

50376
1980
138

50376
1980
138

THESE

présentée

à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

par

Françoise LECLERCQ

CONVERSION CHIMIQUE DE L'ENERGIE SOLAIRE

ETUDE DE LA PRODUCTION PHOTOCHEMIQUE ELECTROASSISTEE D'HYDROGENE

A PARTIR DE L'EAU

soutenue le 5 Novembre 1980 devant la commission d'examen :

<i>Messieurs</i>	M. BRIDOUX	<i>Président</i>
	J. HEUBEL	<i>Examineurs</i>
	B. VANDORPE	
	M. RODOT	
	G. FEUILLADE	
	G. LEROY	
	M. DE BACKER	<i>Rapporteur</i>



A Roland et
à notre petite Fanny

A mes Parents

Les trois ans passés dans l'équipe de Chimie Physique du LA 253 du CNRS m'ont apporté beaucoup tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Qu'il me soit permis ici de remercier très sincèrement :

Monsieur LEPOUTRE qui m'a accueillie dans le laboratoire qu'il dirigeait et permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. L'intérêt qu'il a manifesté pour mon étude et sa disponibilité m'ont été précieux.

Marc DE BACKER qui a dirigé directement ce travail. Ses conseils et son aide ne m'ont jamais fait défaut.

Antoine DEMORTIER et Gérard BILLAUD qui m'ont initiée aux techniques électrochimiques et beaucoup aidée dans la partie d'électrochimie.

Pierre DAMAY qui a accepté d'être le lecteur critique de ce mémoire et a provoqué d'intéressantes discussions.

Un grand merci enfin à tous les membres de l'équipe pour leur amitié et leur disponibilité.

Colette LECLERCQ a assuré la frappe de ce mémoire. Qu'elle soit remerciée pour sa patience et sa gentillesse et tout particulièrement pour les améliorations apportées à la mise en page et au style du mémoire.

Monsieur le Professeur BRIDOUX a bien voulu présider le Jury d'examen; Messieurs les Professeurs HEUBEL, VANDORPE et RODOT, Messieurs FEUILLADE et LEROY ont accepté de juger ce travail. Qu'ils en soient ici très sincèrement remerciés.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I

CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE

I- UNE ENERGIE RENOUVELABLE : L'ENERGIE SOLAIRE

II- ENERGIE ET INTENSITE DU RAYONNEMENT SOLAIRE

A- Variations géographiques

B- Variations saisonnières

III- DIFFERENTS MODES DE CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE

A- Procédés thermiques

* Utilisation directe de la chaleur

** Conversion thermochimique

*** Electricité solaire

B- Photoconversion

* Utilisation de semi conducteurs

** Utilisation de photosensibilisateurs

CHAPITRE II

CONVERSION PHOTOCHIMIQUE DE L'ENERGIE SOLAIRE

I- ETUDE THEORIQUE

A- Réaction photochimique directe

B- Réaction chimique photosensibilisée

II

II- LA PHOTOSYNTHESE CHLOROPHYLLIENNE

- A- Le photosystème I ou la réduction de NADP
- B- Le photosystème II ou l'oxydation de l'eau
- C- Bilan global et rendement

III- REACTIONS ENDOENERGETIQUES UTILISABLES DANS LA CONVERSION CHIMIQUE DE L'ENERGIE SOLAIRE

- A- Données énergétiques de quelques réactions
- B- Cas particulier de la photolyse de l'eau

IV- PRODUCTION D'HYDROGENE PAR PHOTOLYSE DE L'EAU

- A- Par les systèmes naturels
- B- Par les systèmes naturels in vitro
 - * Les chloroplastes
 - ** La chlorophylle
 - *** La chlorophylle dans les membranes lipidiques
- C- Par les systèmes artificiels
 - * Les cations de métaux de transition
 - ** Les hydrures métalliques
 - *** Le ruthénium très-bipyridyl

CHAPITRE III

MODELE DE PILE PHOTOCHIMIQUE

AVEC REGENERATION ELECTROCHIMIQUE DES PHOTOSENSIBILISATEURS

I- ETUDE THEORIQUE D'UN PROCESSUS DE PHOTOLYSE DE L'EAU

- A- Photosystème oxydant
- B- Photosystème réducteur
- C- Bilan global

II- MODELE DE PILE PHOTOELECTROCHIMIQUE

III- PHOTOEXCITATION DES COLORANTS

A- Spectres d'absorption et de fluorescence

B- Propriétés rédox des colorants excités

* Potentiel d'équilibre à l'obscurité

** Etat stationnaire à la lumière.

Potentiel sous illumination

IV- THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS PHOTOELECTROCHIMIQUES ECHELLE DES POTENTIELS ELECTROCHIMIQUES

V- CINETIQUE DES REACTIONS PHOTOELECTROCHIMIQUES

VI- PHOTOPOTENTIELS ET PHOTOCOURANTS

A- Photopotentiels

B- Photocourants

CHAPITRE IV

LES PHTHALOCYANINES COMME PHOTSENSIBILISATEURS

I- CHOIX DES PHTHALOCYANINES

A- Analogie avec la chlorophylle

B- Structure de la molécule de phthalocyanine

II- SOLUBILITE

III- SYNTHESE ET PURIFICATION DES PHTHALOCYANINES TETRASULFONEES

A- Synthèse

B- Purification

IV- SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUE

IV

- A- Phthalocyanines non substituées en milieu solvant organique
- B- Phthalocyanines tétrasulfonées en milieu aqueux
- C- Phthalocyanines non substituées en milieu micellaire

V- ELECTROCHIMIE DES PHTHALOCYANINES

- A- Résultats bibliographiques
- B- Tentative d'étude électrochimique des phthalocyanines tétrasulfonées

VI- PHOTOCHIMIE DES PHTHALOCYANINES

- A- Spectres de fluorescence
- B- Propriétés photosensibles
- C- Sélection par mesure de photopotentiels

CHAPITRE V

PRODUCTION PHOTOELECTROCHIMIQUE D'HYDROGENE

I- ETUDE DU COMPARTIMENT PHOTOREDUCTEUR

- A- Solutions de phthalocyanines étudiées
 - * Phthalocyanines non substituées solubilisées en milieu micellaire
 - ** Phthalocyanines tétrasulfonées solubles en milieu aqueux
- B- Agent de transfert électronique
- C- pH des solutions étudiées
- D- Schéma global du compartiment photoréducteur

II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- A- Montage potentiostatique
- B- Cellule
- C- pH des solutions étudiées
- D- Schéma global du compartiment photoréducteur

III- RESULTATS

- A- Mesure de photocourant

B- Photoproduction d'hydrogène

* Solutions micellaires de phthalocyanines non substituées

** Solutions aqueuses de phthalocyanines tétrasulfonées

IV- DISCUSSION

CHAPITRE VI

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU METHYLVILOGENE

I- BIBLIOGRAPHIE - DEFINITION DE L'ETUDE

A- Résultats bibliographiques

B- Plan de l'étude

II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A- Préparation des solutions

* Le méthylviologène

** Mélanges tampons

*** Tensioactif

**** Catalyseur

B- Cellule utilisée

C- Appareillage électrochimique

III- ETUDE POLAROGRAPHIQUE PRELIMINAIRE

A- Phénomènes d'adsorption

B- Etude à différents pH

C- Influence du catalyseur

IV- VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

A- Théorie

* Transfert électronique simple

VI

- ** Transferts électroniques successifs
- *** Système perturbé par une réaction chimique
- **** Système catalytique

B- Résultats expérimentaux

- * Milieux basiques ou neutres
- ** Milieux acides
- *** Influence du platine colloïdal en tant que catalyseur

V- CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE I Etude bibliographique des propriétés spectroscopiques des phthalocyanines.

ANNEXE II Etude bibliographique des propriétés électrochimiques des phthalocyanines.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La recherche et l'exploitation d'énergies renouvelables sont devenues un problème fondamental à notre époque.

L'étude réalisée se rattache au projet "stockage de l'énergie solaire" qui intéresse le laboratoire de Chimie Physique LA 253 du CNRS depuis cinq ans environ.

Elle a pour but la photolyse de l'eau en lumière visible. Pour cela on recherche des photosensibilisateurs absorbant dans le visible les uns capables de réduire l'eau en hydrogène, les autres d'oxyder l'eau en oxygène.

L'association de ces deux systèmes en une pile photo-électrochimique permettrait la photolyse de l'eau en ses composants et la régénération des photosensibilisateurs utilisés.

L'énergie solaire est une énergie inépuisable, répartie de façon quasiment égale à la surface de la terre mais relativement peu dense. Dans le premier chapitre nous rappelons quelques données relatives à l'intensité du rayonnement solaire. Les variations saisonnières importantes de cette énergie posent le problème du stockage; nous présentons donc d'une façon très générale les différents grands axes de recherche concernant la conversion et le stockage de l'énergie solaire. Cette présentation nous permet alors de mieux situer notre propre recherche.

Dans le second chapitre nous nous intéressons plus particulièrement à la conversion photochimique de l'énergie solaire. Nous présentons les différents types de réactions

photochimiques et définissons des critères permettant de sélectionner les systèmes utilisables pour la conversion de l'énergie solaire. Les plantes réalisent la photolyse de l'eau en utilisant la chlorophylle comme photosensibilisateur; le processus photosynthétique, détaillé dans ce chapitre, nous servira de modèle pour la suite de l'étude. L'objectif poursuivi est la production photochimique d'hydrogène à partir de l'eau; c'est pourquoi nous présentons une étude bibliographique des différents systèmes naturels ou artificiels qui tendent à ce même résultat.

Nous proposons, dans le chapitre III, un modèle théorique de pile photoélectrochimique réalisant la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. Pour préciser le mécanisme des réactions mises en jeu, nous étudions le processus de photoexcitation des colorants et les modifications des propriétés d'oxydoréduction qui en découlent. Ceci nous permet d'établir une échelle de potentiel qui prend en compte les états excités. L'étude de l'état stationnaire photoélectrochimique du système complet est alors entreprise.

En vue de passer à l'étude pratique de la pile photoélectrochimique, il faut choisir judicieusement les photosensibilisateurs et étudier leurs propriétés. Dans le chapitre IV nous justifions le choix des phthalocyanines en tant que photosensibilisateurs; ces molécules étant insolubles en milieu aqueux nous avons synthétisé les dérivés solubles tétrasulfonés de ces molécules; nous avons également solubilisé les phthalocyanines non substituées en milieu micellaire. Parallèlement nous avons étudié les propriétés optiques, électrochimiques et photochimiques de ces composés.

Nous avons limité l'étude de la pile photoélectrochimique au compartiment photoréducteur : la production photochimique d'hydrogène à partir de l'eau est en effet l'étape la plus délicate et la plus importante. Dans le chapitre V nous

analysons les différents paramètres de ce compartiment : photosensibilisateur, agent de transfert électronique, catalyseur pH du milieu. Après présentation du dispositif expérimental nous donnons et discutons des résultats obtenus en production d'hydrogène.

L'un des points délicats du mécanisme de dégagement d'hydrogène est le transfert simultané de deux électrons à deux protons. Pour faciliter ce processus il faut utiliser un agent de transfert électronique et un catalyseur. Le méthylviologène s'est révélé être un bon candidat pour jouer ce rôle. Afin de préciser le mécanisme réactionnel du méthylviologène réduit sur le proton en présence de catalyseur, nous avons étudié par voltampérométrie cyclique les propriétés électrochimiques en fonction du pH et de la quantité de catalyseur ajoutée.

En conclusion de ce travail, nous présenterons une analyse critique de nos résultats, et nous essaierons d'en dégager les perspectives pour la suite de l'étude.

CHAPITRE I

CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE

I- UNE ENERGIE RENOUVELABLE : L'ENERGIE SOLAIRE

Pétrole et charbon ne suffisent plus aux besoins énergétiques mondiaux. La recherche de nouvelles énergies est devenue un problème fondamental de notre époque.

Les principales pistes actuelles sont :

* L'énergie nucléaire : son développement industriel est en cours ; elle présente néanmoins de nombreux problèmes technologiques et de sécurité et, à plus long terme, des risques importants de pollution. De plus, les ressources en matières premières sont encore plus limitées que celles du pétrole. L'énergie nucléaire présente également le gros désavantage de nécessiter de grosses unités de production : cette situation pourrait donner lieu à un monopole de l'énergie.

L'énergie nucléaire peut être une des solutions au problème actuel mais il faut en rechercher d'autres.

* L'énergie solaire : Par rapport à la précédente, elle présente l'avantage d'être moins dangereuse et non polluante. Cette énergie renouvelée de jour en jour est répartie de façon quasiment égale à la surface de la terre. Cette dernière propriété est également un inconvénient puisqu'il faut trouver le moyen de capter et de stocker cette énergie peu concentrée.

Actuellement, l'énergie solaire est encore une énergie coûteuse ; pour remédier à cela, la conversion de l'énergie solaire constitue actuellement un axe de recherches privilégié.

Doit-on croire à l'énergie solaire comme remède aux problèmes énergétiques actuels ?

Il est facile de donner des preuves de son efficacité dans la nature : en effet la conversion de l'énergie solaire par le processus de la photosynthèse chlorophyllienne est à la base de toute la vie sur terre. Les plantes utilisent l'énergie solaire pour décomposer l'eau qu'elles absorbent par leurs racines. Elles rejettent l'oxygène produit dans l'atmosphère et réduisent le gaz carbonique de l'air en composés hydrocarbonés nécessaires à leur croissance. Or les végétaux sont directement ou indirectement à la base de l'alimentation de tous les organismes vivants. Il faut également rappeler que les sources d'énergies conventionnelles, bois, charbon, pétrole ont pour origine la photosynthèse chlorophyllienne. La combustion des produits hydrocarbonés ainsi élaborés, soit dans l'alimentation des êtres vivants, soit dans les industries, redonne du gaz carbonique qui permet de boucler le cycle naturel.

Rappelons encore que le mouvement du soleil est à l'origine des vents et marées, sources indirectes d'énergie solaire déjà exploitées par l'homme.

La nature sait donc convertir l'énergie solaire. L'homme recherche d'autres méthodes de stockage de cette énergie soit en prenant les systèmes naturels comme modèle, soit en utilisant les nouveaux matériaux mis au point par la technologie.

ENERGIE ET INTENSITE DU RAYONNEMENT SOLAIRE ^{1, 2}

La figure 1 donne le spectre de la lumière solaire reçue à la surface de la terre.

L'énergie d'un photon est donnée par la loi de Planck

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

avec h : constante de Planck

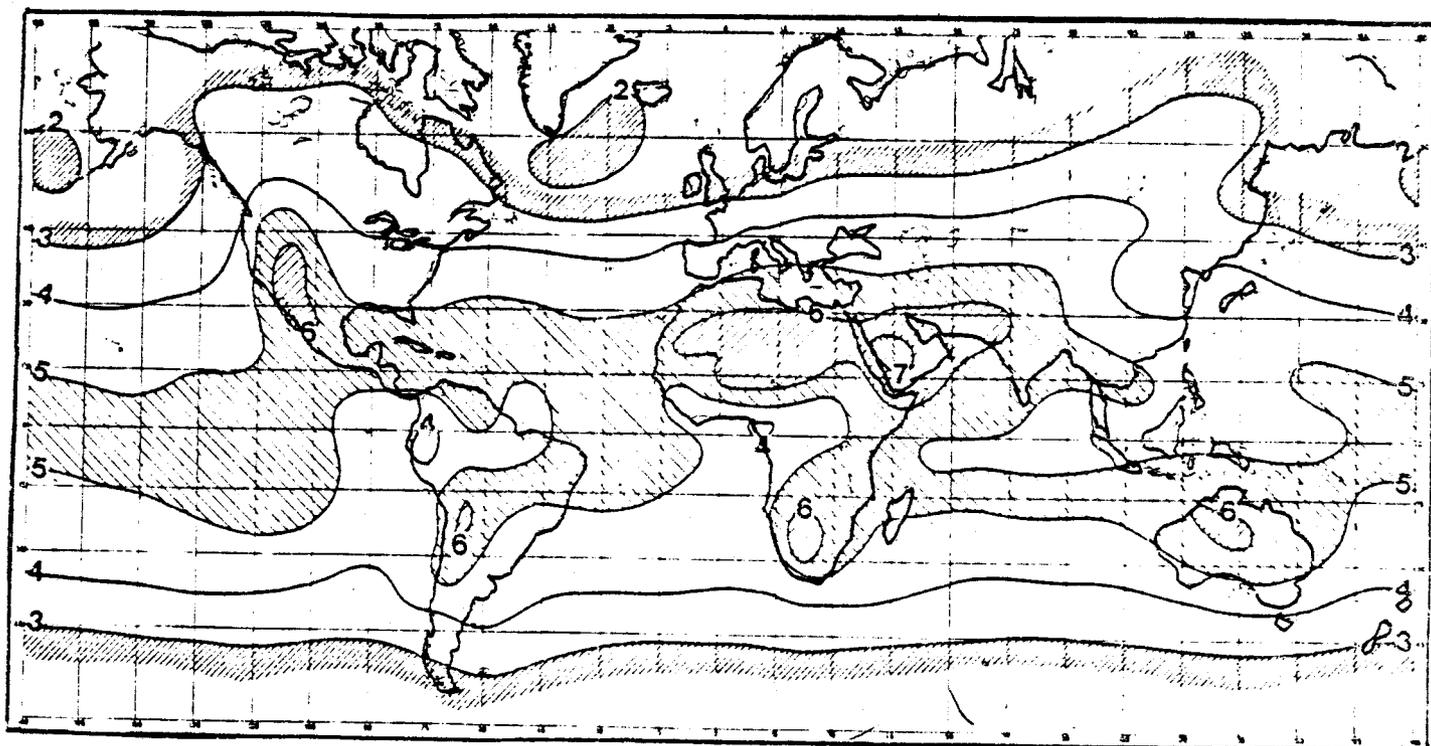
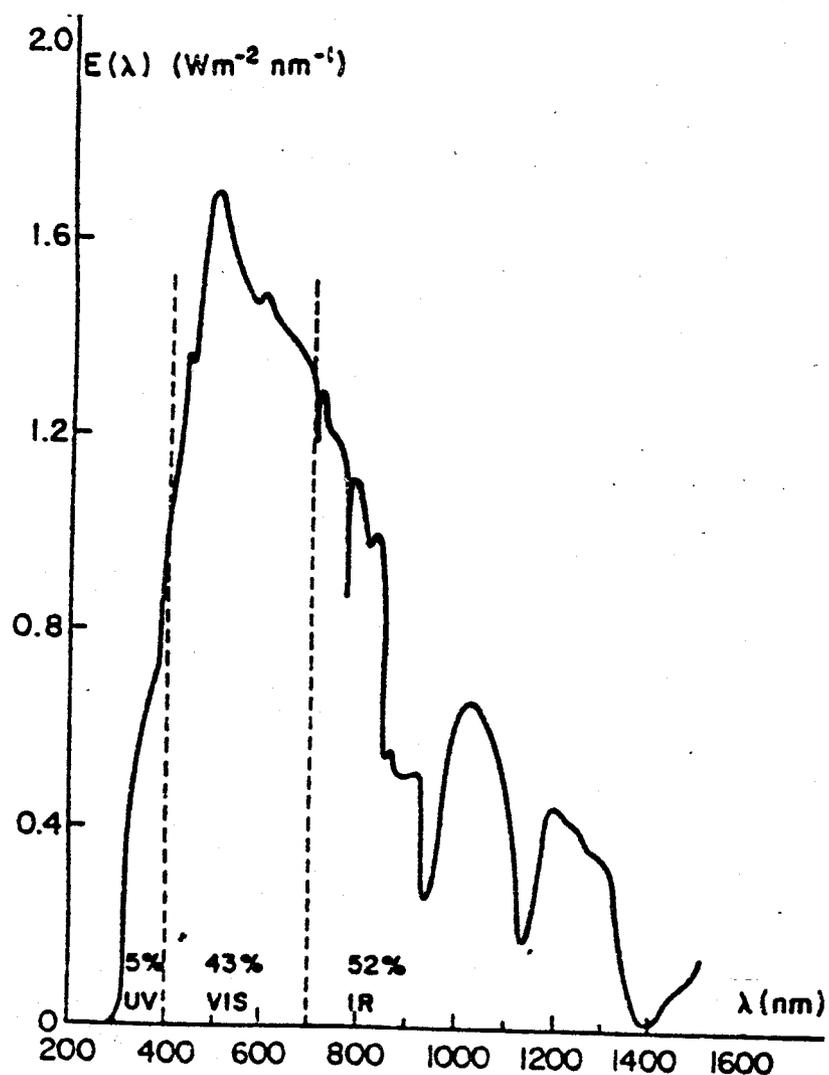
ν : fréquence du rayonnement

λ : longueur d'onde

c : vitesse de la lumière

- figure 1 -

Spectre de la lumière solaire
reçue à la surface de la terre.
(niveau de la mer)²



- figure 2 -

Energie du rayonnement solaire - Moyenne annuelle ($\text{kWh/m}^2/\text{jour}$)¹



La lumière ultra violette de haute énergie n'existe qu'en faible quantité dans le spectre solaire. La lumière solaire est constituée en majeure partie de photons visibles et du proche infra rouge d'énergie variant de 1,2 à 3 eV.

La puissance du rayonnement solaire à la surface de la terre varie à la fois selon la partie du monde considérée et selon la saison.

A- VARIATIONS GEOGRAPHIQUES

La figure 2 donne la valeur moyenne de l'énergie solaire reçue à la surface de la terre. Relevons quelques valeurs :

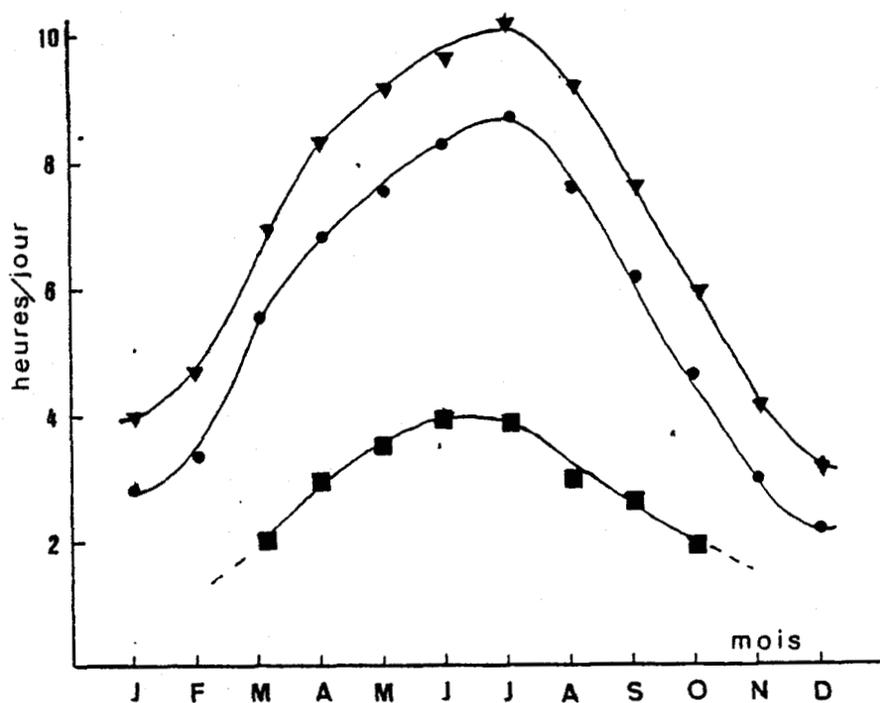
Régions	Puissance moyenne annuelle kW/m ²	Energie moyenne journalière kWh/m ² /jour
Régions polaires (ensoleillement minimum)	0,08 à 0,10	2 à 2,4
France	0,15	3,6
Inde Amérique du Nord	0,20 à 0,25	4,8 à 6
Arizona-Désert du Sahara (ensoleillement maximum)	0,27 à 0,29	6,5 à 7

Afin de donner un ordre de grandeur, précisons que l'énergie due à la combustion complète d'un litre d'octane est d'environ 10 kWh. Pour la France le rayonnement solaire fournit donc une énergie gratuite équivalente à 0,4 litre de pétrole environ par jour et par mètre carré de surface. Cette faible densité d'énergie montre la nécessité d'utiliser des surfaces importantes de capteurs. Notons par ailleurs que les chiffres ci dessus sont relatifs au rayonnement parvenant à la surface de la terre. Il est possible de capter plus d'énergie en utilisant des capteurs mobiles, qui suivent le mouvement du soleil et demeurent normaux au rayonnement solaire.

B- VARIATIONS SAISONNIERES

Les valeurs commentées ci dessus constituent des moyennes sur toute l'année. Considérons maintenant les variations de l'intensité du rayonnement solaire selon les saisons.

La figure 3 donne l'énergie solaire reçue au sud de la France selon les différents mois de l'année.

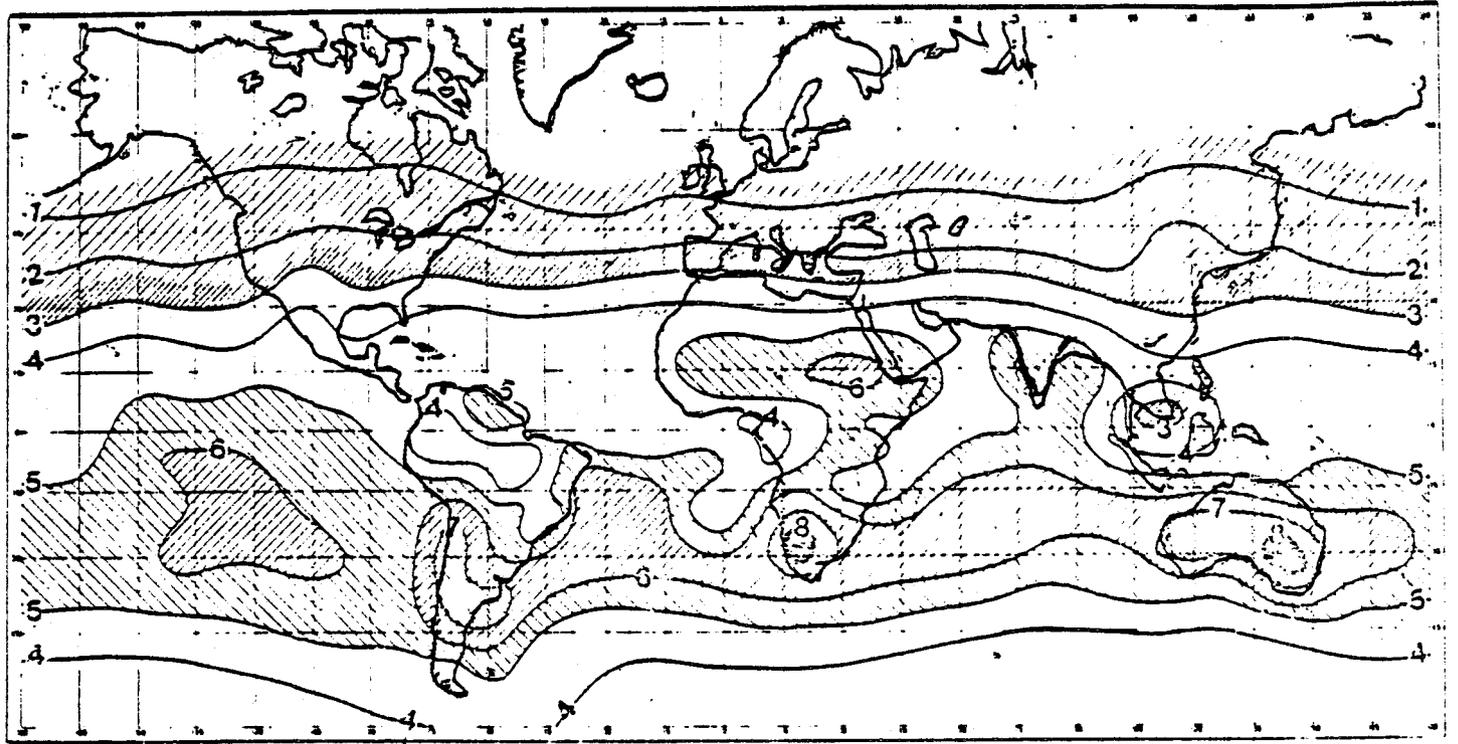


- Figure 3 -

nombre moyen d'heures d'ensoleillement journalier pour lesquelles l'intensité lumineuse est supérieure à \blacksquare 900W/m², \bullet 700W/m², \blacktriangle 500W/m² (Carpentras)

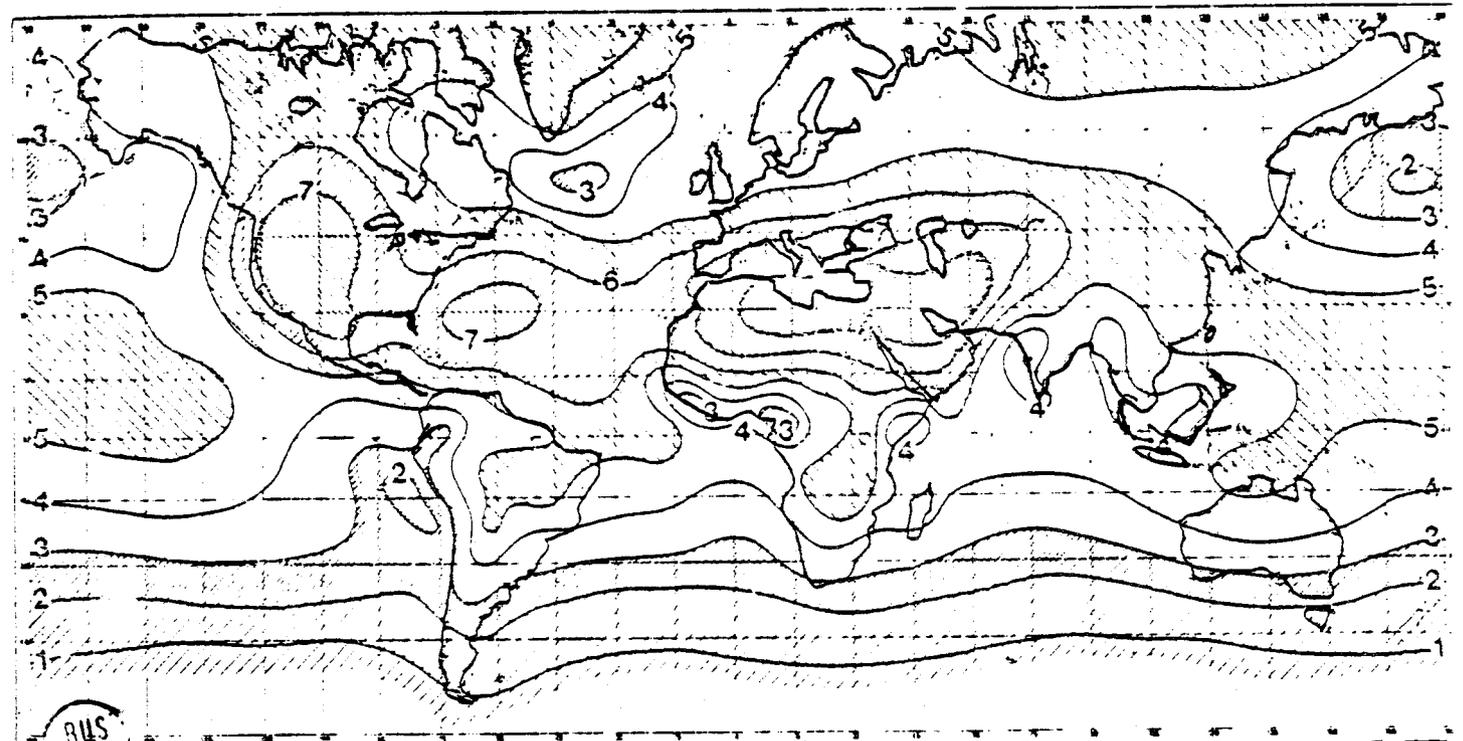
Les figures 4 et 5 donnent les différents ensoleillements dans le monde respectivement en janvier et en juillet. Le problème du stockage se pose donc de manière décisive. En été l'intensité du rayonnement solaire est maximale; par contre le besoin en énergie est moindre. En hiver, l'apport de l'énergie solaire est presque nul et les besoins en énergie pour le chauffage et l'éclairage sont importants.

Il faut donc trouver des méthodes de stockage de l'énergie captée durant les périodes de grand ensoleillement afin de les restituer au fur et à mesure des besoins durant les saisons froides.



- figure 4 -

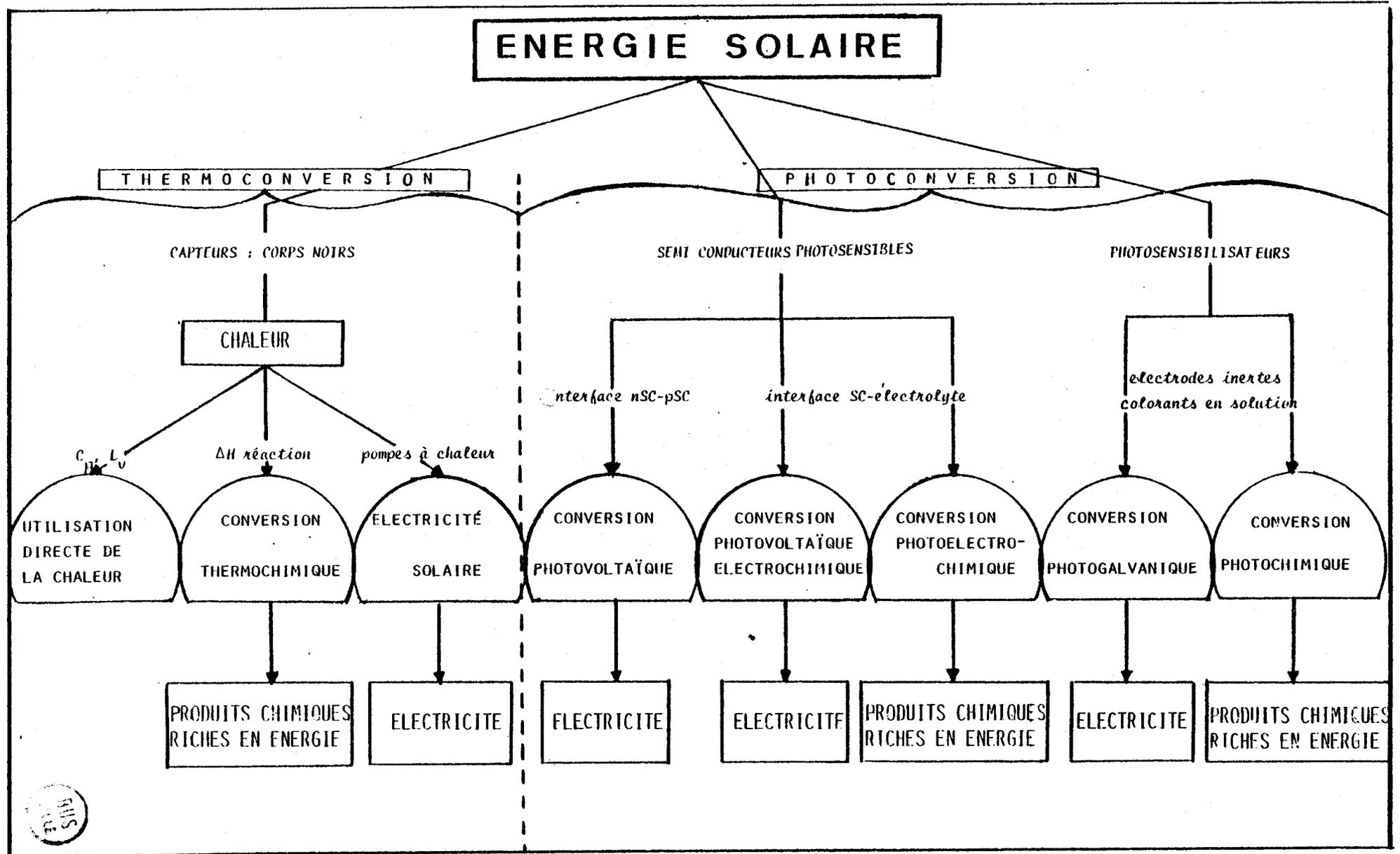
- Energie du rayonnement solaire - moyenne durant le mois de janvier (kWh/m²/jour)



- figure 5 -

- Energie du rayonnement solaire - moyenne durant le mois de juillet (kWh/m²/jour)

BUS
LILLE



- figure 6- Classification des principaux modes de conversion de l'énergie solaire.

III- DIFFERENTS MODES DE CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE

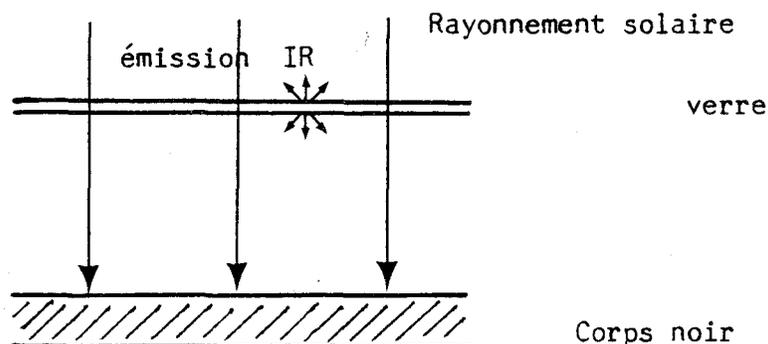
La figure 6 donne une classification des principaux modes de conversion de l'énergie solaire. Nous allons les passer brièvement en revue. On peut distinguer deux grandes classes de procédés :

- Les procédés thermiques qui utilisent la chaleur obtenue à partir du rayonnement solaire.
- Les procédés de photoconversion qui utilisent directement le rayonnement solaire.

A- PROCEDES THERMIQUES 1, 3

L'énergie solaire est transformée en chaleur, elle-même stockée suivant divers procédés.

On utilise alors l'effet de serre bien connu: le rayonnement solaire est absorbé par un corps noir aussi peu émissif que possible. Lorsque la température de l'absorbeur augmente il réémet de la chaleur sous forme de rayonnement infra rouge.



On place au dessus du corps noir une plaque de verre transparente au rayonnement solaire (visible) mais qui absorbe l'infra rouge et le réémet dans toutes les directions. La partie du rayonnement réémise vers l'extérieur est perdue mais l'autre partie est de nouveau absorbée par le corps noir. Le rayonnement solaire est ainsi emprisonné et transformé en énergie thermique.

* Utilisation directe de la chaleur

La chaleur ainsi accumulée sert à chauffer un matériau quelconque. On stocke ainsi des quantités d'énergie relatives :

- à la capacité calorifique c_p du matériau choisi s'il n'y a pas de changement d'état.

$$W_{\text{stockée}} = \int_{T_1}^{T_2} M c_p dT \simeq M c_p (T_2 - T_1)$$

M masse du composé

T_2 température de stockage

T_1 température ambiante

- à la chaleur latente du corps s'il y a changement d'état

$$W_{\text{stockée}} = \int_0^1 M \Delta H d\alpha$$

M masse du composé

ΔH chaleur latente de changement d'état

α fraction du corps ayant changé d'état

Les pertes de chaleur dans un tel procédé concernent :

- Le capteur : diffusion de la chaleur dans l'air ambiant
- Le milieu de stockage : pertes durant la période de stockage.

Pour atteindre des températures supérieures à 100°C on a recours à un système de capture du rayonnement solaire plus élaboré. Les capteurs sont alors des miroirs paraboliques qui suivent le mouvement du soleil et demeurent perpendiculaires au rayonnement incident. Un exemple de telles réalisations est le four solaire de Font Romeu dans les Pyrénées: la température atteinte y est de 3500 à 4000°C et permet la fusion de matériaux hautement réfractaires.

* Conversion thermochimique

La chaleur est alors transférée à un milieu réactionnel chimique et favorise une réaction endoénergétique.

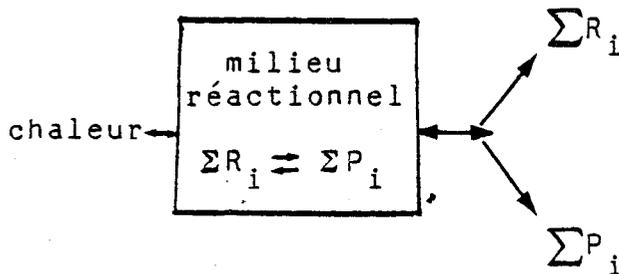
Soit un équilibre chimique :

$$\sum R_i \rightleftharpoons \sum P_i \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S > 0$$

La variation de la constante d'équilibre K avec la température s'écrit :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Un apport de chaleur favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) : c'est la charge du système à température élevée. Le sens (2) permet le retour à l'état initial avec restitution de l'énergie absorbée : c'est la décharge du système à température de stockage et d'utilisation.



La quantité d'énergie stockée s'écrit :

$$W_{\text{stockée}} = \int_0^1 M \Delta H \, d\alpha$$

M masse du milieu réactionnel

ΔH chaleur de réaction à température d'utilisation

α fraction des réactifs transformés en produits

Dans un tel procédé il faut évidemment éviter la réaction de décomposition des produits lorsque la température diminue sinon on ne réalise pas de stockage.

S'il y a un seul produit, on recherche un équilibre chimique qui nécessite un catalyseur pour amorcer la réaction inverse de décharge. S'il y a plusieurs produits de réaction, on les stocke séparément et on les réinjecte ensemble dans le réacteur au fur et à mesure des besoins en énergie.

L'intérêt de la conversion thermochimique est le stockage des produits à basse température : on limite ainsi toutes les pertes de chaleur durant la période de stockage.

* Electricité solaire

La chaleur est utilisée pour fabriquer de la vapeur d'eau qui alimente une turbine. L'énergie mécanique est transformée en électricité par l'intermédiaire d'un alternateur.

Ce procédé nécessite une température élevée (environ 530°C) et il faut utiliser un système permettant la concentration du rayonnement solaire.

Un champ de miroirs paraboliques mobiles concentre le rayonnement solaire au sommet d'une tour principale. A l'intérieur du collecteur central, le rayonnement est absorbé par des canalisations noires dans lesquelles circulent le fluide à chauffer.

En France la centrale expérimentale Thémis d'une puissance de 2 MW est actuellement en cours de réalisation.

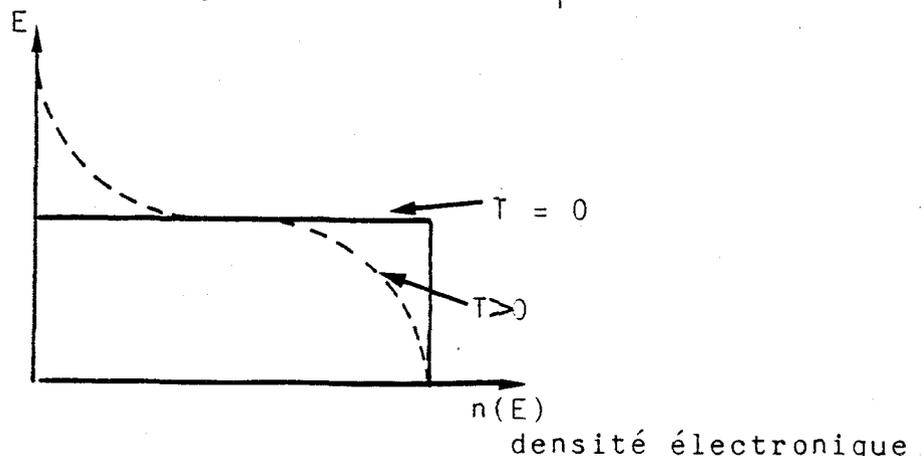
B- PHOTOCONVERSION⁴

Dans ce cas l'énergie solaire est captée par des semi-conducteurs ou par des colorants. L'énergie absorbée est restituée sous forme d'électricité ou de composés chimiques riches en énergie pouvant servir de combustibles.

* Utilisation de semi conducteurs⁵

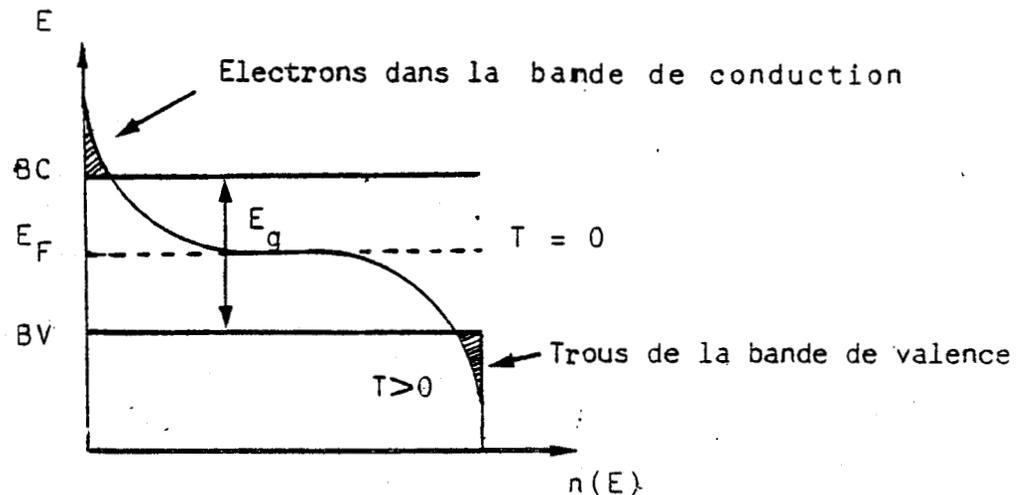
Dans un corps métallique la conduction du courant est assurée par des électrons libres. A 0°K ces électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieurs à un niveau E_F appelé niveau de Fermi. Ce niveau est caractéristique du métal considéré.

Si on élève la température de ce métal, le nombre d'électrons ayant une énergie supérieure à E_F est donné par la statistique de Fermi Dirac. On a alors un nombre égal de trous dans les niveaux d'énergie inférieurs à E_F



Dans un isolant tous les électrons sont fortement associés aux atomes (électrons de valence). Il n'y a pas d'électrons mobiles ou de conduction. L'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (gap) est importante ($E_g = 5$ à 10 eV) et il faut fournir toute cette énergie pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

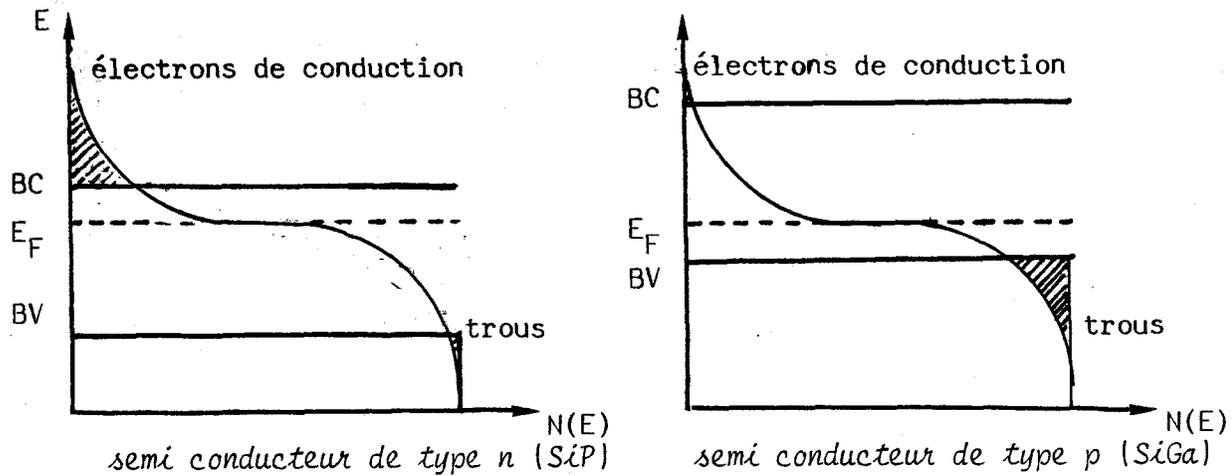
Les matériaux présentant un gap moins important ($E_g = 1$ à 3 eV) sont des semi conducteurs. Dans les conditions normales ils ne conduisent pas le courant mais l'excitation thermique suffit à faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Dans un semi conducteur intrinsèque (ne contenant pas d'impuretés) la densité électronique dans la bande de conduction est égale à la densité de trous dans la bande de valence.



Considérons maintenant les semi conducteurs de type n (dopés négativement) ou de type p (dopés positivement). Si on fait diffuser dans un semi conducteur des atomes de valence supérieure (par exemple du phosphore de valence 5 dans du silicium de valence 4) on augmente la densité électronique par rapport au semi conducteur intrinsèque : le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. On obtient ainsi un semi conducteur de type n où la densité d'électrons de conduction est plus importante que la densité de trous dans la bande de valence.

On peut faire un raisonnement analogue pour un semi conducteur de type p (par exemple du silicium de valence 4

dopé par du gallium de valence 3 où la densité des trous dans la bande de valence est supérieure à la densité d'électrons dans la bande de conduction.

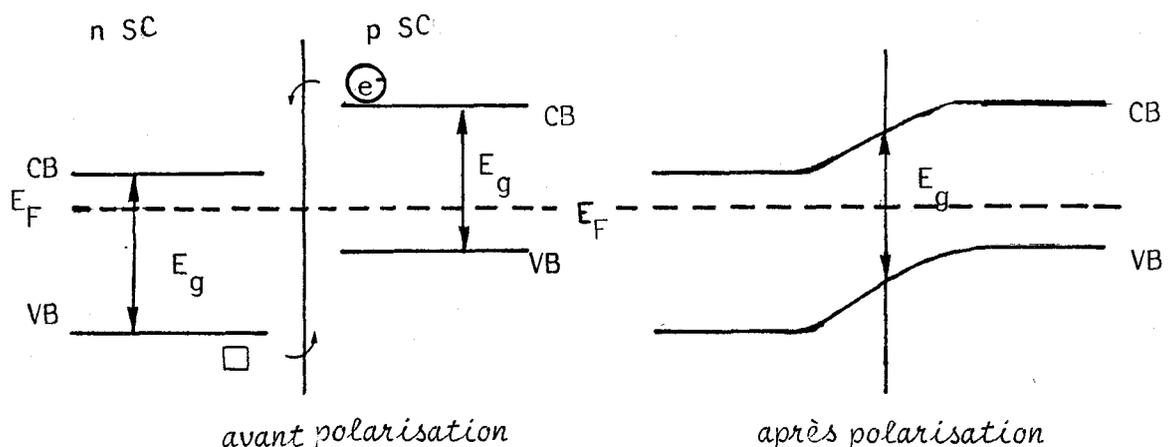


Si on éclaire un semi conducteur avec des photons d'énergie supérieure au gap, $h\nu > E_g$, l'excitation lumineuse peut faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction : c'est le phénomène de photoconductivité. On réalise ainsi une séparation de charges (trous dans la bande de valence, électrons dans la bande de conduction) aux interfaces semi conducteur n - semi conducteur p, semi conducteur-métal, semi conducteur-solution.

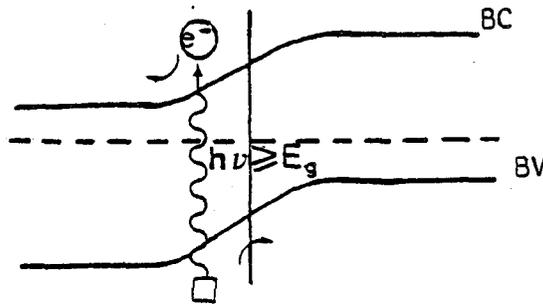
- Conversion photovoltaïque (milieu solide/solide)^{1, 5}

Le rayonnement solaire est capté à l'interface soit d'un semi conducteur et d'un métal (barrière de Schottky) soit d'un semi conducteur n et d'un semi conducteur p (barrière n-p) et transformé en électricité.

Lorsqu'on réalise une jonction n-p ou une jonction métal-semi conducteur, on observe le passage d'un courant dû à la polarisation des 2 constituants à l'interface de jonction. On observe le phénomène de courbure de bande. Le schéma suivant traite le cas d'une jonction n-p



L'éclairage de la jonction n-p avec des photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap provoque la création de trous dans la bande de valence. Etant donnée la différence de potentiel existant entre les deux matériaux les électrons et les trous migrent en sens inverse : on observe donc le passage d'un courant dans le circuit extérieur.

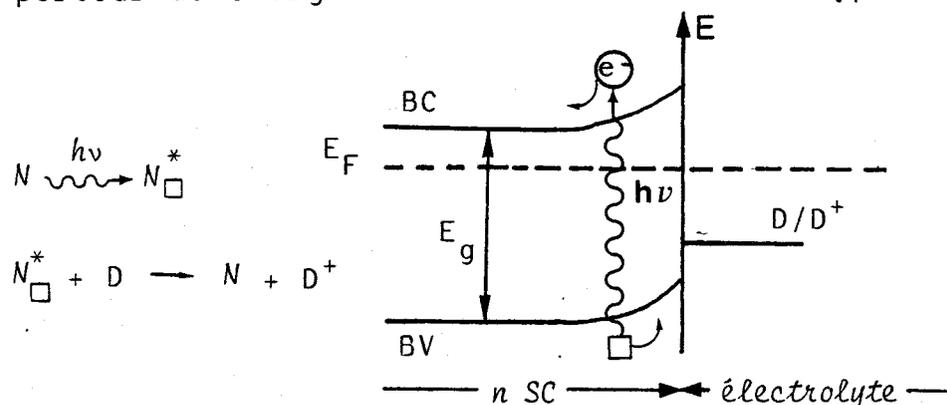


Les piles photovoltaïques permettent la mise au point de petites unités autonomes en énergie. Depuis 1956, l'exploitation de telles piles solaires au silicium ($E_g = 1,12 \text{ eV}$), au sulfure de cadmium (CdS), au sulfure de gallium (GaS) a beaucoup progressé : batteries et phares en mer, pompes et réfrigérateurs dans les pays chauds, équipement des satellites spatiaux. Le rendement des photopiles au silicium monocristallin est d'environ 15% .

- Conversion photovoltaïque électrochimique (milieu solide/liquide)⁶⁻¹¹

On peut définir un niveau de Fermi pour l'électrolyte. L'échelle des niveaux de Fermi se déduit alors de l'échelle des potentiels redox par translation d'origine (les niveaux de Fermi donnés ont pour origine l'énergie de l'électron dans le vide tandis que l'échelle des potentiels redox a pour origine le potentiel du couple H^+/H_2). Lorsqu'on immerge le semi conducteur dans l'électrolyte, il y a ajustement des niveaux de Fermi de l'électrolyte et du semi conducteur. On a création d'une interface électrolyte- Semi conducteur identique à la barrière de Schottky obtenue pour une jonction semi conducteur métal.

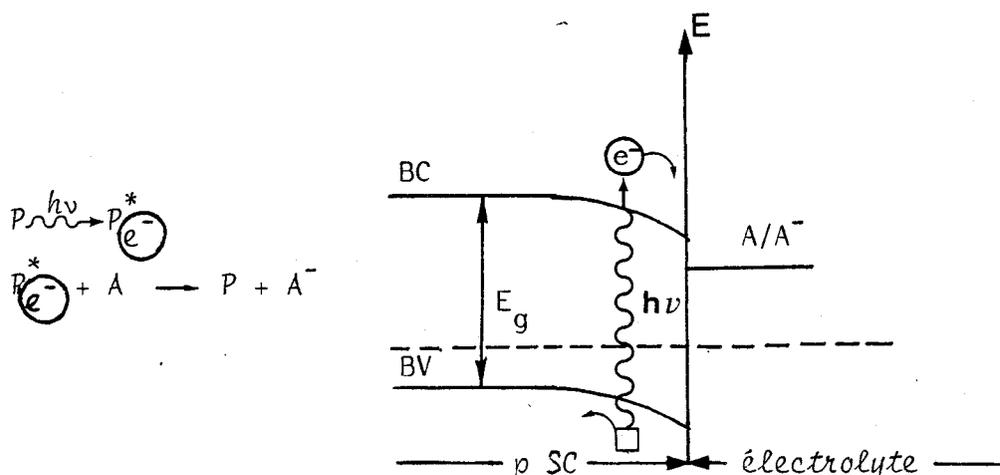
Considérons l'interface semi conducteur n et un électrolyte contenant un donneur d'électrons. Soit N le transporteur de charges du semi conducteur de type n :



L'excitation lumineuse permet de faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction de plus haute énergie. Le trou laissé dans la bande de valence est comblé par un électron de basse énergie venant du donneur D . On a accumulation d'espèce D^+ et polarisation négative de l'électrode. La séparation de charge est réalisée.

L'énergie stockée est alors : $E_{BC} - E_{D^+/D}$

On peut faire un raisonnement analogue pour l'interface électrode semi conductrice de type p - électrode contenant un accepteur.

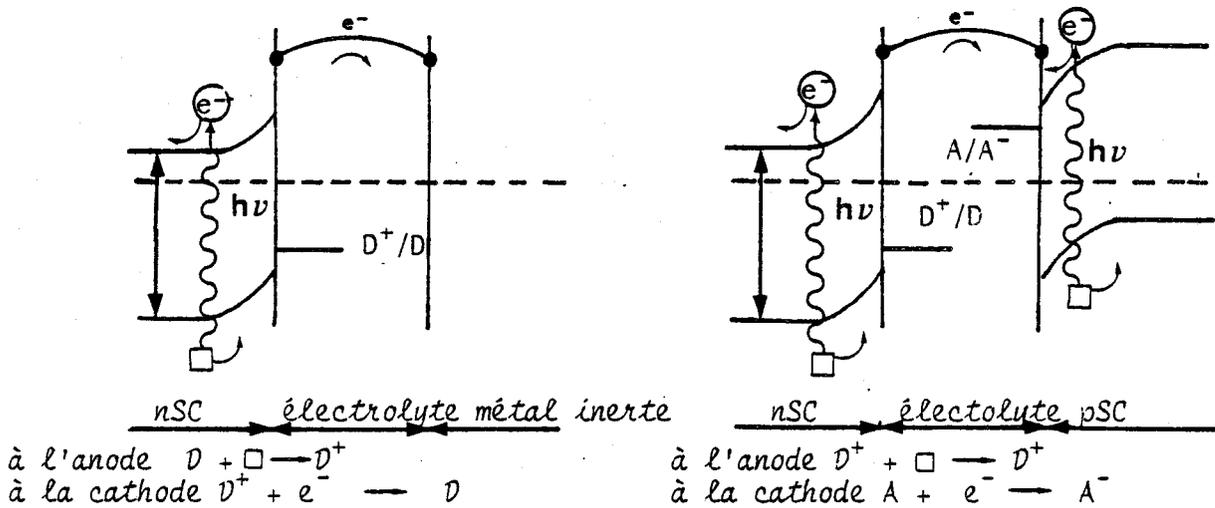


Suite à l'excitation lumineuse on obtient un électron de haute énergie capable de réduire A en A^- . L'électrode semi conductrice devient ainsi une photocathode.

L'énergie stockée est : $E_{A/A^-} - E_{BV}$

Il est possible de construire des piles complètes qui utilisent 2 électrodes semi conductrices ou une seule

électrode semi conductrice et une électrode auxiliaire inerte. Les électrons circulent dans le circuit extérieur.

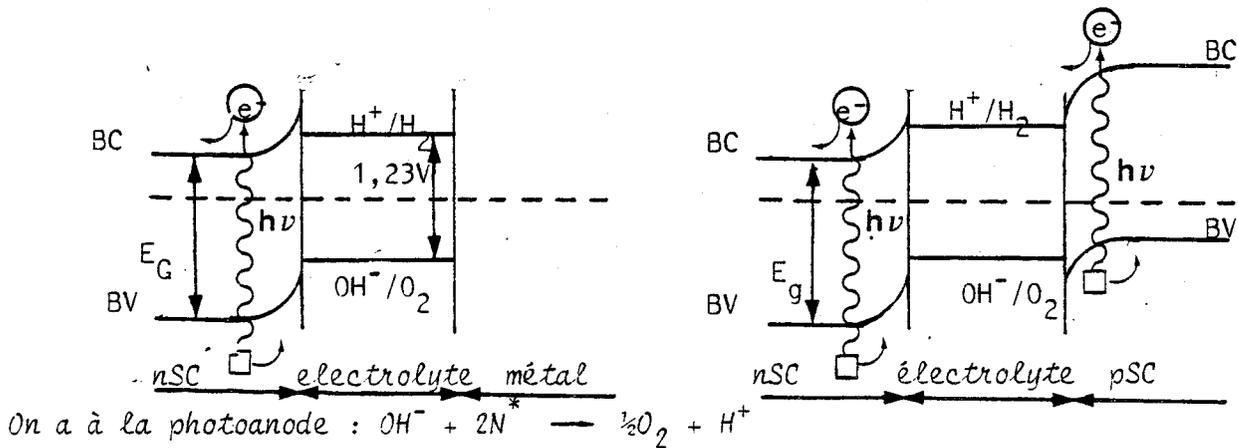


- Conversion photoélectrochimique (milieu solide/liquide)⁶⁻¹⁴

L'énergie solaire sert alors à la fabrication de produits riches en énergie. L'approche de ce procédé est identique à celui de la conversion photovoltaïque électrochimique mais, au lieu d'utiliser des réactions électrochimiques réversibles en solution, on recherche des réactions irréversibles.

