

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES
(BIOPHYSIQUE)

PAR
ALI CHAMI KHAZRAJI

CONTRÔLE D'AGRÉGATION DU SENSIBILISATEUR ORGANIQUE, LA
MÉROCYANINE 540 (MC540), AFIN D'OBTENIR DES CELLULES
PHOTOÉLECTROCHIMIQUES EFFICACES

MAI 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A tous ceux qui me sont chers
à titre de reconnaissance, d'amour et d'affection.

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mes sincères gratitude à mon directeur, le Dr Surat Hotchandani, pour ses conseils, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au Dr Prashant V. Kamat du Radiation Laboratory, de l'Université de Notre Dame, Indiana, USA, de m'avoir accepté à mener toutes mes expériences dans son laboratoire.

Lors des études graduées, la réussite et la concrétisation d'un projet de recherche requièrent toute la confiance et la collaboration d'une équipe de travail. Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à atteindre mon objectif.

RÉSUMÉ

Ce travail est une contribution dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Il présente des études effectuées sur la mérocyanine (MC540) en solution et en couches minces, en utilisant les techniques de la spectroscopie et de la photolyse par éclairs lasers. Ces études ont permis de déterminer les effets du milieu micellaire récemment développé. Les résultats ainsi obtenus ont fait l'objet d'une publication scientifique dans le *journal Physical Chemistry B* (Khazraji et al., 1999, 103, 4693-4700).

En effet, la MC540 est un pigment anionique qui se dissout dans l'acétonitrile et l'AOT/heptane (sodium diisooctyl sulfosuccinate appelé Aérosol-OT ou AOT). La proportion des dimères de type-H du MC540 est de 42% dans la solution d'acétonitrile (ACN) mais, dans la solution AOT/heptane (hep) elle n'est que de 26%. La diminution du nombre d'agrégats de type-H est au profit des monomères dans le milieu micellaire (AOT/hep). Même à des concentrations plus élevées, la bande d'absorption des monomères continue à dominer celle des dimères de type-H dans la solution AOT/hep. Il en résulte une augmentation du rendement quantique de fluorescence. En outre, le milieu micellaire est plus visqueux et moins polaire du fait que les molécules du MC540 sont confinées dans la partie hydrophobe des micelles inversées d'AOT. Par conséquent, l'état excité singule du MC540 acquiert de la stabilité.

Sa durée de vie a augmenté de 370 ps dans la solution d'acétonitrile à 2.1 ns dans la solution AOT/hep. Cet état joue un rôle primordial dans l'injection de charges dans la bande de conduction des semi-conducteurs.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de l'efficacité de génération du photocourant appelé IPCE est due à la chute du nombre de dimères de type-H du MC540 ainsi qu'à la rigidité et la stabilité acquises par l'état excité singule du MC540 dans le milieu micellaire. En effet, l'étude effectuée sur deux CPE, l'une dans la solution d'acétonitrile et l'autre dans le milieu micellaire, montre une nette différence dans les performances des CPE. De plus, les valeurs obtenues au niveau du photovoltage à circuit-ouvert et du photocourant à court-circuit sont, respectivement, de 90 mV et de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution d'acétonitrile et de 210 mV et de $350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution d'AOT/hep. L'IPCE calculée pour l'ACN et l'AOT/hep est, respectivement, de 7% et de 46%.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	xvii

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

1.1 Généralités.....	1
1.2 Cellule photoélectrochimique basée sur la photosensibilisation.....	3
1.3 L'agrégation.....	5
1.4 Objectif.....	6

CHAPITRE 2: THÉORIE

2.1 Semiconducteurs.....	9
2.1.1 Généralités.....	9

	PAGE	
2.2	Semiconducteurs d'oxydes métalliques.....	14
2.3	Position des bandes d'énergie.....	17
2.4	Semiconducteurs nanocristallins (à l'échelle du nanomètre).....	19
2.4.1	Effet de la taille sur les propriétés des semi-conducteurs.....	19
2.5	Principe de fonctionnement de la cellule CPE basée sur la photosensibilisation.....	21
2.6	Théorie de l'agrégation	23
2.7	Micelles.....	26
2.7.1	Généralités.....	26
2.7.2	Architecture des micelles.....	26

CHAPITRE 3: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1	Matériaux et méthodes.....	28
3.1.1	Produits utilisés.....	28
3.1.2	Sensibilisateur organique: la mérocyane 540 (MC540).....	29
3.1.3	Surfactant: Aérosol-OT (AOT).....	30
3.2	Méthode de nettoyage des lamelles OTE.....	31
3.3	Préparation du semi-conducteur TiO_2 colloïdal.....	31
3.4	Préparation de l'isolant SiO_2 colloïdal dilué.....	32

	PAGE
3.5 Procédure d'incorporation des molécules du MC540 dans les micelles inversées d'AOT.....	33
3.6 Préparation des films TiO ₂ semi-conducteurs nanocristallins.....	33
3.6.1 Procédure de préparation.....	33
3.7 Modification surfacique de l'électrode OTE/TiO ₂ avec les molécules sensibilisatrices du MC540.....	36
3.8 Appareillages.....	36
3.8.1 Absorption et fluorescence.....	36
3.8.2 Photolyse par éclairs lasers.....	37
3.8.2.1 Dans le domaine de la nanoseconde (ns).....	37
3.8.2.2 Dans le domaine de la picoseconde (ps).....	39
3.8.4 Radiolyse pulsée.....	40
3.8.5 Montage des mesures photoélectrochimiques.....	40

CHAPITRE 4: RÉSULTATS & DISCUSSION

4.1 Spectres d'absorption du MC540 en solution.....	43
4.2 Spectres de fluorescence du MC540 en solution.....	45
4.3 Caractérisation de l'état excité singulet S ₁ du MC540 dans la solution d'acétonitrile et dans le milieu micellaire.....	47

	PAGE
4.4 Caractérisation de l'état triplet T_1 du MC540 dans l'ACN et l'AOT/hep.....	51
4.4.1 Création directe de T_1	51
4.4.2 Création indirecte de T_1	53
4.5 Étude de l'absorption sur les électrodes.....	55
4.5.1 Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-ACN.....	55
4.5.2 Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep.....	57
4.6 Mesures photoélectrochimiques sur les électrodes.....	60
4.6.1 Comportement photoélectrochimique des électrodes: OTE/TiO ₂ /MC540-ACN/PVP & OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep/PVP.....	61
4.6.2 Spectre d'action du photocourant.....	64
4.6.3 Mécanisme de génération du photocourant.....	67
4.6.4 Corrélation entre la photogénération de charges et l'atténuation de la fluorescence.....	70
4.6.5 Détermination de la performance de la cellule CPE.....	72
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	76
BIBLIOGRAPHIE.....	78

LISTE DES FIGURES

	PAGE
CHAPITRE 2:	
Figure 2.1: Diagramme énergétique des semi-conducteurs (a) intrinsèque, (b) type-n, et (c) type-p (Hagfeldt, 1993).....	10
Figure 2.2: Schéma d'un semi-conducteur d'oxyde métallique de type-n qui montre des sites vacants et remplis d'oxygène (centres donneurs d'électrons, Grätzel, 1998).....	16
Figure 2.3: Schéma d'un semi-conducteur d'oxyde métallique de type-p qui montre des sites vacants et remplis d'oxygène (cations vacants comme accepteurs d'électrons, Grätzel, 1998).....	17
Figure 2.4: Position des bande d'énergie de plusieurs semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH = 1 (Grätzel, 1998).....	18
NHE: Normal Hydrogen Electrode	
Figure 2.5: Illustration schématique de l'électrode OTE/Semiconducteur nanocristallin/Sensibilisateur.....	20

Figure 2.6: Principe de fonctionnement d'une CPE régénérative basée sur la photosensibilisation. BC, BV et S et D représentent, respectivement, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur (S.C.), le sensibilisateur et le donneur d'électrons; tandis que k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} sont, respectivement, les constantes de vitesses relatives aux processus radiatifs, non radiatifs, de transfert d'électrons et de transfert inverse d'électrons. (Pt: contre électrode en platine).....	22
Figure 2.7: Illustration schématique des niveaux d'énergie des monomères et des dimères (S: état singulet et T: état triplet) isc: intersystème crossing; ic: conversion interne.....	25
Figure 2.8: Schéma représentant différentes formes et associations des surfactants (Mahendra, 1998).....	27

CHAPITRE 3:

Figure 3.1: Structure moléculaire du MC540.....	29
Figure 3.2: Structure moléculaire de l'Aérosol-OT (Grätzel, 1998).....	30
Figure 3.3: Procédure de préparation d'un film semi-conducteur nanocristallin.....	35

	PAGE
Figure 3.4: Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs lasers (ns).....	38
Figure 3.5: Montage expérimental pour les mesures photoélectrochimiques.....	41

CHAPITRE 4:

Figure 4.1: Spectres d'absorption des solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep.....	44
Figure 4.2: Spectres de fluorescence des solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep. L'excitation a été effectuée à $\lambda_{\text{exc}} = 515 \text{ nm}$	46
Figure 4.3: Spectres d'absorption transitoires de l'état excité singulet caractérisés dans la solution MC540/ACN et enregistrés à des intervalles de temps différents Δt : (a) 0 ps (b) 150 ps et (c) 500 ps. Le profil absorption-temps enregistré à 500 nm est montré dans l'encadré.....	49
Figure 4.4: Spectres d'absorption transitoires de l'état excité singulet caractérisés dans la solution MC540/AOT-hep et enregistrés à des intervalles de temps différents Δt : (a) 0 ps (b) 1 ns et (c) 3 ns. Le profil absorption-temps enregistré à 500 nm est montré dans l'encadré.....	50

	PAGE
Figure 4.5: Spectres d'absorption transitoires de l'état triplet T_1 caractérisés dans les solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep, et enregistrés à un intervalle de temps égal à 0.1 μ s.....	52
Figure 4.6: Spectre d'absorption transitoire de l'état triplet T_1 obtenu par la radiolyse pulsée (largeur du faisceau est 2 ns) de la solution BP-MC540/AOT-toluène.....	54
Figure 4.7: Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-ACN pris à des intervalles de temps d'immersion différents, de l'électrode OTE/TiO ₂ dans la solution MC540/ACN ($[MC540] \sim 6 \times 10^{-4}$ M).....	56
Figure 4.8: Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep pris à des intervalles de temps d'immersion différents, de l'électrode dans la solution MC540/AOT-hep ($[MC540] \sim 6 \times 10^{-4}$ M et $[AOT] \sim 0.057$ M).....	58
Figure 4.9: Schéma illustrant la formation des dimères de type-H du MC540 à la surface du semi-conducteur nanocristallin TiO ₂ (a), et la possibilité de diminuer l'agrégation du MC540 en encapsulant ses molécules dans les micelles inversées d'AOT (b).....	59
Figure 4.10 (A): Réponse temporelle de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-ACN/PVP sous l'illumination dans le visible à 550 nm (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF ₃ COOH dans l'acétonitrile).....	62

Figure 4.10 (B): Réponse temporelle de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep/PVP sous l'illumination dans le visible à 550 nm (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF ₃ COOH dans l'acétonitrile).....	63
Figure 4.11: Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant (IPCE) de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-ACN/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF ₃ COOH dans l'acétonitrile).....	65
Figure 4.12: Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant (IPCE) de l'électrode OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF ₃ COOH dans l'acétonitrile).....	66
Figure 4.13: Diagramme énergétique illustrant les énergies de la bande de conduction (E _{BC}) et de valence (E _{BV}) du semi-conducteur nanocristallin TiO ₂ , et les potentiels d'oxydation (E ^o) des états fondamentaux et excités du MC540. Tandis que k _r , k _{nr} , k _{et} et k _{ret} représentent, respectivement, les constantes de vitesse des processus radiatifs, non radiatifs, d'injection de charges et de transfert inverse d'électrons. Nous avons aussi indiqué l'énergie de la bande de conduction E _{BC} de l'isolant SiO ₂ . (NHE: Normal Hydrogen Electrode).....	69

Figure 4.14: Spectre d'excitation (a') et spectre de fluorescence (a) du MC540-AOT-hep adsorbée sur SiO_2 , et spectre de fluorescence (b) du MC540-AOT-hep adsorbée sur TiO_2 . L'excitation de (a) et de (b) a été effectuée à $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$	71
Figure 4.15: Caractéristique $I_{\text{ph}} = f(V_{\text{ph}})$ en mode photovoltaïque d'une cellule CPE contenant l'électrode OTE/ TiO_2 /MC540-AOT-hep/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF_3COOH dans l'acétonitrile).....	74

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1: Comparaison des performances de deux CPE.....	75

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

ACN:	Acétonitrile
AOT:	Aérosol-OT (sodium diisooctyl sulfosuccinate)
As:	Arsenic
BP:	Biphenyl
CPE:	Cellule photoélectrochimique
D:	Donneur d'électrons
E^0 :	Potentiel d'oxydo-réduction
E_{BC} :	Énergie de la bande de conduction
E_{F_i} :	Énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque
E_{F_n} :	Énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur de type-n
E_{F_p} :	Énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur de type-p
E_g :	Énergie de la bande-interdite
e^-_{BC} :	Électron dans la bande de conduction
eV:	Électron-Volt
ff:	Facteur de remplissage (fill factor)
Ga:	Gallium
hep:	Heptane
I_{cc} :	Photocourant à court-circuit (A/cm ²)
I_{inc} :	Intensité de la lumière incidente (W/cm ²)

IPCE%:	Incident photon-to-current conversion efficiency (photocourant corrigé)
I_{ph} :	Photocourant (A/cm^2)
k_r :	Constante de vitesse du processus radiatif (s^{-1})
k_{nr} :	Constante de vitesse du processus non radiatif (s^{-1})
k_{et} :	Constante de vitesse de transfert d'électrons (s^{-1})
k_{ret} :	Constante de vitesse de transfert inverse d'électrons (s^{-1})
LiI:	Iodure de lithium
M:	Mole
mM:	Millimole
MC540:	Mérocyanine 540
MO:	Formule générale d'un semi-conducteur d'oxyde métallique
NHE:	Normal Hydrogen Electrode
N_a :	Densité des accepteurs
N_{BC} :	Densité d'états dans la bande de conduction
N_{BV} :	Densité d'états dans la bande de valence
N_d :	Densité des donneurs
n_i :	Densité des porteurs intrinsèques
nm:	Nanomètre
ns:	Nanoseconde
OTE:	Optically Transparent Electrode
O_0 :	Site rempli par l'oxygène
p:	Densité des trous

P_{\max} :	Puissance maximale
ps:	Picoseconde
Pt:	Platine
PVP:	Poly(4-vinylpyridine)
SC:	Semiconducteur
Si:	Silicium
SiO_2 :	Oxyde de silicium (la silice)
TiO_2 :	Oxyde de titane
$V_0^{\bullet\bullet}$:	Site rempli par les électrons de l'oxygène
V_0 :	Site vacant d'oxygène
V_{co} :	Photovoltage à circuit-ouvert (V)
V_{ph} :	Photovoltage (V)
λ :	Longueur d'onde (nm)
λ_{exc} :	Longueur d'onde d'excitation (nm)
$\eta\%$:	Efficacité de conversion de puissance
ϵ :	Coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Il existe sur terre, depuis des milliards d'années, des cycles d'énergies et des cycles de fossiles. En quelques siècles, nous sommes parvenus à donner et à contrôler un grand nombre de ces cycles. C'est pourquoi notre recherche sur l'exploitation de l'énergie solaire n'est pas seulement destinée à donner à notre société des alternatives énergétiques, mais c'est aussi une recherche sur notre place dans la biosphère terrestre.

La demande énergétique de la planète s'est accentuée durant le xx^e siècle au point que la recherche de nouvelles ressources énergétiques est devenue une préoccupation majeure de l'être humain. Cette demande croissante en énergie s'explique bien par la prodigieuse mutation technologique qu'a connue ce siècle. La combustion des fossiles était, au début de ce siècle, la source d'énergie. La conséquence immédiate de l'exploitation de cette source d'énergie est le déséquilibre important du cycle du carbone. En effet, le gaz carbonique dégagé durant cette combustion modifie l'équilibre thermique de la terre provoquant ainsi l'effet de serre.

La production de l'énergie nucléaire a été au contraire, une alternative idéale pour répondre à la demande croissante en énergie. Toutefois, la crédibilité de cette industrie a été sérieusement mise en doute après la catastrophe de Tchernobyl en Union Soviétique en 1986 et, à un degré moindre, après celle de Three Mile Island aux États-Unis en 1979. Les scientifiques ont découvert les conséquences dramatiques de la première catastrophe sur l'équilibre écologique de la région, de même que le nombre de morts et de maladies liés à cette catastrophe. Face aux dangers croissants et aux conséquences liées à la production et à l'utilisation de ces énergies, ainsi qu'à cause de la limitation de certaines ressources, les recherches se sont orientées vers l'exploitation d'autres formes d'énergies parmi lesquelles on retrouve l'énergie solaire. En effet, cette dernière constitue un axe de recherche très intéressant car la terre reçoit du soleil en une année une énergie supérieure à celle correspondant aux ressources fossiles totales. D'énormes progrès ont été réalisés jusqu'à présent dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La recherche sur l'énergie solaire a d'ailleurs connu un essor remarquable depuis la première moitié des années 70.

On ne saurait entamer une véritable étude sur les propriétés des cellules solaires sans mentionner quelques travaux importants effectués par certains pionniers dans le domaine de l'exploitation de l'énergie solaire. Les premières piles solaires n'ont fait leur apparition qu'en 1954 grâce aux travaux de Chapin et ceux de Fuller (Oregeret, 1985). Quatre ans plus tard, la NASA (National Aeronautics and Space Administration) décide d'utiliser les piles solaires comme source d'alimentation électrique sur ses satellites. Elle lançait ainsi le satellite Vanguard I. Mais, le problème majeur pour de telles utilisations est le

coût de fabrication des cellules solaires. L'espoir d'utiliser les cellules photoélectrochimiques (abrégées ci-dessous CPE) comme convertisseurs de l'énergie solaire a accru la recherche en ce domaine. Ces cellules sont formées de semi-conducteurs cristallins ou polycristallins qui sont en contact avec des solutions électrolytiques, et sur lesquels on adsorbe des matériaux tels que le cristal violet (Yamase et al., 1978), le méthylène bleu (Hauffe et al., 1969; Hauffe, 1976; Yamase et al., 1979) ou les cyanines (Hada et al., 1981).

Il est bon de mentionner qu'un récent numéro spécial de l'éminent *Journal of Physical Chemistry* se consacre exclusivement à la photoélectrochimie dans plusieurs de ses aspects, et ce, à la mémoire du professeur Gerischer, un pionnier dans le domaine (*J. Phys. Chem. B*, 101 (14), 1997).

1.2 Cellule photoélectrochimique basée sur la photosensibilisation

Les cellules photoélectrochimiques conventionnelles sont basées sur une interface "semi-conducteur/électrolyte". Ce type de cellules possède une efficacité de conversion de puissance élevée (10 à 25%), mais leur problème majeur est le coût de fabrication fort élevé qui limite beaucoup l'exploitation de cette énergie. Le matériau doit être de haute pureté, sans défaut, faute de quoi les électrons et les trous se recombinent avant de se séparer. En effet, le transfert technologique relatif à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dépend essentiellement du coût de fabrication de telles cellules solaires. Elles sont faites à partir de matériaux inorganiques tels que le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Ainsi jusqu'à présent, l'utilisation de cette

énergie se limite aux applications spatiales et à quelques applications industrielles. Pour trouver une autre alternative à ces matériaux inorganiques trop coûteux, d'intenses recherches se sont orientées vers l'utilisation des matériaux organiques à cause de leur coût réduit, de la simplicité technologique de l'élaboration des cellules solaires à partir de ces matériaux, ainsi que de la possibilité de couvrir de larges gammes de longueurs d'ondes dans le visible. Les systèmes basés sur la sensibilisation diffèrent des systèmes conventionnels (sans sensibilisation), au sens où ils séparent la fonction d'absorption de la lumière de celle du transport de charges (électrons et trous).

L'absorption de la lumière par une monocouche de pigment adsorbé sur un semi-conducteur polycristallin est toutefois très faible (1%), et ce, même avec un coefficient d'extinction molaire élevé (ϵ). L'utilisation de plusieurs couches en excès augmente l'absorption de la lumière mais agit comme une barrière au transport d'électrons. Alors, l'efficacité de la conversion de puissance demeure toujours faible.

Des travaux intéressants ont été effectués par le groupe de Grätzel (O'Regan et al., 1990; O'Regan et Grätzel, 1991; Nazeeruddin et al., 1993). Il a été démontré qu'une électrode, constituée d'une couche transparente préparée à partir du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 (diamètre allant de 10 à 20 nm), pouvait être sensibilisée avec une très grande efficacité par le complexe de ruthénium trinucléaire. En effet, un rendement de puissance appréciable ne peut pas être obtenu au moyen d'une surface de semi-conducteur plane mais uniquement par l'emploi d'un film nanostructuré poreux de très haute rugosité. Lorsque la lumière pénètre dans "l'éponge" du semi-conducteur

sensibilisé, elle traverse des centaines de monocouches de pigment adsorbé. L'absorption de la lumière par le pigment parvient à des efficacités phénoménales allant jusqu'à 97% (Grätzel, 1991).

Bien que beaucoup de pigments organiques soient pourvus d'un potentiel d'oxydation et d'un état excité convenable qui font d'eux de bons sensibilisateurs, l'efficacité de génération de photocourant demeure toujours basse (Spitler et Calvin, 1977; Kay et Grätzel, 1993; Trosken et al., 1995; Nasr et al., 1996; Ferrere et al., 1997; Liu et al., 1997; Sayama et al., 1998). Plusieurs facteurs sont responsables de la faible efficacité de photoconversion des sensibilisateurs organiques. L'un des facteurs majeurs est le phénomène d'agrégation qui se produit sur la surface des semi-conducteurs nanocristallins. L'effet de cette agrégation peut causer des changements significatifs au niveau de la capacité de photosensibilisation des molécules du sensibilisateur.

