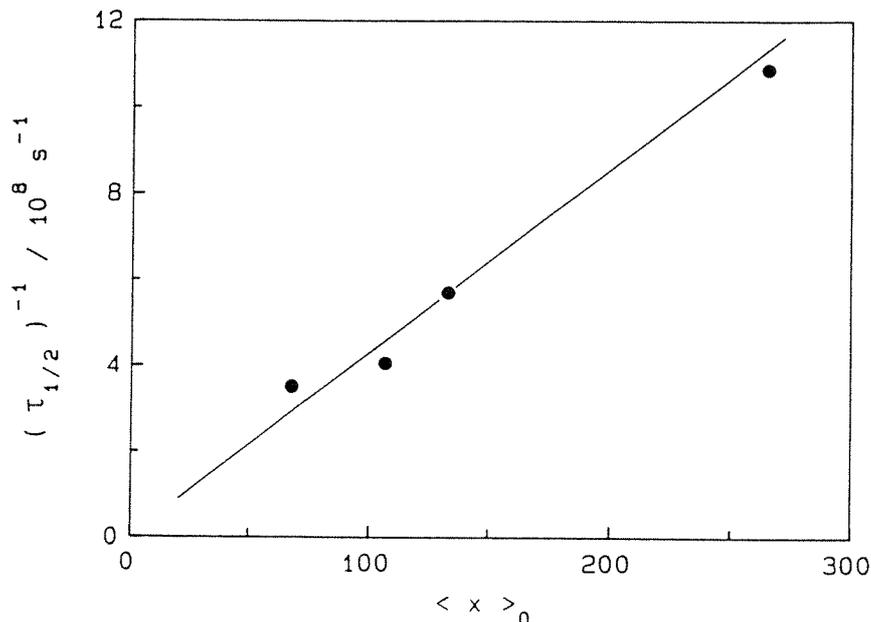


Figure 7.2 Temps de demi-vie de la décroissance de l'absorbance à $\lambda = 600 \text{ nm}$, observée par photolyse par éclair ps de dioxyde de titane colloïdal en fonction du nombre initial moyen de paires électron-trou par particule de TiO_2 .

Une série d'expériences a également été menée à basse fluence, où la concentration $\langle x \rangle_0$ a été maintenue inférieure à 10. Dans ces conditions, la recombinaison électron-trou est suffisamment lente pour pouvoir être suivie sur une échelle nanoseconde. Les signaux transitoires devenant très faibles, un système de détection plus sensible associé à l'installation de photolyse par éclair laser ns a été utilisé.

La figure 7.3 montre les résultats obtenus par photolyse d'une solution colloïdale de TiO_2 où le nombre initial de paires par particule est estimé à $\langle x \rangle_0 = 6$. Les spectres transitoires relevés sont très similaires à ceux représentés par la figure 7.1. Cette fois pourtant la décroissance du signal est nettement plus lente. Même après 100 ns, une fraction significative de l'absorption initiale est toujours observée, qui diminue lors de l'augmentation de l'énergie déposée dans le sol. Le spectre enregistré 100 ns après l'impulsion excitatrice apparaît déplacé vers le bleu par rapport à celui des espèces présentes à la fin de

de l'éclair. Alors que le rapport des absorbances mesurées à ces deux temps est approximativement de 2 à $\lambda = 400$ nm, il dépasse une valeur de 5 à des longueurs d'onde plus élevées. Ce point sera discuté plus loin.

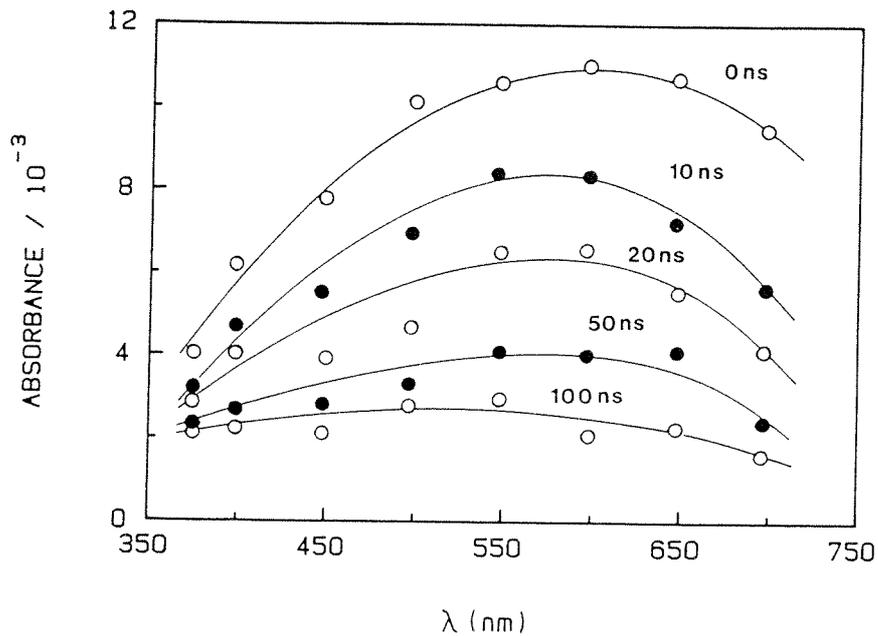


Figure 7.3 Spectres transitoires observés à plusieurs intervalles de temps après excitation de colloïdes dégazés de TiO_2 (5 g/l, pH 2.7) par une impulsion de 15 ns à $\lambda = 355$ nm. Le nombre initial moyen de paires électron-trou par particule est de 6. Longueur de la voie optique $l = 0.5$ cm.

L'excitation intrinsèque du TiO_2 colloïdal à l'intensité laser minimale encore compatible avec un niveau de bruit acceptable a été tentée. La figure 7.4 montre l'évolution temporelle de l'absorbance à 800 nm dans des conditions telles que seul 0.85 paire électron-trou en moyenne soit créé par particule. La courbe expérimentale est une moyenne des résultats produits par 30 impulsions consécutives et enregistrés simultanément sur deux échelles de temps différentes. La ligne continue superposée à cette courbe est un ajustement numérique par ordinateur d'un modèle cinétique stochastique qui sera discuté dans la section suivante.

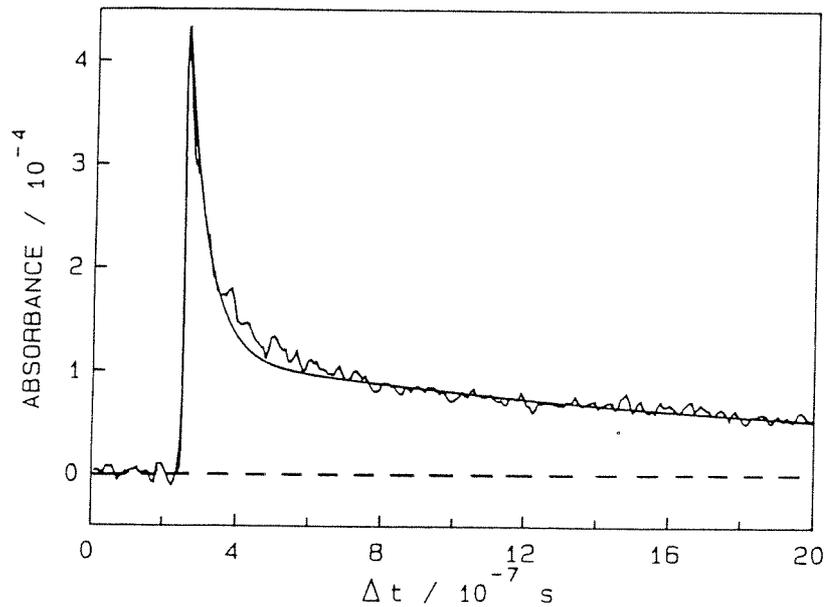


Figure 7.4 Signal d'absorption transitoire observé à $\lambda = 800$ nm en photolyse par éclair laser ns d'un sol de TiO_2 (5.0 g/l, pH 3.0). La courbe bruyante est une moyenne de 30 coups. La ligne continue est calculée par intégration numérique du système d'équations différentielles (7.11). Les paramètres utilisés sont $\langle x \rangle_0 = 0.85$, $k = 1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Le nombre moyen de paires obtenu par la déflexion maximale du signal est de 0.65. La valeur de 0.85 correspond au nombre de paires électron-trou qui aurait été obtenu si la réaction causant la disparition des porteurs de charge était infiniment lente, et tient ainsi compte de la convolution de l'impulsion laser de largeur non négligeable.

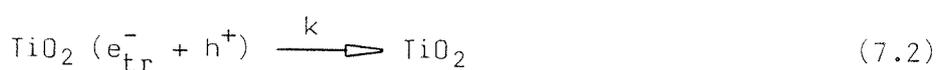
7.1.2. Modèle cinétique et discussion

Dans la présente étude, une brève impulsion laser à $\lambda = 355$ nm a été utilisée pour produire des paires de porteurs de charge dans des particules colloïdales de TiO_2 . L'absorption caractéristique des électrons piégés dans le semi-conducteur permet d'analyser directement leur cinétique de formation et de disparition. Il a été observé que le spectre propre à ces charges localisées se développe pendant l'éclair d'excitation, fixant ainsi à 20 ps la limite supérieure du temps moyen nécessaire au piégeage.



Les électrons capturés dans des sols acides de dioxyde de titane étant vraisemblablement localisés sur des sites Ti^{4+} interstitiels proches de l'interface [9], leur relaxation dans ces pièges doit être précédée par la diffusion des porteurs de charge libres jusqu'à la surface. Pour des électrons générés aléatoirement dans le solide, l'équation (2.53) prédit un temps de transit moyen de 1.8 ps pour des particules de TiO_2 de 120 Å de diamètre. Nos observations expérimentales confirment donc que les deux processus de diffusion des électrons de conduction de l'intérieur du semi-conducteur et leur relaxation dans des pièges de surface sont extrêmement rapides.

Par contre, aucune évidence d'un quelconque piégeage des trous de la bande de valence n'a pu être dégagée dans le domaine picoseconde. Les spectres transitoires de la figure 7.1 sont identiques à celui des électrons produits par irradiation stationnaire du colloïde en présence de donneurs sacrificiels. Bahnemann et al. [10] ont rapporté un spectre possédant un maximum aux alentours de 450 nm, qu'ils ont attribué aux trous positifs piégés par les groupes hydroxyles de surface de l'oxyde. A la figure 7.1 nous sommes dans l'incapacité de mettre en évidence une telle absorption. Si l'on en croit ces résultats, il faut donc en conclure soit que le piégeage des porteurs de charge positive se produit sur une échelle de temps plus longue, soit que le coefficient d'extinction des états de surface oxydés est beaucoup plus faible que celui des électrons. La première proposition semble être la plus réaliste au vu des résultats obtenus dans les expériences nanoseconde. Dans ce qui suit, nous admettrons que les processus de recombinaison observés à haute fluence sur le domaine de temps le plus bref impliquent uniquement des électrons de conduction piégés et des trous de la bande de valence libres :



Un aspect particulièrement important de la réaction (7.2) est qu'elle n'engage qu'un nombre très limité de paires électron-trou dans un volume confiné à une particule de TiO_2 de 120 Å de diamètre. Ce point rend nécessaire une approche stochastique de l'interprétation de nos résultats. En outre, la génération des porteurs de charge durant l'absorption de la lumière étant un processus aléatoire, le nombre de paires produites par l'excitation laser n'est pas le même pour chaque particule, mais suit une distribution statistique. Un modèle cinétique a été développé, dans lequel ces points cruciaux ont été pris en compte [11], et dont seuls les résultats principaux seront esquissés ici.

Les traits cinétiques généraux de réactions impliquant un nombre restreint d'espèces réactantes dans un espace confiné a été exploré par McQuarrie [12]. Dans notre cas, on peut admettre que les deux types de porteurs de charge diffusent aléatoirement et indépendamment l'un de l'autre au sein du solide. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où dans le TiO_2 la masse efficace des électrons est telle que le premier rayon de Bohr de ces derniers ne dépasse guère 2 Å. A l'état piégés, ceux-ci sont donc confinés sur les sites de ions de titane. De plus, les interactions coulombiennes entre porteurs de charge sont considérablement amoindries par la constante diélectrique importante ($\epsilon = 130$) du matériau. Dans ces conditions, la cinétique de recombinaison peut être modélisée par un processus quadratique de désintégration, qui implique que la probabilité de survie d'une paire électron-trou dans une particule semi-conductrice décroisse exponentiellement avec le temps, sa durée de vie moyenne étant : $\tau = k^{-1}$. Si x paires sont présentes dans une particule, le premier événement aboutissant à une population de $(x-1)$ paires aura lieu après un temps moyen de $\Delta t = (x^2 k)^{-1}$. La dérivée par rapport au temps de la probabilité P pour qu'une particule contienne x paires électron-trou à un temps t est alors donnée par :

$$dP_x(t)/dt = k(x+1)^2 \cdot P_{x+1}(t) - kx^2 \cdot P_x(t) \quad (7.3)$$

où : $x = 0, 1, 2, 3, \dots$

En admettant pour condition aux limites une distribution de Poisson du nombre de paires initial par particule, il est possible de résoudre ce système d'équations différentielles. Le nombre moyen de paires par particule, présentes au temps t , peut alors être écrit sous la forme :

$$\langle x \rangle (t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \exp (- n^2 \cdot k \cdot \Delta t) \quad (7.4)$$

où c_n est une fonction du nombre moyen de paires $\langle x \rangle_0$ par particule au temps $t = 0$.

Deux cas limites de l'équation (7.4) sont particulièrement intéressants : Lorsque $\langle x \rangle_0$ est très petit, la relation tend alors vers une simple exponentielle et la recombinaison électron-trou doit suivre une loi de premier ordre. A l'inverse, pour une population importante de paires de porteurs de charge, la même égalité peut être approximée par une équation de vitesse de deuxième ordre :

$$\langle x \rangle (t) = \frac{\langle x \rangle_0}{1 + \langle x \rangle_0 \cdot k \cdot \Delta t} \quad (7.5)$$

Le domaine de validité de ces approximations est évalué quantitativement à la figure 7.5, où le produit $\langle x \rangle_0 \cdot k \cdot \tau_i$, calculé à partir de la relation (7.4) pour ($i = 1/2, 1/4, 1/8$), est reporté en fonction de $\langle x \rangle_0$. Les paramètres $\tau_{1/2}$, $\tau_{1/4}$ et $\tau_{1/8}$ correspondent respectivement aux intervalles de temps après lesquels 1/2, 1/4 et 1/8 des paires formées initialement survivent toujours. Pour un processus de premier ordre :

$$\langle x \rangle_0 \cdot k \cdot \tau_i = - \ln(i) \cdot \langle x \rangle_0 \quad (7.6)$$

cette limite est représentée par les droites obliques passant par l'origine. D'autre part, pour le cas de deuxième ordre, la relation (7.5)

donne les fonctions :

$$\langle x \rangle_0 \cdot k \cdot \tau_i = (1/i) - 1 \quad (7.7)$$

dont les graphes se présentent sur la figure 7.5 sous la forme de trois lignes horizontales d'ordonnées 1, 3 et 7 .

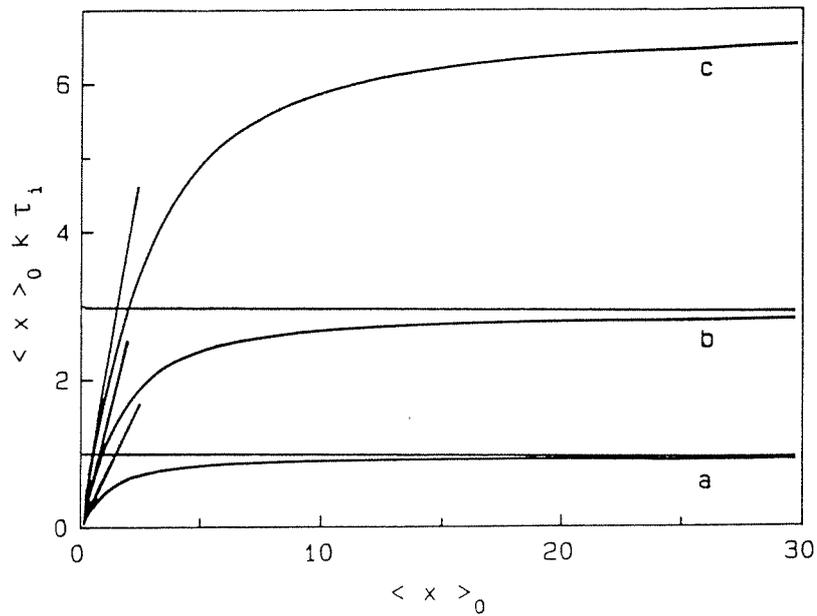


Figure 7.5 Graphes des fonctions $\langle x \rangle_0 k \tau_i = f(\langle x \rangle_0)$ pour: (a) $i = 1/2$, (b) $i = 1/4$ et (c) $i = 1/8$. Les droites passant par l'origine et les lignes horizontales, d'ordonnées 1, 3 et 7, correspondent aux approximations de premier et de deuxième ordre, respectivement.

En considérant cette représentation, on peut conclure qu'une approximation de premier ordre est déjà peu satisfaisante pour $\langle x \rangle_0 \geq 0.5$, alors qu'une loi de deuxième ordre pourrait s'appliquer au-delà d'une valeur de $\langle x \rangle_0 = 30$.

Dans nos expériences à haute fluence, où les cinétiques de recombinaison ont été suivies à l'échelle de la picoseconde, la concentration moyenne par particule de paires électron-trou, présentes à la fin de l'impulsion excitatrice, a été variée de 60 à 300. En accord avec les

prédictions de l'équation (7.4) et de la figure 7.5, l'évaluation cinétique des mesures montre que l'équation de vitesse de second ordre (7.5) décrit de façon convenable la décroissance de l'absorption des électrons jusqu'à un temps au moins équivalent à $\tau_1/8$. La figure 7.6 illustre par exemple le graphe de la fonction $\langle x \rangle^{-1} = f(t)$, calculée pour les données expérimentales de la figure 7.1. Une relation linéaire est obtenue pour laquelle on dérive une constante de vitesse : $k = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. La constante de vitesse moyenne, déterminée pour quatre valeurs de $\langle x \rangle_0$ comprises entre 67 et 300, est de $k = (3.5 \pm 1.5) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$; ce qui correspond à un temps de vie moyen pour une paire électron-trou isolée, dans une particule de dioxyde de titane, de l'ordre de $30 \pm 15 \text{ ns}$.

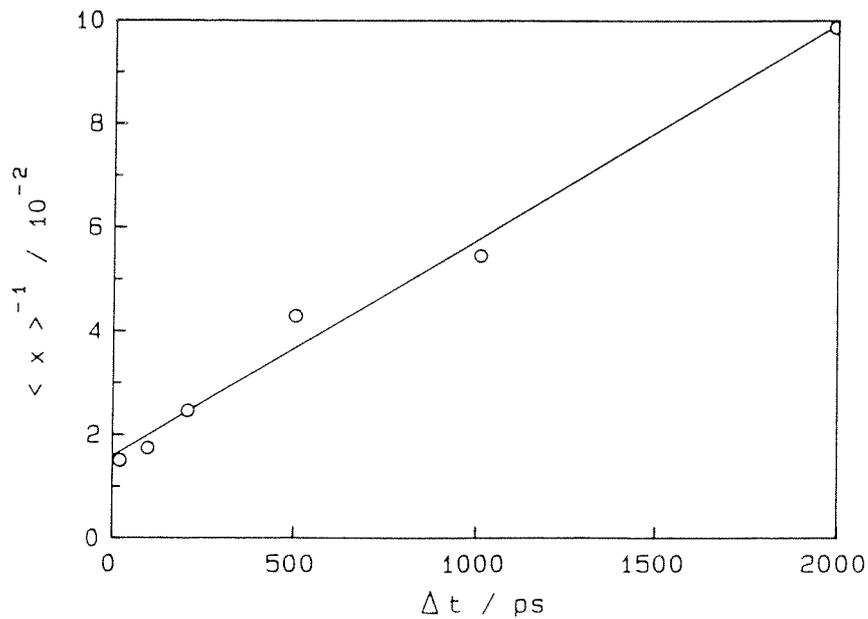


Figure 7.6 Report des valeurs de $\langle x \rangle^{-1}$, calculées à partir des absorbances à $\lambda = 600 \text{ nm}$ de la figure 7.1, en fonction du temps. La ligne droite correspond à la cinétique de deuxième ordre de l'équation (7.5).