Prenons l'exemple de la décomposition photoélectrochimique de l'eau en oxygène et hydrogène (combustible de haute énergie)

Comme précédemment on considère 2 types de cellules:



L'électron de la bande de conduction de la photoanode est transféré par un circuit extérieur

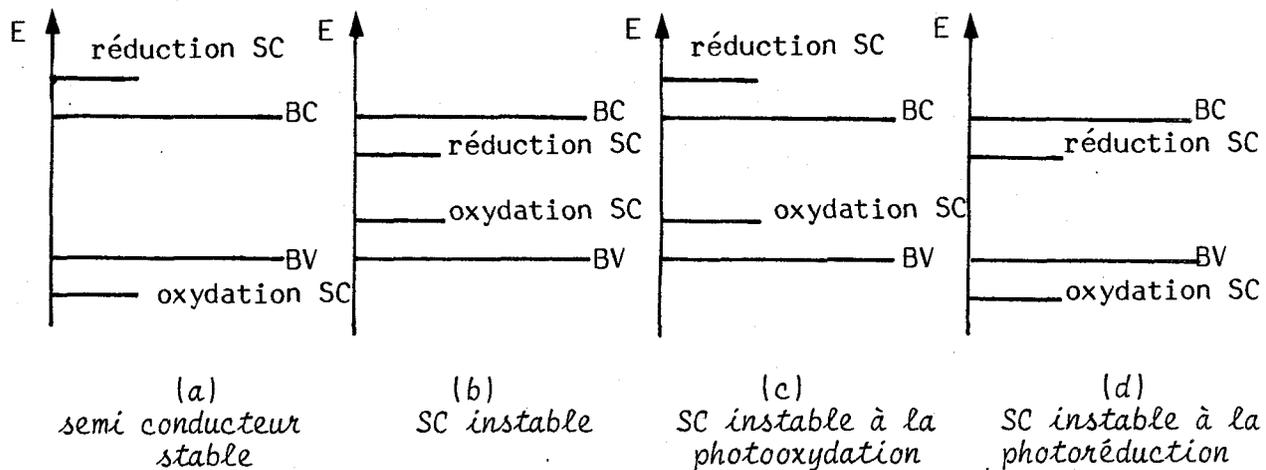
- à la cathode de métal inerte où on a $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

- à la photocathode pour combler les trous de la bande de valence.

REMARQUES

Pour les processus réalisant la séparation de charges à l'interface semi conducteur-électrolyte il est important d'étudier :

a) la stabilité des semi conducteurs vis à vis de leur décomposition photoélectrochimique : il y a 4 situations possibles.



Le cas a représente la situation idéale : il n'y a pas de décomposition du semi conducteur ni en oxydation ni en réduction. Les semi conducteurs actuellement connus sont du type b et c

b) La stabilité du semi conducteur vis à vis de l'électrolyte : on considère alors les énergies des bandes de conduction et de valence par rapport au niveau des couples redox de l'électrolyte.

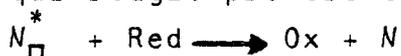
c) L'énergie de gap du semi conducteur : Pour réaliser la photolyse de l'eau sans aucune source d'énergie extérieure il faut $E_g \geq 1,23\text{eV}$. Néanmoins si le gap est trop grand la photoexcitation du semi conducteur nécessite de la lumière ultra violette qui n'existe qu'en très faible proportion dans le rayonnement solaire.

Dans le cas de la photodécomposition de l'eau, les semi conducteurs dont le gap est d'environ 2eV (photoexcitables par le rayonnement solaire) sont instables à l'oxydation.

L'étape de corrosion s'écrit :



L'altération du semi conducteur se traduit soit par une dissolution si NO est soluble, soit par la formation d'une couche d'oxyde à l'interface. Pour éviter ce phénomène on peut - soit ajouter en solution un couple redox rapide qui réagit préférentiellement avec les trous à l'interface.



- soit utiliser des semi conducteurs oxydés. L'inconvénient majeur est alors que ces semi conducteurs présentent un gap important ; leur photoexcitation nécessite donc une lumière de grande énergie.

Actuellement les recherches sont focalisées sur ces problèmes de corrosion et de stabilité des semi conducteurs. Il existe une abondante bibliographie sur l'utilisation de TiO_2 comme photoanode et de p-GaP comme photocathode¹⁵⁻²³

* * Utilisation de photosensibilisateurs

C'est le procédé qui se rapproche le plus de celui de la photosynthèse naturelle qui utilise la chlorophylle comme photosensibilisateur. L'énergie solaire est captée par des colorants absorbant dans le visible qui deviennent, suite à une excitation lumineuse, capables de photoréduire ou de photooxyder des composés chimiques.

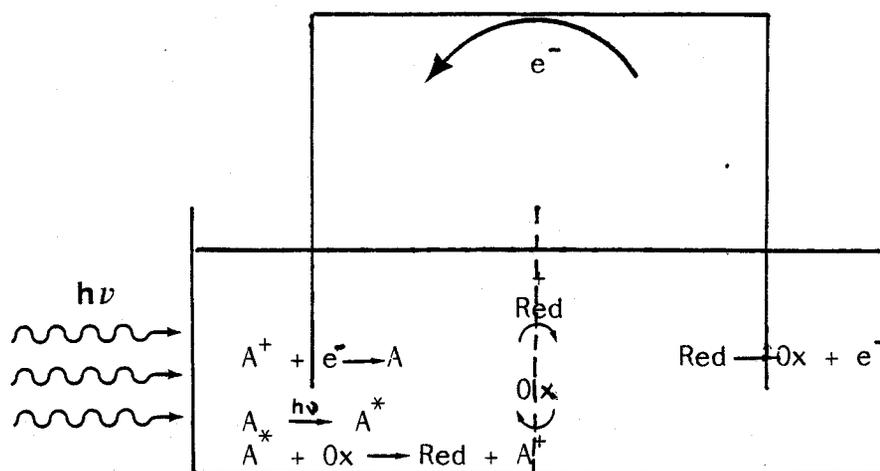
- Conversion photogalvanique²⁴

Elle réalise la transformation de la lumière en électricité. L'espèce photosensible est en solution homogène.

Considérons un milieu réactionnel contenant un couple redox et une espèce photoréductrice A. Deux électrodes non photosensibles plongent dans l'électrolyte, l'une est réversible au couple A/A^- , l'autre au couple Red/Ox. Les deux compartiments sont séparés par une membrane.

L'espèce photosensible A capte l'énergie lumineuse et devient capable de réduire l'espèce Ox





L'électrode réversible au couple A^+/A devient positive. L'espèce réduite formée migre vers l'autre électrode pour y céder un électron et la polarise négativement. Sous l'action de la différence de potentiel ainsi créée les électrons circulent dans le circuit extérieur et régénèrent A^+ en A .

La caractéristique de tels systèmes peut donc être résumée ainsi :

- absorption de la lumière
- conversion de l'énergie lumineuse en potentiel chimique
- diffusion des porteurs de charges vers les électrodes
- transferts de charges aux électrodes qui induisent le passage d'un courant dans le circuit extérieur.

On peut donner comme exemples de telles piles les systèmes :

*fer-thionine : A = thionine ; A^+ = leucothionine

le couple rédox est le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} en solution acide

*fer-ruthénium trisbipyridyl

$A = Ru(bipy)_3^{2+}$, $A^+ = Ru(bipy)_3^{3+}$; couple rédox Fe^{2+}/Fe^{3+}

- Conversion photochimique

Le rayonnement solaire est absorbé par des colorants en solution qui deviennent alors capables de décomposer des composés chimiques. L'énergie est alors stockée dans les produits de la réaction de photodécomposition.

C'est ce mode de conversion de l'énergie solaire qui

nous l'intéressera plus particulièrement dans ce mémoire. Il sera donc étudié plus particulièrement dans les chapitres suivants : le deuxième chapitre traitera de la théorie de ce procédé et des différents systèmes qui l'utilisent ; les chapitres suivants présenteront le modèle étudié par notre équipe et les résultats obtenus.

REMARQUE

Dans les deux processus de photoconversion de l'énergie solaire à partir de photosensibilisateurs on a traité le cas de colorants en solution homogène. Il existe également des procédés où la lumière est captée par des colorants déposés ou greffés sur une électrode inerte, ce qui confère à l'électrode un caractère photosensible.

Nous serons amenés à reparler de ces systèmes lors de l'étude de propriétés photosensibles des phthalocyanines (chap 4).

CHAPITRE II

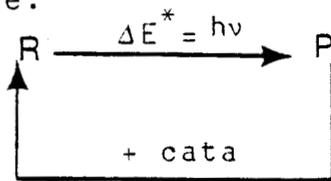
CONVERSION PHOTOCHIMIQUE DE L'ENERGIE SOLAIRE

I- ETUDE THEORIQUE ^{25,26}

Dans ce type de conversion, l'énergie solaire est stockée sous forme de composés chimiques riches en énergie pouvant servir de combustibles. Distinguons les réactions photochimiques directes pour lesquelles l'énergie est stockée dans la molécule photosensible elle-même et les réactions chimiques photosensibilisées où l'élément photosensible rendu plus réactif par l'excitation lumineuse réagit chimiquement sur un autre composé.

A- REACTION PHOTOCHIMIQUE DIRECTE (SYSTEME UNIMOLECULAIRE)

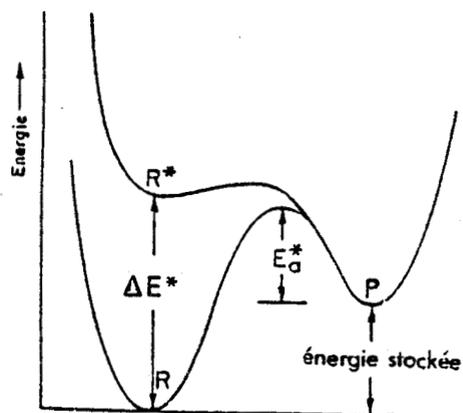
Considérons un réactif R capable de capter l'énergie lumineuse puis de donner un produit P de plus grande énergie. Le stockage de l'énergie ne peut être réalisé que si l'espèce P est stable. En fournissant au produit l'énergie d'activation nécessaire on recycle les réactifs en libérant l'énergie stockée. Ceci peut se faire au fur et à mesure des besoins. On peut schématiser un tel système par son diagramme énergétique.



$$E_{\text{stockée}} = E^* - E_a^*$$

ΔE^* énergie lumineuse absorbée

E_a^* perte d'énergie due à la barrière d'activation



Pour un mécanisme photochimique du premier ordre, E_a^* peut être calculée en fonction du temps de vie du produit P, la théorie des réactions unimoléculaires permet d'écrire la constante de vitesse K de la réaction $R^* \xrightarrow{k} P$ comme suit :

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp - \left[\frac{\Delta G^0}{RT} \right]$$

k_b constante de Boltzman

h constante de Planck

R constante des gaz parfaits

T température absolue en °K

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ énergie libre de la réaction $R^* \rightarrow P$

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp \left[- \frac{\Delta H^0}{RT} \right] \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} \right] \quad (1)$$

Selon Arrhénius l'expression de l'énergie d'activation est donnée par :

$$\left(\frac{d \ln k}{dT} \right)_P = \frac{E_a^*}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

d'où $\Delta H^0 = E_a^* - RT$

On remplace dans (1)

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp \left[- \frac{E_a^*}{RT} + 1 \right] \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} \right]$$

On obtient si on néglige le terme entropique :

$$E_a^* = RT \left[1 + \ln \frac{k h}{k_b T} \right]$$

En exprimant E_a^* en fonction du temps de demie vie τ de l'espèce P on obtient :

$$E_a^* = RT \left[1 + \ln \frac{\ln 2 h}{k_b T \tau} \right]$$

E_a^* exprimé en électron volt s'écrit alors :

$$E_a^* (\text{eV}) = \frac{k_b T}{e} \left[1 + \frac{\ln 2 h}{k_b T \tau} \right]$$

e étant la charge élémentaire de l'électron.

On peut dresser le tableau suivant qui donne la valeur de l'énergie d'activation E_a^* en fonction du temps de demie vie du produit P.

t (s)	10 ⁻¹²	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	10 ⁻³	1,0	10 ³	10 ⁶
Ea* (eV)	0,03	0,21	0,38	0,56	0,74	0,92	1,10

L'examen de cette table montre que pour obtenir des produits stables la perte due à la barrière d'activation est de l'ordre de 1eV donc relativement importante.

Le rendement global d'une réaction photochimique utilisée dans la conversion de l'énergie solaire dépend de trois rendements partiels.

$$\eta = \eta_E \times \eta_\phi \times \eta_{\text{chim}}$$

η_E , rendement énergétique, donne le pourcentage efficace du spectre solaire lors de l'excitation de l'espèce photosensible.

η_ϕ , rendement quantique traduit le nombre de photons utiles sur le nombre de photons absorbés.

η_{chim} rendement chimique de la réaction de photoconversion

$$\eta_{\text{chim}} = \frac{\Delta H}{\Delta E^*}$$

Citons deux exemples de réactions photochimiques directes.

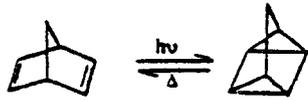
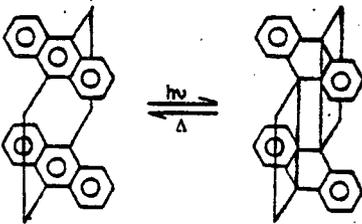
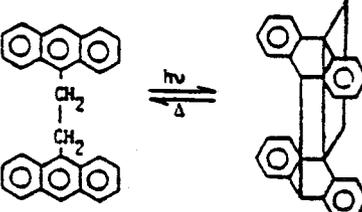
* Réaction de photoisomérisation

Le tableau ci dessous donne trois exemples d'espèces capables de stocker l'énergie lumineuse en donnant une forme isomère. Pour chacune de ces réactions on donne la longueur d'onde d'absorption maximale de l'espèce photosensible, la variation d'enthalpie de la réaction endoénergétique, le rendement quantique η_ϕ et le rendement global.

On remarque que le rendement global de ces réactions est faible. Cela peut s'expliquer :

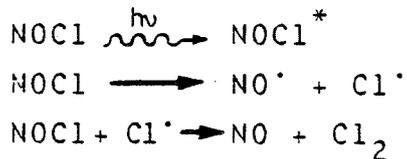
- car l'absorption des espèces photosensibles a souvent lieu dans la limite ultra violette du spectre solaire ce qui entraîne un η_E faible.

- car pour obtenir des produits stables la perte d'énergie due à la barrière d'activation est importante, ce qui diminue η_{chim}

Reaction	λ_{\max} (nm)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	η_{ϕ}	η
	366	110	0.5	0.0047
	500	35.5	0.36	0.0096
	390	61.0	0.26	0.0023

** Reactions photosensibles mettant en jeu une coupure homolytique de liaison

La réaction de décomposition passe alors par la formation de radicaux libres ; par exemple :



Le tableau ci dessous donne trois exemples de telles réactions

Reaction	λ_{\max} (nm)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	η_{ϕ}	η
$\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	635	20.5	38.5	1.0	0.04
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	400	35.3	57.1	0.4	0.0015
$\text{FeBr}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$	500	28.5	55.5	0.001	3×10^{-4}

Dans ce cas on note un rendement quantique peu élevé dû aux réactions de recombinaison des radicaux en retour et aux réactions parasites induites par la grande réactivité des espèces radicalaires.

B- REACTION CHIMIQUE PHOTOSENSIBILISEE (SYSTEME BIMOLECULAIRE)

Un photosensibilisateur, après excitation lumineuse, devient capable de réagir sur un composé chimique et de le transformer en produits plus riches en énergie.

Considérons une réaction endoénergétique :



La somme des énergies d'activation et de réaction est fournie par le photosensibilisateur



L'énergie stockée est restituée au milieu extérieur par la réaction inverse $B \longrightarrow A$ qui est spontanée. La perte d'énergie due à la barrière d'activation est alors faible à cause de la courte durée de vie du complexe activé $n P^* - A$. Mais de ce fait la réaction en retour pourra se faire facilement, diminuant ainsi le rendement quantique de la réaction.

Les caractéristiques d'un système idéal photosensibilisateur- réaction chimique capable de stocker l'énergie solaire en énergie chimique doivent être les suivants :

1- Le spectre d'absorption du photosensibilisateur doit recouvrir le mieux possible le spectre d'émission solaire

2- Il doit y avoir concordance entre l'énergie nécessaire à la réaction chimique et l'énergie captée au cours du processus de photosensibilisation.

3- Les réactifs doivent être abondants et peu coûteux.

4- Le stockage n'est possible que si les produits de la réaction photosensibilisée sont stables dans des conditions normales et sont facilement stockables et transportables. Cela nécessite une réaction en retour lente ou présentant une énergie d'activation importante.

5- Le photosensibilisateur doit pouvoir être recyclé facilement.

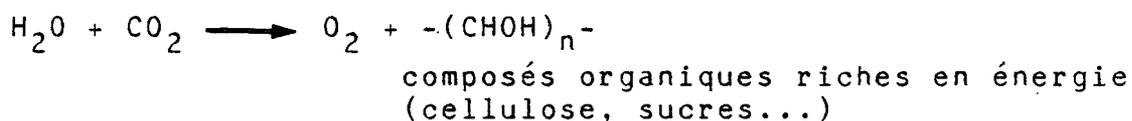
6- De même, la régénération des réactifs par désactivation des produits doit être facilement obtenue.

7- Le rendement global de la réaction de photosensibilisation et de transfert d'énergie à la réaction chimique doit être élevé.

Le système qui satisfait le mieux à ces critères et qui permet le meilleur stockage de l'énergie solaire reste jusqu'à présent la photosynthèse des plantes. Ce système est analysé dans le paragraphe suivant.

II- LA PHOTOSYNTHESE CHLOROPHYLLIENNE DANS LES PLANTES VERTES ²⁷

Le bilan de la photosynthèse peut s'écrire :



La réaction endoénergétique est la dissociation de l'eau en oxygène et en un composé donneur d'électrons capable de réduire la ferrédoxine ($E^0 = -0,44\text{V}$), c'est à dire à un niveau théoriquement capable de dégager de l'hydrogène moléculaire. L'étape suivante est la réduction spontanée du gaz carbonique de l'air. La cohésion de la molécule d'eau est telle que pour la briser il faudrait utiliser de la lumière ultraviolette. (voir paragraphe suivant). Dans la photosynthèse ce résultat est obtenu en combinant l'effet de quatre photons visibles, de moindre énergie, par molécule d'eau.

Les plantes vertes utilisent deux photosystèmes.

Le photosystème I (PSI) est constitué de chlorophylle a et sert à la photoréduction de l'eau.

Le photosystème II (PSII) contient également de la chlorophylle a dans un environnement différent. C'est le siège de la photooxydation de l'eau. La nature exacte de PSII est encore mal connue.

Les autres pigments végétaux (chlorophylle b, carotène, xanthophylle) ont uniquement un rôle de transfert de l'excitation lumineuse.

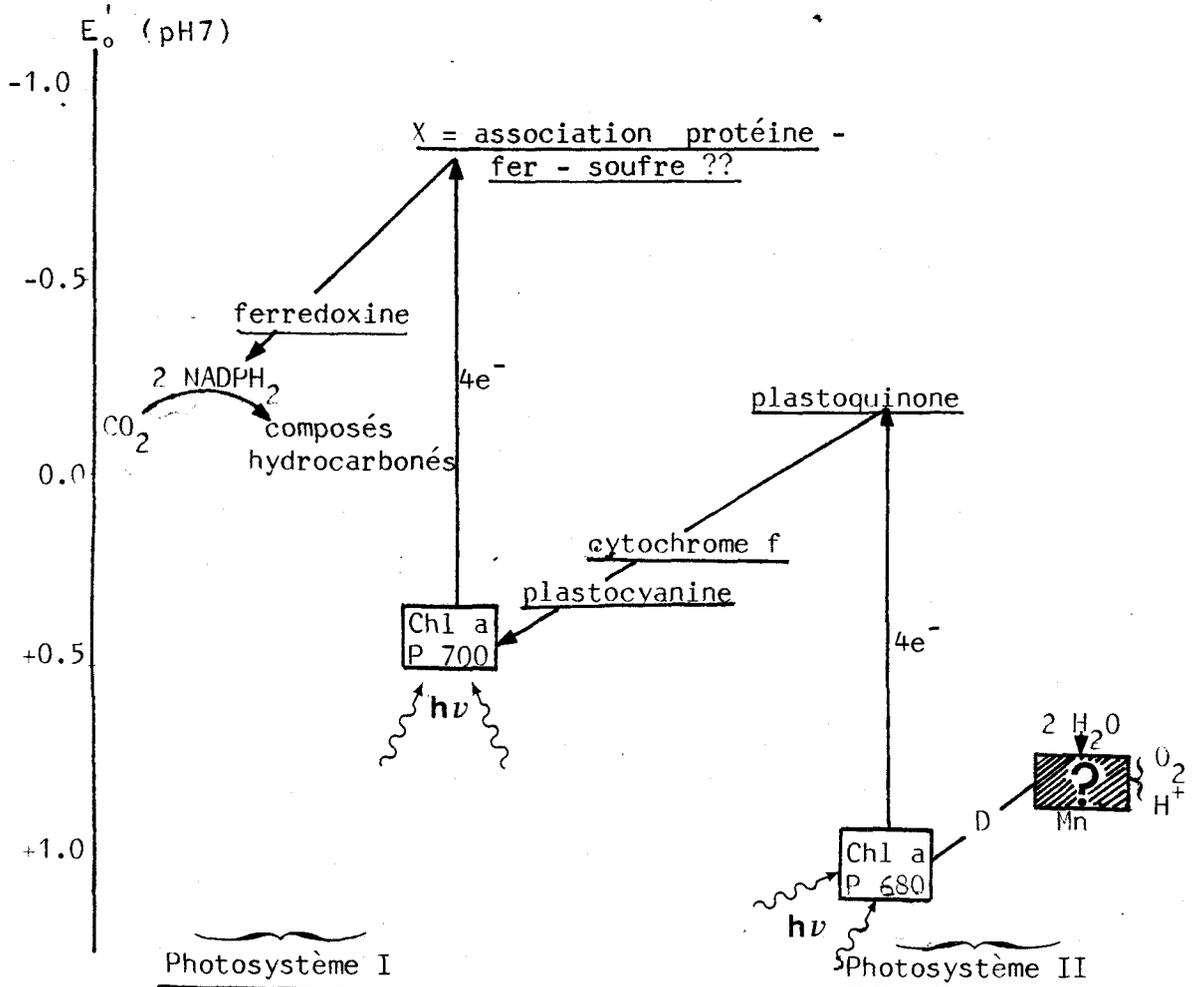
Le centre actif de la photosynthèse est donc la chlorophylle a capable d'être à la fois photooxydante ou photoréductrice selon l'environnement dans lequel elle se trouve. Son spectre d'absorption est donné figure 9 chap. IV. La longueur d'onde d'absorption maximale de la chlorophylle a varie

légèrement selon son association avec des protéines (de 680 à 700 nm).

L'énergie lumineuse est captée par un ensemble de 300 à 400 molécules de chlorophylle et est transférée à une molécule appelée centre photochimique, siège de la réaction d'oxydoréduction. L'ensemble forme une unité photosynthétique.

Les deux photosystèmes sont reliés par une chaîne de transfert d'électrons qui permet la régénération des photosensibilisateurs. La figure 7 représente le chemin électronique dans le processus photosynthétique. Sur cette représentation utilisée par les biochimistes les énergies croissantes sont portées vers le haut (à la différence des potentiels électrochimiques). Le chemin spontané des électrons est donc de descendre le long de cette échelle d'énergie via des réactions d'oxydoréduction.

L'excitation lumineuse permet d'accroître l'énergie des photosensibilisateurs d'une valeur $E = h\nu_{\text{abs}}$ (ν_{abs} étant la fréquence d'absorption maximale du photosensibilisateur).

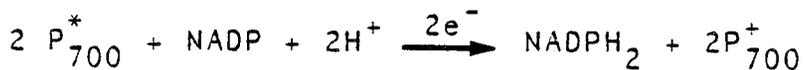


- figure 7 - Transfert électronique dans le processus photosynthétique.

A- LE PHOTOSYSTEME I OU LA REDUCTION DU NADP

Le centre actif de PSI est la chlorophylle a, présentant un maximum d'absorption à 700 nm (P_{700}); elle est associée à un accepteur d'électron X de nature encore mal connue mais supposé être une association protéine-fer-soufre et à de la ferredoxine.

Après excitation lumineuse deux molécules de P_{700} libèrent deux électrons de haute énergie qui sont pris en charge par l'accepteur X (FeS), la ferredoxine et réduisent le NADP (nicotinamide dinucleotide phosphate). Le bilan s'écrit :

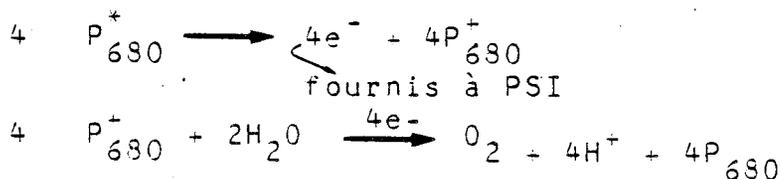


On a formation de $NADPH_2$ capable de réduire spontanément le gaz carbonique de l'air en composés hydrocarbonés.

B- LE PHOTOSYSTEME II OU L'OXYDATION DE L'EAU

Le PSII contient de la chlorophylle a, absorbant à 680 nm (P_{680}), un donneur D et un système qui permet l'accumulation d'électrons; le mécanisme de ce système, contenant du manganèse, n'est pas connu.

Sous l'influence de la lumière quatre molécules de chlorophylle a P_{680} libèrent quatre électrons de moindre énergie que ceux arrachés à PSI. Ces électrons pris en charge par une chaîne de transporteurs régénèrent P_{700}^+ en P_{700} . PSII est régénéré par $4e^-$ provenant de l'oxydation de 2 molécules d'eau. Le bilan s'écrit donc :



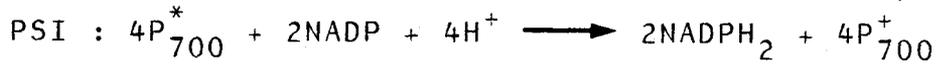
Le transfert de quatre électrons de l'eau au photosensibilisateur nécessite un collecteur de charges. Les hypothèses actuelles mettent en jeu un complexe Mn^{2+} / Mn^{3+}

REMARQUE

Dans le bilan global du PSII on a production de protons qui compensent ceux consommés par PSI dans l'étape de réduction du NADP en NADPH₂. Les cellules végétales sont donc le siège de transfert de protons.

C- BILAN GLOBAL ET RENDEMENT DE LA PHOTOSYNTHESE

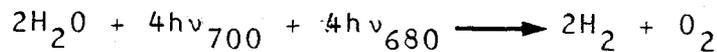
On fait la somme des réactions des deux photosystèmes.



transfert d'électrons de PSI à PSII :



Le bilan global s'écrit donc :



Le processus photosynthétique permet donc la dissociation d'une molécule d'eau par quatre photons visibles et le stockage de l'énergie solaire sous forme de composés riches en énergie.

Evaluons maintenant le rendement idéal de la photosynthèse en examinant le tableau ci dessous.²⁵

<u>Energie lumineuse du niveau de la mer</u>	<u>E totale = 100%</u>
<u>Pertes</u>	<u>Energie restante</u>
- 50% de la lumière est capable d'exciter la chlorophylle (400 à 700 nm)	0,50 E totale
- 20% de la lumière perdue par la réflexion l'absorption et la transmission des feuilles	0,40 E totale
- 72% de perte du au rendement énergétique pour la réduction de CO ₂ (8hv / CO ₂)	0,11 E totale
- 40% de perte par respiration de la plante	0,067 E totale

-NB- Le rendement énergétique est donné par le rapport de l'enthalpie libre de la réaction de réduction de CO_2 ($\Delta G^\circ = 113 \text{ kcal}$, pH7) sur l'énergie fournie par 8 photons (680nm).

Le rendement de la réaction photochimique proprement dite est donc de 11%. Si on intègre les pertes d'énergie dues à la respiration de la plante on obtient un rendement global de 6 à 7%. Ce rendement est obtenu par le calcul en tenant compte de conditions journalières idéales. Si on mesure le rendement énergétique des forêts on trouve en fait une valeur légèrement inférieure à 1%. La différence entre ces résultats s'explique aisément en tenant compte des variations climatiques et saisonnières (ralentissement des fonctions végétales durant l'hiver).

La plante parvient à stocker l'énergie solaire en réalisant la photolyse de l'eau. Le paragraphe suivant présente des données énergétiques relatives à la décomposition de l'eau et à d'autres réactions endoénergétiques pouvant servir dans le stockage chimique de l'énergie solaire.

II- REACTIONS ENDOENERGETIQUES UTILISABLES DANS LA CONVERSION CHIMIQUE DE L'ENERGIE SOLAIRE^{25,26}

A- DONNEES ENERGETIQUES DE QUELQUES REACTIONS

Le tableau ci après donne quelques exemples de réactions endoénergétiques pouvant être utilisées dans le stockage chimique de l'énergie solaire, les réactifs initiaux étant l'azote, le gaz carbonique et l'eau.

Bolton a calculé pour chacune de ces réactions quelle était la partie efficace du spectre solaire ($\lambda < \lambda_{\text{max}}$) dans le cas où la réaction se fait avec une absorption de un ou deux photons par électron échangé. Pour ces calculs il suppose une perte d'énergie d'environ 0,9 eV lors de la fabrication de produits chimiques stables. Le rendement s'écrit alors :

$$\eta_{\text{chim}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta G^\circ + 0,9 nF}$$

Reaction	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	n	ΔE° (V)	λ_{\max}	
					un photosysteme (nm)	deux photosystemes (nm)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	286	237	2	1.23	611	877
$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	283	257	2	1.33	581	845
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	270	286	2	1.48	543	804
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCHO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	563	522	4	1.35	576	840
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$	727	703	6	1.21	616	881
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	890	818	8	1.06	667	932
$\text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$	765	678	6	1.17	629	895
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	667	480	4	1.24	607	872

La longueur d'onde λ_{\max} est calculée par la formule :

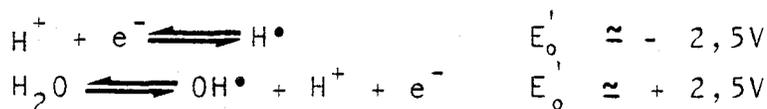
$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E^\circ} \eta_{\text{chim}} = \frac{hc n}{\Delta G^\circ} \eta_{\text{chim}}$$

L'examen des deux dernières colonnes de cette table permet de noter l'intérêt d'utiliser deux photosystèmes.

B- CAS PARTICULIER DE LA PHOTOLYSE DE L'EAU

Regardons maintenant plus en détail le cas de la dissociation photochimique de l'eau et les mécanismes compatibles avec l'utilisation de l'énergie solaire.

En supposant un mécanisme à un électron :



On écrit le potentiel rédox (E_0') des demi réactions à pH7.

La réaction complète est :

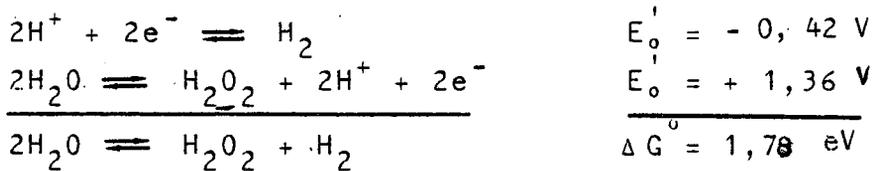


Pour réaliser photochimiquement la décomposition de l'eau avec un processus monoélectronique il faut $\lambda < \lambda_{\max} = \frac{hcnF}{\Delta G^\circ}$

$$\lambda_{\max} \text{ (nm)} = \frac{1240}{\Delta G^\circ \text{ (ev)}} \quad \text{ce qui donne } \lambda_{\max} = 250 \text{ nm (U.V)}$$

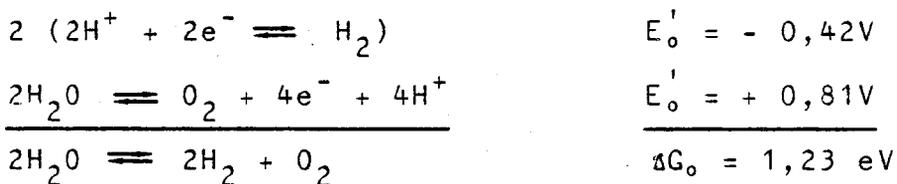
Seule la lumière de longueur d'onde inférieure à 250 nm (absente du spectre solaire) est efficace. Ce mécanisme est donc impossible avec la lumière solaire.

Pour un processus à deux électrons



La lumière efficace a alors une longueur d'onde inférieure à 700nm.

Pour une réduction diélectronique et une oxydation à quatre électrons on obtient :



Cette réaction de dissociation polyélectronique peut alors se faire avec des photons de faible énergie ($\lambda < 1000\text{nm}$) abondants dans le spectre solaire.

REMARQUE

Ces calculs faits à titre indicatif ne tiennent pas compte du rendement de la réaction chimique.

Si on multiplie cette longueur d'onde par le rendement chimique on trouve les résultats de Bolton :

- Pour un système utilisant 1 photon par électron

$$\eta_{\text{chim}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta G^\circ + 0,8 \text{ nF}} = 0,605$$

$$\lambda_{\max} = \frac{1240}{1,23} \times 0,605 = 611\text{nm}$$

- Pour deux photons par électron chaque photon doit

$$\text{fournir } \frac{1,23}{2} = 0,615 \text{ eV}$$

$$\eta_{\text{chim}} = \frac{0,615}{0,615 + 0,8} = 0,435$$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{1240}{0,615} \times 0,435 = 877\text{nm}$$

Bien que le rendement chimique pour un seul photosystème soit plus important, le bilan global est en faveur de l'utilisation de deux photosystèmes puisque une plus grande partie du spectre solaire est efficace.

C'est ce qui est réalisé dans la photosynthèse chlorophyllienne.

Nous venons d'étudier la dissociation de l'eau en tant que réaction endoénergétique utilisable dans la conversion de l'énergie solaire. Dans le paragraphe suivant nous passerons en revue les différents systèmes réalisant la photolyse de l'eau.

Ceci nous permettra de situer notre propre modèle par rapport aux études réalisées actuellement sur ce même sujet.

IV- PRODUCTION D'HYDROGENE PAR PHOTOLYSE DE L'EAU

Le but du travail présenté dans ce mémoire est la décomposition photochimique de l'eau en oxygène et hydrogène. La photosynthèse chlorophyllienne sert de modèle en ignorant l'étape de réduction du gaz carbonique.

L'énergie solaire est alors stockée sous forme d'hydrogène.

Les avantages de la production photochimique d'hydrogène sont les suivants :

- Le système fonctionne à basse température (10°C à 40°C) alors que la production chimique ou physique d'hydrogène nécessite des températures élevées (75 à 700°C).

- Le système consomme seulement de l'énergie solaire et un donneur d'hydrogène : l'eau par exemple.

- La photoproduction d'hydrogène n'est pas polluante à l'inverse du procédé utilisé dans les raffineries

- La combustion de l'hydrogène régénère l'eau.

- L'eau est recyclée plus rapidement que le gaz carbonique dans la combustion des fuels fossiles (10⁶ ans)

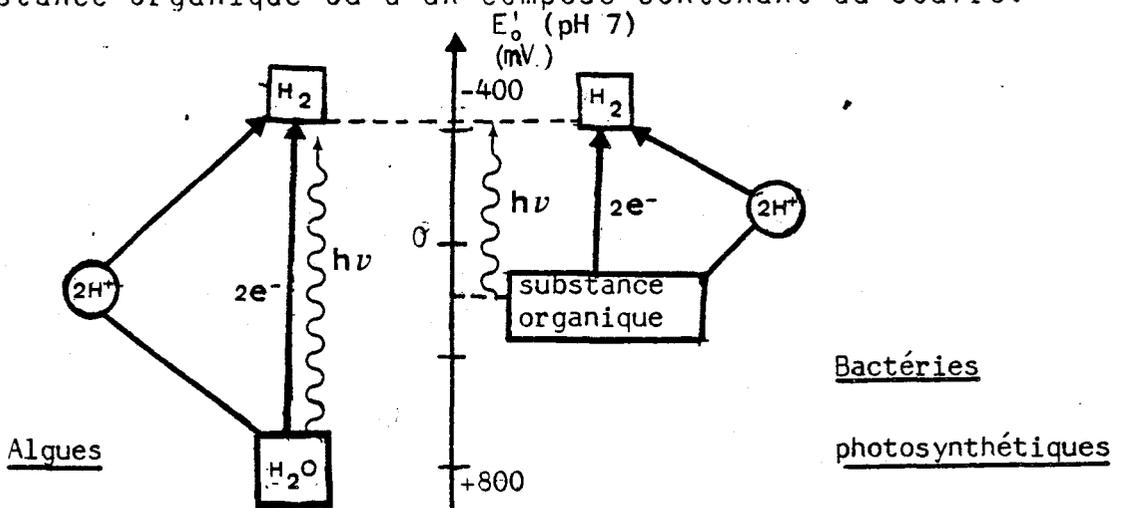
Passons maintenant en revue les différents systèmes naturels ou artificiels qui réalisent la photolyse de l'eau.

A- LES SYSTEMES NATURELS ²⁸

Dans la nature, la photoproduction d'hydrogène a d'abord été observée dans les algues et les bactéries.

Le schéma réactionnel est assez semblable à celui de la photosynthèse chlorophyllienne : l'excitation lumineuse est absorbée par un pigment et le transfert électronique est identique à celui décrit pour le PSI jusqu'à la réduction de la ferredoxine. A ce stade la présence d'enzyme tel que l'hydrogénase permet le dégagement d'hydrogène.

Le donneur d'hydrogène est l'eau pour les algues, tandis que pour les bactéries photosynthétiques il s'agit d'une substance organique ou d'un composé contenant du soufre.



La conversion biologique de l'énergie solaire en hydrogène fait actuellement l'objet de nombreuses études afin de mieux connaître le mécanisme de production d'hydrogène et de sélectionner par des manipulations génétiques des espèces mutantes d'algues et de bactéries ayant un meilleur rendement en hydrogène.

B- LES SYSTEMES NATURELS IN VITRO

Ces travaux se font à partir de la chlorophylle ou des chloroplastes extraits directement des végétaux. On les regroupe sous le nom de procédés biophotochimiques.

Le photosensibilisateur est une substance biologique et photoinduit des réactions d'oxydoréduction. La bibliographie relative à de tels systèmes est abondante. On distingue les procédés utilisant :

* Les chloroplastes ²⁹⁻³⁶

L'activité des photosystèmes I et II est conservée dans les chloroplastes isolés à partir des végétaux. Le bilan souhaité de la photoréduction est la production d'hydrogène. Cette étape n'est pas spontanée et nécessite un catalyseur : diverses études de formation d'hydrogène par des chloroplastes sont effectuées en présence de ferredoxine, de différentes hydrogénases, de catalyseurs d'hydrogénation divers.

L'inconvénient majeur de tels systèmes est la fragilité des organismes biologiques lorsqu'ils sont isolés de leur milieu naturel (dégradation des chloroplastes ou des enzymes par l'oxygène de l'air, nécessité de respecter des conditions strictes de pH)

** La chlorophylle

La chlorophylle a, centre actif des photosystèmes I et II, a évidemment fait l'objet de nombreuses études : association chlorophylle-eau, mesures de photopotential et de photocourant. ³⁷⁻⁴⁴

Dans le processus photosynthétique on peut assimiler PSI à une photocathode et PSII à une photoanode. Par analogie il y a beaucoup de travaux sur des cellules à électrodes recouvertes de chlorophylle (électrodes inertes, électrodes semi conductrices ou électrodes à cristaux liquides)

*** La chlorophylle emprisonnée dans des membranes lipidiques ⁴⁵⁻⁴⁷

La chlorophylle insoluble en milieu aqueux est emprisonnée dans des membranes lipidiques. (forme plate ou forme micellaire). Le but poursuivi est d'obtenir une simulation des membranes thylakoïdes existant dans les chloroplastes : recréer les propriétés de transferts d'électrons et de protons (dues au gradient de potentiel existant entre faces interne et externe de la membrane), éviter les réactions en retour parasites.

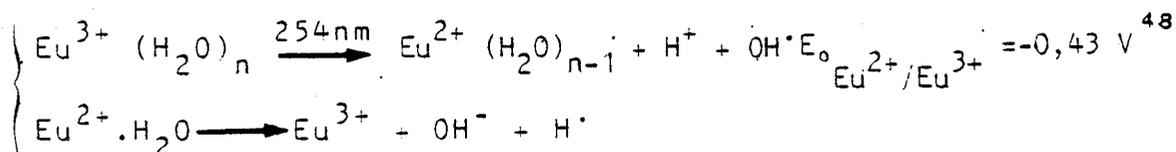
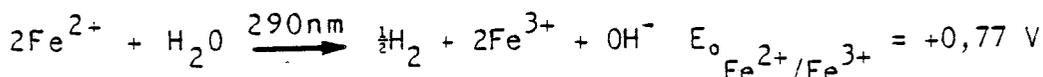
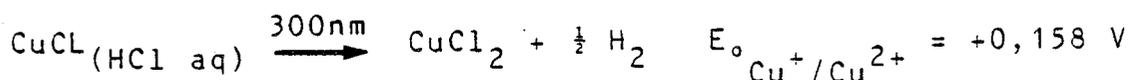
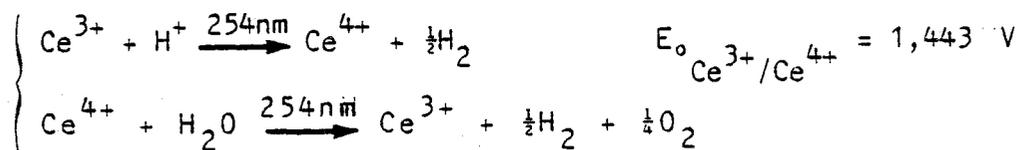
C- LES SYSTEMES ARTIFICIELS

La fragilité de la molécule de chlorophylle est l'inconvénient majeur à son utilisation pour des réactions photochimiques. Les recherches ont donc porté sur l'étude de photosensibilisateurs artificiels qui pourraient jouer un rôle identique à celui de la chlorophylle.

Les métaux de transition présentant des orbitales d libres sont capables de subir une excitation lumineuse qui a pour résultat de promouvoir l'électron sur une orbitale d'énergie supérieure. Les cations et les complexes des métaux de transition ont donc été étudiés en tant que photosensibilisateurs.

* Cations de métaux de transition²⁶

La réduction ou l'oxydation de l'eau a pu être réalisée en irradiant certains cations de métaux de transition. Il s'agit alors d'un processus monoélectronique qui nécessite de la lumière ultraviolette. Nous donnons ici quelques exemples de ces réactions :



Les radicaux H· et OH· réagissent sur des capteurs (RH₂) et de l'eau

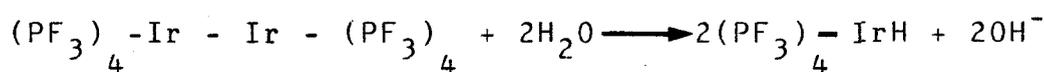
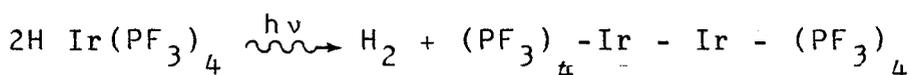
De telles réactions photochimiques présentent de l'intérêt comme réactions modèles mais ne peuvent évidemment pas être utilisées dans un but de stockage de l'énergie solaire.

Comme nous l'avons vu précédemment, la lumière visible ne peut conduire à la dissociation de la molécule d'eau que par l'intermédiaire de systèmes susceptibles d'accumuler puis de libérer plusieurs électrons ou plusieurs charges positives.

Les complexes des métaux de transition dont l'atome métallique peut varier de un ou de plusieurs degrés d'oxydation sont de bons candidats à ce rôle.

** Hydrures métalliques 49

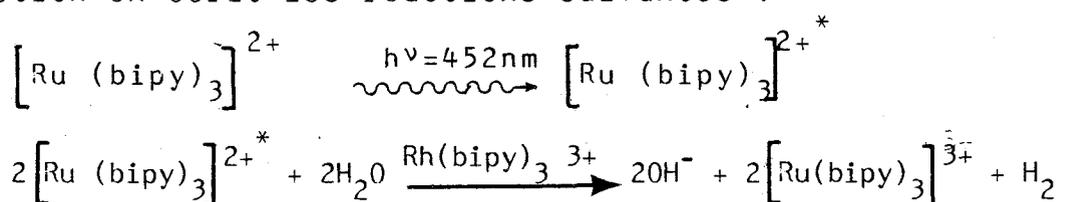
On donne entre autres l'exemple de l'hydruire du tétratrifluorophosphate d'iridium



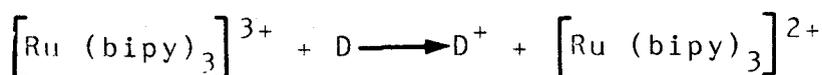
On a alors dissociation de l'eau en hydrogène. L'étape de photooxydation de l'eau n'est pas réalisée et on n'obtient pas un processus cyclique.

*** Le ruthénium trisbipyridyl 50-56

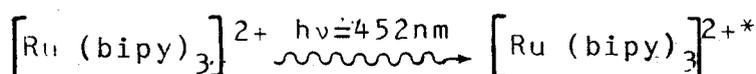
Suite aux travaux de Sutin, Lehn et Sauvage ont présenté un système intéressant. Ils utilisent le ruthénium(II) trisbipyridyl comme photosensibilisateur. Après excitation lumineuse ce complexe est à la fois capable d'induire une photoréduction et une photooxydation de l'eau. Pour la photoréduction on écrit les réactions suivantes :



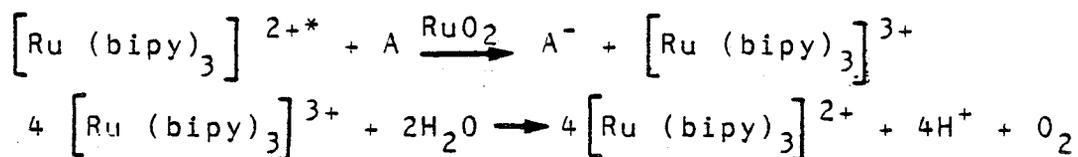
Le photosensibilisateur est régénéré par action sur un donneur d'électrons.



Pour la photooxydation on a :

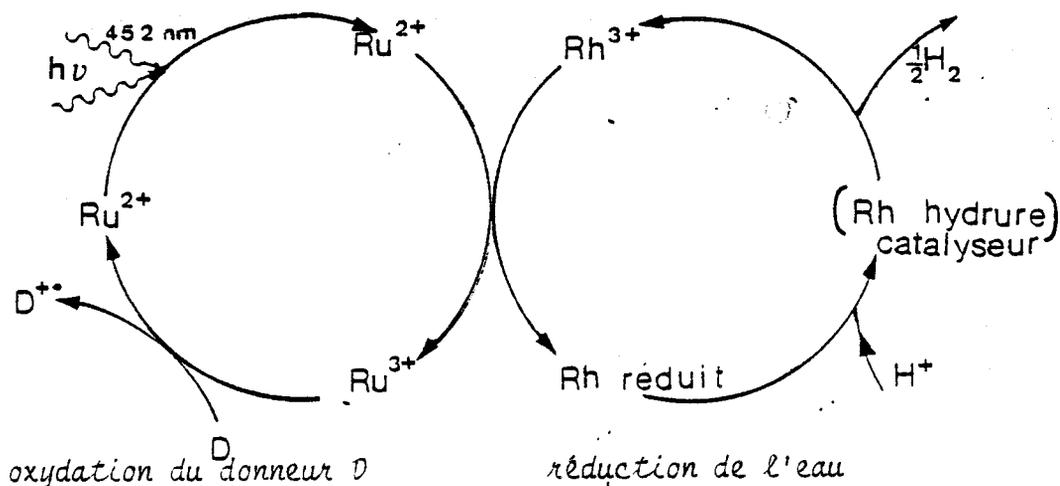


L'espèce excitée réagit sur un accepteur d'électrons.

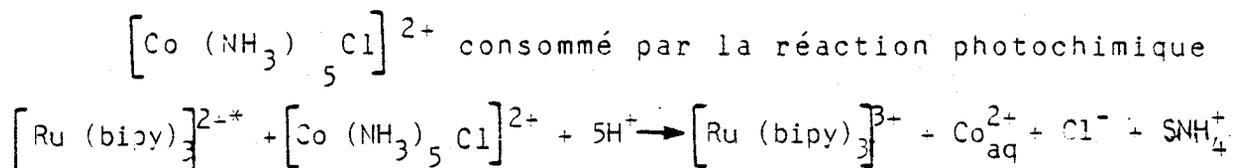


Si le système est théoriquement capable de fonctionner à la fois pour la photoréduction et la photooxydation de l'eau, il est évident que ces deux réactions ne peuvent être simultanées dans un même milieu réactionnel : la réaction s'amorce dans un ou l'autre sens selon l'addition d'un donneur ou d'un accepteur d'électrons.

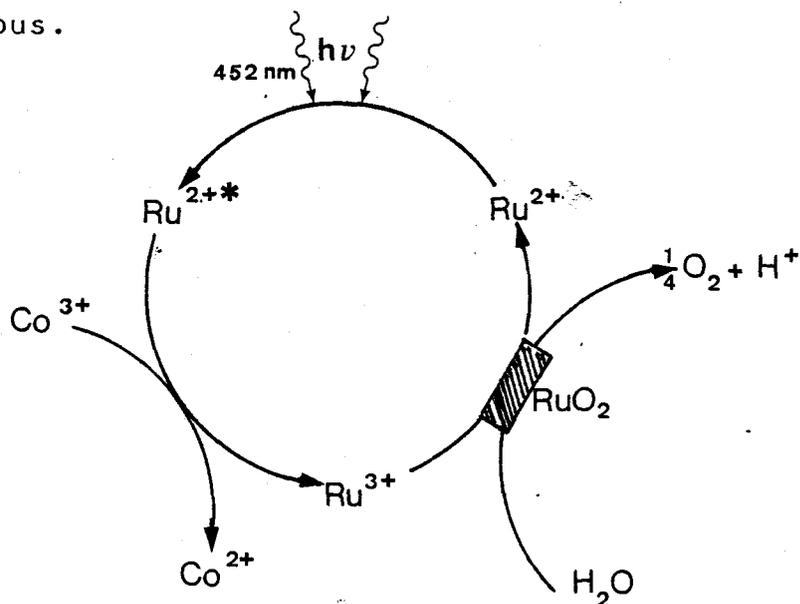
Pour la photoréduction le donneur d'électrons est soit l'éthylène diamine tétra acétique acide (EDTA) soit la tri-éthanolamine (TEOA). Ces produits sont consommés pour permettre la régénération du photosensibilisateur. L'agent catalyseur de transfert d'électrons de la molécule excitée à l'eau est un complexe du rhodium : le rhodium(III)trisbipyridyl. Il se forme un hydrure de ce complexe et il y a libération d'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de platine. Le schéma de la photoréduction est donné ci dessous.



Pour la photooxydation de l'eau, l'accepteur d'électron est un complexe du cobalt III :



La libération d'oxygène par réaction de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ sur l'eau se fait à l'aide d'un catalyseur : de l'oxyde de ruthenium. Le schéma relatif à la photooxydation est donné ci dessous.



Lehn et Sauvage ont pu détecter une photoproduction de 0,5 à 6 ml d'hydrogène par heure d'illumination. Leur système donne des résultats intéressants et constitue un bon modèle permettant l'étude des réactions photochimiques en milieu homogène. Pour passer du modèle à la pratique il faudrait surmonter les inconvénients suivants :

- La lumière capable d'exciter le ruthénium trisbipyridil est de 450 nm ; la partie utile du spectre solaire n'est donc que de 14% .

- On observe une dégradation du système au cours du temps. L'étude a permis de mettre en évidence une instabilité des complexes au ruthénium et au rhodium, ce qui limite le nombre de cycles du système. On peut remédier en partie à cet inconvénient en travaillant avec un excès de bipyridine.

- Le système consomme le donneur d'électrons (TEOA) en photoréduction ou l'accepteur d'électrons en photooxydation. Il y a donc consommation d'énergie chimique en plus de l'énergie lumineuse. On peut évaluer l'assistance chimique par

$$E_{\text{TEOA}/\text{TEOA}^+} - E_{\text{Co}^{2+}/(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{2+}} = 0,82 - 0,52 = 0,30 \text{ V}$$

Une application industrielle d'un tel système ne peut être envisagée que si on parvient à trouver des donneurs et des

accepteurs abondants dans la nature. De plus leurs produits de décomposition ne doivent pas gêner la réaction photochimique et pouvoir être extraits aisément du milieu réactionnel.

Dans ce paragraphe nous avons détaillé plus précisément les travaux de Lehn et Sauvage. En effet leurs travaux sont contemporains aux nôtres et les deux études bien qu'utilisant des voies différentes tendent toutes deux à proposer un système modèle à partir de photosensibilisateurs en solution homogène.

Dans les chapitres suivants nous détaillerons le modèle théorique de la pile photoélectrochimique puis nous présenterons les résultats acquis.

CHAPITRE III

MODELE DE PILE PHOTOCHIMIQUE AVEC

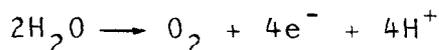
REGENERATION ELECTROCHIMIQUE DES PHOTOSENSIBILISATEURS

I- ETUDE THEORIQUE D'UN PROCESSUS DE PHOTOLYSE DE L'EAU ^{57 - 61}

Pour présenter le schéma théorique d'un système permettant la photolyse de l'eau, on s'inspire du processus photosynthétique. Nous avons vu précédemment (chap II, paragraphe III, b) que l'efficacité est plus grande si on utilise deux photosystèmes (soit une absorption de deux photons par électron). Le premier photosystème assure la photoréduction de l'eau en hydrogène, l'autre la photooxydation de l'eau en oxygène. On réalise ainsi la séparation des charges en séparant espèces oxydées et réduites.

La meilleure utilisation du spectre solaire suppose :

- Une étape de réduction à deux électrons : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Une étape d'oxydation à quatre électrons :



Chacun des deux photosystèmes comprend :

- Un photosensibilisateur absorbant dans le spectre solaire.

- Un catalyseur qui permet l'accumulation de plusieurs charges : (un accepteur de 2e^- ensuite transférés simultanément pour former une molécule d'hydrogène, un donneur de 4e^- ensuite transférés simultanément à l'eau pour libérer de l'oxygène). Cette étape de transfert simultané de plusieurs charges est primordiale et son mécanisme n'est pas encore totalement élucidé dans le processus photosynthétique.

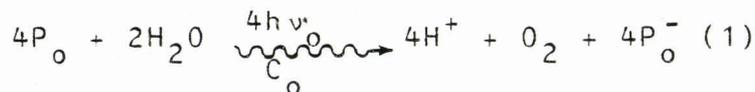
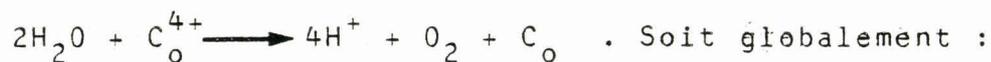
On désigne les photosensibilisateurs par P et le catalyseur de transfert de charges par C. On les distingue par l'indice r pour le photosystème réducteur et par l'indice o pour le photosystème oxydant.

A- PHOTOSYSTEME OXYDANT

Un photosensibilisateur P_o est excité par la lumière visible en P_o^* et devient capable d'accepter un électron du catalyseur C_o . Ce dernier accumule quatre charges positives en cédant un électron à quatre molécules P_o^* .



Le catalyseur oxydé peut réagir sur l'eau selon :

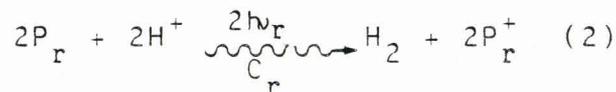
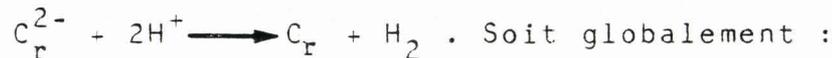


B- PHOTOSYSTEME REDUCTEUR

On écrit de façon similaire :

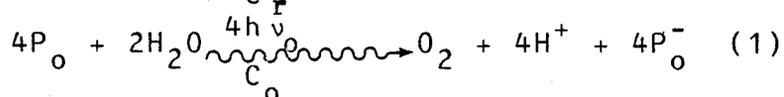
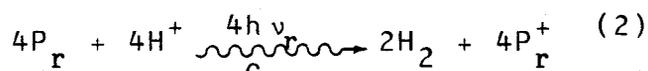


C_r est capable de capter deux électrons et de les transférer à deux protons pour former une molécule d'hydrogène.



C- BILAN GLOBAL

En multipliant le bilan de la photoréduction par deux on obtient :



Les protons fournis par la réaction (1) sont consommés par la réaction (2).

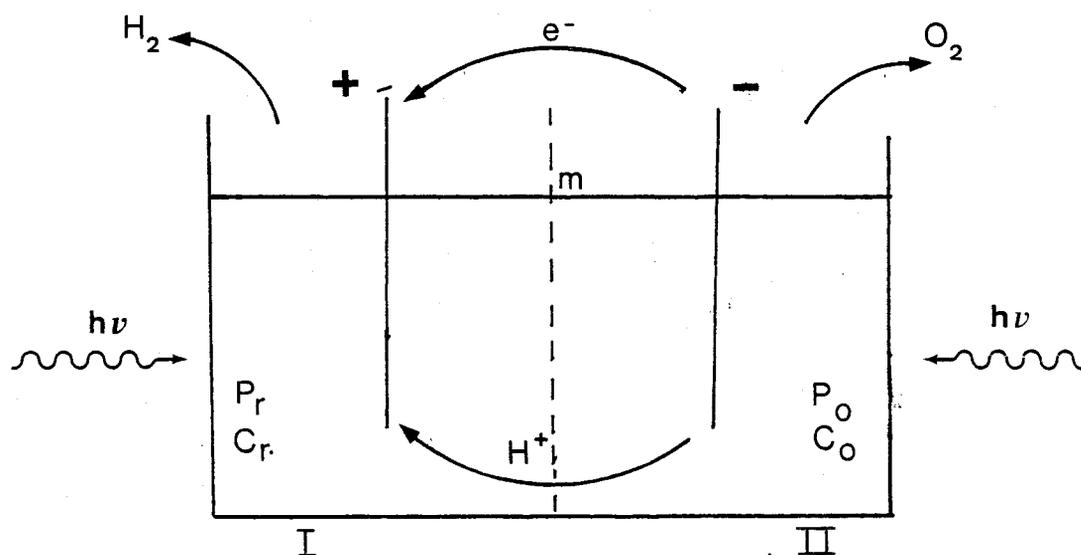
Pour que le système soit photocatalytique il faut assurer la régénération des photosensibilisateurs.

Cette régénération peut se faire par l'intermédiaire d'un accepteur d'électrons qui recycle P_o^- en P_o et d'un donneur d'électrons qui recycle P_r^+ en P_r . On a alors consommation de l'accepteur et du donneur. C'est la méthode utilisée par Lehn et Sauvage dans leurs expériences avec le ruthénium trisbipyridyl. Nous avons déjà évoqué les limitations de ce procédé (chap II paragraphe IV- C)

Nous avons proposé une régénération électrochimique des photosensibilisateurs.

II- MODELE DE PILE PHOTOELECTROCHIMIQUE

On réunit les deux photosystèmes en une pile photoélectrochimique décrite par le schéma ci dessous :



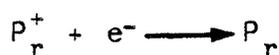
Le compartiment I contient le photosystème réducteur, le compartiment II le compartiment photooxydant.

Les compartiments I et II sont séparés par une membrane cationique perméable aux protons.

Les photosensibilisateurs et les catalyseurs sont en solution homogène dans l'eau.

La cellule est construite de manière à permettre l'éclairage des deux compartiments.

Deux électrodes inertes plongent dans chacun des compartiments. Sous l'action de la lumière, le potentiel de l'électrode plongée dans le compartiment photoréducteur deviendra positif (accumulation de P_o^+) alors que celle plongée dans le compartiment photooxydant deviendra plus négative (accumulation de P_o^-). Une différence de potentiel se crée entre les deux électrodes en circuit ouvert. En fermant le circuit extérieur on peut régénérer les colorants : les électrons cédés par P_o^- à l'électrode du compartiment photooxydant sont donnés à P_r^+ par l'électrode du côté photoréducteur et induisent un photocourant. Les réactions aux électrodes s'écrivent :

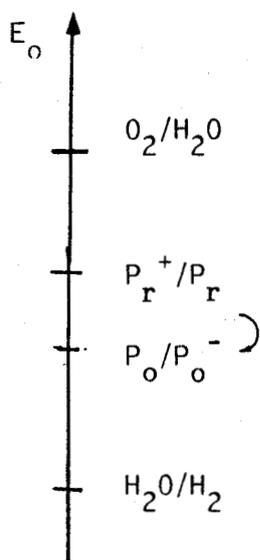


Pour que la régénération soit spontanée il suffit de choisir les photosensibilisateurs en fonction de leurs potentiels rédox : il faut en effet que le potentiel du couple P_o/P_o^- soit inférieur à celui du couple P_r^+/P_r .