1.3 L'agrégation

En général, l'agrégation est observée dans des solutions concentrées de pigments organiques (Mataga, 1957; Selwyn et Steinfeld, 1972; Arbéloa et al., 1982, 1988, 1991; Das et al., 1993). Ce phénomène a été étudié aussi dans des milieux hétérogènes, comme les micelles, les vésicules, les lipides, les films Langmuir-Blodgett (LB) et les polymères (Allingham et al., 1958; Bradly et Wolf, 1959; Bergmann et O'konski, 1963; Deumie et al., 1995). Des études récentes ont montré que certaines molécules participant à la photosensibilisation forment des agrégats de type-H ou de type-J aux interfaces

des semi-conducteurs nanocristallins, et ce, même à de très faibles concentrations ($< 10^{-5}$ M).

L'orientation des dipôles moléculaires dans ces agrégats détermine avec précision la nature des déplacements spectraux des bandes d'absorption, cela étant montré par des études théoriques (McRae et Kasha, 1958; Kasha et al., 1965). Il est utile de noter que les études d'absorption et d'émission sont nécessaires pour examiner cette interaction parce qu'elle est le résultat de la modification d'énergies des niveaux électroniques. Les conséquences de ces interactions sur le processus d'injection de charges restent à éclaircir. Cela nécessite l'étude des états excités des pigments responsables de l'injection de charges, des mécanismes de photosensibilisation et de transfert de charges, ainsi que de leurs propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques.

1.4 Objectif

Malgré les diverses tentatives, l'efficacité de la conversion de puissance reste largement inférieure à l'espérance des chercheurs. Le but que nous avons fixé pour remédier à ce problème se résume dans ce qui suit.

Puisque le pigment constitue l'un des éléments clés de la cellule photoélectrochimique (CPE), il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable, à l'état excité, d'injecter les électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, et finalement, présenter une excellente stabilité qui lui permet d'assurer des dizaines, voire des centaines de millions de cycles excitation-oxydation-réduction.

La mérocyanine 540 est un pigment organique qui représente un grand intérêt pour faire cette étude. En effet, il absorbe dans le visible, son coefficient d'extinction molaire est élevé ($\epsilon = 16 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 560 \text{ nm}$) et il est disponible en grande pureté. Suivant ces avantages, la MC540 a été utilisée comme sensibilisateur dans les CPE pour la conversion d'énergie solaire en énergie électrique (Hamer, 1963). Ses propriétés physiques ont été étudiées dans des milieux variés, homogènes (Aramendia et al., 1988; Hoobeke et al, 1990; Hoobeke et Van, 1995; Oganer et al., 1993; Bessire et Quitevis, 1994; Benniston et al., 1994) et microhétérogènes (Humphry et al., 1980; Dixit et Mckay, 1983). Son utilisation est encore diversifiée. Par exemple, elle est utilisée dans la photographie, le textile et comme sonde pour les structures et les fonctions des membranes biologiques.

En dépit de ces avantages, la MC540 a des inconvénients. Elle a tendance à former des dimères de type-H, nuisibles au bon fonctionnement de la cellule photoélectrochimique. Pour contrôler cette agrégation, nous avons eu recours à un système qui a joué efficacement le rôle de barrière entre le couplage des molécules du MC540 sans affecter défavorablement le fonctionnement de la CPE.

Auparavant, plusieurs stratégies ont été déployées pour contrôler l'agrégation des pigments organiques à la surface des semi-conducteurs nanocristallins. En 1994, Willner a proposé l'usage de bêta-cyclodextrin pour encapsuler les molécules de ces pigments sur la surface du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 (Willner et al., 1994). Une autre méthode envisagée consiste

à introduire un additif inorganique afin de modifier la structure de ses molécules (Burfeindt et al., 1996; Boettcher et al., 1989).

Notre contribution est basée sur la création d'un milieu micellaire à partir du surfactant, sodium diisooctyl sulfosuccinate, connu sous le nom d'Aérosol-OT ou AOT, pour contrôler l'agrégation du MC540. Les molécules d'AOT ont une configuration triangulaire pointue. Elles forment des micelles inversées dans les solvants non polaires comme l'heptane. Dans ces micelles inversées, nous avons incorporé les molécules du MC540. Ensuite, nous avons étudié systématiquement les cellules photoélectrochimiques basées sur ce nouveau système, afin de mettre en évidence leurs performances.

CHAPITRE 2

THÉORIE

La littérature sur l'énergie solaire et ses applications est très abondante. Aussi il s'avère pertinent dans ce travail de se limiter à des notions fondamentales et à des cas bien spécifiques qui peuvent contribuer à une meilleure compréhension du phénomène de transfert de charges dans les cellules solaires basées sur la photosensibilisation organique.

2.1 Semi-conducteurs

2.1.1 Généralités

La différence entre les métaux, les isolants et les semi-conducteurs réside au niveau de la largeur de la bande-interdite (un domaine d'énergie sans états accessibles pour les porteurs de charges). Les matériaux, dont les énergies de la bande-interdite (E_g) sont comprises entre 0 et 4 eV, sont appelés des semi-conducteurs (Kittel, 1986). Un semi-conducteur est caractérisé par une bande de valence, une bande de conduction et une bande-interdite située entre les deux (Figure 2.1), son niveau de Fermi dépendant principalement du dopage.

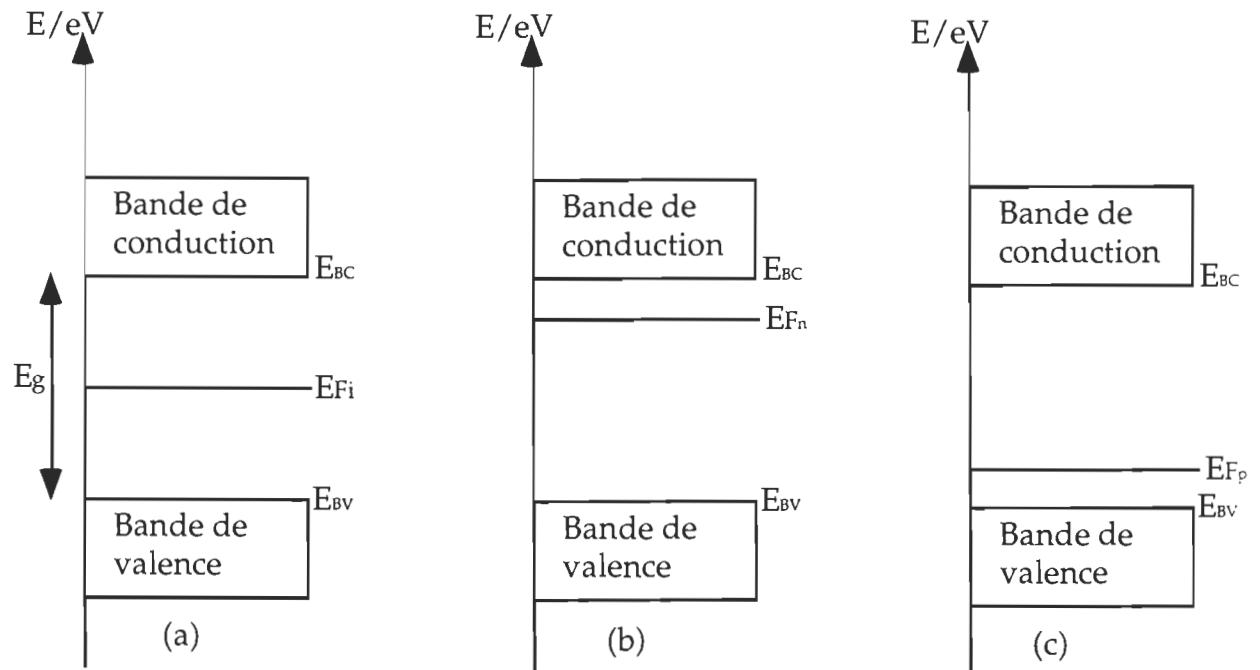


Figure 2.1: Diagramme énergétique des semi-conducteurs, (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p (Hagfeldt, 1993).

On distingue deux types de semi-conducteurs: les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction proviennent seulement de l'excitation thermique ou optique de ceux de la bande de valence (Figure 2.1.a). Il en résulte l'équation:

$$n = p \quad \text{et par conséquent} \quad n = p = n_i \quad (2.1)$$

où n et p représentent, respectivement, les densités des électrons et des trous libres. n_i est la densité des porteurs intrinsèques. L'énergie du niveau de Fermi s'exprime comme suit (Mathieu, 1987):

$$E_{Fi} = (E_{BC} + E_{BV})/2 \quad (2.2)$$

E_{BC} et E_{BV} sont respectivement l'énergie du bas de la bande de conduction et celle du haut de la bande de valence.

Lorsque l'on dope le semi-conducteur par une densité de donneurs (N_d) ou d'accepteurs (N_a), on parle d'un semi-conducteur extrinsèque. Supposons que l'énergie d'ionisation de l'accepteur (ou donneur) est de l'ordre de l'énergie thermique kT à température ambiante. De ce fait, supposons de plus, que l'on assiste à une ionisation complète du dopant. Dans ce cas, nous pouvons écrire la relation suivante:

$$n + N_a = p + N_d \quad (2.3)$$

où N_a et N_d représentent les densités d'accepteurs et donneurs.

On modifie considérablement les propriétés électriques d'un semi-conducteur en le dopant de manière contrôlée avec des atomes spécifiques. Souvent les imperfections et les impuretés dans un cristal donnent naissance à des niveaux d'énergie localisés. De tels niveaux d'impuretés peuvent être partagés entre les donneurs et les accepteurs. Comme exemple d'un niveau d'impureté donneur localisé, considérons un semi-conducteur de la colonne IV comme le silicium (Si), dans lequel on introduit un atome de la colonne V tel que l'arsenic (As).

Dans le réseau cristallin, l'atome d'arsenic remplace un atome de silicium et établit des liaisons avec ses quatre voisins. L'atome d'arsenic est alors entouré de 9 électrons dont 8 saturent les orbitales liantes du cristal. Le 9ème électron occupe une orbitale beaucoup plus délocalisée dans le champ de l'ion positif As^+ . Les électrons en excès demeurent faiblement liés au noyau de l'arsenic. Ils devraient se positionner à des niveaux plus élevés que les électrons de la bande de valence, et par conséquent, il suffit d'une petite perturbation pour qu'ils passent à la bande de conduction. Les électrons excédentaires vont se placer dans la bande interdite juste au-dessous de la bande de conduction (Mathieu, 1987).

À la température ambiante ces électrons sont libérés dans le réseau par agitation thermique et occupent des états de la bande de conduction. Parallèlement, l'arsenic a une charge positive excédentaire et devient un ion As^+ . La bande de conduction va se remplir d'une part par les électrons de la

bande de valence et d'autre part par les électrons liés aux impuretés (Arsenic). Dans ces conditions, les porteurs majoritaires sont les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous. Le semi-conducteur est dit de type-n ($n = N_d - N_a$) (Figure 2.1.b). L'énergie du niveau de Fermi sera donnée par l'expression suivante (Mathieu, 1987):

$$E_{Fn} = E_{BC} - kT \log \left[N_{BC} / (N_d - N_a) \right] \quad (2.4)$$

N_{BC} est la densité d'états dans la bande de conduction, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Remplaçons l'atome d'arsenic par un atome de la colonne III, tel que le gallium (Ga). Dans la coordination tétraédrique, il apparaît maintenant un déficit d'un électron. L'électron manquant est alors facilement remplacé par un électron provenant d'une liaison voisine. Le passage d'un électron depuis une liaison intrinsèque du cristal, vers l'atome de gallium, entraîne d'une part la création d'un trou dans la bande de valence et d'autre part l'apparition d'une charge négative excédentaire au voisinage de l'atome de gallium. L'atome de gallium, qui est appelé accepteur, devient alors un ion négatif Ga^- . Par analogie avec l'électron sur le donneur, on peut imaginer que le trou qui apparaît dans la bande de valence était piégé sur l'accepteur. Dans ces conditions les niveaux d'impuretés (gallium) seront dans la bande interdite et juste au-dessus de la bande de valence. Les trous vont se créer d'une part par l'ionisation des atomes d'impuretés et d'autre part par passage des électrons dans la bande de conduction. Les porteurs majoritaires sont les trous et les porteurs minoritaires

sont les électrons. Le semi-conducteur est dit de type-p ($p = N_a - N_d$) (Figure 2.1.c). L'énergie du niveau de Fermi s'exprime par (Mathieu, 1987):

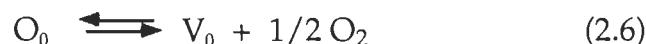
$$E_{Fp} = E_{BV} + kT \log \left[N_{BV} / (N_a - N_d) \right] \quad (2.5)$$

N_{BV} est la densité d'états dans la bande de valence.

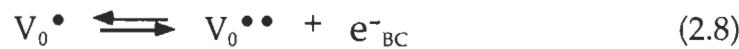
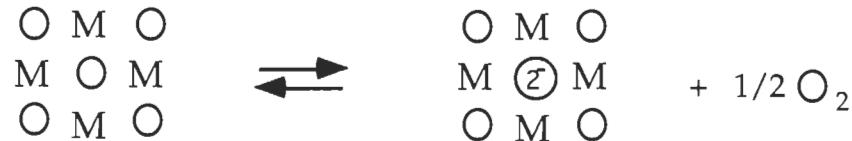
Dans chaque type de semi-conducteur, le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande des porteurs majoritaires que le dopage est important.

2.2 Semiconducteurs d'oxydes métalliques

Dans la présente étude, nous avons utilisé le semi-conducteur d'oxyde métallique TiO_2 . Les semi-conducteurs d'oxydes métalliques, de formule générale MO , peuvent être de type-n ou de type-p. La formation de sites vacants d'oxygène à l'intérieur de ces semi-conducteurs peut être représentée par la notation de Kroger suivante (Grätzel, 1988):



où O_0 représente un atome d'oxygène, et V_0 est un site vacant d'oxygène. Lorsqu'il est rempli par les électrons, il agit comme un donneur d'électrons et s'ionise en deux étapes (Grätzel, 1988):



où e^{-}_{BC} est un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur d'oxyde métallique.

Advenant un manque d'oxygène dans les sites interstitiels d'un semi-conducteur d'oxyde métallique, lesquels sont remplis par ces deux électrons de valence, ces sites constituent des centres donneurs d'électrons rendant ainsi un semi-conducteur de type-n (Figure 2.2, Grätzel, 1988).

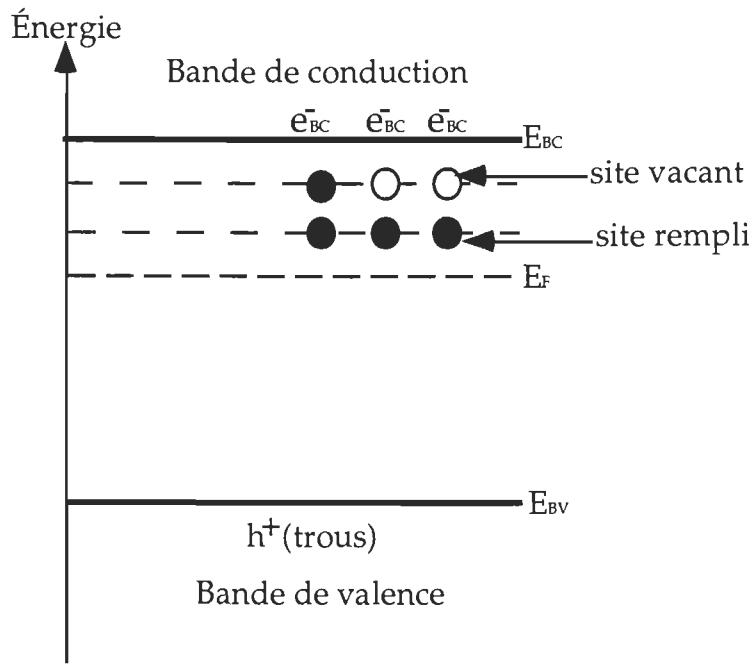


Figure 2.2: Schéma d'un semi-conducteur d'oxyde métallique de type-n qui montre des sites vacants et remplis d'oxygène (centres donneurs d'électrons, Grätzel, 1988).

Dans le cas inverse, l'excès d'oxygène dans le semi-conducteur d'oxyde métallique rend un semi-conducteur de type-p (Figure 2.3). Dans ce cas-là, les sites remplis d'oxygène constituent des centres de cations vacants comme accepteurs d'électrons (Grätzel, 1988).

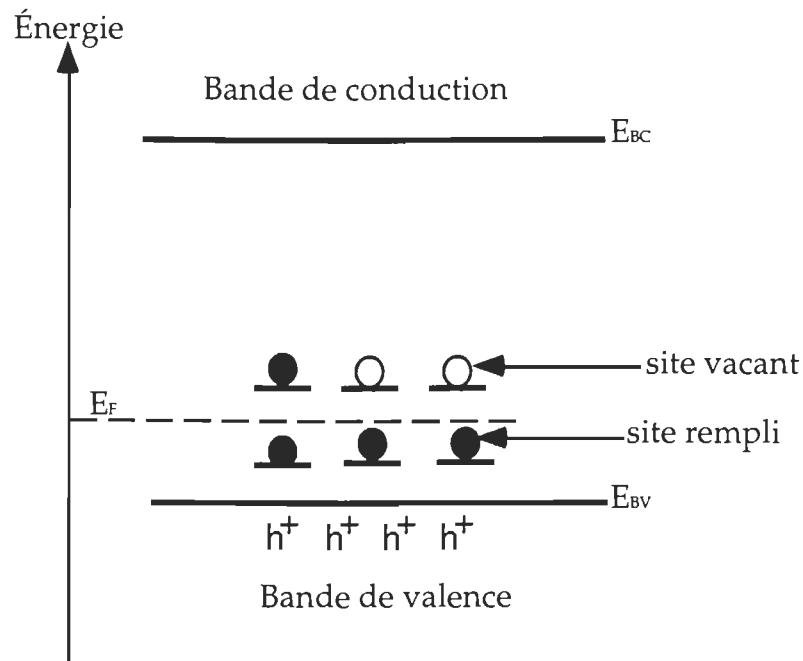


Figure 2.3: Schéma d'un semi-conducteur d'oxyde métallique de type-p qui montre des sites vacants et remplis d'oxygène (Cations vacants comme accepteurs d'électrons, Grätzel, 1988).

2.3 Position des bandes d'énergie

Les énergie des bandes de conduction, de valence et des bandes-interdites d'un certain nombre de semi-conducteurs d'oxydes métalliques sont présentées sur la figure 2.4.

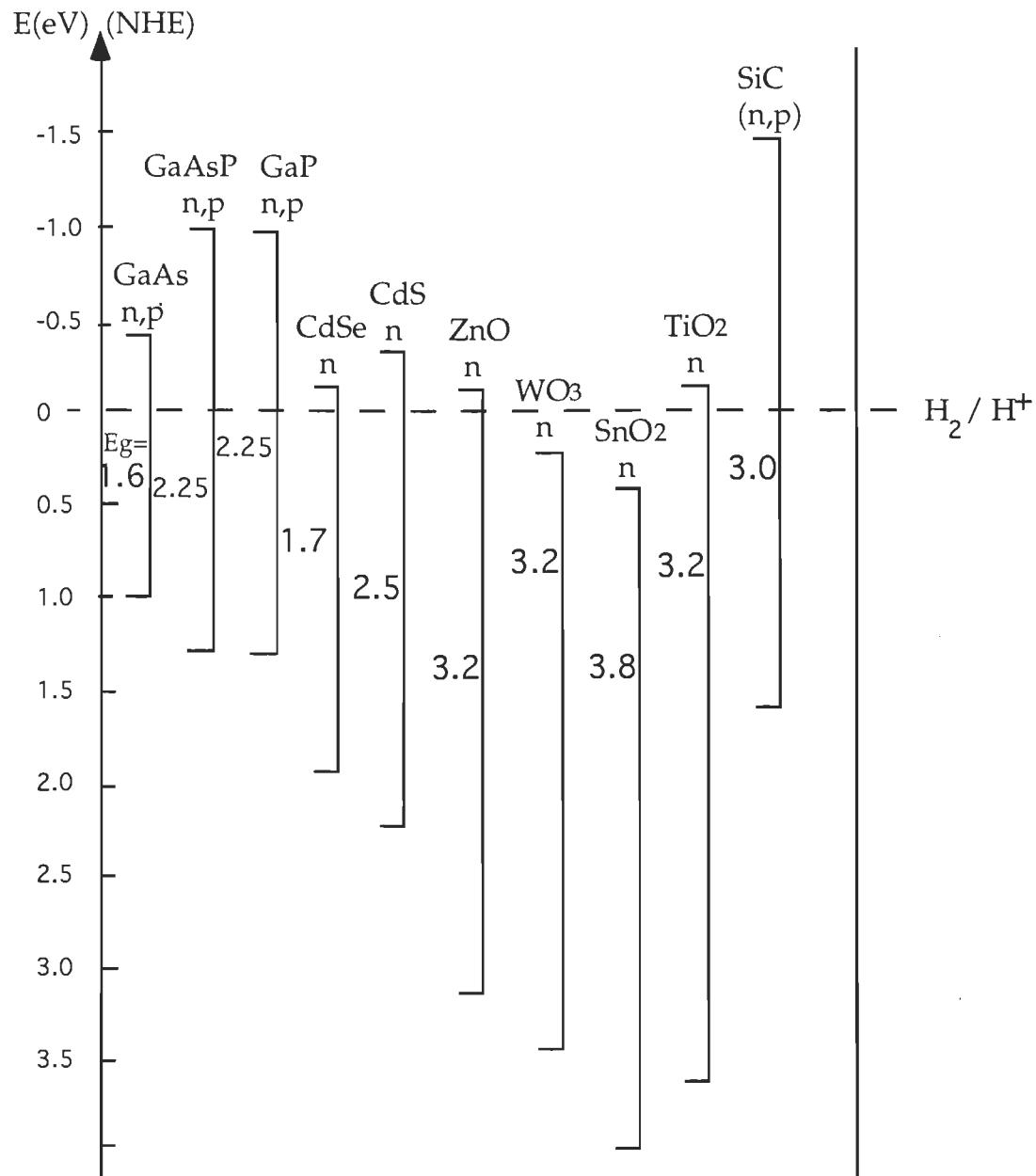


Figure 2.4: Position des bandes d'énergie de plusieurs semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH = 1 (Grätzel, 1988).
NHE: Normal Hydrogen Electrode.