Le modèle simplifié, utilisé pour le traitement de ces derniers résultats, ne peut être appliqué aux données des figures 7.3 et 7.4 pour plusieurs raisons. Premièrement, $\langle x \rangle_0$ étant cette fois petit, l'approximation

mation de deuxième ordre ne tient plus et l'équation (7.4) complète devrait être employée. Deuxièmement, même dans ce cas, les mesures expérimentales ne pourraient pas être ajustées. Il apparaît en effet sur les figures 7.3 et 7.4 que l'absorption de l'électron disparaît en deux étapes distinctes. Une première décroissance rapide mène à un plateau, qui décline à son tour sur une échelle de temps plus longue. Ce trait particulier distingue les résultats obtenus à basse concentration de paires électron-trou de ceux résultant des mesures effectuées pour des valeurs élevées de $\langle x \rangle_0$, où l'absorbance résiduelle après achèvement du processus de recombinaison est très faible. Enfin troisièmement, dans les expériences à basse fluence, des impulsions laser de quelque 15 ns de largeur à mi-hauteur ont été appliquées à l'irradiation des particules. Cette durée des éclairs est comparable à la période pendant laquelle la recombinaison rapide prend place et rend donc caduque l'hypothèse de départ d'une fonction Dirac de l'excitation.

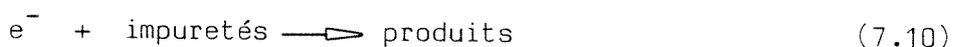
L'apparition d'un plateau dans la courbe de décroissance de l'absorption de l'électron est l'indication d'un processus entrant en compétition avec la réaction (7.2), lors duquel les trous de la bande de valence sont piégés :



Apparemment, le trou à l'état piégé est moins réactif à l'égard des électrons que lorsqu'il se déplace librement dans la bande de valence. La nature de ces espèces ne peut malheureusement pas être établie avec certitude à partir de nos expériences. Les dernières investigations par RPE de sols colloïdaux de TiO_2 [9] n'ont pas permis de détecter la formation de centres paramagnétiques sous illumination qui aurait pu être assignés aux radicaux produits par le piégeage des porteurs de charge positive. Il semble toutefois que, la formation de μ -peroxydes de surface ne faisant pas de doute, ces espèces constituent bien le produit de la réaction (7.8). Le spectre de la figure 7.3 paraît se déplacer à des

plus courtes longueurs d'onde, au cours de l'avancement du processus de recombinaison et pourrait ainsi indiquer la formation de l'absorbance caractéristique rapportée par Bahnmann et al.. Malheureusement, cette extinction superposée à celle de l'électron est trop faible pour nous permettre d'en dire plus.

L'étape de décroissance lente de l'absorption de la figure 7.4 est attribuée à la réaction des électrons avec les états de surface oxydés et éventuellement avec des traces d'impuretés réductibles telles que l'oxygène :



Il est à noter que bien que la réaction (7.9) soit bi-moléculaire, on attend, d'après l'équation (7.4), qu'elle suive une cinétique de premier ordre lorsque, en moyenne, beaucoup moins d'une paire électron-trou subsiste par particule après la recombinaison rapide. Cette condition est remplie dans le cas de la figure 7.4 où le plateau correspond à une concentration de $\langle x \rangle = 0.17$. Dans l'analyse des résultats de ce type de mesures nous supposerons par conséquent que la disparition lente de l'électron suit une loi de vitesse exponentielle. Le paramètre k_b représentant la somme des constantes de vitesse des réactions (7.9) et (7.10), l'équation maîtresse décrivant l'évolution temporelle du système devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{dP_{x,y}(t)}{dt} = & G_{x,y}(t) + k(x+1)(y+1) \cdot P_{x+1,y+1} \\ & + k_a(x+1) \cdot P_{x+1,y}(t) + k_b(y+1) \cdot P_{x,y+1}(t) \\ & - (k \cdot xy + k_a x + k_b y) \cdot P_{x,y}(t) \end{aligned} \quad (7.11)$$

où : $x = 0, 1, 2, 3, \dots$ et $y = 0, 1, 2, 3, \dots$

$P_{x,y}(t)$ est la probabilité qu'une particule contienne x trous et y électrons au temps t . La fonction $G_{x,y}(t)$ décrit la vitesse de génération

des paires de porteurs de charge durant l'impulsion excitatrice. Un tel système, limité en pratique à 50 équations différentielles, est intégré numériquement par une méthode de Runge-Kutta modifiée.

L'équation 7.11 contient quatre paramètres ajustables indépendants : $\langle x \rangle_0$ et les constantes de vitesse k , k_a et k_b . La variable $\langle x \rangle_0$, contenue dans la fonction $G_{x,y}(t)$, représente ici le nombre moyen total de paires produites par l'impulsion laser qui aurait pu être mesuré à la fin de l'excitation si ces trois constantes de vitesse étaient nulles. Ces paramètres ont été modifiés jusqu'à ce qu'une bonne corrélation du modèle avec les résultats de la figure 7.4 soit obtenue. $\langle x \rangle_0$ détermine principalement l'amplitude du signal, k la décroissance rapide, k_a la hauteur du plateau et k_b la pente de ce dernier. La ligne continue tracée sur la figure 7.4 illustre l'ajustement optimal réalisé avec $\langle x \rangle_0 = 0.85$, $k = 1.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_a = 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_b = 5.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Celui-ci est sensible à un changement de l'ordre de 10 % de ces valeurs.

La constante de vitesse de recombinaison électron-trou ainsi dérivée est quelque peu inférieure à celle de $(3.5 \pm 1.5) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, tirée des expériences à haute fluence. Compte tenu des incertitudes expérimentales affectant les cinétiques picoseconde et la résolution temporelle limitée du système de détection nanoseconde, la concordance peut être jugée tout-à-fait satisfaisante. L'équation (7.11) prédit une diminution de la fraction des électrons, épargnés par la recombinaison rapide, avec l'augmentation de leur concentration initiale, expliquant ainsi qu'à haute fluence l'absorbance finale soit négligeable et démontrant l'effet négatif de l'intensité lumineuse sur le rendement quantique de stockage des équivalents réducteurs au sein du semi-conducteur.

Le volume V d'une particule de TiO_2 de 60 Å de rayon étant de $9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$, la constante de vitesse macroscopique de deuxième ordre de la recombinaison des porteurs de charge peut être estimée à :

$$k_T = k \cdot V = (3.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce chiffre est approximativement de 300 fois inférieur au coefficient

cinétique de la recombinaison via les défauts de structure dans le silicium, évalué à $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [12].

Il est également intéressant de comparer nos résultats aux données cinétiques obtenues par Brown et Darwent [6]. A partir des rendements quantiques de réduction du méthyl-orange par photolyse continue de sols de TiO_2 en présence d'oxygène, ces auteurs ont tiré une valeur de 450 pour le rapport des constantes de vitesse de premier ordre de recombinaison et de piégeage des trous. Dans notre cas, en admettant que le semi-conducteur de type n soit caractérisé par une densité de porteurs de charge majoritaires $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, fort peu affectée à basse fluence par la génération de paires, on peut tirer une valeur de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, k_{1R} , pour le processus d'annihilation électron-trou: $k_{1R} = k_r \cdot n = 3.2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. La constante cinétique de piégeage des trous étant de $k_a = 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, le quotient k_{1R}/k_a devient égal à 80. Les dimensions nettement plus importantes ($r = 330 \text{ \AA}$) des particules employées par Brown et Darwent peuvent probablement donner la raison de la différence existant entre la valeur de ce rapport obtenue par leur méthode indirecte et la nôtre. Une surface d'oxyde moindre signifie en effet une diminution proportionnelle du nombre de groupements hydroxyles susceptibles de piéger les trous et donc très probablement de la constante de vitesse de capture k_a .

7.2. Effet du dopage du dioxyde de titane sur la cinétique de recombinaison des porteurs de charge.

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent expliquent les observations faites plus tôt, concernant le transfert d'électrons des particules de TiO_2 colloïdal à des accepteurs tels que le méthyl-viologène. En solution acide, le transfert de charge se produisant sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} s indique l'existence au sein de l'oxyde d'électrons de durée de vie très importante, et cela même en absence de capteur de trous extérieur.

Le piégeage des porteurs de charge de la bande de valence constitue donc bien, comme on l'avait pressenti, le processus clé gouvernant l'efficacité quantique des réactions cathodiques de transfert d'électrons à la surface du semi-conducteur irradié. Nous verrons au prochain paragraphe comment la mesure de rendements de réduction peut constituer une approche valable de la dynamique des phénomènes de recombinaison et de piégeage des électrons et des trous.

Il est ainsi devenu évident que l'optimisation des caractéristiques de notre matériau en tant que catalyseur de photo-réduction passe par l'amélioration de la vitesse de piégeage des trous de la bande de valence. Or, aussi bien la concentration des groupements hydroxyles, assurant le processus rapide de capture des charges positives dans le TiO_2 pur, que la surface exposée à la solution ne peuvent plus guère être augmentées. En dehors de l'utilisation de donneurs sacrificiels extérieurs au semi-conducteur, généralement indésirable, seule l'introduction de nouveaux pièges sélectifs de l'un des types de porteurs de charge est donc à même, en minimisant le rapport k_{1R}/k_a , de provoquer l'effet désiré.

La possibilité de disperser à l'intérieur même du solide des impuretés ioniques de métaux de transition, caractérisées par une bonne réversibilité de leurs propriétés rédox, désigne naturellement ces dopants comme candidats à ce rôle. Il est très difficile a priori de pré-

voir si telle incorporation plutôt qu'une autre est susceptible de fonctionner en tant que piège sélectif d'un seul type de porteur [13]. D'autre part, l'électro-neutralité du cristal implique qu'un dopage relativement important par des cations métalliques affecte la population des défauts ponctuels du réseau, constituant comme on l'a vu des pièges privilégiés des électrons libres, et provoque une diminution de la concentration excédentaire des porteurs majoritaires du semi-conducteur de type n pouvant aller jusqu'à l'apparition d'une conduction de type p. L'addition de ces différents effets peut produire aussi bien une amélioration qu'une dégradation des cinétiques de recombinaison électron-trou dans le sens escompté [14]; si bien qu'une solution simple consiste à tester différents dopants et à comparer leur influence respective sur la vitesse d'annihilation des paires générées par l'excitation du dioxyde de titane.

Des dopages de nos sols colloïdaux, par la méthode exposée au paragraphe 3.1.2., ont par conséquent été réalisés par les ions V^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} à raison d'un taux de 0.5 mol% par rapport au titane. Dans les deux premiers cas, les centres paramagnétiques constitués par les cations de vanadium (IV) et fer (III) ont pu être détectés à l'intérieur de la matrice d'anatase et leur incorporation au moins partielle en tant qu'impuretés interstitielles confirmée par application de la technique RPE [15]. Cette méthode a par contre démontré l'échec d'autres tentatives d'incorporation de cations métalliques, dont en particulier celle de Cr^{3+} .

Des expériences préliminaires d'irradiation en photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 355$ nm de dispersions colloïdales de TiO_2 dopé par Ni^{2+} et Cu^{2+} , dans les mêmes conditions que pour le semi-conducteur pur, ont révélé une diminution importante des signaux dus à l'absorption typique des électrons de conduction piégés ainsi qu'une augmentation de sa vitesse de décroissance. Un tel effet négatif a déjà été observé pour ces impuretés dans des électrodes de rutile [14a,b] et dans le germanium [17] et qui a été interprété par l'action de ces espèces comme centres de recombinaison des porteurs de charge.

A l'inverse, des résultats remarquables ont été enregistrés pour les dopages par V^{4+} et Fe^{3+} . La figure 7.7 illustre l'exemple de l'évolution temporelle de l'absorbance mesurée à $\lambda = 800$ nm lors de la photolyse par éclair laser ns d'un sol colloïdal de dioxyde de titane dopé par V^{4+} , où une moyenne de 0.8 paires électron-trou est initialement produite dans chaque particule par l'éclair d'excitation.

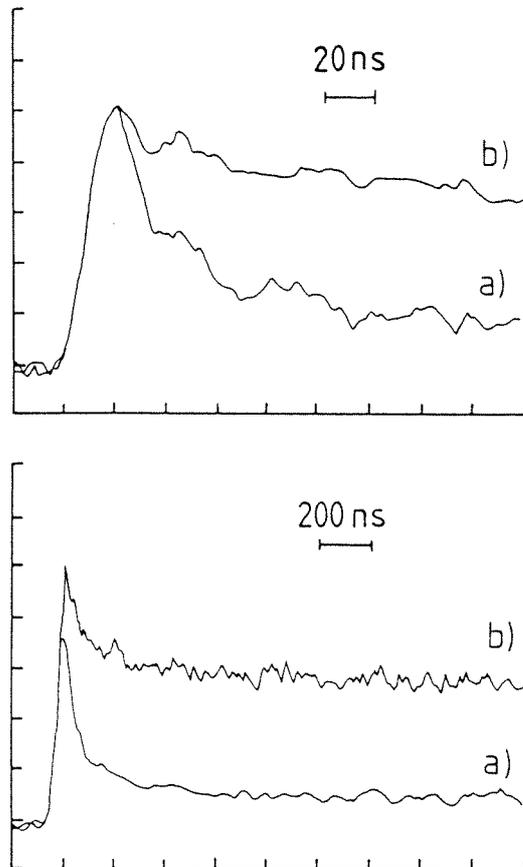
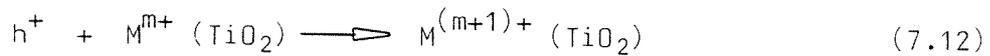


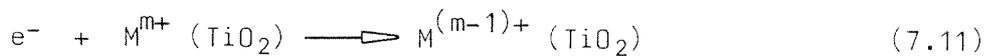
Figure 7.7 Evolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 800$ nm, mesurée par l'application de la technique de photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 355$ nm à des colloïdes de TiO_2 (5 g/l, pH3): (a) pur et (b) dopé par 0.5 % de V^{4+} . Dans les deux cas, $\langle x \rangle_0$ est de l'ordre de 0.8.

De même qu'un ralentissement notable de la cinétique de recombinaison par rapport au TiO_2 pur est observé, un plateau représentant plus de 50 % de l'absorbance initiale des électrons est rapidement atteint. Un comportement dynamique similaire est obtenu pour le dopage de l'oxyde par Fe^{3+} .

Le schéma énergétique de la figure 3.7 montre que les niveaux accepteurs des cations de dopants V^{4+} et Fe^{3+} se situent approximativement 1.4 et 0.15 eV respectivement au-dessus du bord de la bande de valence du TiO_2 . A la lumière de ces données, seul le vanadium (IV) semble donc être un piège suffisamment profond pour assurer une capture efficace des trous par la réaction :



Dans le cas de Fe^{3+} , on s'attend, pour des raisons entropiques [18], à ce que cet équilibre soit nettement déplacé sur la gauche. La figure 3.7 démontre également que les ions V^{4+} peuvent également constituer des pièges tout-à-fait convenables pour les électrons de la bande de conduction, et dont la profondeur de 0.8 eV est du même ordre de grandeur que celle des lacunes d'oxygène $|O|^{++}$. Une localisation des électrons sur de tels sites ne devrait pas en principe affecter de manière sensible leur spectre d'absorption optique habituel. De fait, le spectre transitoire enregistré à la fin de l'impulsion excitatrice dans nos expériences de photolyse par éclair manifeste les mêmes caractéristiques que celui obtenu pour le dioxyde de titane pur à pH 3, tel qu'il est reporté par exemple à la figure 5.16. Bien que thermodynamiquement défavorable, la formation de Fe^{2+} dans le semi-conducteur sous irradiation a été observée [13, 19]. En plus de l'équation (7.12), l'équilibre :



doit être considéré. La modification des cinétiques de recombinaison peut donc avoir pour cause aussi bien la participation des réactions (7.12) que (7.13), entraînant respectivement une augmentation de la constante de vitesse k_a et une diminution dramatique du paramètre cinétique k_r .

En pratique, les caractères à la fois donneur et accepteur des impuretés, le dopage de type p du semi-conducteur et la possibilité de

de précipitation de phases étrangères dans l'oxyde [20], nous empêchent à ce stade de proposer un mécanisme définitif, capable de rationaliser l'effet exceptionnellement bénéfique de l'incorporation de V^{4+} ou de Fe^{3+} sur la cinétique de recombinaison des porteurs de charge.

7.3. Effet de l'intensité lumineuse sur le rendement de transfert d'électron à la bande de conduction.
Approche indirecte de la dynamique de recombinaison électron-trou.

L'influence de l'intensité lumineuse de l'excitation sur l'efficacité du transfert d'électron, de la bande de conduction du semi-conducteur à un accepteur, est étudiée dans notre système modèle TiO_2 colloïdal/ méthyl-viologène. A fluence élevée, la vitesse de la réaction de photo-réduction du relais à l'interface reste inférieure à celle des processus rapides de recombinaison des porteurs de charge à l'intérieur des particules. Dans ces conditions, une augmentation de l'intensité lumineuse, en favorisant la disparition des paires au détriment de la capture des trous et du transfert des électrons, doit provoquer la chute du rendement quantique de formation du composé réduit. De fait, un effet nettement non linéaire de l'intensité est bien observé sur la concentration finale des cations radicaux MV^+ , obtenue lors de la photolyse par éclair de sols de dioxyde de titane en présence de viologène.

Une expérience préliminaire a démontré que le coefficient d'absorption de notre matériau est indépendant de l'énergie de l'impulsion excitatrice au moins jusqu'à la limite de 100 mJ, accessible pour la raie doublée à $\lambda = 347$ nm du laser à rubis. Ce point important établi, les données de la figure 4.3 permettent de déterminer pour toute intensité d'éclair la concentration $[h\nu]$ des photons absorbés par le sol et, moyennant la condition que seul un mécanisme d'absorption intrinsèque de la lumière entre en ligne de compte, le nombre moyen $\langle x \rangle_0$ de paires électron-trou générées par particule colloïdale.

Pour une concentration faible de TiO_2 et une énergie lumineuse maximale délivrée par le laser, les valeurs de $\langle x \rangle_0$ obtenues peuvent excéder 3'000. Un nombre aussi élevé de porteurs de charge représente, pour des particules de 140 Å de diamètre, la population de plus de la moitié des états disponibles dans la bande de conduction. Malgré cela,

aucun signe de dégénérescence du semi-conducteur ou de saturation de son absorption fondamentale n'a pu être décelé.

La figure 7.8 illustre la dépendance par rapport au paramètre $\langle x \rangle_0$ du rendement quantique de réduction du méthyl-viologène. Ce dernier est déterminé par la mesure de l'absorbance à $\lambda = 602$ nm de l'espèce réduite, après achèvement de la réaction de transfert d'électron produite par photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 347$ nm de sols non protégés de TiO_2 (0.1-5 g/l, pH 10) en présence de MV^{2+} (10^{-3} M).