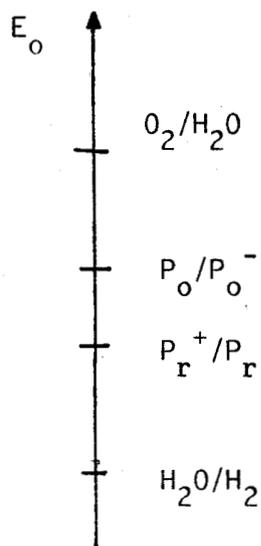
Dans le cas où cette condition n'est pas réalisée il faut régénérer les photosensibilisateurs en imposant une différence de potentiel dans le circuit extérieur.

Dans ce dernier cas la réaction photochimique n'est pas suffisante à elle seule pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. Une partie de l'énergie doit être fournie par une tension extérieure. Si cette tension devait être trop forte il ne s'agirait plus à proprement parler de photolyse de l'eau mais plutôt d'électrolyse assistée

On peut représenter les deux situations : régénération spontanée, régénération électroassistée.



Régénération spontanée

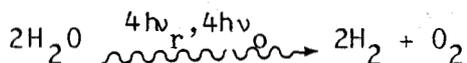


Régénération assistée

$$E_{\text{à fournir}} \geq E_{P_o/P_o^-} - E_{P_r^+/P_r}$$

L'intérêt du modèle proposé réside dans la régénération électrochimique des photosensibilisateurs.

Dans le cas où la régénération est spontanée, la photolyse de l'eau est réalisée avec seulement consommation d'énergie lumineuse : quatre photons visibles par molécule d'eau.



Ce modèle est basé sur une augmentation du pouvoir d'oxydation ou de réduction du photosensibilisateur excité par rapport à l'état fondamental. Nous allons maintenant nous intéresser à cette différence de réactivité et essayer de la relier en termes d'énergie aux données spectroscopiques des photosensibilisateurs.

III- PHOTOEXCITATION DES COLORANTS

Le phénomène d'absorption de la lumière par une molécule se traduit par son spectre d'absorption. La molécule peut réémettre l'énergie absorbée par fluorescence ou phosphorescence. On peut donc utiliser les données spectroscopiques pour atteindre l'augmentation d'énergie de la molécule après excitation lumineuse.

A- SPECTRES D'ABSORPTION ET FLUORESCENCE ⁶²

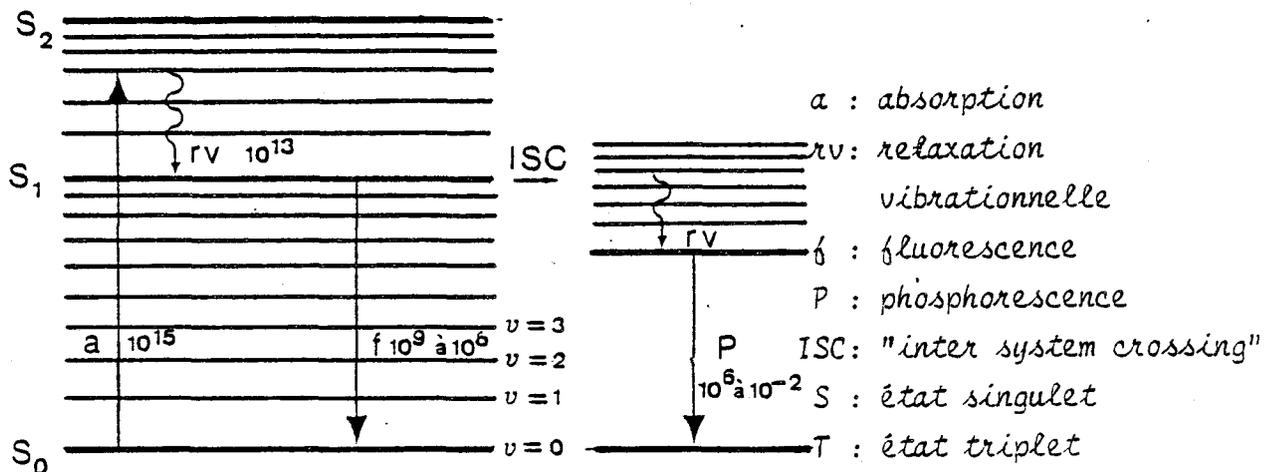
Les photosensibilisateurs étudiés doivent absorber dans le visible. Ce sont donc des produits colorés. Les colorants jaune orangés présentent une absorption dans le visible et le proche ultra violet (380 à 480 nm). Tandis que les colorants qui décrivent la gamme des vert bleus absorbent dans le visible aux plus fortes longueurs d'ondes (590 à 780 nm).

Soit λ_a la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant :

$$E_a = h\nu_a = \frac{hc}{\lambda_a}$$

L'énergie absorbée par le colorant sert à promouvoir un de ces électrons sur une orbitale d'énergie supérieure.

Le diagramme de Jablowski permet de représenter les différents niveaux d'énergie, les voies d'excitation et de désactivation de la molécule.



Les constantes de vitesse des différents processus sont notés en s⁻¹ dans ce schéma.

Sous l'excitation lumineuse un électron passe de l'état fondamental S_0 à un état excité singulet supérieur S_1 de niveau vibrationnel nul. On observe d'abord la relaxation vibrationnelle et le retour au niveau vibrationnel nul de l'état excité.

On distingue alors deux types de mécanismes pour la désactivation :

La désactivation non radiative qui peut se faire

- Soit par conversion interne de spin $\Delta S = 0$
- Soit par croisement inter système (ISC) $\Delta S \neq 0$. L'électron passe alors d'un état singulet à un état triplet de moindre énergie et de plus longue durée de vie.

La désactivation radiative La molécule réémet un rayonnement

- Soit par fluorescence (f) : elle permet le passage de singulet excité à l'état singulet fondamental. Les temps de vie de fluorescence sont de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} secondes.

- Soit par phosphorescence (P) qui permet le passage de l'état triplet T_1 à l'état singulet S_0 . Le temps de vie de phosphorescence est de 10^{-6} à 10^2 secondes.

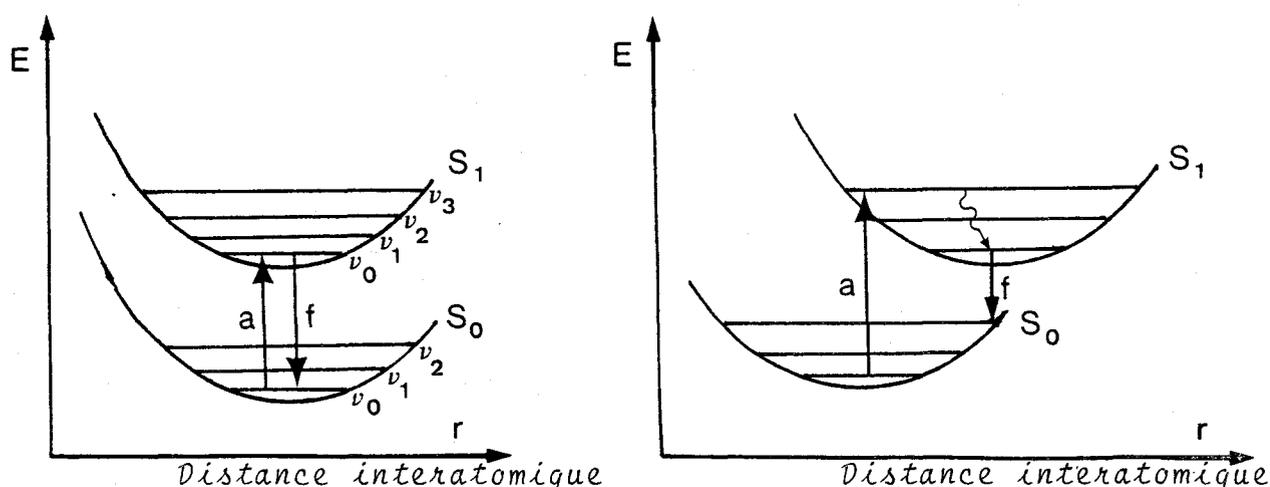
L'énergie lumineuse emmagasinée dans la molécule excitée utilisable pour une réaction photochimique est donc :

- $E = h\nu_f$ si la réaction photochimique se fait à partir de l'état singulet.

- $E = h\nu_p$ si la réaction photochimique se fait à partir de l'état triplet.

Evaluons le bilan énergétique dans le cas où c'est l'état singulet qui intervient dans la réaction. La différence entre l'énergie lumineuse absorbée $h\nu_a$ et l'énergie $h\nu_f$ stockée est due à la perte d'énergie lors de la relaxation vibrationnelle. Or la relaxation vibrationnelle est importante si le passage à l'état excité entraîne une déformation de la molécule

On représente sur le schéma les niveaux d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité en fonction de la distance interatomique ; a représente l'absorption et f la fluorescence.



Deux exemples sont considérés ici. Dans le premier cas il n'y a pas de déformation de la molécule et donc pas d'énergie perdue par relaxation. On trouve alors $\lambda_a = \lambda_f$ et $E_a = E_f$. Dans le second cas la déformation est importante et on obtient $\lambda_a < \lambda_f$ ou $E_a > E_f$.

Il est ainsi possible d'estimer l'énergie stockée dans la molécule excitée par étude des spectres de fluorescence. En effet $E_{\text{stockée}} = h\nu_f$

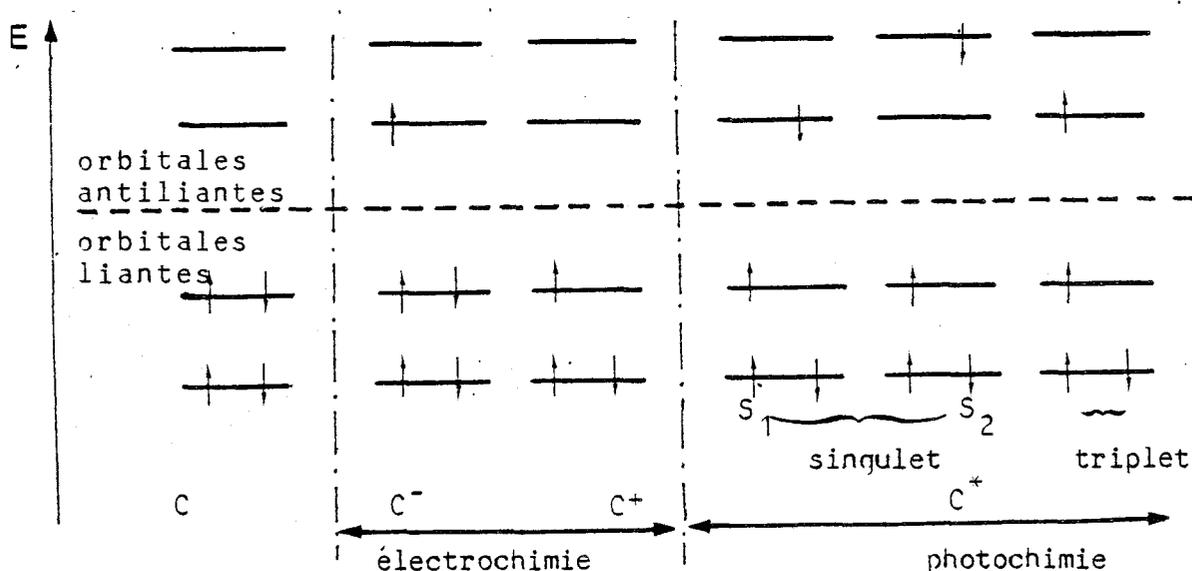
Nous allons maintenant évaluer les écarts d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule en termes de pouvoir oxydoréducteur. Le but de ce travail est d'introduire une échelle de potentiel d'oxydoréduction sur laquelle il serait permis d'écrire des couples faisant intervenir des molécules dans l'état excité.

62

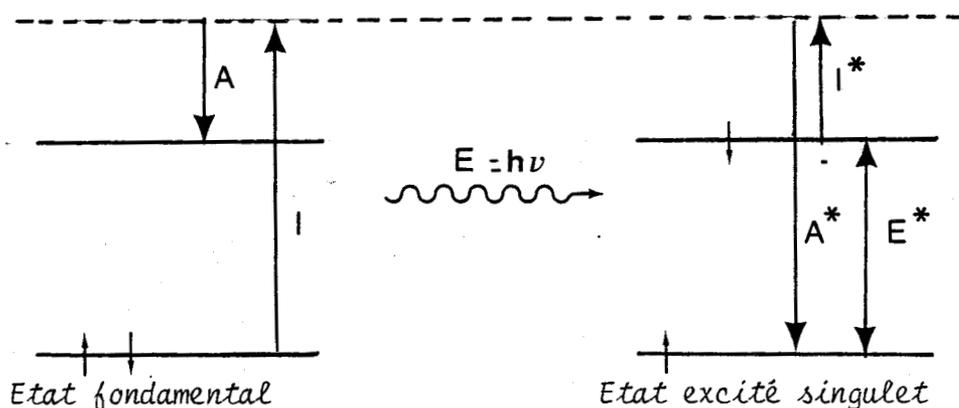
B- PROPRIETES REDOX DES COLORANTS EXCITES

Afin d'évaluer le pouvoir oxydoréducteur des molécules excitées on peut comparer les intermédiaires réactionnels obtenus par transfert d'électrons (mécanisme électrochimique) ou par excitation lumineuse (mécanisme photochimique), en s'intéressant à la distribution des électrons sur les différents niveaux énergétiques de la molécule.

Sur le schéma ci dessous on représente la population des niveaux énergétiques des différentes espèces C, C⁺, C⁻ et C* à l'état singulet et à l'état triplet.



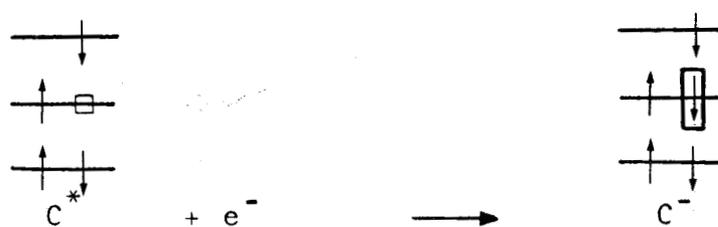
On peut faire la distinction entre l'état fondamental et l'état excité en termes d'énergie d'ionisation I et d'affinité électronique A représentées sur le schéma suivant.



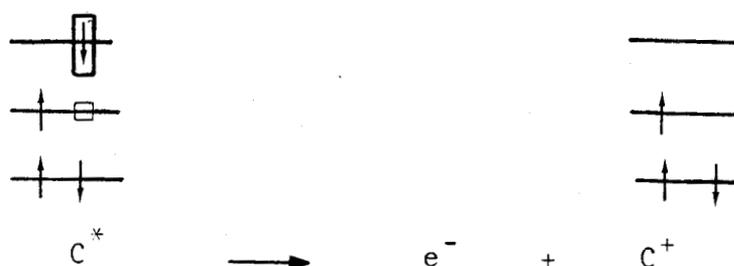
E^* représente l'énergie stockée dans la molécule excitée. Dans l'état excité la molécule a une plus grande affinité électronique et une énergie d'ionisation plus faible.

Les derniers schémas indiquent que la molécule photo-excitée peut avoir deux comportements.

- Soit avoir un caractère plus oxydant que la molécule dans l'état fondamental. C^* est alors un accepteur d'électrons sur une orbitale de basse énergie dans un oxydant fort (plus grande affinité électronique).

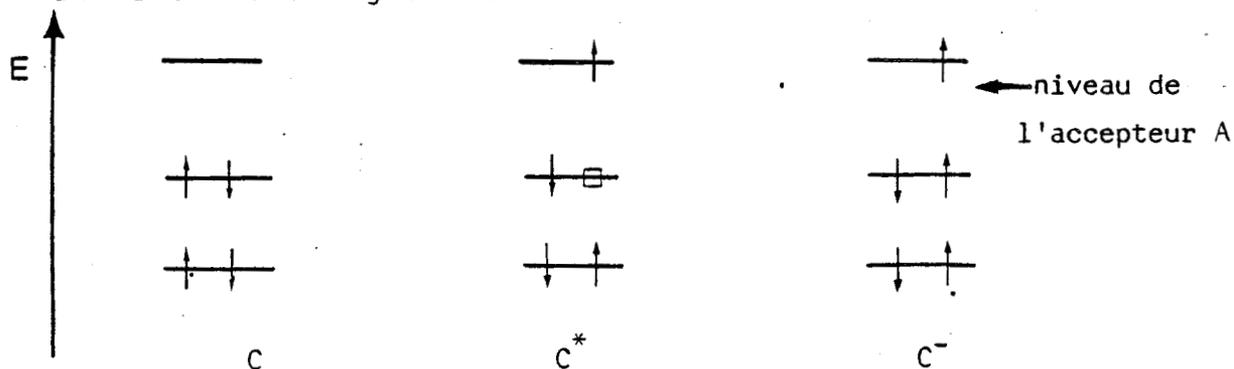


- Soit avoir un caractère plus réducteur que la molécule dans l'état fondamental. La molécule excitée peut perdre un électron de haute énergie. C'est un réducteur puissant (énergie d'ionisation faible).



A partir de ces données nous pouvons essayer de placer sur une échelle d'énergie les couples C^+/C , C^+/C^* , C/C^- et C^*/C^- .

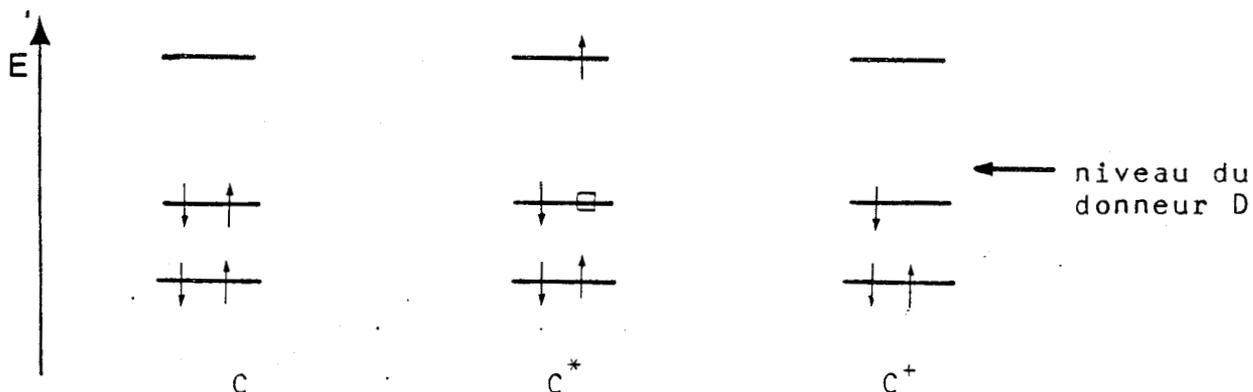
Considérons les échanges d'électrons qui se situent à un niveau d'énergie élevé



C^- est capable de céder un électron de haute énergie à un accepteur d'électron A pour redonner C. C^* peut également céder un électron d'énergie élevée pour donner C^+ . Ces deux réactions sont tout à fait similaires si ce n'est que dans le deuxième cas la réaction $C^* \rightarrow C^+ + e^-$ est en compétition avec la désactivation de C^- pour redonner C.

C^- sera donc un réducteur plus fort que C^*

On fait un raisonnement analogue pour les échanges électroniques de basse énergie.



C^+ peut accepter un électron de basse énergie d'un donneur D pour redonner C. C^* peut également accepter un électron du même donneur en donnant C^- . Dans ce cas le transfert d'électrons se fera moins facilement à cause de l'électron déjà présent sur l'orbitale supérieure. C^+ sera donc un oxydant plus fort que C^*

REMARQUE

Il faut souligner les propriétés similaires des semi-conducteurs (voir chapitre I) et des photosensibilisateurs.¹⁴

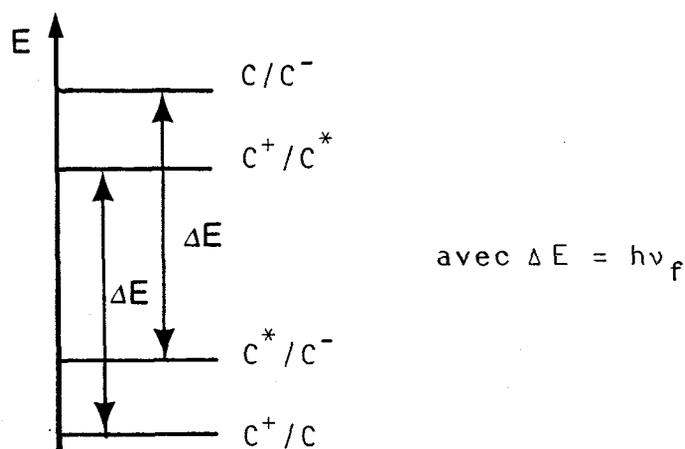
L'excitation lumineuse permet dans les deux cas d'accroître l'énergie d'un électron qui passe dans la bande de conduction ou sur une orbitale d'énergie supérieure et de combler le trou ainsi créé dans la bande de valence ou l'orbitale liante par un électron de moindre énergie.

Essayons maintenant de donner une idée quantitative des écarts d'énergie entre ces différents couples.

Comparons les couples C/C^+ et C^*/C^+ .

Pour donner C^+ l'espèce C perd un électron de basse énergie, tandis que C^* donne un électron de haute énergie. Or nous avons vu précédemment qu'il était possible d'estimer l'écart d'énergie entre la molécule excitée et la molécule dans son état fondamental par la fréquence de fluorescence. En effet $\Delta E = h\nu_f$

En raisonnant de façon identique pour les couples C/C^- et C^*/C^- on peut dresser le diagramme suivant :



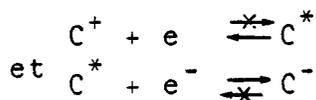
Pour un colorant absorbant dans le visible $\Delta E = h\nu_f$ est de l'ordre de 2 eV. Les écarts entre les couples C/C^- et C^*/C^- et les couples C^*/C et C^+/C dépendent de la stabilité de l'électron sur l'orbitale d'énergie supérieure de la molécule excitée.

Lorsque cette échelle d'énergie est construite, on est tenté d'essayer de la relier à l'échelle des potentiels

électrochimiques qui permettent une étude facile de la thermodynamique des réactions. Une telle corrélation permettrait donc d'évaluer le pouvoir photoréducteur ou photooxydant de la molécule excitée.

Si on veut écrire des potentiels d'oxydoréduction pour les couples mettant en jeu la molécule excitée il faut préciser :

1- Qu'il ne s'agit pas à proprement parler de couples rédox C^*/C^- et C^+/C^* puisqu'on ne peut pas écrire des réactions réversibles.



Pour régénérer C^* à partir de C^- et de C^+ il faut repasser par C qui subit une nouvelle excitation lumineuse

2- Que les états standards C^+/C^* et C^*/C^- sont des états purement hypothétiques, jamais atteints expérimentalement, ils impliquent un état stationnaire dans lequel la moitié des molécules de colorant seraient excitées. Si l'excitation n'était due qu'à un procédé thermique cela correspondrait à une température infinie.

3- On a simplement défini des niveaux d'énergie auxquels les molécules excitées pourront recevoir ou céder un électron.

Dans le paragraphe qui suit nous traiterons les équilibres obtenus à l'obscurité puis à la lumière. Précisons que jusqu'à présent nous avons écrit des différences d'énergie ΔE en électron volt et que dans la suite nous conserverons cette notation pour les différences d'énergie de potentiel chimique que représentent les potentiels d'oxydoréduction (ΔE est alors donné en volt).

* Potentiel d'équilibre à l'obscurité

Si on considère le potentiel d'équilibre d'une solution à l'obscurité tous les couples rédox ont le même potentiel. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{eq, obs}} &= E_{\text{C}^+/\text{C}}^{\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}^+}{\text{C}} \right)_{\text{eq}} \\
 &= E_{\text{C}/\text{C}^-}^{\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}}{\text{C}^-} \right)_{\text{eq}} \\
 &= E_{\text{C}^*/\text{C}^+}^{\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}^+}{\text{C}^*} \right)_{\text{eq}} \\
 &= E_{\text{C}^*/\text{C}^-}^{\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}^*}{\text{C}^-} \right)_{\text{eq}}
 \end{aligned}$$

L'équilibre $\text{C}^+ + \text{C}^- \rightleftharpoons 2\text{C}$, de constante $K = \frac{4(\text{C})^2}{(\text{C}^+)(\text{C}^-)}$ est très déplacé vers la droite.

$$\Delta E^{\text{O}} = E_{\text{C}^+/\text{C}}^{\text{O}} - E_{\text{C}/\text{C}^-}^{\text{O}} = +\frac{RT}{F} \ln K$$

$$\text{d'où } K = \exp \frac{+F \Delta E^{\text{O}}}{RT}$$

$$\text{si } \Delta E^{\text{O}} = 2\text{V} \quad K = 10^{-35}$$

Calculons la concentration en molécules excitées dans le cas où $\Delta E^{\text{O}*} = h\nu_{\text{f}} = 2\text{V}$ (ordre de grandeur pour un colorant absorbant dans le visible).

$$\Delta E^{\text{O}*} = -E_{\text{C}^*/\text{C}^-}^{\text{O}} + E_{\text{C}^+/\text{C}^-}^{\text{O}} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}^*}{\text{C}^-} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}}{\text{C}^-} \right)$$

$$\Delta E^{\text{O}*} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{C}^*}{\text{C}} \right)$$

$$\left(\frac{\text{C}^*}{\text{C}} \right) = \exp -\frac{F \Delta E^{\text{O}*}}{RT}$$

$$\text{si } \Delta E^{\text{O}*} = 2\text{V} \quad \text{on a } \left(\frac{\text{C}^*}{\text{C}} \right) = 10^{-35}$$

A l'obscurité les molécules ne peuvent être excitées que par un processus thermique.

** Etat stationnaire à la lumière - Potentiel sous illumination

On ne considère que le cas de la photoréduction, l'application à la photooxydation étant immédiate.

A la lumière on ne peut plus parler à proprement dit d'équilibre. En effet si le nombre de molécules excitées

est très faible à l'obscurité c'est à dire lorsqu'on a l'équilibre thermodynamique, cet équilibre est détruit par la lumière qui a pour effet d'augmenter la population de l'état excité. En illumination constante, on aboutit finalement à un état stationnaire : l'énergie lumineuse est consommée par l'espèce photoactive pour peupler l'état excité. Cet état hors d'équilibre donne lieu à une désactivation par réaction chimique, par fluorescence ou désactivation thermique.

Dans le cas d'une espèce photoactive réductrice, on a formation de C^* qui est plus réducteur que C

$$\begin{aligned} E_{\text{eq,lum}} &= E_{C^+/C} = E_{C^+/C}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C^+)}{(C)} \\ &= E_{C^+/C^*} = E_{C^+/C^*}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C^+)}{(C^*)} \end{aligned}$$

La réaction photochimique entraîne l'augmentation de la concentration en C^+ par rapport à l'état d'équilibre à l'obscurité. Pour que la photoréduction soit efficace il faut que le potentiel d'équilibre sous illumination soit le plus proche possible du potentiel standard E_{C^+/C^*}^0 . Cela revient à dire qu'il faut à l'état stationnaire le plus d'espèces excitées possible et le moins d'espèces C^+ . Evaluons le rapport $\frac{(C^*)}{(C^+)}$ par :

$$\frac{(C^*)}{(C^+)} = \exp - \frac{F(E_{C^+/C^*} - E_{C^+/C^*}^0)}{RT}$$

Sur le tableau suivant on a calculé les valeurs de ce rapport $\frac{C^*}{C^+}$ en fonction de différents $\Delta E = E_{C^+/C^*} - E_{C^+/C^*}^0$

$\Delta E = E_{C^+/C^*} - E_{C^+/C^*}^0$ (Volt)	0	0,1	0,3	0,5	1
$\frac{(C^*)}{(C^+)}$	1	0,02	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-18}$

Les résultats de ce petit calcul sont assez encourageants. Ils montrent que si $(C^*) = 6 \cdot 10^{-6} (C^+)$ on a encore un système relativement performant puisque l'on perd seulement 0,3 V en potentiel réducteur.

Pour que le système soit efficace il faut néanmoins que le taux de formation de C^* par la lumière reste élevé et que la régénération de C^+ en C s'opère facilement.

Ce paragraphe nous a permis d'introduire l'écriture des couples standards mettant en jeu des molécules excitées. On a discuté toutes les limitations d'un tel modèle dont l'intérêt majeur est de rendre compte des réactions photochimiques possibles si on parvient à capter totalement l'énergie de l'espèce excitée.

Cette étude théorique, suscitée et mise au point suite à des discussions avec messieurs G. Lepoutre, M. De Backer et P. Damay est originale et a été rendue nécessaire pour la présentation rigoureuse de notre modèle.

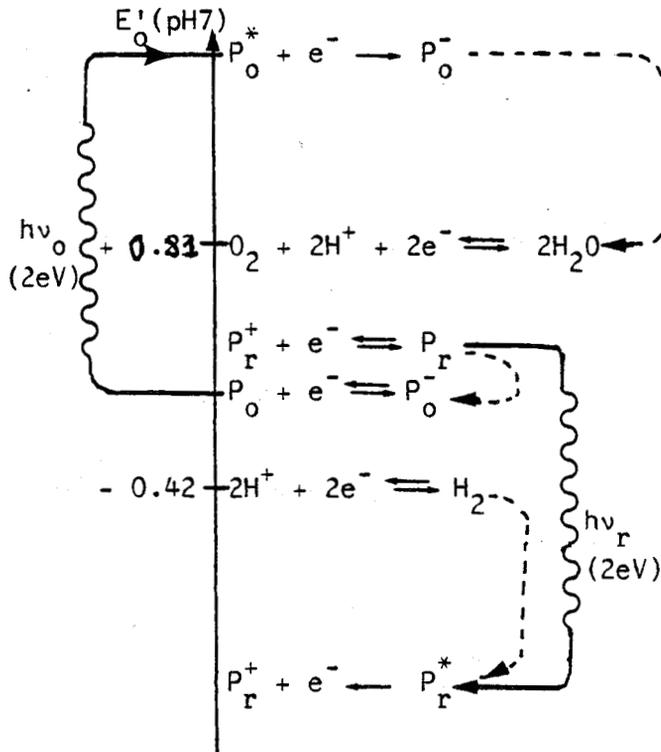
Ce travail nous permet de justifier l'écriture des diverses réactions intervenant dans la pile photoélectrochimique en utilisant l'échelle des potentiels électrochimiques

IV- THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS PHOTOLECTROCHIMIQUES- ECHELLE DES POTENTIELS ELECTROCHIMIQUES

D'après ce qui vient d'être vu nous pouvons construire l'échelle de potentiels d'oxydoréduction pour la pile photoélectrochimique complète. Pour simplifier nous n'y faisons pas figurer les catalyseurs C_o et C_r permettant le transfert de charge.

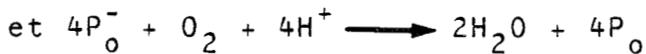
On rappelle ici que les hautes énergies se traduisent par des potentiels électrochimiques négatifs (caractère réducteur fort) et les basses énergies par des potentiels électrochimiques positifs. (caractère oxydant fort).

Sur ce schéma les traits pleins figurent la génération par la lumière des espèces excitées. Les flèches en pointillés 1 et 2 indiquent le sens spontané des réactions photochimiques permises par la thermodynamique. Le chemin 3 représente la régénération spontanée des colorants aux électrodes par un circuit extérieur. L'indice o désigne le système photooxydant, l'indice r le système photoréducteur, les deux compartiments sont séparés par une membrane.



Cette échelle permet donc une lecture facile des réactions spontanées dans chacun des compartiments et met en évidence les réactions parasites possibles .

En effet il faudra éviter les réactions en retour :



Ceci peut être réalisé par l'utilisation des catalyseurs C et C_r qui facilitent le départ d'hydrogène et d'oxygène du milieu réactionnel .

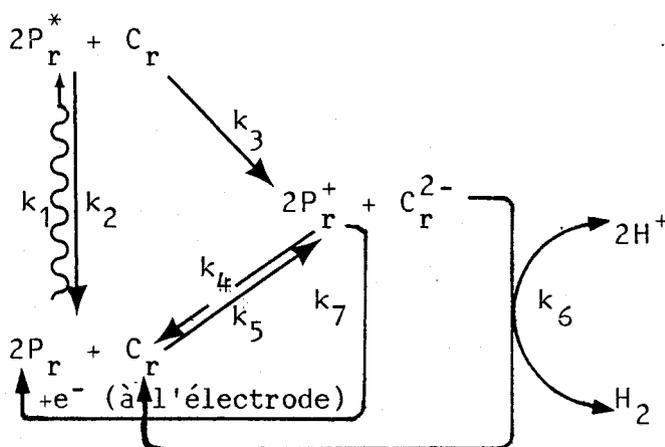
A la lecture de cette échelle il faut également avoir présent à l'esprit que les potentiels électrochimiques des couples faisant intervenir des molécules excitées sont calculés à partir de l'énergie stockable dans la molécule ; il faut donc un bon capteur de fluorescence pour éviter les désactivations autres que par réaction photochimique.

VI- CINÉTIQUE DES RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES

La thermodynamique nous renseigne sur la probabilité qu'a une réaction de se faire. Intéressons nous maintenant aux limitations cinétiques des réactions photosensibilisées.⁶³

Nous traiterons ici le cas du photosystème réducteur, un raisonnement analogue pouvant être développé pour le compartiment oxydant.

Le schéma ci dessous représente l'ensemble des réactions mises en jeu.



La vitesse des différentes réactions est représentée par :

k_1 Constante de photoexcitation

k_2 Constante de désactivation de l'espèce photoexcitée par d'autres voies que la réaction photochimique (somme des désactivations par fluorescence et par radiation photochimique)

k_3 Constante de la réaction photochimique

$K = \frac{k_4}{k_5}$ Constante de réaction en retour par recombinaison des charges

k_6 Constante de vitesse du transfert de charge

k_7 Constante de régénération du colorant à l'électrode.

Pour éviter les réactions de désactivations parasites du photosensibilisateur il faut que la réaction de P_r^* sur l'agent de transfert de charge soit très rapide.

C'est à dire $k_3(C_r) \gg k_2$

Pour que le potentiel d'équilibre soit proche de $E_{P_r^+/P_r}^0$ la régénération de P_r^+ en P_r doit être rapide; pour cela k_4 doit être faible devant k_6 et k_7

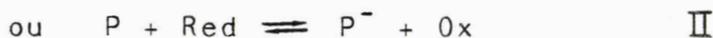
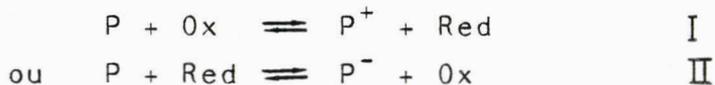
Nous verrons dans le chapitre IV quels sont les processus expérimentaux qui permettent de choisir des systèmes ayant des constantes k_3 , k_6 et k_7 beaucoup plus grandes que k_4 et k_2 .

Le choix d'un photosensibilisateur fait intervenir à la fois les critères thermodynamiques et cinétiques. La première étape de la mise au point de la pile photoélectrochimique proposée a été de classer les photosensibilisateurs en fonction de leur comportement photoréducteur ou photooxydant. Ceci est réalisé par des mesures de photopotentiel et de photocourant.

VII- PHOTOPOTENTIELS ET PHOTOCOURANTS

A- PHOTOPOTENTIELS ⁶³⁻⁶⁵

Considérons une solution contenant une espèce photosensible P et un couple oxydoréducteur réversible. Suivant les cas, l'équilibre en milieu homogène est :



selon la valeur des potentiels normaux d'oxydoréduction des couples P^+/P , P/P^- et Ox/Red .

Si on éclaire la solution, la molécule excitée de photosensibilisateur devient soit plus oxydante, soit plus réductrice. Considérons les deux possibilités :

- L'espèce photosensible est photooxydante
 P^* est alors capable d'oxyder le composé Red en donnant P^- . Les équilibres I et II se déplacent selon la réaction



Lorsque l'illumination cesse on observe le retour à l'équilibre initial.

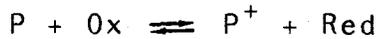
- L'espèce photosensible est photoréductrice
 On a de façon analogue sous éclairage :



et accumulation d'espèces P^+ et Red.

On place maintenant dans la solution contenant le couple rédox et l'espèce photosensible une électrode métallique inerte et une électrode de référence et on mesure le photopotential en circuit ouvert.

Considérons le cas où l'espèce est photoréductrice, on a l'équilibre suivant :



L'électrode mesure alors un potentiel d'équilibre donné par la relation suivante :

$$E_{eq} = E^0_{P^+/P} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{P^+}{P} \right)$$

$$= E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{Ox}{Red} \right)$$

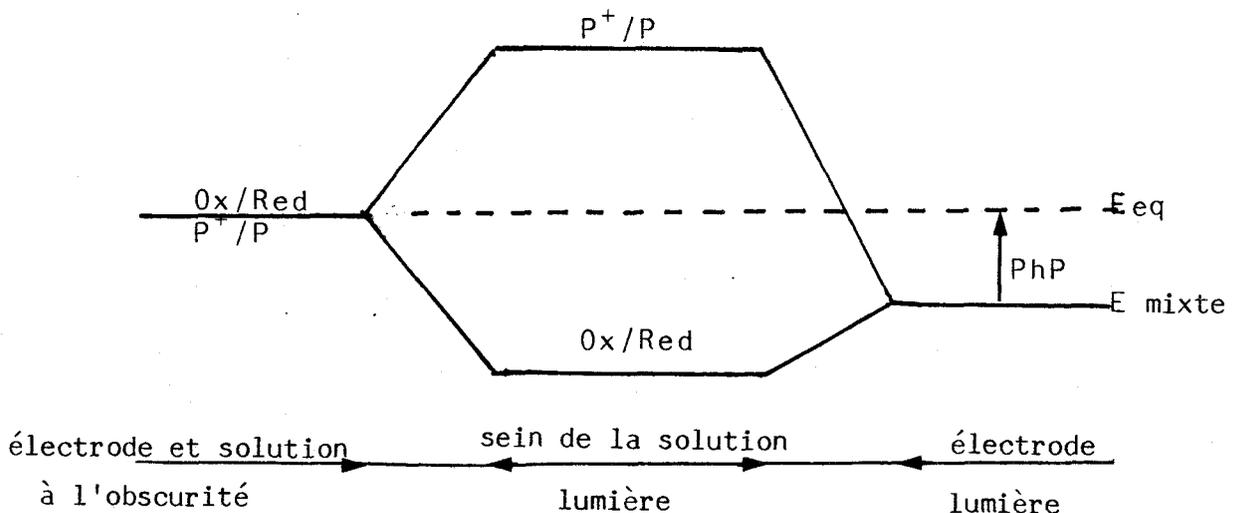
Lorsqu'on éclaire la solution, le système n'est plus à l'équilibre puisque la réaction suivante est déplacée vers la droite :



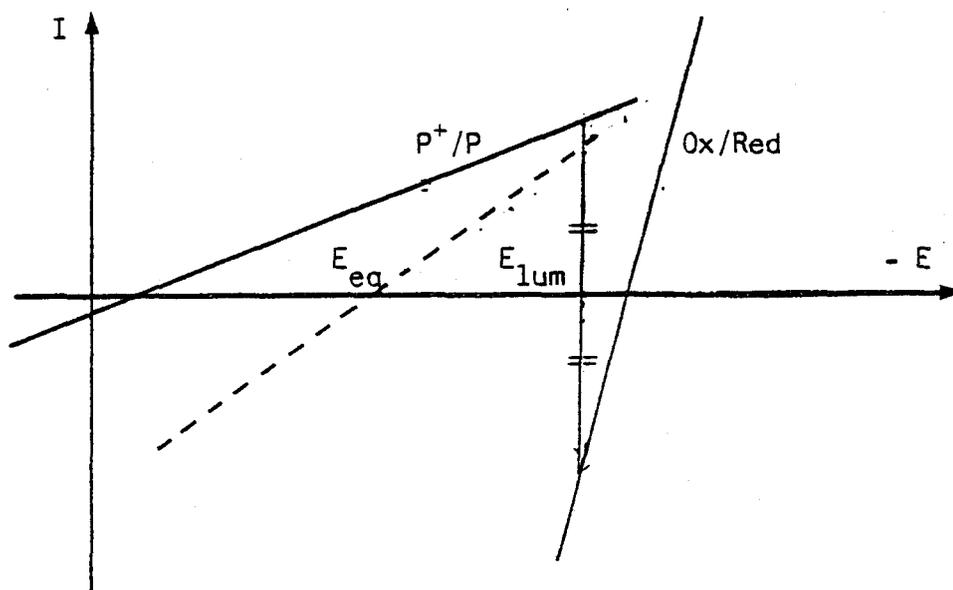
On enregistre donc une variation de potentiel à la lumière. Le photopotential est défini comme étant la différence entre les potentiels à la lumière et à l'obscurité.

$$PhP = E_{lum} - E_{eq, obsc}$$

L'électrode est alors soumise à un potentiel mixte. Le signe du photopotential obtenu dépend essentiellement de la rapidité relative des couples P^+/P et Ox/Red à l'électrode. Dans le cas où le couple Ox/Red est le plus rapide le potentiel de l'électrode est très proche du niveau d'oxydoréduction de ce couple au sein de la solution comme le montre le dessin suivant :



En effet on peut représenter comme suit les cinétiques à l'électrode des deux couples P^+/P et Ox/Red à l'obscurité et sous illumination.



La courbe en pointillés représente la cinétique à l'électrode des deux couples Ox/Red et P^+/P confondus à l'obscurité.

En traits pleins on a représenté les courbes intensité potentiel des deux couples qui ne sont plus confondus à la lumière. La pente relative au couple Ox/Red est beaucoup plus importante que celle du couple P^+/P .

Sous éclairage l'électrode mesure le potentiel E correspondant à un courant global nul ($i_{ox} = i_{red}$). Le photopotential est alors $PhP = E - E_{eq}$ et est positif dans ce cas. Il serait négatif dans le cas où le couple P^+/P serait plus rapide à l'électrode que le couple Ox/Red .

A partir des mesures de photopotential il est donc possible de déterminer le caractère photooxydant ou photoréducteur du colorant étudié. Si on choisit un couple rédox très rapide à l'électrode on a les quatre possibilités suivantes :

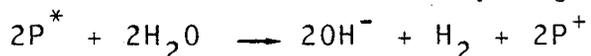
espèce photosensible + Red	— pas de photopotential	} le colorant est photoréducteur
espèce photosensible + Ox	— photopotential négatif	
espèce photosensible + Red	— Photopotential positif	} le colorant est photooxydant
espèce photosensible + Ox	— pas de photopotential	

Il faut de plus préciser que la valeur absolue du photopotential obtenu dépend uniquement des différences de vitesses relatives à l'électrode des couples considérés. Le cas idéal donnant un photopotential important est un système mettant en jeu un couple très rapide et un couple très lent. De même l'obtention d'un photopotential nul lors de l'étude d'un système ne signifie pas obligatoirement que le colorant n'est pas photosensible : on peut avoir dans ce cas une quasi égalité des vitesses des deux couples à l'électrode.

Dans ce paragraphe nous avons simplifié beaucoup l'étude théorique des photopotentials; notre but était simplement de tirer les renseignements nécessaires à notre étude à partir des mesures de photopotential. Archer et Albery ont fait une étude beaucoup plus complète.⁶⁴

Regardons maintenant le cas d'un photosensibilisateur agissant sur l'eau, ce qui n'a pas été considéré par ces auteurs. Nous traiterons le cas d'une espèce photoréductrice, un raisonnement analogue pouvant être développé dans le cas d'une espèce photooxydante.

Après excitation lumineuse l'espèce photosensible devient capable de réduire l'eau en hydrogène.



L'hydrogène se dégage de la solution et on a accumulation d'espèce P^+ . On ajoute en solution un excès de réducteur Red qui régénère la forme réduite P de l'espèce photosensible.



La réaction de l'espèce excitée sur l'eau s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène et n'est donc pas réversible lorsqu'on revient à l'obscurité. On enregistre alors un "photopotential" positif (dans le cas où le couple rédox est plus rapide à l'électrode) irréversible.

Au bout d'une certaine durée d'illumination il peut se superposer au photopotential irréversible une légère composante réversible négative; ceci est alors dû à la photoréduction par l'espèce excitée de l'espèce Ox accumulée en solution par suite de la régénération du colorant.

Dans le cas d'espèce photooxydante , en prenant toujours comme hypothèse la grande rapidité du couple rédox, le photopotential irréversible obtenu doit être négatif.

Les mesures de photopotential permettent donc bien la sélection des photosensibilisateurs d'après leurs propriétés photoréductrices ou photooxydantes. L'étape suivante est l'enregistrement du photocourant obtenu .

B- PHOTOCOURANT

Pour la mesure des photocourants on utilise un montage à trois électrodes et une cellule en U. Dans la branche de la cellule éclairée plongent l'électrode de référence et une électrode inerte. Une seconde électrode inerte plonge dans l'autre branche de la cellule maintenue à l'obscurité. Les deux compartiments sont séparés par une membrane ou un fritté.

Sous l'action de la différence de potentiel (photopotential) créée entre les deux électrodes sous illumination on a passage du courant dans le circuit extérieur reliant les deux électrodes inertes. Le signe et l'intensité du photocourant sont caractéristiques des phénomènes se passant au sein de la solution contenue dans le compartiment éclairé. Ces grandeurs peuvent être interprétées en utilisant le schéma des courbes intensité potentiel que nous avons présenté plus haut.

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle théorique de la pile photoélectrochimique et étudié les critères thermodynamiques et cinétiques des réactions mises en jeu. Nous présentons dans la suite de ce mémoire le travail expérimental réalisé : choix des photosensibilisateurs, mise au point du compartiment photoréducteur, résultats obtenus en photoréduction d'hydrogène et une étude électrochimique de l'agent de transfert électronique utilisé pour catalyser la formation d'hydrogène moléculaire.

CHAPITRE IV

LES PHTHALOCYANINES COMME PHOTSENSIBILISATEURS

I- CHOIX DES PHTHALOCYANINES

A- ANALOGIE AVEC LA CHLOROPHYLLE

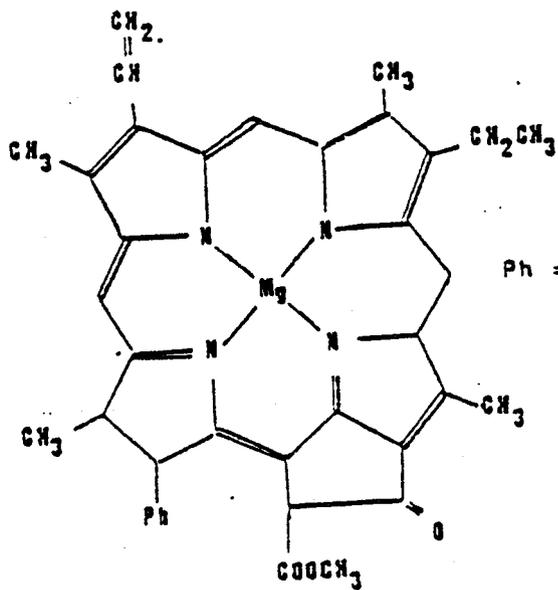
Les colorants photosensibles connus sont souvent d'assez grosses molécules organiques présentant une polarité due à des atomes qui ont soit des doublets libres (azote, soufre...) soit un ion métallique central.

La chlorophylle a été le premier photosensibilisateur sur lequel ont porté les recherches dans notre laboratoire; ce choix a été dicté par son efficacité dans le processus de la photosynthèse. Les difficultés rencontrées lors de ces travaux ont été nombreuses :

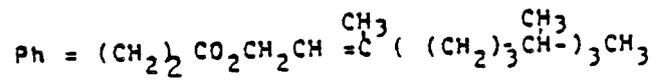
- Les différents pigments extraits des plantes sont difficiles à séparer.
- Les solutions de chlorophylle se dégradent facilement par oxydation à la lumière ambiante.
- La chlorophylle est insoluble en milieu aqueux : il faut hydrolyser la chaîne phytyle pour obtenir la chlorophylline soluble.

L'intérêt s'est alors porté sur des molécules de structure similaire qui ne présentent pas ces inconvénients : les phthalocyanines.

La figure 8 donne la structure des molécules de chlorophylle et de phthalocyanines. Les phthalocyanines sont des pigments commerciaux, très utilisés dans l'industrie à cause leur grand pouvoir colorant et de leur stabilité.

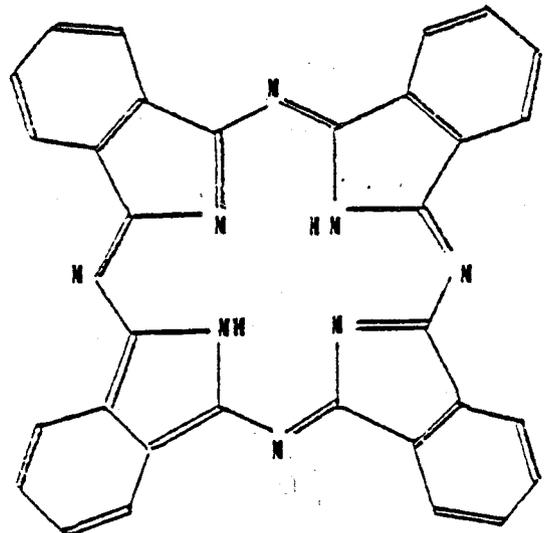


Ph : chaîne phytile

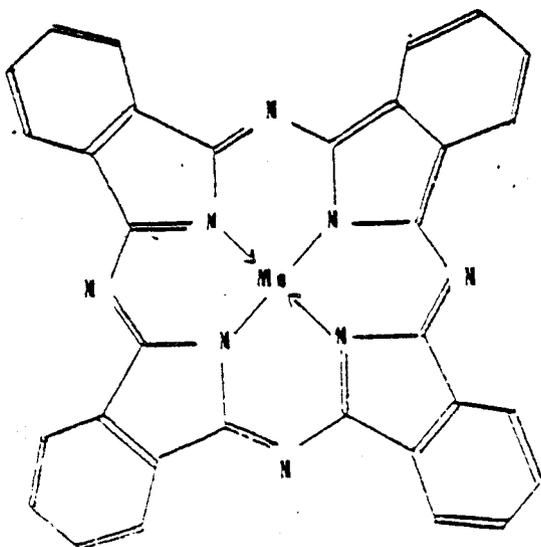


CHLOROPHYLLE - a

PHTHALOCYANINE LIBRE (PcH₂)

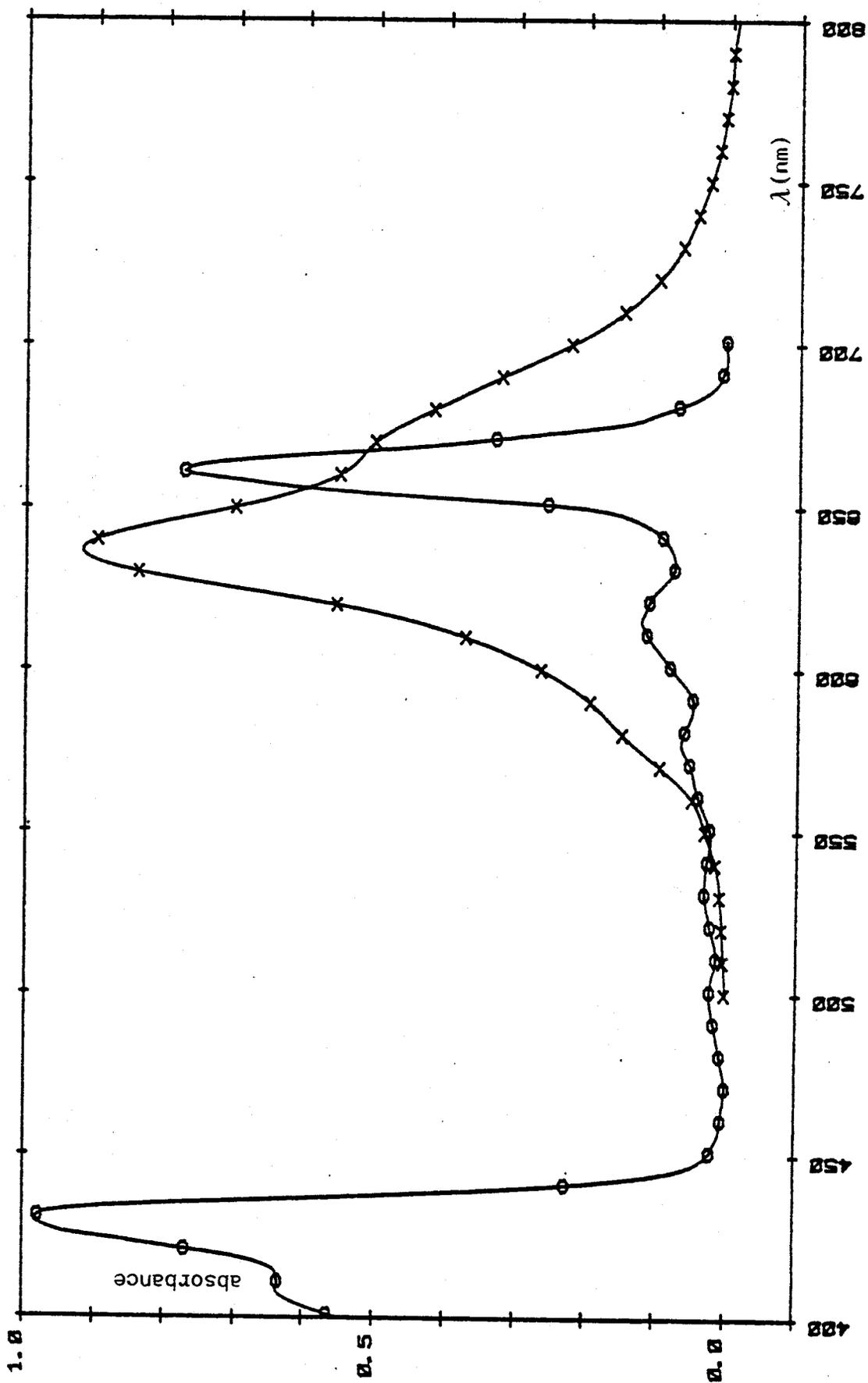


PHTHALOCYANINE METALLEE
(PcMe)



BIS
SILE

-figure 5 - Comparaison des structures de la chlorophylle a et des phthalocyanines.



- figure 9 - Comparaison du spectre optique de la chlorophylle a (o) dans l'alcool et de la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc (forme dimère) dans l'eau (x).



Ce sont des produits qui présentent une coloration intense dans la gamme des bleu-verts. La figure 9 donne les spectres d'absorption de la chlorophylle a dans l'éthanol et de la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en milieu aqueux.

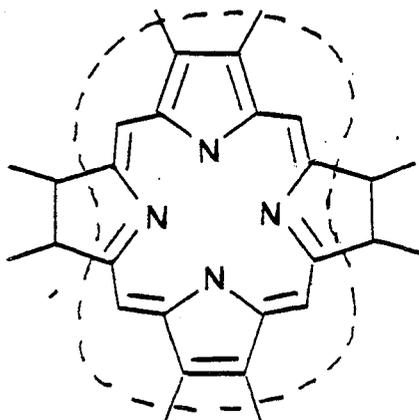
Ces dernières années, l'étude des propriétés des phthalocyanines a donné lieu à de très nombreuses publications.⁶⁶⁻⁶⁸

B- STRUCTURE DE LA MOLECULE DE PHTHALOCYANINE

La molécule de phthalocyanine est constituée de quatre noyaux pyrroliques (isoindoles) reliés par quatre atomes d'azote. Le terme de phthalocyanine désigne la molécule PcH_2 ; au centre de la molécule, deux atomes d'hydrogène sont liés par liaison covalente aux atomes d'azote de deux noyaux pyrroliques se faisant face. La molécule est plane et les deux atomes d'hydrogène sont situés de part et d'autre de la molécule.

Il existe des phthalocyanines métallées où les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un dication métallique tenu au centre de la molécule par deux liaisons covalentes et deux liaisons datives. Il existe des phthalocyanines de différents alcalins, alcalinoterreux et les nombreux métaux de transition.

On peut remarquer la conjugaison importante de la molécule de phthalocyanine. L'enchaînement central N-C peut être assimilé à un polyène ayant 18 électrons en résonance.



18 électrons en résonance

Cela explique la grande stabilité de la molécule et l'intense absorption dans le visible.

II- SOLUBILITE

Les colorants commerciaux utilisés en teinture sont évidemment insolubles en milieu aqueux à cause de leur squelette hydrocarboné hydrophobe. Les phthalocyanines présentent une bonne solubilité en milieu acide sulfurique concentré. Il faut néanmoins craindre des phénomènes de démétallation pour les phthalocyanines d'alcalins et d'alcalinoterreux.

On peut toutefois solubiliser les phthalocyanines dans des solvants organiques : la diméthylformamide (DMF), le chloronaphtalène, la pyridine, la diméthylacétamide (DMA). On obtient également une légère solubilisation dans le tétrachlorure de carbone, les alcools, le diméthylsulfoxyde (DMSO).

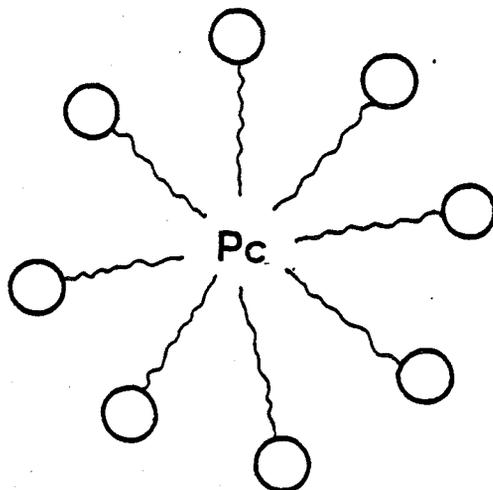
Pour réaliser la photolyse de l'eau à l'aide de phthalocyanines, on peut soit :

- Travailler en milieu eau-solvant, ce qui permet de solubiliser la phthalocyanine. Ce solvant doit être inerte et suffisamment dissociant. Des essais en milieu eau-alcool révèlent un vieillissement des solutions accompagné d'une précipitation du colorant.

- Solubiliser les phthalocyanines en milieu micellaire, la phthalocyanine est alors dispersée dans une faible quantité de solvant organique ou d'acide sulfurique puis ajoutée à une solution aqueuse de tensioactif

Une molécule de tensioactif est constituée d'une tête hydrophile et d'une chaîne hydrocarbonnée hydrophobe.

A partir d'une certaine concentration, les molécules de tensioactif s'organisent en micelles. Les chaînes hydrocarbonnées se concentrent au centre d'une sphère, les têtes hydrophiles regroupées à la périphérie assurent la solubilisation. La molécule de phthalocyanine est captée à l'intérieur de la micelle et peut être ainsi solubilisée en milieu aqueux.



Selon le tensioactif utilisé, le groupement hydrophile peut être neutre ou chargé et on peut obtenir plusieurs types de micelles.

- Utiliser des phthalocyanines substituées, on fixe alors sur les noyaux benzéniques périphériques des groupements entraînant la solubilité en milieu aqueux.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés :

- aux phthalocyanines tétracarboxylées (substitution d'hydrogène de chaque noyau benzénique par groupement -COOH).

Ces phthalocyanines n'étant pas commercialisées il a fallu les synthétiser. L'acidité du groupement carboxylique est très faible : la solubilisation de ces composés sous forme de sel ne peut être obtenue que pour des pH supérieurs à 4. Cela rend leur utilisation peu intéressante. Nous avons donc abandonné l'étude de ces produits.

- aux phthalocyanines tétrasulfonées qui peuvent être obtenues par deux méthodes. On peut sulfoner des phthalocyanines commerciales dans un mélange acide sulfurique concentré- oléum . L'inconvénient d'un tel procédé est qu'il est difficile de maîtriser le degré de sulfonation. On obtient un mélange de phthalocyanines mono, di, tri et tétrasulfonées. De plus, les phthalocyanines métallées peuvent subir par action de l'oléum une démétallation totale (PcMg) ou partielle ou une dégradation

Nous avons préféré réaliser la synthèse directe des produits sulfonés malgré les nombreux problèmes de purification rencontrés.

III- SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES PHTHALOCYANINES TÉTRASULFONÉES

A- SYNTHÈSE

La méthode de synthèse des phthalocyanines tétrasulfonées a été très peu abordée dans la littérature. Les travaux sur ces composés substitués se réfèrent tous à la méthode décrite par Weber et Busch.⁷² Bernauer et Fallab donnent également des méthodes de synthèse et de purification légèrement différentes.⁷³

Nous nous sommes inspirés de ces méthodes. Le produit de départ est l'acide sulfophthalique pour les phthalocyanines tétrasulfonées; (l'acide trimellitique serait utilisé dans le cas des phthalocyanines tétracarboxylées).