Les données se réfèrent aux conditions où le semi-conducteur est en contact direct avec des électrolytes rédox aqueux à pH = 1. La connaissance de la position des bandes ou des potentiels de bande plate est fort utile, dans la mesure où elle nous renseigne sur les limitations thermodynamiques liées aux photoréactions pouvant avoir lieu avec les porteurs de charges.

2.4 Semi-conducteurs nanocristallins (à l'échelle du nanomètre)

Les nanocristallins sont des particules ayant des rayons inférieurs à 100 Å dans l'espace tridimensionnel. Ils se distinguent des macroparticules par leur taille, ces dernières ayant des rayons supérieurs à 1000 Å. Les macroparticules forment des solutions turbides, alors que les nanocristallins sont plus petits et forment des solutions claires.

2.4.1 Effet de la taille sur les propriétés des semi-conducteurs

Les particules des semi-conducteurs nanocristallins formant l'assemblage sont en contact électronique; ce qui permet le transport de charges électriques à travers le film. Une propriété très importante de la taille ultra-petite de ces particules est que les films formés à partir de ces dernières sont hautement poreux. Cette propriété est très intéressante pour les cellules photoélectrochimiques, car en plus d'accroître le nombre de molécules des sensibilisateurs adsorbés sur la surface des semi-conducteurs, elle permet aussi à l'électrolyte d'être en contact avec toute la surface du semi-conducteur (Figure 2.5). Un autre avantage des semi-conducteurs nanocristallins est la transparence de leur solution et de leurs films. Cette propriété a rendu possible

l'application de toutes les techniques spectroscopiques, tout particulièrement à celle de la photolyse par éclairs lasers, généralement réservée aux solutions.

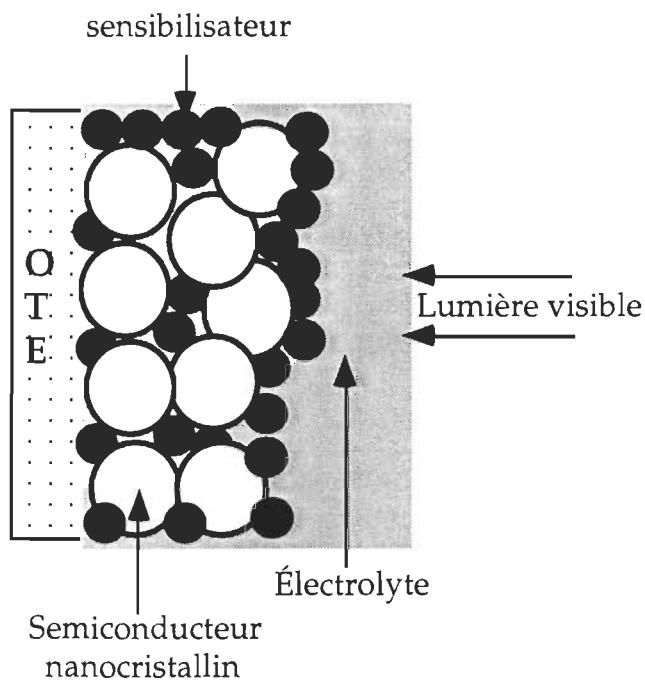


Figure 2.5: Illustration schématique de l'électrode:
OTE/Semi-conducteur nanocristallin/Sensibilisateur.

2.5 Principe du fonctionnement de la cellule CPE basée sur la photosensibilisation

Quand l'électrode est illuminée par une lumière visible, celle-ci est absorbée par les molécules du sensibilisateur (S) (Figure 2.6, Chemin 1). Après avoir été excité (S^*) par l'absorption d'un photon de lumière, le sensibilisateur injecte les électrons de son état excité dans la bande de conduction du semi-conducteur (Chemin 2). Ils peuvent alors être collectés à la surface de l'électrode conductrice (OTE, Optically Transparent Electrode) et circuler dans le circuit extérieur pour donner un photocourant ou se recombiner avec le sensibilisateur (Chemin 3). Le maintien du photocourant est assuré par la présence d'un donneur d'électrons (D) dans l'électrolyte présent partout dans la cellule qui réduit la recombinaison en régénérant rapidement le sensibilisateur (Chemin 4). La charge positive est transférée du sensibilisateur au médiateur rédox présent dans la solution dont est remplie la cellule et, par son intermédiaire, acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électrons, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. Puisque le maximum du photovoltage obtenu est relié à la position du potentiel rédox (E^0) du régénérateur et à celle du niveau de Fermi, il est donc préférable de choisir un électrolyte dont le couple rédox est le plus proche possible de $E^0(S/S^+)$ du sensibilisateur.

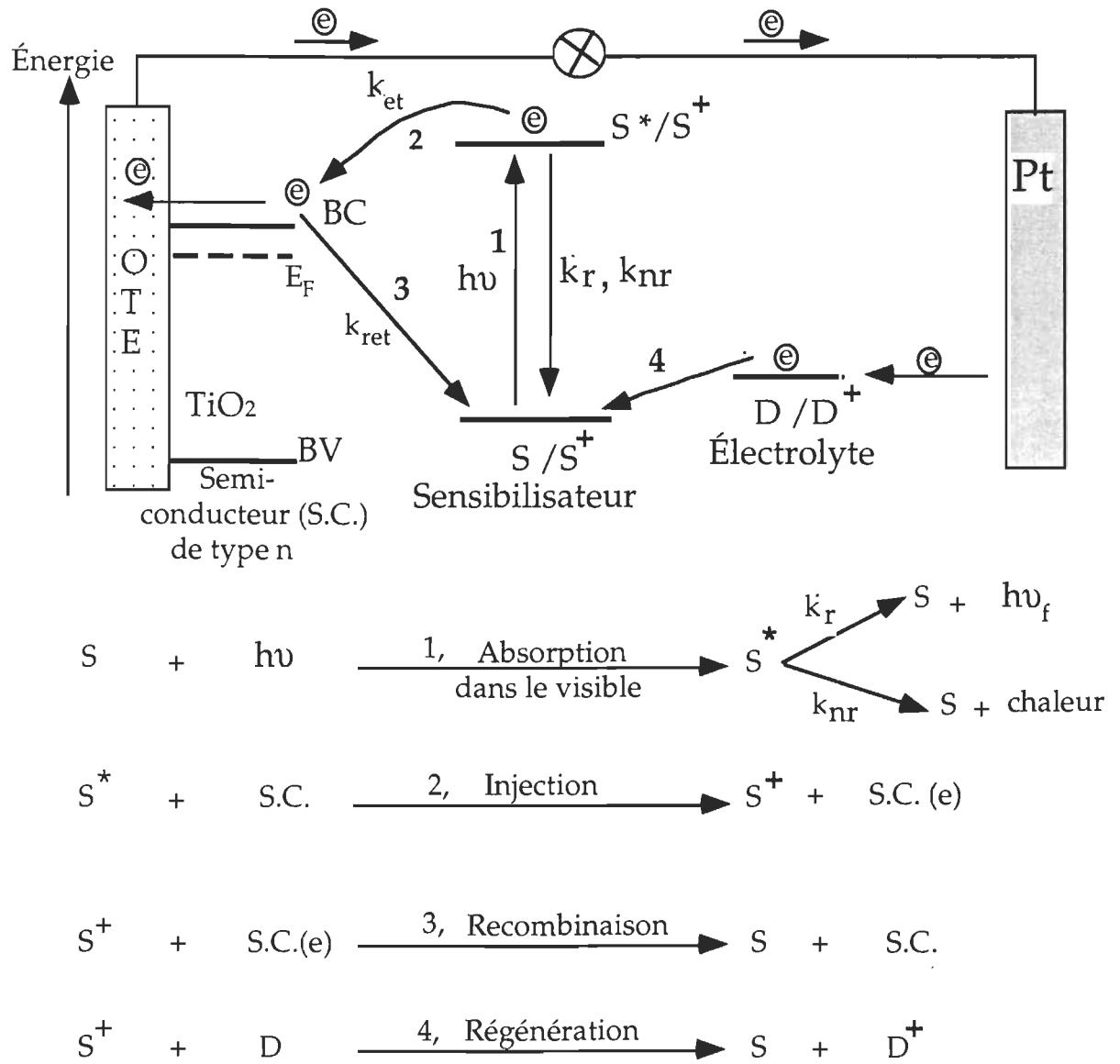


Figure 2.6: Principe de fonctionnement d'une CPE régénérative basée sur la photosensibilisation. BC, BV, S et D représentent, respectivement, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur (S.C.), le sensibilisateur et le donneur d'électrons; tandis que k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} sont, respectivement, les constantes de vitesse relatives aux processus radiatifs, non radiatifs, de transfert d'électrons et de transfert inverse d'électrons. Pt: est une contre-électrode en platine.

2.6 Théorie de l'agrégation

Dans les agrégats, le fort couplage électronique entre les molécules du sensibilisateur produit de nouvelles bandes d'absorption. Ils donnent un déplacement spectral vers le bleu (longueur d'onde inférieure), appelés agrégats de type-H, ou un déplacement spectral vers le rouge (longueur d'onde supérieure), appelés agrégats de type-J, relativement à la bande d'absorption des monomères. Pour élucider les facteurs qui déterminent l'association ainsi que les mécanismes de ces déplacements spectraux, la théorie de l'agrégation (McRae et Kasha, 1958; Kasha et al., 1965) offre une description satisfaisante du phénomène d'agrégation.

À partir des déplacements spectraux par rapport à la bande d'absorption des monomères, il est possible de déterminer l'orientation des molécules des agrégats. Ces orientations sont proportionnelles à $(1-3\cos^2\theta)$:

$$\Delta E = \frac{M^2}{R^3} (1-3\cos^2\theta) \quad (2.10)$$

où ΔE est la différence d'énergie entre l'énergie des monomères et celle des dimères, M représente le moment de transition dipolaire des monomères, θ est l'angle entre l'axe passant à travers le centre des monomères et le moment de transition dipolaire de la molécule dans les agrégats, et R est une séparation entre deux dipôles.

Les niveaux d'énergie qui montrent les propriétés spectrales des monomères et des dimères sont illustrés à la figure 2.7. L'état excité singulet du dimère se divise en deux niveaux d'énergie (S^+ et S^-), l'un plus haut et l'autre plus bas en énergie à celui correspondant à l'état excité singulet du monomère.

Les bandes d'absorption maximale se déplacent vers le bleu si $54.44' < \theta < 90'$, tandis que le déplacement vers le rouge se fait si $0 < \theta < 54.44'$, et ce, par rapport à la bande d'absorption des monomères. Pour $54.44' < \theta < 90'$, les transitions optiques pour les dimères sont permises entre l'état fondamental et le haut niveau (S^+) de l'état excité mais interdites entre l'état fondamental et le bas niveau (S^-) de l'état excité. Les molécules, dans la première situation, sont appelées agrégats de type-H et sont dans une configuration "face à face" des monomères. La deuxième situation domine pour $0 < \theta < 54.44'$. Ce cas de configuration "tête à queue" des monomères est désigné par des agrégats de type-J.

Nous observons un déplacement vers le rouge de la bande principale d'absorption pour les agrégats de type-J parce que la transition au niveau plus bas ($S_0 \rightarrow S^-$) est permise, alors que pour les agrégats de type-H, la transition au niveau plus haut ($S_0 \rightarrow S^+$) est autorisée, résultant en un déplacement vers le bleu du maximum d'absorption par rapport à la bande d'absorption des monomères.

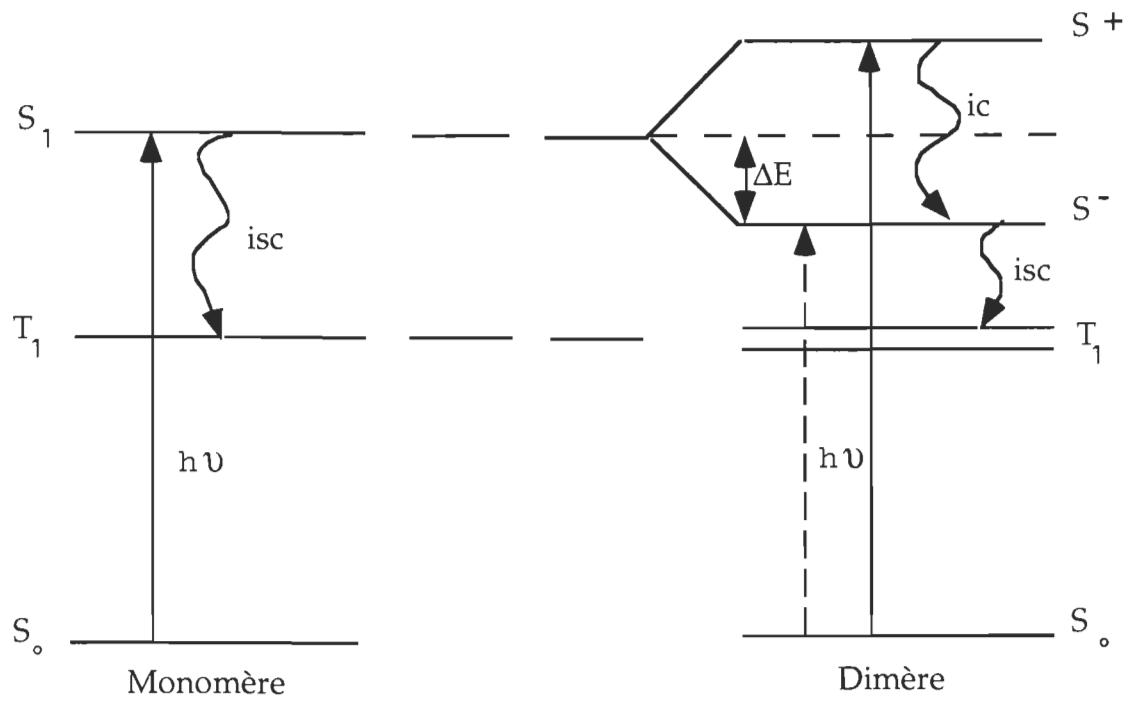


Figure 2.7: Illustration schématique des niveaux d'énergie des monomères et des dimères (S: état singulet et T: état triplet).

isc: intersystème crossing.

ic: conversion interne.

2.7 Micelles

2.7.1 Généralités

En général, les micelles sont constituées de plusieurs surfactants couplés. Ces surfactants se composent de deux parties différentes, soit d'une tête hydrophile (polaire) et d'une chaîne hydrocarbonée longue formant la queue hydrophobe (non polaire). Ces longues chaînes peuvent s'associer entre elles en formant des liaisons de type de van der Walls.

2.7.2 Architecture des micelles

Il existe différentes formes d'association des surfactants. On peut citer par exemple, les molécules de formes cylindriques, coniques et triangulaires. Chaque groupe de surfactants a son mode d'auto-organisation car il est relativement lié à leur forme géométrique.

À titre d'exemple, les molécules cylindriques sont plus favorables à s'organiser en bicouches, alors que les molécules cônes-pointues le sont en micelles et que les molécules triangulaires-pointues le sont en micelles inversées dans les solvants non polaires comme l'heptane et le toluène. Ces différentes organisations sont illustrées sur la figure 2.8.

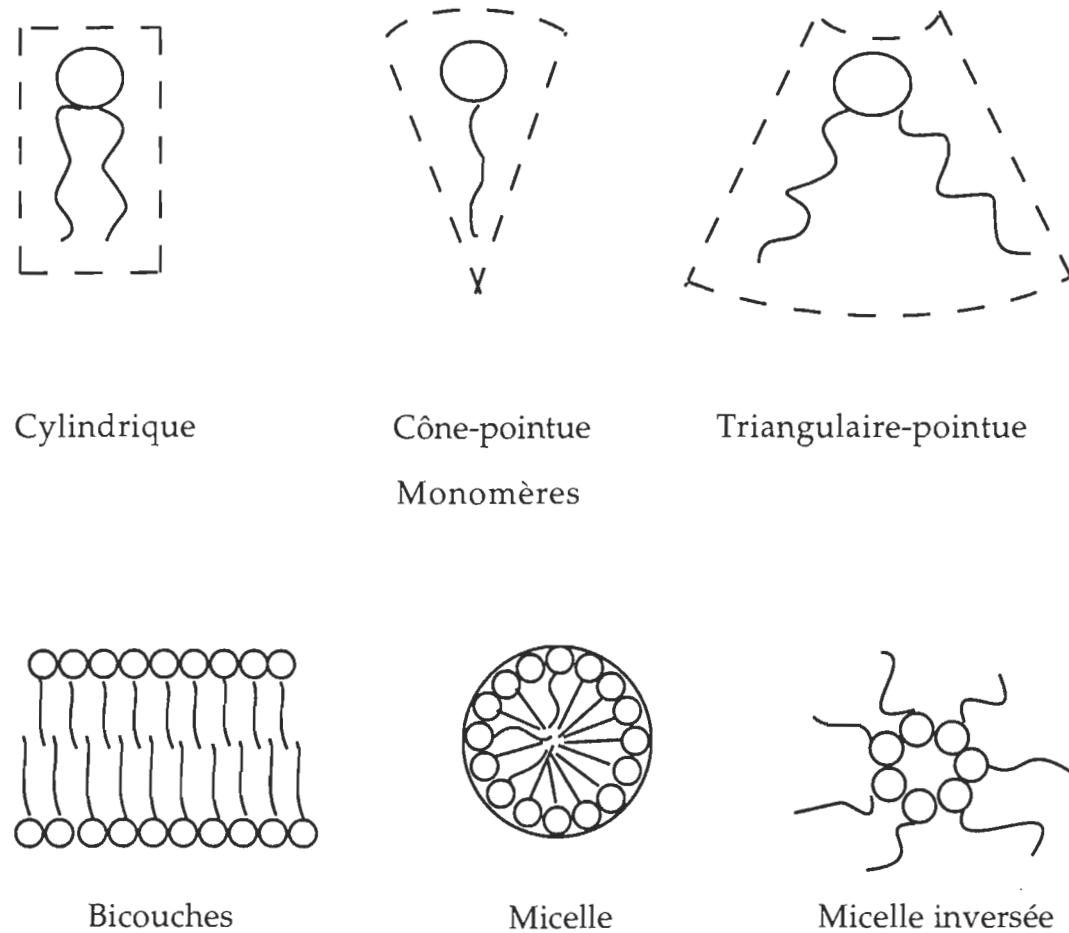


Figure 2.8: Schéma représentant différentes formes et associations des surfactants (Mahendra, 1988).

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 Matériaux et méthodes

3.1.1 Produits utilisés

Les solvants utilisés comme l'éthanol, l'acétonitrile (ACN), le n-heptane (hep) sont d'une haute pureté (de grade HPLC) et ne nécessitent aucune purification supplémentaire. Les autres agents chimiques tels que l'acide acétique glacial (CH_3COOH , 100%), l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH), le 2-propanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), l'hydroxyde d'ammoniaque (NH_4OH) concentré, le poly(4-vinylpyridine) (PVP) et l'iodure de lithium (LiI) sont aussi d'une grande pureté. Ils sont obtenus de la compagnie Aldrich (USA), de même que le Titanium-IV isopropoxide 99,999% ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$). Les solutions mères de la silice colloïdale SiO_2 (14.5%, diamètre des particules entre 30 et 50 Å) sont obtenues de la compagnie Nalco Chemicals (USA).

Les électrodes optiquement transparentes (OTE: Optically Transparent Electrode, 1.3 mm d'épaisseur, $20 \Omega/\text{cm}^2$) ont été découpées à partir des plaques de verre recouvertes de films minces de dioxyde d'étain (SnO_2) dopé à

l'indium. Ces plaques sont fournies par la compagnie Donneley, Corp. (Holland, MI., USA).

3.1.2 Sensibilisateur organique: la mérocyanine 540 (MC540)

La MC540 utilisée, de grande pureté, est fournie par la compagnie ACROS. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure 3.1.