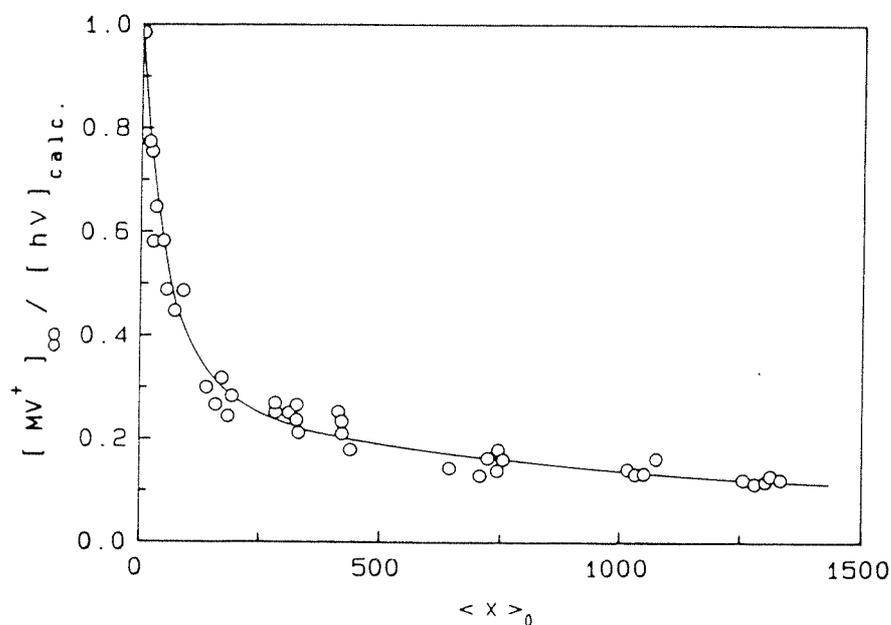
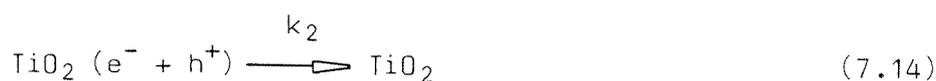


Figure 7.8 Influence du nombre moyen initial de paires de porteurs de charge par particule, générés par l'impulsion laser à $\lambda = 347$ nm, sur le rendement quantique de réduction de MV^{2+} (10^{-3} M) dans des dispersions colloïdales de TiO_2 de concentrations respectives 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 et 5 g/l en oxyde (pH 10).

On remarque que le rendement quantique de transfert d'électron, tendant pratiquement vers l'unité à basse fluence, diminue très abruptement et descend même au-dessous de 10 % pour un nombre initial de paires par particule supérieur à 2'000. Ces valeurs, somme toute très élevées en regard de la fraction négligeable des électrons survivant à temps long

mise en évidence par les figures 7.1 et 7.4, suggèrent qu'en milieu alcalin la réduction de l'accepteur est suffisamment rapide pour entrer en compétition cinétique directe avec la recombinaison des porteurs de charge.

Cet effet de l'intensité constitue une voie alternative indirecte de l'évaluation des cinétiques de recombinaison électron-trou au sein du dioxyde de titane colloïdal. Dans les conditions des expériences dont les résultats sont reportés à la figure 7.8, la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k_1 de la réduction du viologène est suffisamment élevée, et à fortiori pour une concentration de 10^{-2} M de l'accepteur pour laquelle $k_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [21], pour que la contribution due à la réaction de piégeage des trous soit négligeable. Le nombre moyen de paires $\langle x \rangle_0$ ne s'abaissant jamais au-dessous de 30, un modèle de deuxième ordre peut sans doute être appliqué à la recombinaison électron trou, qui entre alors en compétition avec la réaction de premier ordre de réduction de MV^{2+} :



Dans un modèle ainsi simplifié, les vitesses de disparition des porteurs de charge peuvent alors être écrites :

$$dy/dt = - k_1 y - k_2 xy \quad (7.16)$$

$$dx/dt = - k_2 xy \quad (7.17)$$

où x et y représentent respectivement les concentrations en trous et en électrons libres. Un tel système d'équations différentielles est très facilement intégrable et aboutit, après introduction des conditions aux limites ($t = 0, x_0 = y_0$) et ($t = \infty, x = x_\infty, y_\infty = 0$), à la solution analytique :

$$\frac{x_{\infty}}{x_0} = \frac{-k_1}{k_2 x_0} \ln \frac{x_{\infty}}{x_0} \quad (7.18)$$

dont le seul paramètre ajustable est le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 . $x_0 = [h\nu]$ et $x_{\infty} = [MV^+]_{\infty}$ sont respectivement les concentrations initiale et finale des trous de la bande de valence.

Les résultats des mesures de rendements quantiques de réduction du MV^{2+} (10^{-2} M) dans des dispersions de TiO_2 (500 mg/l, pH 10), obtenus de la même manière que précédemment, sont proposés sous une nouvelle présentation à la figure 7.9.

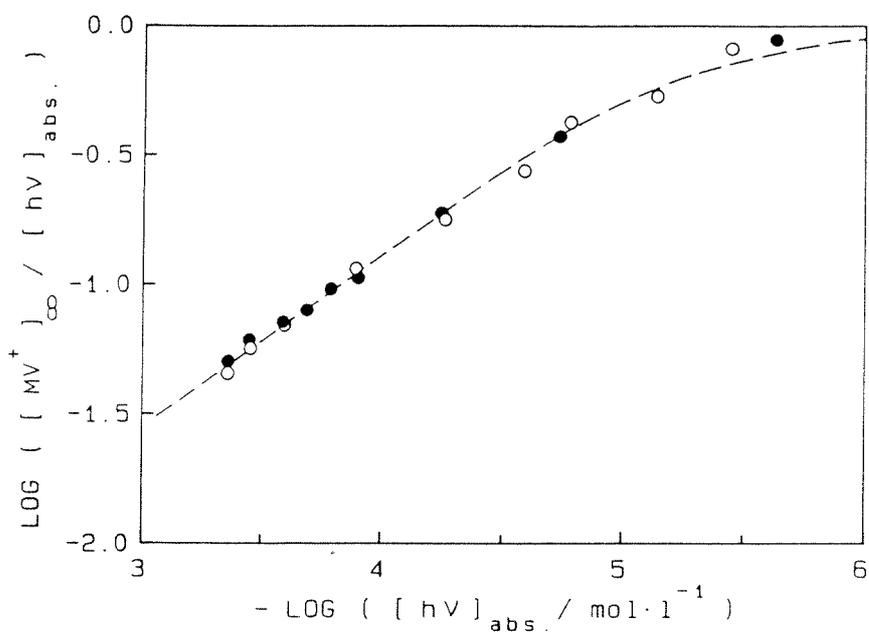


Figure 7.9 Effet sur les rendements quantiques de réduction de MV^{++} (10^{-2} M) induite par photolyse par éclair laser à $\lambda = 347$ nm d'un sol de TiO_2 (0.5 g/l, pH 10), de la concentration de photons absorbés. \circ colloïde non protégé, \bullet addition de PVA (0.5 g/l). La ligne brisée est un ajustement optimal de la relation (7.18) obtenu pour $k_1/k_2 = 6.3 \cdot 10^{-6}$ M.

Ces données montrent qu'aucun effet dû à la présence de l'agent protecteur PVA ne peut être observé, confirmant par là la faible efficacité du polymère en tant que capteur des trous libres. La courbe tracée

à travers les points expérimentaux représente l'ajustement optimal de l'équation (7.18) obtenu pour un rapport $k_1/k_2 = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Pour un diamètre moyen de 140 Å, impliquant un volume des particules $V = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ et une concentration de celles-ci que l'on peut estimer à $c = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, ce rapport devient :

$$k_1 / k_r = (k_1/k_2) / (c \cdot V) = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (7.19)$$

La constante de vitesse de pseudo-premier ordre mesurée pour la réduction du viologène à une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ se trouve être indépendante de l'intensité de l'irradiation. Pour $[\text{MV}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$, la réaction de transfert d'électron est trop rapide pour être mesurée directement en photolyse par éclair nanoseconde et se produit pendant l'impulsion excitatrice. Dans ces conditions, la substitution dans la relation (7.19) d'une constante $k_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, extrapolée à partir des données de la figure 5.3 [21], permet de calculer finalement pour la recombinaison électron-trou à l'intérieur du solide :

$$k_r = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La concordance de cette valeur avec celle obtenue par la méthode directe exposée au paragraphe 7.1. constitue une bonne surprise, compte tenu des approximations sur lesquelles repose le modèle simplifié employé ici. Elle démontre, au moins dans ce cas particulier, la valeur pratique de l'approche indirecte de la cinétique de recombinaison des porteurs de charge hors équilibre et permet de rationaliser dans une certaine mesure les effets importants de l'intensité d'irradiation sur les rendements quantiques de transfert d'électron à la bande de conduction du dioxyde de titane colloïdal.

Références et notes du chapitre 7.

- [¹] a) A.J. Bard, J. Photochem. 10, 59 (1979)
b) A.J. Bard, J. Phys. Chem. 86, 172 (1982)
- [²] R.R. Addis, F.G. Wakim, Photogr. Sci. Eng. 13, 111 (1969)
- [³] H.G. Völz, G. Kämpf, H.G. Fitzky, Farbe Lack, 78, 1037 (1972)
- [⁴] H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 113, 1174 (1966)
- [⁵] J.H. Carey, B.G. Oliver, Nature (London) 259, 554 (1976)
- [⁶] G.T. Brown, J.R. Darwent, J. Phys. Chem. 88, 4955 (1984)
- [⁷] J.M. Warman, M.P. de Haas, M. Grätzel, P.P. Infelta, Nature 310, 305 (1984)
- [⁸] Le temps zéro est identifié au temps auquel le recouvrement des impulsions excitatrice et d'analyse est maximal. Dans le cas présent, il correspond approximativement à l'absorption de la moitié de l'énergie de l'éclair d'excitation.
- [⁹] R. Howe, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 89, 4495 (1985)
- [¹⁰] D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spahnel, J. Phys. Chem. 88, 709 (1984)
- [¹¹] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D.K. Sharma, J. Am. Chem. Soc. 107, 8054 (1985)
- [¹²] P.T. Landsberg, G.S. Konsik, J. Appl. Phys. 56, 1696 (1984)
- [¹³] J.B. Goodenough, Adv. Chem. Ser. 186, 113 (1980)
- [¹⁴] a) C. Stadler, J. Augustynski, J. Electrochem. Soc. 126, 2007 (1979)
b) A. Monnier, J. Augustynski, J. Electrochem. Soc. 127, 1576 (1980)
c) M. Malati, W.K. Wong, Surface Technology, 22, 305 (1984)
- [¹⁵] Ces mesures de contrôle ont été effectuées par M. R. Gallay, Institut de Physique expérimentale, à l'aide d'un spectromètre de type Varian E-102, à la fois sur des échantillons séchés sous forme de poudres et sur des sols aqueux gelés à 77 K [¹⁶].

- [¹⁶] a) E. Handschin, Travail de spécialisation, Institut de physique expérimentale (1985).
b) R. Gallay, J.J. van der Klink, J. Moser, Phys. Rev., soumis pour publication (1986)
- [¹⁷] J.A. Burton, G.W. Hull, F.J. Morin, J.C. Severiens, J. Phys. Chem. 57, 853 (1953)
- [¹⁸] J.W. Mitchell, Photogr. Sci. Eng. 27, 96 (1983)
- [¹⁹] O.W. Johnson, W.D. Ohlsen, P.I. Kingsbury, Phys. Rev. 175, 1102 (1968)
- [²⁰] P.A. Triggs, Helv. Phys. Acta 58, 657 (1985), et références citées
- [²¹] En absence d'agent protecteur, une part non négligeable du relais est associée à la surface des particules. Une isotherme d'adsorption de MV²⁺ sur le TiO₂ colloïdal à pH 10 montre qu'une saturation est atteinte pour 10⁻⁵ M du viologène et qui correspond à l'adhésion au maximum de 170 μmol de MV²⁺ par gramme d'oxyde. Dans les conditions de la figure 7.9, soit pour 10⁻² M d'accepteur et 500 mg/l de TiO₂, la fraction adsorbée représente moins de 1 %. Toutefois, si le paramètre $\langle x \rangle_0$ n'est pas largement supérieur au nombre moyen de molécules de méthyl-viologène associées à chaque particule, soit approximativement une centaine, une cinétique de transfert d'électron de pseudo-premier ordre n'est plus applicable et la constante de vitesse k₁ caractéristique de la réduction de MV²⁺ plus mesurable.

8. INJECTION DE CHARGE DANS LA
BANDE DE CONDUCTION A PARTIR
DE SENSIBILISATEURS EXCITES.

La sensibilisation à la lumière visible du transfert d'électron à travers l'interface semi-conducteur/ électrolyte joue un rôle vital dans les procédés photographiques [1] et électro-photographiques [2] basés sur les halogénures d'argent. Récemment, son intérêt a cru parallèlement au développement de cellules photo-électrochimiques pour la conversion de l'énergie lumineuse [3].

Les efforts dans ces domaines se sont concentrés sur l'amélioration de la réponse à la lumière visible de semi-conducteurs à large bande interdite. La sensibilisation de ces matériaux est réalisée par adsorption à la surface de molécules de colorant qui, après excitation, injectent un électron dans la bande de conduction du solide. La première observation d'un tel phénomène est due à Moser [4], qui rapporte en 1887 déjà la sensibilisation d'électrodes de iodure d'argent par l'érythro-sine à la lumière du soleil. Pour les oxydes, Putzeiko et Terenin [5] ont trouvé les premiers que l'effet Dember pouvait être sensibilisé dans le domaine visible dans des poudres de ZnO par des colorants de type xanthène ou cyanine. A la suite de cette publication originale, de nombreux travaux appliqués principalement aux procédés reprographiques [6] sont apparus. L'injection de charge dans le TiO₂ a été étudiée pour son utilisation dans plusieurs réactions dont le nombre comprend la réduction de l'oxygène par l'hydroquinone [7], la dissociation de l'eau [8] aussi bien que la génération d'hydrogène [9]. Des phtalocyanines de métaux de transition [7], des complexes de ruthénium [8,9a] et des chélates du Ti⁴⁺ [9b] ont été employés tour à tour comme sensibilisateurs.

Alors que d'importantes informations ont été accumulées au fil des années sur les performances globales de systèmes semi-conducteurs sensibilisés par des colorants, le mécanisme de l'injection d'électron est resté relativement vague. La vitesse très élevée caractérisant ce genre de réaction requière l'application de techniques cinétiques rapides très difficilement adaptables à des électrodes massives. Si Honda et ses collaborateurs [10], grâce à la méthode de spectroscopie photo-acoustique, sont parvenu à des résultats encourageants avec des poudres d'oxyde de zinc, les colloïdes transparents de semi-conducteurs devraient une fois de plus constituer une solution avantageuse au problème pratique de l'étude du processus d'injection de charge.

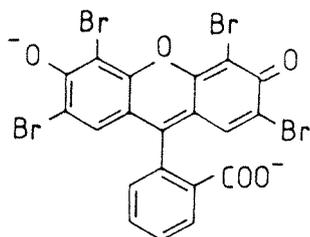
Jusqu'ici, très peu d'expériences dynamiques ont effectivement été réalisées. Terenin et Akimov font allusion à la photolyse de sels d'AgI en présence de colorants [11]. Kiwi [12] a rapporté des mesures de transfert d'électron à partir du complexe de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ excité au TiO_2 colloïdal à température élevée. Enfin, tout dernièrement, la sensibilisation de colloïdes de dioxyde de titane dans l'acétonitrile par l'érythrosine a été investiguée par Kamat et Fox [13].

La présente étude se propose d'examiner en détail la sensibilisation de TiO_2 colloïdal par l'éosine-Y, qui se révélera être à plusieurs égards un cas modèle. Des données précises sont en effet disponibles tant sur les propriétés des états excité et fondamental de ce colorant que sur les spectres d'absorption de ses formes radicalaires réduite et oxydée; facilitant ainsi l'identification des espèces transitoires formées durant les réactions induites par la lumière. Des rendements d'injection exceptionnellement élevés ont d'autre part été obtenus grâce à des dérivés carboxylés de complexes bipyridyle du ruthénium (II), qui autorisent tous les espoirs quant à l'utilisation pratique de tels systèmes dans la conversion photo-chimique de l'énergie.

8.1. Sensibilisation à la lumière visible du dioxyde de titane par l'éosine- γ .

8.1.1. Effet de l'adsorption du colorant sur ses spectres d'absorption et d'émission.

Le spectre d'absorption d'une solution à 10^{-5} M d'éosine purifiée en milieu neutre ou alcalin exhibe un maximum à $\lambda = 516$ nm, pour un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 9.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, dû à la forme monomère di-anionique du colorant [14] :



Un abaissement du pH au-dessous de 5 provoque le déplacement bathochrome de la bande d'absorption, dont le maximum s'établit alors à $\lambda = 520$ nm à pH 3. Cet effet est attribuable à la protonation de la fonction phénolique de la molécule. Le titrage acide-base de solutions aqueuses du composé révèle un point d'équivalence correspondant à un $\text{p}K_1 = 4.4$. Du fait de la précipitation de la forme acide du colorant, le second $\text{p}K_a$ ne peut être déterminé par cette méthode. Par analyse spectrale, on estime toutefois pour la protonation du groupe carboxylique $\text{p}K_2 \approx 3.4$.

La figure 8.1 montre l'effet du pH sur l'absorption caractéristique de l'éosine en présence de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l). A pH 10, le spectre est pratiquement identique à celui enregistré en solution homogène alcaline ou neutre. L'abaissement du pH de 7.5 à 5 entraîne le déplacement du maximum à $\lambda = 527$ nm. Un point isobestique à $\lambda = 523$ nm est clairement associé à cette transition. Dans le domaine de pH compris entre 5 et 3, les caractéristiques spectrales du composé restent constantes. Ce déplacement vers le rouge du spectre d'absorption

de l'éosine sans changement notable de sa forme peut sans doute être attribué à l'adsorption du colorant sous sa forme déprotonée à la surface des particules colloïdales de TiO_2 [15]. Les interactions coulombiennes du di-anion avec la surface chargée de l'oxyde semblent de toute évidence jouer un rôle essentiel, dans la mesure où la transition observée se produit dans une zone de pH dans laquelle la charge surfacique du semi-conducteur change justement de signe, passant du négatif au positif, en accord avec la figure 3.3.

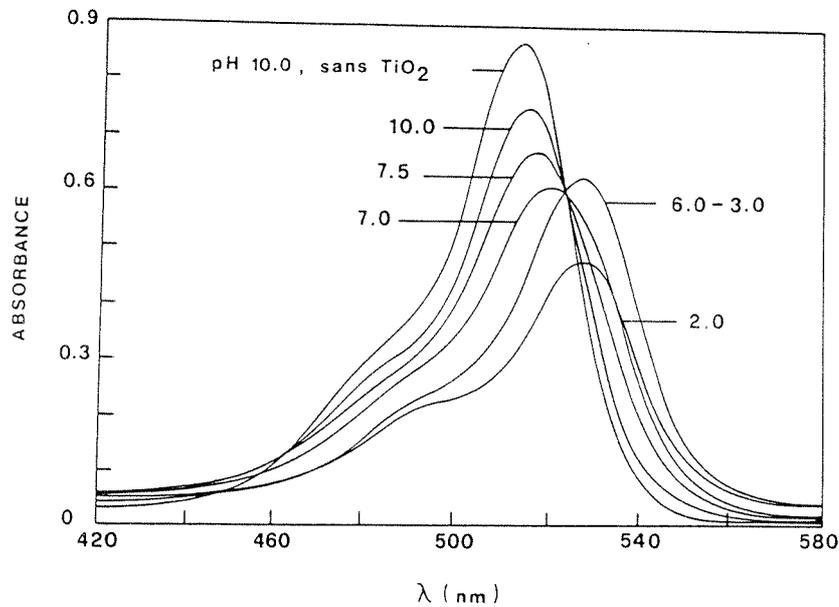


Figure 8.1 Spectre d'absorption optique d'une solution aqueuse d'éosine (10^{-5} M), en présence de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l), à différents pH. Le spectre du colorant à pH 10, additionné du polymère protecteur PVA (1 g/l), est reporté à fin de comparaison.