On part d'un mélange réactionnel contenant :

0,162 mole du sel triammonium de l'acide sulfophthalique

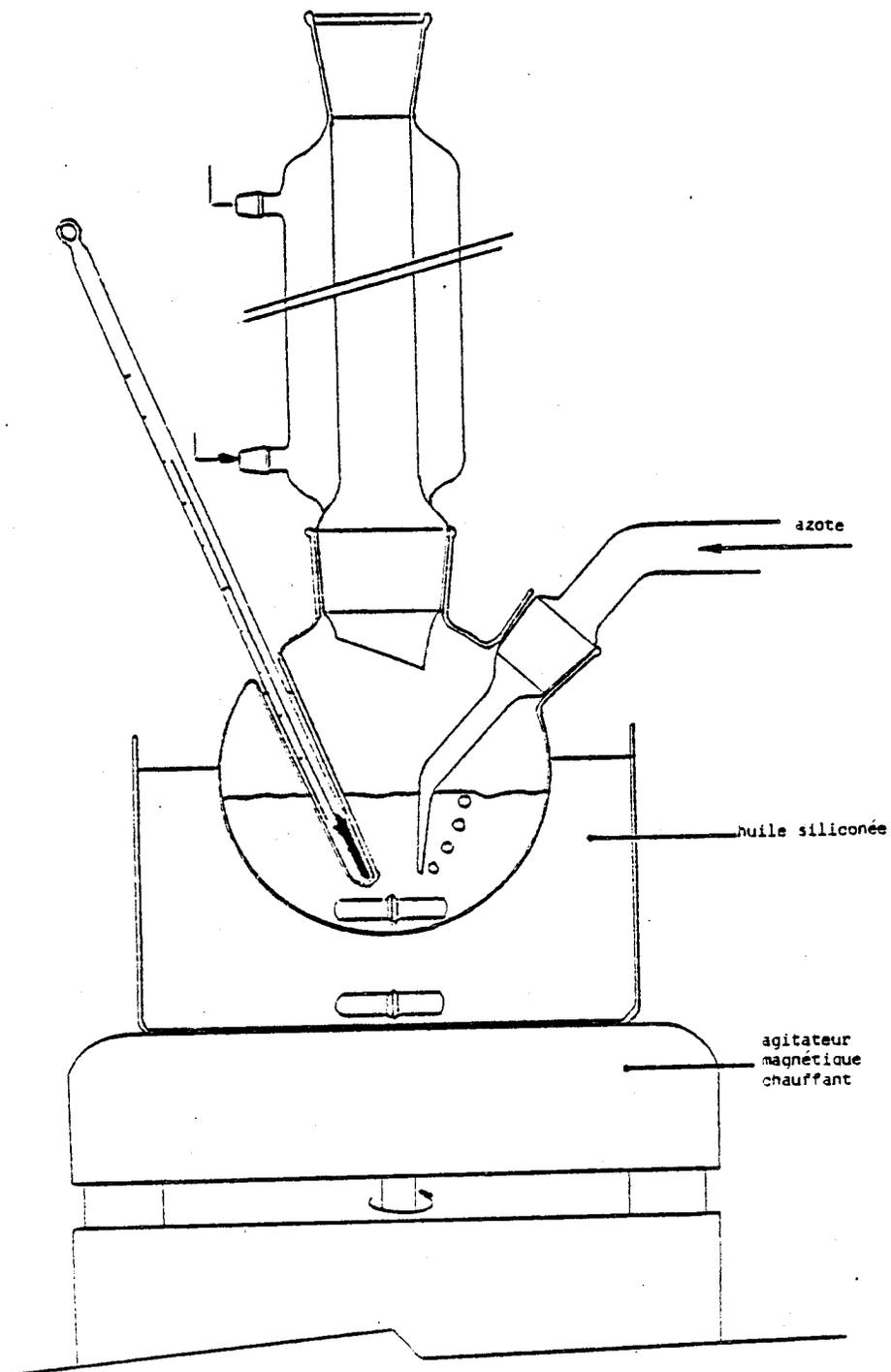
0,97 mole d'urée

0,048 mole de sel métallique

N.B. Le sel de triammonium de l'acide sulfophthalique est obtenu en neutralisant une solution aqueuse contenant 50% d'acide 4 sulfophthalique (produit Eastman Kodak) par de l'ammoniaque de qualité RP.

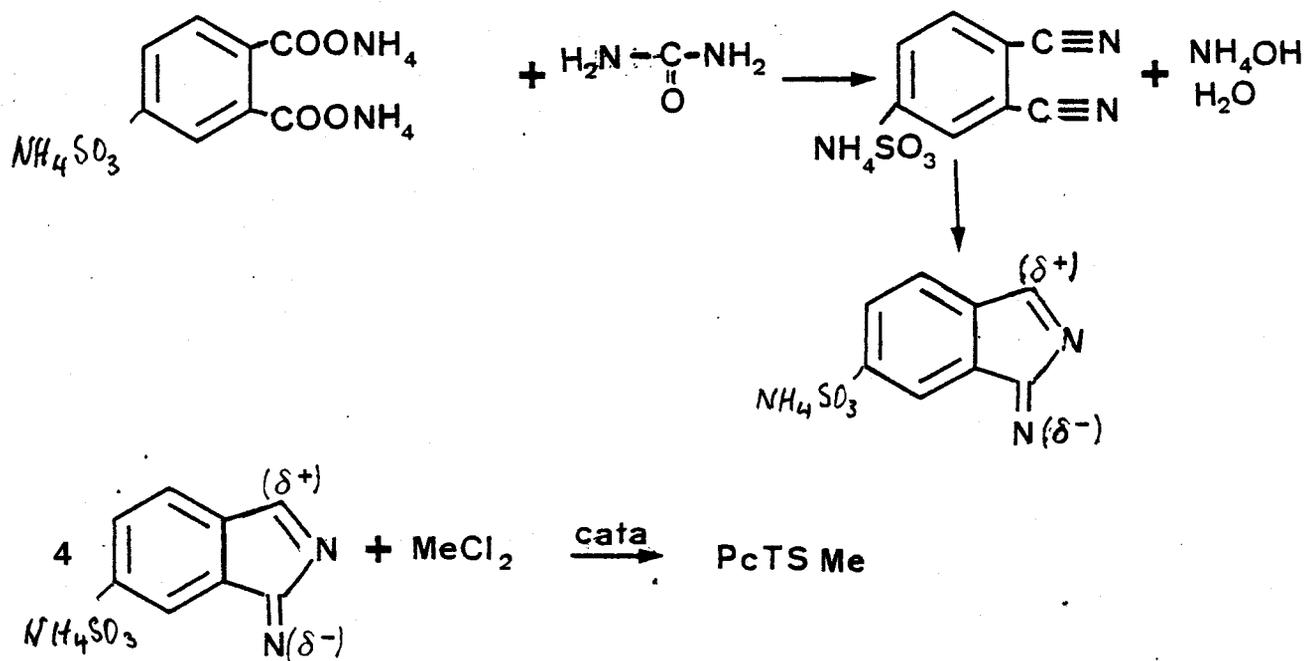
La majeure partie de l'eau est évaporée à l'évaporateur rotatif et le sel de triammonium est reprecipité par addition d'alcool absolu. Après filtration, lavage à l'alcool et à l'éther, le produit est séché.

Le mélange réactionnel, intimement mélangé, est mis dans un ballon à cols rodés et chauffé sous atmosphère d'azote dans un bain d'huile aux silicones. On distille d'abord l'eau contenue dans le mélange réactionnel et lorsque la température dépasse 100°C on adapte sur le ballon un réfrigérant à reflux. La figure 10 donne le schéma du montage.



- figure 10 - Schéma du montage utilisé pour la synthèse des phthalocyanines tétrasulfonées.

On travaille alors en milieu urée fondue et on assure l'homogénéité du mélange réactionnel à l'aide d'un agitateur magnétique. Lorsque la température atteint 160°C on ajoute $6 \cdot 10^{-4}$ mole de molybdate d'ammonium qui catalyse la réaction de cyclisation des groupements isoindoles.



Peu après l'addition du catalyseur, le mélange se colore peu à peu en vert-bleu.

La température est maintenue aux environs de 190°C pendant toute la manipulation. La synthèse étant une réaction exothermique, on empêche l'élévation violente de la température en ajoutant de l'urée au milieu réactionnel. Le produit prend en masse au bout de 2 à 3 heures environ rendant ainsi l'agitation impossible. On maintient le chauffage à 190° pendant 6 heures. Le produit brut obtenu est un solide vert foncé.

B- PURIFICATION

On effectue alors diverses opérations de purification. Les méthodes données dans la littérature sont essentiellement basées sur des opérations de précipitation de la phthalocyanine

tétrasulfonée par effet de sel en milieu aqueux. La précipitation du produit est souvent difficile et les pertes sont importantes. Les divers essais effectués nous ont conduits à essayer d'abord d'extraire les impuretés par un solvant qui ne solubilise pas la phthalocyanine.

La première opération effectuée sur le produit brut finement broyé est une extraction au soxhlet de l'excès d'urée et de ses produits de condensation par l'éthanol puis par le méthanol. Ensuite le produit est mis en solution dans l'acide chlorhydrique normal. La solution est portée à ébullition à 100°C pendant deux minutes et filtrée. On élimine ensuite les impuretés insolubles par filtration. On additionne alors au filtrat du chlorure de baryum qui précipite la phthalocyanine sous forme de sulfonate de baryum. Ce précipité étant pulvérulent, il est extrêmement difficile de procéder à une filtration directe et on extrait le produit par centrifugation. Le précipité est passé sur résines échangeuses d'ions afin de régénérer la forme acide. On concentre la solution à l'aide d'un évaporateur rotatif, on précipite le colorant par addition d'éthanol. Les différentes précipitations sont répétées 3 ou 4 fois. L'inconvénient majeur d'une telle méthode est la perte importante de produit à chaque étape de précipitation. Le produit obtenu a une pureté variant de 30 à 50%. Nous avons vérifié par voltampérométrie cyclique que les impuretés sont électrochimiquement inactives.

Devant les difficultés rencontrées au cours de ce travail de purification, nous avons essayé de purifier le colorant par chromatographie. Un premier essai en chromatographie sur colonne a été fait : nous avons utilisé de l'alumine acide comme phase stationnaire et un mélange 50% eau - 50% éthylène glycol comme éluant.

Cette méthode permet de gagner un facteur important en pureté mais s'est révélée peu satisfaisante à cause du colmatage de la colonne : en effet la méthode utilisée ne permet que de très faibles charges et les temps d'élution sont très longs.

Par la suite nous nous sommes intéressés à la chromatographie liquide haute pression (HPLC). Actuellement nous

n'avons effectué que quelques essais et l'optimisation des conditions expérimentales est en cours.

Une autre technique plus rapide et plus facile à utiliser, la chromatographie sur couche mince, nous permet une étude qualitative du problème posé : choix de l'éluant, contrôle de la pureté des produits. Pour cela nous avons utilisé des plaques recouvertes de gel de silice (support identique à celui utilisé en HPLC) KIESELGEL 60F 254 Merck.

Nous avons testé en chromatographie en couches minces les solvants suivants : le n-butanol et des mélanges eau-méthanol, eau-éthanol, eau butanol, eau-propanol, eau-isopropanol, eau-éthylène glycol. Le méthanol et l'éthanol donnent des chromatogrammes assez bien résolus. Nous avons étudié plus particulièrement ces deux systèmes pour diverses proportions eau-alcool. Le mélange 50% eau - 50% éthanol donne une meilleure séparation de la phthalocyanine et de ses impuretés. Nous avons donc utilisé ce mélange comme solvant et éluant pour le passage en HPLC.

Nous avons effectué les manipulations de chromatographie liquide sous pression sur un appareil CHROMATOSPAC-PREP- 10 de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles.

Nous avons purifié par cette méthode plusieurs échantillons de phthalocyanine de zinc. La phase stationnaire utilisée est du gel de silice, de granulométrie, 20 à 40 μm (100g pour une charge de 1g en colorant). Le produit est mis en solution dans le mélange eau-alcool, injecté dans la colonne et l'élu-tion se fait sous une pression de 8 bars. On recueille le produit après élution à l'aide d'un collecteur de fraction. La pureté des diverses fractions est contrôlée en chromatographie sur couches minces et par spectroscopie (cf paragraphe suivant). Cette méthode nous a permis d'améliorer beaucoup la pureté (50%). Plusieurs passages en HPLC dans les mêmes conditions n'apportent pas de grandes améliorations à la pureté, ce qui indique que le solvant choisi n'est pas suffisamment sélectif : il faut donc rechercher un autre solvant pour poursuivre la purification.

Des essais en chromatographie sur couches minces en deux dimensions (première élution avec le mélange éthanol-eau puis seconde élution perpendiculaire à la première avec un autre

solvant) ont révélé qu'une seconde élution à l'éthanol pur serait intéressante. La phthalocyanine tétrasulfonée étant insoluble dans l'éthanol, elle n'est pas entraînée par le solvant; par contre on détecte à la lumière ultra violette la migration de deux taches d'impuretés. L'étude de la purification en est à ce point et on envisage par la suite un second passage en HPLC avec l'éthanol comme éluant. Le colorant purifié sera alors récupéré sur la colonne.

Cette méthode de purification n'est donc pas définitivement mise au point mais les premiers résultats sont encourageants.

Le problème posé par la purification des phthalocyanines est très différent suivant la nature du cation métallique central. La synthèse donne en effet des produits de plus grande pureté pour les phthalocyanines tétrasulfonées de nickel et de chrome; les résultats sont beaucoup moins bons pour les dérivés de zinc et de magnésium.

Le but de ce travail de synthèse était d'obtenir un produit pur à 90%. Nous n'y sommes pas encore parvenus mais il semble, d'après les derniers essais effectués que l'on puisse obtenir rapidement ce résultat par chromatographie liquide haute pression.

La pureté des phthalocyanines tétrasulfonées utilisées pour la suite du travail est évaluée par spectroscopie : la mesure de leur coefficient d'extinction permet de déterminer le pourcentage massique en produit pur.

IV- SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUES

Les phthalocyanines présentent deux bandes d'absorption intenses qui correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

- Une première, dans le proche ultra violet (aux environs de 350 nm), dite bande de Soret.

- Une seconde, dans le visible de 600 à 700 nm, qui rend compte de leur couleur vert bleue.

A- PHTHALOCYANINES NON SUBSTITUEES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE⁶⁶⁻⁷¹

La littérature abonde en travaux sur l'étude spectroscopique des phthalocyanines en milieu organique. Lever,⁶⁶ dans son article de revue intitulé "the phthalocyanins", a relevé les longueurs d'onde d'absorption et les coefficients d'extinction de nombreuses phthalocyanines; le tableau qu'il en a dressé est donné en Annexe I.

B- PHTHALOCYANINES TETRASULFONEES EN MILIEU AQUEUX

Lorsque l'intérêt s'est porté sur les phthalocyanines tétrasulfonées, la spectroscopie s'est révélée être un moyen intéressant de contrôle de pureté et de stabilité des solutions aqueuses de colorant. L'étude spectroscopique a alors révélé d'importantes variations dans les spectres d'une phthalocyanine donnée, selon les conditions expérimentales : concentration en colorant, milieu aqueux ou solvant organique, solution de force ionique naturelle ou fixée par addition d'un sel dans la solution. Une étude bibliographique montre qu'il n'existe que peu d'études spectroscopiques du composé tétrasulfoné;⁷⁵⁻⁸⁰ elle suggère néanmoins l'existence de forme associées de la phthalocyanine comme on en observe dans les solutions de chlorophylle.⁸¹ Ces agrégats ou dimère subsistent en solution aqueuse pour des concentrations assez faibles (10^{-4} M).

L'équilibre de dimérisation de la phthalocyanine tétrasulfonée de fer a été étudié en milieu aqueux par Sigel, Waldmeier et Prijs.⁷⁵ Ces travaux font intervenir :

- L'influence de la concentration en colorant
- L'influence de la température
- L'influence de la force ionique du milieu

La longueur d'onde du pic attribuée à la forme monomère (666nm) est supérieure à celle du pic attribué à la forme dimère. La forme dimère est favorisée par une élévation de

température et par l'addition d'un sel qui augmente la force ionique du milieu.

Une comparaison des spectres des phthalocyanines tétrasulfonées libres, de cobalt, de zinc et de cuivre en solution aqueuse et en milieu 50% eau - 50% éthanol, a été effectuée par Bernauer et Fallab⁷³. Pour une concentration de $5.5 \cdot 10^{-6}$ M ils notent l'existence de la forme dimère en solution aqueuse et de la forme monomère en milieu eau-alcool.

Afin de préciser le phénomène de dimérisation, nous avons entrepris une étude de la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en concentration constante dans différents mélanges eau-DMSO à activité protonique variable. Le pH des solutions aqueuses est fixé à l'aide de mélanges tampons qui assurent une force ionique constante (0.05M). Les critères de choix du DMSO comme solvant sont les suivants :

- Le DMSO est un bon solvant des phthalocyanines, il ne précipite pas la molécule de PcMeTS par opposition à l'éthanol.

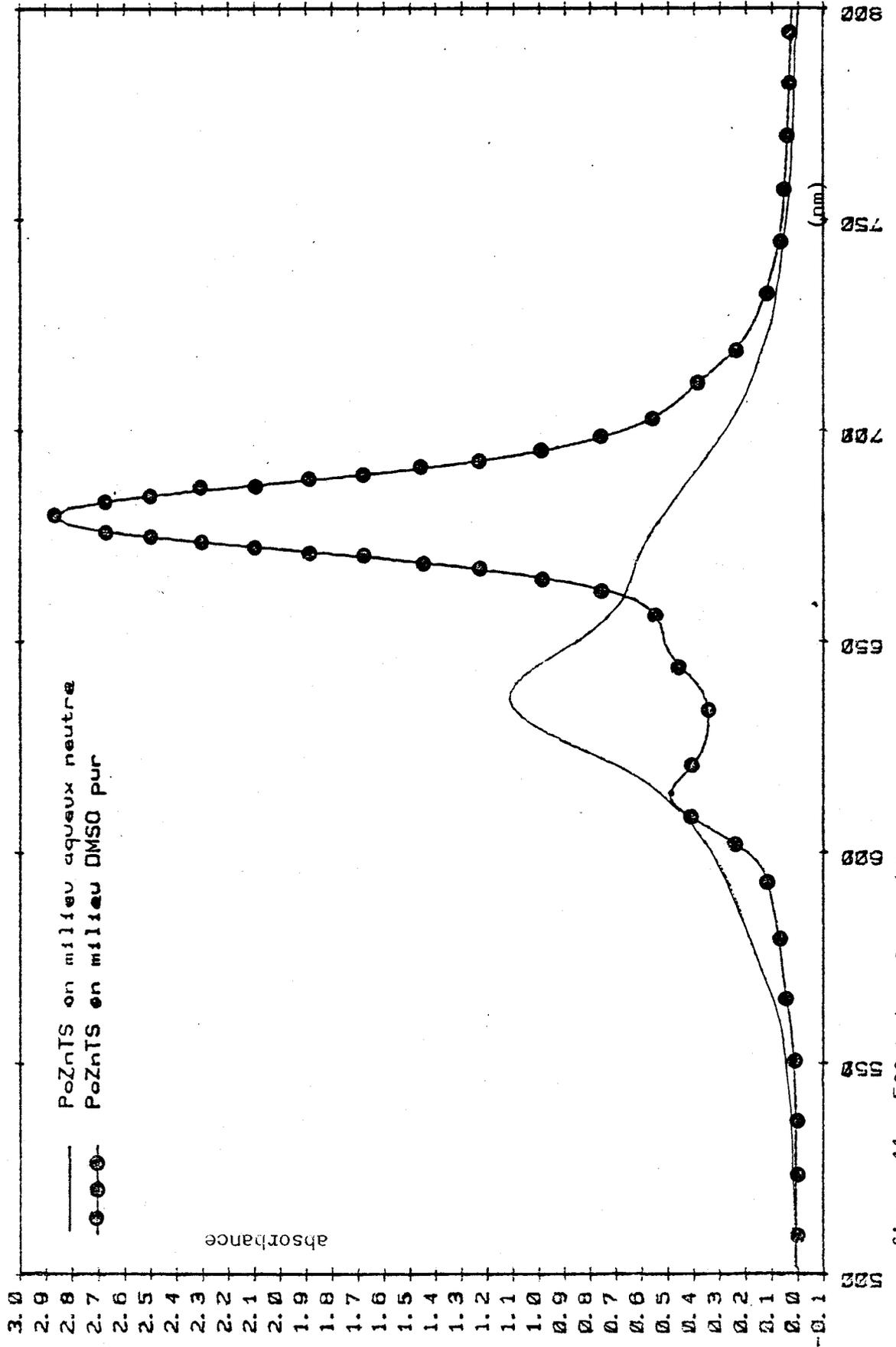
- Il présente un domaine d'utilisation électrochimique très large (de - 2.7 V à + 1.7 V); on peut donc envisager de l'utiliser au cours de l'étude électrochimique.

- D'après Rollman⁷⁴, la phthalocyanine en milieu DMSO est sous forme monomère.

Les différents spectres relevés présentent des variations importantes. Nous avons déjà reporté en détail les résultats de cette étude⁵⁹ et nous ne présenterons ici que quelques spectres significatifs et rappellerons les résultats acquis.

On n'observe que très peu de variations spectrales selon l'activité protonique des mélanges eau-DMSO. Par contre l'effet de solvant est beaucoup plus important : il apparaît nettement sur la figure 11 qui compare les spectres d'absorption de la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en milieu aqueux neutre et en milieu DMSO.

Dans l'eau pure on obtient un pic à 636 nm et un épaulement vers 670-680 nm. En milieu DMSO pur on note également une forte absorption à 678 nm, apparition d'un petit pic à 612 nm et disparition du pic à 636 nm.



- figure 11 - Effet de solvant (H₂O-DMSO) sur la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc



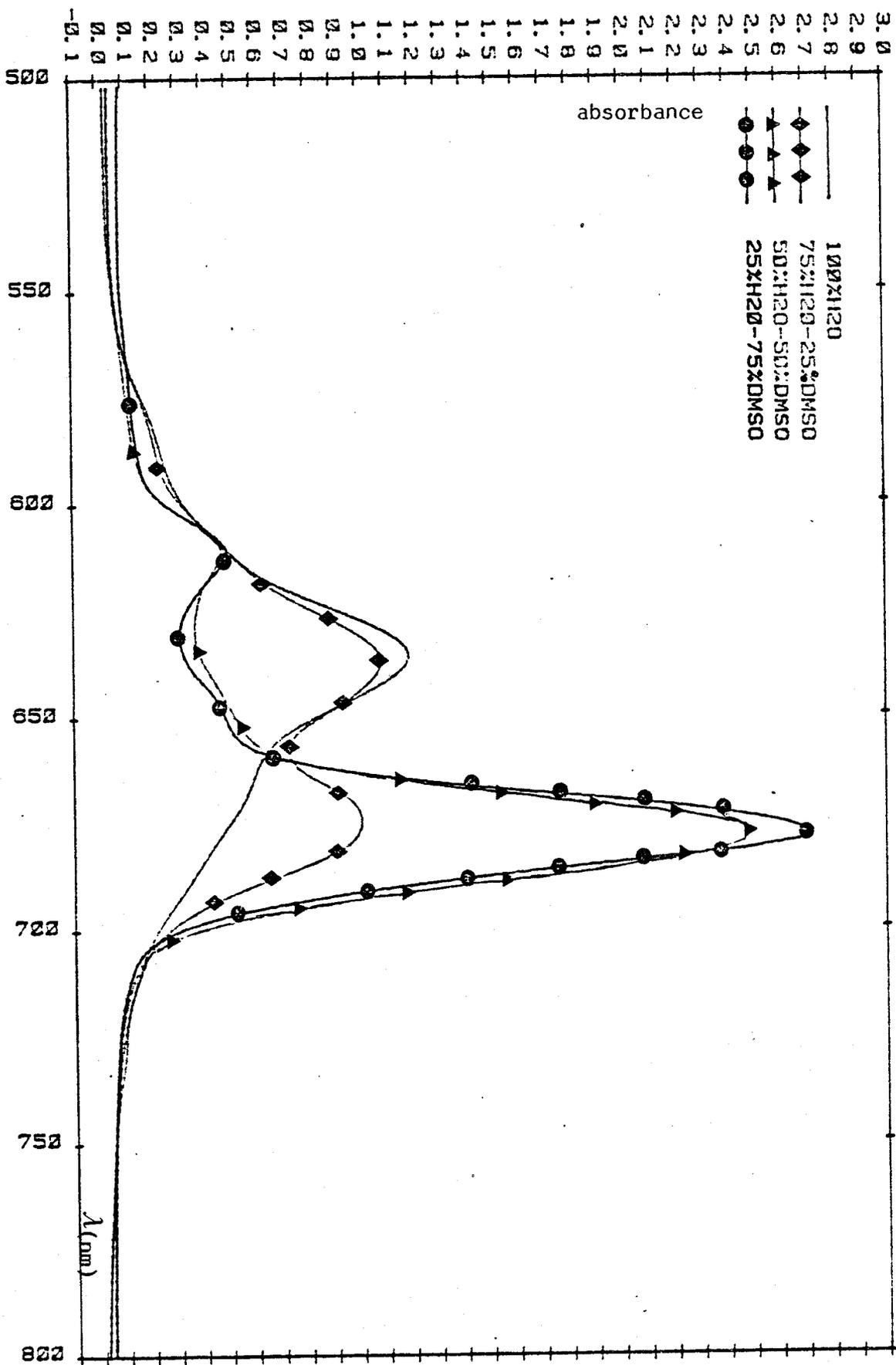


figure 12 - Effet de solvant (différentes proportions H₂O-DMSO) sur la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc.

La figure 12 donne les spectres obtenus pour diverses proportions eau-DMSO. On observe les variations relatives du pic à 636 nm et des pics à 678 et 612 nm.

Afin de trouver l'absorbance réelle due à chaque pic, le spectre a été décomposé en une somme de trois composantes.

Un calcul utilisant une méthode de moindres carrés non linéaires généralisée⁸² nous a permis de conclure que le spectre pourrait être décrit par l'addition de trois lorentziennes. L'absorbance à la longueur d'onde x est donnée par :

$$A(x) = A_{\max} \frac{1}{1 + 2 \left[\frac{x - x_{\max}}{w/2} \right]^2}$$

avec x_{\max} abscisse du maximum du pic considéré (en cm^{-1})

w largeur à mi hauteur (en cm^{-1})

Les absorbances des espèces individuelles sont obtenues en ajustant l'équation. :

$$A(x) = A_1 L(x, x_{\max}^1, w_1) + A_2 L(x, x_{\max}^2, w_2) + A_3 L(x, x_{\max}^3, w_3) + A_0$$

avec A_0 constante permettant de rendre compte de la ligne de base.

A_1, A_2, A_3 sont obtenues par un calcul de régression linéaire multiple. Les valeurs à mi-hauteur sont choisies de façon à minimiser l'écart type résiduel.

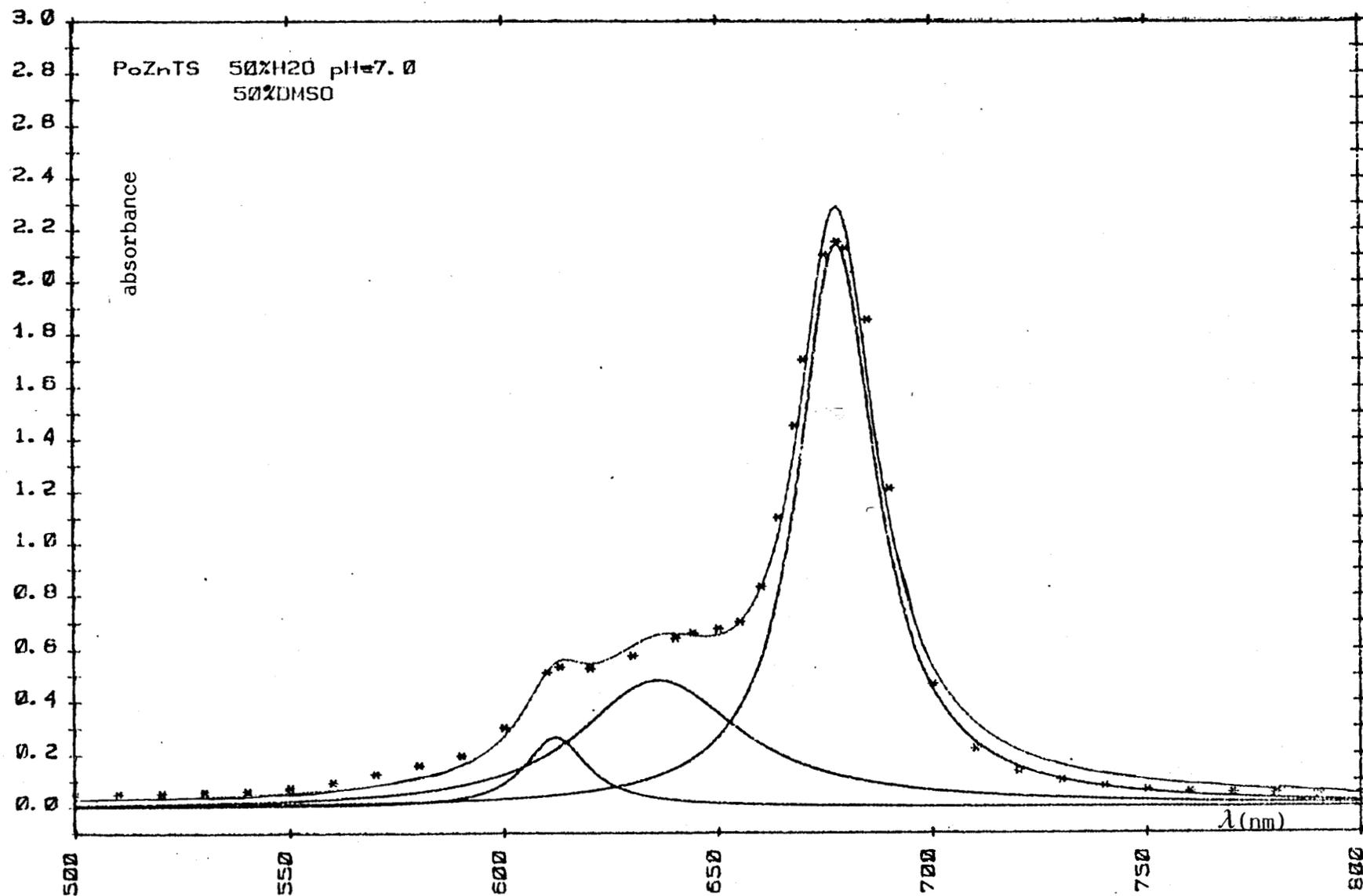
Tous les spectres obtenus peuvent être représentés par une somme de trois lorentziennes dont les maxima se trouvent à 612, 636 et 678 nm et dont les largeurs à mi-hauteur sont respectivement 480, 1135, 480 cm^{-1} . Pour chacun des spectres obtenus, on peut ainsi tracer ces trois composantes. La figure 13 donne un exemple de décomposition du spectre en trois lorentziennes.

Ce travail nous a permis d'attribuer à la forme dimère de la phthalocyanine le pic à 636 nm; la forme monomère au pic à 612 et 678 nm et on peut évaluer la constante de dimérisation K_D à un facteur près.



$$\frac{A_{636,D}}{A_{678,M}^2} = \frac{\epsilon_D (D) l}{\epsilon_M^2 (M)^2 l^2} = \frac{\epsilon_D}{\epsilon_M^2} \frac{(D)}{(M)^2} = \text{cte} \times K_D$$

- figure 13 - Décomposition d'un spectre de la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en milieu eau-DMSO en trois pics de longueur d'onde 612, 636, 678 nm et de largeurs à mi-hauteur 480, 1135, 480 cm^{-1}



Le tableau ci dessous donne la valeur de ce rapport pour chacune des solutions étudiées.

pH du milieu tampon aqueux	100% H ₂ O	75% H ₂ O 25% DMSO	50% H ₂ O 50% DMSO	25% H ₂ O 75% DMSO	100% DMSO
1.5	10.04	5.85	0.444	0.032	0.013
4.4	15.24	1.29	0.053	0.015	
7.0	11.16	1.73	0.105	0.022	
11.0	29.0	1.62	0.034	0.019	

Note : Ce tableau a été construit en prenant le pic à 678 nm comme seul représentatif de forme monomère. Cela se justifie si on compare l'importance relative des pics à 678 et 612 nm.

La valeur du rapport $\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{M1}}$ peut être évaluée à l'aide des valeurs des coefficients d'extinction publiés dans la littérature. On peut ainsi accéder aux valeurs de K_D . Les résultats obtenus sont les suivants :

- en milieu aqueux neutre $K_D = 2,1 \cdot 10^6$ $pK_D = -6,3$
- en milieu DMSO $K_D = 2,3 \cdot 10^3$ $pK_D = -3,4$

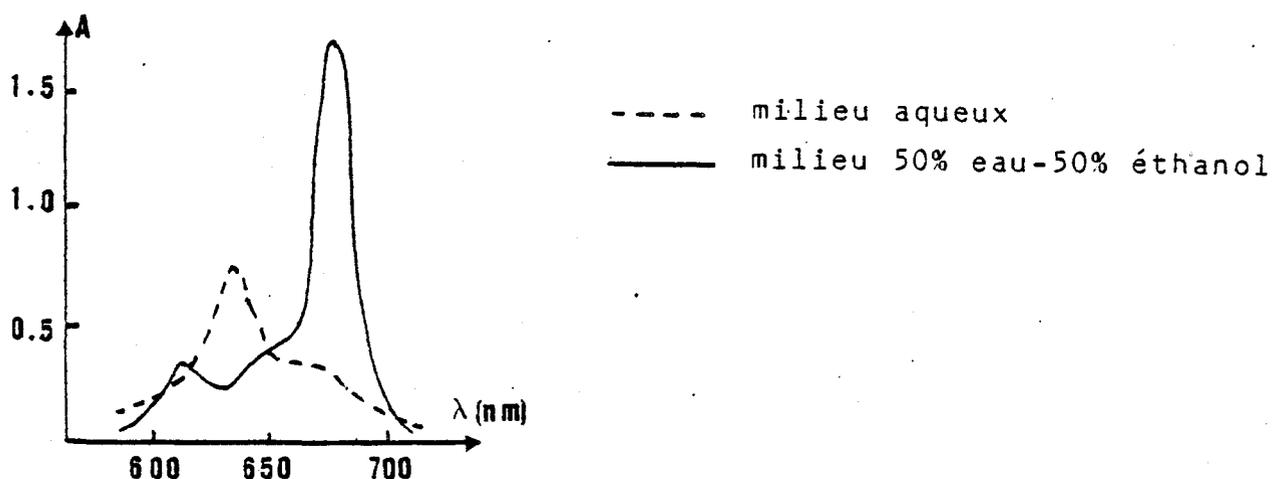
On note qu'en milieu aqueux, la constante de dimérisation est environ mille fois plus grande qu'en milieu DMSO pur. Nos résultats le comparent favorablement avec ceux obtenus par d'autres auteurs pour d'autres phthalocyanines. Ainsi Sigel, Waldmeier et Prijs⁷⁵ donnent le pK de dimérisation de la phthalocyanine tétrasulfonée de fer en milieu aqueux et à 25°C $pK_D = -7.1$

Suite aux manipulations basées sur l'effet de solvant une étude complémentaire à l'effet de concentration a été menée. Pour cela nous avons relevé les spectres de solutions de phthalocyanine tétrasulfonée de zinc de différentes concentrations, avec différents passages optiques. En utilisant

des cuves de trajet optique variant de 0,1 mm à 5 cm nous avons pu couvrir un rapport de concentration de $5 \cdot 10^3$.

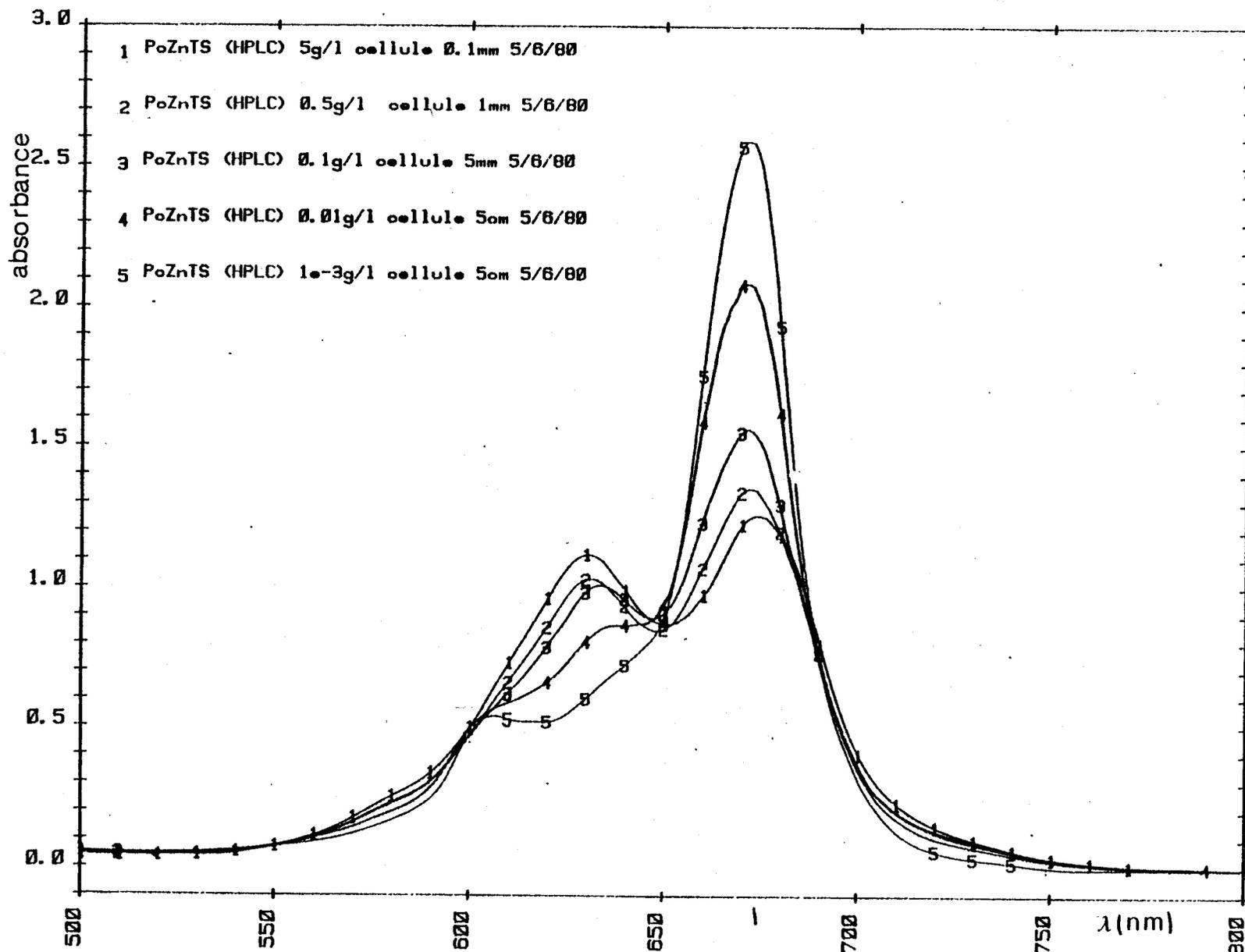
La figure 14 donne le relevé des spectres obtenus. L'absorbance y est normalisée pour une valeur du produit $cl = 5 \cdot 10^{-2}$ g cm/litre afin d'accéder à une comparaison directe des spectres. Les solutions étudiées ont été préparées à partir d'une phthalocyanine tétrasulfonée synthétisée au laboratoire et purifiée par HPLC. On remarque un effet analogue à celui obtenu pour l'effet de solvant et une variation des trois pics en fonction de la concentration. Cette observation confirme l'interprétation des variations spectroscopiques en terme d'équilibre de dimérisation. La solution la plus diluée (notée 5) a un spectre caractéristique de la forme monomère alors que la solution la plus concentrée (notée 1) donne un équilibre entre les pics à 636 nm (dimère) et 678 nm (monomère).

Il est alors intéressant de souligner la différence entre nos résultats et ceux de Bernauer et Fallab⁷³. Ces auteurs donnent en effet les spectres suivants pour la phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en milieu aqueux et en milieu 50% eau-50% éthanol pour une concentration de $5,5 \cdot 10^{-6}$ M.



En milieu aqueux, pour cette concentration, le spectre est constitué par les pics attribués au dimère et le pic du monomère est quasiment absent.

Dans nos mesures nous avons trouvé que pour des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ M un pic attribuable à la forme



- figure 14 - mise en évidence de l'équilibre monomère dimère les absorbances ont été normalisées pour un facteur $c_l = 5 \cdot 10^{-2}$ g cm / litre



monomère était encore apparent et que pour des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}M$, la forme monomère prédomine.

Une différence aussi importante aurait pu être attribuée à une différence de pureté des produits. Nous avons vérifié que selon les résultats de Waldmeier, Sigel et Prijs, l'addition d'un sel augmentant la force ionique du milieu, favorise très fortement l'apparition de la forme dimère du colorant.

Pour évaluer la pureté de notre produit nous avons mesuré l'absorbance du pic du monomère dans une solution très diluée, où le pic du dimère est inexistant. On obtient un coefficient d'extinction de 54 000 alors que les données dans la littérature varient entre 70 000 et 120 000. On peut donc estimer la pureté de la phthalocyanine utilisée à environ 70%. L'impureté résiduelle ne peut pas expliquer les différences spectroscopiques obtenues.

Par contre Bernauer et Fallab obtiennent leur produit après une dernière opération de purification par précipitation par effet de sel. On peut donc émettre l'hypothèse que leur produit final contiendrait encore une petite quantité de sel qui modifierait, lors de la mise en solution, la force ionique du milieu. Il est logique de supposer qu'après deux passages en HPLC, le colorant obtenu au laboratoire ne contient plus de sel.

Ces expériences nous apprennent que l'équilibre de dimérisation est très sensible à la force ionique du milieu. Il ne faudra donc pas négliger ce paramètre au cours des expériences de photoélectrochimie.

C- PHTHALOCYANINES NON SUBSTITUEES EN MILIEU MICELLAIRE

Nous avons également relevé les spectres de phthalocyanines non substituées solubilisées en milieu micellaire.

A titre d'exemple la figure 15 présente les spectres obtenus pour une phthalocyanine de zinc KODAK, purifiée par sublimation des impuretés sous vide, en solution micellaire dans le dodecyl sulfate de sodium. Le colorant a été d'abord

dispersé dans l'acide sulfurique concentré, puis on a ajouté un mélange tampon à pH 6,5 (Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4)

Nous avons fait varier la concentration en tensioactif d'une valeur légèrement supérieure à la concentration micellaire critique soit 6 g/l (spectre a) à 30 g/l (spectre b). On observe que la solubilisation en milieu micellaire favorise la stabilisation de la forme monomère ceci quelle que soit la concentration en tensioactif.

En solution micellaire, l'augmentation de la force ionique causée par le mélange tampon, ne déplace pas l'équilibre vers la forme dimère comme dans les solutions aqueuses

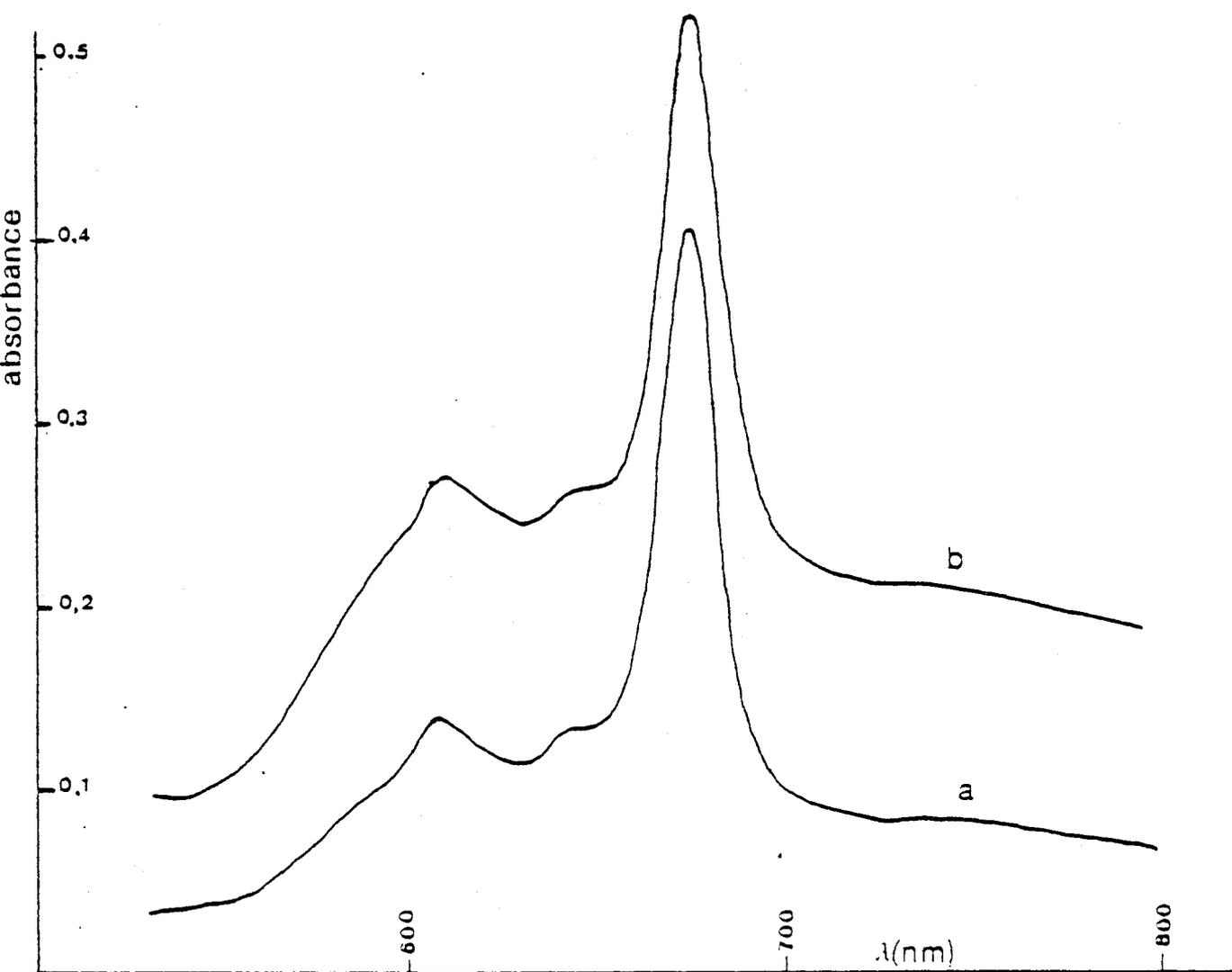
Cette étude spectroscopique des phthalocyanines nous a permis d'évaluer la pureté des colorants synthétisés par nos soins et de caractériser les diverses phthalocyanines étudiées par leurs longueurs d'onde d'absorption. Pour PcMgTS, PcCoTS, PeFeTS, PeNiTS les spectres obtenus sont similaires à ceux obtenus pour PcZnTS. Néanmoins pour PcH₂TS sous forme monomère on note deux pics bien séparés.

Nous avons également pu suivre par spectroscopie l'évolution des solutions de photosensibilisateurs au cours de l'étude photoélectrochimique. De plus il faut souligner ici l'intérêt d'une meilleure connaissance de l'équilibre monomère dimère du colorant dans divers milieux. Il sera en effet intéressant de voir l'influence de cet équilibre sur les résultats obtenus en photoélectrochimie.

V- ELECTROCHIMIE DES PHTHALOCYANINES

Au cours de la présentation théorique du modèle de pile photoélectrochimique, l'importance des potentiels oxydoréducteurs des colorants utilisés a été soulignée. Nous avons vu en effet que le potentiel thermodynamique du photosensibilisateur pouvait constituer un bon critère de choix pour celui-ci

Dans l'échelle des potentiels présentée pour l'ensemble de la pile photoélectrochimique nous avons placé les photosensibilisateurs Po et Pr dans une zone de potentiel voisin du potentiel de la chlorophylle:



- figure 15 - Spectres de la phthalocyanine de Zinc (KODAK) en milieu micellaire (SDS) à deux concentrations en tensioactif : a (SDS 6g/l); b (SDS 30g/l).



$\text{Chl}^{+\cdot} + e^- \longrightarrow \text{Chl}$ dans l'éthanol, $E_0 = 0,645 \text{ V/ENH}$

On peut espérer trouver pour les phthalocyanines un potentiel rédox voisin de celui de la chlorophylle pour une réaction d'oxydoréduction se faisant au niveau du cycle tétrapyrrolique, ceci étant dû à l'analogie de leur structure.

Cette hypothèse demande à être vérifiée par des études électrochimiques. Pour cela nous avons d'abord effectué un relevé des travaux bibliographiques publiés sur le sujet, puis nous avons tenté d'obtenir ces potentiels en milieu aqueux.

A- RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

De nombreuses études électrochimiques de phthalocyanines non substituées ont été réalisées dans des solvants organiques divers. Les différentes valeurs des potentiels rédox ainsi mesurés ont été rassemblées dans les tableaux présentés en annexe II. Nous y avons reporté pour chaque type de phthalocyanine, la technique électrochimique utilisée, le milieu, l'électrolyte support et les éventuelles observations faites par les auteurs. Il faut noter qu'aucune étude de la série complète des phthalocyanines des métaux de transition n'a été réalisée dans le même solvant.

En milieu DMF⁸³, les phthalocyanines des différents métaux présentent toutes quatre vagues de réduction attribuables à des réductions du cycle. La phthalocyanine de cobalt se caractérise par une vague supplémentaire attribuable à la réduction de l'ion central. Ces attributions ont été faites par des méthodes de mesure du paramagnétisme de ces solutions.

Quelques études ont été faites dans la pyridine⁸⁶. Dans ce solvant il y a une association forte colorant-n-pyridine. Les vagues observées sont alors dues à diverses réductions des espèces phthalocyanines-ligand.

On peut remarquer que l'on trouve pour les phthalocyanines de différents métaux une première vague de réduction entre -0,6 et -0,9 V. Pour les études peu nombreuses menées en oxydation, on note une première vague d'oxydation variant de +0,5 à +0,9 V.

L'intérêt de ce tableau est limité par la grande variété des solvants utilisés et les variations de $E^{\frac{1}{2}}$ observées selon l'électrolyte support. A ce sujet il faut souligner les travaux de Lever⁸⁶ et de Gross⁸⁷ qui donnent respectivement l'influence de différents électrolytes supports et des substituants des phthalocyanines sur leur vague de réduction.

Seules les études de Rollman⁷⁴ et de Li⁷⁸ se rapportent à la réduction des dérivés sulfonés des phthalocyanines; le milieu utilisé est alors le DMSO, 0,1M en perchlorate de tétraéthylammonium. Là encore il semble difficile de généraliser ces données au milieu aqueux dans les conditions de nos expériences photoélectrochimiques. Devant l'absence des résultats publiés sur les dérivés sulfonés des phthalocyanines nous avons entrepris une étude électrochimique de ces composés.

B- TENTATIVE D'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PHTHALOCYANINES TETRASULFONEES

Aucune étude électrochimique des phthalocyanines tétrasulfonées en milieu aqueux n'a été reportée. Pour notre travail il serait très intéressant de connaître les potentiels rédox de ces composés en solution aqueuse. Nous avons donc tenté de les préciser par voltampérométrie cyclique sur goutte pendante de mercure en milieu aqueux 0,1M en NaClO_4 . La théorie de cette technique électrochimique sera reprise dans la présentation du chapitre VI.

Les Voltamogrammes obtenus pour les dérivés sulfonés des phthalocyanines de zinc, fer, magnésium et chrome présentent des pics mal définis et sont inexploitablement.

Afin de déterminer si la raison de ces difficultés pouvait être le degré de pureté de nos composés, nous avons refait ces expériences en utilisant la phthalocyanine de cuivre tétrasulfonée que l'on peut obtenir commercialement avec un haut degré de pureté. Nous avons d'abord utilisé le DMSO comme solvant afin de vérifier que nous retrouvions bien les résultats de la littérature. Nous avons ensuite réalisé les voltamogrammes de solutions contenant des quantités d'eau croissantes.

La figure 16 présente la courbe courant-potential obtenue

en milieu DMSO pour 0,1M en NaClO_4 . Nous y retrouvons les résultats publiés par Rollman (a). La courbe (b) donne l'allure des courbes obtenues en milieu 66% DMSO-33% eau. Au fur et à mesure de l'addition d'eau, les vagues se déplacent de manière erratique et de nouvelles apparaissent. Les voltamogrammes obtenus deviennent alors inexploitable. Connaissant l'influence de l'effet de solvant et de l'électrolyte support sur l'équilibre de dimérisation de la phthalocyanine sulfonée, nous avons suivi l'évolution des espèces dans les diverses solutions en spectroscopie. On note que dès l'apparition d'un peu de forme dimère, on obtient des vagues voltampérométriques mal définies. On peut donc émettre l'hypothèse que ce phénomène est dû à un changement de l'équilibre monomère-dimère en solution. Des résultats récemment acquis au laboratoire indiquent que l'on peut stabiliser la forme monomère des phthalocyanines tétrasulfonées par l'addition de faibles quantités d'agent tensio-actif (1% TX100 par exemple). Cette piste pourrait fournir le moyen d'obtenir les potentiels rédox en solution aqueuse.

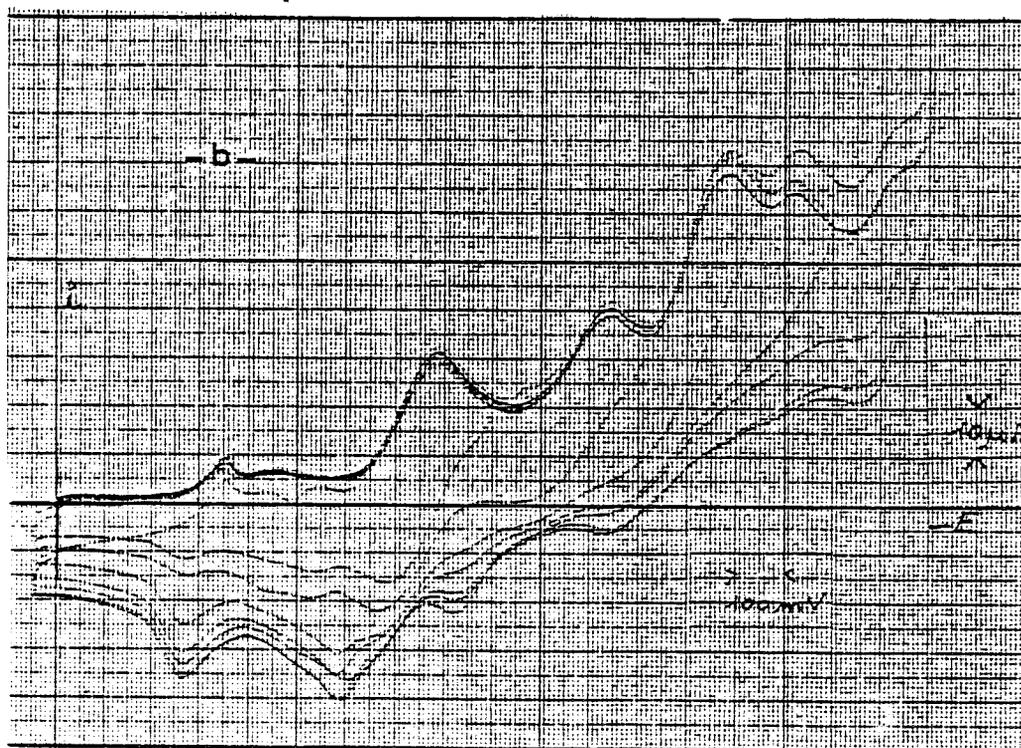
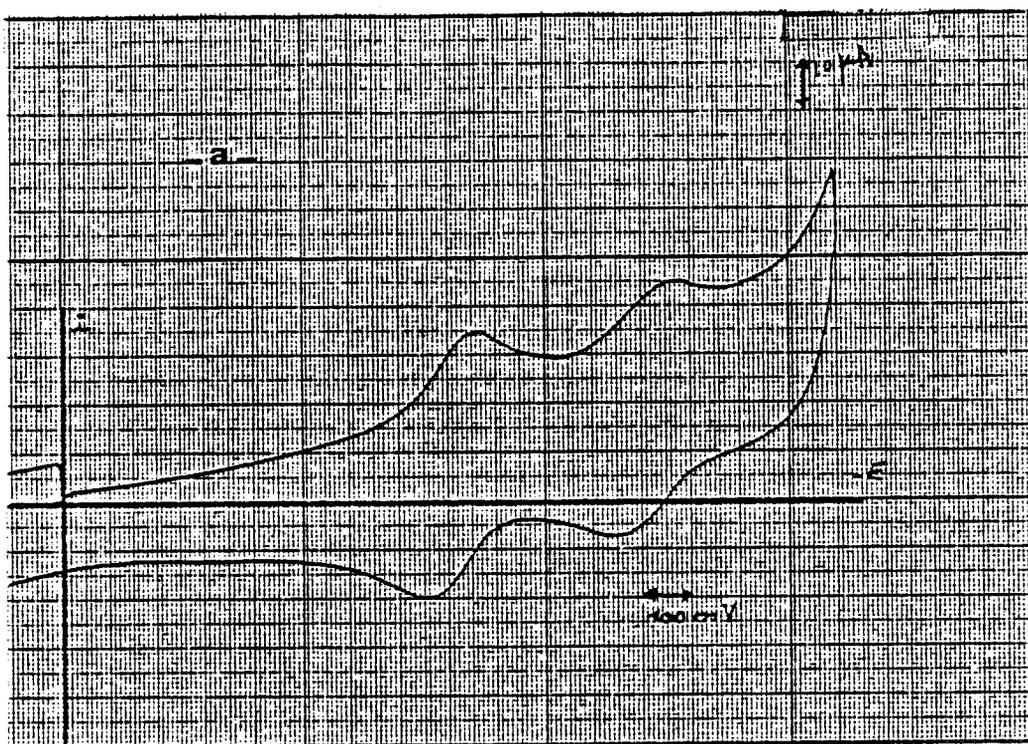
Ces résultats ne nous ont donc pas permis de continuer l'étude électrochimique des phthalocyanines sulfonées en milieu aqueux. Nous nous sommes également intéressés aux méthodes potentiométriques du côté oxydation des phthalocyanines (dosage de la phthalocyanine par le bichromate de potassium ou l'eau oxygénée), les méthodes n'ont pas non plus permis une approche des potentiels des phthalocyanines en milieu aqueux.

En ce qui concerne les phthalocyanines non substituées, solubilisées en milieu micellaire, l'étude n'a pas été abordée au cours de ce travail et reste à faire.

L'étude électrochimique des dérivés tétrasulfonés en milieu aqueux n'a donc pas été probante et il a fallu se contenter d'utiliser les résultats obtenus en photoélectrochimie pour sélectionner les colorants.

VI- PHOTOCHEMIE DES PHTHALOCYANINES

Nous avons choisi les phthalocyanines comme photosensibilisateurs pour leur analogie de structure avec la chlorophylle, et aussi pour leurs propriétés photochimiques. Nous



- figure 16 - Voltammogrammes de la phthalocyanine tétrasulfonée de cuivre KODAK

Electrodes : travail, électrode tournante à disque de platine, auxiliaire, Pt, référence, électrode au calomel saturée en NaCl

Milieu a - DMSO - 0,1 M TEAP

b - 66% DMSO - 33% H₂O - 0,1 M TEAP

Vitesse de balayage en potentiel 200 nV/s



verrons dans ce paragraphe les différentes propriétés photochimiques des phthalocyanines.

A- SPECTRES DE FLUORESCENCE ⁸⁸⁻⁹⁰

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment on pouvait relier la longueur d'onde de fluorescence du photosensibilisateur au pouvoir oxydoréducteur des espèces photoexcitées.

Il y a actuellement peu d'étude de fluorescence concernant les phthalocyanines.

La bibliographie reporte des études faites en milieu chloronaphtalène. On peut en tirer les renseignements suivants : les phthalocyanines libres, de chrome, de chloroaluminium, de palladium et de rhodium fluorescent dans ce milieu; la longueur d'onde de fluorescence diffère peu de la longueur d'onde d'absorption (5 à 10 nm). Ce qui signifie qu'il y a peu de perte d'énergie par déformation de la molécule excitée. On peut également donner des ordres de grandeur des temps de vie mesurés. Le temps de vie de l'état singulet ($S_1 \rightarrow S_0$) est de l'ordre de 10 ns alors que le temps de vie de l'état triplet ($T_1 \rightarrow S_0$) est beaucoup plus important (pour la phthalocyanine libre dans le chloronaphtalène $\tau_{T_1 \rightarrow S_0} = 1,0 \mu s$ à 300°K ou $150 \mu s$ à 77°K).

Pour notre part, nous n'avons pas fait de mesure de fluorescence et on peut seulement dire que visuellement on n'observe pas de fluorescence pour des solutions aqueuses de phthalocyanines tétrasulfonées alors que les solutions de phthalocyanines non substituées dans la méthylamine présentent une forte fluorescence rouge.

Il sera intéressant, pour la suite de l'étude de déterminer par des études de photolyse éclair les temps de vie des espèces excitées pour les phthalocyanines que nous utilisons en photoélectrochimie (PcZn, PcMg, PcCr)

B- PROPRIETES PHOTONSENSIBLES

Les phthalocyanines ont été beaucoup utilisées pour leurs propriétés photochimiques. Nous donnons ici quelques exemples

d'étude de films de phthalocyanine.

- Utilisation dans un but photovoltaïque. Ce but est poursuivi en déposant sur des électrodes des films de phthalocyanine qui transfèrent à cette électrode un caractère semi-conducteur. On réalise ainsi une barrière de Schottky à l'interface film de phthalocyanine, électrode (exemple : Al/PcH₂/SnO₂-Sb). L'influence de l'ion central sur le potentiel de jonction a été étudié⁹³ mais ces résultats relatifs à l'interface métal-phthalocyanine solide n'apporte pas d'information utilisable pour notre étude. De plus l'utilisation de telles photopiles est limitée à cause de la grande résistivité des films de phthalocyanine.