Formule moléculaire: $C_{26}H_{32}N_3NaO_6S_2$

Poids moléculaire: 569.67 g/mole

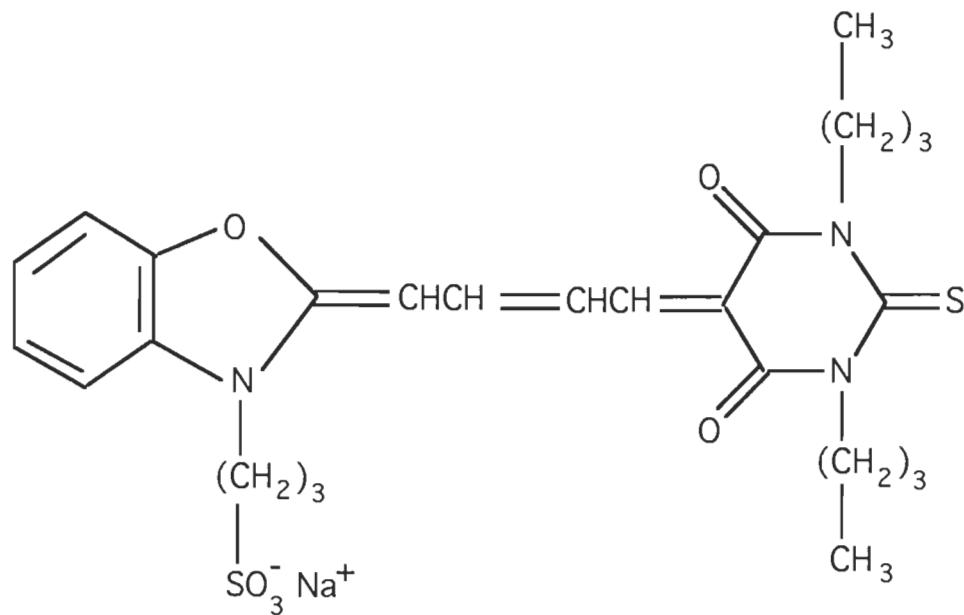


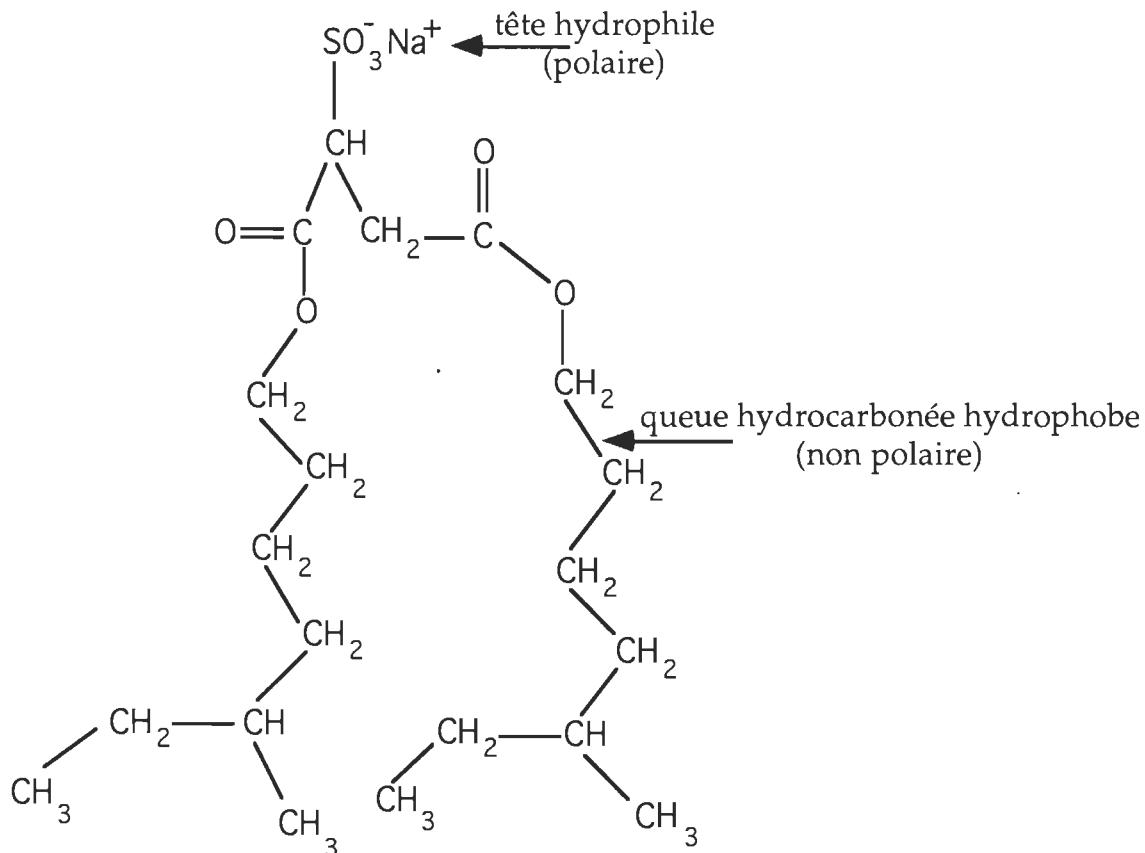
Figure 3.1: Structure moléculaire du MC540.

3.1.3 Surfactant: Aérosol-OT (AOT)

Le surfactant avec lequel nous avons formé des micelles inversées a été fourni par Aldrich. La figure 3.2 représente la structure moléculaire de l'AOT.

Formule moléculaire: $C_{20}H_{37}NaO_7S$

Poids moléculaire: 444.5 g/mole



Sodium diisooctyl sulfosuccinate (Aérosol-OT)

Figure 3.2: Structure moléculaire de l'Aérosol-OT (AOT) (Grätzel, 1988).

3.2 Méthode de nettoyage des lamelles OTE

La qualité de l'interface des lamelles conductrices OTE influence la performance des cellules photoélectrochimiques. Pour avoir de bonnes interfaces, on utilise la procédure de lavage suivante: on plonge les lamelles dans l'éthanol environ 30 minutes pour les débarrasser de toute trace de graisses. Les lamelles sont ensuite rincées à l'éthanol puis séchées à l'azote.

3.3 Préparation du semi-conducteur TiO_2 colloïdal

La suspension colloïdale de TiO_2 utilisant l'acide acétique a été préparée par la méthode développée par Gregg et ses collaborateurs (Zaban et al., 1997).

(i) Une solution est composée de 25 mL d'eau distillée et de 8 mL d'acide acétique glacial, et refroidie dans un bain de glace. On y ajoute ensuite, goutte à goutte, une autre solution composée de 3.7 mL de Titanium-IV isopropoxide et d'1 mL de 2-propanol, puis on les agite ensemble à l'aide d'un mélangeur.

(ii) À la fin de cette étape, on met la solution sur une plaque chauffante dont la température a été ajustée à 80 °C, et sous une agitation vigoureuse jusqu'à ce qu'elle devienne visqueuse.

(iii) Dès que la solution devient visqueuse, on arrête le processus d'échauffement jusqu'à ce qu'elle redevienne liquide. Après, on recommence le même processus pendant 3-4 h sous une forte agitation.

(iv) Lorsque cette étape prend fin, on met la solution dans un autoclave qu'on scelle bien. Puis, on place cet autoclave dans le four à 230 °C pendant 12 h. Cette étape constitue l'étape de contrôle de la taille des particules du semi-conducteur.

Par microscopie à balayage électronique (MBE), la taille de ces particules a été estimée à environ 10 à 20 nm. La taille nanomérique des particules confère au film un facteur de rugosité d'environ 100 par micron d'épaisseur. Ainsi, une couche de 10 mm nanostructurée présente une surface interne équivalente à 1000 fois celle d'un film compact lisse.

La solution colloïdale de TiO₂ ne sera prête pour l'utilisation qu'après 24 h de refroidissement dans le même autoclave et dans le même four afin d'éviter tout changement brusque de température qui pourrait influencer la solution colloïdale. Le semi-conducteur nanocristallin TiO₂ ainsi préparé est de type-n, et il est doté d'une surface chargée positivement.

3.4 Préparation de l'isolant SiO₂ colloïdal dilué

Pour stabiliser les films formés à partir des colloïdes de SiO₂, nous avons ajouté 2 mL d'hydroxyde d'ammoniaque concentrée à la solution pour 0.5 mL de la suspension de SiO₂ mère (14.5%), diluée dans 48 mL d'eau distillée.

3.5 Procédure d'incorporation des molécules du MC540 dans les micelles inversées d'AOT

Dans une solution déjà préparée d'AOT/heptane (2.57 g/100 mL), on ajoute 30 mg du MC540. L'ensemble est mis dans un ballon et laissé sous agitation pendant deux jours afin que la dissolution et l'incorporation des molécules du MC540 dans les micelles inversées soient complètes. Après la fin de cette étape, on filtre la solution et on obtient une solution claire et fluorescente qui confirme bien l'incorporation des molécules du MC540 au sein des micelles inversées d'AOT.

3.6 Préparation des films TiO₂ semi-conducteurs nanocristallins

3.6.1 Procédure de préparation

La procédure de préparation des films nanostructurés de TiO₂ est similaire à la méthode de dépôt du colloïde sur l'OTE qui est proposée et décrite dans les références suivantes (Nazeeruddin et al., 1993; Ferrere et al., 1997). La déposition des particules nanocristallines en films se fait par seringue. Les particules préparées en solution sont déposées directement sur des lamelles de verre conductrices (OTE). La figure 3.3 montre un exemple de préparation des films semi-conducteurs de TiO₂ colloïdal en suspension. Les différents volumes des solutions colloïdales des divers semi-conducteurs déposés sur OTE sont:

- (i) TiO₂: 0.2-0.3 mL appliqué sur une surface totale OTE de (0.8 x 5.5) cm².

(ii) SiO_2 : 0.75 mL appliqué sur une surface totale OTE de $(0.8 \times 5.5) \text{ cm}^2$.

Par la suite, les films de TiO_2 sont séchés à l'air ambiant; alors que les films de SiO_2 sont séchés à l'air ambiant mais sur une plaque chauffante suivie d'une cuisson à 400°C pendant une heure qui soude les particules entre elles et assure la cohésion de l'ensemble ainsi que l'élimination de l'humidité. Cette simple approche de déposition des colloïdes sur une surface donnée ainsi que l'incubation encourue produisent un film mince optiquement transparent et hautement poreux qui reste robuste avec une excellente stabilité en milieux acidique ou alcalin ($\text{pH} = 1-13$).

L'épaisseur approximative des films du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 a été déterminée à partir de la densité du matériau TiO_2 , et de certains paramètres géométriques en utilisant l'expression simple:

$$e = \frac{m}{d \times S} \quad (3.1)$$

où m est la masse du film déposée sur l'OTE (mesurée en grattant le film de la surface), $d = 0.963$ est la densité du TiO_2 et $S = 0.8 \times 2 \text{ cm}^2$ est la surface du film déposée. L'épaisseur typique des films composés des nanoparticules du semi-conducteur TiO_2 a été estimée à une valeur égale à $e \approx 2$ à $4 \mu\text{m}$.

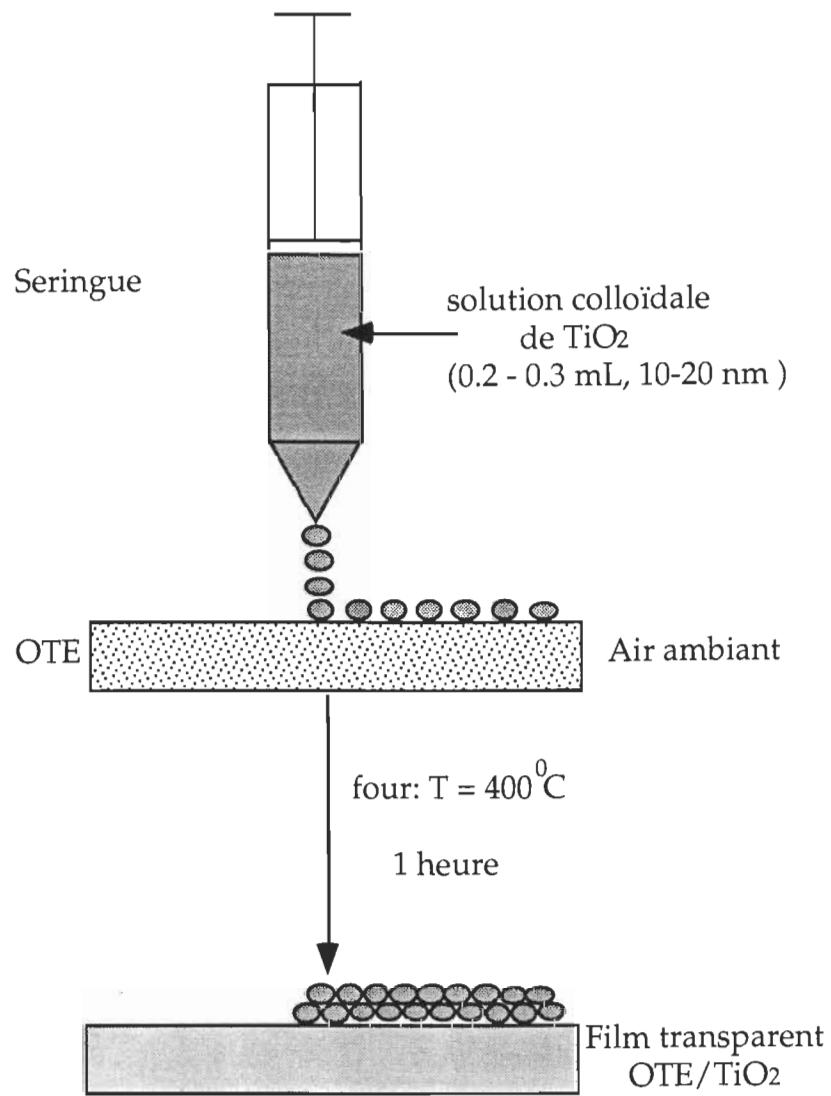


Figure 3.3: Procédure de préparation d'un film semi-conducteur nanocristallin.

3.7 Modification surfacique de l'électrode OTE/TiO₂ avec les molécules sensibilisatrices du MC540

Les films semi-conducteurs de TiO₂, préparés à partir des suspensions colloïdales, jouissent d'une grande affinité à interagir avec ce sensibilisateur. La déposition du pigment sur la surface du semi-conducteur nanocristallin se fait par adsorption des molécules du MC540. La modification des électrodes OTE/TiO₂ à semi-conducteur nanocristallin par les solutions MC540/ACN et MC540/AOT-hep se fait comme suit:

Les électrodes de TiO₂ nanocristallins seront préalablement préparées puis immergées dans les solutions MC540/ACN ($[MC540] = 6 \times 10^{-4} M$), et MC540/AOT-hep ($[MC540] = 6 \times 10^{-4} M$; $[AOT] = 0.057 M$), pour une période de 2 à 12 heures. Les électrodes modifiées sont, par la suite, rincées avec le solvant correspondant pour enlever l'excès du sensibilisateur. Nous représentons dorénavant les deux systèmes de la façon suivante:

OTE/TiO₂ /MC540-ACN et OTE/TiO₂ /MC540-AOT-hep

3.8 Appareillages

3.8.1 Absorption et fluorescence

Les mesures de l'absorptivité et de la fluorescence se font à l'aide:

- (i) D'un spectrophotomètre d'absorption à réseau de diodes de type Perkin Elmer 3840 qui sert pour l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible.
- (ii) D'un spectrophotomètre d'émission de type SLM 8000 qui est utilisé pour l'enregistrement des spectres de fluorescence à l'état stationnaire.

3.8.2 Photolyse par éclairs lasers

C'est une technique puissante pour étudier les effets physico-chimiques suite à l'irradiation d'un échantillon avec un éclair de lumière d'intensité élevée et de très courte durée (nano ou picoseconde) provenant d'un laser à impulsions. Les espèces réagissantes, en se formant à la suite de l'étape primaire d'excitation, sont observées par cette spectroscopie rapide. La mesure de la variation de l'absorption de la lumière par la solution, en fonction du temps et de la longueur d'onde, permet ainsi la détermination des durées de vie des espèces transitoires, et dans une certaine mesure, l'identification de ces dernières.

3.8.2.1 Dans le domaine de la nanoseconde (ns)

L'installation utilisée, schématisée sur la figure 3.4, permet d'effectuer les mesures de photolyse par éclairs lasers (ns). Le laser utilisé est le modèle Quanta Ray CDR-1 Nd:YAG opérant à 532 nm. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 6 ns et 10 mJ/impulsion (Nagarajan et Fessenden, 1985).

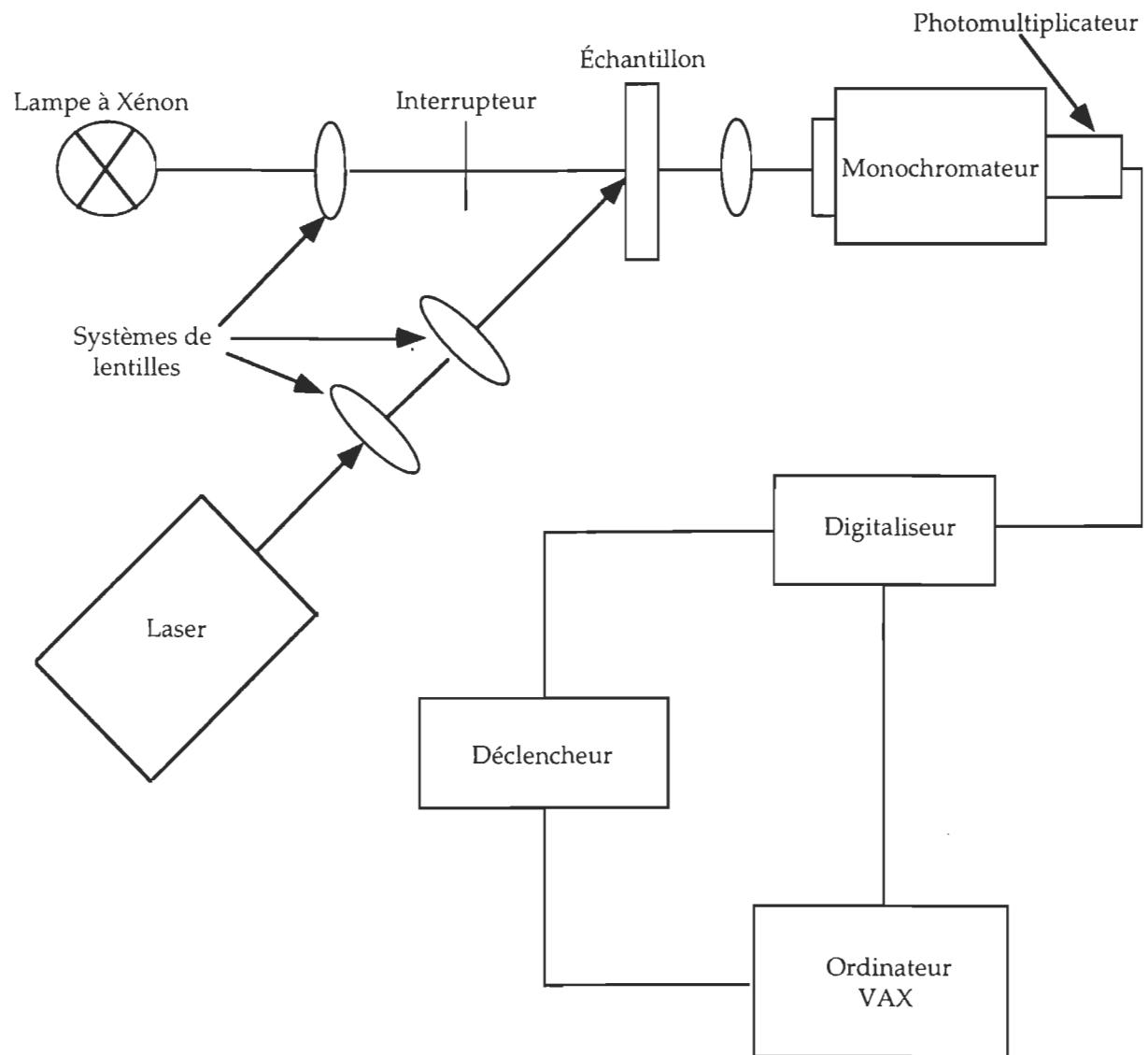


Figure 3.4: Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns).

Le signal laser est atténué en intensité à moins de 10 mJ/impulsion et défocalisé afin de réduire les processus multiphotoniques par interposition de filtres atténuateurs devant le faisceau. Le banc optique est constitué d'une lampe à arc au xénon dont le faisceau, après avoir traversé un filtre, est focalisé dans la cellule CPE de quartz de section carrée contenant l'échantillon et, par la suite, concentré sur la fente d'entrée du monochromateur.

L'intensité de lumière d'analyse est mesurée par un tube photomultiplicateur rapide. Le signal analogique provenant du détecteur est alors amplifié et converti en données numériques par un système d'acquisition (Digitaliseur programmable Tektronix 7912 AD). Le signal moyen digitalisé est transféré au microprocesseur LS-11 interfacé avec l'ordinateur qui contrôle les expériences.

3.8.2.2 Dans le domaine de la picoseconde (ps)

Le laser utilisé est le modèle Q-switched Quantel YG-501 DP Nd:YAG opérant à 532 nm. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 18 ns et 2-3 mJ/impulsion. Un continuum de lumière blanche est généré par focalisation dans une solution deutérée (D_2O/H_2O). Le signal d'analyse est transféré au spectrographe (HR-320, ISDA Instruments, Inc) avec des câbles de fibres optiques, puis il est analysé par un détecteur à double rangée de diodes (Princeton Instruments Inc.), interfacé avec un micro-ordinateur IBM AT (Ebbessen, 1988; Kamat et al., 1989).

3.8.4 Radiolyse pulsée

Les expériences de la radiolyse pulsée sont faites à partir d'un accélérateur linéaire d'électrons d'un modèle Titan Beta-8/16-1S. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 2 ns et 8 MeV. La solution est saturée avec l'azote qui circule en permanence à travers la cellule de l'échantillon pendant la radiolyse (Whithman et al., 1995; Hug et al., 1999).

3.8.5 Montage des mesures photoélectrochimiques

La figure 3.5 présente un schéma global du montage des mesures photoélectrochimiques. Pour les cellules CPE, une source de lumière UV-visible, provenant d'une lampe à xénon de 250 W, est utilisée pour l'illumination de l'électrode lors des mesures photoélectrochimiques. Un monochromateur "Bauch and Lomb" est introduit dans le parcours du faisceau d'excitation pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation.

Lors des mesures de photocourant dans le visible, on introduit sur le parcours du faisceau un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 400 nm afin que les CPE composées des électrodes OTE/TiO₂/MC540-ACN et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep ne soient pas excitées par les radiations ultraviolettes. Un électromètre programmable de type Keithley (modèle 617) sert pour les mesures de photocourant et de photovoltage qui nous permettent d'évaluer les performances des cellules photoélectrochimiques CPE.