La détermination quantitative de la proportion de colorant adsorbé est réalisée avec 20 ml de solution tamponnée contenant $5 \cdot 10^{-5}$ M d'éosine, 2.5 g/l de TiO_2 colloïdal et 5 g/l de PVA. Le mélange est introduit dans une membrane à dialyser (hydrate de cellulose, pores de 15 à 30 Å de diamètre) et agité dans 80 ml d'un même tampon de pH. L'équilibre atteint après 40 heures, la concentration de l'anion libre est me-

surée dans la solution externe par voie spectro-photométrique. Par cette procédure, la fraction du sensibilisateur adsorbé à la surface du semi-conducteur à pH 10, 7.2 et 4 a été déterminée comme étant respectivement de 0.08, 0.52 et 0.95; confirmant ainsi l'attribution du spectre obtenu à pH ≤ 5 aux molécules d'éosine associées à la surface du dioxyde de titane.

La figure 8.2 illustre l'effet du pH sur la fluorescence de l'éosine en présence de sols de TiO_2 (500 mg/l). A pH 10, le maximum de l'émission est situé à $\lambda = 540$ nm et est identique à celui trouvé pour une solution aqueuse homogène. Un changement du pH de 7 à 5.2 provoque un déplacement abrupt de la luminescence vers le rouge et une diminution marquée de son intensité. Au-dessous de pH 5.2, le pic de fluorescence se maintient à $\lambda = 550$ nm alors que l'intensité continue à décroître.

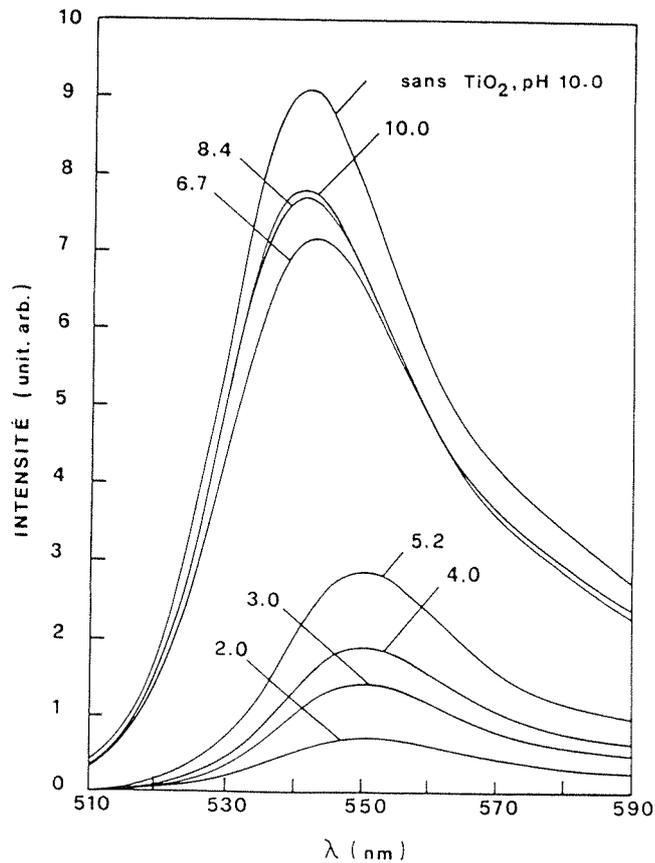


Figure 8.2 Effet du pH sur le spectre d'émission de l'éosine (10^{-5} M) en présence de sols protégés de dioxyde de titane (0.5 g/l, PVA 1 g/l). Longueur d'onde d'excitation : $\lambda = 500$ nm.

La figure 8.3 présente les rendements quantiques de fluorescence Φ_f , obtenus par intégration des courbes d'émission de la figure 8.2 et normalisés pour une valeur de $\Phi_f = 0.22$ de l'éosine dans l'eau pure [16]. Dans les colloïdes d'oxyde, ces rendements chutent rapidement dans une région de pH comprise entre pH 6 et 4, coïncidant avec celle où se produit la transition du di-anion libre en solution à l'état adsorbé. La fluorescence de l'éosine en solution homogène n'étant pratiquement pas affectée entre pH 7 et 4, ces résultats démontrent une forte extinction ("quenching") de celle-ci par les particules de TiO_2 .

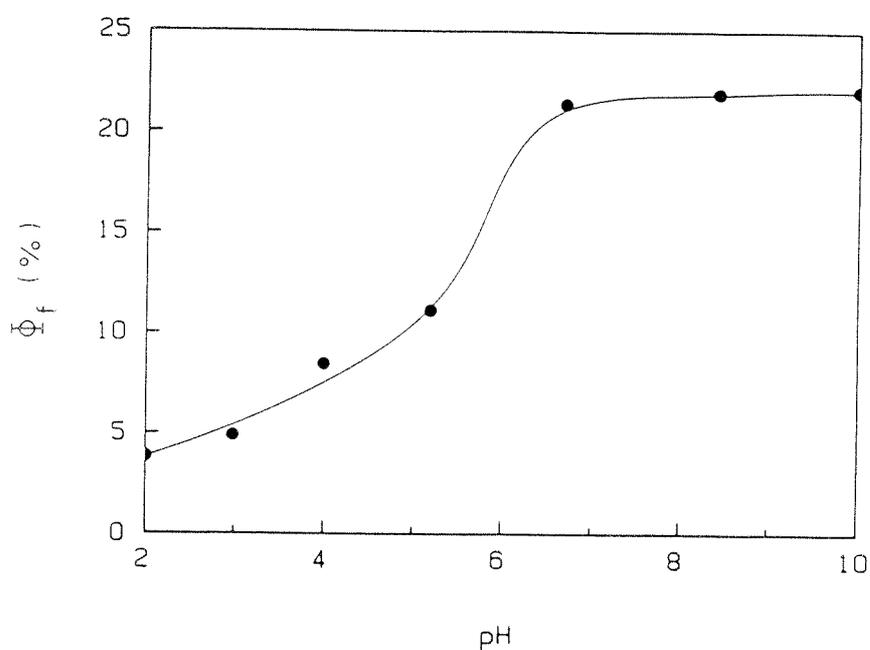


Figure 8.3 Effet du pH sur le rendement quantique de fluorescence Φ_f de l'éosine en présence de TiO_2 colloïdal (500 mg/l, PVA 1 g/l). Les valeurs sont obtenues par intégration des spectres de la figure 8.2. Le rendement quantique de $\Phi_f = 0.22$ dans l'eau pure est tiré de la référence [16].

Aux figures 8.4 et 8.5, le pH des solutions aqueuses est maintenu à 4 et l'effet d'une variation de la concentration en TiO_2 est examiné. L'addition du semi-conducteur en quantité très faible provoque, pour 50 mg/l déjà, une diminution prononcée du rendement de fluorescence (Φ_f) et un déplacement du maximum de l'émission vers des longueurs d'onde plus élevées. En présence de 100 mg/l de dioxyde de titane, Φ_f

passé par un minimum à approximativement 14 % de sa valeur initiale et λ_{\max} s'établit à 548 nm environ. Une augmentation supplémentaire de la concentration de TiO_2 produit une augmentation de la luminescence, qui atteint un plateau, correspondant à 32 % de son intensité dans l'eau pure, pour $[\text{TiO}_2] \geq 0.5$ g/l. Aucun changement du spectre n'est plus en revanche observé dans ce domaine de concentration.

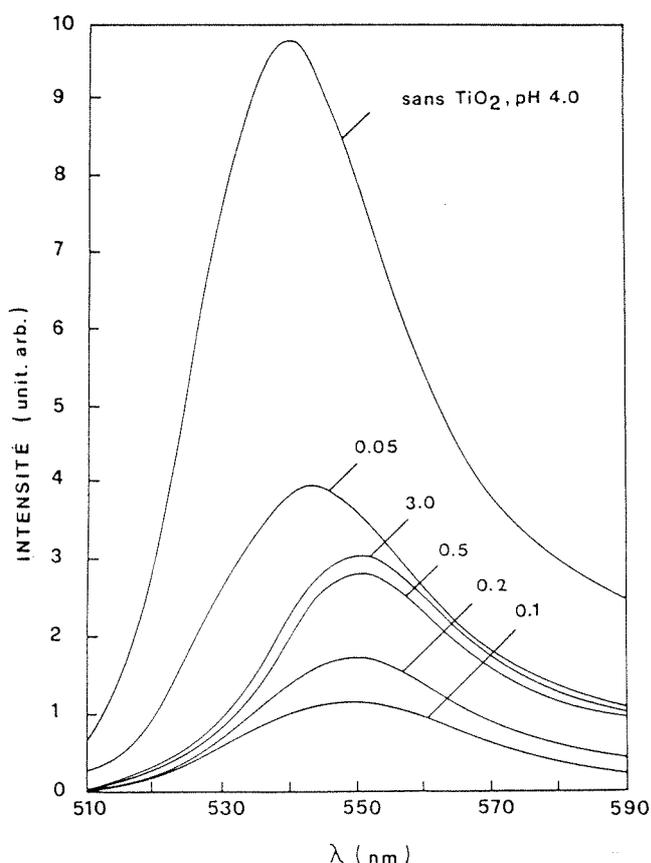


Figure 8.4 Effet de la concentration de TiO_2 (en g/l) sur les spectres d'émission de l'éosine (10^{-5} M) à pH 4. Longueur d'onde d'excitation : $\lambda = 530$ nm. Des résultats pratiquement identiques sont obtenus en absence et en présence de polymère protecteur.

A une concentration de 100 mg de TiO_2 par litre, l'éosine étant quantitativement associée aux particules colloïdales, l'émission centrée autour du maximum à $\lambda = 548$ nm peut être attribuée à la forme adsorbée du colorant. Des déplacements bathochromes des spectres de fluorescence de colorants de type xanthène, causés par leur adsorption à la surface

d'oxydes métalliques, ont déjà été observés [17]. Ce phénomène est dû à la formation de ponts hydrogènes, vraisemblablement entre les fonctions phénoliques et carboxyliques de la molécule d'une part et les groupes hydroxyles de surface d'autre part. La position du maximum semble être reliée à la polarisabilité et à l'électronégativité du cation métallique. Le déplacement relativement faible enregistré dans notre cas indique une liaison impliquant les groupements -OH de caractère acide du dioxyde de titane.

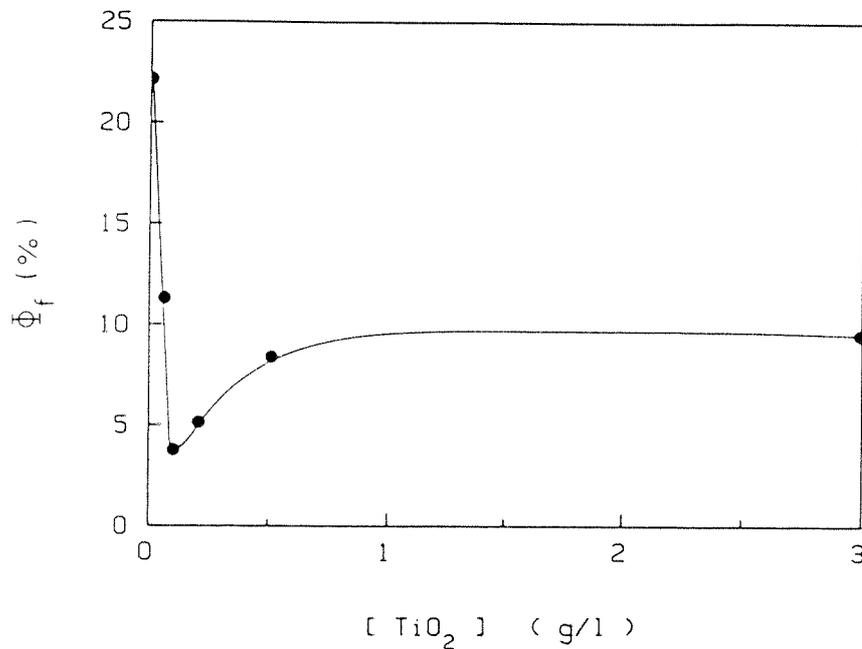


Figure 8.5 Effet de la concentration du dioxyde de titane colloïdal sur les rendements quantiques de fluorescence calculés à partir des spectres d'émission reportés à la figure 8.4.

Dans le but de rationaliser la réduction drastique de l'intensité de la luminescence de l'éosine, observée lors de son adsorption, nous invoquerons en premier lieu un quenching de concentration. La désactivation non radiative de l'état excité par un tel mécanisme est suggérée par le tableau 8.1, où l'on remarque, en relation avec la figure 8.5, que le plus faible rendement d'émission correspond au taux moyen d'occupation maximal de la surface des particules par le colorant adsorbé.

[TiO ₂] (g/l)	c = [particules] (mol·l ⁻¹)	<z>
0.1	6.3 · 10 ⁻⁸	160
0.2	1.3 · 10 ⁻⁷	80
0.5	3.1 · 10 ⁻⁷	32
1.0	6.3 · 10 ⁻⁷	16
3.0	1.9 · 10 ⁻⁶	5

Tableau 8.1 Concentrations en particules de TiO₂ (diamètre ≈ 110 Å) et nombre moyen <z> de molécules d'éosine adsorbées par particule, calculés à partir du taux d'adsorption de 95 % déterminé plus haut pour pH 4 et 10⁻⁵ M de colorant.

Un taux moyen d'occupation de 160 représente pratiquement une couverture totale de l'oxyde par l'éosine. Dans ces conditions, la concentration surfacique de colorant est de quelque 2.1 · 10¹³ cm⁻² et la distance moyenne séparant les centres de deux molécules adjacentes de l'ordre de 22 Å. On peut donc s'attendre dans ce cas à un transfert d'énergie efficace par l'intermédiaire d'interactions dipolaires entre molécules adjacentes jusqu'à ce qu'une configuration favorable à une désactivation non radiative soit rencontrée et relaxe l'état excité.

Un tel processus de quenching de concentration a déjà été rencontré par Liang et al. [18] lors d'expériences cinétiques picoseconde réalisées avec des mono-couches d'éosine adsorbée sur un oxyde d'étain ou du verre. Le temps de vie de fluorescence τ_f décroissant de 1.4 ns en solution aqueuse à environ 60 ps dans l'état adsorbé, et cela indifféremment sur le semi-conducteur ou la plaque isolante, ces auteurs en ont conclu que cet effet n'était dû qu'à un quenching de concentration et ont exclu un mécanisme d'injection de charge du colorant excité dans la bande de conduction du SnO₂.

La désactivation de l'éosine excitée par un tel processus de

transfert non radiatif de l'énergie est en accord avec les résultats de la figure 8.5, montrant que le rendement quantique de fluorescence passe par un minimum pour 100 mg/l de TiO_2 , soit lorsque la densité de colorant par particule est la plus élevée. Le tableau 8.1 montre qu'une augmentation de la concentration du colloïde diminue le taux de couverture des particules et par conséquent qu'elle devrait amoindrir l'efficacité du quenching de concentration. Si une augmentation du rendement de fluorescence Φ_f est bien observée, la figure 8.5 démontre en revanche qu'une décroissance de $\langle z \rangle$ au-dessous de 32 molécules de colorant adsorbées par particules ne provoque plus de changement de l'intensité d'émission, qui reste, à haute concentration de TiO_2 , près de 3 fois inférieure à celle de l'éosine libre.

Dans ces conditions, le quenching de concentration ne semblant plus devoir jouer de rôle significatif, une autre voie de désactivation de l'état excité du sensibilisateur doit prévaloir. Ce dernier point est étudié dans ce qui suit par application de la technique de photolyse par éclair laser.

8.1.2. Etude en photolyse par éclair de l'injection de charge. Effet du pH et de la concentration en oxyde de titane.

La photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 532$ nm de l'éosine est menée tout d'abord à pH 4 en absence de TiO_2 . Les espèces transitoires observées sont identifiées sur la base des données rapportées pour la photolyse de ce composé et des absorptions proposées pour ses diverses formes intermédiaires dans la littérature. Le spectre enregistré à la fin de l'impulsion excitatrice, illustré par la figure 8.6, est identique à celui de l'état triplet $EO(T_1)$ qui, en solution aqueuse, est formé avec un rendement quantique $\Phi_T = 0.76$ [16,19].

En solution désoxygénée, la disparition de l'absorbance caractéristique du triplet, observée à $\lambda = 600$ nm, où les interférences avec le bleaching de l'état fondamental et l'absorption d'autres formes ioniques produites par ses réactions sont minimales, semble suivre une loi com-

plexe, typique d'un mélange de premier et de second ordre. Le temps de demi-vie de l'état triplet ainsi déterminée par analyse cinétique est de l'ordre de 95 μs .

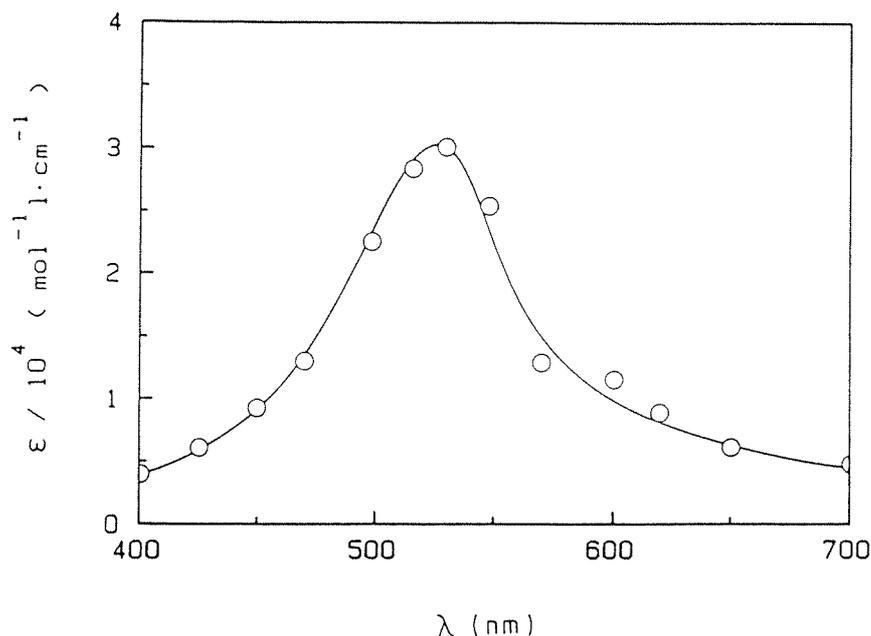


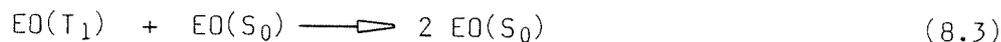
Figure 8.6 Spectre transitoire relevé à la fin de l'impulsion excitatrice de 15 ns à $\lambda = 532$ nm, appliquée à une solution homogène d'éosine (10^{-6} M) dans l'eau à pH 10. Le spectre du triplet est corrigé en tenant compte du bleaching de l'état fondamental. Les coefficients d'extinction molaires sont obtenus par la méthode de saturation de Lachish et al. [20].

Simultanément à la disparition du signal du triplet, la formation du cation radical de l'éosine oxydée, EO^+ , peut être observée à $\lambda = 450$ nm. La concentration de EO^+ atteint un maximum après approximativement 200 μs , puis décroît selon une loi de deuxième ordre. La réapparition de l'absorption de l'état fondamental, $\text{EO}(\text{S}_0)$, mesurée à $\lambda = 530$ nm, est associée à cette décroissance.