- Utilisation dans un but photovoltaïque - électrochimique⁹¹⁻⁹²
On utilise alors des électrodes recouvertes de films de phthalocyanines en contact avec un électrolyte. Les électrodes utilisées sont des électrodes semi-transparentes ou des électrodes photosensibles. On note alors que la distribution du photocourant en fonction de la longueur d'onde d'illumination suit d'assez près le spectre d'absorption de la phthalocyanine .

Des études analogues utilisent également des tétraphénylporphyrines de structure très proche des phthalocyanines. Les phthalocyanines ont donc été beaucoup étudiées pour leurs propriétés photosensibles; l'originalité de notre travail réside en leur utilisation en milieu homogène.

C- SELECTION DES PHOTOLENSIBILISATEURS

Nous avons sélectionné les phthalocyanines selon leur caractère photoréducteur ou photooxydant par des mesures de photopotentiel. La théorie des photopotentiels a été détaillée dans le chapitre II.

Nos expériences indiquent que les phthalocyanines de Zn, Mg, Co ont un comportement photoréducteur alors que celles de Fe et Mn ont un comportement photooxydant.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les différentes propriétés des phthalocyanines utilisées comme photosensibilisateurs. Nous avons justifié le choix de ces photosensibilisateurs par leurs propriétés spectroscopiques, électrochimiques, photochimiques et par leur analogie de structure avec la chlorophylle. Pour cela nous avons utilisé les nombreux résultats de la littérature. Nous avons également été amenés à compléter les données existantes en ce qui concerne les dérivés sulfonés des phthalocyanines particulièrement adaptés à notre système à cause de leur solubilité en milieu aqueux.

Les résultats les plus intéressants obtenus concernent l'équilibre monomère-dimère qui jouera un rôle important au cours de l'étude photoélectrochimique; il subsiste cependant des problèmes non complètement résolus au niveau de la purification et des propriétés électrochimiques en milieu aqueux.

Les premiers essais de purification en chromatographie liquide haute pression laissent supposer que l'on pourra rapidement résoudre le problème de pureté. Il est alors envisagé de mesurer au laboratoire les temps de vie des espèces photoexcitées par photolyse éclair.

CHAPITRE V

PRODUCTION PHOTOELECTROCHIMIQUE D'HYDROGENE

Les expériences préliminaires ont révélé les difficultés de travailler avec la pile complète :

- Le nombre de paramètres est trop grand : choix de deux photosensibilisateurs P_r et P_o , de deux catalyseurs C_o et C_r , du pH de travail et de la membrane séparant les deux compartiments.

- Il est difficile d'étudier l'efficacité de chacun des photosystèmes au cours d'une expérience portant sur la pile complète. Le photocourant, résultant du passage dans le circuit extérieur des électrons de P_o^- à P_r^+ peut être limité par le mauvais fonctionnement de l'un ou l'autre des compartiments.

Pour ces raisons nous avons décidé d'étudier séparément chacun des photosystèmes réducteur et oxydant en remplaçant la seconde partie de la pile par un montage potentiostatique. Après la mise au point et l'optimisation de chacun des compartiments il devient alors possible de les réunir en une pile complète et d'étudier le rendement global pour la photolyse de l'eau.

On s'est attaché dans un premier temps à étudier le compartiment réducteur, l'étape de production d'hydrogène à partir de l'eau étant la plus importante du point de vue stockage de l'énergie. Le système photoréducteur mis au point pourrait éventuellement être couplé avec la demi-pile photooxydante utilisant une électrode photosensible à TiO_2 déjà mise au point par d'autres équipes. Ceci permettrait une étude de la pile complète et aiderait à définir les conditions

de fonctionnement d'un compartiment photooxydant utilisant des photosensibilisateurs en solution.

I- ETUDE DU COMPARTIMENT PHOTOREDUCTEUR

Dans ce paragraphe nous présentons les différents paramètres du système photoréducteur : photosensibilisateur, agent de transfert électronique, pH du milieu...

A- SOLUTIONS DES PHTHALOCYANINES ETUDIEES

Les expériences ont porté sur les phthalocyanines de magnésium, de zinc et de chrome. Le choix de l'ion métallique central a été dicté par l'analogie avec la chlorophylle (Pc Mg) et par les résultats obtenus en mesure de photopotentiels.

Les solutions de phthalocyanines étudiées sont réalisées soit à partir de phthalocyanines commerciales solubilisées en milieu micellaire, soit à partir de phthalocyanines tétrasulfonées, synthétisées et purifiées au laboratoire.

* Solutions de phthalocyanines non substituées en milieu micellaire

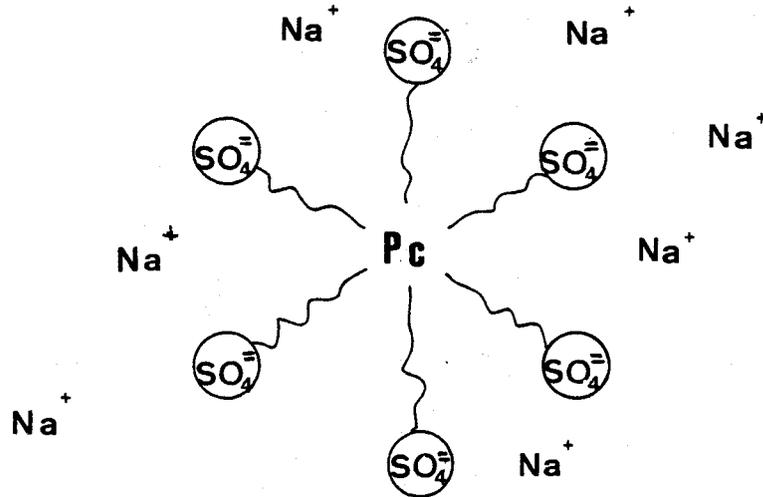
Les phthalocyanines non substituées sont des produits Eastman Kodak. Avant utilisation elles sont chauffées sous vide à 150-200°C ; on les purifie ainsi par sublimation des impuretés volatiles à cette température.

Pour préparer les solutions on disperse la quantité désirée de colorant dans de l'acide sulfurique ou du DMSO lorsqu'il y a des risques de démétallation (Pc Mg par exemple). On ajoute ensuite la solution aqueuse de tensioactif. Après agitation prolongée à l'aide d'un agitateur magnétique et passage aux ultra sons, on filtre la solution pour éliminer les grains de colorant non dispersés. Cette dernière opération introduit une erreur sur la concentration en colorant dont la détermination précise peut se faire par spectroscopie. Les solutions ainsi préparées sont conservées dans le noir.

Nous avons utilisé plusieurs types de tensioactif.

* Le dodecyl sulfate de sodium, (SDS) (produit Aldrich)
de formule $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{SO}_4\text{Na}$

Ce tensioactif forme une micelle anionique : la couche externe de la sphère formée par la micelle rassemble les anions SO_4^- ce qui la charge négativement. Les ions Na^+ , libres en milieu aqueux, assurent la neutralité électrique de cette couche externe : on a ainsi formation d'une double couche



* Le cétyltriméthyl bromure d'ammonium, CTAB (produit Aldrich)
de formule $\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 - \text{Br}^-$

On obtient alors des micelles cationiques dont la périphérie est chargée positivement par les groupements hydrophyles $-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, les ions Br^- étant libres en milieu aqueux

* Le triton X 100, TX 100 (produit Koch Licht) est un polyoxyde d'éthylène et donne des micelles neutres.

Afin d'obtenir une bonne dispersion des molécules de colorant dans les micelles la concentration en micelle doit être très supérieure à celle du colorant. On calcule la concentration en micelles à partir de la concentration micellaire critique (cmc) caractéristique du tensioactif considéré par la formule :

$$(\text{Micelle}) = \frac{(\text{tensioactif}) - \text{cmc}}{n}$$

n étant le nombre moyen de molécules de tensioactif formant une micelle.

Pour SDS $\text{cmc} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $n = 60$

Pour CTAB $\text{cmc} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $n = 70$

La concentration en phthalocyanine des solutions étudiées est de l'ordre de 10^{-5} M à 10^{-4} M , celle en micelles de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

REMARQUE

Dans le cas de l'étude du compartiment photoréducteur le tensio actif utilisé est le dodecyl sulfate de sodium.

L'espèce P_r se trouve solvatée au centre d'une micelle et subit l'excitation lumineuse pour devenir P_r^* . L'éjection d'un électron de P_r^* vers l'extérieur de la micelle se fait par effet tunnel à travers la double couche existant à la périphérie de la micelle. L'électron est capté par le catalyseur C_r qui réagit sur l'eau. Le colorant se retrouve alors sous la forme P_r^+ et cette espèce chargée est moins stable à l'intérieur de la micelle constituée par les chaînes hydrophobes électriquement neutres. P_r^+ passe donc en solution, se régénère à l'électrode et est de nouveau capté à l'intérieur d'une micelle.

L'utilisation de micelles permet alors de réaliser une meilleure séparation des charges et de minimiser la réaction en retour $P_r^+ + C_r^- \rightarrow P_r + C_r$ par la barrière de potentiel existant à la surface de la micelle.

Dans le cas du compartiment photooxydant, il faut favoriser le transfert d'un électron de C_o^- à P_o^* qui se trouve au centre de la micelle : l'utilisation de micelles cationiques peut favoriser cette étape.

On peut remarquer que ces différences de potentiel à la périphérie de la micelle rappellent les potentiels de membranes qui jouent un rôle important dans la photosynthèse chlorophyllienne pour la séparation des charges.

** Solutions de phthalocyanines tétrasulfonées en milieu aqueux

Nous avons également utilisé des phthalocyanines tétra-

sulfonées solubles en milieu aqueux. Ces colorants ont été synthétisés et purifiés d'après les procédés décrits dans le chapitre IV. La concentration exacte des solutions étudiées est déterminée par la mesure de leur absorption dans le visible et varie de 10^{-5} à 10^{-4} M

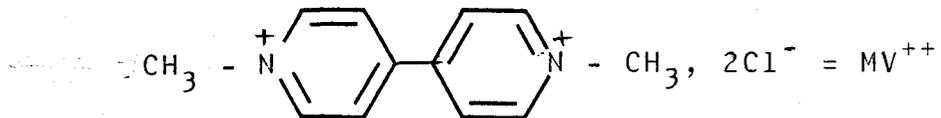
B- AGENT DE TRANSFERT ELECTRONIQUE

Une des étapes délicates de notre mécanisme est la réaction de deux électrons sur deux protons pour donner une molécule d'hydrogène. On a été amené à utiliser un agent de transfert électronique pour favoriser cette réaction.

* Choix du méthyl viologène

La ferredoxine, ($E^0 = -0,42V$) présente dans les chloroplastes, joue un rôle important dans le mécanisme du photo système I des plantes vertes. Par analogie on peut imaginer de photoréduire l'eau par l'intermédiaire d'un accepteur d'électrons ayant un potentiel d'oxydo réduction fortement négatif.³⁹

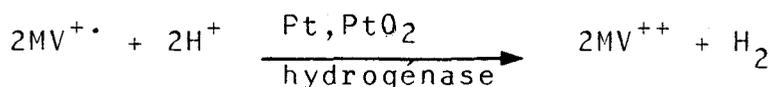
Le méthyl viologène (4 4' dichlorure de 1 1' diméthyl pyridinium) a été proposé pour jouer ce rôle



Ce composé se réduit en effet à un potentiel très proche de celui de la réduction de l'eau à pH 7 en un radical cation d'un bleu intense.



Le radical $\text{MV}^{+\cdot}$, stable en solution aqueuse désoxygénée, est capable de réagir sur les protons en présence d'un catalyseur d'hydrogénation selon la réaction :



Les biochimistes utilisent cette réaction pour tester l'activité des hydrogénases. D'autres études portant sur la photoproduction d'hydrogène à partir de photosensibilisateurs

en milieu homogène utilisent également le méthyl viologène comme agent de transfert d'électrons. ^{27,99,51-55}

Pour nos expériences photoélectrochimiques on travaille avec un excès de méthylviologène par rapport au colorant (rapport de concentration variant de 10 à 100). On s'affranchit de cette manière d'une éventuelle limitation des réactions par la concentration en agent de transfert électronique.

Le méthyl viologène est un produit Aldrich utilisé sans autre purification.

** Choix du catalyseur

Bien que la réaction $2MV^{\cdot+} + 2H^+ \longrightarrow 2MV^{++} + H_2$ soit spontanée du point de vue thermodynamique on n'observe pas de dégagement d'hydrogène en absence de catalyseur.

Dans le mécanisme du système photoréducteur il est primordial que la réaction du méthyl viologène radicalaire sur le proton se fasse rapidement : en effet l'accumulation du radical $MV^{\cdot+}$ peut donner lieu à des réactions parasites

- Soit par recombinaison directe. $P_r^+ + MV^{\cdot+} \longrightarrow MV^{++} + P_r$
- Soit par oxydation de $MV^{\cdot+}$ à l'électrode.

Nous avons donc étudié l'activité de plusieurs catalyseurs de la réaction du radical cation $MV^{\cdot+}$ sur le proton :

chlorure de palladium, platine déposé sur alumine, platine colloïdal, nickel colloïdal. Pour cela nous avons utilisé la méthode standard de test des hydrogénases :

Le méthyl viologène est réduit par le dithionite de sodium a pH 9.



$$E_{S_2O_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 = -1,12 \text{ V/ENH}$$

Les solutions dégazées contenant un excès de dithionite de sodium, le méthyl viologène et le catalyseur sont placées dans des fioles fermées par un bouchon versilic qui joue le rôle de septum et permet le prélèvement d'échantillons du gaz en équilibre avec la solution. L'hydrogène produit est dosé par chromatographie en phase gazeuse (cf, paragraphe suivant)

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	MV^{++}	catalyseur	production d'hydrogène par minute
1- 0,05	—	—	$3,5 \cdot 10^{-6} \text{ lH}_2/\text{mole Na}_2\text{SO}_4$
2- 0,05	—	Nickel colloïdal $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$1,44 \cdot 10^{-4} \text{ lH}_2/\text{mole Na}_2\text{SO}_4$
3- 0,05	$2,23/10^{-4} \text{ M}$		$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ lH}_2/\text{mole Na}_2\text{SO}_4$
4- 0,05	$6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Nickel colloïdal $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$0,88 \text{ lH}_2/\text{mole MV}^{++}$
5- 0,05	$6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Pd Cl_2 $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	7,2 " "
6- 0,05	$6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Pt colloïdal $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	2,9 " "
7- 0,05	$8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Pt/ Al_2O_3 $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$0,20 \text{ lH}_2/\text{mole MV}^{++}$
8 - 0,05	$8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Pt colloïdal $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	2,2 " "
9- 0,05	$1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Pt colloïdal $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$0,12 \text{ lH}_2/\text{mole MV}^{++}$

L'examen de ce tableau confirme l'importance du rôle du catalyseur puisqu'on ne détecte que très peu d'hydrogène en son absence (expérience 3). Les expériences 1 et 2 permettent de vérifier que le dithionite de sodium seul ne peut réduire l'eau en hydrogène.

Les expériences 4, 5 et 6 réalisées avec la même concentration en méthyl viologène montrent que le platine colloïdal et le chlorure de palladium sont des catalyseurs efficaces. Pour les expériences 6, 7 et 9 on a fait varier le rapport concentration en platine colloïdal sur concentration en méthyl viologène. On en déduit que ce rapport doit être

supérieur à 0,1 pour assurer une bonne catalyse du dégagement d'hydrogène.

Ces expériences nous ont permis de choisir le platine colloïdal comme catalyseur de la réaction du méthyl viologène réduit sur le proton. Ce catalyseur présente en effet l'avantage d'être en solution homogène dans le milieu réactionnel. Quelques essais sur le compartiment photoréducteur ont utilisé

- Soit un catalyseur solide ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou Pt O_2) : il faut alors une agitation efficace pour assurer une bonne dispersion du catalyseur dans la solution.
- Soit un sel de platine ($\text{Na}_2 \text{Pt Cl}_6$) ou de palladium (Pd Cl_2) : ces catalyseurs présentent alors l'inconvénient de provoquer un courant résiduel important dû à la réduction des cations métalliques Pt^{4+} ou Pd^{2+} à l'électrode plongeant dans le compartiment photoréducteur.

-NB- Nous avons préparé les catalyseurs dispersés en suspension colloïdale selon la méthode décrite par Rampino et Nord.⁹⁷

On dissout 260 mg d'acide hexachloroplatinate dans 100 cc d'une solution colloïdale d'alcool polyvinylique (PVA) à 2% dans l'eau. La concentration en platine est donc $5 \cdot 10^{-3}$ M. On fait bouillir la solution avec la quantité de soude convenable pour convertir le sel métallique en hydroxyde $\text{Pt}(\text{OH})_4$. La solution est alors saturée en hydrogène par barbotage jusqu'à réduction complète du cation Pt^{4+} en métal. Les échantillons de platine en suspension colloïdale ainsi préparés sont conservés dans de petites fioles bouchées et sous atmosphère d'hydrogène.

C- pH DES SOLUTIONS ETUDIEES

Il faut rappeler ici l'influence du pH sur les potentiels standards de demi réaction d'oxydoréduction qui mettent en jeu des protons. Il faut appliquer la relation :

$$E_{\text{pH}} = E^{\circ} - \frac{2,3RT}{nF} \text{pH}$$

n : nombre d'électrons échangés dans la demi réaction

$$\frac{2,3RT}{nF} = 0,058V \text{ à } 20^{\circ}\text{C} \text{ (} 0,060V \text{ à } 30^{\circ}\text{C)}$$

La réaction de réduction de l'eau en hydrogène consomme des protons : elle sera donc favorisée en milieu acide. Lors de la mise au point du compartiment photoréducteur on garde présent à l'esprit le but final du travail : la réalisation d'une pile complète. En effet un compartiment réducteur en milieu très acide uni à un compartiment oxydant en milieu très basique (l'oxydation de l'eau consommant des groupements hydroxyles) revient à fournir une grande partie des 1,23V nécessaires à la décomposition de l'eau en réalisant une pile de concentration avec

$$E_{\text{pile}} (V) = 0,058 \Delta\text{pH}$$

ΔpH : différence de pH entre les milieux photoréducteur et photooxydant.

De plus un déséquilibre de pH important entre les deux compartiments pose un problème de diffusion des espèces au voisinage de la membrane réalisant la jonction.

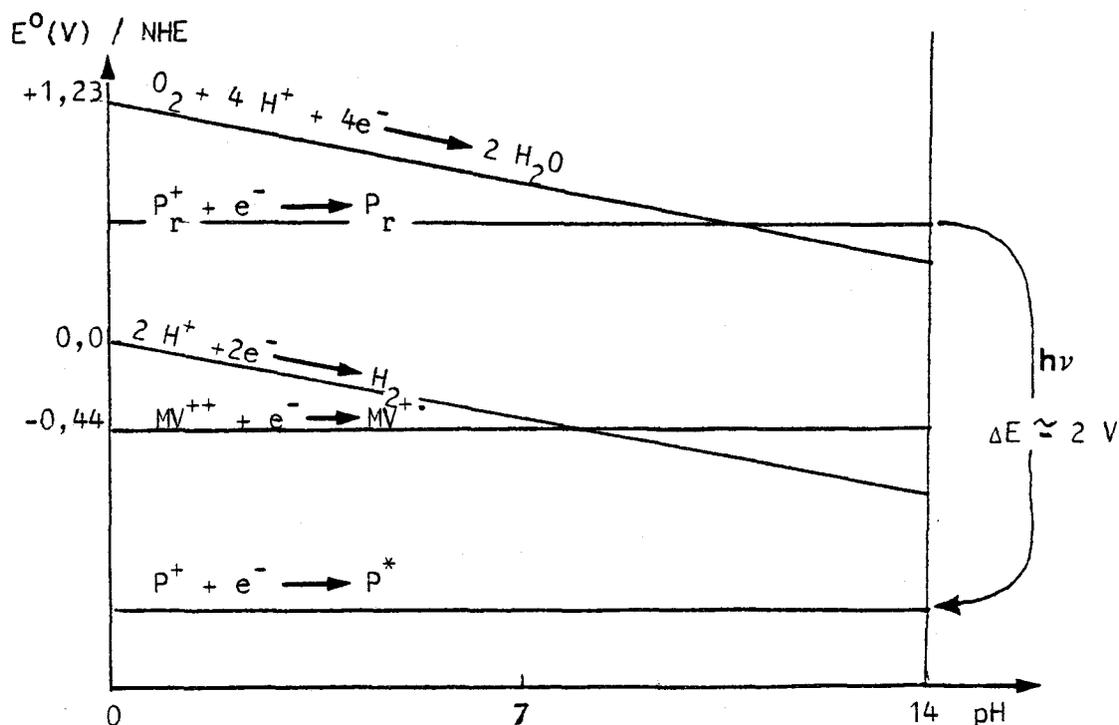
Nous limiterons donc notre étude du compartiment photoréducteur en milieux neutre ou légèrement acide (pH 4 à 7)

D- SCHEMA GLOBAL DU COMPARTIMENT PHOTOREDUCTEUR

On a présenté dans le chapitre III l'échelle des potentiels standards relatifs à la pile complète. Nous nous limitons ici au cas du compartiment photoréducteur en nous intéressant plus particulièrement à la variation des potentiels rédox des couples considérés en fonction du pH.

La littérature et l'étude électrochimique réalisée sur le méthyl viologène (chapitre VI) nous permet d'affirmer que

le potentiel du couple MV^{++}/MV^{+} est indépendant du pH. De plus, si comme nous le supposons, l'oxydation du photosensibilisateur P_r se fait au niveau de l'ion métallique central le potentiel du couple P_r^*/P_r ne varie pas avec le pH.



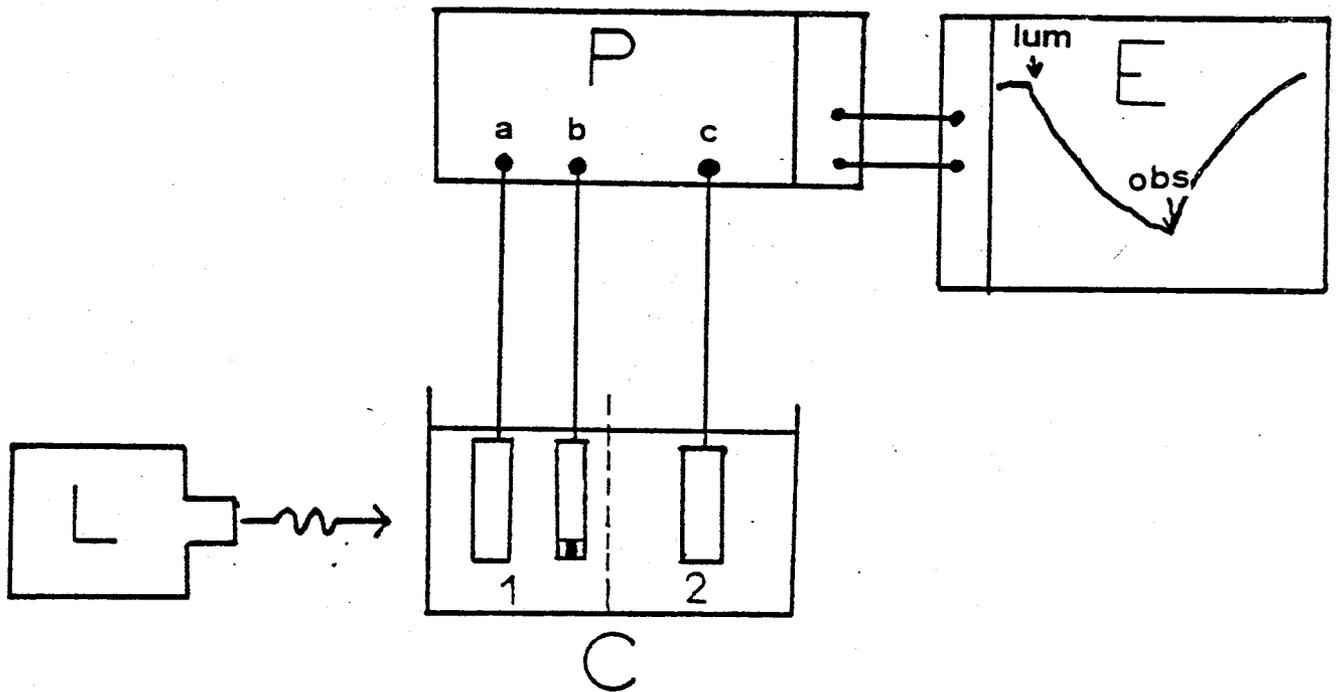
Ce schéma met en évidence que l'efficacité du méthylviologène utilisé comme agent de transfert électronique, suppose un pH inférieur à 7.

Nous allons maintenant présenter le dispositif expérimental permettant les expériences photélectrochimiques de production d'hydrogène.

II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A- MONTAGE POTENTIOSTATIQUE

Pour l'étude du compartiment photoréducteur on remplace la demi pile photooxydante par une solution contenant un couple rédox. Nous utilisons le montage potentiostatique suivant.



P : potentiostat ou TACUSSEL PRT 10 - 0,5L
 AMEL . 551

a : électrode de travail

b : électrode de référence ECS

c : électrode auxiliaire

L source lumineuse : projecteur de diapositives
 PERKEO S équipé d'une lampe à quartz 24 V/250 W

C : cellule

E : enregistreur TACUSSEL équipé d'un tiroir milliampère-
 remètre.

On utilise un montage à trois électrodes. Dans le compartiment contenant le photosensibilisateur on place :

- Une électrode de référence au calomel saturé
 $E_{ref} = +0,25$ V par rapport à l'électrode normale à hydrogène
- Une électrode de travail constituée par un disque de platine platiné d'environ 5 cm^2 de surface.

L'électrode auxiliaire plonge dans le compartiment fictif contenant un couple rédox, elle est constituée par une grille de platine de 25 cm^2 .

Le potentiostat impose une consigne en potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence

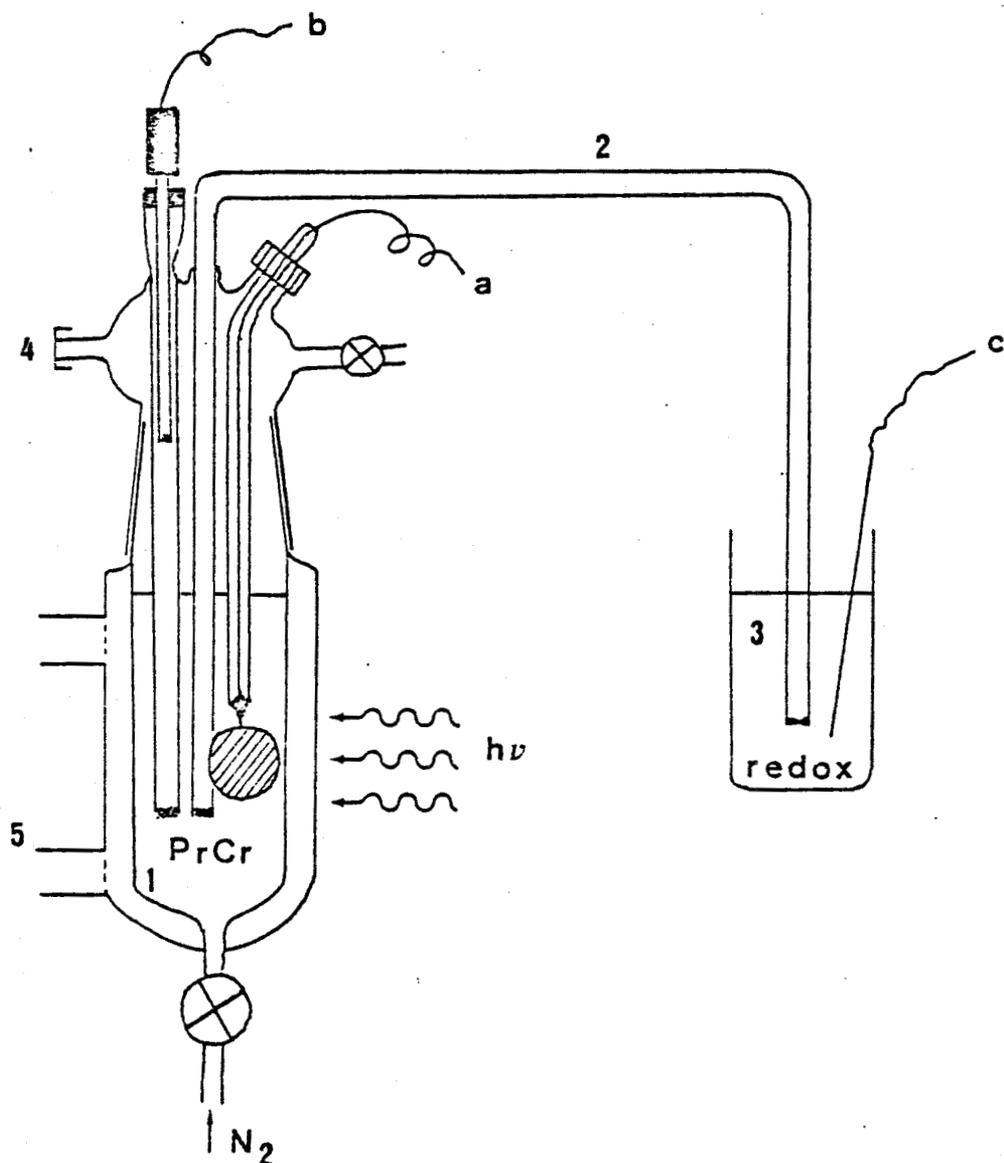


Figure - 17 -

- a Electrode de travail
- b Electrode de référence
- c Electrode auxiliaire
- 1 Compartiment photoréducteur contenant le photosensibilisateur Pr, le catalyseur Cr
- 2 Pont salin réalisant le contact entre les deux compartiments
- 3 Compartiment auxiliaire contenant le couple rédox
- 4 Septum permettant l'échantillonnage des gaz
- 5 Jaquette permettant de thermostatier la cellule



et la maintient constante en ajustant le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Ainsi une variation du potentiel de l'électrode auxiliaire se traduit par une variation du courant délivré par le potentiostat. On enregistre le courant qui passe dans le circuit électrode de travail électrode auxiliaire.

B- CELLULE

Les caractéristiques de la cellule construite sont les suivantes : être étanche aux gaz, réaliser une séparation efficace entre les deux compartiments, permettre l'illumination du compartiment photoréducteur.

Le schéma de la cellule est donné sur la figure 17

La cellule est réalisée en pyrex. Le compartiment photoréducteur est relié au compartiment auxiliaire par un pont salin.

Le compartiment photoréducteur est composé de deux parties qui s'assemblent par un large rodage :

- La partie basse contient la solution à étudier. Une arrivée d'azote au bas de la cellule permet le dégazage des solutions. Cette partie a des parois doubles et permet ainsi une circulation d'eau dans la jaquette extérieure afin de thermostatier la cellule à 25°C.

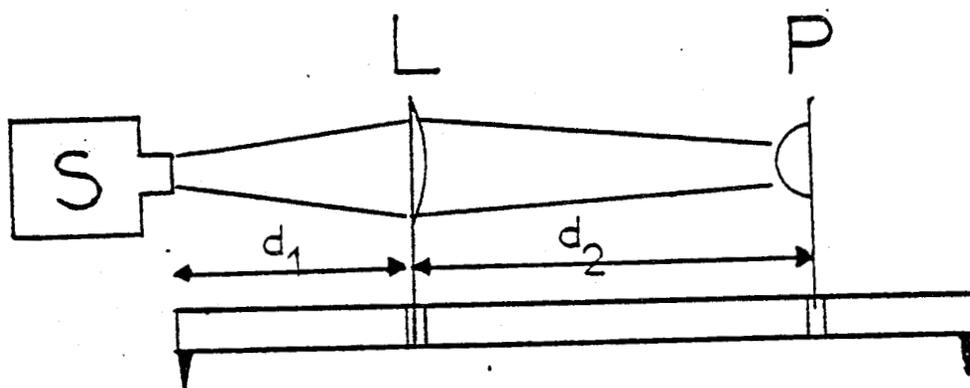
- La partie haute est équipée de rodages permettant d'introduire les électrodes et le pont salin tout en maintenant l'étanchéité de la cellule. Une tubulure latérale munie d'un robinet permet l'évacuation du gaz pendant le dégazage à l'azote. Cette partie est également équipée d'un septum qui permet des prises d'essais du gaz en équilibre avec la cellule.

C- DISPOSITIF D'ECLAIRAGE

La source lumineuse utilisée est un projecteur de diapositives équipé d'une lampe en quartz 250 W/24 V. On focalise la lumière sur l'électrode à l'aide d'une lentille. Avant d'atteindre la solution la lumière est filtrée par la jaquette thermostatique : après passage au travers des parois

de verre pyrex et de l'eau on peut affirmer qu'aucun rayonnement infra rouge ou ultra violet ne parvient jusqu'à la solution.

L'intensité du rayonnement a seulement été mesurée à l'entrée de la cellule, le dispositif expérimental ne permettant pas de faire des mesures du flux lumineux atteignant effectivement les molécules de colorants. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un pyranomètre calibré par le service météorologique français. Le dispositif de mesure est le suivant :



S : source lumineuse.

L : lentille de verre permettant la fabrication du faisceau lumineux.

P : pyranomètre.

Nous avons effectué une série de mesures en faisant varier la distance d_2 pour une distance d_1 fixe. Le tableau donne les résultats obtenus.

$d_1 = 17\text{cm}$	
d_2 (cm)	I (mW/cm^2)
19	212
22	248
23	248
24	244
25	236
30	192

A l'entrée de la cellule on a une intensité lumineuse totale de $250 \text{ mW}/\text{cm}^2$. La lumière active dans notre système

a une longueur d'onde comprise entre 600 et 700 nm. En assimilant la lampe à un corps noir porté à 3500 K on calcule que 8% de l'énergie totale émise se trouve dans la gamme utile soit 20mW/cm^2 . Ce flux lumineux est environ une fois et demi supérieur à l'intensité maximale du rayonnement solaire dans cette gamme d'énergie (14mW/cm^2).

Pour les expériences photoélectrochimiques la cellule est placée à la même position exacte du pyronomètre. Les valeurs d'intensité lumineuse données ci dessus sont donc des valeurs maximales. En effet pour évaluer la lumière disponible pour la réaction photochimique il faut soustraire les pertes par absorption et réflexions de la double paroi de la cellule.

D- DOSAGE D'HYDROGENE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Le dosage de l'hydrogène produit a été fait soit en fin d'expérience, soit par différentes prises d'essai tout au long de la manipulation.

En effet pour les premières manipulations la quantité d'hydrogène produit n'était mesurée qu'en fin de manipulation. L'expérience électrochimique terminée, le gaz contenu dans la tête de cellule était chassé à l'azote dans une réserve à gaz de volume connu. On analysait alors le mélange gazeux contenu dans cette réserve. Ce procédé provoquait une dilution de l'hydrogène et des pertes car la purge de la cellule ne pouvait être complète.

Par la suite nous avons équipé la tête de cellule d'une tubulure latérale fermée par un septum. Ceci a permis le prélèvement d'échantillons gazeux tout au long de l'expérience et de suivre ainsi la production d'hydrogène au cours du temps.

Ce procédé a permis d'abaisser la limite de détection en hydrogène et de réduire la durée des manipulations.

Le gaz à analyser est prélevé à l'aide d'une seringue étanche au gaz de $100\ \mu\text{l}$

L'analyse est effectuée à l'aide d'un chromatographe INTERSMAT A 112 en utilisant un catharomètre comme détecteur et la colonne est garnie de tamis moléculaire 5Å

Les constituants du mélange gazeux à analyser sont les

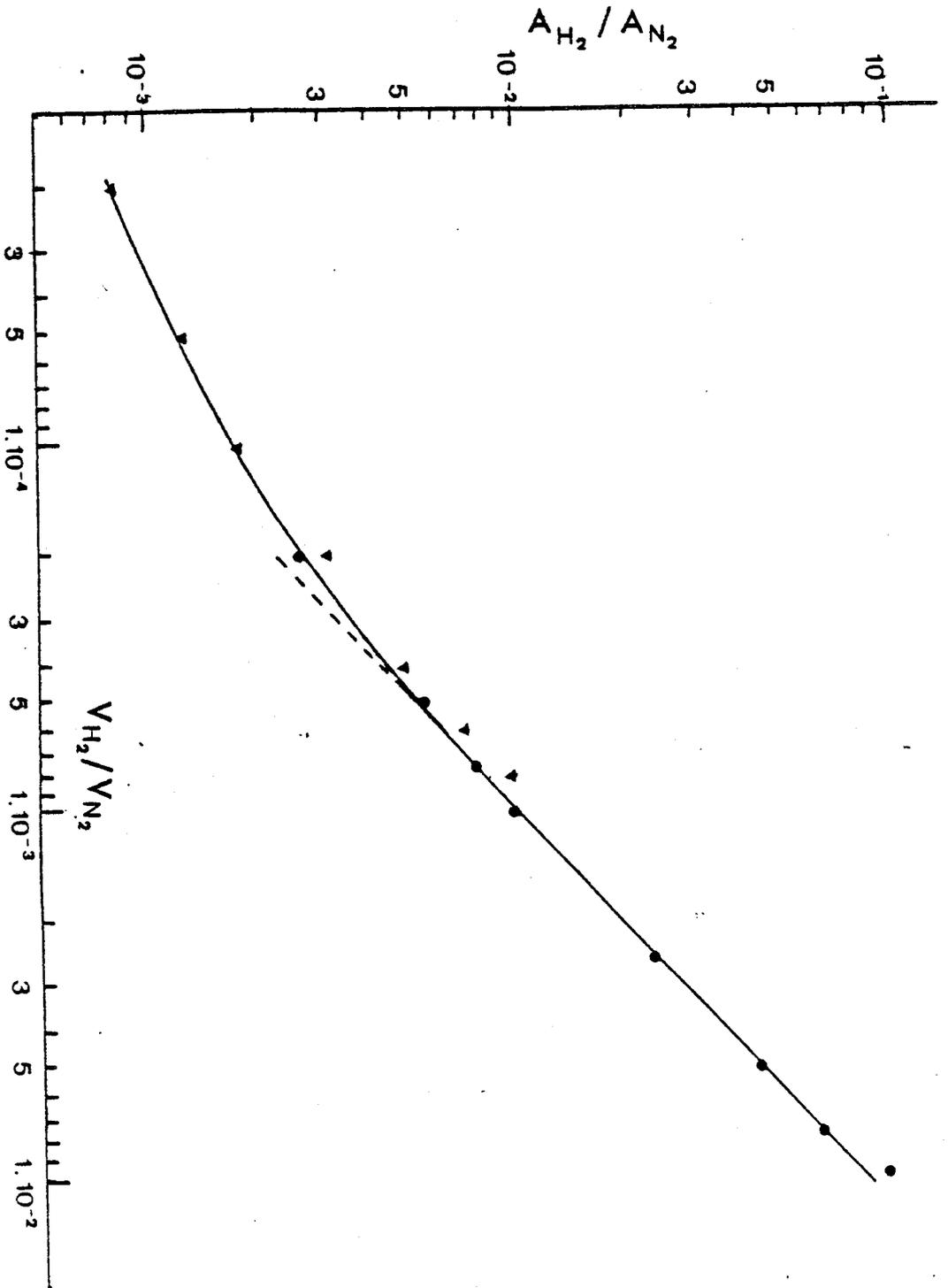


Figure - 18- Courbe d'étalonnage pour le dosage chromatographique de l'hydrogène. Le rapport des surfaces (A) du pic de l'hydrogène sur le pic de l'azote est porté en fonction des rapports volumiques de ces deux gaz. (▼ expérience n°1, ● expérience n°2). Tension de la cellule de mesure : 100 mA/. Température du four 50°C, température de l'injecteur et de la cellule 130°C, gaz vecteur : Argon, P = 0,8 bar.



suivants : hydrogène, azote et des traces d'oxygène restant malgré le dégazage préliminaire.

Les solutions étant dégazées par de l'azote, le constituant majeur du mélange gazeux reste l'azote. On peut donc considérer que la concentration de ce gaz est maintenue constante tout au long de la manipulation. L'azote est donc utilisé comme étalon interne et tous les autres pics sont normalisés par rapport au pic de l'azote. On élimine ainsi toute imprécision sur les volumes injectés (environ 2%)

Pour mettre au point la méthode de dosage chromatographique nous avons essayé deux gaz vecteurs : l'hélium et l'argon. Les résultats obtenus avec l'argon étant beaucoup plus reproductibles on a utilisé ce gaz vecteur pour toutes les analyses.

La courbe d'étalonnage du dosage d'hydrogène est obtenue en analysant des mélanges d'azote contenant des quantités croissantes d'hydrogène. La courbe d'étalonnage est donnée figure 18. On représente en abscisse le rapport du volume d'azote sur le volume d'hydrogène et en ordonnée le rapport de la surface du pic d'hydrogène sur celle du pic d'azote. Nous avons effectué deux séries de mesures, la série I pour les grandes dilutions d'hydrogène, la série II pour des concentrations en hydrogène plus importantes. On peut représenter ces deux séries de mesures sur une même figure en utilisant une échelle logarithmique.

La quantité minimale d'hydrogène détectable dans 100ml d'azote est de $2 \cdot 10^{-3}$ ml.

C- DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE TYPE

On introduit dans la cellule la solution à étudier (phthalocyanine, méthyl viologène, catalyseur, électrolyte) portée au pH désiré à l'aide de solutions tampons (on s'assure de l'inactivité électrochimique des constituants du mélange tampon).

L'électrolyte support qui assure une force ionique constante est soit du chlorure de potassium soit du chlorure de sodium. (Le chlorure de sodium est utilisé plus particulièrement pour les solutions micellaires de SDS qui

précipitent en présence d'ions potassium.

La solution est dégazée par un balayage d'azote de qualité R pendant environ 30 minutes. Ce courant d'azote est alors arrêté et le potentiel choisi est appliqué à l'électrode de travail ; on enregistre le courant passant dans le circuit et on attend sa stabilisation. Après plusieurs heures on effectue un dosage de gaz pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de production d'hydrogène à l'obscurité. La solution est alors éclairée, et le potentiel de l'électrode de travail ayant tendance à devenir positif, le potentiel ajuste le courant passant dans le circuit extérieur afin de maintenir ce potentiel constant. On enregistre alors un photocourant qui est la différence du courant imposé par le potentiostat à la lumière et à l'obscurité.

Le photocourant met plusieurs dizaines de minutes à s'établir, contrairement aux résultats observés lorsqu'on éclaire des électrodes photosensibles. La production d'hydrogène est suivie par analyse chromatographique du gaz en équilibre avec la solution.

III- RESULTATS

Nous avons effectué un grand nombre de manipulations qui pourraient être considérées comme négatives puisqu'elles donnaient un faible photocourant ou un mauvais rendement en hydrogène. Néanmoins ces expériences ont contribué à améliorer les conditions de l'étude. Cela nous a amené à modifier à plusieurs reprises la cellule de mesure et nous a conduit à choisir le montage potentiostatique décrit précédemment.

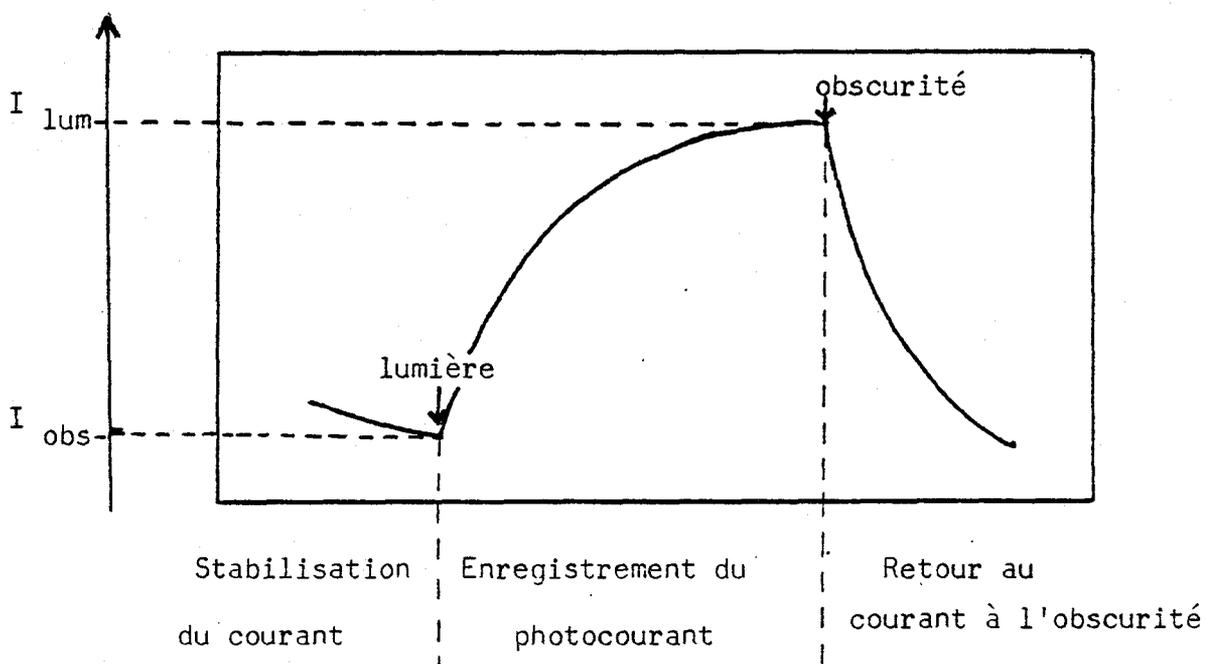
L'étude spectroscopique nous a permis d'évaluer la pureté des colorants utilisés et une mise au point de nouvelles méthodes de purification des phthalocyanines tétrasulfonées nous a permis d'améliorer de façon importante leur pureté au cours du travail. Nous avons également envisagé l'utilisation d'un agent de transfert électronique et d'un catalyseur pour favoriser le dégagement d'hydrogène. Ces manipulations nous ont amenés à préciser et à classer les différents paramètres du compartiment photoréducteur.

Nous ne reportons dans ce paragraphe que les derniers résultats. Nous donnons d'abord quelques exemples de résultats obtenus lors de mesures de photocourant et nous présentons ensuite les résultats obtenus en photoproduction d'hydrogène.

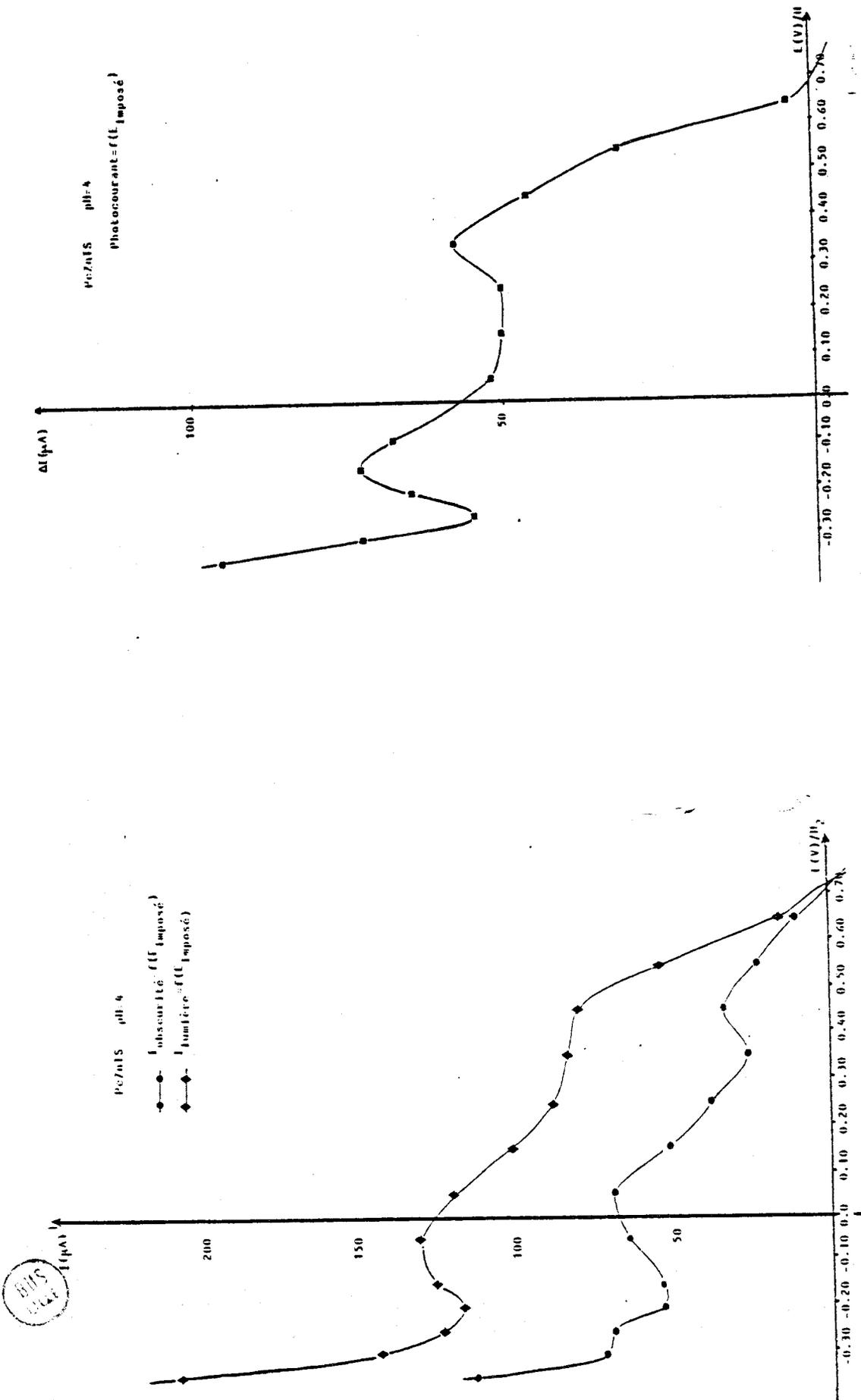
A- MESURES DE PHOTOCOURANT

Dans la première étape de notre travail nous avons mesuré les photocourants obtenus sur des solutions de phthalocyanines photoréductrices qui avaient été préalablement sélectionnées par des mesures de photopotentiels

Pour ces mesures on utilise le montage potentiostatique décrit précédemment. Pour une valeur de potentiel imposé on attend la stabilisation du courant à l'obscurité puis on éclaire la solution contenant le photosensibilisateur. On enregistre la variation du courant en fonction du temps. Après stabilisation on éteint la source lumineuse et on observe le retour à l'obscurité



On applique successivement à l'électrode de travail différentes valeurs de potentiel mesuré par rapport à la référence. Le photocourant est caractéristique des phénomènes se produisant à la lumière au sein de la solution. Le critère de sélection des systèmes est donc l'obtention d'un photocourant



- figure 19 - Expérience de photocourant sur une solution de phthalocyanine tétrasulfonée de zinc en milieu tampon pH 4

maximum. Les figures 19 et 20 représentent deux séries de mesures obtenues pour les phthalocyanines tétra sulfonées de zinc et de magnésium en solutions aqueuses à pH₄.

Pour chaque manipulation on a tracé :

$$I_{\text{obs}} = f(E \text{ imposé})$$

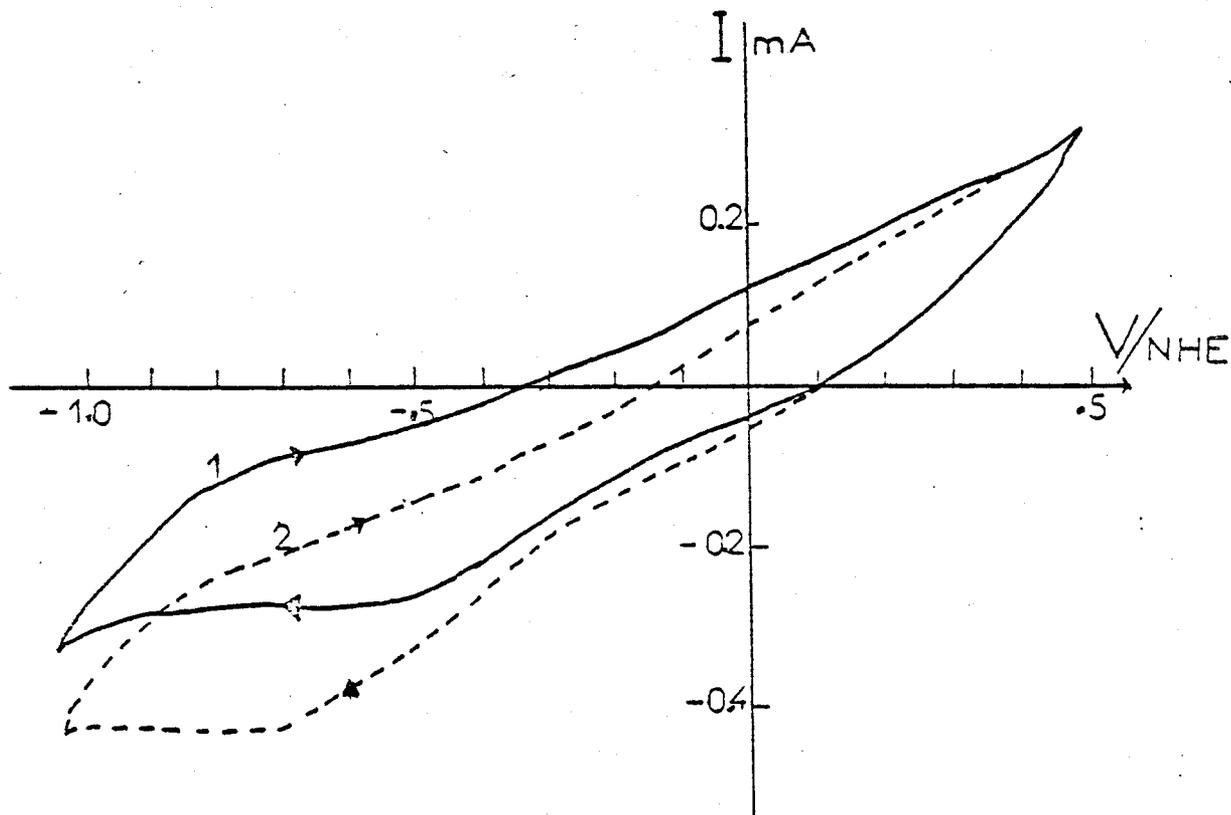
$$I_{\text{lum}} = f(E \text{ imposé})$$

$$\text{Photocourant} = I_{\text{lum}} - I_{\text{obs}} = f(E \text{ imposé})$$

Des résultats analogues ont été obtenus au cours d'une étude de la phthalocyanine tétra sulfonée de zinc réalisée dans un autre laboratoire⁹⁸. La méthode utilisée était légèrement différente et permettait une étude plus rapide.

Les courbes obtenues par balayage potentiodynamique d'une solution aqueuse de phthalocyanine de zinc tétrasulfonée à pH 9 sont données ci dessous.

La courbe 1 représente l'enregistrement du courant à l'obscurité, la courbe 2 le cycle obtenu sous illumination.



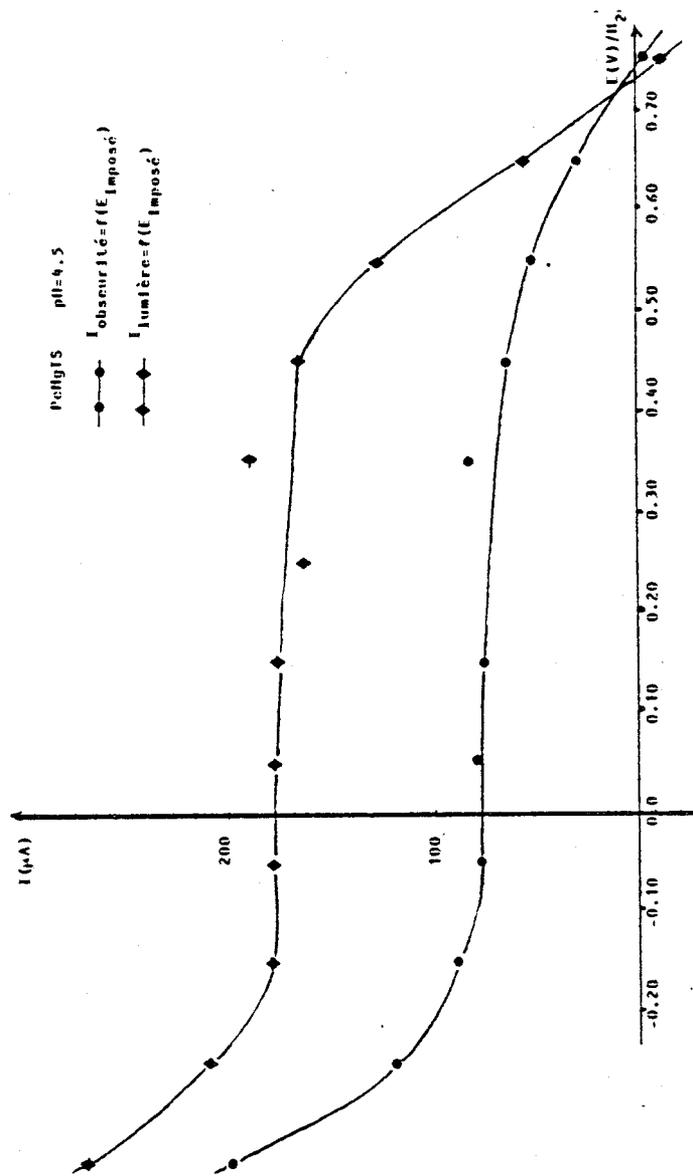
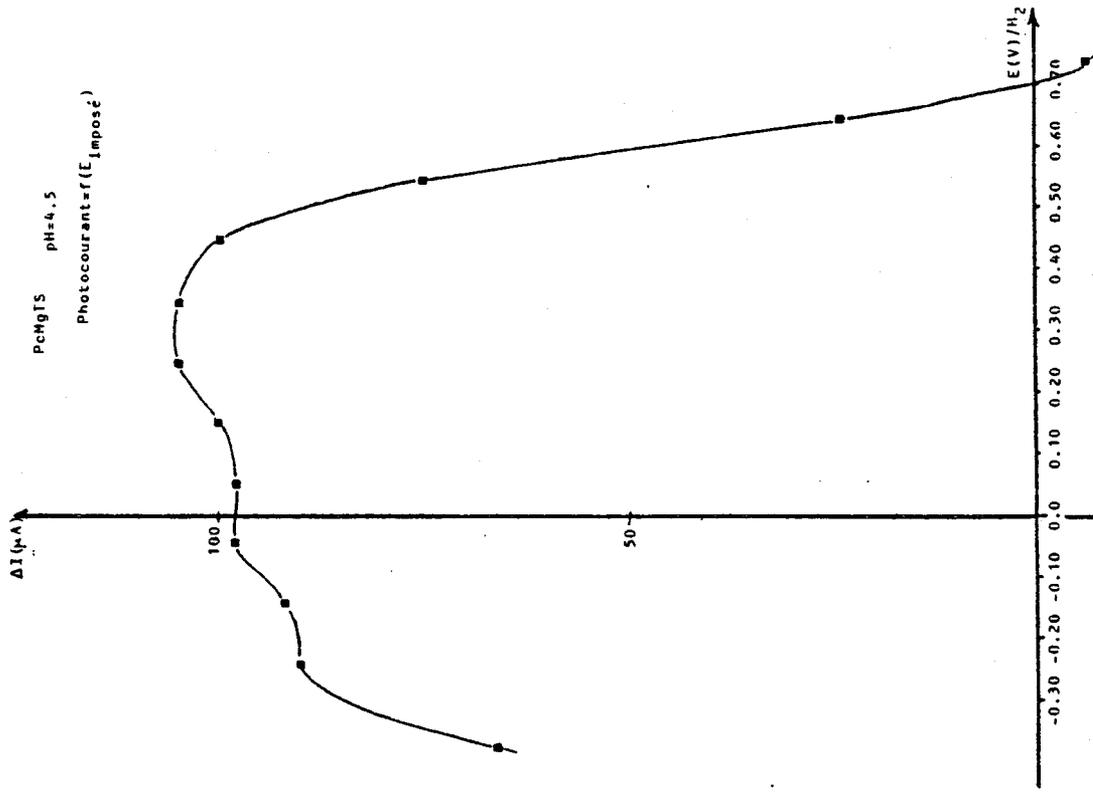


figure 20 - Expérience de photocourant sur une solution de phthalocyanine tétrasulfonée de magnésium en milieu tampon pH4.5

La phthalocyanine de zinc tétrasulfonée présente un photocourant cathodique qui ne peut s'expliquer que par la régénération à la cathode des espèces P^+ accumulées sous illumination :



Il est cependant impossible de faire une analyse vraiment quantitative des mesures de photocourants obtenus. Le système n'est en effet pas parfaitement défini autant du point de vue électrochimique que du point de vue photochimique : la surface de l'électrode est très grande, les conditions de diffusion sont mal définies (contrôlées par la convection naturelle), la lumière peut être absorbée loin de l'électrode, les colorants peuvent s'adsorber sur l'électrode.

Pour justifier le mécanisme proposé il était nécessaire de mesurer des quantités d'hydrogène produit.

B- PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

L'objectif de ce travail était dans un premier temps des manipulations donnant des résultats positifs pour le système photoréducteur. Ensuite une étude plus fondamentale des différents constituants permettrait de déterminer les mécanismes des diverses réactions et de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement du système.

Les études ont porté sur les phthalocyanines de magnésium zinc, chrome et sur la phthalocyanine non métallée. Nous avons effectué un grand nombre de manipulations en faisant varier les divers paramètres de la réaction (concentration, pH, potentiel de travail). Au début de l'étude nous espérions une action directe plus facile de la phthalocyanine sur l'eau, par la suite nous avons été amenés à ajouter un agent de transfert électronique facilitant la formation d'hydrogène moléculaire.

Le critère de choix d'un système intéressant est l'obtention d'un photocourant maximum. En effet le photocourant, dû à la régénération électrochimique du colorant, est un témoin de la réaction photochimique. Pourtant nous avons effectué des expériences qui, malgré un photocourant important, ne donnaient pas d'hydrogène. On a alors prédominance des réactions en retour et des réactions parasites (recombinaison des charges, réoxydation à l'électrode de $MV^{+\cdot}$). Nous présentons ici des manipulations représentatives de production d'hydrogène. Les systèmes retenus donnent des photocourants de 80 à 200 μA . Un photocourant de 100 μA correspond à une production d'hydrogène de 0,042 ml par heure si on considère que le passage des électrons sert exclusivement à la production d'hydrogène : en effet on utilise pour ce calcul la formule $q(Cb) = I(A) \cdot t(s)$

$$I = 100 \mu A \quad t = 3600s \quad q = 0,36 Cb$$

La formation d'une mole d'hydrogène nécessite $2 \times 96500 Cb$
 soit : $v_{H_2}(cm^3) = \frac{0,36 \times 22\,400}{2 \times 96500} = 0,042 cm^3 H_2$

Un élément important de notre étude est le choix du potentiel imposé à l'électrode de travail. D'après l'échelle de potentiel présentée au début de ce chapitre il suffit que ce potentiel soit inférieur de 180 mV au potentiel standard du couple P/P^+ pour assurer une régénération à 99,9%. De plus ce potentiel doit être supérieur au potentiel thermodynamique de l'hydrogène mais il faut tenir compte des réactions parasites pouvant intervenir aux électrodes. En effet si le potentiel est supérieur au potentiel standard du couple $MV^{++}/MV^{+\cdot}$ c'est à dire à -0,44V la réaction du méthyl viologène réduit sur l'eau est en concurrence avec la réaction de réoxydation du radical cation à l'électrode. La consigne en potentiel de l'électrode de travail doit être un compromis entre ces diverses valeurs.

Notre plan de travail a été le suivant : nous avons tout d'abord imposé à l'électrode de travail d'être à un potentiel peu éloigné de celui de l'électrolyse de l'eau, c'est à dire la valeur la plus négative que nous puissions fixer sans dégager d'hydrogène.

Le potentiel thermodynamique d'électrolyse est $E = -0,060$ pH à 30°C . A ce potentiel compte tenu des surtensions aux électrodes (environ 90 mV de surtension sur électrode de platine platinée pour le dégagement d'hydrogène) la quantité d'hydrogène produite à l'obscurité doit être faible. Pour cette valeur du potentiel la régénération de la forme oxydée du colorant est plus efficace. En effet la réaction à l'électrode $\text{P}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{P}$ est fortement déplacée vers la droite.

De même la réoxydation parasite à l'électrode de travail du méthyl viologène radicalaire est alors peu importante. Si on place l'électrode de travail au potentiel thermodynamique d'équilibre entre le proton et l'hydrogène gazeux on parle non plus de photolyse mais plutôt d'électrolyse photoassistée.

Pour un potentiel imposé proche du potentiel thermodynamique de l'hydrogène, on étudie un système donné à l'obscurité puis à la lumière. Si la production d'hydrogène est plus forte à la lumière qu'à l'obscurité on étudie le comportement du système en imposant à l'électrode d'être à un potentiel de plus en plus oxydant par rapport à la valeur du potentiel thermodynamique.

Nous reportons d'abord les résultats obtenus avec des solutions micellaires de phthalocyanines puis avec des phthalocyanines tétrasulfonées en solution aqueuse.

* Solutions micellaires de phthalocyanines non substituées
expériences 1 à 4

Nous avons regroupé dans le tableau 21 les résultats obtenus pour les différents systèmes utilisant des solutions micellaires de phthalocyanines de magnésium non substituées. Sur ce tableau nous avons porté la composition et le pH des solutions étudiées, le potentiel imposé à l'électrode de travail. Ce tableau permet de comparer des comportements du système à l'obscurité et à la lumière : on donne la production d'hydrogène et la durée de l'expérience dans chacun des cas.

No	pH	E_{H^+/H_2} (1)	E_{Impose}	obscurité		lumière		rapport	
				ml H_2/h	durée	ml H_2/h	durée		
1	MgPc SDS (4.66g/1)	4.2	-500	-500	0.031	4 hr	0.234	15 hr	7.8
2	MgPc SDS (7g/1)	5.8	-600	-540	0.0006	15 hr	0.0125	7 hr	20.8
3	MgPc SDS (15g/1) + Pt colloïdal + MW^{++} $2 \cdot 10^{-4}M$	4.0	-490	-470	0.39	20 hr 15	0.57	18 hr 10	1.6
4	MgPc SDS (15g/1) + Pt colloïdal + MW^{++} $2 \cdot 10^{-4}M$	4.0	-490	-450	0.001	2 hr 15	0.021	3 hr	21

Tableau 21

expériences de photoproduction d'hydrogène de 1 à 4. Les valeurs de potentiels sont données par rapport à ECS



La dernière colonne donne le rapport des quantités d'hydrogène mesurées à la lumière et à l'obscurité.

Les expériences 1 et 2 ont été réalisées sans méthyl viologène. L'expérience 1 a été réalisée au potentiel thermodynamique de l'hydrogène tandis que pour l'expérience 2 le potentiel était de 60 mV plus oxydant que le potentiel d'électrolyse.

Les expériences 3 et 4 font intervenir un système complet (colorant, catalyseur et couple transfert) et ont été réalisées respectivement à 20 et 40 mV du potentiel d'électrolyse.

En raison de problèmes expérimentaux, la quantité d'hydrogène n'a pu être mesurée qu'en fin d'expérience. On mesure d'abord l'hydrogène obtenu à la fin de la période d'éclairement puis après purge de la cellule on mesure la production d'hydrogène à l'obscurité au même potentiel. On note que le rapport entre H_2 mesuré à la lumière et H_2 mesuré à l'obscurité est beaucoup plus important lorsque le potentiel imposé est plus éloigné du potentiel thermodynamique; cependant la quantité absolue d'hydrogène est plus faible.

** Solutions aqueuses de phthalocyanines tétrasulfonées

La première expérience reportée ci dessous ne fait pas intervenir d'agent de transfert électronique. Dans les expériences suivantes nous avons utilisé le méthyl viologène et un catalyseur pour favoriser le dégagement d'hydrogène.

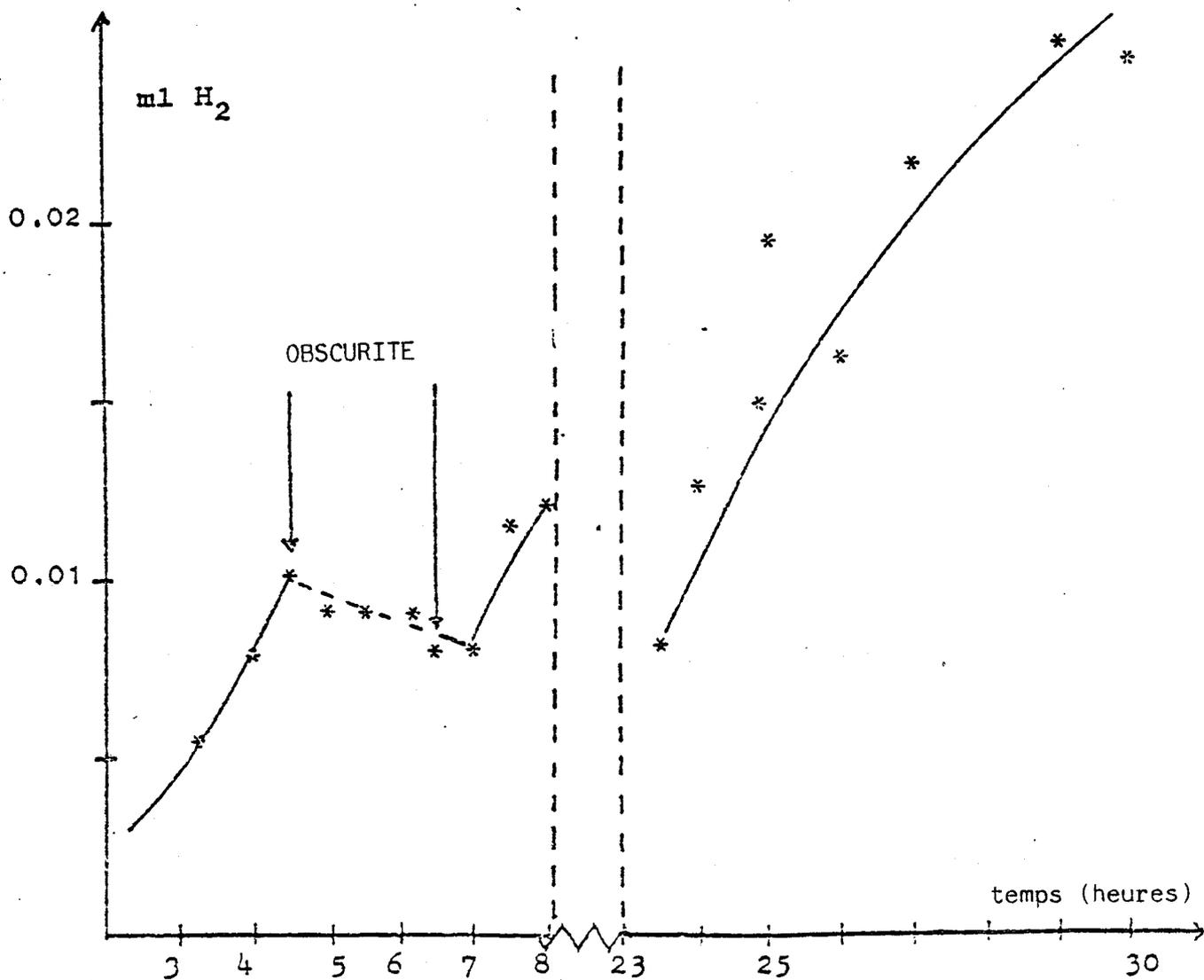
Expérience 5 :

Nous avons obtenu des résultats positifs avec de la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée. La solution étudiée contient seulement le photosensibilisateur et de l'oxyde de platine comme catalyseur de dégagement d'hydrogène. On maintient la dispersion du catalyseur dans le milieu réactionnel en agitant la solution. La production d'hydrogène en fonction du temps est représentée sur la figure ci après.

Expérience 5 : Dégagement d'hydrogène en fonction du temps.

PcZnTS:40 mg/l; pH = 5,3; Pt O₂ : 5 · 10⁻²g/l

$E_{H^+/H_2} = -0,560$ V/ECS $E_{imp} = -0,535$ V/ECS



La discontinuité dans la courbe indique une période de 15 heures à l'obscurité. On constate des pertes en hydrogène pendant les périodes d'obscurité. Les chromatogrammes obtenus pour le dosage du gaz contenu dans la cellule indiquent également la présence de traces d'hydrogène. Ces observations posent donc le problème d'étanchéité de la cellule au niveau du rodage et du septum lors des manipulations de grande durée



Pour cette manipulation la quantité d'hydrogène détectée est donc certainement inférieure à la quantité d'hydrogène réellement produite.

Expériences 6 et 7

Nous avons également observé une photoproduction d'hydrogène en utilisant une phthalocyanine tétrasulfonée de chrome. Pour l'expérience 6 nous avons utilisé une solution de phthalocyanine de chrome tétrasulfonée (40 mg/l) du méthylviologène (10^{-3} M) à pH 4, en présence de platine colloïdal. Nous avons imposé à l'électrode de travail un potentiel de 50 mV supérieur au potentiel thermodynamique de dégagement d'hydrogène.

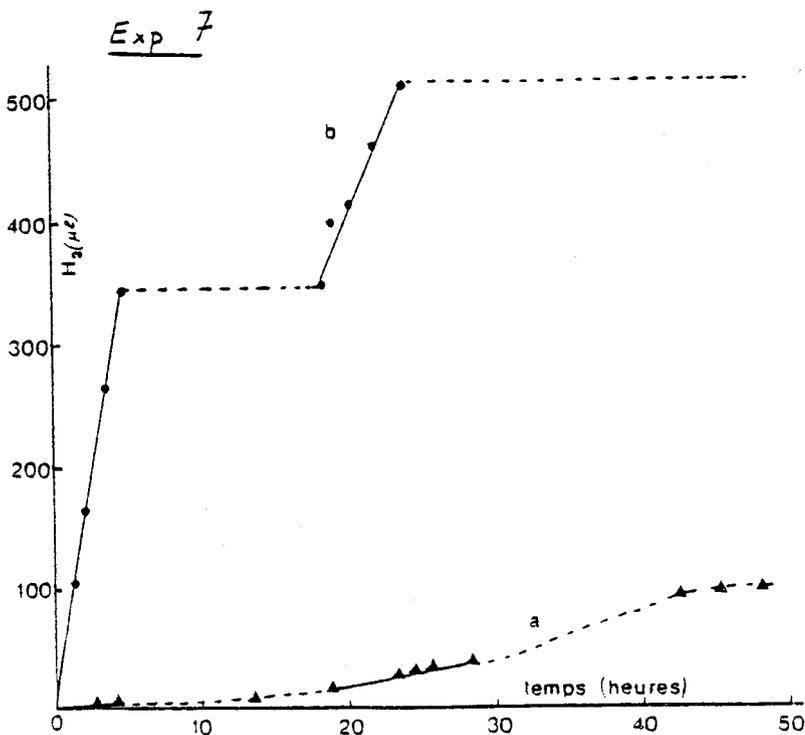
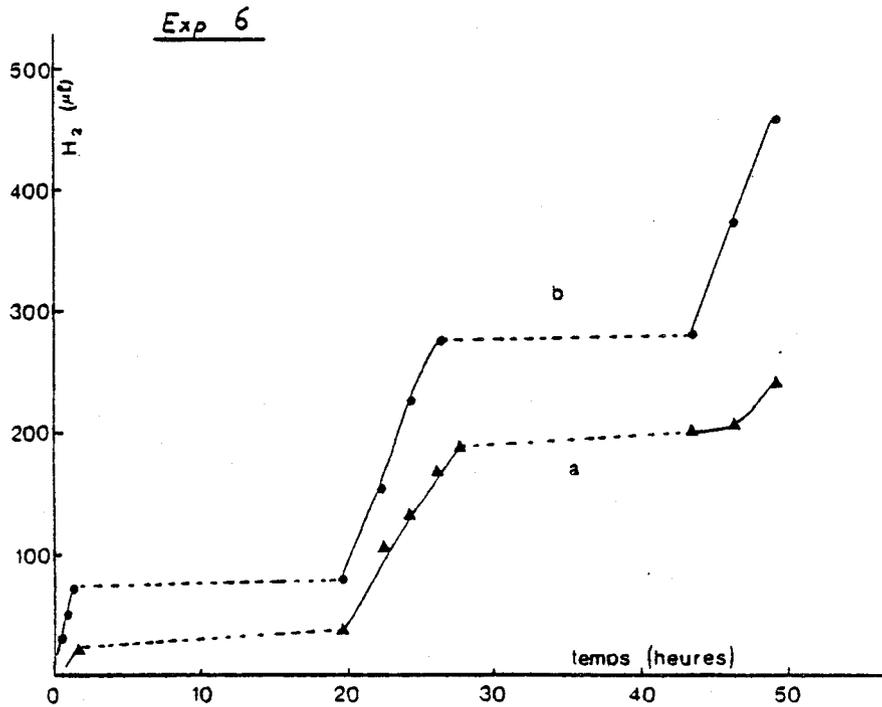
Pour l'expérience 7 nous avons travaillé à pH 6, le catalyseur utilisé est de l'hexochloroplatinate de sodium (10^{-3} M) et le potentiel imposé est supérieur de 50 mV au potentiel thermodynamique.

Les expériences ont duré environ cinquante heures. Elles ont été interrompues au bout de ce laps de temps en raison des entrées d'air qui se produisent au niveau du septum après de nombreux prélèvements de gaz.

Les résultats de ces deux expériences sont reportés sur la figure 23. Pour chacune des expériences la courbe a figure la production d'hydrogène en fonction du temps, la courbe b représente la quantité d'hydrogène qui serait produite si tout le photocourant était dû à la régénération des produits.

Pour l'expérience 6 l'efficacité du système définie comme le rapport de la quantité d'hydrogène dégagée sur la quantité théorique donnée par l'intégration du photocourant varie entre 50 et 70%.

Pour l'expérience 7 ce rendement est beaucoup plus faible et de l'ordre de 20%. Ceci s'explique par le catalyseur utilisé. En effet lors de cette expérience le catalyseur est un sel de platine Pt^{4+} qui au potentiel imposé le réduit à l'électrode. Le cycle de réactions est ainsi en partie court-circuité et le photocourant obtenu ne correspond plus que partiellement à la régénération du colorant.



- figure 22 - Expériences 6 et 7

a- Photoproduction d'hydrogène en fonction du temps pour une solution de phthalocyaninetétrasulfonée de chrome (40 mg/l), 10^{-3} M en méthylviologène. Expérience 6: pH 4.5, platine colloïdal; expérience 7: pH 6, hexachloroplatinate de sodium 10^{-3} M.

b- Quantité théorique d'hydrogène calculée par intégration du photocourant.

On remarque que dans les deux cas présentés la production d'hydrogène se poursuit à l'obscurité. Ce phénomène s'observe d'autant mieux qu'il y a eu auparavant une période d'illumination assez longue avec production importante d'hydrogène.

La production d'hydrogène par électrolyse ne pouvant se faire au potentiel imposé on peut émettre les hypothèses suivantes :

- La mise en équilibre solution-hydrogène gazeux est lente l'hydrogène forme des bulles au sein de la solution et leur dégagement en solution non agitée est lent.

- L'une des étapes de la réaction est lente : on a alors accumulation des espèces réduites durant la période d'éclairement et le dégagement d'hydrogène se poursuit à l'obscurité. On peut montrer que la réaction du méthylviologène radicalaire sur le proton est lente. En effet lors des expériences, on peut, après un certain laps de temps d'illumination, déceler l'apparition de la coloration bleue du radical qui se superpose au bleu vert de la solution de phthalocyanine. Cette coloration bleue subsiste un certain moment à l'obscurité. Ceci nous a amené à étudier le mécanisme et la cinétique de la réaction :

$$2MV^{+\cdot} + 2H^+ \xrightarrow{\text{cata}} H_2 + MV^{++}$$

par des techniques électrochimiques.

On espère ainsi déterminer les conditions optimales de pH, de catalyseur pour cette réaction. Cette étude fait l'objet du chapitre VI.

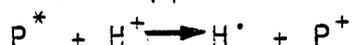
Nous avons également obtenu des résultats positifs avec des solutions de phthalocyanine tétrasulfonée de Nickel, du méthylviologène et du platine colloïdal à pH 4,5. On obtient une production d'hydrogène de 0,012 ml H₂/hr d'illumination à 40 mV du potentiel H⁺/H₂ et de 0.006 ml H₂/hr à 60 mV de E_{H⁺/H₂}.

DISCUSSION

Nous avons donc trouvé des systèmes permettant de réduire l'eau en hydrogène en utilisant des phthalocyanines de Zn, Cr, Ni et Mg comme photosensibilisateurs, de la lumière visible et une régénération électrochimique des colorants utilisés.

On peut tirer diverses conclusions de ce travail :

Les systèmes utilisant le méthylviologène comme agent de transfert électronique donnent une production d'hydrogène plus importante que les systèmes qui supposent une action directe de la phthalocyanine sur l'eau. Ce résultat peut s'expliquer aisément en notant qu'une action directe de la phthalocyanine sur l'eau suppose la multiplication des étapes réactionnelles



conduisant au dégagement d'hydrogène gazeux. Le méthylviologène peut également capter l'électron de la molécule excitée de colorant. Le radical $MV^{\cdot+}$ formé réagit sur l'eau pour donner de l'hydrogène en présence d'un catalyseur convenablement choisi.

Les volumes d'hydrogène dégagés correspondent à plusieurs utilisations du colorant. En effet la quantité de colorant contenu dans la cellule est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mole, ce qui correspond à un volume de $2,2 \cdot 10^{-2}$ ml d'hydrogène pour une seule utilisation de la phthalocyanine.

Dans la plupart des cas la quantité d'hydrogène détectée indique que la phthalocyanine a servi au minimum une dizaine de fois. L'étude des spectres visibles avant et après la manipulation montre que le colorant n'est pas consommé.

Pour évaluer le rendement par rapport à l'énergie lumineuse reçue nous calculons le volume maximal d'hydrogène qui pourrait être produit si toute l'énergie lumineuse était efficace. On rappelle les résultats du calcul d'énergie lumineuse disponible : si on considère que les longueurs d'onde utiles sont comprises en 600 et 700 nm, notre source lumineuse nous donne une énergie d'environ 20 mW/cm^2

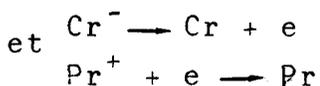
Dans le processus de photoréduction de l'eau, deux photons d'énergie moyenne 2/eV sont utilisés pour former une molécule d'hydrogène. L'utilisation totale de la lumière incidente conduirait à une production d'hydrogène de $4 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. La vitesse de dégagement maximum que nous avons observée est de l'ordre de $0,02 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (PcCrTs, courbe A), ce qui cor-

respond à un rendement de 0,5% par rapport à la lumière incidente de longueur d'onde comprise entre 600 et 700nm. Dans cette estimation, nous avons négligé les pertes de lumière causées par réflexion et transmission; elles contribuent à diminuer un peu le rendement. La faible valeur du rendement s'explique aussi par la fenêtre relativement large d'énergie que nous avons choisie pour ce calcul ($\Delta\lambda=100\text{nm}$). De plus, si comme nous le supposons, l'une des étapes est lente, le rendement par rapport à l'énergie lumineuse s'en trouve considérablement réduit.

CONCLUSION

Les études réalisées jusqu'à présent se sont limitées à l'étude de la demie pile photoréductrice; ceci nécessite l'utilisation d'un potentiostat. Dans les systèmes utilisés nous avons dû travailler à des potentiels peu éloignés de celui de l'électrolyse. La valeur du potentiel de travail est dictée par des conditions contradictoires.

En principe, le potentiel appliqué devrait être tel que la réaction $P^+ + e^- \rightarrow P$ se fasse spontanément à l'électrode. Un potentiel plus négatif que $E_{p^+/p}^0$ assurerait que le photosensibilisateur se trouve sous forme réduite. Ceci est nécessaire pour que des réactions parasites telles que :



ne deviennent trop importantes.

En outre, il est souhaitable que ce potentiel soit aussi éloigné que possible du potentiel de réduction du proton si l'on veut que des économies d'énergie soient réalisées. Dans un système complet c'est la photooxydation de l'eau qui fournira les électrons au potentiel nécessaire pour que le système puisse fonctionner seul.

Le premier objectif de cette étude était de prouver que le système proposé pouvait effectivement permettre la photolyse de l'eau. Ce but est atteint. Cependant les quantités d'hydrogène produites restent très faibles.

Sur la base de ce travail, nous pensons que les pistes suivantes devraient être retenues pour une amélioration du système.

- Pour éviter les phénomènes de recombinaison de charges parasites il peut être envisagé de réaliser la réaction homogène à l'interface de deux liquides non miscibles, capables de solubiliser spécifiquement les réactifs Pr et Cr

- Il faut améliorer la cinétique de la réaction du méthylviologène radicalaire sur le proton. Pour cela une étude plus précise de l'influence du platine colloïdal s'avère nécessaire. Cette étude sera entreprise sur la base des résultats cinétiques obtenus lors des mesures électrochimiques présentées dans le chapitre suivant.

- L'étude spectroscopique (chapitre IV) a mis en évidence l'influence de la force ionique du milieu sur l'équilibre de dimérisation de la phthalocyanine. Le problème de la réactivité comparée du monomère et du dimère s'est alors posé. Des expériences récentes ont montré que la forme monomère est beaucoup plus active; or lors de nos expériences photochimiques l'addition d'électrolyte support, favorisait la dimérisation du colorant. Pour l'étude ultérieure, il faudra donc stabiliser la forme monomère par addition de tensioactif.

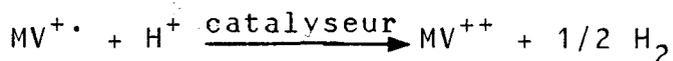
CHAPITRE VI

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU METHYLVILOGENE

Au cours de l'étude photoélectrochimique qui a été traitée dans le chapitre précédent, on a été amené à essayer d'améliorer le transfert de deux électrons à deux protons pour donner une molécule d'hydrogène. Pour cela on a utilisé le méthylviologène (ou dichlorure de N-N' diméthyl 4-4' bipyridinium) symbolisé par MV^{++} . Ce choix s'explique par les raisons suivantes :

- Evstigneev³⁹ a utilisé le méthylviologène comme analogue de la ferredoxine intervenant dans le processus photosynthétique. Ceci se justifie par la similitude des potentiels d'oxydoréduction du méthylviologène et de la ferredoxine : tous deux sont des accepteurs d'électrons à un potentiel légèrement plus négatif ($\approx 20mV$) que le potentiel thermodynamique de réduction du proton à pH 7.

- Les biochimistes utilisent le méthylviologène réduit pour tester les hydrogénases selon la réaction :⁹⁹⁻¹⁰³



Des études récentes portant sur la formation photochimique d'hydrogène utilisent le méthylviologène comme agent de transfert électronique en présence de catalyseur.^{52-56, 104-109}

Cependant il manque un support expérimental pour confirmer les espèces mises en jeu dans la réaction écrite ci dessus, ainsi que pour définir son mécanisme réactionnel.

Afin de préciser le mécanisme de la réaction du méthylviologène réduit sur le proton nous avons entrepris une étude

électrochimique de ce composé. Cette étude a pour but de déterminer les conditions expérimentales favorisant la réaction de formation d'hydrogène : choix du pH de travail, du catalyseur... Il serait également intéressant d'atteindre les constantes cinétiques de la réaction.

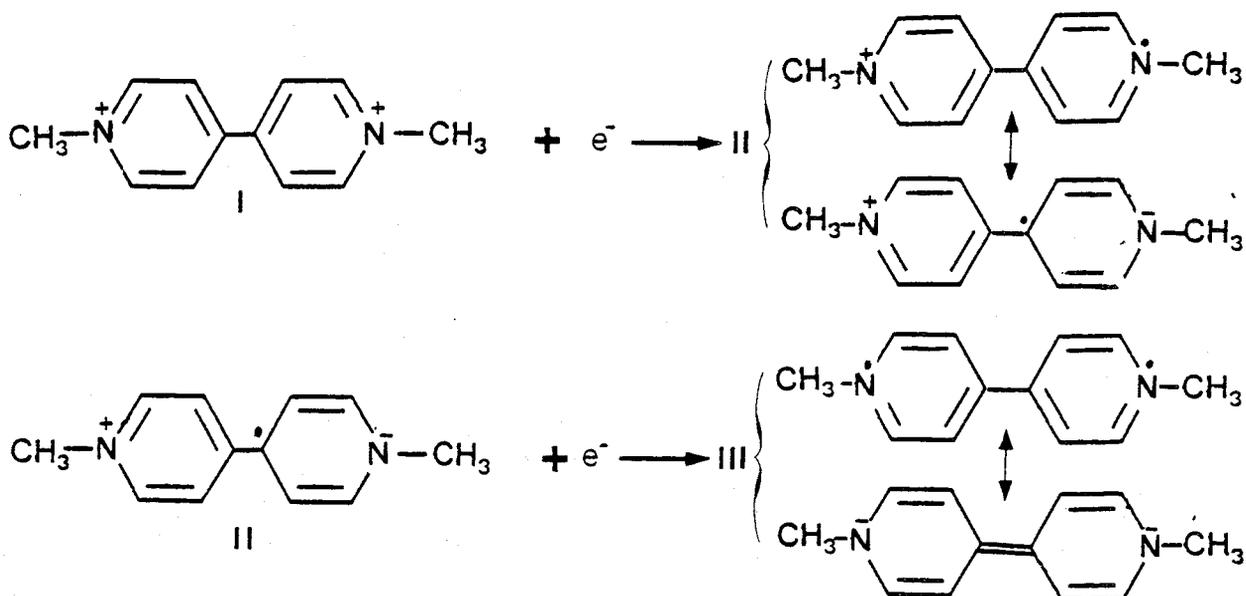
I- BIBLIOGRAPHIE - DEFINITION DE L'ETUDE

L'examen de la littérature révèle que de nombreuses études ont été consacrées au méthylviologène. En effet les viologènes sont très utilisés comme herbicides et en particulier des études électrochimiques des dérivées du N-N' bipyridinium ont été réalisées¹¹⁰⁻¹¹⁶. La première étape de réduction conduit à un cation radical coloré en bleu, stable en absence d'oxygène. Les propriétés herbicides sont dues à ce radical. Dans ce paragraphe nous reporterons les résultats bibliographiques sur l'électrochimie du méthylviologène et définirons les axes de notre propre étude.

A- RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

Les études électrochimiques existant sur ce composé ont surtout utilisé les techniques polarographiques.

Elofson et Edsberg¹¹⁰ ont étudié le comportement polarographique du méthylviologène et du benzylviologène à différents pH. Le méthylviologène présente deux vagues de réduction mono-électroniques représentées comme suit :



La stabilité du radical peut s'expliquer par la résonance entre plusieurs structures équivalentes.

Le potentiel de demi vague de la première réduction ($E_{\frac{1}{2}}^1$) est indépendant de l'acidité du milieu pour des pH variant de 1,5 à 11,5. Elofson et Edsberg donnent $E_{\frac{1}{2}}^1 = -0,680V$ par rapport à l'électrode de calomel saturée en KCl (ECS).

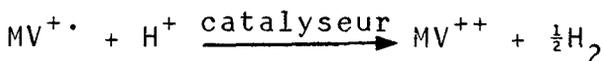
Pour des pH variant de 5 à 13, la seconde étape de réduction est donnée pour $E_{\frac{1}{2}}^2 = -1,040V/ECS$. Pour des pH inférieurs à 5, le potentiel de demi vague $E_{\frac{1}{2}}^2$ diminue et les auteurs signalent des irrégularités dans la forme de la vague. Pour ces raisons la seconde réduction n'a pas fait l'objet d'études approfondies en milieu acide lors de ces travaux.

Il faut aussi mentionner les travaux de Volke¹¹¹ sur la famille des N-N' alkyl bipyridinium qui ont pour but d'étudier les variations des potentiels redox selon les différents substituants.

Des études plus récentes menées par Roullier et Laviron¹¹² sur l'électrochimie des dérivés des naphtopyridines et de N-N' alkyl bipyridinium visent à déterminer le pK de ces composés par des techniques électrochimiques.

B- PLAN D'ETUDE

L'exploitation de la bibliographie n'a donc pas révélé que l'étude par électrochimie du mécanisme de la réaction



ait été abordée. Nous avons donc défini le plan de travail suivant :

- Une étude préliminaire en polarographie à différents pH ayant pour but de retrouver et de préciser les résultats d'Elofson et Edsberg.

- Une étude plus approfondie en voltampérométrie cyclique afin de préciser le mécanisme de la réaction de transfert d'électron au proton en présence de catalyseur.

La voltampérométrie cyclique présente alors l'avantage d'être une méthode d'investigation beaucoup plus rapide.

De plus elle renseigne sur la réversibilité des étapes d'oxydoréduction et permet d'atteindre les constantes cinétiques des réactions. On étudiera à l'aide de cette technique l'influence du catalyseur à différents pH sur le méthylviologène.

Si la réaction entre le cation radical $MV^{+\cdot}$ et le proton correspond à l'écriture proposée par de nombreux auteurs, on s'attend à observer une exaltation de la première vague de réduction en présence de catalyseur et pour une concentration suffisante en proton. En effet l'étape électrochimique $MV^{++} + e^- \rightarrow MV^{+\cdot}$

est suivie d'une réaction chimique



qui recycle le dication, réductible à l'électrode à ce potentiel.

Ce schéma réactionnel correspond au mécanisme "catalytique" (au sens des électrochimistes) détaillé ci après. Il serait également intéressant de suivre l'influence de cette réaction sur la seconde étape de réduction.

L'étude électrochimique du méthylviologène a pour but de préciser les conditions de pH et de catalyseur optimales pour la réaction de transfert d'électrons à l'hydrogène. Il serait alors possible de trouver un compromis entre ces conditions et celles imposées par les expériences photoélectrochimiques.

II--DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A- PREPARATION DES SOLUTIONS

* Le méthylviologène

Le méthylviologène est un produit Aldrich utilisé sans autre purification. En effet des expériences réalisées avec un produit recristallisé dans l'éthanol ne montrent aucune différence.

** Mélanges tampons

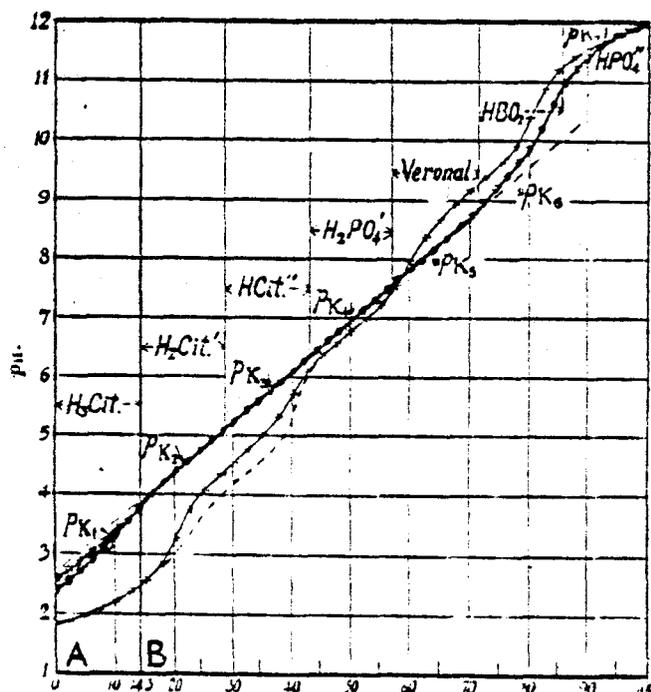
Pour fixer le pH des solutions on utilise les mélanges tampons mis au point par Britton et Robinson¹¹⁷ (symbolisés par TBR).

Ces solutions tampons présentent l'avantage de couvrir une zone importante de pH (de 2 à 12) en utilisant les mêmes composés chimiques, à force ionique constante. La solution aqueuse acide de départ est :

- 0,286 molaire en acide citrique (0,0758 N)
- 0,286 molaire en phosphate monosodique (0,0286 N)
- 0,286 molaire en acide borique (0,0572 N)
- 0,286 molaire en acide barbiturique (0,0286 N)

On obtient ainsi un mélange acide 0,2 N qui donne lieu à sept neutralisations.

La courbe de neutralisation de ce mélange par la soude 0,2 N est donnée ci dessous



Les valeurs de pK des sept acidités sont telles que la courbe de neutralisation est sensiblement linéaire pour des pH de 2 à 12.

Pour obtenir un mélange tampon à un pH donné de force ionique 0,1 N il suffit d'ajouter au mélange acide la quantité de soude 0,2 N nécessaire et de compléter la dilution à deux par de l'eau.

*** Tensioactif

Le tensioactif utilisé est du triton X 100 (produit Aldrich). Par rapport à la gélatine traditionnelle, il présente l'avantage de ne pas se dégrader par oxydation au cours du temps.

**** Catalyseur

La majeure partie de l'étude a été réalisée avec du platine colloïdal en tant que catalyseur. L'intérêt d'un tel catalyseur en suspension colloïdale a été évoqué dans le chapitre V. On s'y reportera également pour la méthode de préparation de ce catalyseur. Quelques essais ont également été effectués en présence d'hexachloroplatinate de sodium.

B- CELLULE UTILISEE

Pour toutes les mesures électrochimiques nous avons utilisé le montage classique à trois électrodes.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS - TACUSSEL C 10).

L'électrode auxiliaire est une électrode inerte en platine (TACUSSEL Pt 11). L'électrode de référence est séparée du compartiment de mesure par un pont salin contenant le même électrolyte support.

Suivant les techniques expérimentales, diverses électrodes de travail ont été utilisées :

- En polarographie : une goutte tombante de mercure
- En voltampérométrie cyclique : une électrode à goutte pendante de mercure (METROHM Kémula) ou une électrode à disque de platine (TACUSSEL EDI Pt). Dans le cas du platine, la faible

surtension de l'hydrogène limite l'étude à des pH supérieurs à cinq. Pour cette raison la majeure partie des expériences électrochimiques a été réalisée avec une électrode de mercure.

Nous avons utilisé une cellule de type TACUSSEL RM04, équipée d'un couvercle avec passages rodés permettant l'introduction des électrodes et d'un dispositif de dégazage des solutions. Les solutions sont dégazées à l'azote ou à l'argon pendant 20 à 25 minutes. En cours d'expérience on maintient un balayage de gaz inerte au dessus de la solution étudiée.

C- APPAREILLAGE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons utilisé :

- Pour les mesures polarographiques un polarographe TACUSSEL type PRG5.
 - Pour les mesures voltampérométriques un potentiostat (P.A.R. 173) piloté par un générateur de signaux (P.A.R. 175).
- Pour les deux techniques les courbes intensité potentiel sont enregistrées sur une table traçante X-Y (IFELEC ou HOUSTON).

III ETUDE POLAROGRAPHIQUE PRELIMINAIRE

Nous avons utilisé trois méthodes conventionnelles en polarographie.

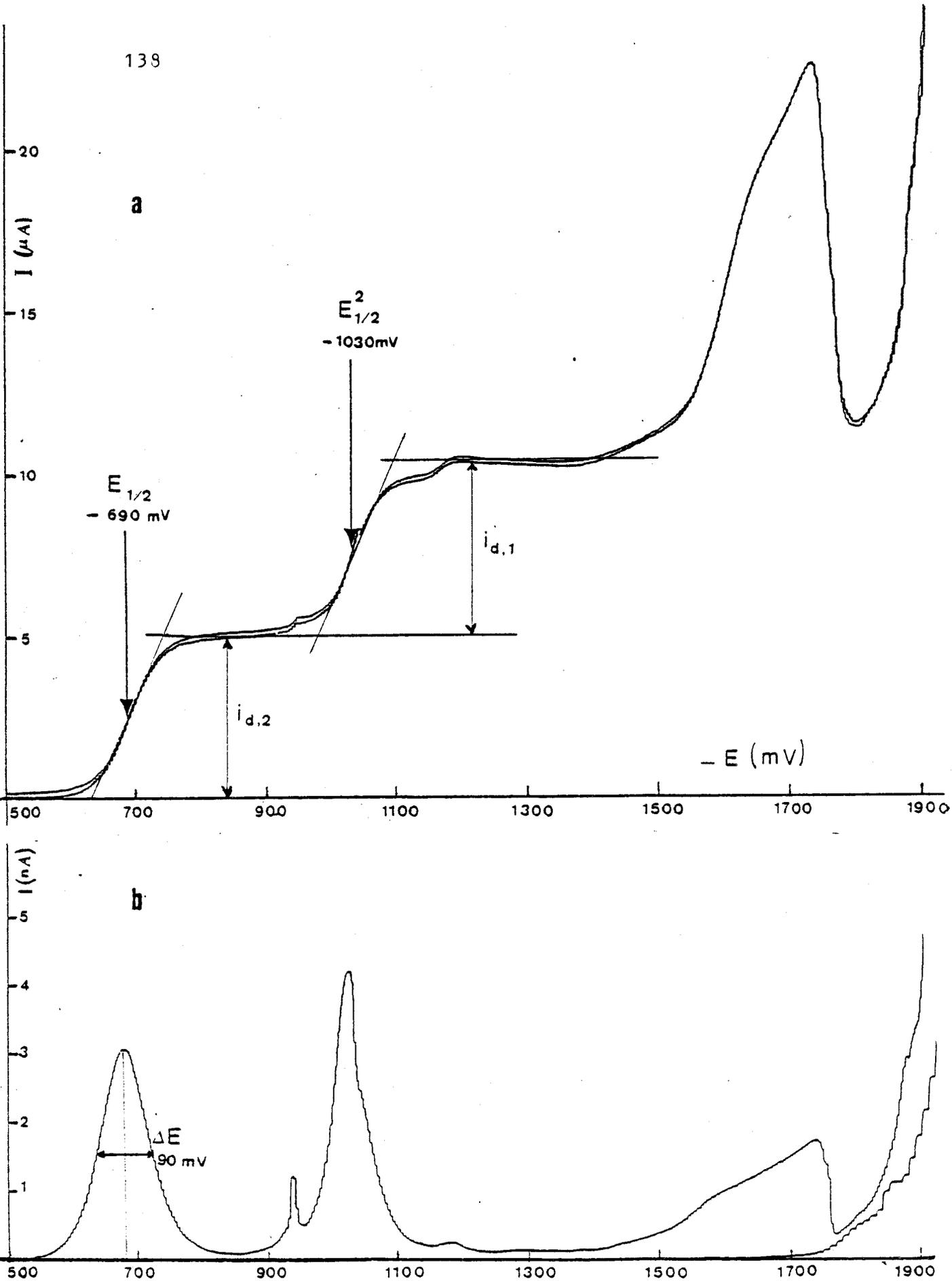
- Polarographie à courant direct.
- Polarographie en courant échantillonné.
- Polarographie impulsionnelle différentielle.

L'étude théorique de ces trois méthodes couramment utilisées ne sera pas reprise ici.

L'étude préliminaire du méthylviologène en polarographie nous a permis de confirmer les résultats bibliographiques et de déterminer les conditions d'études nécessaires.

A- ETUDE EN MILIEU NEUTRE, PHENOMENES D'ADSORPTION

Les premières expériences polarographiques ont mis en



- figure 23 - Polarogrammes en courant échantillonné ((a) et en mode impulsionnel différentiel (b) de solutions aqueuses 10^{-3} M de méthylviologène. milieu : TBR pH 7,0, 0,05% en triton X100, les valeurs de potentiel sont données par rapport à ECS

évidence des phénomènes d'adsorption importants pour les deux vagues de réduction du méthylviologène. Pour supprimer ces phénomènes et obtenir des polarogrammes exploitables et reproductibles il a fallu ajouter une quantité importante de tensioactif. La concentration en TX 100 habituellement utilisée est de l'ordre de 0,02g/l. Nous avons dû multiplier cette concentration par 25 pour améliorer l'allure des polarogrammes. Néanmoins on observe encore des pics d'adsorption en mode impulsionnel différentiel au niveau de la seconde vague de réduction.

La figure 23 présente les polarogrammes obtenus pour une solution 10^{-3} M de méthylviologène en milieu TBR pH 7.0. On y a représenté les résultats expérimentaux obtenus pour deux modes polarographiques : courant échantillonné (a) et impulsionnel différentiel (b). On note au niveau de la seconde vague, sur la courbe a la pré vague d'adsorption et sur la courbe b la déformation du pic.

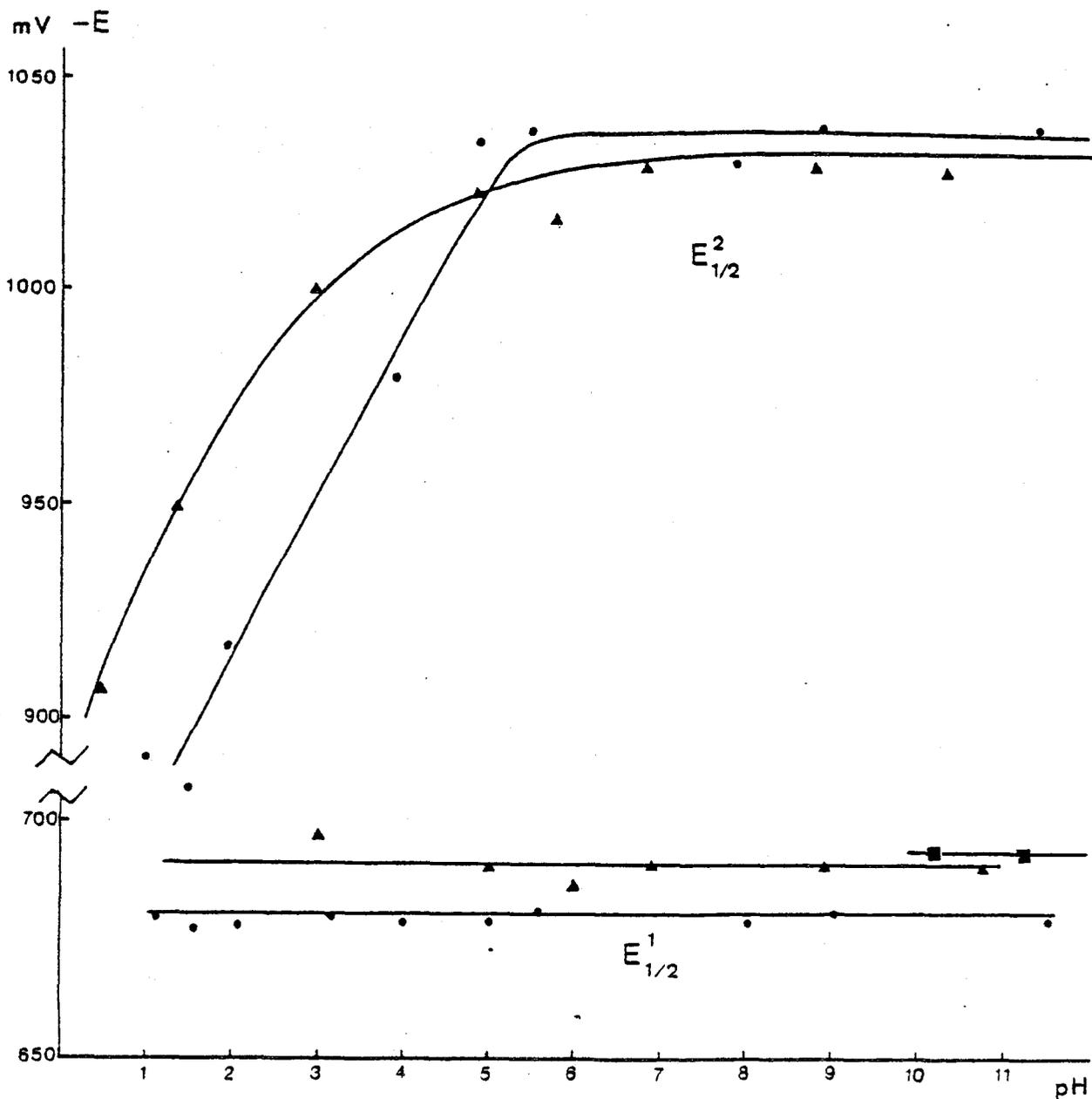
La première réduction donne en mode impulsionnel un pic de largeur à mi-hauteur de 90 mV, caractéristique d'un transfert monoelectronique rapide. Le rapport des courants des première et seconde vagues en mode échantillonné est très voisin de l'unité. La deuxième réduction est donc également monoelectronique.

En supplément des deux vagues de réduction prédites par la littérature on note, près du front de solvant une troisième vague de forme très mal définie qui pourrait être attribuée à des phénomènes de blocage d'électrode ou d'adsorption.

B- ETUDE A DIFFERENTS pH

Nous avons étudié les deux premières vagues pour différents pH variant de 1,5 à 11 et nous retrouvons des résultats analogues à ceux publiés par Elofson et Edsberg pour les potentiels de demi-vague.

La figure 24 représente les variations des potentiels de demi-vague en fonction du pH. Nous y reportons nos valeurs, celles d'Elofson et Edsberg ainsi que les données potentiométriques obtenues par Michaelis et Hill¹²⁴ pour la première vague.



- figure 24 - Potentiels de demi vague des deux réductions successives du méthylviologène en fonction du pH

- données de Michaelis et Hill obtenues par mesures potentiométrique
- résultats de Elofson et Edsberg obtenues par mesures polarographiques
- ▼ nos résultats polarographiques

Les valeurs de potentiel sont données par rapport à ECS

La légère différence entre ces deux séries de résultats peut s'expliquer par la différence de milieu. Elofson et Edsberg notent d'ailleurs des variations de potentiels selon le milieu acide utilisé (HCl ou H₂SO₄).

La variation du potentiel de demi vague, pour la seconde réduction en fonction du pH sera confirmée par les manipulations de voltampérométrie cyclique.

Ces mesures à différents pH nous ont conduits à une observation supplémentaire. On note une augmentation du courant de réduction de la seconde vague en milieu acide.

Nous reportons ici le rapport des courants limites de diffusion des deux vagues en fonction du pH.

pH	9	7	6	5	1,5
$\frac{i_{d,2}}{i_{d,1}}$	1,00 ±	1,00 ±	1,00 ±	1,10 ±	1,40 ±
$i_{d,1}$	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20

L'imprécision importante des rapports $\frac{i_{d,2}}{i_{d,1}}$ s'explique par la détermination difficile de $i_{d,2}$ causée par le rapprochement de la troisième vague. Nous avons déjà mentionné l'existence d'une troisième vague mal définie qui pourrait être attribuée à des phénomènes d'adsorption ou de blocage d'électrode.

En milieu acide, cette troisième vague se trouve fortement exaltée et se rapproche de la seconde vague dont elle déforme le palier de diffusion.

Ces premières informations nous laissent donc supposer

une réaction de l'espèce neutre MV^0 sur le proton avec recyclage d'une espèce réductible au potentiel $E_{1/2} MV^{+}/MV^0$

C- INFLUENCE DU CATALYSEUR

Nous avons effectué un essai préliminaire d'influence du catalyseur à pH 6 et 3. On utilise pour cela un sel de platine : l'hexachloroplatinate de sodium (Na_2PtCl_6).

Au potentiel de réduction du méthylviologène Pt^{4+} est réduit "in situ" au voisinage de la goutte de mercure. Le catalyseur est donc du Pt^0 , finement dispersé au voisinage de l'électrode de travail.

Alors que le phénomène attendu est une exaltation de la première vague en présence de catalyseur, on observe un effet "catalytique" encore plus important sur la seconde vague comme le montre le tableau suivant.

pH	(Cata)	r_1	r_2	i_2/i_1
6	0	1,00	1,00	1,00
	$2 \cdot 10^{-4}$	1,02	1,33	1,33
	$4 \cdot 10^{-4}$	1,08	1,83	1,69
	$6 \cdot 10^{-4}$	1,18	2,26	1,96
	$1 \cdot 10^{-3}$	1,42	2,99	2,16
	$2 \cdot 10^{-3}$	2,00	4,02	2,05
3	0	1,0	1,0	1,15
	$5 \cdot 10^{-4}$	4,8	7,3	2,20

conditions de l'étude : $(MV^{++}) = 10^{-3} M$

Catalyseur Na_2PtCl_6

Tampon Britton Robinson : 50ml

Tensio actif 0,5 ml TX100 5%

Polarographie en courant échantillonné

temps de Goutte : 1,0s

vitesse de balayage en potentiel 4 mV/s

avec :

$$r_1 = \frac{i_{d,1} \text{ avec catalyseur}}{i_{d,1} \text{ sans catalyseur}}$$

$$r_2 = \frac{i_{d,2} \text{ avec catalyseur}}{i_{d,2} \text{ sans catalyseur}}$$

On remarque donc un phénomène d'exaltation pour les deux vagues du méthylviologène à la fois en fonction de la quantité de catalyseur et de l'acidité du milieu. L'effet sur la seconde vague est beaucoup plus important que celui obtenu pour la première vague.

Ces expériences préliminaires en polarographie ont donc révélé que l'effet catalytique attendu sur la première vague est surtout important au niveau de la seconde vague. Ceci nous a incité à entreprendre une étude plus approfondie. Pour cela nous avons retenu la voltampérométrie cyclique qui présente l'avantage d'être une méthode d'analyse plus rapide; elle donne de plus des informations sur la stabilité des espèces produites à l'électrode et sur l'existence de réactions chimiques homogènes consécutives aux transferts électroniques. Dans ce dernier cas l'analyse des courbes intensité potentiel en fonction de la vitesse de balayage permet l'obtention des constantes cinétiques.

IV- VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

Avant de rendre compte des résultats obtenus, il nous a semblé utile pour la discussion de présenter brièvement quelques points essentiels de la théorie de la voltampérométrie cyclique.

A- THEORIE

La voltampérométrie cyclique repose sur le tracé des courbes intensité-potentiel lors d'un balayage triangulaire en potentiel; la vitesse de balayage (supérieure à 10 mV/s) est un paramètre important. La méthode repose sur l'emploi

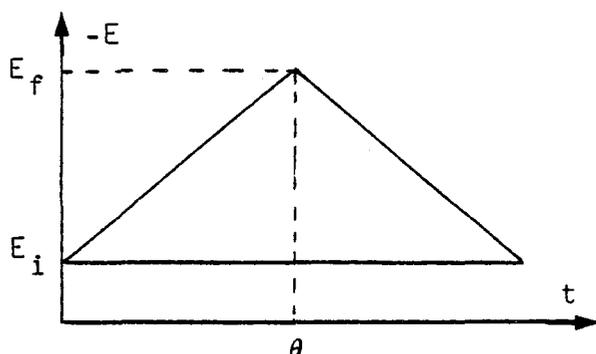
d'électrode stationnaire et de solution non agitée contenant un électrolyte support. La diffusion est alors le seul mode de transfert de matière vers l'électrode.

Considérons le transfert d'électrons entre une espèce oxydée O et une espèce réduite R, les deux espèces étant solubles et stables en solution.



Pour étudier cette réaction on fait varier le potentiel de l'électrode de travail entre une valeur initiale (E_i) et une valeur finale (E_f) de telle façon que l'on ait

$$E_i > E_0 / R_{0.1} > E_f$$



Dans le cas où la solution étudiée ne contient que l'espèce oxydée O, lors du balayage vers les potentiels plus négatifs (balayage cathodique, $t < \theta$), l'espèce O est réduite et R, produit de la réaction s'accumule au voisinage de l'électrode. Pour $t > \theta$, on balaie vers les potentiels positifs (balayage anodique) et l'espèce R peut être oxydée. La courbe intensité potentiel pour ce système présentera donc un courant de réduction (cathodique) et un courant d'oxydation (anodique). La variation du courant, c'est à dire la vitesse du transfert électronique avec le potentiel dépend de plusieurs facteurs :

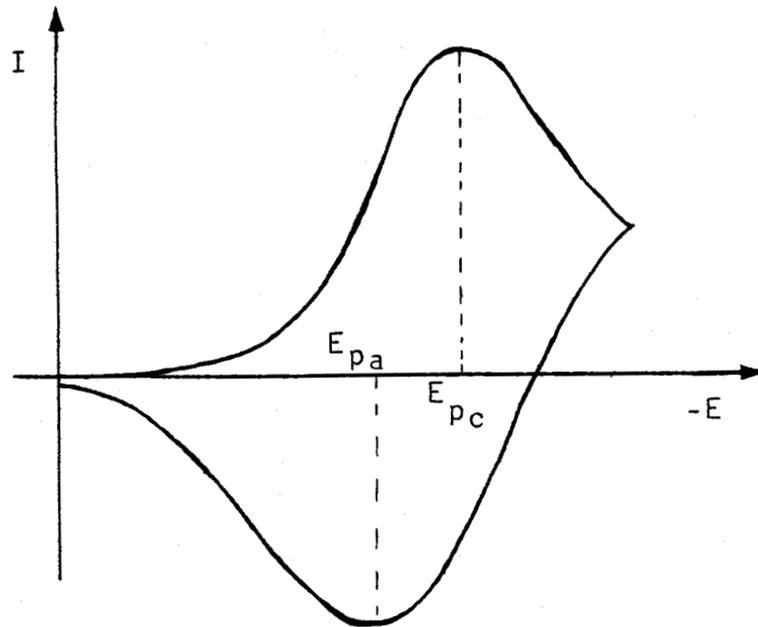
- Constante de vitesse standard du transfert électronique
- Coefficient de diffusion des espèces
- Concentration des espèces, surface de l'électrode
- Vitesse de balayage en potentiel

L'influence de ces différents facteurs a été abondamment étudiée. Nous ne citerons ici que les travaux de Nicholson et et Schain¹¹⁸ qui font référence pour les spécialistes de la technique.

Puisque les transferts électroniques pour le méthylviologène sont rapides nous limiterons les rappels théoriques à ce cas.

* Transfert électronique simple

L'allure des courbes intensité potentiel obtenues lors d'un balayage triangulaire est donnée ci dessous :



La partie cathodique est caractérisée par un maximum de courant (i_{p_c}) pour une valeur E_{p_c} du potentiel. Dans le cas limite d'un transfert électronique rapide les caractéristiques suivantes ont été établies :

$$E_{p_c} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,0285}{n} \text{ (en V)}$$

invariant avec la vitesse de balayage

- I_{p_c} :
- proportionnel à la concentration de l'espèce oxydée en solution
 - proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage dans le cas de diffusion plane (électrode plane : disque)

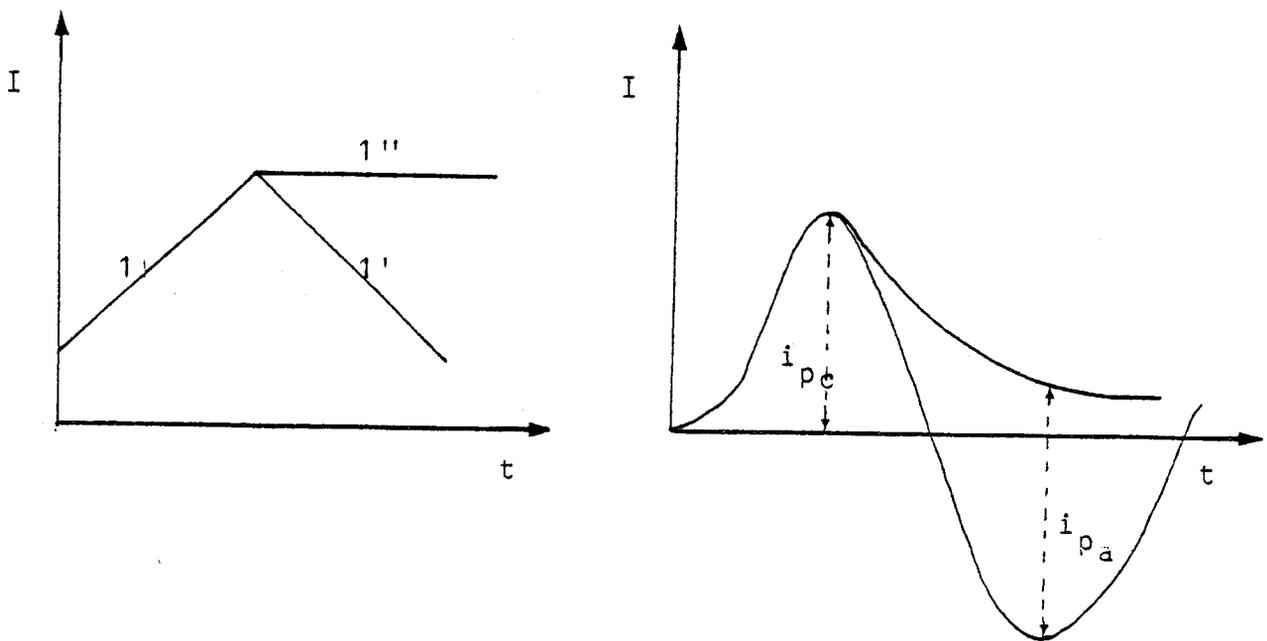
Dans le cas de diffusion sphérique (électrode à goutte) il faut ajouter un faible terme correctif.

La branche anodique présente un pic de courant anodique caractérisée par $E_{p,a}$ et $I_{p,a}$

On a alors E_{pa} indépendant de la vitesse de balayage et
 $(E_{pa} - E_{pc}) = \frac{0,057}{n} \text{ (V)}$

Le cycle obtenu ne rend pas compte directement de la réversibilité de la réaction d'oxydoréduction. En effet si la mesure de i_{pc} se fait directement, la détermination de i_{pa} est plus délicate. Le courant anodique obtenu est dû à la superposition du courant d'oxydation i_{pa} et du courant cathodique de réduction de l'espèce oxydée diffusant vers l'électrode. Pour déterminer i_{pa} il faut donc soustraire cette composante cathodique. Pour cela on trace les courbes $i = f(t)$ pour deux variations de potentiel:

- un balayage triangulaire traditionnel
- une rampe $E_i \rightarrow E_f$ suivie d'un maintien à E_f qui permet de déterminer le courant de diffusion de l'espèce O.



Pour un transfert électronique rapide produisant une espèce réduite stable et réoxydable le rapport $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ doit être égal à 1 quelle que soit la vitesse de balayage.