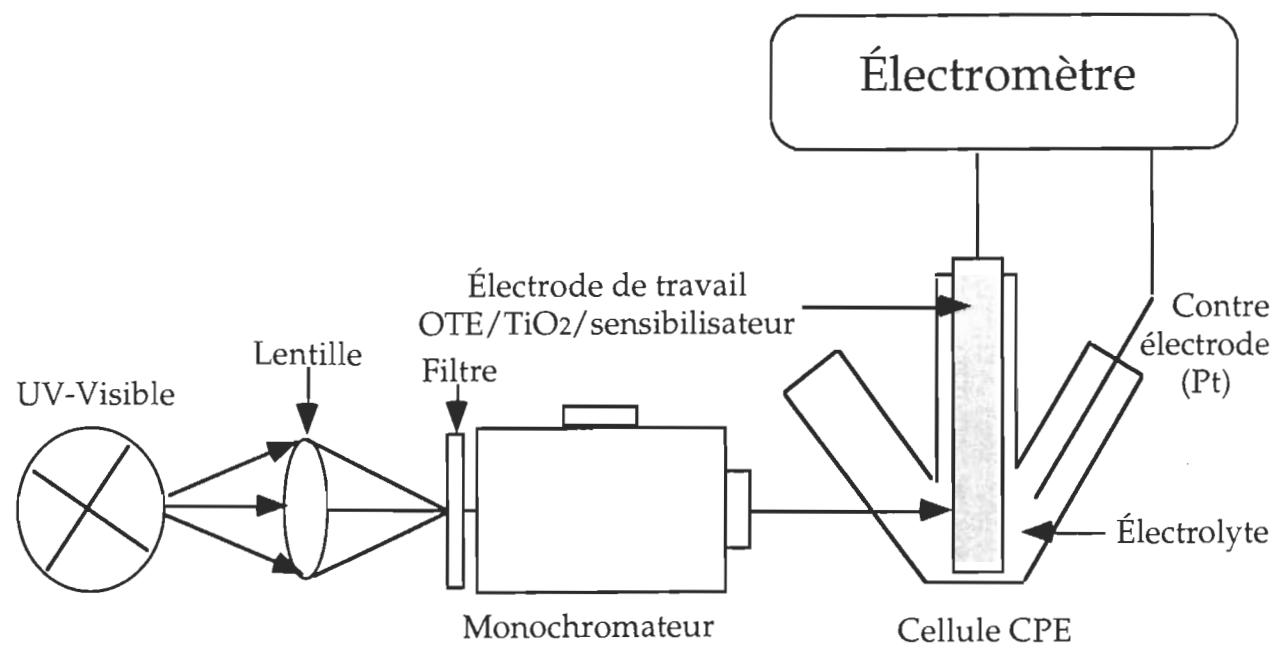


Figure 3.5: Montage expérimental pour les mesures photoélectrochimiques.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS & DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus lors de ce travail. Le chapitre comprend trois parties:

- (i) Nous commençons par une étude spectroscopique basée sur les techniques de l'absorption, de la fluorescence, de la photolyse par éclairs lasers (dans le domaine nano et picoseconde) et de la radiolyse pulsée du MC540 en solution (MC540/ACN) et incorporée dans les micelles inversées d'AOT (MC540/AOT-hep).
- (ii) Nous passons ensuite aux résultats spectroscopiques de l'absorption et de la fluorescence, mais cette fois-ci, sur les électrodes OTE/TiO₂ modifiées par MC540/ACN et MC540/AOT-hep.
- (iii) Nous terminons cette étude par des mesures photoélectrochimiques faites sur les CPE contenant les électrodes OTE/TiO₂/MC540-ACN et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep, afin de mieux caractériser les performances de la nouvelle cellule photoélectrochimique dans le milieu micellaire.

4.1 Spectres d'absorption du MC540 en solution

Les spectres d'absorption du MC540 en solutions d'acétonitrile et AOT/hep sont montrés sur la figure 4.1 en prenant, respectivement, celui de l'acétonitrile et celui de l'AOT/hep comme des références.

Nous distinguons, dans chacun des spectres (a) et (b), l'existence d'un pic et d'un épaulement dans l'intervalle situé entre 450 nm et 650 nm, soient 520 nm et 555 nm pour la solution MC540/ACN (spectre (a)), et 530 nm et 565 nm pour la solution MC540/AOT-hep (spectre (b)). Les bandes d'absorption principales qui sont situées à 555 nm et à 565 nm correspondent à l'état monomérique du MC540, respectivement, des solutions (a) et (b). Par contre, les épaulements situés à 520 nm et à 530 nm représentent les dimères de type-H, du MC540, respectivement, de (a) et (b). L'étendue d'agrégation des dimères de type-H, dans ces deux cas, a donné les résultats suivants:

42% de dimères de type-H dans la solution MC540/ACN et 26% de dimères du même type dans la solution MC540/AOT-hep. Cette diminution est au profit des monomères.

D'autre part, le spectre (b) montre un léger déplacement vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 5 à 10 nm par rapport au spectre (a). Il est attribué à la diminution de la polarité autour des molécules du MC540 puisqu'elles sont confinées dans la partie hydrophobe des micelles inversées (AOT/hep). Cela est dû à l'effet négatif solvatochromique dans MC540. Ce déplacement vers le rouge dans un milieu moins polaire est un cas particulier propre à la mérocyarine 540 (Onganer et al., 1993; Bessire et Quitevis, 1994).

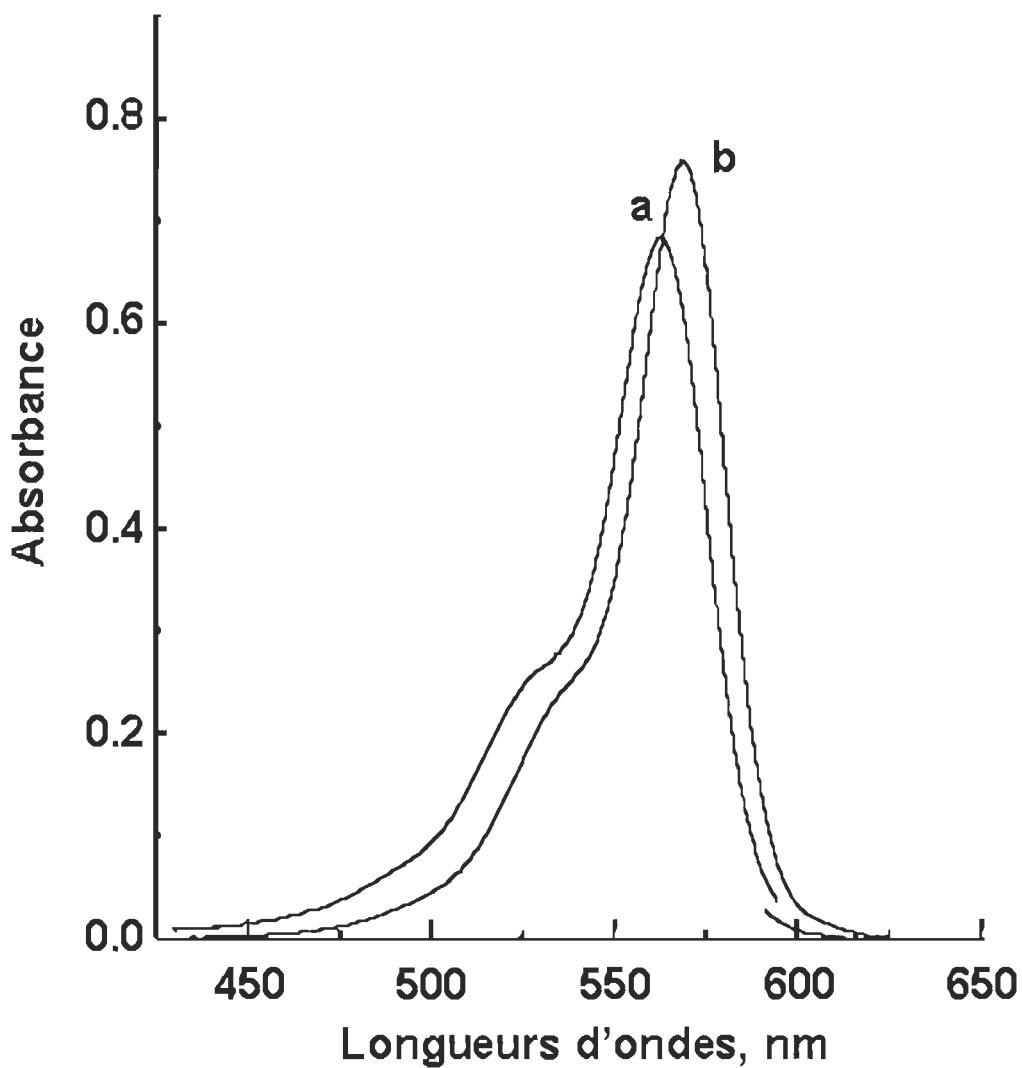


Figure 4.1: Spectres d'absorption des solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep.

4.2 Spectres de fluorescence du MC540 en solution

Nous avons effectué les mesures de fluorescence après avoir ajusté l'absorptivité des deux solutions MC540/ACN et MC540/AOT-hep à la même valeur, et nous les avons excitées à la longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 515$ nm. La figure 4.2 montre les spectres de fluorescence obtenus lors de l'excitation de ces deux solutions à la température ambiante.

L'analyse des spectres (a) et (b), lesquels correspondent respectivement aux solutions MC540/ACN et MC540/AOT-hep, montre une forte fluorescence dans le milieu micellaire et une faible fluorescence dans la solution d'acétonitrile. Cette différence de fluorescence s'explique par le fait suivant: Le nombre des dimères de type-H est très élevé dans la solution MC540/ACN, et ces types d'agrégats ne fluorescent pas. Cette différence parvient aussi du phénomène de la photoisomérisation trans-cis plus présent dans la solution d'acétonitrile que dans le milieu micellaire, et ceci, suite à l'incorporation des molécules du MC540 dans les micelles inversées d'AOT. Ainsi, nous avons créé un milieu visqueux; ce qui a rendu l'état excité singule du MC540 plus stable.

La photoisomérisation est un facteur majeur qui fait décroître la fluorescence du MC540 dans les solvants polaires tels que l'alcool et l'acétonitrile (Hoebel et al., 1990). Par exemple, le rendement quantique de fluorescence augmente de 0.15 dans l'éthanol à 0.6 dans les vésicules (Aramendia et al., 1988; Humphry et al., 1980; Dixit et Mckay, 1983). Similairement, une augmentation du rendement quantique de fluorescence du

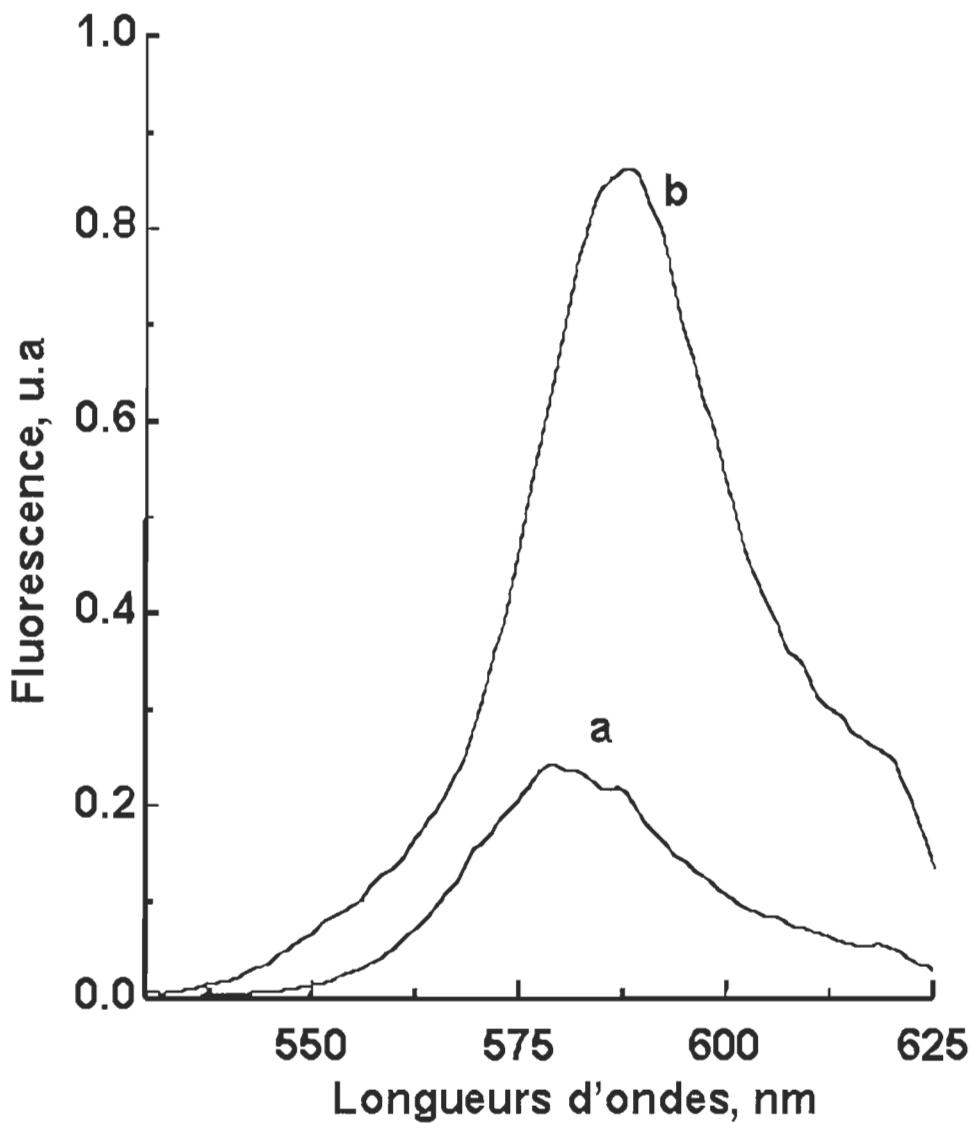


Figure 4.2: Spectres de fluorescence des solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep. L'excitation a été effectuée à $\lambda_{\text{exc}} = 515$ nm.

MC540 est observée dans un mélange de 40% de glycérol-éthanol. Cette augmentation est attribuée à la création d'un environnement défavorable à la photoisomérisation.

Dans les solvants non polaires tels que l'heptane et le toluène, les molécules d'AOT subissent une auto-organisation en micelles inversées. La MC540 est insoluble dans les solvants non polaires, mais elle devient soluble dans la solution micellaire. Les déplacements spectraux vers le rouge ainsi que l'augmentation de la fluorescence indiquent bien que les molécules du MC540 sont bien localisées dans un milieu de haute viscosité et de basse polarité, donc à l'intérieur des micelles inversées.

4.3 Caractérisation de l'état excité singulet S_1 du MC540 dans la solution d'acétonitrile et dans le milieu micellaire

Dans cette expérience, nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude de l'état excité singulet S_1 du MC540 dans deux milieux différents, soient acétonitrile et micellaire. L'excitation des deux solutions MC540/ACN et MC540/AOT-hep a été effectuée avec une impulsion laser à 532 nm (largeur du faisceau ~ 18 ps). Elle a provoqué la formation des espèces transitoires avec des maxima d'absorption à 430 nm et à 505 nm. Les spectres sont enregistrés suivant des intervalles de temps différents après l'éclair laser (Figures 4.3 et 4.4). Le blanchissement qui s'est produit aux longueurs d'ondes grandes que 530 nm, respectivement, dans les solutions d'acétonitrile et AOT/hep correspond au dépeuplement de l'état fondamental du MC540.

L'état excité singulet S_1 se désactive par des processus radiatifs et non radiatifs. La présence du processus de photoisomérisation trans-cis qui se produit, surtout, dans la solution MC540/ACN contribue aussi à la désactivation non radiative de l'état excité singulet du MC540. Si le temps d'enregistrement se prolonge davantage après l'éclair laser, on aperçoit un autre processus de désactivation de l'état excité singulet, soit celui de la formation de l'état triplet T_1 du MC540.

Pour calculer les durées de vie de l'état excité singulet du MC540 dans la solution d'acétonitrile et dans le milieu micellaire, nous avons mesuré la décroissance de l'absorption maximale de l'état excité S_1 à la longueur d'onde 500 nm. Les profils d'absorption-temps (montrés dans les encadrés des figures 4.3 et 4.4) qui montrent l'épuisement de l'état excité singulet du MC540 permettent d'obtenir des durées de vie de 370 ps et de 2.1 ns, respectivement, dans la solution d'acétonitrile et le milieu micellaire. La longévité de l'état excité singulet S_1 dans le milieu micellaire est due essentiellement à la rigidité acquise par cet état, suite à l'utilisation des micelles inversées d'AOT.

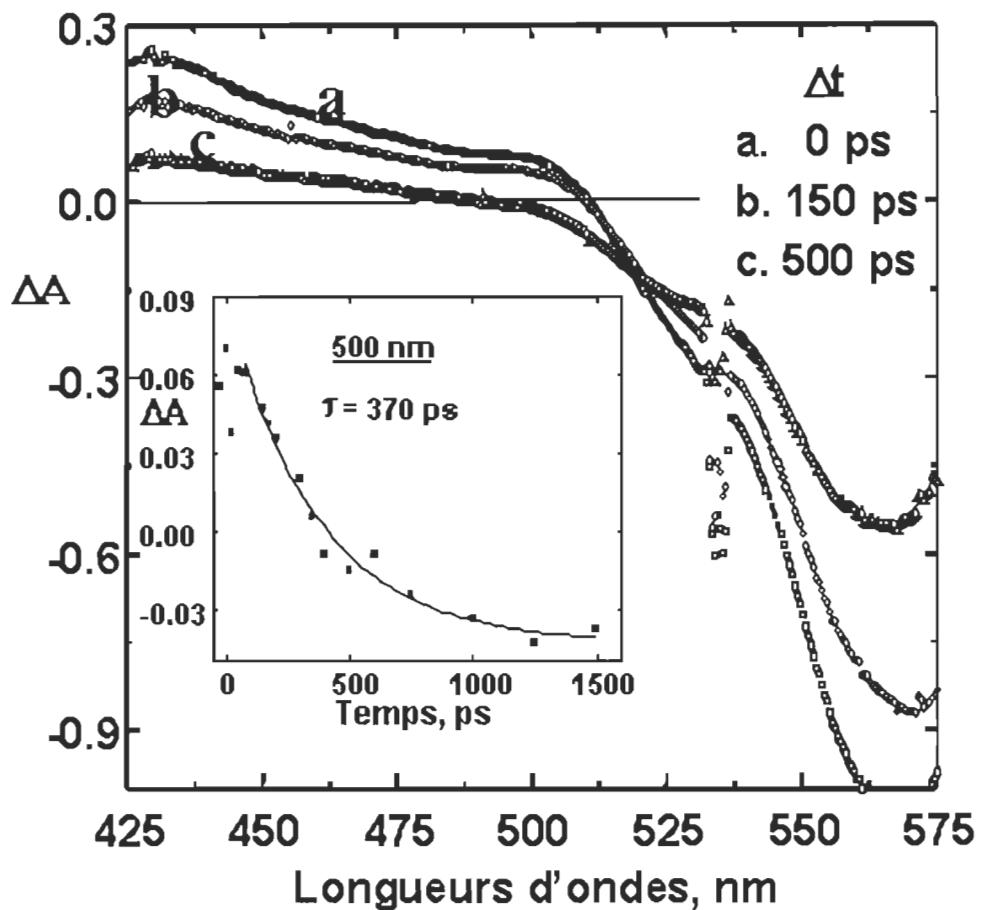


Figure 4.3: Spectres d'absorption transitoires de l'état excité singulet caractérisés dans la solution MC540/ACN, et enregistrés à des intervalles de temps différents Δt : (a) 0 ps, (b) 150 ps et (c) 500 ps. Le profil absorption-temps enregistré à 500 nm est montré dans l'encadré.

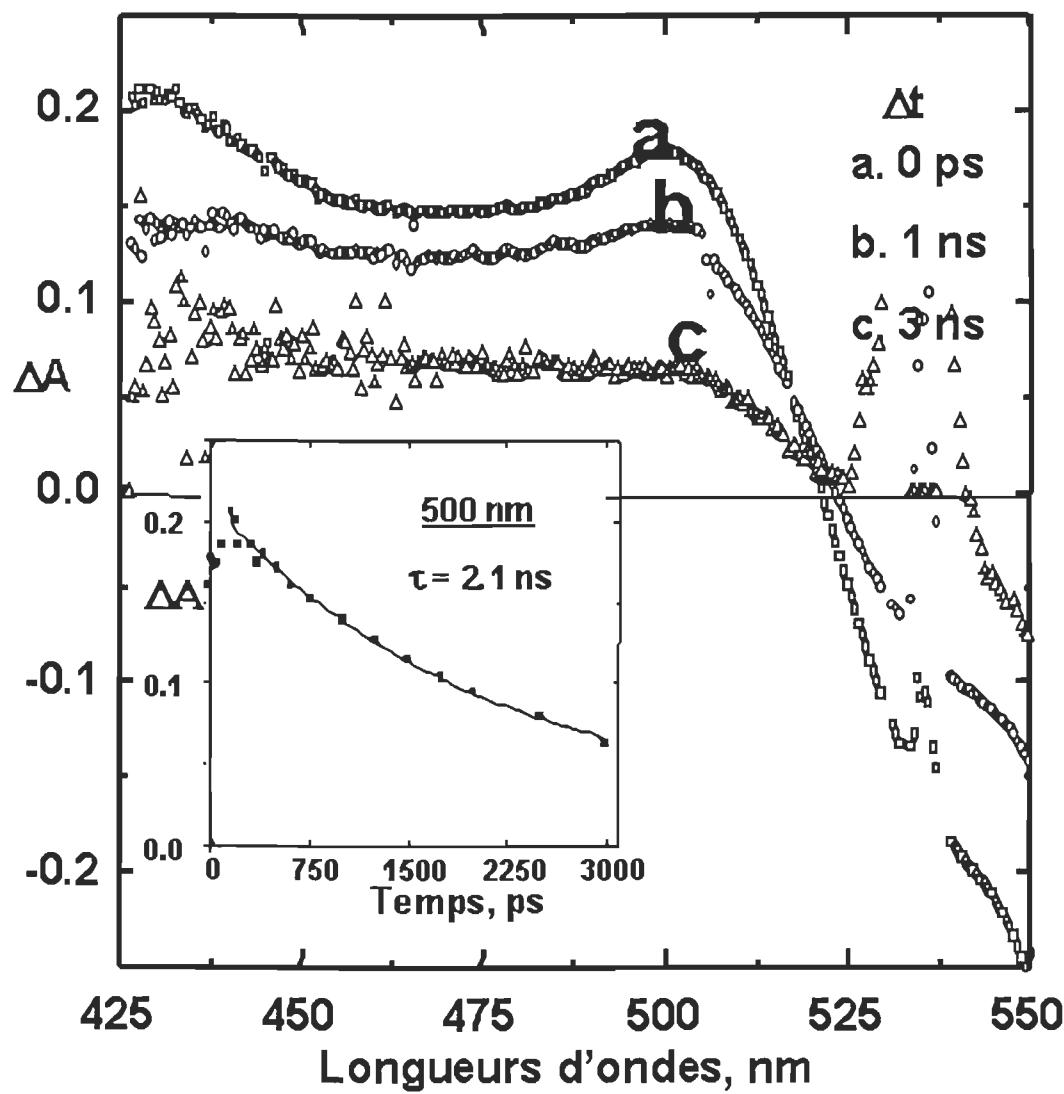


Figure 4.4: Spectres d'absorption transitoires de l'état excité singulet caractérisés dans la solution MC540/AOT-hep, et enregistrés à des intervalles de temps différents Δt : (a) 0 ps, (b) 1 ns et (c) 3 ns. Le profil absorption-temps enregistré à 500 nm est montré dans l'encadré.