Conformément aux propositions formulées précédemment, ce comportement peut être expliqué par le schéma réactionnel suivant, où les constantes de vitesse données par la littérature sont reportées au-dessous des réactions correspondantes [16,21,22] :



$$540 \text{ s}^{-1} [^{21}], 700 \text{ s}^{-1} [^{16}]$$



$$3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [^{21}]$$



$$7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [^{21}]$$



$$1.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [^{21}]$$



$$8.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [^{22}]$$

Les constantes de vitesse déterminées dans nos expériences sont en général en bon accord avec celles rapportées dans la littérature; sauf en ce qui concerne la réaction (8.7), pour la quelle on trouve dans notre cas $k_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est également confirmé que la formation du cation radical de l'éosine oxydée peut provenir de la disproportionation de son état triplet. La forme EO^- étant protonée à pH 4 ($\text{pK}_a = 6.5 [^{22}]$), sa formation concomitante ne peut pas être observée. Les potentiels de réduction et d'oxydation à un électron du sensibilisateur dans son état fondamental : $\phi^0(\text{EO}/\text{EO}^+) = 1.1 \text{ V/NHE} [^{23}]$, $\phi^0(\text{EO}/\text{EO}^-) = -0.8 \text{ V/NHE} [^{24}]$, ainsi que l'énergie de l'état triplet $1.98 \text{ eV} [^{23}]$, montrent que la force motrice de la réaction (8.4) n'est que de 0.1 eV . Sa contribution à la formation du cation radical EO^+ peut donc être négligée par rapport à celle de la dismutation (8.6).

L'addition de TiO_2 colloïdal aux solutions d'éosine introduit un changement important du comportement photo-rédox du colorant. Le spectre transitoire obtenu à la fin de l'impulsion laser excitatrice, appliquée à une solution de 10^{-5} M d'éosine à pH 4, contenant 500 mg/l de TiO_2 , est illustré par la figure 8.7.

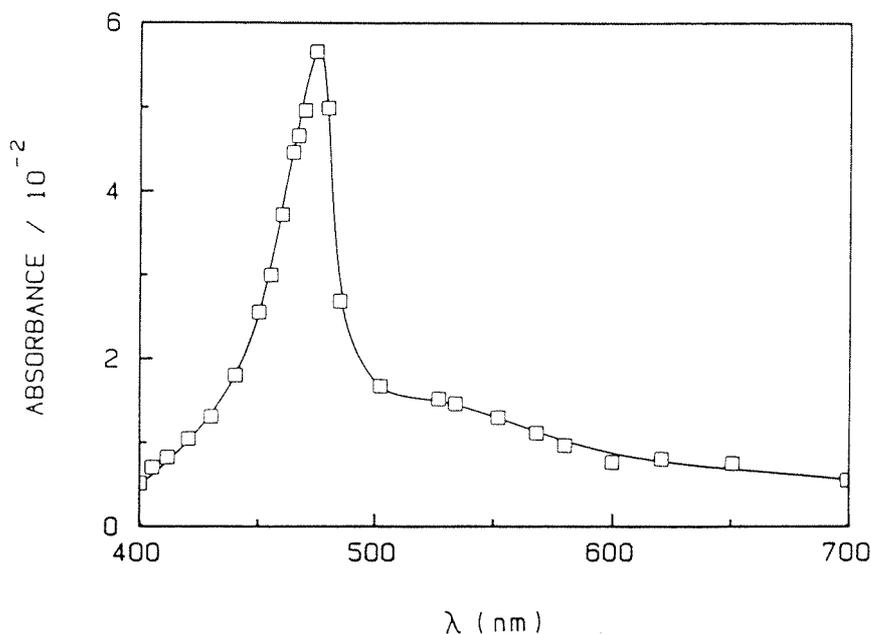


Figure 8.7 Spectre transitoire relevé à la fin de l'éclair laser à $\lambda = 530$ nm, lors de la photolyse de l'éosine (10^{-5} M) en solution dans un colloïde de TiO_2 (0.5 g/l, pH 4). L'absorbance reportée est corrigée par soustraction du signal dû au bleaching de l'état fondamental. Des résultats analogues sont obtenus en présence de l'agent protecteur PVA.

Ce spectre se distingue par un pic proéminent à $\lambda = 475$ nm, une absorption plus faible et plus large centrée autour de 500 nm et un épaulement à 400 nm. Les données sont corrigées en fonction du bleaching de l'état fondamental dans le domaine compris entre 440 et 570 nm. L'absorption intense de la figure 8.7 peut être attribuée de manière non ambiguë à l'éosine semi-oxydée EO^+ . Les caractéristiques spectrales relevées sont en effet identiques à celles observées pour ce radical dans l'eau pure [21], à l'exception d'un déplacement du maximum d'absorbance de 13 nm vers le rouge. Un déplacement similaire du pic de 516 à 527 nm a égale-

ment été produit par l'adsorption de l'état fondamental $EO(S_0)$ du colorant. Le fait que l'espèce EO^+ soit formée par l'excitation de l'éosine dans des dispersions colloïdales de TiO_2 a été récemment confirmé par Rossetti et Brus [26], grâce à l'emploi d'une technique de spectroscopie Raman résolue dans le temps. Le spectre Raman ainsi enregistré pour le radical EO^+ , associé aux particules de TiO_2 , est différent de celui relevé en solution homogène, et a été imputé par ces auteurs à une estérification du colorant par les groupes hydroxyles de surface.

L'effet de la concentration de TiO_2 sur le rendement quantique de formation $\Phi(EO^+) = [EO^+]/[EO(S_1)]$, où $[EO(S_1)]$ est la concentration d'éosine excitée par l'impulsion laser, est illustré par la figure 8.8. Les concentrations de colorant semi-oxydé EO^+ sont calculées à partir de l'absorbance mesurée à la fin de l'éclair d'excitation à $\lambda = 450$ nm, en utilisant une valeur du coefficient d'extinction molaire de $\epsilon_{450}(EO^+) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [27]. La concentration de l'éosine excitée à l'état singulet, $[EO(S_1)]$, est déterminée à partir du bleaching de l'état fondamental, mesuré à $\lambda = 530$ nm. Le signal observé à cette longueur d'onde contient une contribution négative due à l'excitation de l'éosine $EO(S_0)$ et une positive de l'absorption du triplet $EO(T_1)$: $\Delta A_{530} = - \epsilon \{EO(S_0)\} \cdot [EO(S_0)] + \epsilon \{EO(T_1)\} \cdot [EO(T_1)]$. Les coefficients d'extinction à 530 nm utilisés dans le calcul sont $\epsilon \{EO(S_0)\} = 6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon \{EO(T_1)\} = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La concentration de l'éosine triplet est déterminée indépendamment par son absorption caractéristique à $\lambda = 600$ nm. Du fait d'une incertitude relativement importante de l'extinction du triplet, la limite d'erreur commise sur l'évaluation de $\Phi(EO^+)$ est estimée à ± 10 %. On remarque que le rendement quantique de formation de l'espèce semi-oxydée augmente de 27 % à près de 35 % lors de l'accroissement de la concentration de TiO_2 de 0.1 à 0.5 g/l, et atteint une valeur de plateau située à 38 % pour 3 g/l d'oxyde.

A la figure 8.7, l'absorption large à 600 nm et l'épaule à 400 nm proviennent de l'état triplet de l'éosine [16,18,28], formé simultanément au radical EO^+ . Le rendement quantique de conversion inter-système, Φ_T , menant à $EO(T_1)$, est également affecté par la con-

centration de TiO_2 . Les valeurs de Φ_T reportées sur la figure 8.7 sont calculées à partir de l'absorbance mesurée à $\lambda = 600 \text{ nm}$ à la fin de l'impulsion excitatrice et une valeur $\epsilon_{600} \{EO(T_1)\} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [29].

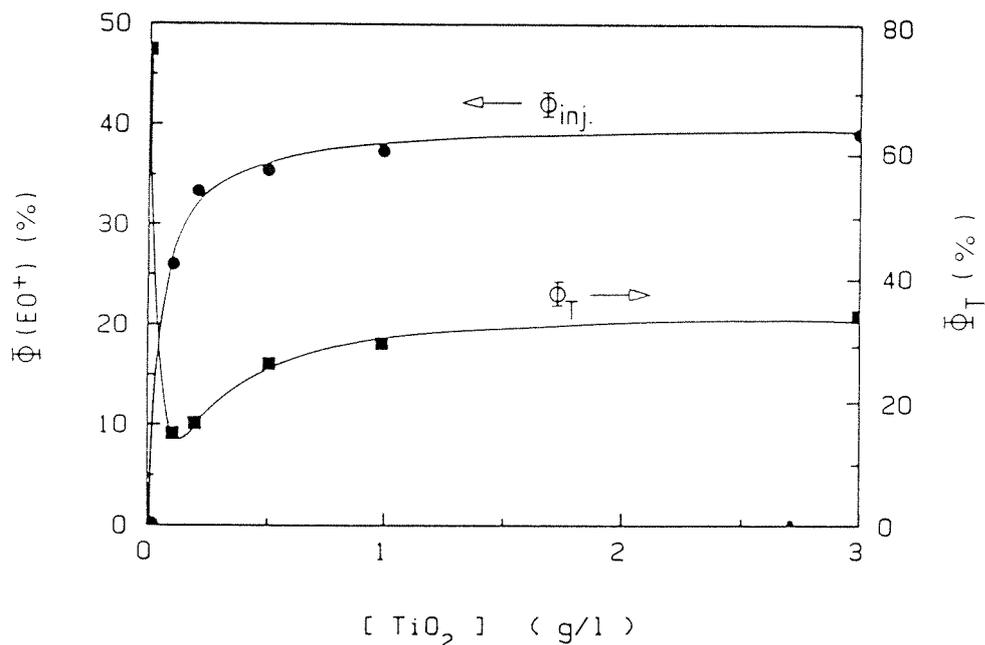


Figure 8.8 Effet de la concentration de dioxyde de titane sur les rendements quantiques de formation de l'état excité triplet, Φ_T , et du radical semi-oxydé, $\Phi(EO^+)$, de l'éosine, mesurés à la fin de l'impulsion laser à 530 nm. Les conditions sont les mêmes que pour la figure 8.7.

L'addition de TiO_2 colloïdal à une solution aqueuse de sensibilisateur à pH 4 provoque une décroissance brutale du rendement quantique de formation de triplet, qui atteint un minimum pour 100 mg/l d'oxyde. Une augmentation de la concentration du sol au-delà de cette valeur aboutit à une inversion partielle de cet effet, Φ_T augmentant jusqu'à atteindre un plateau à 35 % pour $[\text{TiO}_2] \geq 1 \text{ g/l}$.

L'effet du pH à la fois sur les rendements quantiques Φ_T et $\Phi(EO^+)$, à une concentration de dioxyde de titane fixée à 500 mg/l, est illustré par la figure 8.9. Au-dessus de pH 6, l'efficacité de formation du triplet est essentiellement la même que dans l'eau pure. Celle-ci dé-

cline par contre fortement entre pH 6 et 5, puis graduellement à plus bas pH. Le comportement inverse est observé pour le rendement de création du radical EO^+ qui, d'une valeur très faible en milieu neutre, augmente rapidement à des pH inférieurs à 6.

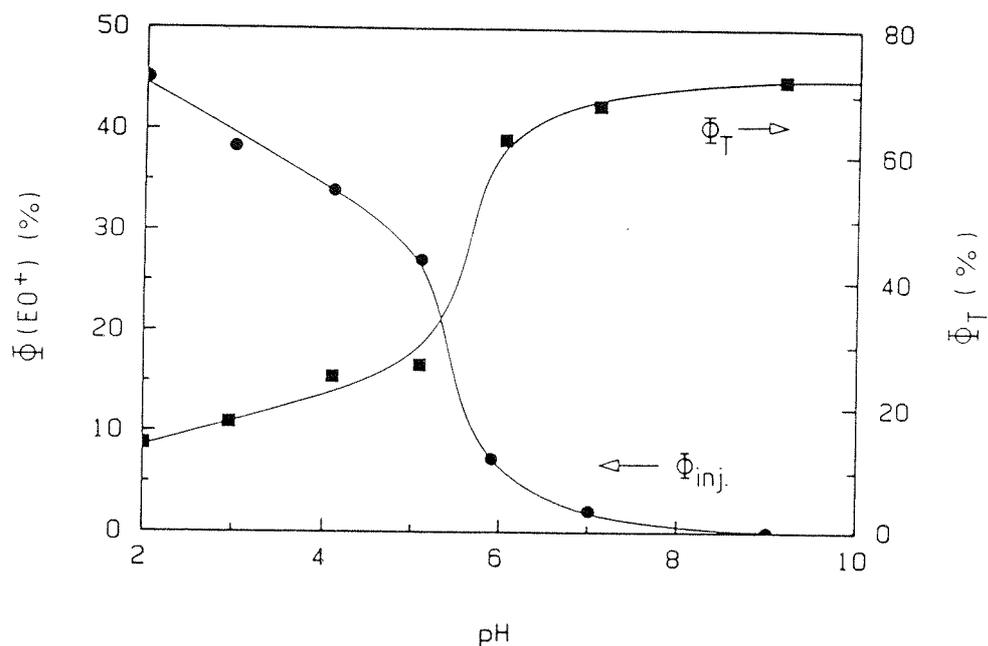
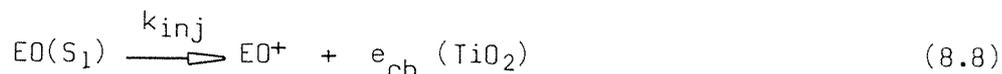


Figure 8.9 Effet du pH sur les rendements quantiques de formation de l'état excité triplet et de la forme oxydée de l'éosine, déterminés à la fin de l'impulsion laser, à une concentration de TiO_2 fixée à 500 mg/l. $[PVA] = 1$ g/l.

Il a été démontré plus haut qu'en milieu aqueux homogène la photo-génération de l'éosine semi-oxydée par dismutation de son état triplet était un processus relativement lent et inefficace. En revanche, en présence de TiO_2 colloïdal, EO^+ est produit très rapidement pendant l'éclair de 15 ns du laser, et à des rendements élevés. Dans ce cas, le mécanisme de formation de cette espèce doit être différent de celui prévalant dans l'eau pure et implique l'injection d'un électron de la molécule électroniquement excitée du colorant dans la bande de conduction du semi-conducteur. Ce processus entrant manifestement en compétition avec la formation du triplet, nous pouvons à ce stade identifier l'état singulet excité S_1 de l'éosine comme étant l'intermédiaire actif

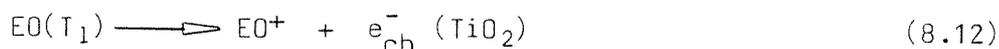
dans ce mécanisme de transfert d'électron :



La force motrice thermodynamique de cette réaction est donnée par la différence séparant le potentiel de l'espèce $\text{EO}(S_1)$ de celui de la bande de conduction du TiO_2 colloïdal, ϕ_C . Pour le premier, une valeur de - 1.2 V/NHE est dérivée du potentiel standard $\phi^0(\text{EO}^+/\text{EO}) = 1.1$ V/NHE et d'une énergie d'excitation du singulet de 2.3 eV [²³], alors que pour le second, la relation (5.8) $\phi_C = - 0.11 - 0.059 \text{ pH}$ (V/NHE) s'applique. Bien que la la réaction (8.8) soit donc thermodynamiquement favorable même en milieu alcalin, l'injection de charge n'est en fait observée que pour des pH inférieurs à 6, dans les conditions où l'éosine est adsorbée sur les particules de TiO_2 . Ce point semble raisonnable dans la mesure où une proximité suffisante des réactants est requise pour que ce processus soit à même de rivaliser avec les autres voies de désactivation du singulet, radiative, non radiative ou par conversion inter-système, respectivement :



La formation du radical EO^+ durant la photolyse de solutions aqueuses d'éosine en présence de TiO_2 colloïdal peut provenir de réactions autres que (8.8). L'une des possibilités est constituée par le transfert d'un électron de la forme triplet à la bande de conduction du semi-conducteur :



La force motrice de cette injection de charge, dérivée du potentiel standard $\phi^0 \{EO(T_1)/EO^+\} = - 0.9 \text{ V/NHE}$, est de l'ordre de 0.5 eV à pH 5, et augmente encore de 59 meV pour chaque unité de pH au-dessous de cette valeur. Malgré ces conditions thermodynamiques favorables, l'injection de charge à partir de l'état triplet ne se produit pas. Le temps de vie de ce dernier, associé au TiO_2 ou en solution homogène est en effet le même, soit approximativement 100 à 200 μs ; ce qui démontre que le transfert de charge via la réaction (8.12) doit être beaucoup plus lent que les autres voies de désactivation du triplet.

Une autre possibilité de génération de l'éosine semi-oxydée est offerte par la dismutation triplet- triplet ou triplet- état fondamental des équations (8.4) et (8.6). Alors que ces processus sont comparativement lents dans l'eau pure, ils pourraient être accélérés de manière significative par leur confinement à la surface des particules. Les cinétiques de réactions chimiques entre réactants dont la diffusion est restreinte à la surface d'agrégats sphériques ont déjà été analysées [30]. Pour une paire de molécules d'éosine excitées dans leur état triplet, associées à une particule de 110 Å de diamètre, le temps moyen séparant deux collisions peut être estimé comme étant compris entre 0.07 et 1.5 μs , suivant le coefficient de diffusion appliqué [31]. Ces valeurs sont nettement plus grandes que les 10 ns de l'impulsion laser, après laquelle la formation de EO^+ a été observée. On remarquera en outre à la figure 8.9 que le rendement quantique $\Phi(EO^+)$ augmente parallèlement à la concentration de TiO_2 et donc à l'inverse du taux de recouvrement de l'oxyde par l'éosine adsorbée. Un comportement opposé serait attendu si la dismutation triplet- triplet à la surface constituait une contribution significative à la formation du radical semi-oxydé. Finalement, $\Phi(EO^+)$ se maintient à une valeur de 38 % à pH 4, même lorsque une seule molécule de colorant en moyenne adhère par particule de TiO_2 et donc quand aucune réaction intra-particulaire n'est possible.

Nous pouvons donc en conclure que les événements primaires suivant l'excitation du sensibilisateur sont bien décrits par les équations (8.8) à (8.11). Les contributions relatives de ces réactions à la désactivation du singulet $EO(S_1)$ dépend fortement à la fois de la concentration de TiO_2 et du pH. Pour expliquer l'influence de la concentration en oxyde sur les paramètres Φ_f , $\Phi(EO^+)$ et Φ_T , on se souviendra que la constante de vitesse de désactivation non radiative du singulet, k_{nr} , et par conséquent son temps de vie moyen τ :

$$\tau = (k_{nr} + k_r + k_{isc} + k_{inj})^{-1} \quad (8.13)$$

dépendent fortement du taux d'occupation des particules par l'éosine. Plus la distance séparant deux molécules adsorbées sera faible, plus le quenching de concentration et la constante k_{nr} seront importants, et plus le temps de vie de luminescence τ sera court. Les résultats de la figure 8.5 exhibent un minimum de Φ_f à basse concentration de TiO_2 , soit pour un taux de couverture maximal de la surface. Le même minimum est observé pour Φ_T à la figure 8.8; ces deux rendements quantiques étant directement proportionnel à τ :

$$\Phi_f = k_r \tau \quad ; \quad \Phi_T = k_{isc} \tau \quad (8.14)$$

Une augmentation de la teneur en dioxyde de titane mène à une diminution du nombre moyen $\langle z \rangle$ de molécules d'éosine adsorbées par particule et donc de la valeur de k_{nr} . En conséquence, les paramètres τ , Φ_f et Φ_T augmentent et atteignent un plateau à haute concentration de semi-conducteur, où l'influence du quenching de concentration devient négligeable.