** Transferts électroniques successifs

Si l'espèce R est également réductible dans le domaine

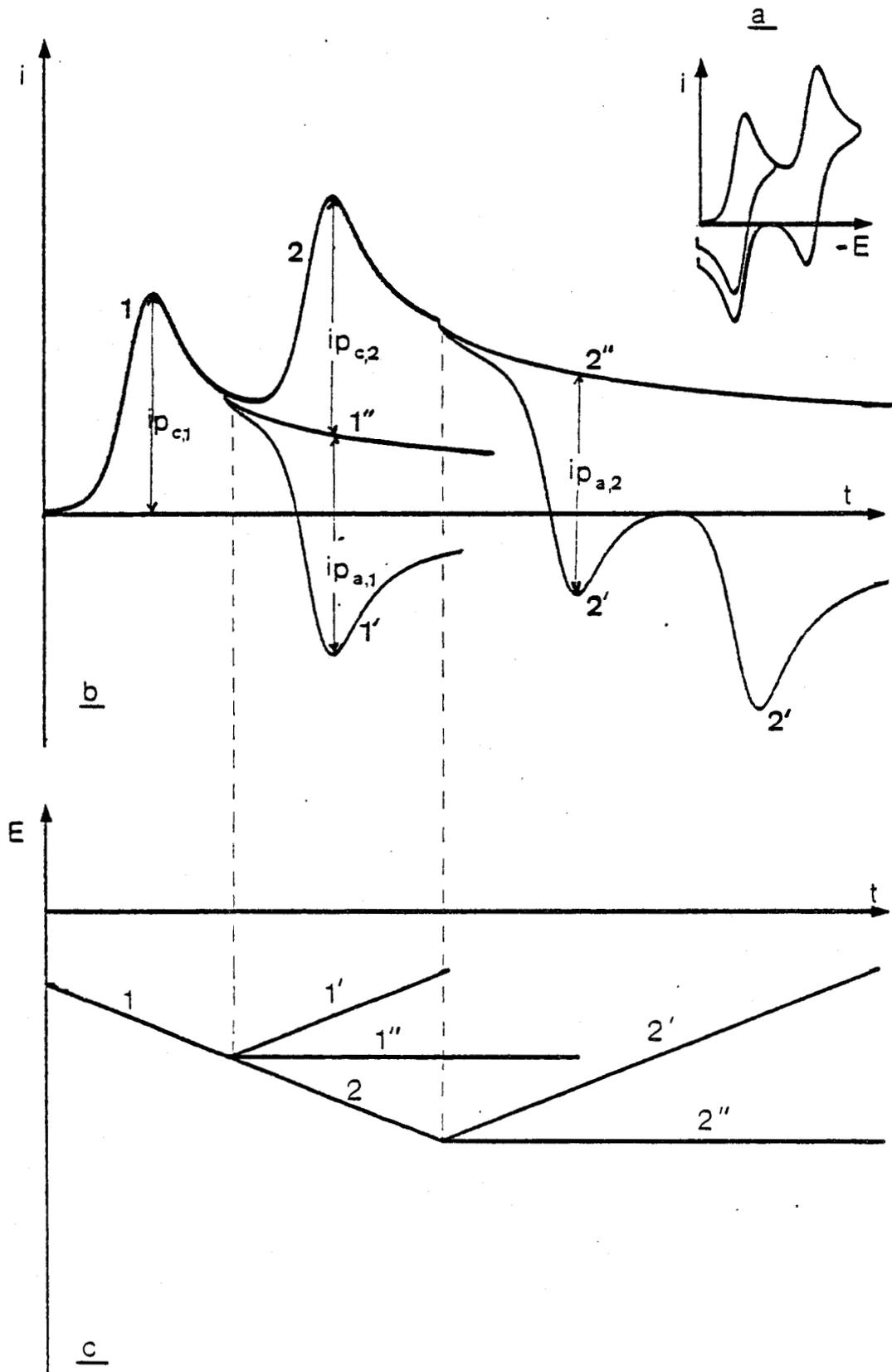
de potentiel accessible, on obtient un second pic cathodique. Si la nouvelle espèce réduite est stable elle donne lieu à un nouveau pic de réoxydation en balayage anodique. La figure 25 représente un système à deux transferts électroniques. La courbe a représente les courbes intensité-potentiel d'un tel système. Les courbes b donnent les bases de temps permettant l'évaluation de $i_{pa,1}$ et $i_{pa,2}$. Les rampes de potentiel en fonction du temps sont représentées par le graphe c.

Des critères identiques à ceux mentionnés pour un système simple permettent de vérifier la stabilité des espèces et la rapidité du transfert électronique.

*** Systeme perturbé par une réaction chimique

Dans de nombreux cas les espèces produites lors des réactions électrochimiques ne sont pas stables : elles peuvent réagir entre elles (dimérisation, polymérisation...) ou réagir sur des espèces non électroactives présentes en solution (protonation...). Si l'espèce réduite R régénérée lors d'un balayage cathodique réagit rapidement, sa concentration au voisinage de l'électrode devient nulle. En conséquence, au cours de la partie anodique du cycle, on n'observera plus de pic anodique. De plus puisque la réaction chimique diminue la concentration de R, elle entraîne la réaction de réduction qui se fera plus facilement : le pic cathodique se déplace légèrement vers les potentiels anodiques.

Pour l'étude des réactions chimiques, la vitesse de balayage est un paramètre important. En effet pour une vitesse de balayage grande devant celle de la réaction chimique on observera les caractéristiques d'un système non perturbé. Pour une vitesse de balayage de même ordre de grandeur que la constante de vitesse de la réaction chimique on pourra observer les perturbations du système. La variation des courants et des potentiels de pic avec la vitesse de balayage permet ainsi un diagnostic des réactions chimiques et une détermination des constantes de vitesses.



- figure 25 - Mesures des courants cathodiques et anodiques pour un système réel présentant deux transferts électroniques successifs.

a - voltamogramme $i = F(E)$

b - courbes chronoamérométriques $i = F(t)$ obtenues pour les différents balayages $E = F(t)$ représentés en c.

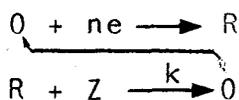


De très nombreux cas de perturbations ont été étudiés par les électrochimistes¹¹⁸. Nous n'aborderons ici que le système "catalytique" qui nous intéresse plus particulièrement.

**** Systeme catalytique

Les électrochimistes appellent "système catalytique" un système dans lequel la réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique qui redonne l'espèce de départ.

Soit le schéma réactionnel suivant :



On constate que la réaction du radical cation du méthylviologène sur le proton telle qu'elle a été proposée dans la littérature correspond au système "catalytique". Nicholson et Schain¹¹⁸ ont analysé en détail un tel système. Dans le schéma précédent k représente la constante apparente de pseudo premier ordre caractérisant la vitesse de disparition de R :

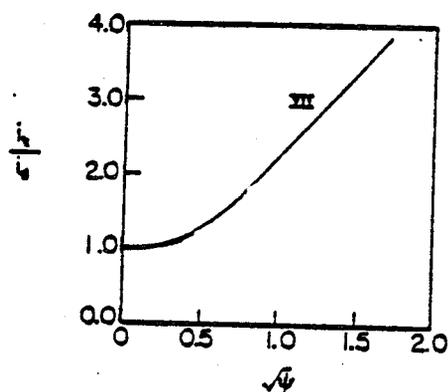
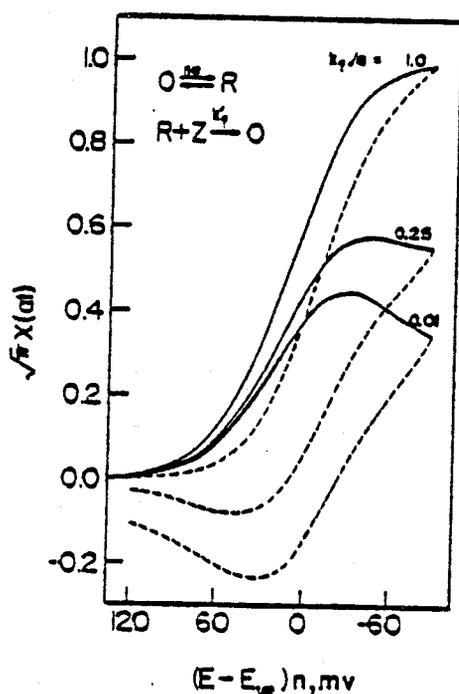
$$\frac{d(R)}{dt} = -k(R)$$

Nicholson et Schain¹¹⁸ ont défini un paramètre cinétique, nombre sans dimension qui gouverne l'allure des courbes intensité potentiel.

$$\psi = k \frac{RT}{nFv}$$

où v est la vitesse de balayage exprimée en volts par seconde. La réaction chimique a pour effet d'augmenter le courant cathodique (recyclage de O) et de diminuer le courant anodique (consommation de R).

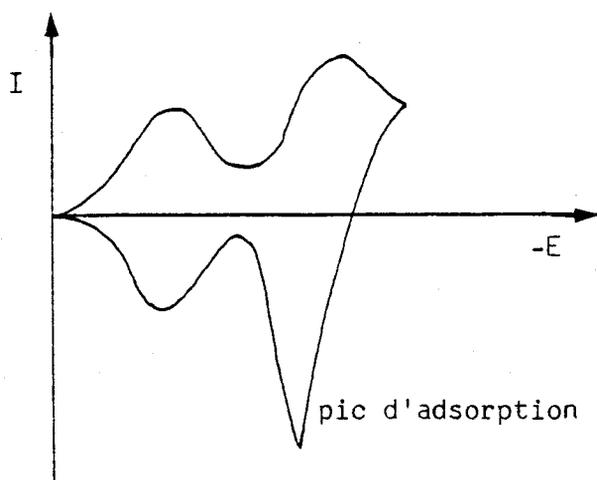
Pour de faibles valeurs de ψ , réaction lente devant la vitesse de balayage, le système tend vers un système non perturbé. A l'opposé pour ψ très grand aucun pic n'est observé et le courant tend vers une valeur limite proportionnelle à \sqrt{k} . L'allure des variations des courbes $i = f(E)$ en fonction de ψ est donnée ci après.



A partir des valeurs du courant pour différents potentiels et différentes valeurs de ψ , il est possible de tracer une courbe de travail donnant la variation du rapport $\frac{i_k}{i_d}$ (i_k = courant cinétique et i_d courant limité par la diffusion pour un système non perturbé). Le rapport des mesures expérimentales sur cette courbe permet la détermination de la constante cinétique k .

B- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les premières expériences de voltampérométrie cyclique ont mis en évidence les phénomènes d'adsorption déjà rencontrés lors de l'étude polarographique. La figure ci dessous représente l'allure d'une courbe intensité potentiel obtenue en milieu aqueux pur.



La réoxydation de MV^0 produit lors de la seconde réduction est caractérisée par un pic de courant anodique très aigu, dû à la faible solubilité de MV^0 en milieu aqueux. En effet MV^0 ne diffuse pas dans la solution mais s'accumule à l'électrode.

Il est possible d'éliminer cet effet qui complique l'exploitation des résultats en diminuant la concentration en méthylviologène, en ajoutant une quantité relativement importante en tensioactif (0,2% en TX 100) ou en utilisant un milieu hydroorganique (Acétonitrile ou DMSO 30 à 50% en volume).

* Milieus basiques ou neutres

Pour les $pH \gg 7$ les courbes intensité potentiel sont identiques et correspondent à deux transferts monoélectroniques successifs. Les potentiels des pics anodiques et cathodiques sont indépendants de la concentration et de la vitesse de balayage ($10 \ll v \ll 200 \text{mV/s}$) (figure 26)

Pour la première vague :

$$E_{p_c,1} = -720 \pm 5 \text{mV}$$

$$E_{p_a,1} = -660 \pm 5 \text{mV}$$

$$\text{soit } E_{p_a,1} - E_{p_c,1} = 60 \pm 10 \text{mV}$$

$$\text{et } E_{1/2} = -692 \pm 5 \text{mV/ECS}$$

Pour la deuxième réaction :

$$E_{p_c,2} = -1030 \pm 5 \text{mV}$$

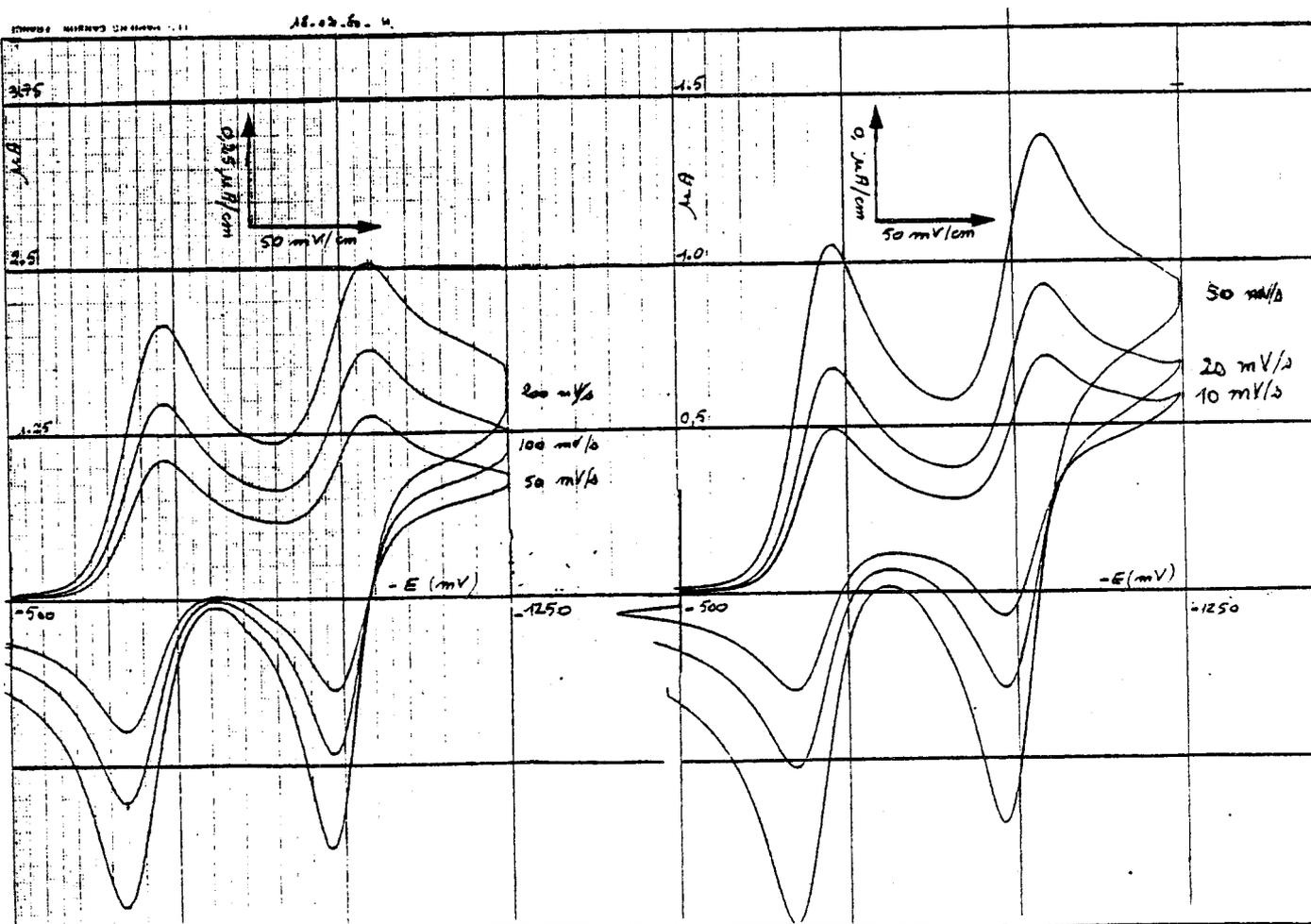
$$E_{p_a,2} = -975 \pm 5 \text{mV}$$

$$\text{soit } E_{p_a,2} - E_{p_c,2} = 55 \pm 10 \text{mV}$$

$$E_{1/2} = -1002 \pm 5 \text{mV}$$

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude polarographique et coïncident avec les valeurs données dans la littérature. La réversibilité et la rapidité des transferts électroniques mises en évidence par les valeurs de potentiels peuvent être caractérisées par l'étude de la variation du courant avec la concentration et la vitesse de balayage.

A titre d'exemple le tableau 27 regroupe les résultats



- figure 26 - Voltammogrammes obtenus pour une solution de méthylviologène 10^{-4} M en milieu TBR 7 0,2% en TX 100

Electrodes : travail / Auxiliaire / Référence

Hg / Pt / ECS

Vitesses de balayage en potentiel : 200, 100, 50, 20, 10 mV/s

Les valeurs de potentiel sont données par rapport à ECS

obtenus à pH 7,0. Les rapports i_{pa}/i_{pc} ont été déterminés suivant la procédure indiquée dans la partie théorique. On constate que pour la première vague, ce rapport est toujours égal à 1,00 dans la limite des erreurs expérimentales. Pour la seconde vague les phénomènes d'adsorption rendent la détermination des courants anodique et cathodique plus délicate. Le rapport $i_{pa,2}/i_{pc,2}$ est sensiblement différent de 1, mais le rapport $i_{pc,2}/i_{pc,1}$ tend vers 1,00 quand la concentration est faible ou en milieu hydroorganique.

Nous avons également reporté dans ce tableau le rapport r_1 défini par :

$$r_1 = \frac{i(v)}{i(v=200)} \sqrt{\frac{200}{v}}$$

Pour un transfert électronique rapide et réversible, ce rapport dans le cas de la diffusion plane doit être égal à 1,00 puisque la théorie prévoit que le courant est proportionnel à la vitesse de balayage.

Le tableau 27 indique que pour nos expériences réalisées avec une électrode de mercure à goutte pendant le rapport augmente légèrement lorsque la vitesse de balayage diminue. Cette variation est due à la sphéricité de l'électrode.

Ces résultats nous permettent de conclure que pour les pH \gg 7,0

- La réduction du méthylviologène s'effectue en deux étapes successives produisant le cation radical $MV^{+\bullet}$ puis l'espèce neutre MV^0 .

- Les espèces réduites sont stables : les transferts électroniques ne sont pas suivis de réaction chimique faisant intervenir des protons.

- Les transferts électroniques sont rapides puisque la séparation des pics anodique et cathodique est indépendante de la vitesse de balayage.

A 200 mV/s les constantes de vitesse standards du transfert électronique sont supérieures à $0,1 \text{ cm s}^{-1}$

Cette analyse en milieu basique nous permettra de discuter l'évolution des courbes $i = f(E)$ en milieu acide et en présence de catalyseur.

TBR pH7.49 ml + 1 ml TX 100 à 10%									
(MV ⁺⁺)	v	I _{p_c,1}	I _{p_a,1}	r ₁	I _{p_a,1} /I _{p_c,1}	I _{p_c,2}	I _{p_a,2}	I _{p_a,2} /I _{p_c,2}	I _{p_c,2} /I _{p_c,1}
M/l	mV/s	μA	μA			μA	μA		
2 10 ⁻⁴ M	200	2,02	2,05	1,000	1,12	1,775	2,90	1,63	0,877
	100	1,45	1,50	1,013	1,02	1,325	1,975	1,49	0,914
	50	1,03	1,09	1,017	1,06	0,97	1,425	1,47	0,942
	20	0,68	0,68	1,062	1,00	0,655	0,85	1,30	0,963
	10	0,48	0,485	1,060	1,04	0,50	0,59	1,18	1,042
4 10 ⁻⁴ M	200	4,00	4,30	1,000	1,08	3,70	6,10	1,65	0,925
	100	2,86	3,08	1,04	1,08	2,70	4,18	1,55	0,944
	50	2,05	2,10	1,025	1,02	2,01	2,835	1,41	0,980
	20	1,35	1,375	1,067	1,02	1,35	1,70	1,26	1,00
	10	0,975	0,98	1,090	1,01	0,98	1,15	1,17	1,00
6 10 ⁻⁴ M	200	6,10	6,30	1,000	1,03	5,60			0,918
	100	4,30	4,45	0,997	1,03	4,20			0,977
	50	3,15	3,20	1,033	1,02	3,05			0,968
	20	2,03	2,05	1,052	1,01	2,05			1,009
	10	1,475	1,50	1,081	1,02	1,525			1,030
8 10 ⁻⁴ M	200	8,00	8,30	1,000	1,04	7,60			0,050
	100	5,75	6,00	1,016	1,04	5,70			0,991
	50	4,18	4,25	1,038	1,02	4,20			1,012
	20	2,70	2,80	1,067	1,04	2,82			1,046
	10	1,975	2,02	1,104	1,02	2,10			1,063
10 ⁻³ M	200	10,10	10,10	1,000	0,990	10,00			0,990
	100	7,20	7,60	1,008	1,06	7,10			0,986
	50	5,20	5,40	1,030	1,04	5,30			1,019
	20	3,40	3,50	1,065	1,03	3,00			1,059
	10	2,45	2,50	1,085	1,02	2,75			1,122
Milieu acétonitrile - eau 50/50 NaClO ₄ 0,1									
10 ⁻³ M	200	10,2	10,1	1,00	0,99	10,1			0,99
	100	7,4	7,3	1,01	0,99	7,3			0,99
	50	5,3	5,2	1,06	0,98	5,3			1,00
	20	3,5	3,4	1,09	0,97	3,4			0,97

- figure 27 - Exploitation des voltammogrammes obtenus pour le méthylviologène à différentes concentrations (2 10⁻⁴ M à 10⁻³ M) en milieu tampon Britton Robinson pH 7 en fonction de la vitesse de balayage en potentiel. Ce tableau rend également compte d'une expérience en milieu 50% eau - 50% acétonitrile.

I_{p_c,1} et I_{p_a,1} sont les courants cathodiques et anodiques relatifs à la première réduction; I_{p_c,2} et I_{p_a,2} sont les courants relatifs à la seconde réduction.

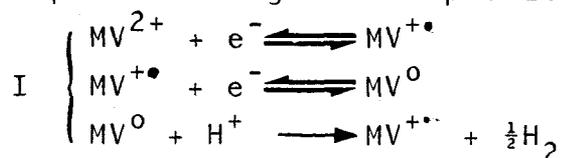


** Milieux acides

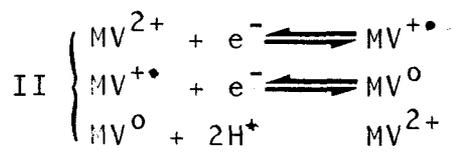
La figure 28 (a et b) donne les voltamogrammes obtenus pour des solutions 10^{-3} M en méthylviologène en milieux tampons Britton Robinson à différents pH variant de 7 à 1,5. Nous avons reporté les résultats obtenus pour les deux vitesses de balayage extrêmes : 200 mV/s et 10 mV/s.

La première vague ne subit aucune variation mais la seconde vague est très perturbée lorsque le milieu devient plus acide : on observe une forte exaltation de courant cathodique et une disparition du pic de réoxydation lors du balayage anodique. A pH donné cet effet augmente lorsque la vitesse de balayage diminue. Cet effet obtenu pour pH 5 est reporté figure 29 (nous n'y avons réinscrit que la partie cathodique, les courants sont normalisés en fonction de la vitesse de balayage pour accéder à une comparaison directe, on a donc reporté en ordonnée le rapport $\frac{i}{c\sqrt{v}}$ en unités arbitraires). Il faut donc admettre une réaction chimique entre MV^0 et les protons de la solution. Puisque le potentiel de réduction ne varie pas avec le pH ni avec la vitesse de balayage et puisque le courant de seconde réduction augmente par rapport au courant de première réduction, nous avons envisagé l'existence d'un système "catalytique". On est donc amené à essayer de préciser le mécanisme réactionnel du méthylviologène.

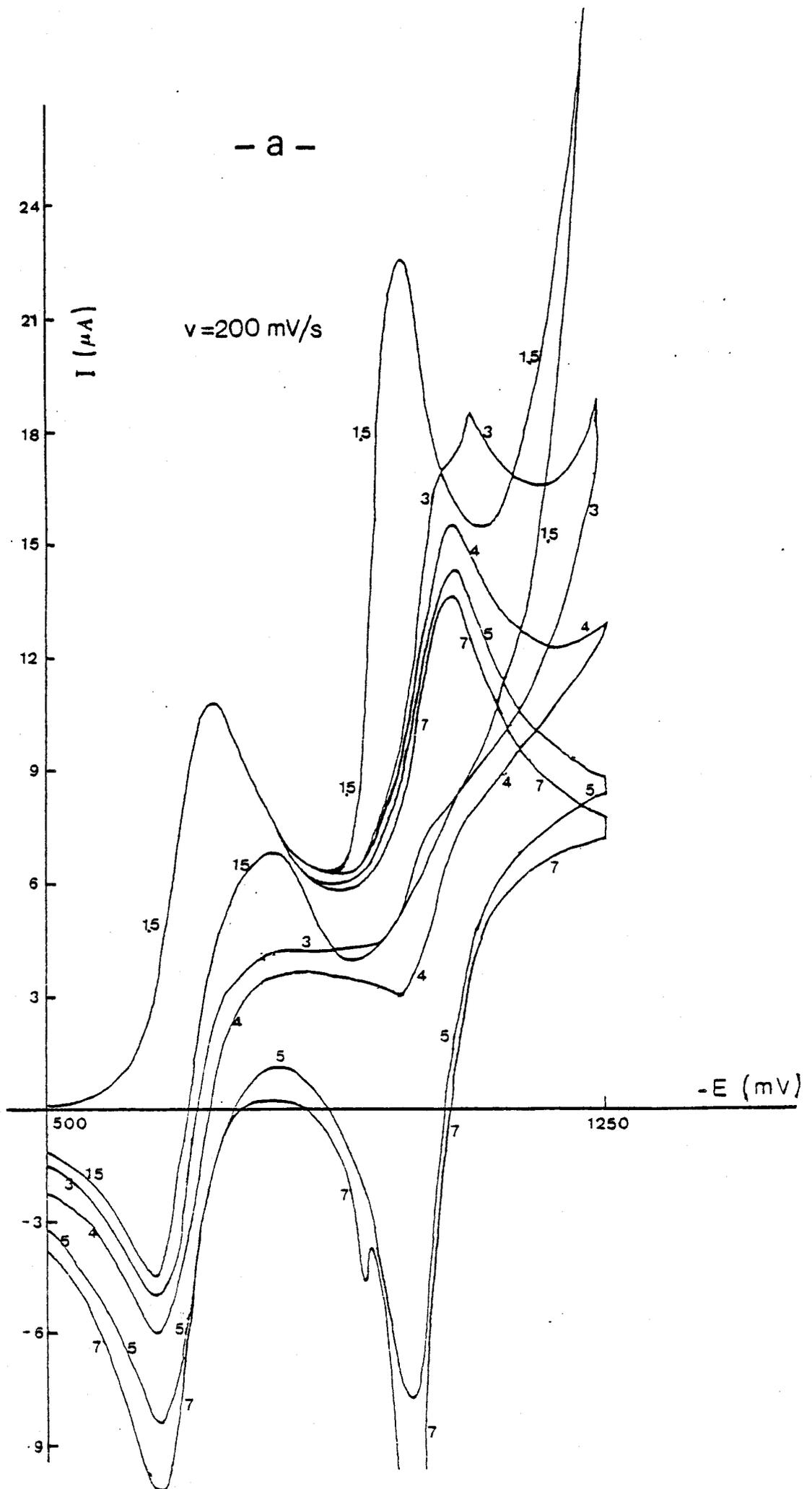
On peut envisager deux possibilités :



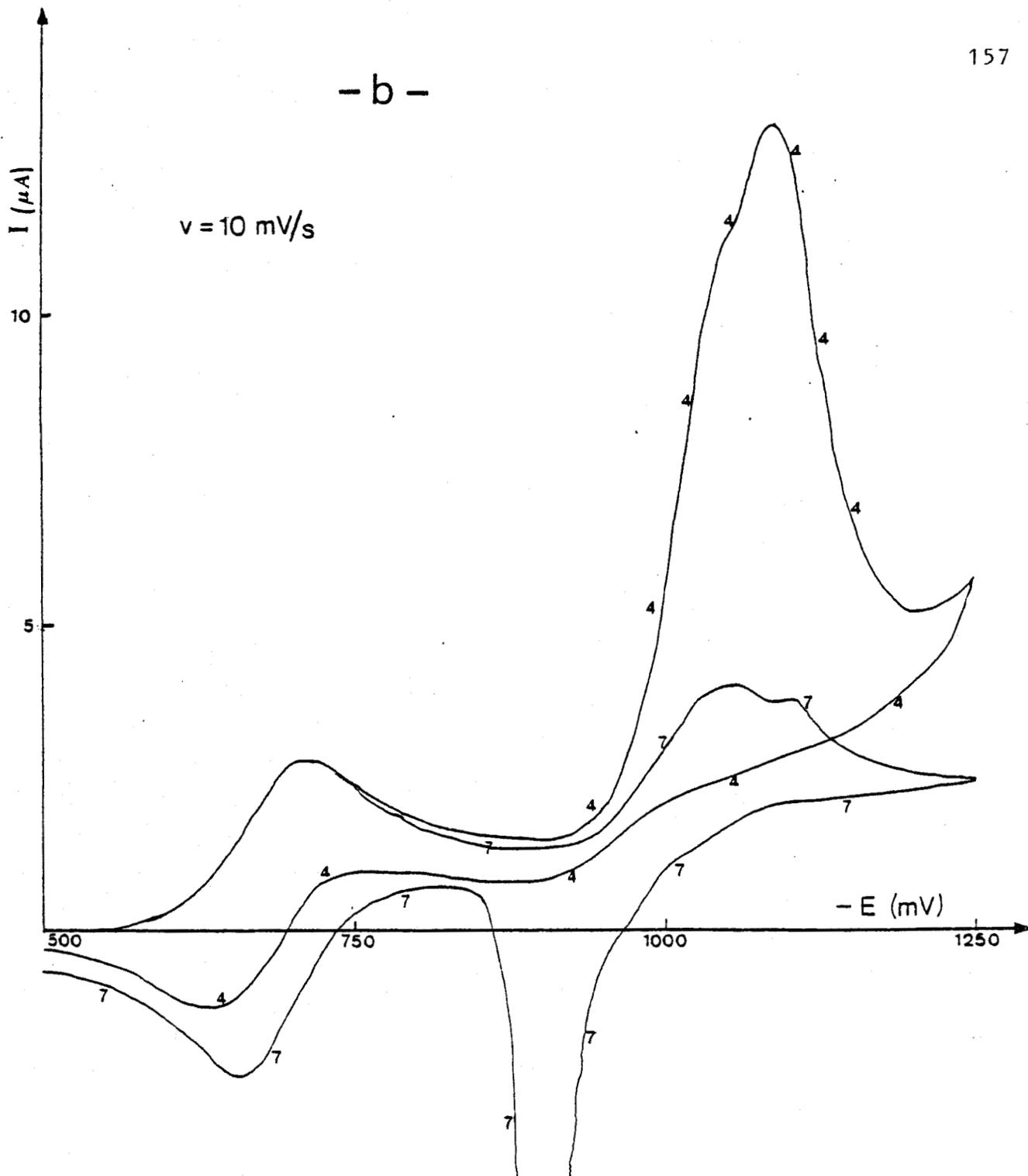
ou



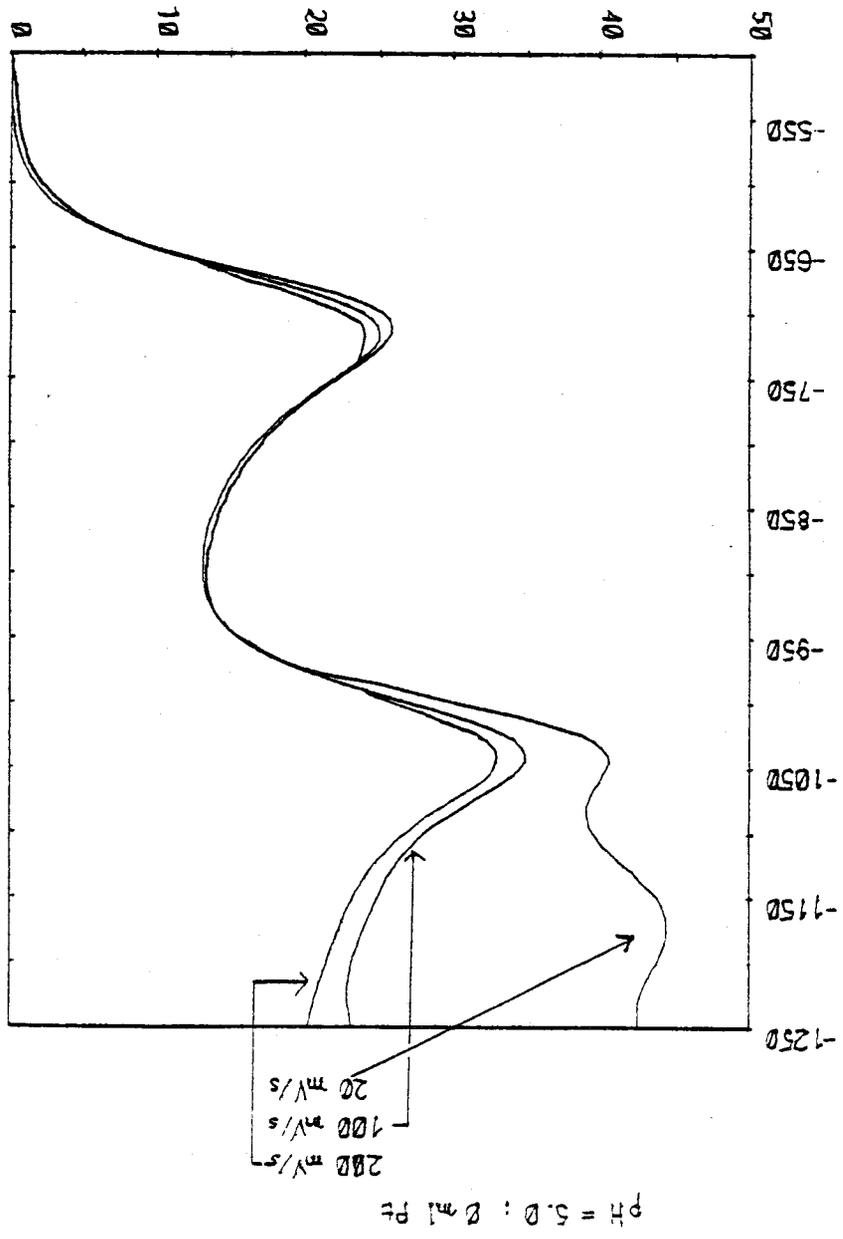
Le schéma I dans lequel la réaction chimique de MV^0 sur le proton redonne l'espèce de départ $MV^{+\bullet}$ correspond au schéma du système "catalytique" mentionné précédemment. La comparaison des courbes théoriques et expérimentales montre qu'il faut envisager un autre mécanisme.



- b -



- figure 28 - Courbes voltampérométriques obtenues à différents pH : 1,5, 3, 4, 5 et 7 pour une solution de méthylviologène 10^{-3} M en milieu tampons Britton Robinson 0,2% en TX 100. Vitesse de balayage en potentiel 200 mV/s (a) et 10 mV/s (b) Les valeurs de potentiel sont données par rapport à ECS



- figure 29 - Effet de la vitesse de balayage (200, 100 et 20 mV/s) sur les voltammogrammes d'une solution de méthylviologène 10^{-3} M en milieu tampon Britton Robinson

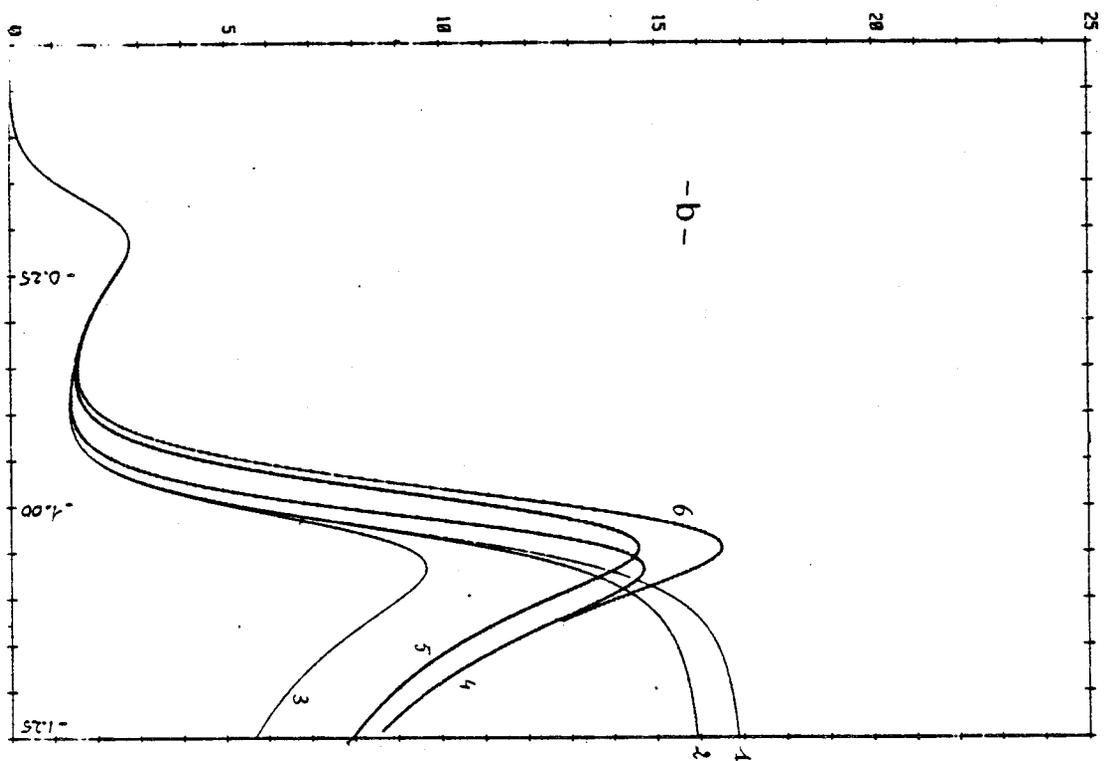
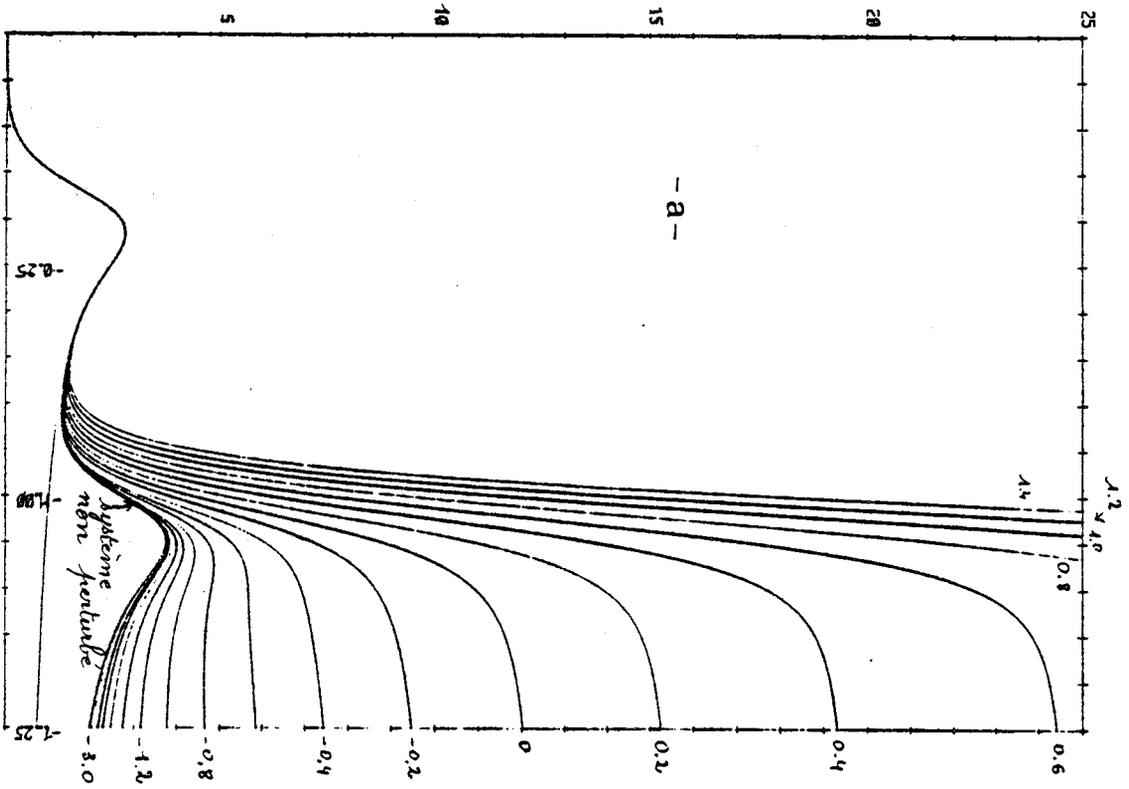
Les courbes intensité - potentiel pour un système catalytique de type II n'ont pas été étudiées jusqu'à présent. Afin de tester un tel schéma réactionnel nous avons traité ce système par une méthode de simulation digitale. Lorsque les systèmes électrochimiques sont perturbés par des réactions chimiques, les équations différentielles partielles régissant le système sont compliquées et il n'existe généralement pas de solution analytique. La méthode de simulation utilisée repose sur le découpage de la solution en éléments de volume, le remplacement des équations différentielles par différences finies et l'utilisation de nombres sans dimension. Au cours de la simulation les paramètres (potentiel, vitesse de transferts électroniques, diffusion) ont été choisis pour représenter le comportement électrochimique du méthylviologène. Pour limiter le temps de calcul, seule la partie cathodique du balayage a été analysée.

Les résultats de cette étude en simulation sont présentés figure 30 - a.

On y a porté les courbes intensité potentiel pour différentes valeurs du logarithme du paramètre cinétique ψ .

$$\left[\psi = k \frac{RT}{nFv} \right]$$

Lorsque la contribution de la réaction catalytique augmente, le potentiel de la seconde réduction varie peu, le courant augmente et le pic se transforme en palier. Les caractéristiques sont donc identiques à celles du cas simple; cependant pour un même paramètre cinétique l'exaltation du courant est plus importante; ce résultat était attendu puisque la réaction catalytique redonne le cation MV^{2+} qui est capable à ce potentiel de fixer deux électrons pour donner MV^0 . Cette simulation ne redonne pas l'allure des courbes observées expérimentalement. La forme de pic caractéristique de la seconde vague suggère une limitation de l'effet catalytique. Dans la simulation précédente nous avons supposé que MV^0 disparaissait selon une réaction du premier ordre en MV^0 ; la concentration en protons fournis par le mélange tampon est alors supposée constante et est incluse dans la constante de pseudo premier ordre. Cette simplification suppose que la dissociation



- 1- $\frac{d(H^+)}{dt} = -k_1(MV^\circ)(H^+) + k_2(H^\circ - H^+)$ $H^\circ = \frac{(H^+)}{1000}$
- 2- $H^\circ = 3; k_1 = 0.01, k_2 = 0.5 \text{ s}^{-1}$
- 3- $H^\circ = 3; k_1 = 0.01, k_2 = 0.05 \text{ s}^{-1}$
- 4- $H^\circ = 3; k_1 = 0.01, k_2 = 0 \text{ s}^{-1}$
- 5- $\frac{d(H^+)}{dt} = -0.01(MV^\circ)(H^+)$ $H^\circ = 7$
- 6- $\frac{d(H^+)}{dt} = -0.01(MV^\circ)(H^+)^2$ $H^\circ = 9$



- figure 30 - Résultats obtenus par simulation de l'effet catalytique sur la seconde vague du type: $MV^{+} + H^+ \rightarrow MV^{++} + \frac{1}{2} H_2$

a- La concentration en protons diminue selon une réaction du premier ordre en MV° . On a reporté plusieurs courbes intensité-potentiel pour différentes valeurs du logarithme du paramètre cinétique ψ ($\psi = k \frac{H^+}{nFv}$) de 1.4 à -3.0 .

b- La concentration en protons varie suivant les divers modèles cinétiques indiqués.

acide du mélange tampon est infiniment rapide devant la vitesse de la réaction chimique. Dans les milieux que nous avons étudiés, la concentration en proton ($10^{-5} \text{ M} \leq (\text{H}^+) \leq 3.10^{-2} \text{ M}$) est toujours du même ordre de grandeur que la concentration analytique en méthylviologène ($10^{-4} \text{ M} \leq \text{C} \leq 10^{-3} \text{ M}$) et il était raisonnable de penser que la consommation en protons au voisinage de l'électrode puisse provoquer une limitation de l'effet catalytique. Nous avons envisagé différentes possibilités :

- Dans chaque élément de volume le proton est consommé par la réaction du premier ordre en MV^0 et produit par la dissociation du tampon suivant une loi cinétique du type

$$\frac{d(\text{H}^+)}{dt} = -k_1 (\text{MV}^0)(\text{H}^+) + k_2 (\text{H}_0^+ - \text{H}^+)$$

- Une réaction du second ordre en proton, Sans dissociation du tampon mais avec diffusion des protons au sein de la solution au voisinage de l'électrode.

$$\text{On a alors : } \frac{d(\text{H}^+)}{dt} = -k (\text{MV}^0)(\text{H}^+)^2$$

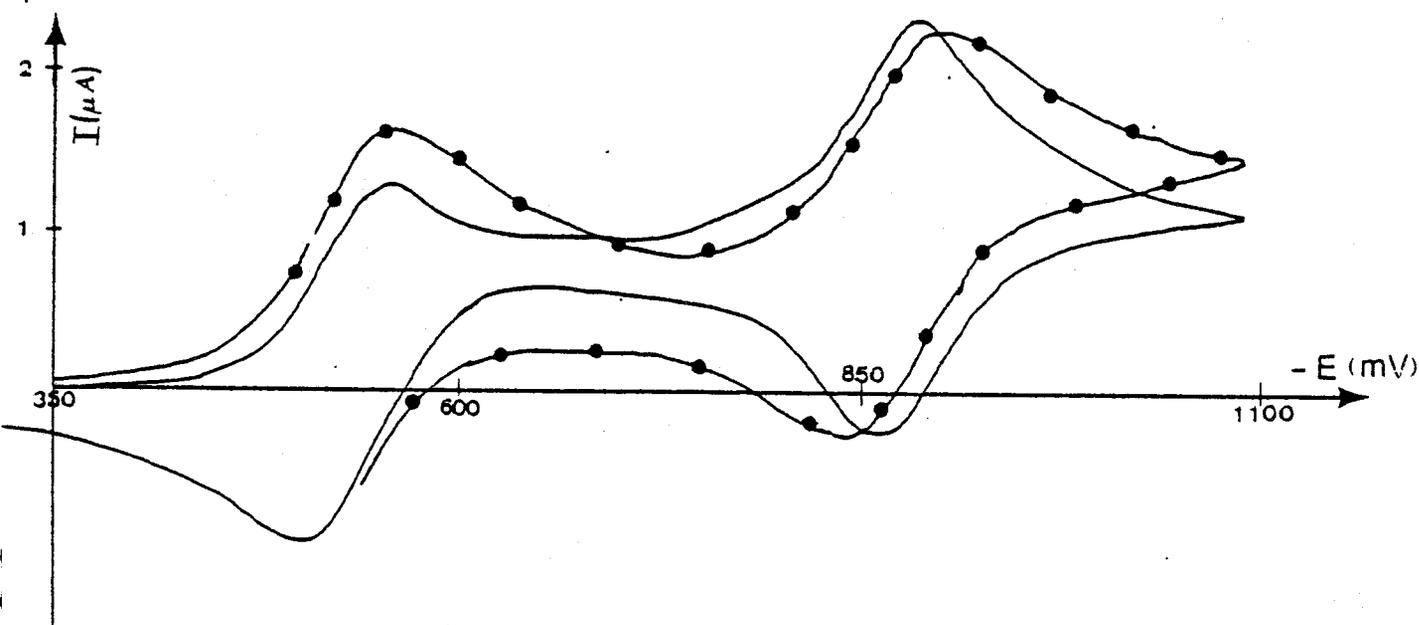
Les résultats sont reportés sur la figure courbe b pour différentes valeurs des constantes. On constate que pour la première hypothèse on trouve une nouvelle fois un palier. L'effet d'exaltation est cependant moins important que pour la simulation précédente. Par contre, la seconde hypothèse conduit à un pic de courant. Toutefois le pic a la forme caractéristique d'une réaction limitée par la diffusion (une telle forme de courbe a été observée lors de la réduction catalytique de l'oxygène en présence d'une porphyrine de Fe III¹²¹ et non celle d'un pic symétrique comme nous l'observons expérimentalement.

De plus nous avons effectué des expériences en milieu tampon phtalate et en milieu HCl non tamponné afin de voir si la limitation de l'effet catalytique peut être attribuée à une vitesse de dissociation lente des mélanges tampons Britton Robinson. L'allure de pic aigu pour la seconde vague se retrouve également dans ces milieux.

Il semble que la forme de pic puisse être attribuée à des phénomènes de surface. Nous avons déjà signalé la faible solubilité de MV^0 en solutions aqueuses. De plus pour certains

viologènes, le radical cation est fortement adsorbé sur certaines électrodes ou précipité¹²². Cet effet est étudié en vue de l'affichage électrochimique.

Des expériences réalisées au laboratoire durant la rédaction de ce mémoire ont montré que la deuxième réduction du méthylviologène sur goutte de mercure dans le DMSO à 10mV/s présente les caractéristiques d'un transfert électronique entre deux espèces adsorbées à l'électrode¹²³. Par contre, dans le même milieu sur l'électrode de platine aucun phénomène d'adsorption n'est observé. La figure ci dessous représente les courbes obtenues dans les deux cas. :

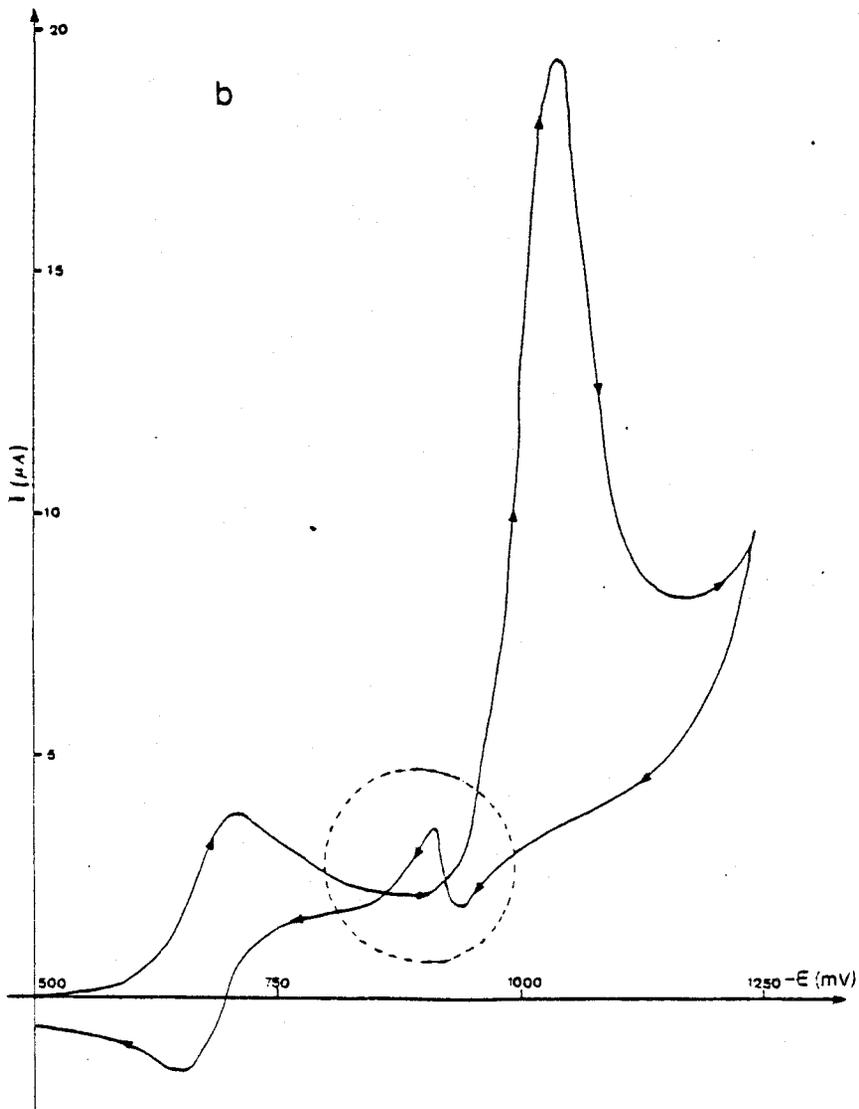
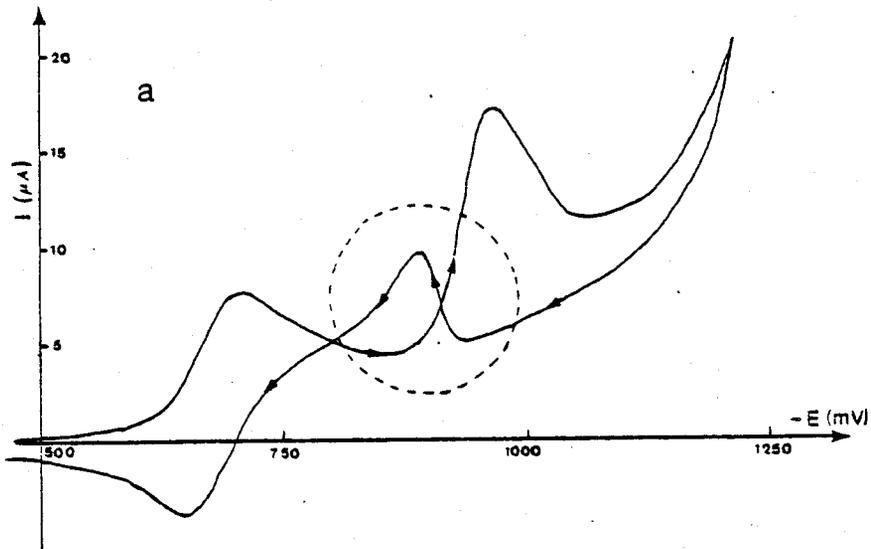


Voltammogrammes d'une solution de méthylviologène en milieu diméthylsulfoxyde, NaClO_4 0.1 M vitesse de balayage 10 mV/s.

électrode de travail : ——— goutte de mercure pendante
 - - - - - disque de Pt

Les valeurs de potentiel sont données par rapport à ECS

En milieu aqueux acide (pH 3,0) on observe à faible vitesse de balayage des croisements dans les enregistrements. Les courbes obtenues lors des expériences chronoampérométriques



- figure 31 - Courbes voltampérométriques d'une solution 10^{-3} M en méthylviologène à pH 3 (a) et 1,5 (b) pour une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Dans le cadre en pointillé on note des anomalies au cours du balayage anodique.

présentent alors des oscillations. Ces deux observations laissent supposer des phénomènes complexes se produisant à la surface de l'électrode, phénomènes que nous n'avons pas cherché à élucider. Ces phénomènes de surface importants en milieu acide expliquent les variations et les irréproductibilités observées dans l'étude polarographique.

Bien que cette partie de l'étude comporte encore des lacunes au niveau de l'interprétation nous pouvons affirmer que lorsque l'acidité du milieu augmente

- La première vague de réduction reste inchangée
- Un effet "catalytique" (augmentation du courant et perte de réversibilité) se produit sur la seconde vague.

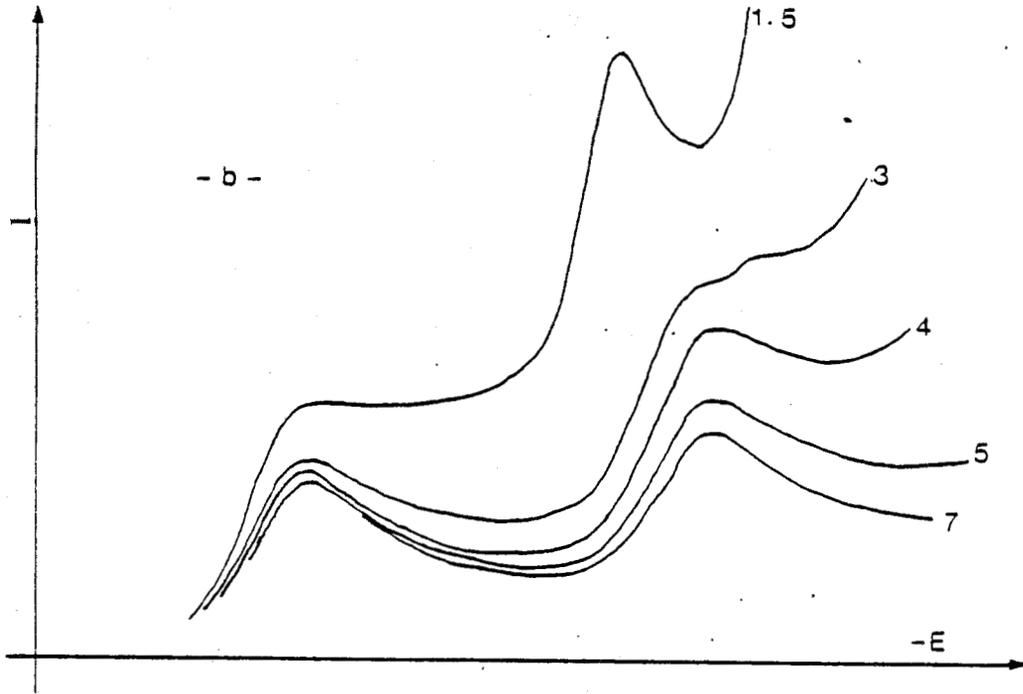
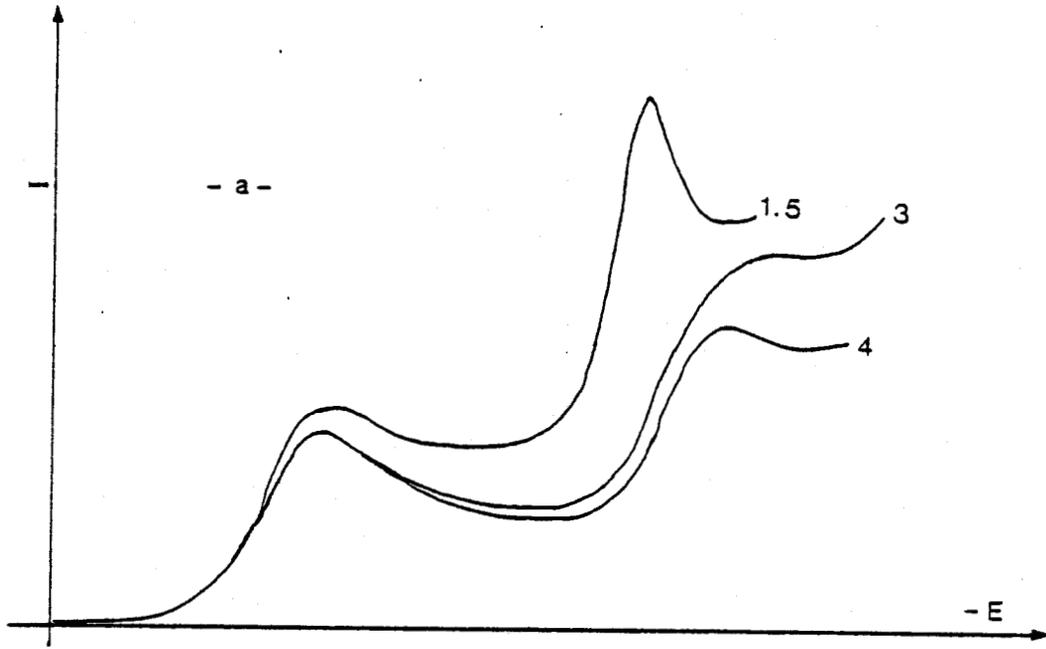
*** Influence du platine colloïdal en tant que catalyseur

Nous avons relevé les courbes intensité potentiel pour les différents pH en présence de quantités croissantes de platine colloïdal (1 à 8 ml de solution à 1g/l de Pt pour 50ml de solution étudiée). Pour différents pH étudiés nous avons vérifié que l'alcool polyvinylique utilisé pour la préparation du platine colloïdal, ne modifiait pas les courbes $i = f(E)$. Pour les exploitations des résultats les corrections de volume nécessaires ont été effectuées.