4.4 Caractérisation de l'état triplet T_1 du MC540 dans l'ACN et l'AOT/hep

4.4.1 Création directe de T_1 :

Pour caractériser l'état triplet du MC540, on maintient l'impulsion laser à 532 nm (largeur du faisceau est de 6 ns) pour exciter les deux solutions de MC540/ACN et de MC540-AOT/hep. Nous avons enregistré les spectres de différence d'absorption (a) et (b) à un intervalle de temps égal à 0.1 μ s après l'éclair laser. Les spectres transitoires du MC540 sont montrés sur la figure 4.5.

Les spectres transitoires du MC540, correspondant aux deux milieux d'acétonitrile (a) et d'AOT/hep (b), présentent des structures similaires. Nous attribuons cette ressemblance à la longue durée de vie de l'état excité triplet T_1 . Les spectres de la figure 4.4 montrent des maxima autour de 420 nm et de 670 nm ainsi qu'un blanchissement qui correspond au dépeuplement de l'état fondamental du MC540 à 560 nm.

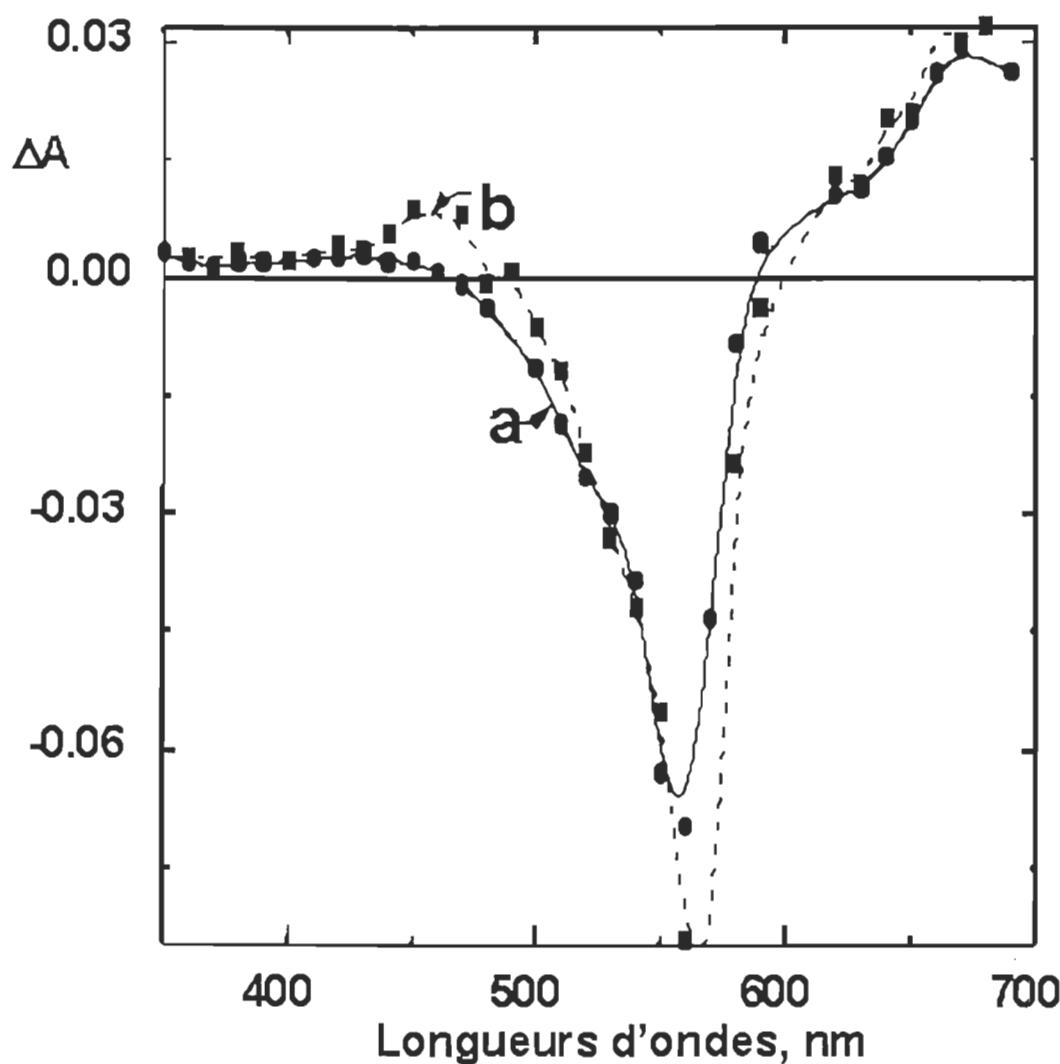


Figure 4.5: Spectres d'absorption transitoires de l'état triplet T_1 caractérisés dans les solutions (a) MC540/ACN et (b) MC540/AOT-hep, et enregistrés à un intervalle de temps égal à $0.1 \mu\text{s}$.

4.4.2 Création indirecte de T₁:

L'identiﬁcation des caractéristiques de l'état triplet T₁ du MC540 a été mieux conﬁrmee par l'analyse du transfert d'énergie triplet-triplet. L'tat triplet T₁ du MC540 a été indirectement crée par la radiolyse pulsée. La radiolyse de la solution du biphenyl (BP) dans le toluène produit l'état triplet T₁ avec une absorptivité maximale de 360 nm. L'tat triplet du biphenyl résultant, d'énergie (E_T = 64.8 kcal/mol) supérieure à l'état triplet du MC540, est capable de transférer son énergie aux molécules d'énergie triplet inférieure du MC540 (réaction 4.1):



Cette méthode a été utilise pour explorer les tats triplets de plusieurs molécules organiques (Bensasson et Land, 1971; Baxandale et Wardman, 1971; Dimitrijevic et Kamat, 1992). La solution BP-MC540/AOT-toluène a été sature en permanence avec l'azote. Le spectre transitoire est obtnu suite à l'achèvement de la décroissance de l'état triplet T₁ du biphenyl (Figure 4.6). Le spectre a montré des maxima de différence d'absorption à 420 nm et à 670 nm. tant donné que l'état triplet T₁ du MC540 a été crée sans excitation directe, nous pouvons alors exclure toute contribution provenant de la formation des isomères. La similitude des caractéristiques et des structures spectrales qui concordent parfaitement avec celles rapportes entre le spectre généré directement et celui crée indirectement (Figures 4.5 et 4.6), conﬁrme bien les propriétés de l'état triplet T₁ du MC540 dans le milieu micellaire. Sa durée de vie est supérieure à 100 s.

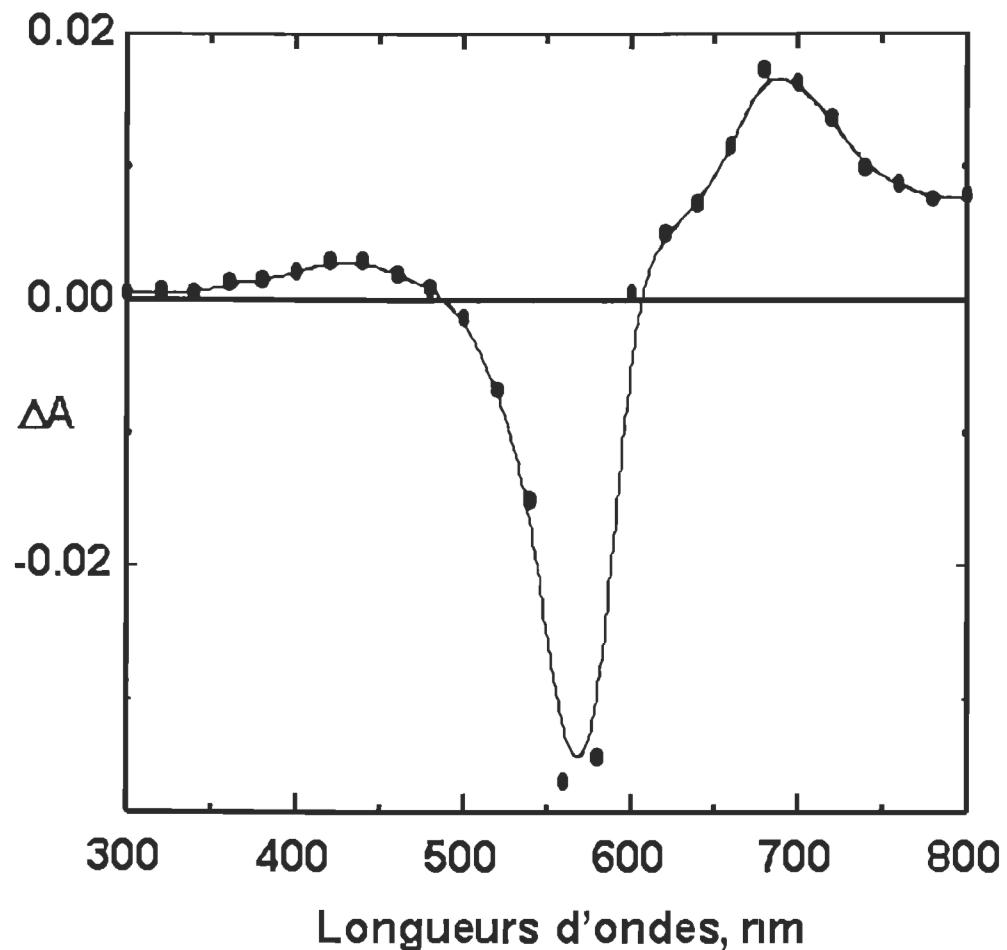


Figure 4.6: Spectre d'absorption transitoire de l'état triplet T_1 obtenu par la radiolyse pulsée (largeur du faisceau est 2 ns) de la solution BP-MC540/AOT-toluène.

4.5 Étude de l'absorption sur les électrodes

4.5.1 Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN

Les nanoparticules du semi-conducteur TiO₂ ont montré une grande affinité à se lier aux molécules du MC540. Elles s'imprègnent d'une coloration rose foncée à court terme. Nous avons pris les spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN à des intervalles de temps d'immersion différents de l'électrode OTE/TiO₂ dans la solution MC540/ACN. Les spectres d'absorption obtenus sont représentés dans la figure 4.7.

L'absorption dans le visible de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN augmente en fonction du temps d'immersion du film TiO₂ nanocristallin dans la solution MC540/ACN, et ce, jusqu'à ce qu'elle atteigne la saturation. Nous distinguons, en particulier, deux pics à 500 nm et 550 nm qui correspondent, respectivement, aux bandes d'absorption des dimères et des monomères. L'apparition d'une bande d'absorption déplacée vers le bleu, comparativement à la bande d'absorption des monomères, indique que les dimères du MC540 sont principalement de type-H. Des agrégats similaires sont aussi observés lors de l'étude d'autres sensibilisateurs tels que la rhodamine, la thionine et l'oxazine, qui sont déposés sur des semi-conducteurs nanocristallins de SnO₂ (Liu et Kamat, 1995; Nasr et al., 1996; Liu et al., 1997).

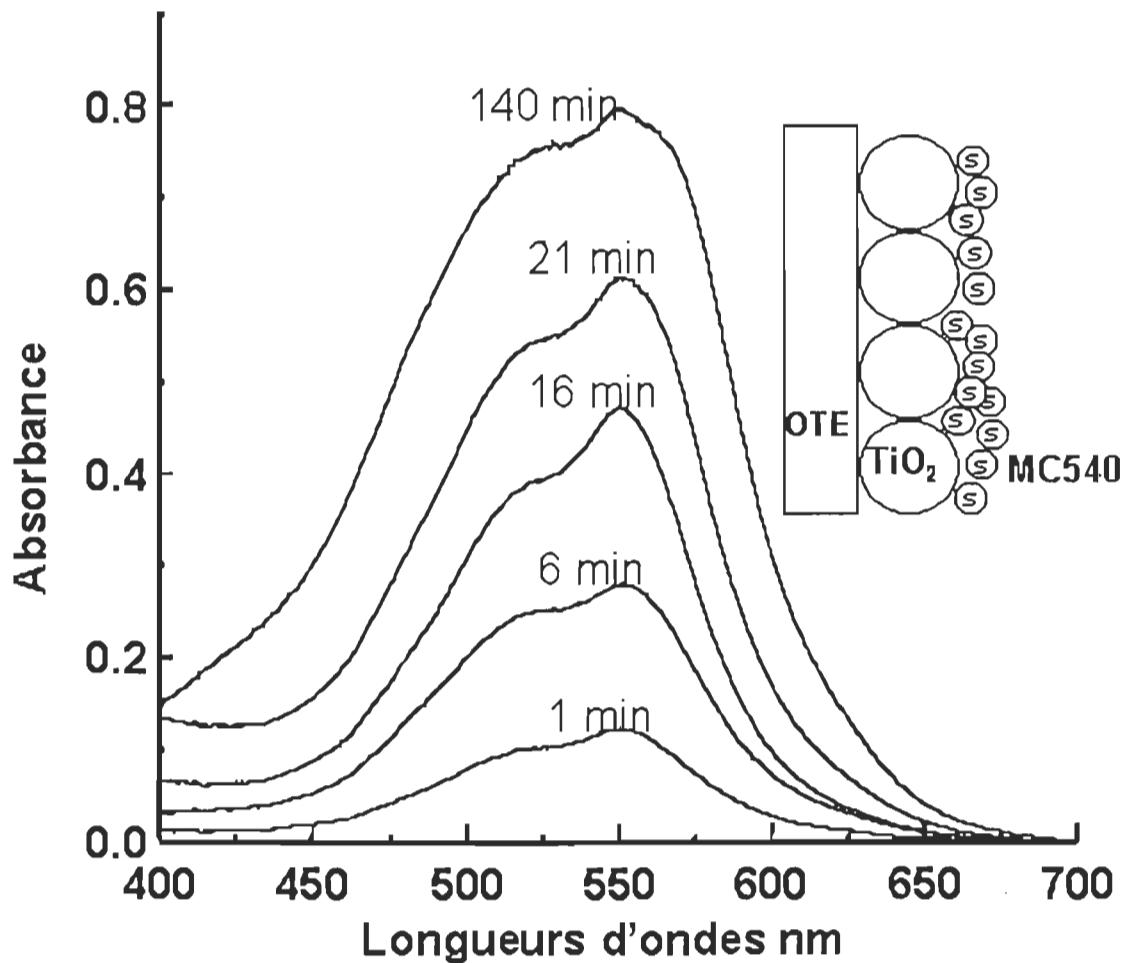


Figure 4.7: Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN pris à des intervalles de temps d'immersion différents, de l'électrode OTE/TiO₂ dans la solution MC540/ACN ([MC540] = 6 × 10⁻⁴ M).

4.5.2 Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep

Nous avons effectué la même expérience pour l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep. Les films nanocristallins OTE/TiO₂ s'imprègnent rapidement d'une couleur rose claire suite à leur immersion dans la solution MC540/AOT-hep. Cela confirme bien l'incorporation des molécules du MC540 dans les micelles inversées d'AOT et cela confirme aussi qu'elles sont bien adsorbées sur les nanoparticules du semi-conducteur nanocristallin TiO₂.

Les spectres d'absorption sont enregistrés à des intervalles de temps d'immersion différents de l'électrode OTE/TiO₂ dans la solution MC540/AOT-hep (Figure 4.8). Les spectres présentent des bandes d'absorption des monomères à 565 nm et des dimères à 530 nm qui ressemblent de près au spectre d'absorption de la solution MC540/AOT (voir figure 4.1 ci-devant).

La bande principale des monomères continue à dominer même à des niveaux de concentration plus élevés. Par conséquent, la proportion des monomères demeure largement dominante par rapport à celle des dimères. Donc en solution ou sur électrodes, la proportion des monomères est toujours supérieure à celle des dimères. Suite à cette constatation, nous pensons que le modèle montré dans la figure 4.9 est approprié pour expliquer la structure du système OTE/TiO₂/MC540-ACN et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep.

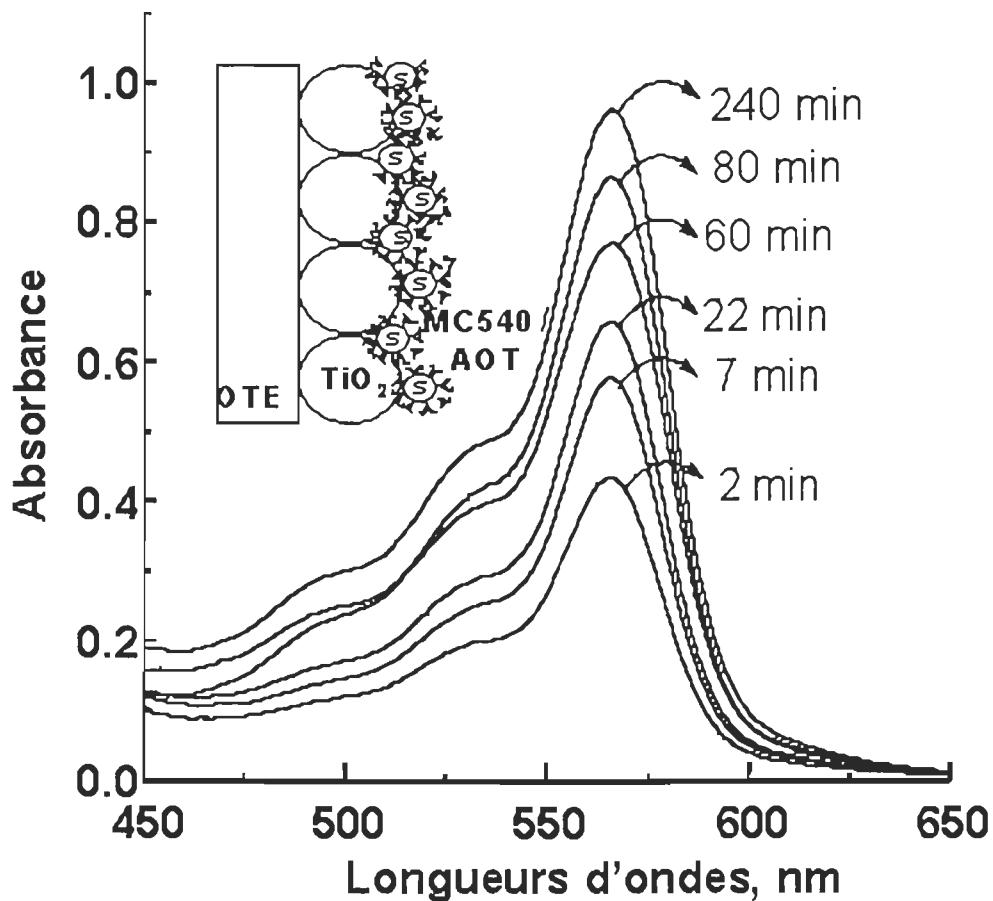


Figure 4.8: Spectres d'absorption de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep pris à des intervalles de temps d'immersion différents, de l'électrode OTE/TiO₂ dans la solution MC540/AOT-hep ($[MC540] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[AOT] = 0.057 \text{ M}$).

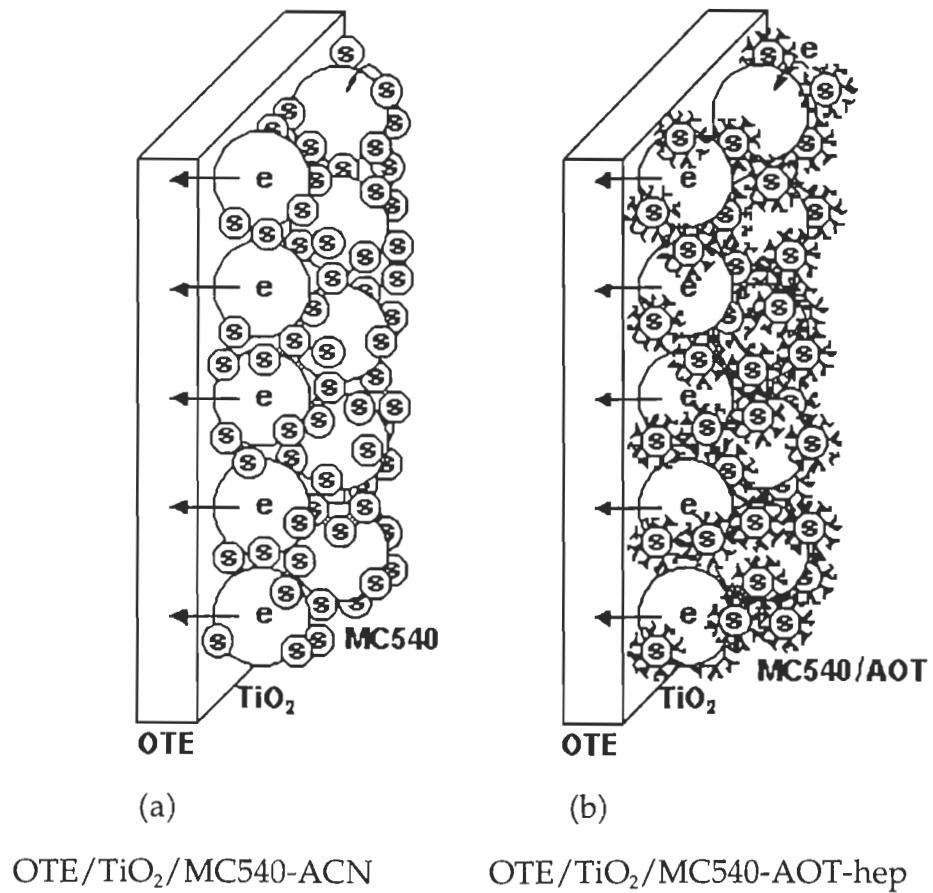


Figure 4.9: Schéma illustrant la formation des dimères de type-H du MC540 à la surface du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 (a), et la possibilité de diminuer l'agrégation du MC540 en encapsulant ses molécules dans les micelles inversées d'AOT (b).