Un changement du pH, en dehors de son influence sur l'adsorption du colorant à la surface des particules, se traduit par une modification des vitesses d'injection de charge. Dans le domaine de pH compris entre 5 et 2, où pratiquement tout le sensibilisateur est associé au colloïde,

le rendement quantique de formation du radical EO^+ augmente pourtant de 27 % à 45 %. Ce phénomène est imputé à un accroissement de la constante de vitesse :

$$k_{inj} = \Phi(EO^+) / \tau \quad (8.15)$$

résultant de l'augmentation de la force motrice de la réaction (8.8) de 0.8 eV à pH 5 à près de 0.98 eV à pH 2. Pour des solutions contenant 3 g/l de TiO_2 à pH 3, on mesure respectivement : $\Phi_f = 0.09$, $\Phi_T = 0.18$ et $\Phi_{inj} = \Phi(EO^+) = 0.4$, d'où l'on dérive, par substitution dans les relations (8.14) et (8.15), les rapports : $k_T/k_{nr} = 0.27$, $k_{isc}/k_T = 0.55$ et $k_{inj}/k_{nr} = 1.21$. Si l'on admet pour le singulet de l'éosine dans les solutions aqueuses colloïdales de TiO_2 une vitesse de désactivation radiative identique à celle mesurée en milieu alcoolique : $k_T = 1.91 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [19] (le spectre d'émission de l'éosine dans ces conditions a la même forme et le même λ_{max} que dans l'éthanol), on obtient :

$$k_{inj} (\text{pH } 3) = 8.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Cet ordre de grandeur de la constante de vitesse d'injection et, découlant, l'hypothèse avancée pour son établissement, ont été confirmés par la détermination directe du temps de vie de fluorescence τ par les techniques picoseconde. La figure 8.10 montre les spectres d'absorption transitoire enregistré lors de la photolyse par éclair picoseconde à $\lambda = 355 \text{ nm}$ de l'éosine dans l'eau pure. Simultanément au bleaching de l'état fondamental à 515 nm, on observe en (a) la formation d'une absorption large à 460 nm. En (b), où ce comportement est examiné à une échelle de temps plus importante, la plus grande partie de ce signal disparaît en quelques nanosecondes. L'évaluation de cette cinétique aboutit à un temps de demi-vie de l'ordre de $1.2 \pm 0.4 \text{ ns}$. Cette bande d'absorption à des longueurs d'onde inférieures à 460 nm est attribuée à l'état excité singulet de l'éosine $EO(S_1)$, en accord avec le temps de

vie de fluorescence de 1.4 ns mesuré pour le colorant en milieu alcalin homogène [¹⁸].

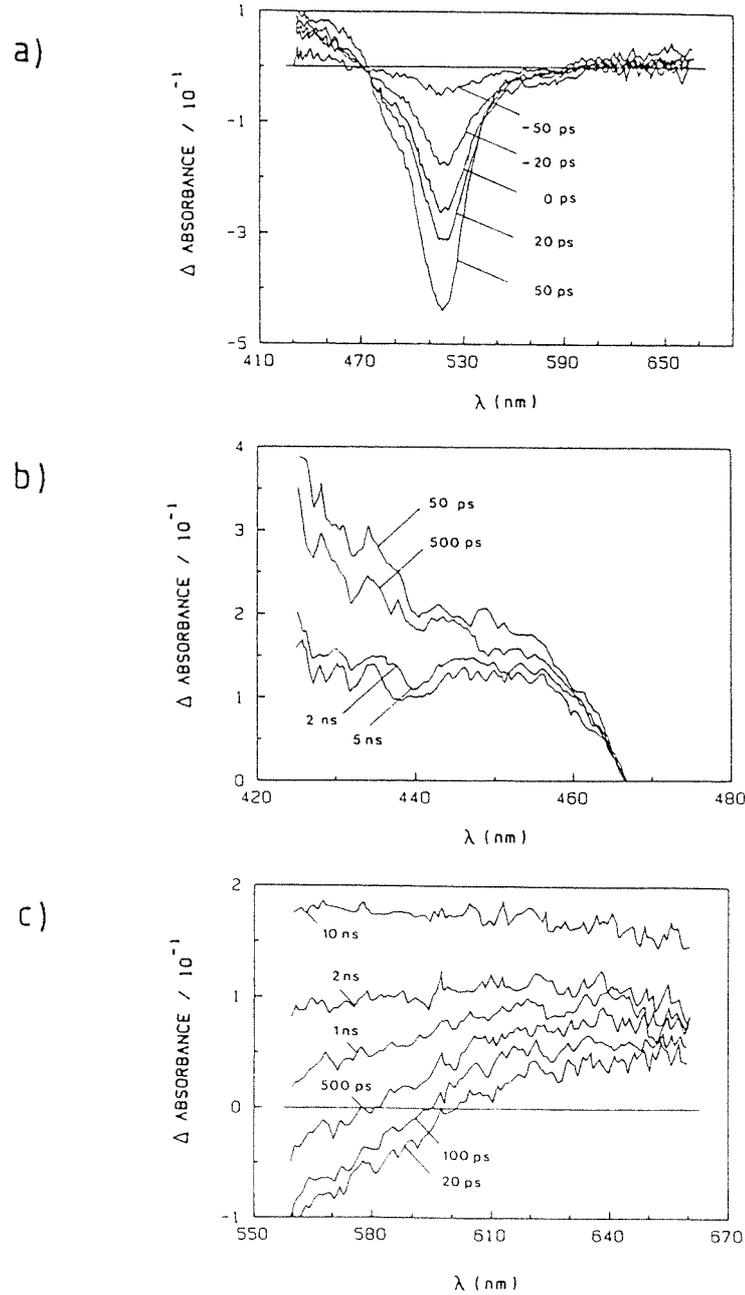


Figure 8.10 Photolyse par éclair laser picoseconde de l'éosine dans l'eau pure (pH 10). Les spectres présentés sont des moyennes obtenues sur 6 coups. Le temps 0 correspond au recouvrement maximal des impulsions d'analyse et d'excitation ($\lambda = 355$ nm, 1 mJ). (a) Spectres transitoires mesurés au cours du développement de l'éclair de 35 ps à mi-hauteur du laser, appliqué à une solution de $4.1 \cdot 10^{-5}$ M de colorant. (b)(c) Spectres transitoires enregistrés de part et d'autre de la zone de bleaching de l'état fondamental avec $[EO] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ M.

Le comportement temporel de l'absorbance dans le rouge est illustré par la figure 8.10 (c). On observe cette fois l'apparition graduelle d'un pic large croissant avec une constante de temps de 1.4 ± 0.3 ns et semblant stable à l'échelle ns. Ce spectre est imputable au triplet $EO(T_1)$ de l'éosine, formé par conversion inter-système de son état excité singulet. Comme on pouvait s'y attendre, la cinétique de formation de cette espèce est identique à celle observée à la figure 8.10 (b) pour la disparition de $EO(S_1)$, aux incertitudes de mesure près. En utilisant une valeur de $\Phi_T = 0.76$ [16], on obtient pour constante de vitesse de conversion inter-système dans ces conditions : $k_{isc} = 5 \cdot 10^8$ s⁻¹.

A la figure 8.11 sont présentés les résultats de l'excitation par une impulsion picoseconde à $\lambda = 530$ nm de l'éosine en présence de TiO_2 colloïdal. Une augmentation marquée de l'absorption est observée dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 415 et 470 nm, qui est nettement plus importante que celle obtenue à la figure 8.10 (a) pour l'éosine seule, compte tenu de la différence de concentration du colorant dans ces deux expériences. La constante de vitesse du processus de premier ordre déterminée à $\lambda = 430$ et 490 nm respectivement est dans les deux cas de $k_{obs} = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^9$ s⁻¹. Ce phénomène est évidemment interprété comme étant dû à la réaction d'injection d'électron (8.8), aboutissant à la formation du radical semi-oxydé EO^+ . $EO(S_1)$ et EO^+ contribuant à la fois au spectre transitoire, le coefficient d'extinction du singulet entre 420 et 470 nm doit être en conséquence beaucoup plus faible que celui de l'éosine oxydée puisqu'une augmentation résultante de l'absorbance est finalement mesurée. Les données spectrales de la figure 8.11 ne sont pas corrigées en fonction du bleaching de l'état fondamental; ce qui explique pourquoi le maximum de l'extinction de EO^+ est apparemment déplacé de 475 nm à 465 nm.

Dans les conditions utilisées, soit $[TiO_2] = 0.5$ g/l, $[EO] = 10^{-5}$ M et pH 3, le rendement quantique d'injection a été mesuré plus haut comme étant de l'ordre de $\Phi_{inj} = \Phi(EO^+) = 38$ %. En utilisant alors la relation $k_{inj} = \Phi(EO^+) / \tau$, où $\tau = 1 / k_{obs} = 400$ ps est la

constante de temps déterminée pour la formation du radical semi-oxydé sur la figure 8.11, la constante de vitesse d'injection peut être calculée :

$$k_{inj} = (9.5 \pm 1.4) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

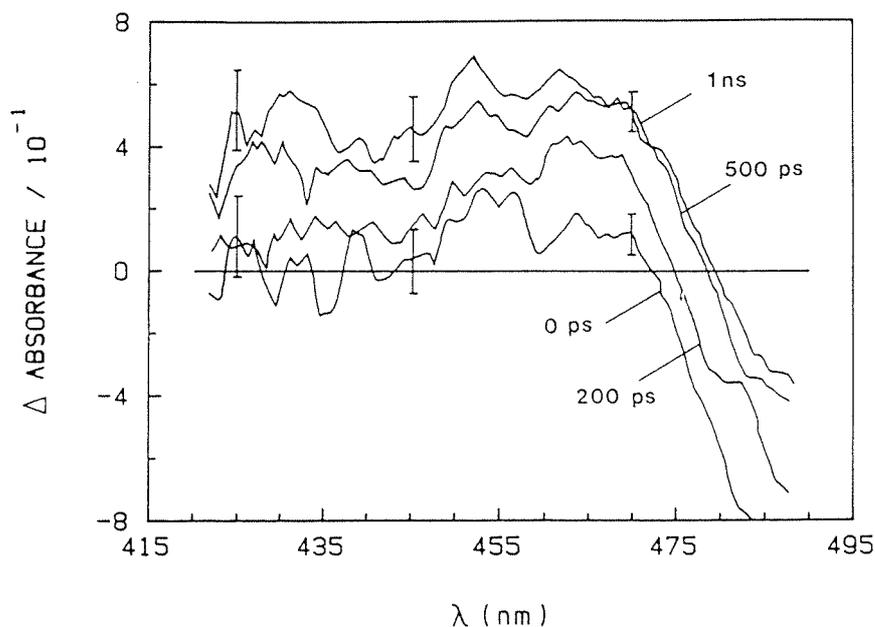


Figure 8.11 Photolyse par éclair laser picoseconde à $\lambda = 530 \text{ nm}$ de 10^{-5} M d'éosine en présence de 0.5 g/l de TiO_2 colloïdal (pH 3). Les signaux reportés sont des moyennes obtenues sur 18 coups successifs.

Une valeur équivalente de $\tau = 380 \pm 40 \text{ ps}$ a été trouvée pour le temps de vie de fluorescence de l'éosine, dans les conditions de la figure 8.11, par application de la technique de comptage de photon [32].

Pour une interprétation plus approfondie de ces résultats cinétiques de l'injection d'un électron du singulet de l'éosine dans la bande de conduction du semi-conducteur colloïdal, nous évoquerons la théorie des réactions non-adiabatiques de transfert hétérogène d'électron, présentée au paragraphe 2.4. La constante de vitesse d'injection à l'interface est donnée par l'expression (2.59) qui, après substitution

par les relations (2.61) et (2.62), peut être approximée par :

$$k_{inj} = \frac{kT}{h} \exp(-\beta dr) \cdot \exp\left(\frac{-(\Delta_r G_{et}^{\circ} + \Lambda)^2}{4 \Lambda RT}\right) \quad (8.16)$$

où tous les symboles ont leur signification usuelle. En admettant des valeurs numériques respectivement de $\beta \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$, $dr = 5 \text{ \AA}$ et $\Delta_r G_{et}^{\circ} = -0.9 \text{ eV}$, l'énergie de réorganisation Λ associée au transfert de charge hétérogène est déterminée comme étant approximativement de $\Lambda \approx 0.4 \text{ eV}$. L'équation (8.16) prédit, pour un transfert d'électron se produisant dans des conditions optimales ($\Delta_r G_{et}^{\circ} = -\Lambda$), une constante de vitesse maximale de $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. La valeur de k_{inj} mesurée, inférieure à cette limite d'un facteur 60 seulement à pH 3, peut donc être considérée comme très élevée. La sensibilisation dans ces conditions demande pourtant un surpotentiel de près de 1 eV. Une telle dépense en enthalpie libre est rendue nécessaire par la compétition imposée par les autres processus de désactivation de l'état singulet. Elle est malheureusement beaucoup trop importante pour que le système éosine/ TiO_2 soit réellement intéressant en ce qui concerne son utilisation pratique dans la conversion photo-chimique de l'énergie.

8.1.3. Réaction de transfert inverse d'électron intra- et inter-particulaire .

La figure 8.12 montre les oscillogrammes obtenus par application de la photolyse par éclair laser ns à des solutions aqueuses d'éosine (pH 3) en présence de TiO_2 colloïdal (3g/l). La montée verticale de l'absorbance mesurée à $\lambda = 470 \text{ nm}$ indique la formation de l'espèce EO^+ durant l'impulsion excitatrice. La décroissance subséquente du signal se produit en deux phases : une première composante, achevée après environ 10 μs , est suivie par une étape beaucoup plus lente s'étendant sur plusieurs centaines de microsecondes. Le comportement temporel du bleaching

de l'état fondamental du sensibilisateur correspond à l'image-miroir de la disparition du radical semi-oxydé.

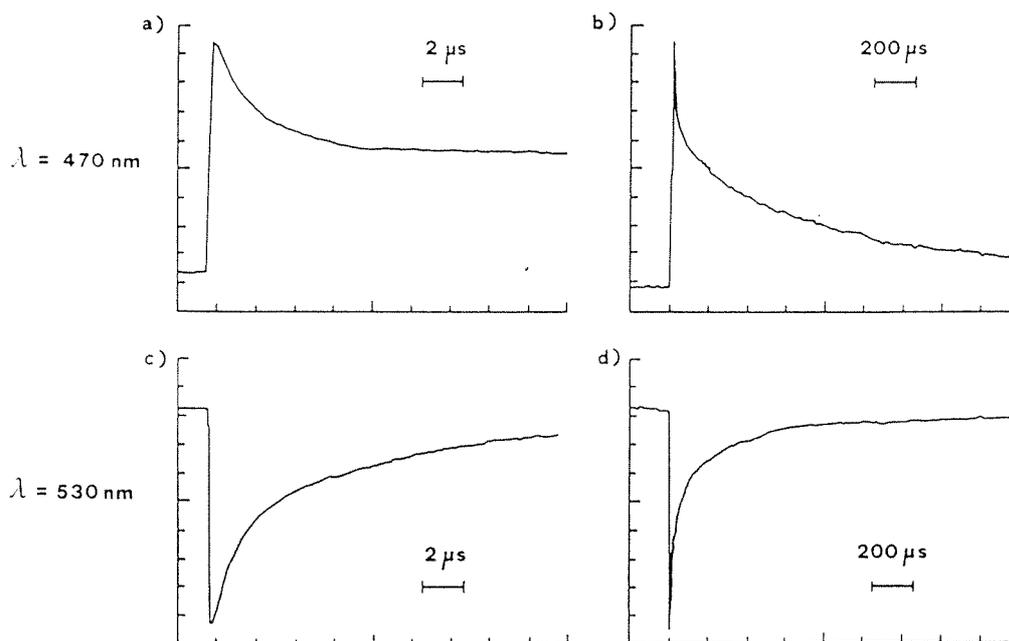


Figure 8.12 Oscillogrammes obtenus lors de la photolyse de solutions d'éosine (10^{-5} M) en présence de 3 g/l de TiO_2 à pH 3. Les particules ne sont protégées par aucun polymère. L'évolution temporelle des absorbances à 470 et 530 nm est illustrée à deux échelles de temps différentes. Il est à noter que l'état triplet $\text{EO}(T_1)$ contribue au signal mesuré à 530 nm.

Les étapes rapides, à la fois pour la décroissance de l'absorption de EO^+ et pour le bleaching de $\text{EO}(S_0)$, obéissent à des lois de premier ordre. Par analyse cinétique des données de la figure 8.12, une constante de vitesse de $4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ a été obtenue. Il a été trouvé par contre que la réaction plus lente de EO^+ est cinétiquement complexe et qu'elle correspond à un mélange de premier et de second ordre. Le temps de demi-vie initial γ est de l'ordre de $230 \mu\text{s}$. A la fin du processus de disparition du radical semi-oxydé, seuls 96 % de la concentration initiale d'éosine sont récupérés; le reste étant irréversiblement perdu [33].

Les conditions dans lesquelles les mesures de la figure 8.12 sont effectuées ont été choisies de telle sorte qu'une charge élémentaire au plus soit injectée par particule de dioxyde de titane. L'augmentation du nombre moyen d'électrons par particule $\langle i \rangle$, pour une diminution de la concentration en TiO_2 , est reflétée par le tableau 8.2 :

$[\text{TiO}_2]$ (g/l)	$\langle i \rangle$
0.1	17.1
0.2	10.2
0.5	5.4
1.0	3.0
3.0	1.0

Tableau 8.2 Nombre moyen d'électrons injectés par particule en fonction de la concentration de dioxyde de titane colloïdal. Les valeurs de $\langle i \rangle$ sont calculées pour les conditions de la figure 8.10 par les données reportées sur les figures 8.8, 8.9 et le tableau 8.1.

Lorsque $\langle i \rangle > 1$, un comportement biphasé de la cinétique de décroissance de EO^+ est également observé. De la même façon que pour la recombinaison des porteurs de charge hors équilibre, dont le cas présente une certaine similitude, la fraction de radical oxydé disparaissant dans l'étape rapide, aussi bien que la vitesse de celle-ci, augmentent pour un nombre important d'électrons injectés par particule.

Ces observations peuvent être rationalisées par le schéma représenté par la figure 8.13. L'excitation de l'éosine dans son état singulet produit une espèce transitoire énergétique hautement réductrice dont l'injection d'un électron dans la bande de conduction aboutit à la formation d'un radical du sensibilisateur oxydé à la surface de la particule.

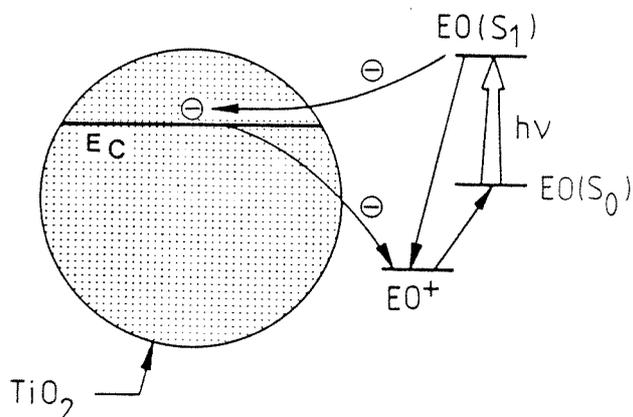


Figure 8.13 Illustration schématique de l'injection de charge et du transfert inverse d'électron intra-particulaire dans la photo-sensibilisation d'une particule colloïdale de semi-conducteur par l'éosine.