4.6 Mesures photoélectrochimiques sur les électrodes

Les mesures photoélectrochimiques permettent d'évaluer les performances des cellules CPE et d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux. L'électrode sera mise dans une cellule à trois compartiments en présence d'un électrolyte et d'une contre-électrode en platine (Pt) pour récupérer le courant dans le circuit extérieur (Figure 3.5 ci-devant). Au cours de l'expérience photoélectrochimique, nous avons constaté la désorption du sensibilisateur de la surface du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 , ceci suite à l'immersion des électrodes OTE/ TiO_2 /MC540-ACN et OTE/ TiO_2 /MC540-AOT-hep dans l'électrolyte (solution d'acétonitrile contenant l'iodure de lithium). Pour surmonter ce problème, nous avons couvert la surface des films du MC540 par une couche mince de poly(4-vinylpyridine) (PVP, solution d'éthanol contenant le PVP, 1%). Par la suite, les films ont été séchés avec de l'azote.

Pour faciliter le passage des électrons de l'électrolyte à l'état oxydé du MC540 et pour le régénérer à travers le PVP, nous avons ajouté une petite quantité d'acide trifluoroacétique (0.1-0.2% ou $\text{pH} \sim 3$) dans l'électrolyte. Ces modifications expérimentales, effectuées sur la surface du MC540 et dans l'électrolyte, nous ont permis d'obtenir ensuite un photocourant stable et sans désorption visible du MC540 de la surface du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 (Dyama et al., 1980; Andrieux et al., 1980; Shigehara et al., 1981; Kamat et Fox, 1983, 1984; Krishnan et al., 1984).

4.6.1 Comportement photoélectrochimique des électrodes

OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP

La réponse en fonction du temps des CPE fabriquées à partir des électrodes OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP sous l'illumination dans le visible est montrée sur les figures 4.10 (A) et (B).

La réponse rapide de ces deux cellules CPE est indicative du fait que les porteurs de charges photogénérés dans les molécules du sensibilisateur peuvent être acheminés dans des directions opposées. Le photovoltage et le photocourant des deux électrodes immergées dans l'électrolyte demeurent constants sous l'illumination et décroissent après l'arrêt de l'illumination. La génération du photovoltage et du photocourant est reproductible même après plusieurs cycles d'illumination.

La cellule photoélectrochimique dans le milieu micellaire a généré un photovoltage et un photocourant (respectivement, de 210 mV et de 350 μ A/cm²) beaucoup plus élevés, en comparaison avec le photovoltage et le photocourant de la CPE dans l'acétonitrile (respectivement, de 90 mV et de 50 μ A/cm²).

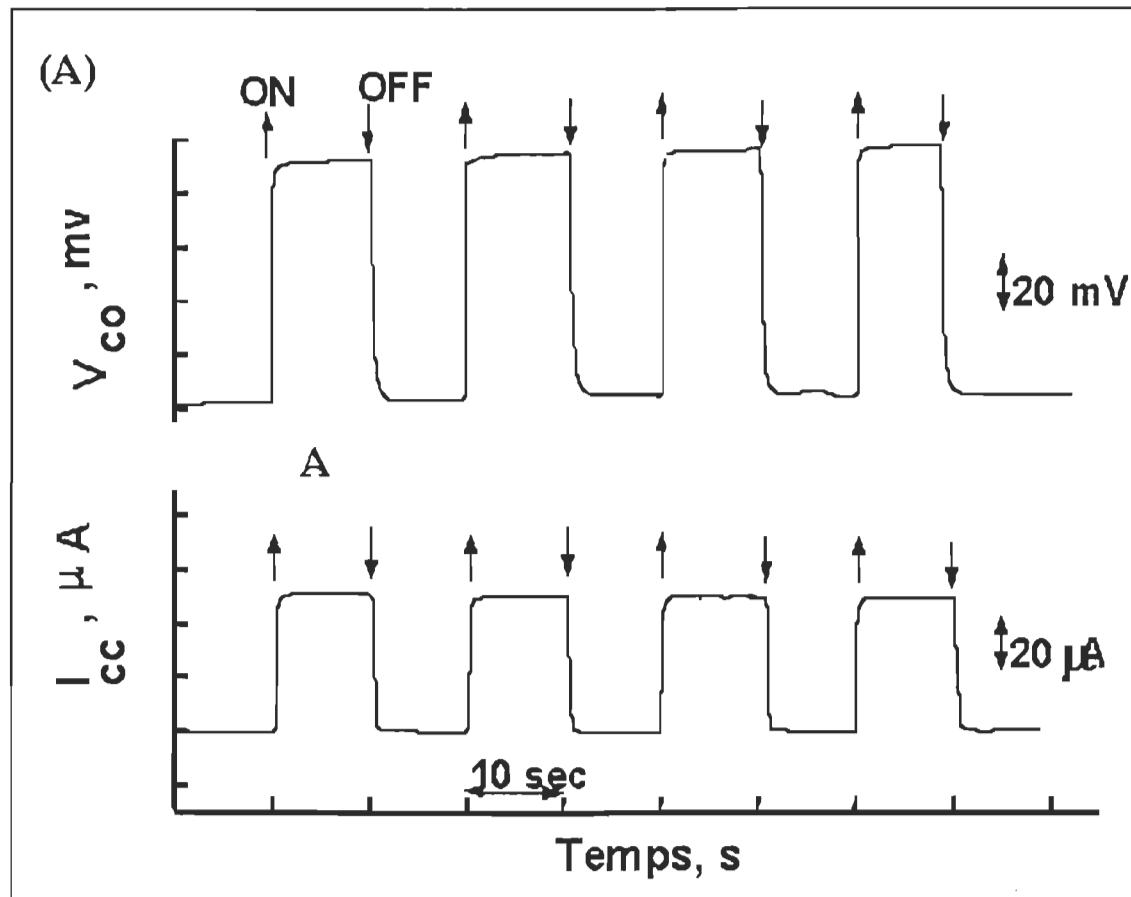


Figure 4.10 (A): Réponse temporelle de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN/ PVP sous l'illumination dans le visible à 550 nm (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF₃COOH dans l'acétonitrile).

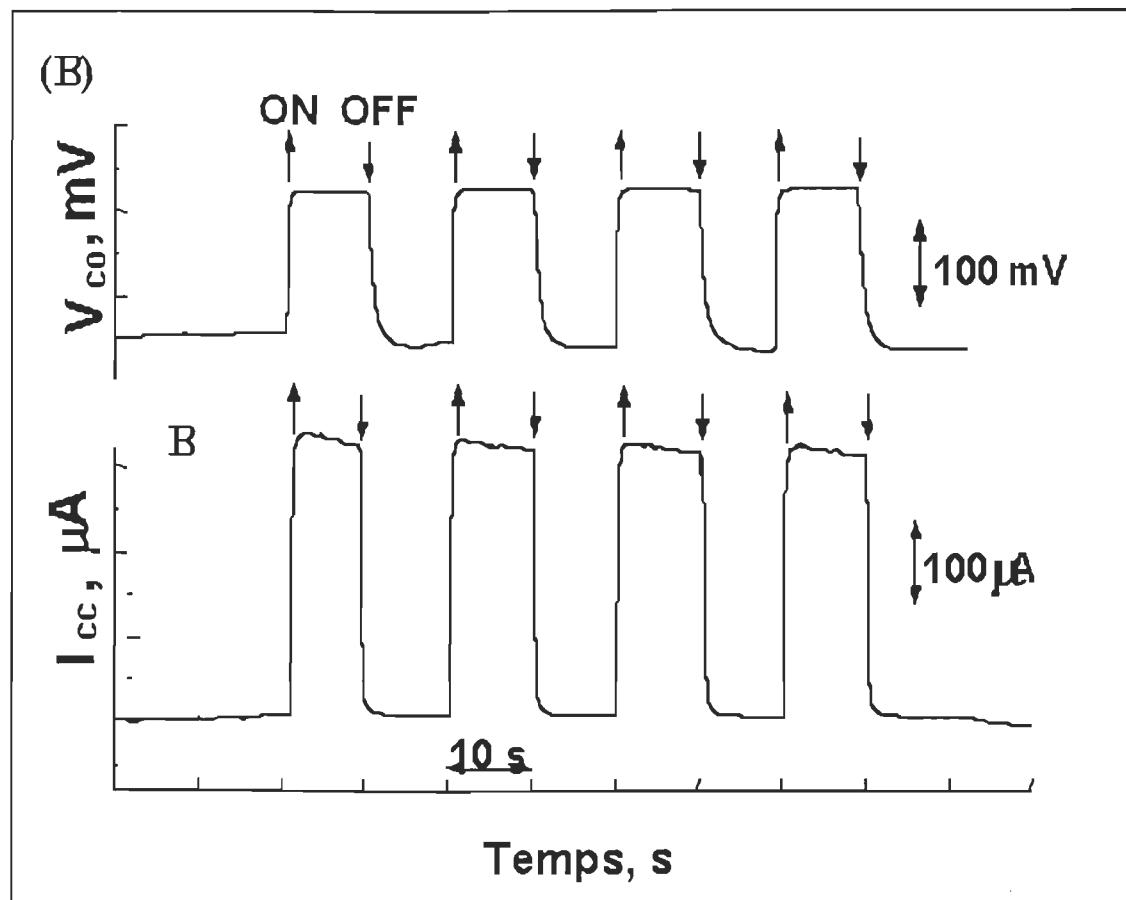


Figure 4.10 (B): Réponse temporelle de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP sous l'illumination dans le visible à 550 nm (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF₃COOH dans l'acétonitrile).

4.6.2 Spectre d'action du photocourant

Le transfert d'électrons, prenant place entre la MC540 excitée et le TiO₂, a lieu aussitôt que l'électrode est éclairée par une lumière visible. L'expression (4.2) permet de calculer l'efficacité de génération du photocourant (Hotchandani et al., 1992), communément appelée IPCE (Incident photon-to-current conversion efficiency), à différentes longueurs d'ondes.

$$\text{IPCE\%} = \frac{I_{cc}(\text{A/cm}^2) \times 1240}{\lambda(\text{nm}) \times P_{\text{max}}(\text{W/cm}^2)} \quad (4.2)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit, λ est la longueur d'onde, et P_{inc} est la puissance de la lumière irradiant le sensibilisateur.

Les figures 4.11 et 4.12 sont obtenues à partir de l'expression 4.2, et elles sont appelées spectres d'action. La similitude qualitative observée entre les spectres d'action et ceux d'absorption indique que l'état excité singule S₁ du MC540 est impliqué dans la génération du photocourant, et ce, dans les deux systèmes OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP et OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP. Ils affichent une photoréponse dans le visible avec un maximum d'IPCE, soit respectivement, de 7% et de 46% (Figures 4.11 et 4.12).

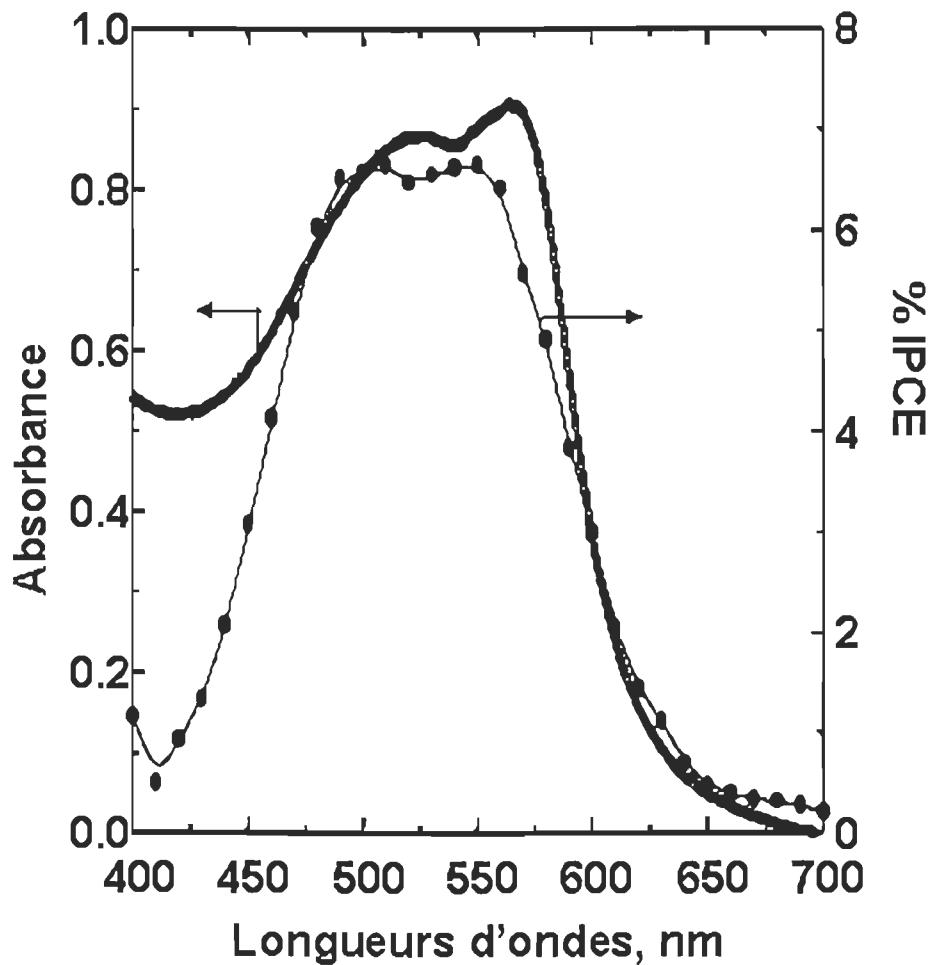


Figure 4.11: Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant (IPCE) de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF₃COOH dans l'acétonitrile).

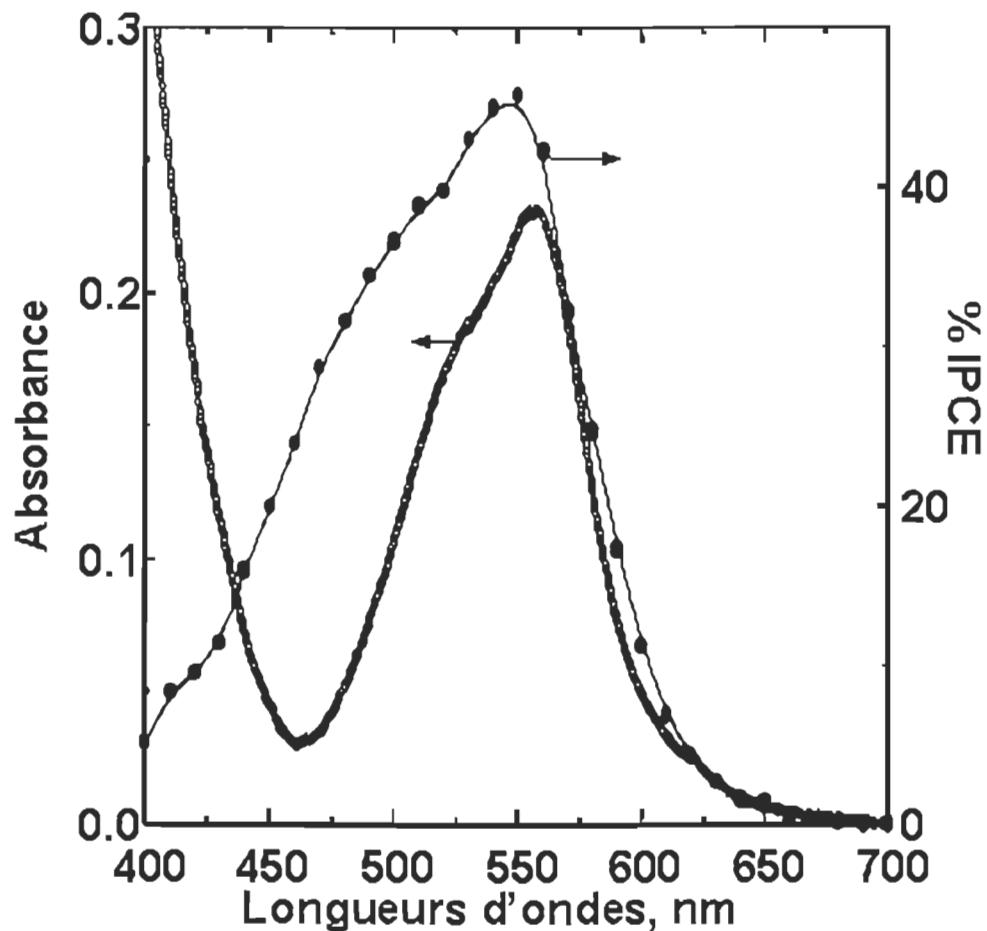
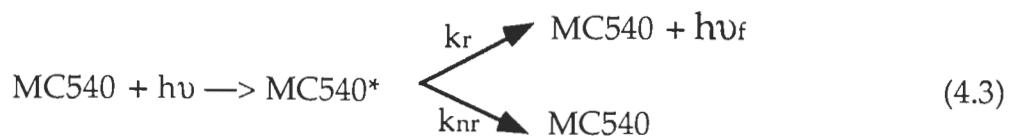


Figure 4.12: Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant (IPCE) de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF₃COOH dans l'acétonitrile).

La comparaison de ces deux valeurs montre l'amélioration de l'efficacité de génération du photocourant, apportée par le milieu micellaire. Dans la cellule photoélectrochimique contenant l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP, le photocourant généré est faible (Liu et Kamat, 1996; Martini et al., 1997). Par contre, dans la CPE contenant l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP, le photocourant généré est plus élevé. Par conséquent, l'environnement micellaire crée un milieu propice qui affecte favorablement l'efficacité de génération du photocourant. L'état excité singulet S₁ du MC540 est devenu plus stable dans le milieu micellaire que dans la solution d'acétonitrile.

4.6.3 Mécanisme de génération du photocourant

La séquence de génération du photocourant de la cellule photoélectrochimique, fabriquée à partir de l'électrode OTE/TiO₂/MC540, est montrée dans la figure 4.13 et décrite par les équations suivantes:



où TiO_2 (e) représente TiO_2 avec un électron injecté,
 $h\nu$ est l'énergie de l'absorption,
 $h\nu_f$ est l'énergie de la fluorescence,
et MC540^* est la mérocyanine excitée.

Lorsqu'on excite les molécules du MC540 avec la lumière visible, les électrons sont injectés de ${}^1(\text{MC540})^*$ excités ($E_{\text{ox}}^0 = -1.0 \text{ V vs NHE}$) dans la bande de conduction du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 ($E_{\text{BC}} = -0.5 \text{ V vs NHE}$). La différence entre le potentiel d'oxydation de ${}^1(\text{MC540})^*$ et de E_{BC} de TiO_2 fournit déjà la force motrice nécessaire pour enclencher le processus d'injection de charges (Réaction 4.4). Ces électrons sont par la suite collectés par la surface conductrice OTE pour générer un photocourant anodique. Le sensibilisateur oxydé peut soit réagir avec les électrons injectés dans les nanoparticules de TiO_2 (Réaction 4.5) conduisant ainsi à une perte par recombinaison de charges, soit être régénéré par un donneur d'électrons (Réaction 4.6), comme par exemple, l'iodure de lithium présent dans l'électrolyte. Plus de détails, concernant les processus de transfert d'électrons dans les cellules CPE, sont donnés dans les références (Fessenden et al., 1995; Kamat P.V. et al., 1996; Tachibana et al., 1996; Hannappel et al., 1997; Martini et al., 1998; Randy et al., 1998)

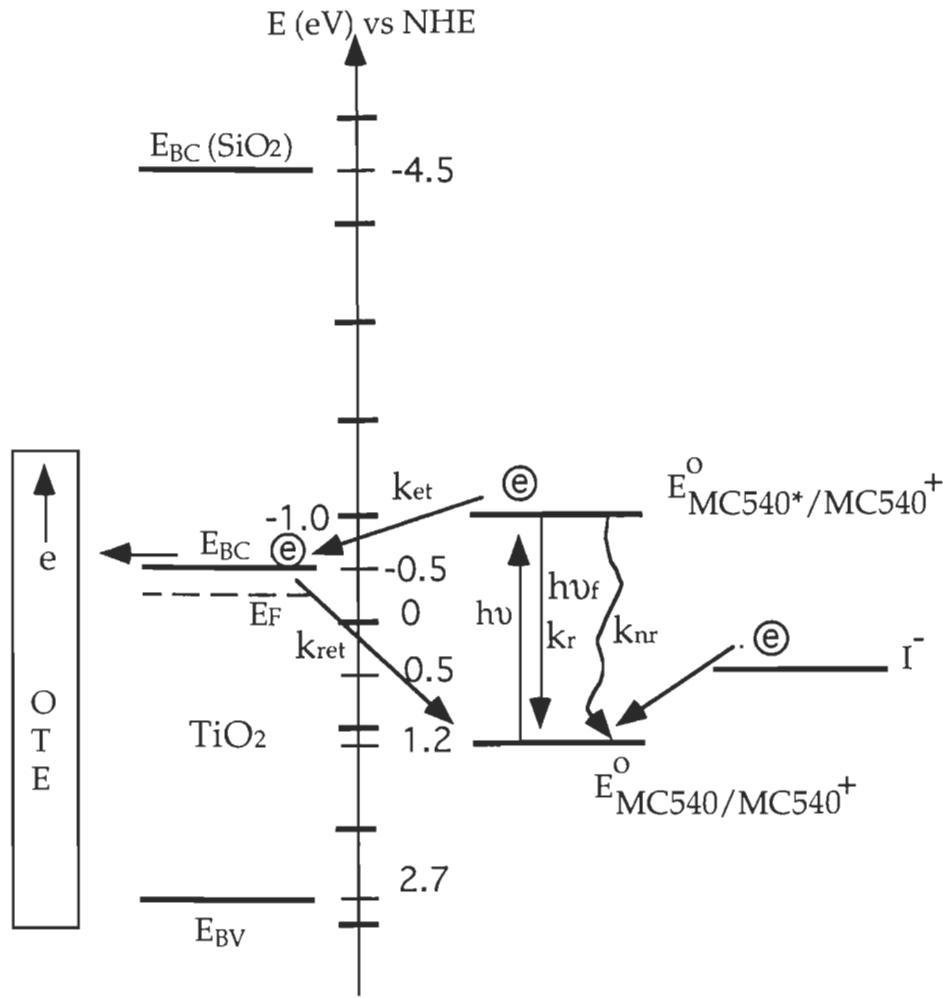


Figure 4.13: Diagramme énergétique illustrant les énergies de la bande de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}) du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 , et les potentiels d'oxydation (E°) des états fondamentaux et excités du MC540. Tandis que k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} représentent, respectivement, les constantes de vitesse des processus radiatifs, non radiatifs, d'injection de charges et de transfert inverse d'électrons. Nous avons aussi indiqué l'énergie de la bande de conduction E_{BC} de l'isolant SiO_2 . (NHE: Normal Hydrogen Electrode).

4.6.4 Corrélation entre la photogénération de charges et l'atténuation de la fluorescence

Afin de mieux élucider l'injection des charges provenant de l'état excité singulet du MC540 dans la bande de conduction du TiO_2 , une comparaison avec le comportement de l'émission ${}^1(\text{MC540})^*$ sur SiO_2 et sur TiO_2 sera avantageuse. Les résultats sont illustrés sur la figure 4.14 .

Le film isolant de SiO_2 modifié par le système MC540-AOT-hep a présenté une forte intensité de fluorescence (Figure 4.14 (a)); ce qui est caractéristique de l'émission du MC540-AOT-hep monomérique. Par contre, le film semi-conducteur de TiO_2 nanocristallin, modifié par MC540, a présenté une faible intensité de fluorescence (Figure 4.14 (b)). SiO_2 a une bande de conduction suffisamment négative ($E_{BC} = -4.5 \text{ eV vs NHE}$), c'est-à-dire plus négative que le potentiel d'oxydation de l'état ${}^1(\text{MC540})^*$ ($E^\circ = -1.0 \text{ eV vs NHE}$). L'atténuation de fluorescence s'interprète par le fait que les électrons de l'état excité singulet S_1 du MC540 parviennent à être injectés dans la bande de conduction des nanoparticules du semi-conducteur TiO_2 , et non pas dans la bande de conduction de l'isolant SiO_2 (Figure 4.13). Une telle atténuation est ainsi considérée comme un canal additionnel qui s'ajoute à la désactivation de l'état excité singulet S_1 du MC540 par le transfert d'électrons, et cela, en plus des autres modes de décroissances radiative et non radiative. Le spectre d'excitation (a') correspond parfaitement aux spectres d'absorption de l'électrode OTE/ SiO_2 /MC540-AOT-hep.

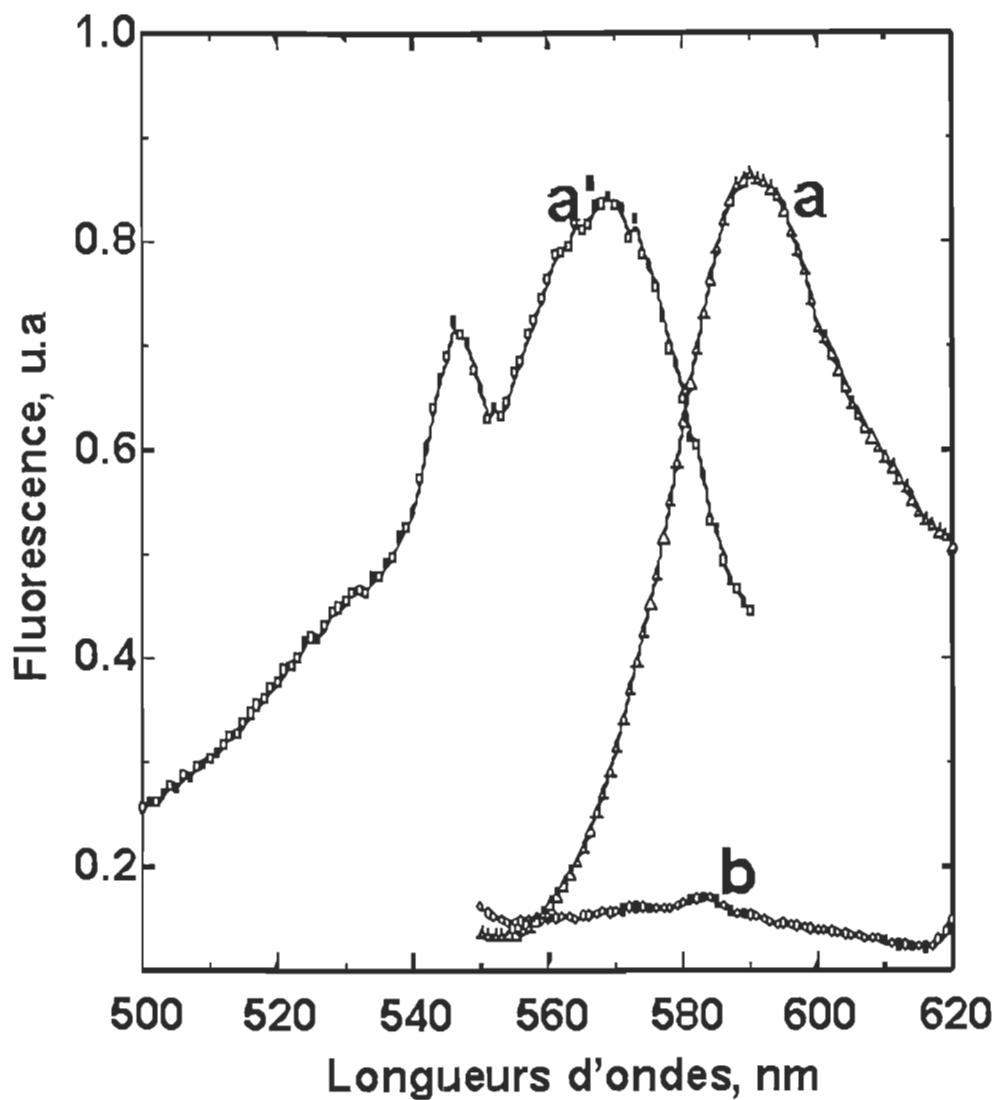


Figure 4.14: Spectre d'excitation (a') et spectre de fluorescence (a) du MC540-AOT-hep adsorbée sur SiO_2 , et le spectre de fluorescence (b) du MC540-AOT-hep adsorbée sur TiO_2 . L'excitation de (a) et de (b) a été effectuée à $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.

4.6.5 Détermination de la performance de la cellule CPE

Devant les résultats prometteurs de la CPE basée sur le milieu micellaire, nous avons poursuivi la caractérisation des propriétés de cette cellule photoélectrochimique. L'un des principaux paramètres est le facteur de remplissage ou facteur de forme (ff) qui représente la puissance maximale, P_{\max} , développée par la cellule photoélectrochimique aux bornes d'une résistance, divisée par le produit de photovoltage à circuit-ouvert et le photocourant à court-circuit. Ce facteur est déterminé à partir de la formule suivante:

$$ff = \frac{P_{\max}}{V_{\text{co}} \times I_{\text{cc}}} \quad (4.7)$$

où P_{\max} est égale au produit courant-voltage. V_{co} et I_{cc} sont, respectivement, le photovoltage en circuit-ouvert et le photocourant en court-circuit.

Les caractéristiques $I_{\text{ph}}-V_{\text{ph}}$ de la cellule photoélectrochimique ont été évaluées en mesurant le photocourant et le photovoltage pour différentes résistances. Des points extrêmes de la figure 4.15, nous avons tiré le photocourant à court-circuit et le photovoltage à circuit-ouvert. Ils sont, respectivement, égaux à 210 mV et à $165 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sous l'illumination fixée à 560 nm. Le maximum de puissance P_{\max} , développé par cette cellule, a été égal à $19.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Donc, le facteur de forme a pour valeur 0.6.

Un autre facteur important de la performance de la cellule photoélectrochimique à déterminer est celui de l'efficacité de conversion de puissance. C'est la puissance développée par la CPE, divisée par la puissance lumineuse. Elle est évaluée à partir de la relation suivante:

$$\eta (\%) = \frac{I_{cc} \times V_{co} \times ff}{P_{inc}} \times 100 \quad (4.8)$$

où P_{inc} est l'intensité de lumière incidente.

La valeur calculée de l'efficacité de conversion de puissance a été de 1.6% pour une cellule photoélectrochimique, sachant que $P_{inc} = 0.9 \text{ mW/cm}^2$, soit la puissance de la lumière incidente. Pour d'autre CPE, l'efficacité de conversion de puissance a atteint la valeur de 3%. Cette valeur est largement supérieure à celles obtenues par d'autres personnes (Ferrere et al., 1997; Sayama et al., 1998). Par contre, pour ce qui est de la CPE fabriquée à partir de l'électrode OTE/TiO₂/MC540-ACN/PVP, son taux d'efficacité de conversion de puissance a été égal à 0.28%.

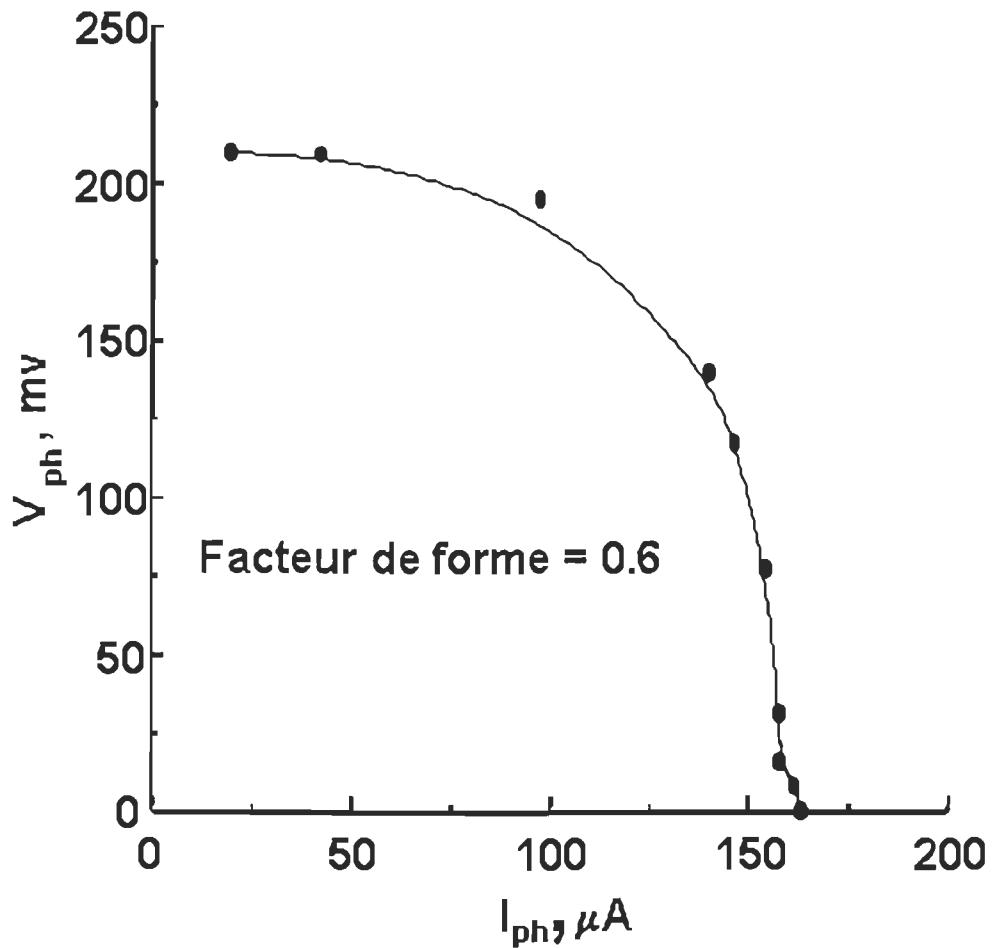


Figure 4.15: Caractéristique $I_{ph} = f(V_{ph})$ en mode photovoltaïque d'une cellule CPE contenant l'électrode OTE/TiO₂/MC540-AOT-hep/PVP (Électrolyte: 0.5 M de LiI et 0.2% de CF₃COOH dans l'acetonitrile).

À titre de comparaison et d'exemple, les différents paramètres photoélectrochimiques des deux CPE ayant fait l'objet de cette étude sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau 1

Comparaison des performances de deux CPE

Paramètres	OTE/TiO ₂ /MC540-ACN	OTE/TiO ₂ /MC540-AOT-hep
I _{cc} (μA / cm ²)	50	350
V _{co} (mV)	90	210
IPCE (%)	7	46
ff	0.54	0.6
η (%)	0.24-0.28	1.6 - 3

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'avenir appartient certainement aux énergies renouvelables. Dans ce domaine, l'énergie solaire tient une grande place. Les nombreuses recherches qui se font sur les piles existantes pour améliorer leurs caractéristiques et leurs rendements, ou sur la conception de nouvelles piles, sont très prometteuses. Il est surtout nécessaire de développer des systèmes individuels bon marché.

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle cellule photoélectrochimique basée sur le principe de la photosensibilisation dans le milieu micellaire. Nous avons utilisé comme sensibilisateur MC540 et comme surfactant l'AOT. Les films minces du semi-conducteur nanocristallin TiO_2 sont facilement modifiables par les molécules sensibilisatrices du MC540 encapsulées dans les micelles inversées d'AOT. Nous avons constaté que lorsque nous unissons ces deux éléments, la performance de la CPE s'améliore d'une façon considérable. Ainsi, une efficacité nette de conversion de puissance de 3% a été atteinte par cette cellule. D'une part, cela est dû à la rigidité et la stabilité acquises par l'état excité singulet du MC540. D'autre part, le phénomène de la photoisomérisation trans-cis s'est beaucoup réduit dans ce milieu, ceci en plus du fait que la proportion des dimères de type-H a diminué. Ces propriétés pourraient être dignes d'intérêt dans le développement des cellules photoélectrochimiques organiques basées sur le principe de la

photosensibilisation dans le milieu micellaire. Ce résultat prometteur fait partie des bonnes performances apportées à ce domaine. Des travaux de recherche plus poussés devront se poursuivre afin de mieux optimiser les paramètres qui régissent les performances de conversion énergétique.

On peut envisager un autre processus afin d'améliorer davantage la performance de la CPE basée sur la photosensibilisation dans le milieu micellaire. On utilise, par exemple, deux semi-conducteurs couplés tels que $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, pour adsorber les molécules du sensibilisateur organique en utilisant toujours le milieu micellaire. Dans ce système, les niveaux d'énergie, dans le cas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, sont tels que les charges photogénérées dans le sensibilisateur et injectées dans la bande de conduction des nanoparticules de TiO_2 se trouveront rapidement dans la bande de conduction des nanoparticules de SnO_2 , réduisant ainsi la recombinaison. Aussi, on peut optimiser le rapport [sensibilisateur]/[micelles inversées] afin de contrôler davantage l'étendue d'agrégation des sensibilisateurs organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- Allingham, M. M., Cullen, J. M., Giles, C. H., Jain, S. K., & Woods, J. S. *J. Appl. Chem.*, 1958, 8, 108.
- Andrieux, C. P., Dumas-Bouchiat, & Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 116, 159.
- Aramendia, P. F., Krieg, M., Nitsch, C., Bittersmann, E., & Braslavsky, S. E. *Photochem. Photobiol.*, 1988, 48, 187.
- Arbeloa, F.L., Gonzalez, I.L., Ojeda, P. R., & Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2*, 1982, 78, 989.
- Arbeloa, F. L., Ojeda, P. R., & Arbeloa, I. L., *Faraday Trans. 2*, 1988, 84, 1903.
- Arbeloa, F. L., Arbeloa, T. L., Large, E. G., & Arbeloa, I. L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 56, 313.
- Baxendale, J. H., & Wardman, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1971, 68, 218.
- Benniston, A. C., Harriman, A., & Gulliya, K. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1994, 90, 953.

Bensasson, R., & Land, E. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1971**, 67, 1904.

Bergmann, K., & O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2169.

Bessire, D. R., & Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13083.

Boettcher, H., Hertz, O., & Fox, M.A. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 158, 453.

Burfeindt, B., Hannappel, T., Storck, W., & Willig, F. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16463.

Bradley, D.F., & Wolf, M.K. *Proc. Nat. Acad. Sci., U. S.*, **1959**, 45, 944.

Das, S., Thanulingam, T.L., Thomas, K.G., Kamat, P.V., & George, M.V. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13620.

Deumie M.D., Lorente, P., & Morizon, D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1995**, 89, 239.

Dimitrijevic, N. M., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 4811.

Dixit, N. S., & Mckay, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2928.

Dyama, N., & Anson, F. C. *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 1192.

Ebbessen, T. W. *Rev. Sci. Instrum.*, **1988**, 59, 1307.

Ferrere, S., Zaban, A., & Gregg, B. A. *J. Phys. Chem., B* **1997**, 101, 4490.

Fessenden, R. W., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.,* **1995**, 99, 12902.

Grätzel, M. *Heterogeneous photochemical electron transfer*, **1988**, les Presses CRC, Inc, Boca Raton, Floride.

Grätzel, M. *The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight*, Science Publishers S. A. **1991**, Gordon and Breach, 12, 93-111.

Hada, H., Yonezawa, Y., Inaba, H. *Ber. Bunseges. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 425-429.

Hagfeldt, A., Björksten U., & Lindquist S.E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993**, 27, 293.

Hamer, F. M. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. The Cyanine Dye and Related Compounds*. Interscience: New York, 1963.

Hannappel, T., Burfeindet, B., Storck, W., & Willig, F. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6799.

Hauffe, K., Pusch, H., Range, J. Z. *Phys. Chem.*, **1969**, 64, 122.

Hauffe, K. *Photgr. Sci. Eng.*, **1976**, 20, 214.

Hoebeke, M., Piette, J., & Van de Vorst, A. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **1990**, 4, 273.

Hoebeke, M., & Van de Vorst, A. *Photochem. Photobiol.*, **1995**, 61, 347.

Hotchandani, S., & Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 191, 320.

Hug, G. L., Wang, y., Schröneich, C., Jiang, P-Y., & Fessenden, R. W. *Rad. Phys. Chem.*, **1999**, 54, 559-566.

Humphry, B. R., Grätzel, M., & Steiger, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 847.

Kamat, P. V., & Fox, M. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 159, 49.

Kamat, P. V., & Fox, M. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 131, 1032.

Kamat, P. V., Ebbesen, T.W., Dimitrijevic, N. M., & Nozik, A. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 384.

Kamat, P. V., Bedja, I., Hotchandani, S., & Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4900.

Khazraji, A. C., Hotchandani, S., Das, S., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4693-4700.

Kasha, M., Rawls, H. R., & El-Bayoumi, M.A. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.

Kay, A., & Grätzel M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6272.

Krishnan, M., Zhang, X., & Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7371.

Kittel, C., *Introduction to solid state physics*, 6ème édition, John Wiley et Sons, New York, **1986**.

Liu, D., & Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 835.

Liu, D., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, 105, 965.

Liu, D., Fessenden, R. W., Hug, G. L., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 2583.

Mahendra K. J., *Introduction to Biological Membranes*, Seconde Edition, A Wiley-Interscience publication, **1988**, 52-53.

Martini, I., Hartland, G. & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem., B* **1997**, 101, 4826.

Martini, I., Hodak, J. H., & Hartland, G. H. *J. Phys. Chem., B* **1998**, 102, 9508.

Mataga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1957**, 30, 375.

Mathieu, H. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson, **1987**, 59-76.

McRae, E. G., & Kasha, M. *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 721.

Nagarajan, V., & Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 2330.

Nasr, C., Liu, D., Hotchandani, S., & Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 11054.

Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry, B. R., Müeller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382.

Organer, Y., Yin, M., Bessire, D. R., & Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 2344.

O'Regan, B., Moser, J., Eterson, M., & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8720.

O'Regan, B., & Grätzel, M. *Nature*, **1991**, 353, 737.

Oregeret, M. *les piles solaires: Le composant et ses applications*, Masson, **1985**, 1-24.

Randy, J., Ellingson, R. J., Asbury, J. B., Ferrere, S., Ghosh, H. N., Sprague, J. R., Lian, T., & Nozik, A. J. *J. Phys. Chem., B* **1998**, 102, 6405.

Sayama, K., Sugino, M., Sugihara, H., Abe, Y., & Arakawa, H. *Chem. Lett.*, **1998**, 753.

Shigehara, K., Oyama, N., & Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2552.

Selwyn, J.E., & Steinfeld, J. I. *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 762.

Spitler, M. T., & Calvin, M. *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 4294.

Tachibana, Y., Moser, J. E., Grätzel, M., Klug, D. R., & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 20056.

Trosken, B., Willig, F., & Schwarzburg, K. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5152.

Whitham, K., Lyons, S., Miller, R., Nett, D., Treas, P., Zante, A., Fessenden, R. W., Thomas, M. D., & Wang, Y. "Linear Accelerator for Radiation Chemistry Research at Notre Dame"; '95 Particle accelerator conference and international conference on high energy accelerators', **1995**, Dallas, TX.

Willner, I., Eichen, Y., & Willner, B. *Res. Chem. Intermed.*, **1994**, 20, 681.

Yamase, T., Gerischer, H., Luebke, M., Pettinger, B. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1041-6.

Yamase, T., Gerischer, H., Luebke, M., Pettinger, B. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 658-63.

Zaban, A., Ferrere, S., Sprague, J., Gregg, B.A. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 55-57.