Le transfert inverse d'électron :



peut alors se produire en deux étapes : La première phase rapide implique des paires electron- EO^+ associées à leur particule hôte originale. On peut s'attendre à ce qu'un tel processus intra-particulaire suive une loi de premier ordre, si une seule paire par particule participe à la réaction [35]. Dans les conditions de la figure 8.12, où ce critère est respecté, seule une fraction de 50 % du colorant semi-oxydé produit par l'impulsion laser est affectée par cette recombinaison rapide. La portion restante se désorbe vraisemblablement de la surface de l'oxyde et s'échappe dans le sein de la solution. Ces espèces sont finalement consommées par une réaction inverse semblable, mais qui implique préalablement la diffusion et la rencontre des radicaux EO^+ et des particules (mécanisme inter-particulaire). Pour la partie rapide de la décroissance, on peut écrire :

$$f(EO^+) = \frac{k_b}{k_b + k_d} = \frac{k_b}{k_{obs}} \quad (8.18)$$

où $f(E0^+)$ est la fraction du sensibilisateur oxydé impliqué dans le transfert intra-particulaire inverse, k_b , k_d , respectivement les constantes de vitesse de premier ordre pour la recombinaison et la désorption et $k_{obs} = 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ la constante de vitesse observée pour la disparition de l'absorbance de $E0^+$. De l'équation (8.18), on tire, pour $f(E0^+) = 0.5$, le paramètre :

$$k_b = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} ,$$

correspondant à un temps de vie moyen de 5 μs pour une paire unique électron- $E0^+$ associée à une particule de semi-conducteur. La diffusion de l'électron dans le solide étant suffisamment rapide, la cinétique de recombinaison reflète celle du transfert d'électron à l'interface. Il est intéressant de constater que ce transfert de charge inverse se produit à une vitesse inférieure d'un facteur 4'000 environ à celle de l'injection. Un tel comportement est compatible avec la théorie classique du transfert d'électron, où sa nature hautement exothermique suffit à faire entrer la réaction de recombinaison dans la zone inversée de Marcus, pour laquelle une diminution de la constante de vitesse est prédite lors d'une élévation de la force motrice. D'autres effets sont à même plus vraisemblablement d'expliquer ce phénomène. En effet, la théorie de Marcus ne prend pas en considération de facteur entropique. Ce dernier, dans notre cas, favorise largement la délocalisation de l'électron dans les quelques 6'000 niveaux disponibles de la bande de conduction d'une particule, au détriment de sa capture par une seule espèce à la surface, si oxydante soit-elle. Le piègeage des électrons de conduction à l'intérieur du solide peut également jouer un rôle dans le même sens, en opposant une barrière d'activation supplémentaire au transfert de charge inverse.

La faible vitesse de la réaction de recombinaison entre l'électron injecté et la molécule oxydée de colorant représente une caractéristique désirable pour la sensibilisation, où une séparation de charge la plus efficace et la plus durable possible est recherchée.

8.1.4. Piégeage des électrons injectés dans la bande de conduction par des dépôts catalytiques de métaux nobles.

Le platine et le dioxyde de ruthénium possèdent tous deux des propriétés métalliques. Ces matériaux sont caractérisés par un travail d'extraction élevé, comparativement à celui du TiO_2 ($\chi \approx 4 \text{ eV}$) :

$$\chi(\text{Pt}) = 5.2 \text{ eV} [^{37}] ; \quad \chi(\text{RuO}_2) = 4.8 \text{ eV} [^{38}]$$

Leur déposition à la surface des particules de dioxyde de titane provoque par conséquent l'épuisement pratiquement complet des porteurs de charge majoritaires dans le semi-conducteur. Pour un solide massif, on attendrait d'un tel processus qu'il provoque la création d'une importante barrière de Schottky de 1.2 à 0.8 eV, respectivement, s'opposant au transfert des électrons de la bande de conduction au dépôt métallique. Dans un colloïde, la situation est très différente. Les dimensions extrêmement faibles des particules de TiO_2 , on l'a vu au paragraphe 2.2.4., préviennent la formation d'une couche de charge d'espace à l'intérieur du cristal et, par conséquent, excluent toute barrière de potentiel à l'interface métal/ semi-conducteur. D'autres phénomènes, dont l'inter-diffusion du dépôt catalytique et de son support [^{39}], contribuent à rendre le contact électrique entre ceux-ci du type ohmique. Dans ces conditions, de petits îlots de Pt ou RuO_2 , disposés à la surface de nos particules colloïdales de dioxyde de titane, devraient constituer des pièges extrêmement efficaces pour les électrons de conduction, créés par injection de charge à partir du sensibilisateur excité. Leurs propriétés catalytiques, en particulier pour la réduction des protons, rendent possible la conversion rapide des porteurs de charge stockés dans ces réservoirs en équivalents rédox moins réactifs vis-à-vis des radicaux du colorant oxydé.

De fait, un effet tout-à-fait spectaculaire de la déposition de dioxyde de ruthénium à la surface de nos sols sur la cinétique de recombinaison $e_{cb}^- - E0^+$ peut être observé. La figure 8.14 montre les oscillo-

grammes enregistrés lors de la photolyse par éclair laser de l'éosine dans un colloïde de TiO_2 chargé par 0.5 % de RuO_2 , dans les mêmes conditions qu'à la figure 8.12. La montée verticale du signal, mesuré à $\lambda = 470$ nm, indique la formation du radical EO^+ durant l'impulsion excitatrice. De cette absorbance maximale, on calcule un rendement quantique d'injection de l'ordre de 0.4, pratiquement identique à celui obtenu en absence de dépôt. Par contre, l'allure de la décroissance de cette extinction est très différente dans les deux cas, puisqu'en présence du catalyseur l'étape rapide de recombinaison intra-particulaire est entièrement supprimée. Cette fois, l'espèce EO^+ ne disparaît que lentement, avec un temps de demi-vie excédant $240 \mu\text{s}$. L'évolution temporelle du bleaching de l'état fondamental, observée à $\lambda = 530$ nm, correspond à l'image miroir du signal mesuré à 470 nm.

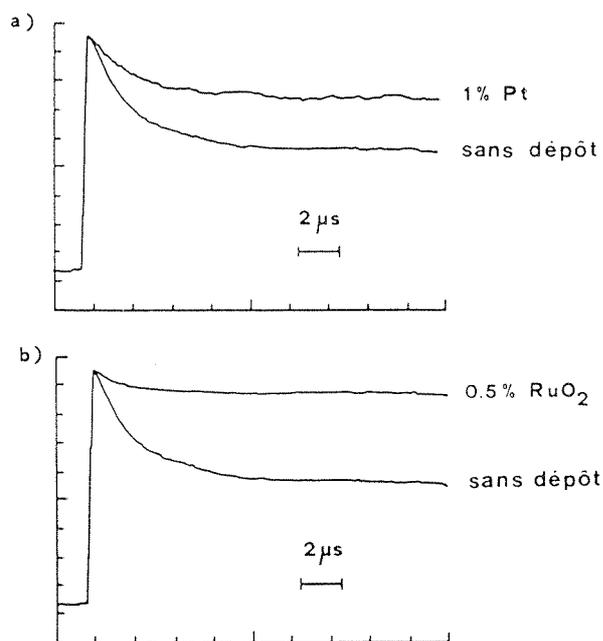


Figure 8.14 Evolution temporelle de l'absorption à 470 nm caractéristique de l'espèce EO^+ , formée lors de la photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 530$ nm de solutions de 10^{-5} M d'éosine dans des sols de TiO_2 colloïdal (3 g/l, pH 3). La comparaison des signaux illustre l'effet du dépôt de catalyseurs métalliques à la surface du semi-conducteur.

Un effet similaire est observé lorsque du platine est déposé en lieu et place du RuO_2 sur les particules de TiO_2 . Dans ce cas, une quantité de catalyseur plus importante est requise pour éliminer la phase rapide de transfert d'électron inverse. Pour un taux de 1 % de Pt, la disparition de l'espèce EO^+ à temps courts est toujours perceptible, mais n'affecte que 25 % de l'absorbance initiale générée par l'impulsion laser, contre les 50 % obtenus pour le semi-conducteur nu.

Ces observations sont rationalisées par le schéma de la figure 8.15. Le rôle du catalyseur étant de piéger les électrons injectés et d'intercepter ainsi leur recombinaison intra-particulaire avec les radicaux EO^+ adsorbés en surface, celui-ci permet à une plus large fraction du colorant semi-oxydé formé pendant l'éclair d'excitation de se désorber et de s'échapper en solution.

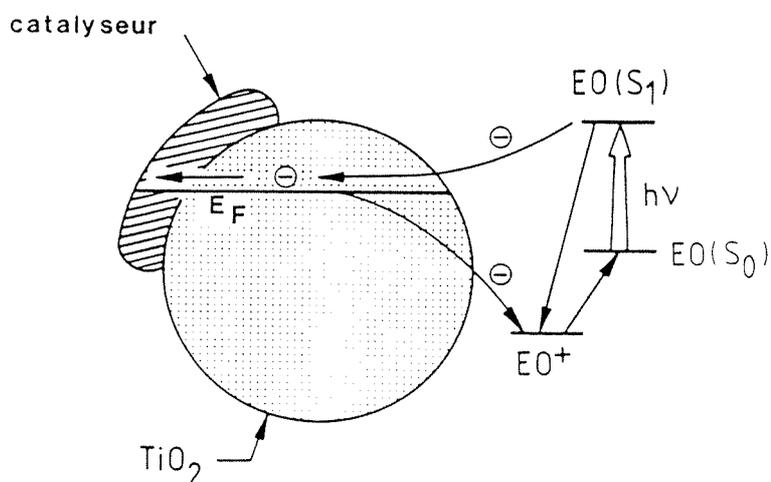


Figure 8.15 Représentation schématique du piégeage, par un dépôt catalytique, des électrons injectés dans la bande de conduction du dioxyde de titane, entrant en compétition avec leur recombinaison intra-particulaire impliquant les radicaux EO^+ adsorbés en surface.

Comme on l'a vu plus haut, la réaction inverse inter-particulaire lente n'implique plus dans ces conditions des électrons de conduction mais vraisemblablement des atomes H^* adsorbés à la surface du dépôt catalytique, ou encore, dans le cas du RuO_2 , des ions ruthénium du réseau dont la valence est inférieure à +4.

De la figure 8.14 (a), on peut tirer pour la première fois une valeur absolue de la constante de vitesse, k_{tr} , de transfert d'un électron de la bande de conduction du semi-conducteur au platine déposé à sa surface. Pour un taux de 1 % en Pt, la fraction de $E0^+$ participant à la recombinaison rapide est de 0.25, et la constante de vitesse observée pour cette étape $k_{obs} = 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Par analogie avec l'équation (8.18), on peut alors écrire :

$$f(E0^+) = \frac{k_b}{k_{obs}} = 0.25 \quad (8.19)$$

$$\text{où : } k_{obs} = k_b + k_d + k_{tr} \quad (8.20)$$

et de laquelle on calcule finalement pour constante de vitesse de piégeage des électrons : $k_{tr} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Le système modèle éosine/ TiO_2 colloïdal se prête, on le voit, à l'exploration détaillée de processus aussi fondamentaux que le transfert de charge à la surface du semi-conducteur et le piégeage des électrons dans les dépôts catalytiques de métaux nobles, dont le mécanisme et la dynamique n'avaient encore jamais été déterminés avec précision. En revanche, l'utilisation d'un colorant organique tel que l'éosine en tant que sensibilisateur du dioxyde de titane dans l'optique de la conversion photo-chimique est plus discutable. On l'a vu, l'injection de charge efficace à partir du singulet excité nécessite un gaspillage important de l'énergie fournie au système, ce qui limite notablement le rendement de stockage de l'énergie lumineuse. D'autre part, bien que de l'ordre de 4 % seulement, le rendement quantique des réactions parasites menant à une destruction irréversible du colorant est suffisant pour restreindre l'intérêt pratique de ce dernier, dont le recyclage doit pouvoir être opéré pratiquement à l'infini.

Pour toutes ces raisons, l'espoir dans le domaine de la sensibilisation à la lumière visible de semi-conducteurs à large bande interdite appliquée à la conversion photo-chimique de l'énergie se tourne actuellement vers des complexes inorganiques de métaux de transition.

8.2. Injection de charge à partir de complexes bipyridyl du ruthénium (II).

Le complexe de tris(2,2' bipyridyl) de ruthénium (II), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, et ses dérivés amphiphiles ont été largement étudiés pour leur importance dans les systèmes visant la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique [40]. Clark et Sutin [41] furent les premiers à accomplir la sensibilisation spectrale du TiO_2 par ce complexe en phase gazeuse. Des rendements quantiques d'injection extrêmement faibles ont pourtant été obtenus, qui indiquent que le sensibilisateur excité n'est en général pas suffisamment bien associé au semi-conducteur pour y injecter un électron efficacement pendant les quelques 600 ns de sa durée de vie. Comme cela a déjà été souligné dans le cas de l'éosine, l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde est une condition cruciale pour la sensibilisation. Des tentatives de modification de la surface de matériaux tels que SnO_2 et SrTiO_3 , par estérification [42] ou silanisation des groupes hydroxyles basiques avec des dérivés di-carboxylés du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, se sont avérées décevantes, dans la mesure où les rendements quantiques d'injection sont restés inférieurs à 0.03. Très récemment, une sensibilisation exceptionnellement efficace du dioxyde de titane, atteignant des rendements records de plus de 40 %, a en revanche été découverte pour le complexe de tris(4,4' carboxy-2,2' bipyridyl) ruthénium (II), RuL_3^{4-} [44,45].

Le titrage acide-base de ce dernier complexe hexa-carboxylé révèle une valeur du pK_a pour sa première protonation de 6.56. A pH inférieur à 2.0, l'addition de trois protons supplémentaires aboutit à la précipitation du composé sous sa forme zwitterionique. Au-dessous du point iso-électrique du TiO_2 , la charge négative du colorant tri-anionique provoque son adsorption quantitative sur les particules colloïdales. Contrairement au cas de l'éosine, l'association du complexe à la surface de l'oxyde n'entraîne aucun déplacement significatif de son

spectre d'absorption, où le maximum de la bande de transfert de charge métal→ligand reste fixé à $\lambda = 470$ nm. Au-dessous de pH 2, le tri-anion est apparemment stabilisé par son adsorption et ne se protone plus, indiquant une liaison relativement forte entre la surface et les groupes carboxylates du sensibilisateur.

L'addition de 0.5 g/l de TiO_2 colloïdal à une solution diluée de $5 \cdot 10^{-6}$ M du complexe à pH 2 provoque une diminution de plus de 95 % de l'intensité de sa luminescence. Le quenching de l'émission de RuL_3^{3-} par le semi-conducteur est confirmée par l'application de la technique de photolyse par éclair. La figure 8.16 (a,b) montre l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission mesurée à $\lambda = 630$ nm après excitation du colorant par une impulsion laser à 530 nm.

En (a), le temps de demi-vie de l'état excité du complexe à pH 2 dans l'eau pure est déterminé comme étant de l'ordre de $\tau = 600$ ns. En (b), la présence de TiO_2 colloïdal réduit si bien cette durée de vie que la luminescence suit essentiellement le profil temporel de l'impulsion de 15 ns. Une analyse effectuée par comptage de photon [32] aboutit dans ces conditions à une valeur de $\tau = 19$ ns.

L'oscillogramme de la figure 8.16 (c) représente le comportement du bleaching de l'état fondamental observé à $\lambda = 450$ nm pour RuL_3^{3-} adsorbé sur les particules colloïdales. Une composante cinétique rapide, correspondant à la décroissance de l'émission, est suivie par un retour lent à l'absorbance initiale s'étendant à l'échelle microseconde. L'apparition de ce bleaching persistant doit être attribué au quenching oxydatif du chromophore excité :



Le signal enregistré à 450 nm contient, en dehors du bleaching de l'état fondamental, une contribution positive due à l'absorption de la forme oxydée du complexe de Ru(III). En utilisant des valeurs du coefficient d'extinction molaire : $\epsilon_{450} \{Ru(II)L_3^{3-}\} = 19'000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et

$\epsilon_{450} \{Ru(III)L_3^{2-}\} = 4'880 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le complexe et sa forme oxydée respectivement, en conjugaison avec une méthode actinométrique éprouvée, basée sur le composé de $Ru(bpy)_3^{2+}$ [48,20], le rendement quantique d'injection de charge est évalué, à partir du bleaching relevé à la fin de l'impulsion laser, à $\Phi = 0.6 \pm 0.1$. A partir de la relation $k_{inj} = \Phi_{inj} / \tau$, on tire la constante de vitesse de l'injection électronique : $k_{inj} = 3.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

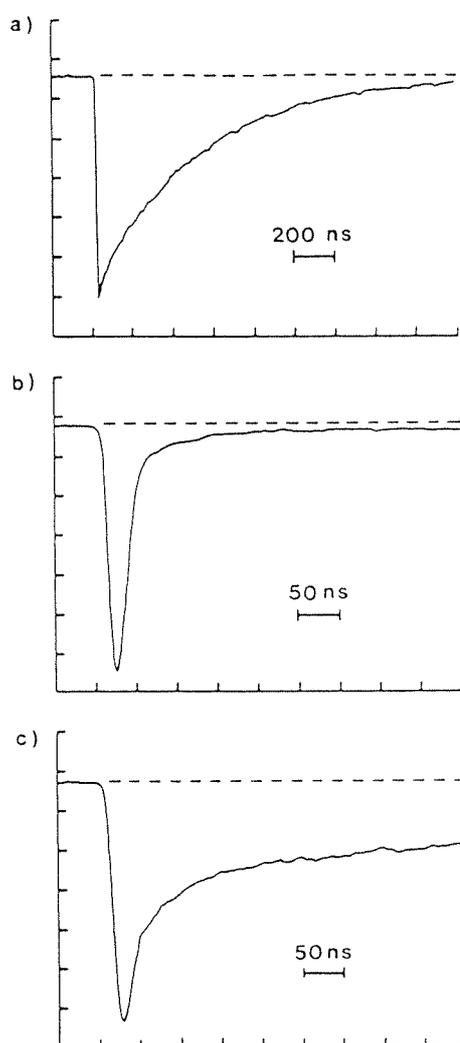
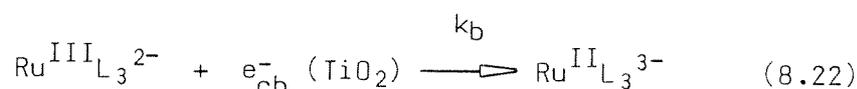


Figure 8.16 Photolyse par éclair laser ns à $\lambda = 530 \text{ nm}$ de solutions de RuL_3^{3-} ($5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) à pH 2.0. (a) émission à $\lambda = 630 \text{ nm}$ du complexe en absence de TiO_2 . (b) émission à la même longueur d'onde en présence de TiO_2 colloïdal (0.5 g/l). (c) bleaching de l'état fondamental du complexe, adsorbé à la surface du semi-conducteur, relevé à $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Le retour lent à l'état fondamental observé à la figure 8.16 (c) est attribué à la recombinaison intra-particulaire des électrons de conduction et du complexe oxydé. Sa cinétique, caractérisée par une constante de vitesse $k_b = 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, pratiquement identique à celle obtenue dans le cas de l'éosine, apparaît comme typique d'un tel processus du transfert inverse d'électron :



Contrairement au complexe carboxylé, l'émission de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ à pH 2 n'est pas affectée par la présence de TiO_2 colloïdal, même à des concentrations excédant 10 g/l. A pH 10 par contre, dans des conditions où le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ est adsorbé en partie sur le dioxyde de titane [49], un rendement quantique d'injection $\Phi_{\text{inj}} = 0.07$, ainsi que des constantes de vitesse $k_{\text{inj}} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k_b \approx 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, sont mesurés de la même façon. Le tableau 8.3 montre que le potentiel rédox des états excités des différents sensibilisateurs employés dans cette étude sont très similaires. Les faibles performances du complexe bipyridyl de ruthénium simple ne doivent donc être imputées qu'à sa charge positive, prévenant son adhésion à la surface du semi-conducteur au-dessous du point iso-électrique de ce dernier. A pH élevé où la situation est inversée en faveur de l'adsorption du colorant, la force motrice pour la réaction d'injection de charge dans la bande de conduction du dioxyde de l'anatase, tombée de quelque 900 meV à 470 meV ne suffit apparemment pas à assurer une sensibilisation efficace.

A travers les trois exemples de sensibilisateurs traités dans ce chapitre, on constate que l'adsorption nécessaire du colorant à la surface des particules semi-conductrice restreint considérablement la liberté de choix des paramètres des systèmes, en imposant un domaine de pH relativement étroit qui ne correspond généralement pas à des conditions optimales pour la conversion photo-chimique de l'énergie. A cet égard, la dérivatisation de particules de dioxyde de titane par des complexes

associés au solide par des liaisons covalentes, telle qu'elle a été réalisée très récemment [44], en assurant un contact constant du chromophore et du solide accepteur et en permettant au transfert d'électron de se produire par un mécanisme de sphère interne, ou l'utilisation de sensibilisateurs fortement chélatant du titane [6b], devraient sans doute constituer la réponse aux problèmes soulevés. De fait les résultats préliminaires enregistrés jusqu'ici pour la sensibilisation de nos colloïdes de TiO₂ par des complexes carboxylés du ruthénium fixés à la surface, ou encore par l'alizarine-S, s'avèrent encourageants .

S	$\phi^{\circ}(S^*/S^+)$	$\phi^{\circ}(S^+/S)$	$\Delta E / eV$
EO	- 1.2	+ 1.1	2.30
Ru(bpy) ₃ ²⁺	- 1.17	+ 1.52	2.69
RuL ₃ ⁴⁻	- 1.31	+ 1.32	2.63

Tableau 8.3 Potentiels rédox standard (V/NHE) tirés des références [23] et [46], caractéristiques des sensibilisateurs, S, étudiés dans ce chapitre. Les valeurs de ΔE représentent les énergies d'excitation du chromophore dans l'état actif vis-à-vis de l'injection d'un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane.

Références et notes du chapitre 8.

- [¹] J. Bourdon, J. Phys. Chem. 69, 705 (1965)
- [²] a) E. Inoue, in "Current Problems in Electrophotography"; W.E. Borg, K. Hauffe, eds., de Gruyter, Berlin (1972); p. 146
b) H. Meier, "Die Photochemie der organischen Farbstoffe"; Springer, Berlin (1963)
c) K. Hauffe, J. Range, Z. Naturforsch. B, 23 B, 736 (1968)
d) U. Bode, K. Hauffe, Y. Yshikawa, H. Pusch, Z. Phys. Chem. (NF), 85, 2973 (1974)
- [³] a) H. Gerischer, M.E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost, H. Tributsch, Electrochim. Acta 13, 150 (1968)
b) H. Tributsch, H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 251 (1969)
c) H. Gerischer, F. Willig, Top. Curr. Chem. 61, 31 (1976)
d) M. Spitler, M. Calvin, J. Chem. Phys. 67, 5193 (1977)
e) T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda, J. Phys. Chem. 84, 51 (1980)
f) C.D. Jaeger, F.R.F. Fan, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 102, 2592 (1980)
g) T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, in "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis"; M. Grätzel ed., Academic Press, New York (1983)
- [⁴] J. Moiser, Monatsch. Chem. 8, 373 (1887)
- [⁵] E.K. Putzeiko, A. Terenin, Zh. Fiz. Khim. 23, 676 (1949)
- [⁶] a) K. Hauffe, Photogr. Sci. Eng. 20, 125 (1976)
b) H. Danzmann, K. Hauffe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 439 (1975)
c) Agfa-Gevaert, Brevet français no. 1 547 196 (1966)
d) W.M. Lee, British Patent 1 267 308 (1969)
e) R. Brändli, P. Rys, H. Zollinger, H.R. Oswald, F. Schweizer, Helv. Chim. Acta 53, 1133 (1970)
- [⁷] F.R.F. Fan, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 101, 6139 (1979)
- [⁸] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel,

- Nature (London), 284, 158 (1981); J. Am. Chem. Soc. 103, 6423 (1981)
- [⁹] a) K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, Nouv. J. Chim. 7, 249 (1983)
b) V.H. Houlding, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 105, 5695 (1983)
c) T. Shimidzu, T. Lyoda, Y. Koide, N. Kanda, Nouv. J. Chim. 7, 21 (1983)
- [¹⁰] T. Iwasaki, S. Oda, T. Sawada, K. Honda, J. Phys. Chem. 84, 1060 (1980); *ibid.* 84, 2800 (1980); Photogr. Sci. Eng. 25, 6 (1981)
- [¹¹] A. Terenin, I.A. Akimov, J. Phys. Chem. 69, 730 (1965); Z. Phys. Chem. 217, 307 (1961)
- [¹²] J. Kiwi, Chem. Phys. Lett. 83, 594 (1981)
- [¹³] P.V. Kamat, M.A. Fox, Chem. Phys. Lett. 102, 379 (1983)
- [¹⁴] a) L'éosine-Y n'a qu'une faible tendance à former des dimères en solution aqueuse (constante d'équilibre : $9 \cdot 10^{-3}$). Des évidences spectrales d'un tel phénomène n'ont été trouvées qu'à des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-5}$ M [^{14b}].
b) K.K. Rohatapi, A.K. Mukhophadhyay, Photochem. Photobiol. 14, 551 (1971)
- [¹⁵] Un déplacement similaire du spectre du dianion de l'éosine a été observé lors de son adsorption sur des poudres de ZnO [¹⁰]
- [¹⁶] B. Soep, A. Kellmann, M. Martin, L. Lindquist, Chem. Phys. Lett. 13, 241 (1972)
- [¹⁷] E. Lendvay, J. Phys. Chem. 69, 738 (1965)
- [¹⁸] Y. Liang, A.M. Goncalves, D.K. Negus, J. Phys. Chem. 87, 1 (1983)
- [¹⁹] G.R. Fleming, A.W.E. Knight, J. Morris, G.W. Robinson, R.J.S. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 99, 4306 (1977)
- [²⁰] U. Lachish, P.P. Infelta, M. Grätzel, Chem. Phys. Lett. 62, 317 (1979)
- [²¹] V. Kasche, L. Lindquist, Photochem. Photobiol. 4, 923 (1965)
- [²²] T. Ohno, S. Kato, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 232 (1966)

- [²³] R.O. Loutfy, J.H. Sharp, *Photogr. Sci. Eng.* 20, 165 (1976)
- [²⁴] Les valeurs reportées dans la littérature pour $\phi^{\circ}(\text{EO}/\text{EO}^-)$ sont - 0.85 V/NHE [²³] et - 0.79 V/NHE [²⁵].
- [²⁵] A.G. Kepka, L.I. Grossweiner, *Photochem. Photobiol.* 14, 621 (1971)
- [²⁶] R. Rossetti, L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4336 (1984)
- [²⁷] Le maximum d'absorption de EO^+ adsorbé sur le TiO_2 à $\lambda = 475$ nm est déplacé de 13 nm par rapport au λ_{max} dans l'eau pure [²¹]. Pour le calcul de la concentration du radical, on admet que le coefficient d'extinction maximal ($\epsilon = 6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) n'est pas affecté par l'adsorption.
- [²⁸] P.G. Bowers, G. Porter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, A 297, 348 (1967)
- [²⁹] Cette valeur a été déterminée à la figure 8.6 pour l'éosine en solution homogène. Les valeurs rapportées dans la littérature pour $\epsilon_{600}\{\text{EO}(\text{T}_1)\}$ divergent: $1.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [²⁵], $7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [²¹], $\epsilon_{518} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [²⁸].
- [³⁰] M.D. Hatley, J.J. Kozak, G. Rothenberger, P.P. Infelta, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 84, 1508 (1980)
- [³¹] Une analyse détaillée est donnée dans la référence [³⁰] pour le cas de réactions à la surface d'assemblages micellaires. Comme l'éosine est liée aux particules par des ponts hydrogène, sa diffusion peut être considérablement moindre que celle qui est considérée dans ce travail.
- [³²] Cette mesure a été effectuée par le Dr. R. Humphry-Baker, grâce à un laser ps à ions de Kr à couplage actif de modes et d'un fluorimètre de type PRA 2000.
- [³³] Ce bleaching permanent est attribué à une réaction parasite des radicaux EO^+ qui, par analogie avec la fluoresceïne [³⁴], pourraient se dimériser : $2 \text{EO}^+ \rightarrow (\text{EO}^+)_2$.
- [³⁴] L. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 67, 1701 (1963)
- [³⁵] Le cas est similaire aux cinétiques de transfert d'électron intra-micellaire, traitées par les références [^{30,36}].
- [³⁶] a) M. Maestri, P.P. Infelta, M. Grätzel, *J. Chem. Phys.* 69, 1522 (1978)

- b) Y. Moroi, P.P. Infelta, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 101, 573 (1979)
- [³⁷] R.G. Wilson, J. Appl. Phys. 37, 2261 (1966)
- [³⁸] M. Tomkiewicz, Y.S. Yuang, F. Pollak, J. Electrochem. Soc. 130, 1514 (1983)
- [³⁹] G.A. Hope, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 87, 1979 (1983)
- [⁴⁰] N. Serpone, E. Pelizzetti, M. Grätzel, Coord. Chem. Rev. 64, 225 (1985); et références citées
- [⁴¹] W.D. Clark, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 99, 4676 (1977)
- [⁴²] S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnet, K.R. Seddon, R.D. Wright, Nature (London), 280, 571 (1979); Faraday Disc. Chem. Soc. 70, 285 (1980)
- [⁴³] P.K. Gosh, T.G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. 102, 5543 (1980)
- [⁴⁴] D. Duonghong, N. Serpone, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 67, 285 (1984)
- [⁴⁵] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, M. Grätzel, J. Augustynski, J. Am. Chem. Soc. 107, 2988 (1985)
- [⁴⁶] C. Foreman, Ph. D. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill (E.-U.)
- [⁴⁷] Cette valeur du coefficient d'extinction de la forme oxydée du complexe de Ru(III) est déterminée après oxydation photochimique quantitative d'une solution de RuL_3^{3-} de concentration connue à pH 4, en présence d'un excès de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et de AgNO_3 10^{-5} M.
- [⁴⁸] P.A. Brugger, P.P. Infelta, A.M. Braun, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 320 (1981)
- [⁴⁹] D.N. Furlong, W.H.F. Sasse, Colloids Surf. 7, 115 (1983);
ibid. 7, 29 (1983) .

9. REMARQUES CONCLUSIVES

La chimie des réactions d'oxydo-réduction induites par la lumière en solution n'est pas une science nouvelle. Pourtant, en quittant ses aspects fondamentaux, pour son application à la conversion énergétique, à la synthèse organique ou encore à la dégradation des polluants, elle a bénéficié récemment d'un regain d'intérêt considérable.

On s'est alors rendu compte que les systèmes homogènes, pour pouvoir être utilisables dans la réalisation de processus endothermiques, souffraient de graves désavantages. En dehors des assemblages moléculaires tels que les micelles ou les membranes fonctionnalisées, tentant d'imiter dans une certaine mesure les processus naturels de stockage de l'énergie lumineuse et de sa conversion en équivalents oxydants et réducteurs, les systèmes micro-hétérogènes basés sur les semi-conducteurs se sont dès lors rapidement imposés.

Le solide couvre dans ces conditions à la fois les fonctions de sensibilisateur, de réservoir de porteurs de charge, de surface d'adsorption des réactants et de support d'autres catalyseurs. Il va de soi qu'une ingénierie propre à la conception et au développement de systèmes synthétiques utiles passe par une connaissance approfondie des caractéristiques des réactions de transfert d'électron à l'interface solide-électrolyte. Or un besoin urgent existe encore dans ce domaine. Par leur nature même, les processus photo-chimiques induits dans ces conditions sont en effet difficilement observables. Bien qu'extrêmement puissante, la photo-électrochimie, restreinte à des électrodes macroscopiques, est limitée cinétiquement par un temps de réponse important inhérent à celles-ci. Elle ne permet que rarement la clarification de mécanismes complexes. De plus, l'extrapolation des résultats obtenus par cette technique à des dispersions de poudres, généralement utilisées en pratique, est souvent discutable.

La préparation de dispersions colloïdales transparentes de par-

ticules semi-conductrices a rendu possible l'application de méthodes d'investigations spectroscopiques et cinétiques bien établies. En particulier, la photolyse par éclair laser, associée aux techniques de spectroscopie rapide se sont révélées être un outil pratiquement universel pour la mesure des dynamiques de réaction de transfert de charge à l'interface, l'identification d'intermédiaires transitoires et l'établissement de mécanismes détaillés.

Si les résultats obtenus dans ce travail, souvent pour des systèmes modèles, ne sont pas complètement inattendus, nombre de suspicions et d'hypothèses formulées au préalable y ont trouvé leur première confirmation ou un démenti définitif. La plupart des paramètres cinétiques déterminés ici quantitativement étant accessibles pour la première fois, l'ordre de grandeur de ceux-ci permet de se faire une idée plus précise des processus gouvernant réellement les propriétés observées et de rationaliser certains effets importants.

Dans un premier temps, il a été montré que la dynamique des réactions rédox hétérogènes étudiées, contrôlées par le transfert d'électron, pouvaient avantageusement être décrites par les théories courantes du transfert de charge ou de l'électrochimie classique, reliant la cinétique des processus à leur thermodynamique. La vitesse de transfert électronique à la surface du dioxyde de titane colloïdal, en dehors d'effets évidents dus à l'adsorption par attraction électrostatique entre la surface chargée de l'oxyde et les ions des réactants, a été trouvée dépendre fortement de la nature de la molécule partenaire. Les fonctions carboxyliques semblent jouer à cet égard un rôle particulièrement favorable.

Enfin, la découverte d'une absorption, facilement observable, propre aux électrons de conduction générés par la lumière au sein même du solide, outre les enseignements qu'elle a déjà apportés au niveau de l'établissement directe des cinétiques de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge dans le semi-conducteur, est probablement le point le plus important soulevé par cette étude. On peut en effet imaginer à ce stade que toutes les réactions photo-rédox à la surface de

telles dispersions, y compris celles qui n'impliquent que des espèces incolores, peuvent être suivies cinétiquement par la mesure spectroscopique de l'absorption caractéristique des électrons piégés de la bande de conduction sans aucun obstacle majeur.

De nombreuses améliorations de systèmes existants basés sur le dioxyde de titane, par exemple au niveau de sa sensibilisation à la lumière visible ou à l'optimalisation de la séparation de charges dans le solide par un dopage judicieux, ne devraient sans doute pas tarder à intervenir, suscitées par les études plus fondamentales réalisées dans les systèmes modèles constitués de colloïdes.

R E M E R C I E M E N T S

Des remerciements tout particuliers sont dûs :

Au Dr. Robin Humphry-Baker, pour son appui efficace, ses conseils et sa disponibilité constante en ce qui concerne tous les équipements laser et spectroscopiques, ainsi que pour la réalisation de nombreuses mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière et de comptage de photon.

Au Dr. Pierre P. Infelta, pour la mise au point de tous les programmes d'acquisition, de traitement de données et de dessin ayant permis entre autres la confection de la plupart des figures de ce mémoire.

Au Prof. Nick Serpone pour son accueil chaleureux au Centre canadien de photolyse par éclair laser picoseconde qu'il dirige à Montréal et sa participation personnelle à plusieurs expériences de spectroscopie rapide.

Aux Drs. Ulrich Kölle, Guido Rothenberger et à M. Roland Gallay pour leur contribution directe à différentes phases déterminantes de cette étude.

A Mme Nelly Gourdou, Francine Duriaux et à tous les collègues et amis, qui à divers degrés m'ont aidé dans l'achèvement de ce travail.

Ma reconnaissance va naturellement au fonds "Energie" de la Communauté Economique Européenne et au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour le financement de cette recherche.

Enfin et surtout, ma profonde gratitude est acquise à M. le professeur Michael Grätzel, mon directeur de thèse, pour la direction exemplaire qu'il a donnée à ce travail, la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces quatre années et l'enthousiasme pour la recherche qu'il a su me communiquer .

C U R R I C U L U M V I T A E

Nom : MOSER Jacques Edouard
Né le : 23 juin 1958 à Yverdon (VD)
Originaire de : Röthenbach i.E. (BE)

Instruction

1965 - 1974 Ecoles primaire et secondaire, Yverdon (VD)

1974 - 1977 Etudes secondaires supérieures, CESSNOV section gymnasiale, Cheseaux-Noréaz (VD). Obtention du baccalauréat ès sciences et de la maturité fédérale type C.

1977 - 1981 Etudes universitaires à l'Ecole polytechnique fédérale et à l'Université de Lausanne, section chimie.

1981 Travail de diplôme effectué sous la direction du Dr. H. van den Bergh, sur la dissociation multi-photonique induite par laser infra-rouge des fréons deutériés.

1982 Diplôme d'ingénieur-chimiste EPFL

1982 - 1986 Thèse de doctorat, menée à l'institut de chimie-physique de l'EPFL, sous la direction du Prof. Michael Grätzel. Assistant de cours et de travaux pratiques en thermodynamique, photo-chimie et photo-physique.

Stages

Juil.-Oct. 1980 SANDOZ AG, Basel : Conception d'un nouveau type de réacteur destiné à la production de colorant

Oct.-Nov. 1984

Juil.-Août 1985 Canadian Picosecond Laser Flash-Photolysis Centre, Concordia University, Montréal (Canada) : Etude des étapes rapides de transfert d'électrons dans la sensibilisation à la lumière visible du dioxyde de titane et de recombinaison des porteurs de charge dans le solide.

Liste des publications

- 1) J. Moser, M. Grätzel. *Helv. Chim. Acta* 65, 1436 (1982)
"Photoelectrochemistry with colloidal semiconductors. Laser study of halide oxidation in colloidal dispersions of TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ "
- 2) J. Moser, P. Morand, R. Duperrex, H. van den Bergh, *Chem. Phys.* 79, 277 (1983)
"Deuterium separation and infrared photochemistry in CF_2HCl "
- 3) M. Grätzel, J. Moser, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 80, 3129 (1983)
"Multielectron storage and hydrogen generation with colloidal semiconductors"
- 4) J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6547 (1983)
"Light-induced electron transfer in colloidal semiconductor dispersions : single vs. dielectronic reduction of acceptors by conduction-band electrons"
- 5) J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6557 (1984)
"Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors"
- 6) J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2988 (1985)
"Highly efficient sensitization of titanium dioxide"
- 7) U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 24, 2253 (1985)
"Dynamics of interfacial charge-transfer reactions in semiconductor dispersions. Reduction of cobaltoceniumdicarboxylate in colloidal TiO_2 "
- 8) J. Moser, M. Grätzel, D.K. Sharma, N. Serpone, *Helv. Chim. Acta* 68, 1686 (1985)
"Picosecond time resolved studies of photosensitized electron injection in colloidal semiconductors"
- 9) G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, D.K. Sharma, N. Serpone, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 8054 (1985)
"Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles"
- 10) R. Gallay, J.J. van der Klink, J. Moser, *Helv. Phys. Acta* 58, 805 (1985); *Phys. Rev.* manuscript soumis pour publication (1986)
"Continuous and pulsed EPR study of $\text{TiO}_2\text{-V}^{4+}$ powders in the anatase and rutile phases".