La figure 33-a montre les enregistrements obtenus à pH 5 pour 200 mV/s et 20 mV/s pour des quantités croissantes de platine colloïdal. On constate que la première réduction n'est pratiquement pas modifiée et qu'un effet catalytique est observé pour la seconde réduction. Une diminution de la vitesse de balayage accentue cet effet; il s'agit donc bien d'un phénomène cinétique. Le platine colloïdal semble donc accentuer le phénomène catalytique déjà observé en milieu acide (cf fig 32)

Pour des pH inférieurs à 3 l'effet du catalyseur est important surtout sur la première réduction. (figure 33-b)

La figure 34 indique que l'exaltation du courant cathodique s'accompagne d'une perte de réversibilité de la première vague. La comparaison de cette figure avec celle obtenue

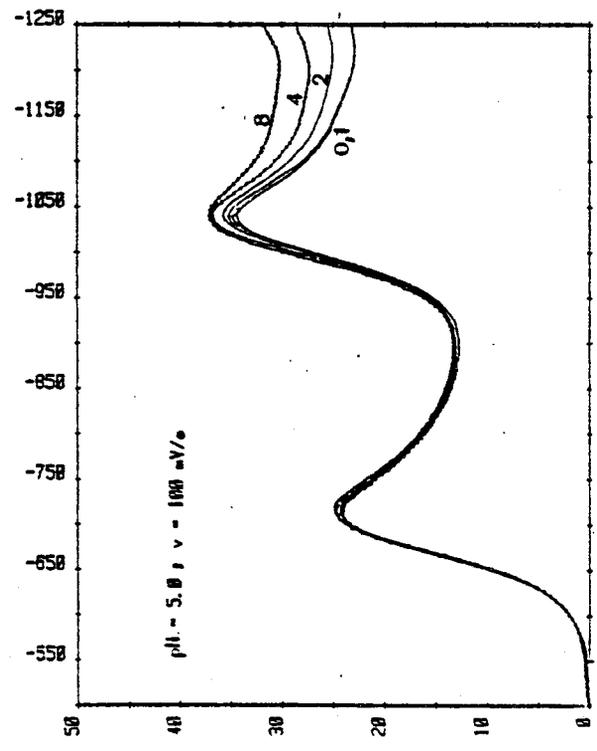
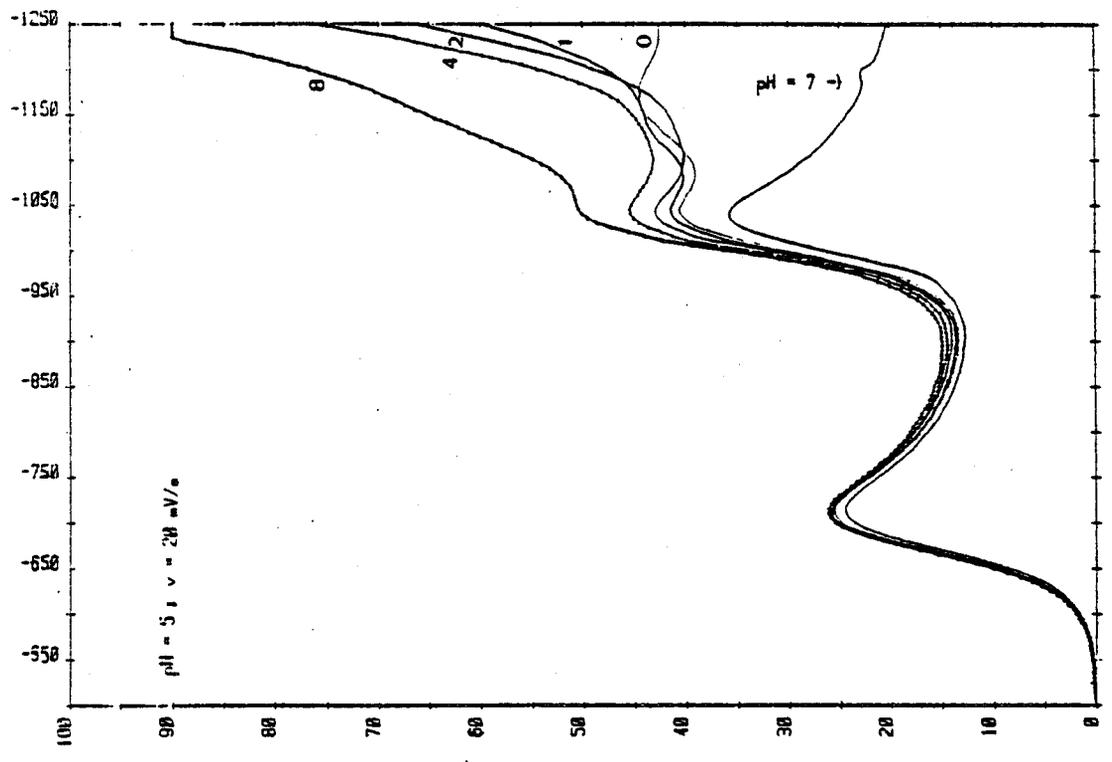


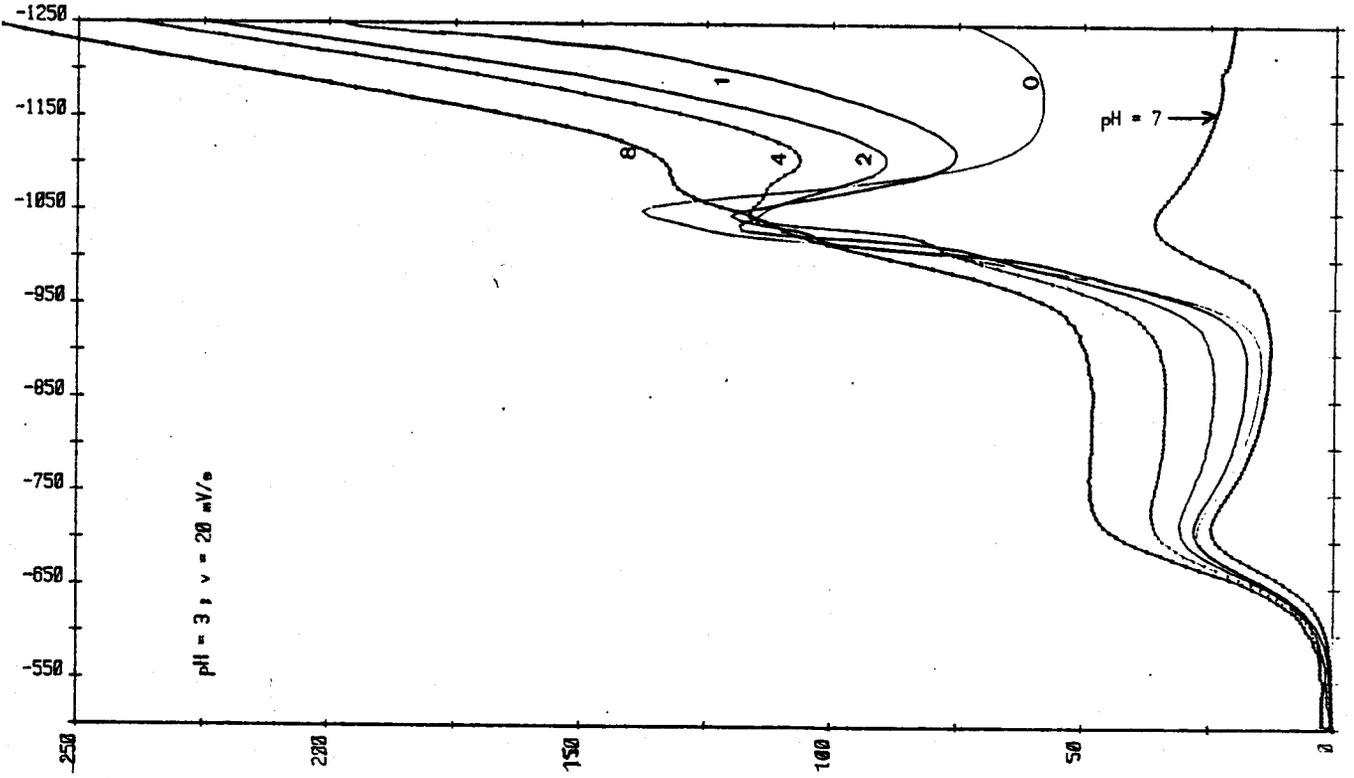
- figure 32 - Influence du pH sur la forme des courbes cathodiques
 ($v = 100$ mV/s) du méthylviologène 10^{-3} M en milieu tampon
 Britton Robinson et en présence de platine colloïdal
 a- (Pt) = 1.96×10^{-4} M, pH : 1.5, 3, 4.
 b- (Pt) = 3.78×10^{-4} M, pH : 1.5, 3, 4, 5 et 7.

- figure 33 - Balayages cathodiques à pH 5 et 3 pour différentes concentrations en platine coloidal. Ces courbes sont reportées pour deux vitesses de balayage en potentiel soit 100 mV/s et 20 mV/s. Pour normaliser les courants en fonction de la vitesse de balayage nous avons porté en ordonnée $i = \frac{i_{mcs}}{c \cdot v}$

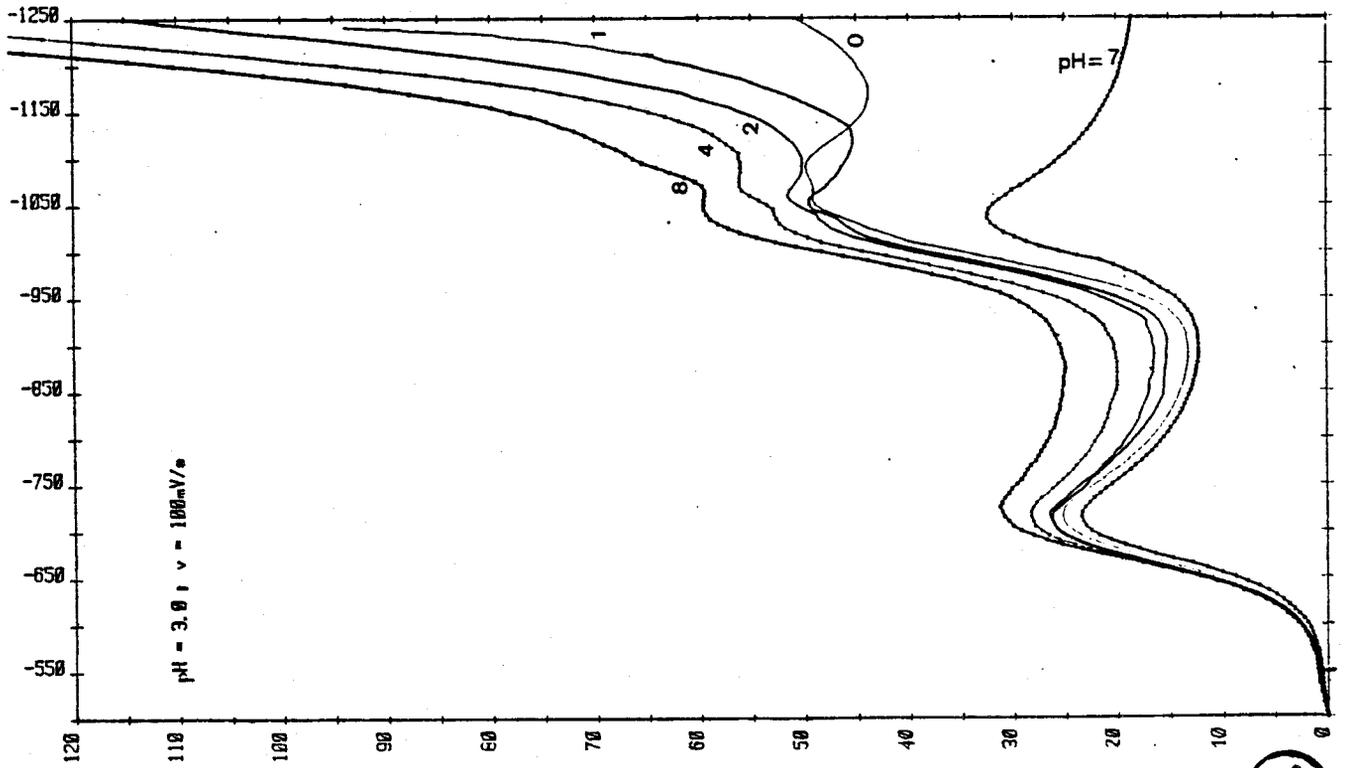
20
100

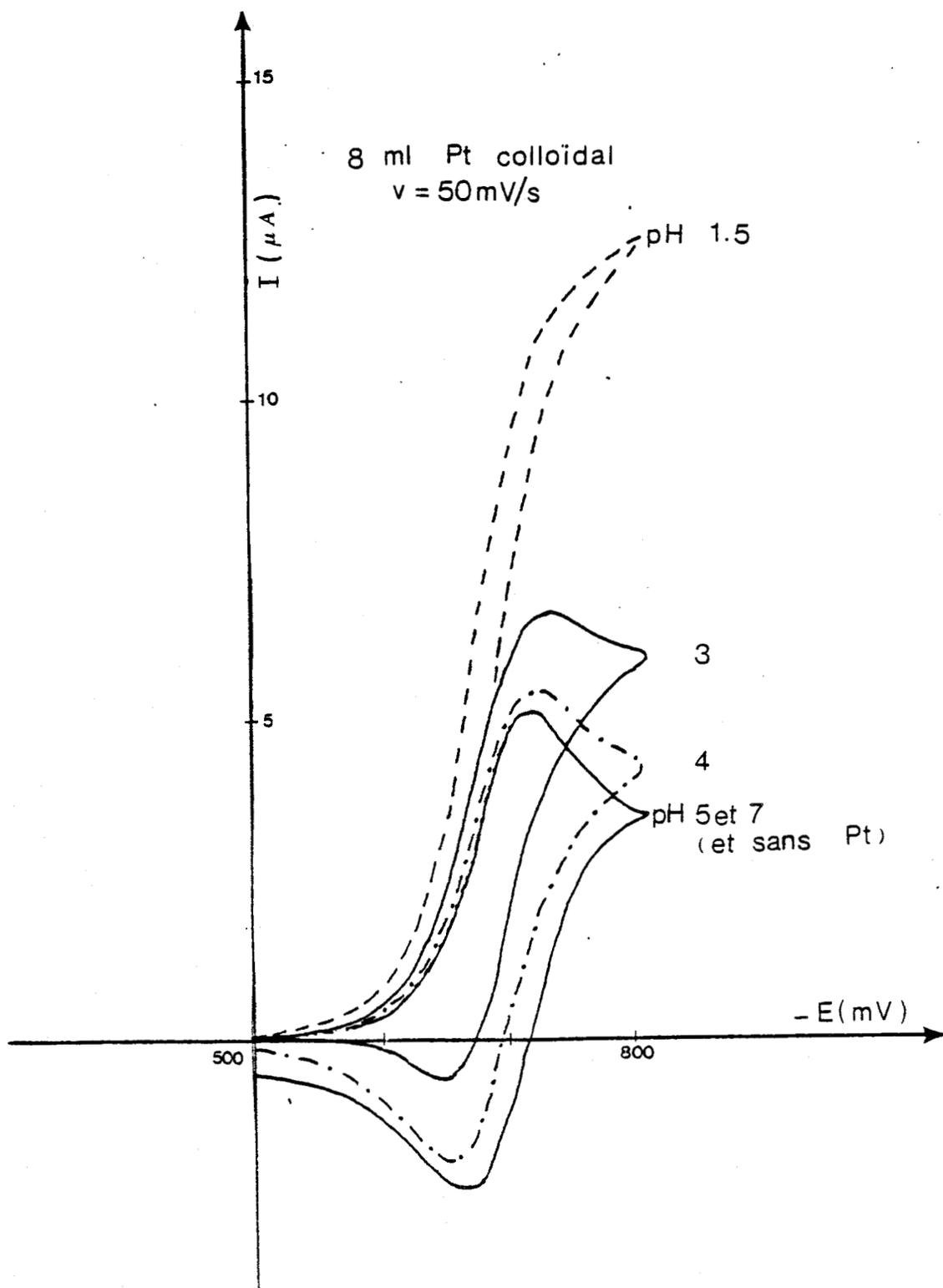
- a -





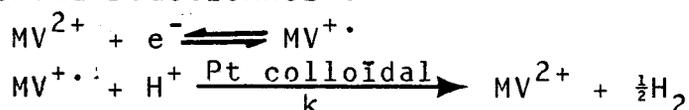
-b-





- figure 34 - Courbes voltampérométriques limitées à la première étape de réduction du méthylviologène 10^{-3} M en solutions tampons de Britton Robinson. Etude de l'effet en présence de 8 ml de platine colloïdal. $v = 50 \text{ mV/s}$

par Nicholson et Schain, présentée dans les rappels théoriques (voir p 149) indique clairement que l'on est en présence d'un système catalytique. Le cation radical $MV^{\cdot+}$ réagit sur une espèce en solution pour redonner MV^{2+} ; les expériences réalisées à différents pH montrent sans ambiguïté que le proton intervient dans la réaction. Nous pouvons donc écrire le schéma réactionnel :



Prenant pour référence du système non perturbé les courants de pic mesurés à pH 5,0 ou 7,0 en absence de platine colloïdal nous avons calculé le rapport i_k/i_D pour différentes conditions expérimentales (pH, vitesse de balayage, quantité de catalyseur). Le report des valeurs obtenues sur la courbe de travail $i_k/i_D = f(\sqrt{\psi})$ (voir page 150) permet la détermination du paramètre cinétique . On peut alors en déduire une constante de vitesse k . Cette détermination appelle les remarques suivantes:

- Pour les faibles valeurs de ψ , le rapport $\frac{i_k}{i_D}$ est très peu différent de 1; les erreurs expérimentales sur la mesure du courant entraînent une dispersion assez importante des valeurs de la constante k .

- Pour les effets "catalytiques" importants les différentes figures montrent que la seconde étape de réduction rend délicate la détermination du courant de palier, ce qui entraîne une incertitude sur la constante k .

A pH donné, et pour une même teneur en platine, les rapports i_k/i_D obtenus pour différentes vitesses de balayage doivent conduire à la même constante k , ce que nous avons obtenu dans la majorité des cas bien que pour certaines expériences nous ayons constaté des fluctuations assez importantes. Malgré ces limites nous avons pu établir un tableau donnant la constante apparente de pseudo premier ordre k . Il est difficile d'estimer l'incertitude sur les chiffres indiqués, cependant les valeurs données sont cohérentes entre elles. En effet le passage de pH 4 à 3 multiplie la constante

k par un facteur 2,8 quelle qu'elle soit la concentration en catalyseur (facteur 5,0 pour pH passant de 3 à 1,5). Le tableau montre également que la constante n'est pas une fonction simple de la concentration en H^+ et en catalyseur.

$(MV^{2+}) = 10^{-3} M$				
quantité de catalyseur				
pH	1 ml (Pt) = $0,98 \cdot 10^{-4} M$	2 ml (Pt) = $1,96 \cdot 10^{-4} M$	4 ml (Pt) = $3,78 \cdot 10^{-4} M$	8 ml $7,04 \cdot 10^{-4} M$
1,5	$0,11 \text{ s}^{-1}$	$0,33 \text{ s}^{-1}$	$0,11 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	$0,20 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$
3,0	$0,21 \text{ s}^{-1}$	$0,67 \text{ s}^{-1}$	$0,20 \text{ s}^{-1}$	$0,43 \text{ s}^{-1}$
4,0		$0,25 \text{ s}^{-1}$	$0,59 \text{ s}^{-1}$	$0,18 \text{ s}^{-1}$
5,0				$0,64 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
7,0				$0,50 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

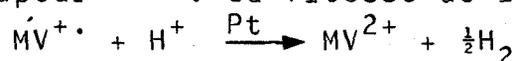
(MV^{2+})	pH	quantité de catalyseur	
		(Pt) : $0,98 \cdot 10^{-4} M$	(Pt) : $1,96 \cdot 10^{-4} M$
$10^{-4} M$	4	$0,14 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	$0,24 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$
$2 \cdot 10^{-4} M$	7		$0,10 \text{ s}^{-1}$

Dans le tableau ci dessus nous avons également reporté quelques constantes obtenues pour de faibles concentrations en méthylviologène. Nous n'avons pas effectué de mesures systématiques pour ces faibles concentrations car les manipulations sont délicates : en effet l'importance du courant

résiduel et du courant de charge de la double couche entraîne une incertitude assez importante sur la détermination du courant faradique. On constate que pour un même pH et une même concentration en catalyseur, la constante de vitesse augmente lorsque la concentration en MV^{2+} diminue. Nous avons déjà rencontré cet effet lors de l'étude du système MV^{2+} , $Na_2S_2O_4$, Pt colloïdal (voir tableau p 103). La constante de vitesse dépend donc du rapport

$$\frac{(Pt)}{(MV^{+ \cdot})}$$

Dans un article paru au cours de cette étude, Grätzel¹²⁵ a étudié le dégagement d'hydrogène lors de l'illumination de mélange $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} , EDTA, Pt colloïdal à pH 5, c'est à dire un système analogue à ceux de Lehn et Sauvage^{53, 54} et Moradpour⁵². La vitesse de la réaction :



a été déduite des courbes de décroissance de l'absorbance de $MV^{+ \cdot}$ au cours d'expériences de flash-photolyse. Les constantes de vitesse indiquées sont de l'ordre de $10^4 s^{-1}$ à pH 5 pour des concentrations en catalyseur comparables à celles que nous avons utilisées lors de nos expériences. Grätzel souligne que la taille des particules de platine colloïdal influe faiblement sur la vitesse de production d'hydrogène mais il ne semble pas qu'il faille attribuer à cet effet la différence d'ordre de grandeur de la constante.

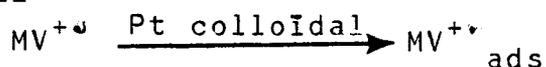
La lecture de l'article de Grätzel ne permet pas de déduire l'ordre de grandeur de la concentration en radical $MV^{+ \cdot}$, induite par action photochimique sur le $Ru(bipy)_3^{2+}$. Il est toutefois vraisemblable que cette concentration soit beaucoup plus faible que la concentration analytique en MV^{2+} ($10^{-3} M$) alors que lors de nos expériences électrochimiques ces concentrations sont voisines; cela peut expliquer la différence d'ordre de grandeur des constantes trouvées.

L'influence de la taille des particules de platine colloïdal sur la vitesse de production d'hydrogène signalée par Grätzel indique que l'effet catalytique est dû à une

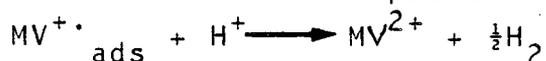
réaction de surface. Pour caractériser une telle réaction il faudrait donc définir la vitesse par $\frac{dN}{dt}$ (nombre de moles transformées par unité de temps) et non par $\frac{dc}{dt}$ (variation de la concentration). Pour une teneur donnée en particules de platine colloïdal de taille donnée, le nombre de molécules radicalaires MV^{+} transformées par unité de temps est indépendant de la concentration en MV^{+} à partir du point de saturation de la surface des particules. En effet on peut supposer que selon la méthode de préparation du platine colloïdal décrite par Rampino et Nord il y ait un grand nombre d'atomes de platine par particule colloïdale, auquel cas on a toujours une concentration beaucoup plus importante en méthylviologène.

La variation relative $\frac{dN}{(MV^{+})}$ sera donc d'autant plus grande que (MV^{+}) sera faible, ce qui se traduira par une valeur élevée de la constante apparente de pseudo premier ordre en MV^{2+} . Un mécanisme possible de la réaction de dégagement d'hydrogène pourrait être le suivant :

- adsorption de MV^{+} sur les particules de platine colloïdal



- réaction avec le proton



- étape limitative $v = \frac{dN}{dt}$

Pour vérifier une telle hypothèse il faudrait entreprendre sur la base de nos premiers résultats une étude plus détaillée de la réaction.

REMARQUES

- Nos expériences montrent que l'effet catalytique augmente lorsque le pH varie de 7 à 1,5. Or Grätzel pour le système $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} triéthanolamine, PtO_2 observe un dégagement d'hydrogène optimal vers pH 7,0. Par contre Moradpour et Al. observent un optimum de pH vers 4 à 5 pour le système $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} , EDTA, Pt colloïdal. Il est vraisemblable que ces valeurs de pH optimales soient fortement liées à l'influence de l'acidité sur l'action de

l'agent donneur d'électron (EDTA ou TEOA) utilisé dans le système photochimique.

- Lors des expériences de voltampérométrie cyclique nous avons observé un fait analogue à celui déjà observé en polarographie : l'existence d'une "troisième vague" très mal définie beaucoup plus importante que les deux premières; cela a pour effet de diminuer en présence de méthylviologène le domaine électrochimique par rapport à l'enregistrement du courant résiduel obtenu dans un milieu ne contenant pas de méthylviologène.

Cette "troisième vague" proche du front solvant, se rapproche et perturbe la seconde plus le milieu est acide. Nous n'avons pas élucidé ce phénomène, cela ne concernant pas directement l'étude que l'on s'était proposée.

V-- CONCLUSION

Cette étude a permis de mieux connaître le comportement électrochimique du méthylviologène à différents pH avec ou sans platine colloïdal. Les résultats obtenus sont les suivants :

- En absence de catalyseur, la première vague reste inchangée comme le laissait prévoir la faible différence entre les potentiels thermodynamiques.

$$E_{MV^{+\cdot}/MV^{++}} = - 0,690 \text{ V/ECS}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,670 \text{ V/ECS à pH 7}$$

La réaction $MV^{+\cdot} + H^+ \rightarrow MV^{++} + \frac{1}{2}H_2$ n'est pas spontanée même en milieu acide. On note un effet catalytique sur la seconde vague lorsque le pH augmente. Cet effet n'a pas pu être totalement élucidé en milieu aqueux à cause des phénomènes d'adsorption importants des espèces $MV^{+\cdot}$ et MV^0 sur le mercure. Des expériences préliminaires ont montré qu'il serait intéressant d'étudier ce phénomène sur électrode de platine en milieu organique (DMSO, acétonitrile).

En présence de catalyseur (platine colloïdal) on observe

un effet catalytique sur les deux vagues de réduction du méthylviologène. L'analyse de cet effet pour la première vague nous a permis d'atteindre une constante apparente de pseudo premier ordre pour la réaction sur le proton; nous avons pour cela utilisé le modèle de Nicholson et Schain. La vitesse de la réaction $MV^{+\cdot} + H^+ \xrightarrow{\text{Pt colloïdal}} MV^{++} + \frac{1}{2}H_2$ déduite de nos manipulations électrochimiques, est relativement faible. La comparaison de la constante de vitesse obtenue avec la valeur donnée par Grätzel est difficile car les démarches expérimentales sont très différentes. De plus le système $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} , TEOA, Pt colloïdal utilisé par cet auteur obéit à un mécanisme compliqué en milieu homogène et on ne peut connaître la concentration en $MV^{+\cdot}$.

Ces résultats différents laissent supposer que l'étape limitative de la réaction de transfert électronique au proton se situe au niveau de l'adsorption du radical cation sur les particules de platine colloïdal.

Pour la suite de l'étude il faudrait donc apporter un grand soin à la préparation du platine colloïdal en s'inspirant des méthodes de centrifugation récemment proposées par Grätzel et Al. Ceci nous permettra de maîtriser le paramètre taille des agrégats colloïdaux.

De plus comme on pouvait s'y attendre, l'étude électrochimique indique que la réaction sur le proton se fait d'autant mieux que le milieu est acide. Les conditions restrictives en pH seront donc imposées par l'étude photoélectrochimique.

Sur les bases de l'étude déjà réalisée il faudra s'attacher à la détermination des conditions de catalyse optimale de la réaction de transfert électronique.

CONCLUSION

L'étude réalisée se rattache au programme "Stockage de l'énergie solaire". Un problème important de notre époque est en effet la recherche d'énergie renouvelable. La lumière solaire est déjà à la base de l'existence des fuels fossiles dont l'élaboration a pris plus d'un million d'années. Cette étude vise une conversion instantanée de l'énergie solaire en produits riches en énergie.

Nous avons d'abord situé notre propre travail dans le domaine très vaste des recherches actuelles portant sur la conversion de l'énergie solaire. Notre objectif est de réaliser la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène à l'aide de photosensibilisateurs absorbant en lumière visible. Pour cela nous avons présenté un modèle théorique de pile photoélectrochimique. Cette pile se décompose en deux compartiments:

- un compartiment photoréducteur contenant en solution un colorant qui, après excitation lumineuse, est capable de réduire l'eau en hydrogène; après réaction le colorant se trouve sous forme oxydée.
- un compartiment photooxydant capable d'oxyder l'eau, en donnant la forme réduite du photosensibilisateur.

La régénération des deux photosensibilisateurs se fait aux électrodes dans chacune des demi-piles; si les potentiels des colorants sont bien adaptés, le passage des électrons dans le circuit extérieur est spontané et assure la régénération des colorants.

Cette étude met en jeu les propriétés oxydoréductrices des colorants photoexcités; nous avons proposé une interprétation de ces propriétés en nous basant sur l'énergie lumineuse absorbée par la molécule de colorant.

Par analogie avec la photosynthèse, les premiers essais ont utilisé la chlorophylle comme photosensibilisateur. Pour des raisons de stabilité, notre choix s'est rapidement porté sur les phthalocyanines qui sont des molécules de structure analogue. Ces composés étant insolubles dans l'eau, il nous a fallu en synthétiser les dérivés tétrasulfonés. Nous avons également solubilisé des phthalocyanines non substituées en milieu micellaire. Nous avons alors étudié les propriétés spectroscopiques, l'électrochimie, la photochimie des dérivés de différents métaux des composés sulfonés. Des mesures de photopotential et de photocourant nous ont permis de déterminer le caractère photoréducteur des dérivés de zinc, magnésium et de chrome.

Les paramètres de l'étude de la pile photoélectrochimique complète étant très nombreux, nous nous sommes limités dans un premier temps à l'étude du compartiment photoréducteur; en effet l'étape de production photochimique d'hydrogène à partir de l'eau nous a semblé la plus importante et la plus difficile.

Pour faciliter le transfert électronique du colorant au proton, nous avons été amenés à utiliser le méthylviologène comme agent de transfert électronique et du platine colloïdal comme catalyseur. Afin de préciser le mécanisme de transfert électronique au proton, nous avons étudié les propriétés électrochimiques du méthylviologène à différents pH et à différentes concentrations en catalyseur. L'étude menée en voltampérométrie cyclique nous a également permis d'atteindre les constantes cinétiques de la réaction.

Pour étudier seul le compartiment photoréducteur, nous avons utilisé un montage potentiostatique. Le compartiment oxydant est remplacé par un compartiment fictif et le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail une consigne en potentiel. Le courant délivré par le potentiostat permet la régénération du colorant photoréducteur. Il faut rappeler que dans la pile photoélectrochimique complète le compartiment photooxydant fournira les électrons au potentiel convenable permettant de régénérer les photosensibilisateurs du compartiment photoréducteur.

Nous avons présenté les résultats obtenus en photoproduction d'hydrogène pour des solutions micellaires de phthalocyanines non substituées et pour des solutions de phthalocyanines tétrasulfonées préparées et purifiées au laboratoire. La comparaison des résultats nous a permis de conclure que la production d'hydrogène était plus importante lorsqu' on utilise du méthylviologène et du platine colloïdal pour faciliter le dégagement d'hydrogène. Néanmoins il semble que l'efficacité de notre système soit limitée par la réaction du méthylviologène radicalaire sur le proton: on peut en effet supposer une accumulation des espèces réduites sous illumination ce qui entraîne la poursuite du dégagement d'hydrogène à l'obscurité. Cette hypothèse est confirmée par la faible constante de vitesse mesurée pour la réaction du méthylviologène réduit sur le proton en présence de catalyseur. Cette constante de vitesse mesurée par voltampérométrie cyclique, est la plus élevée quand le milieu est plus acide et la concentration en catalyseur la plus grande. On peut tirer de ce travail les deux conclusions suivantes:

- le pH optimal de travail sera imposé par les conditions restrictives de la pile photoélectrochimique. En effet le stockage de l'énergie sera d'autant plus efficace que le milieu est moins acide.
- il semble logique de supposer une étape d'adsorption du méthylviologène sur les particules de platine colloïdal. La taille des agrégats colloïdaux est un paramètre qu'il faudra maîtriser.

Les résultats obtenus sont encourageants puisque nous avons mis en évidence une photoproduction d'hydrogène. Mais le rendement de la réaction est resté très faible: en effet nous n'avons pas obtenu de quantités d'hydrogène appréciable à un potentiel imposé supérieur à 80 millivolts du potentiel thermodynamique de l'hydrogène. Les conclusions tirées des différentes études doivent permettre d'améliorer le système. Il restera ensuite à mettre au point le compartiment photo-oxydant.

Nous avons toujours gardé le souci d'appliquer les résultats de notre étude à la réalisation concrète de la pile photoélectrochimique et de prouver que le modèle proposé était valable. Pour cela notre objectif premier a été d'obtenir un dégagement d'hydrogène. En poursuivant cet objectif, nous avons été amenés à ouvrir de nombreuses pistes de recherche. On peut considérer que la partie relative à la spectroscopie des phthalocyanines a été bien explorée. Il reste cependant à faire de nombreuses études fondamentales:

- le problème de l'électrochimie des phthalocyanines tétrasulfonées en milieu aqueux reste entier.
- il faudra également reprendre sur les bases de notre étude l'électrochimie du méthylviologène en présence de catalyseur après avoir bien maîtrisé les conditions de préparation du platine colloïdal.
- il sera intéressant de mesurer les temps de vie des molécules de colorant excitées et de mesurer la cinétique de la disparition de ces espèces en présence de méthylviologène par des expériences de photolyse éclair.
- enfin ce travail n'a pas permis de tester la stabilité du système sur de très longues périodes. Il reste à s'assurer qu'un long fonctionnement ne s'accompagne pas de dégradation des réactifs.

D'autres auteurs ont réalisé la photodécomposition de l'eau en phase homogène. L'originalité de notre étude réside en la régénération spontanée aux électrodes des colorants utilisés; les procédés en phase homogène nécessitent un donneur d'électrons supplémentaire consommé de manière irréversible. Bien que dans ce cas les productions d'hydrogène soient plus importantes que celles que nous avons obtenues, l'inconvénient de ces systèmes reste la consommation d'un réducteur et l'accumulation de ses produits de dégradation.

Cette étude se rapportant à la conversion photochimique de l'énergie solaire révèle qu'une exploitation industrielle ne peut pas être envisagée dans un proche avenir; en effet de nombreux problèmes restent à résoudre. L'énergie solaire convertie en hydrogène à partir de l'eau permettrait alors la mise en place de petites unités autonomes.

ANNEXE I

Longueurs d'onde d'absorption des phthalocyanines d'après LEVER⁶⁶

A. B. P. LEVER

TABLE IV
ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA

Complex	Solvent ^a	Visible and ultraviolet absorption spectra ^{b,c,d}	Reference
PcFl ₂	CIN	698(5.21), 665(5.18), 638(4.62), 602(4.43), 554(3.57), 350(4.74)	(374, 5, 12a, 23, 31, 204, 318)
	Q	698, 675, 664, 633, 602, 558, 528	(330)
	Py	672, 644	(374)
	SA(17.44)	840, 775, 690, 430, 305, 232	(18, 23, 28)
PcLi ₂	Ac	688, 628, 595, 569, 550	(5)
PcCu	CIN	673(5.34), 648(4.51), 611(4.56), 588(4.06), 567(3.91), 526(3.57), 510(3.56), 350(4.76)	(374, 5, 12a, 237, 318)
	SA(17.88)	794(5.36), 704(4.56), 440(4.32), 305(4.73), 290(4.56), 225(4.82)	(18, 28)
	SA(15.75)	792(5.38), 704(4.56), 440(4.36), 306(4.75), 287(4.61), 224(4.83)	(18)
	SA(13.80)	792(5.39), 700(4.49), 440(4.28), 305(4.72), 291(4.58), 224(4.83)	(18)
	CIN	677, 649, 611, 348	(237, 5)
PcAg	CIN	810(3.21), 698(4.37), 666(4.44), 608(3.85), 345(4.15)	(28)
	CIN	662, 633, 601, 348*	(189)
PcAu	CIN	692, 681.5, 655, 630.5, 614, 591, 570	(5)
PcBe ^e	CIN	702(4.15), 680(4.93), 648(4.08), 611(4.08)	(12a, 5, 23, 26)
PcMg ^e	Py	674.5(4.94), 647(4.39), 610(4.45), 587(3.79), 568(3.59), 347(4.73)	(374)
	ET	667(5.28), 606(4.56), 340(4.83), 270(4.92), 230(4.93)	(23)
	CIN	681(5.35), 649(4.48), 611(4.54)	(12a, 5, 318)
PcZn	Py	672(5.45), 646(4.56), 607(4.59) 347.5(4.81)	(374)
	SA(17.44)	788(5.32), 700(4.50), 440(4.26), 310(4.83), 229(4.95)	(18, 24)
	SA(14.00)	784(5.28), 698(4.46), 440(4.12), 310(4.78), 230(4.86)	(18, 24)
	CIN	700(4.16), 664(4.12), 612(3.64), 430(3.55), 340(3.91)	(23)
PcCd	CIN	691, 665, 622, 597, 576	(5, 318)
	ET	670, 643, 604, 582.5, 559	(5)
PcAl-HSO ₄	ET	675(5.20), 608(4.49), 350(4.79), 238(4.5)	(25)
	SA(17.88)	810(5.29), 720(4.52), 460(4.36), 312(4.95), 225(4.76)	(18)
	SA(15.27)	802(5.07), 765(4.98), 435(4.41), 315(5.20), 222(4.76)	(18)



THE PHTHALOCYANINES

TABLE IV (Continued)

Complex	Solvent*	Visible and ultraviolet absorption spectra ^{b,c,d}	Reference
PcAl-HSO ₄	SA(13.75)	794(4.99) 760(4.93), 683(4.39), 430(4.32), 307(4.72), 221(4.78)	(18)
PcAlOPh	Py	680, 652, 614	(268)
PcAlOC ₆ H ₅ Ph	Py	678, 651, 612	(268)
PcAlOC ₆ H ₄ OCH ₃	Py	678, 649, 612	(268)
PcAlOSi(Ph) ₃	Py	679, 649, 612	(268)
PcAlBr	Py	682, 650, 612	(177)
PcGaCl	D	684, 655, 616, 594, 573	(55)
	CLN	700(4.93), 668(4.25), 629(4.15), 605(3.57), 585(3.40), 365(4.50), 342(4.94)	(55)
PcSm(HCO ₂)	BrN	674, 609, 463-464	(319)
PcEuCl	CLN	674	(140)
PcGdCl	CLN	671	(140)
PcErCl	BrN	667, 602, 461-462	(318, 319)
PcYbCl	CLN	670(5.36)	(140)
PcUO ₂	CLN	914.5(4.62), 810sh, 420(4.7)	(31)
PcSi(OCH ₂ CCl ₃) ₂	B	679, 650, 612	(200)
PcSi(OC ₂ H ₅) ₂	B	673, 643, 606	(200)
PcSi(OC ₃ H ₇) ₂	B	674, 645, 606	(200)
PcSi(OC ₄ H ₉) ₂	B	674, 644, 606	(200)
PcSn	ET	682, 616, 359, 302, 228	(23)
Pc ₂ Sn	CB	774(4.57), 626(5.06), 575.5(4.33), 338(5.11)	(374)
PcPb	CLN	714(5.11), 664(4.55), 430(4.08), 342(4.55)	(23)
	CLN	685, 642, 615, 591	(5)
PcTiO	CB	690(5.39), 662.5(4.50), 622.5(4.53), 346(5.34)	(213)
PcAsCl	Py	580, 340	(308)
PcVO	CB	695(5.25), 665(4.63), 619(4.53), 346(4.96)	(213, 5)
PcCr(Py) ₂	Py	687(4.35), 632(4.20), 560(3.70), 525(3.86), 500(3.70), 345(4.59)	(90)
PcCrOH	CB	689(4.92), 621(4.14), 502(3.91), 347(4.62)	(90)
PcCr(H ₂ O) ₂ OH	MT	676(5.17), 610(4.48), 502(4.05), 477(3.99), 344(4.60), 268(4.48)	(90)
PcCr(MeOH) ₂ OH	MT	670(5.11), 605(4.40), 505(3.82), 475(3.79), 340(4.55)	(90)
Na ₂ [PcCrO(OH)]	MTA	669(5.25), 604(4.47), 475(3.56), 347(4.71), 278(4.59), 268(4.63)	(90)
K[PcCr-CN(OH)]	MT	677, 611, 515, 345, 321, 308, 271	(90)
K[PcCr(CN)]	MTC	675, 615, 518, 490, 380, 345, 322, 309	(90)

200

A. B. P. LEVER

TABLE IV (Continued)

Complex	Solvent ^a	Visible and ultraviolet absorption spectra ^{b,c,d}	Reference
K[PcCr(SCN) ₂]	MTT	682, 617, 511, 349, 298, 270	(90)
HPcCrCl ₂	MTH	682(5.15), 615(4.30), 507(4.03), 495(3.93), 355(4.70), 347(4.71), 282(4.57)	(90)
PcMn	Py(N ₂)	880, 835, 660, 643, 467, 323, 300	(93)
	CIN(N ₂)	878, 682, 654, 598, 532, 494, 473, 440	(93)
	C ₂ B	1350, 1090, 850	(70)
PcMnOH	CIN	726, 654, 520, 365	(93)
	Py	712.5(4.77), 337(4.53)	(213, 93)
Na[PcMnCN·EtOH]	ETC	824, 660, 598, 533, 464, 373	(93)
Na[PcMnCN·Py]	Py·C	816, 660, 598, 537, 473	(93)
Na ₂ [PcMn(CN) ₂]	ETC	752, 669, 636, 614, 557, 385	(93)
PcMnO·Py	Py(O ₂)	620(4.62), 570i(3.82), 325(4.49)	(213, 93)
PcFe	C ₂ B	656(4.84), 595(3.95), 330(4.68)	(374)
	CIN	658(4.70), 632(4.26), 597(4.2)	(12a, 5)
	Q	660, 632, 593	(5)
PcFePy ₂	Py	654(5.03), 593(4.47), 414(4.29), 329.5(4.88)	(374, 12a)
PcRu	B	645, 584	(193)
PcRu·6PhNH ₂	B	632, 580, 378	(193)
PcRu·6CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	B	632, 582sh, 379	(193)
PcOs·SO ₄	SA(15.00)	768(4.31), 700(4.44), 415(4.47), 280(4.93)	(28)
	SA(18.00)	805(4.11), 720(4.32), 280(4.74)	(25)
	Ac	675, 608, 301, 271	(25)
PcCo	Py	657.5(5.07), 596.5(4.51), 330(4.86)	(374, 5)
	CIN	672(5.19), 606.5(4.53), 348(4.65)	(374, 5, 317)
	ET	750, 660, 330, 238	(25)
	SA(17.88)	790(5.12), 700(4.48), 427(4.27), 291(4.72), 222(4.65)	(18)
	SA(15.00)	782(5.09), 700(4.48), 422(4.32), 298(4.84), 222(4.79)	(18)
	SA(13.80)	780(5.82), 700(4.37), 420(4.37), 300(4.81), 222(4.82)	(18)
PcRh·HSO ₄	SA(18.00)	768(4.56), 692(4.28), 437(4.07), 312(4.55), 269(4.55), 224(4.66)	(28)
	SA(16.00)	768(4.57), 698(4.28), 439(4.07), 308(4.50), 269(4.57), 224(4.72)	(28)
PcNi	CIN	671(5.10), 643(4.47), 603(4.51), 580(3.82), 560(3.75), 351(4.57)	(374, 5)
	SA(17.44)	778(4.57), 690(4.18), 302(4.61), 226(4.77)	(18, 24)
	SA(14.00)	774(4.51), 700(4.10), 300(4.51), 224(4.68)	(18, 24)
	SA(13.40)	774(4.42), 700(3.95), 300(4.50), 223(4.66)	(18)
PcPd	CIN	660.5(5.32), 633(4.51), 595.5(4.57) 576.5(4.07), 557(3.98), 347(4.69)	(374)
	SA(17.44)	771(5.17), 702(4.44), 444(4.19), 262(4.73)	(24)
	SA(15.00)	768(4.97), 744(4.89), 429(4.29), 261(4.71)	(24)
	SA(14.00)	768(4.91), 740(4.88), 430(4.19), 259(4.59)	(24)
PcPt	CIN	652, 624, 588, 564.5, 545	(5)
	SA(17.44)	772(5.18), 683(4.47), 438(4.26), 271(4.93)	(24)
	SA(15.00)	760(4.95), 664(4.36), 427(4.19), 276(4.84)	(24)

BUS
WILEY

ANNEXE II

Relevé bibliographique des propriétés électrochimiques des phthalocyanines dans différents solvants.

PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS	OBSERVATIONS	REF.
CuPc	DMF (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,34 vague très aigüe qui varie vers les potentiels négatifs quand c augmente - 1,18 - 2,01 - 2,28	E ₁ ⁻ (-1) donné pour C=3 10 ⁻⁴ M étude faite sur une solution de monoanion obtenue par électrolyse car molécule neutre insoluble	83
		H ₂ SO ₄ 95%	Polarographie	+ 0,02 (1e ⁻) - 0,36 (4e ⁻) - 0,46 (8e ⁻)	
	H ₂ SO ₄ 96%	Voltamétrie (Au)	+ 0,50 + 1,02	pas réversible	
CuPcTS	DMSO 0,1N TEAP	Voltamétrie Electrode tournante (Pt)	- 0,735 E ₁ ⁻ - E ₂ ⁻ = 74 mV - 1,113 ± 0,015 72 mV - 1,98 ± 0,015 70 mV ± 20 + 0,872 70 mV ± 15		74
		Polarographie	- 0,725 65 mV - 1,111 71 mV - 1,995 62 mV ± 20		
MnPC	DMF (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,78 et -0,80	vagues d'oxydation du monoanion, la molécule neutre est insoluble dans le milieu : étude de la solution du monoanion obtenue par électrolyse	83
		pyridine ClO ₄ ⁻	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 0,77 Mn ²⁺ /Mn ⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ^{2+L} ⁻ - 0,01 Mn ²⁺ /Mn ²⁺	
	DMSO ClO ₄ ⁻	" "	- 0,08 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	DMSO Br ⁻	" "	- 0,73 Mn ²⁺ /Mn ⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ^{2+L} ⁻ - 0,09 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	DMSO Cl ⁻	" "	- 0,96 Mn ²⁺ /Mn ⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ^{2+L} ⁻ - 0,13 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	DMSO ClO ₄ ⁻	" "	- 0,14 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		

BUS
JUNE

PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF
PcH ₂	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,66 - 1,06 - 1,93 - 2,23	vagues réversibles (première vague très étroite qui se déplace vers les po- tentiels négatifs quand c augmente)	83
	H ₂ SO ₄ 55% H ₂ SO ₄ 96%	Polarographie Voltamétrie électrode tournante (Au)	- 0,46 (4e ⁻) - 0,93 (2e ⁻)		85
PcH ₂ TS	D M S O 0,1 M TEAP	Polarographie goutte de Hg	- 0,525 $E_{3/4} - E_{1/4} = 72$ mV - 0,970 72 mV - 1,310 66 mV		74
		Voltamétrie électrode tournante (Pt)	- 0,530 76 mV - 0,980 82 mV + 0,90 ± 0,02 (2e ⁻)	vague d'oxydation dont le potentiel dépend de la con- centration. (dégradation du produit)	
PcMg	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,91 - 1,39 - 2,14 - 2,58		83
	D M F TEAP	Voltamétrie électrode tournante (Pt) Polarographie goutte de Hg	+ 1,260 $\alpha = 90$ mV + 0,610 $\alpha = 60$ mV - 0,965 $\alpha = 60$ mV - 0,915 $\alpha = 60$ mV - 1,380 $\alpha = 60$ mV	α pente définie par $E = \alpha \frac{\log(i_d - i)}{i}$ composé qui précipite ; (+) électrode de Hg	84
PcZn	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,89 - 1,33 - 2,06 - 2,68		83
	D M F TEAP	électrode tournante (Pt)	- 0,900 $\alpha = 60$ mV + 0,675 $\alpha = 90$ mV	une seconde vague de réduction présente un maximum	84
	Pyridine ClO ₄ ⁻ (TBAP) ClO ₄ ⁻ (TEAP)	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 0,39 Zn ^{II} /Zn ^{II} Py ⁻ - 0,68 Zn ^{II} Py ⁻ /Zn ^{II} - 0,68 Zn ^{II} Py ⁻ /Zn ^{II}	réduction non enregistrée	86
PcCr	Pyridine ClO ₄ ⁻ (TBAP)	Voltamétrie cyclique (Pt)	-0,52 $\alpha = 30$ mV		86

PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF
NiPc	DMF (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,85 (3 10 ⁻⁴ M) - 1,28 - 2,01 - 2,35	la première vague de réduction est très aigüe et se déplace avec des potentiels négatifs quand la concentration croit. étude faite sur la solution du monoanion obtenue par électrolyse.	83
	H ₂ SO ₄ 95% H ₂ SO ₄ 96%	Polarographie Voltamétrie Au	- 0,10 (1e ⁻) - 0,45 (4e ⁻) - 0,90 (8e ⁻) - 0,46 (-1e ⁻) - 0,83 (1e ⁻) - 1,03 (1e ⁻)		85
NiPcTS	DMSO 0,1N TEAP	voltamétrie électrode tournante Pt	- 0,682 ± 0,015 E ₁ -E ₂ =78 mV - 1,171 ± 84 mV - 1,925 ± 60 mV + 0,98 ± 0,020 (100 ± 20) mV (vague à 2e ⁻)		74
		Polarographie	- 0,672 75 mV ± 15 - 1,165 82 mV ± 15 - 1,933 61 mV		
CoPc	DMF (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,37 une cinquième vague est observée en réduction - 1,40 - 1,80 - 2,08 - 2,46	étude électrochimique d'une solution du monoanion faite par électrolyse à -1,0 V	83
	monomère H ₂ SO ₄ 85%	Polarographie	- 0,22 (1e ⁻) - 0,44 (4e ⁻) - 0,18 (4e ⁻) - 0,32 (1e ⁻) - 0,46 (2e ⁻)		85
	dimère H ₂ SO ₄ 95%				
	monomère H ₂ SO ₄ 96%	Voltamétrie électrode tournante (Au)	+ 0,52 (-1e ⁻) + 0,96 (1e ⁻) + 1,08 (1e ⁻)		
	Cl Naphtalène ClO ₄ ⁻ Pyridine ClO ₄ ⁻	Voltamétrie cyclique (Pt) " "	- 0,39 CO ₂ ²⁺ /CO ₂ ²⁺ + 0,68 CO ₂ ²⁻ L ⁻ /CO ₂ ²⁺ vague de réduction non reportée + 0,68 CO ₂ ²⁻ L ⁻ /CO ₂ ²⁺		86
CoPcTS	DMSO 0,100 TEAP	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 1,355 E ₂ - E ₁ = 65 mV + 0,455 ± 34 mV ± 15 + 1,09 ± 0,02 (100 ± 20) mV (vague à 2e ⁻) - 0,547 65 mV - 1,346 65 mV		74



PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF	
FePC	D M F (Pt ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,73 - 0,10 ^S - 1,56 - 2,05 - 2,25	vague d'oxydation du monoanion	molécule neutre insoluble dans le milieu étude de la solution du monoanion obtenue par électrolyse	83
monomère	H ₂ SO ₄ 85%	Polarographie	+ 0,04 (1e ⁻) - 0,22 (1e ⁻) - 0,44 (4e ⁻)	peu réversible		85
polymère	H ₂ SO ₄ 95%	Polarographie	- 0,17 (4e ⁻) - 0,31 (1e ⁻) - 0,49 (2e ⁻)			
monomère	H ₂ SO ₄ 96%	Voltagétrie électrode tournante (Au)	+ 0,54 (-1e ⁻) + 0,74 (1e ⁻) + 0,99 (2e ⁻)			
polymère	H ₂ SO ₄ 96%		+ 0,56			
	Cl Naphtalène ClO ₄ ⁻	Voltagétrie cyclique (Pt)	vague de réduction non reportée + 0,19 Fe ³⁺ /Fe ²⁺			86 _a
	D M F ClO ₄ ⁻	" "	- 0,56 Fe ²⁺ /Fe ⁺ ou Fe ²⁺ _L /Fe ²⁺ _L ⁻ - 0,39 Fe ³⁺ /Fe ²⁺			
	D M F Cl ⁻	" "	- 0,50 - 0,01			
	pyridine ClO ₄ ⁻	" "	- 1,12 Fe ²⁺ /Fe ⁺ - 0,70			
	D M S O ClO ₄ ⁻	" "	- 0,77 + 0,47			
	D M S O Br ⁻	" "	- 0,70 + 0,42			
	D M S O Cl ⁻	" "	- 0,72 + 0,26			
	pyridine TEAP	" "	- 1,316 ($\Delta E_p = 67$ mV) - 1,069 ($\Delta E_p = 53$ mV) - 0,661 ($\Delta E_p = 108$ mV)	Fe ²⁺ PC/Fe ³⁺ PC ⁻ Fe ²⁺ /Fe ⁺ Fe ³⁺ /Fe ²⁺		86 _b
	TEABr	" "	- 1,293 ($\Delta E_p = 72$ mV) - 1,053 ($\Delta E_p = 66$ mV)	pas de pic reproductible observé en oxydation		
	LiCl	" "	- 1,084 ($\Delta E_p = 77$ mV) Fe ²⁺ /Fe ³⁺	pour les autres vagues pas de pic reproductible		
	D M S O TEAP	" "	- 1,151 - 0,711 ($\Delta E_p = 68$ mV) - 0,457 ($\Delta E_p = 71$ mV)			
	TEABr	" "	- 1,165 ($\Delta E_p = 68$ mV) - 0,774 ($\Delta E_p = 31$ mV) - 0,394 ($\Delta E_p = 34$ mV)			
	LiCl	" "	- 1,109 ($\Delta E_p = 70$ mV) - 0,689 ($\Delta E_p = 64$ mV) - 0,352 ($\Delta E_p = 72$ mV)			
	D M A TEAP	" "	- 1,169 - 0,549 - 0,377 ($\Delta E_p = 33$ mV)			
	TEABr	" "	- 1,194 ($\Delta E_p = 65$ mV) - 0,358 ($\Delta E_p = 72$ mV) - 0,168 ($\Delta E_p = 68$ mV)			
	LiCl	" "	- 1,129 ($E_p = 63$ mV) - 0,641 ($E_p = 70$ mV) - 0,153 ($E_p = 71$ mV)			
FePcTS	D M S O TEAP	Polarographie	- 0,74 - 1,15 - 1,7 - 2,13	petite vague mal définie (prévague ?)	vagues à 1 électron	78

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - W. PALS
Solar Electricity
UNESCO - Paris; BUTTERWORTHS - Londres, (1978)
- 2 - S. CLAEISSON, L.ENGSTRÖM
Solar Energy - Photochemical conversion and storage - Chap I
LIBER TRYCK - Stockolm, (1977)
- 3 - G. WETTERMARK, B. CARLSSON, H. STYMNE
Storage of heat
LIBER TRICK - Stockolm, (1979)
- 4 - G. PORTER et M. ARCHER
Interdisciplinary science reviews, 1, 119 - 142, (1976)
- 5- L. NADJO
Ecole d'Ete : Electrochimie et bioconversion de l'énergie solaire
La Grande Motte, (sept 1979)

L. TEGNER
Référence 2 - chap III
- 6 - K. RAJEHWAR, P. SINOH et J. DUBOW
Electrochimica Acta, 23, 1117 - 1144, (1978)
- 7 - M.D. ARCHER
J. Appl. Electrochem., 5, 17 (1975)
- 8 - H. GERISCHER
J. Electroanal. Chem., 58, 263 - 274, (1975)
- 9 - A.J. BARD
J.of Photochemistry, 10, 59 - 75, (1979)
- 10 - J. MANASSEN, D. CAHEN and G. HODES
Nature, 263, 9, 97, - 100, (1976)
- 11 - H. GERISHER
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 77, 771 - 782, (1973)
- 12 - H. GERISHER
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 80, 1046 - 1048, (1976)
- 13 - H. GERISHER
Solar power and fuels, Chap 4, (1977);
Academic Press - New York, (1977)
- 14 - H. GERISHER et F. WILLIG
Physical and chemical applications of duestuffs
Topics in current chemistry, 61, 33 - 60
SPRINGER - New York, (1976)

- 15 - T. WATANABE, A. FUJISHIMA and K. HONDA
Solar hydrogen energy systems, chap 7
T. OHTA Pergamon Press - Paris, (1979)
- 16 - A. FUJISHIMA, K.KOHAYAKAWA and K.HONDA
Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1041 - 1042, (1975)
- 17 - J.C. MAVROIDES, D.I. TCHERNEV, J.A. KAFALAS et D.F.KOLESAR
Material Research Bulletin, 10, 1023 - 1030, (1975)
- 18 - H. YONEYAMA, H. SAKAMOTO et H. TAMURA
Electrochimica Acta, 20, 342 - 345, (1975)
- 19 - H. TAMURA, H. YONEYAMA, C. IWAKURA, H. SAKAMOTO, S. MURAKAMI
J. Electroanal. Chem., 80, 357 -363, (1977)
- 20 - T. KAWAI, K. TANAMURA, T. SAKATA
Chemistry letters, 137 - 140, (1976)
- 21 - V. A. BENDERSKII, Y. A. ZOLOTOVISKII, Y. A. KOGAN, M. L. KHIDEKEL
et D. M. SHUB
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 222, 606 - 608, (1975)
- 22 - W. GISSLER, P.L. LENZI, S. PIZZINI
J. appl. Electrochem., 6, 9 - 13, (1979)
- 23 - P.D. FLEISCHAUER et J.K. ALLEN
J. Phys. Chem., 82, 432 - 438, (1978)
- 24 - N. LICHTIN
Référence 13 - Chap 5
 - R. GOMER
Electrochimica acta, 20, 13 - 20, (1975)
 - G. MURPHY, A. PEEPLES, D. STANSBURY
Electrochimica Acta, 24, 679 - 680, (1979)
- 25 - J.R. BOLTON, D. O. HALL
Annual Review of energy, 4, (1979)
- 26 - N. KAMIYA et T.OHTA
Solar - Hydrogen Energy systems
T. OHTA - Pergamon Press -Oxford, (1979)
- 27 - H. MALHER et H.CORDES
Biological Chemistry
HARPER et ROW - New York, (1971)
- 28 - A. MITSUI
Solar - Hydrogen Energy systems
T. OHTA - Pergamon Press- Oxford, (1979)
- 29 - R.K. CLAYTON
Nature, 278, 11, (1979)
- 30 - E.L. GROSS, D. R. YOUNGMAN et S. L. WINEMILLER
Photochemistry and photobiology, 28, 249 - 256

- 31 - K. K. RAO et D.O. HALL
dans "Photosynthesis in relation to model systems"
J. BARBER - Biomedical press - North Holland, (1979)
- 32 - K.K. RAO, I. N. GOGOTOV et D. O. HALL
Biochimie, 60, 291 - 296, (1978)
- 33 - K. K. RAO, L. ROSA et D. O. HALL
Biochem. Biophys. res. commun., 68, 21 - 28, (1976)
- 34 - L. O. KRAMPITZ
Symposium on Unusual Fuels Production
American Chemical Society - Philadelphie, Pennsylvanie, (1975)
- 35 - J. R. BENEMANN, J. A. BERENSON, N. O. KAPLAN et M. D. KAMEN
Proc. Natl. Acad. Sci. US., 70, 2317, (1973)
- 36 - K. KALYANASUNDARAM et G. PORTER
Proc. R. Soc. Lond. A., 364, 29 - 44, (1978)
- 37 - G. R. SEELY
J. Am. Chem. Soc., 86, 2763, (1964)
J. Phys. chem., 69, 821, (1965)
J. Phys. Chem., 69, 2633, (1965)
J. Phys. Chem., 73, 117, (1969)
J. Phys. Chem., 73, 125, (1969)
J. Phys. Chem., 75, 1667, (1971)
"The chlorophylls"
Academic Press - New York et Londres (1966)
- 38 - J. J. KATZ et collaborateurs
J. Am. Chem. Soc., 91, 2661, (1969)
J. Phys. Chem., 80, 877, (1976)
J. Phys. Chem., 81, 339, (1977)
J. Am. Chem. Soc., 99, 1372 - 1381, (1977)
J. Am. Chem. Soc., 98, 8222, (1976)
J. chem. Phys., 81, 338, (1977)
Sciences et vie, 721, 69, (1977)
Ann. Rev. Biophys. Bioenerg., 7, 393 - 434, (1978)
- 39 - V. B. EVSTINGNEEV V. A. CAVRILOVA et O. D. BEKASOVA
Biofizika, 11, 584 - 592, (1966)
- 40 - V. B. EVSTIGNEEV
J. Chem. Phys., 65, 1447, (1968)
- 41 - R. G. BROWN, A. HARRIMAN et G. PORTER
J. Chem. Soc. Faraday II, 73, 113 - 119, (1977)
- 42 - M. AIZAWA, M. HIRANO et S. SUZUKI
Electrochimica Acta, 24, 89 - 94, (1979)
- 43 - F. TAKAHASHI et R. KIRUCHI
Biochimica et biophysica Acta, 430, 490 - 500, (1976)
- 44 - M. AIZAWA, N. SUZUKI, M. HIRAWO et S. SUZUKI
Electrochimica Acta, 23, 1061 - 1065 et 1185 - 1190, (1978)
- 45 - M. CALVIN
American Scientist, 64, 270 - 278, (1976)

- 46 - Y. TOYOSHIMA, M. MORINO, H. MOTOKI et M. SUKIGARA
Nature, 265, 187 - 189, (1977)
- 47 - M. MANGEL
Biochimica et Biophysica Acta, 430, 459 - 466, (1976)
- 48 - M. BRANDYS et G. STEIN
J. Phys. Chem., 82, 852, (1978)
- 49 - T. KRUCK, G. SYLVESTER et I.P. KUNAU
Angw. Chem., 83, 725, (1971)
- 50 - C. T. LIN et N. SUTIN
J. Phys. Chem., 80, 97 - 105, (1976)
- 51 - J. M. LEHN, J. P. SAUVAGE et R. ZIESSEL
Nouveau Journal de chimie, 3, 423 - 427, (1979)
- 52 - A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, P. KELLER et H. KAGAN
Nouveau Journal de chimie, 2, 547 - 549, (1978)
- 53 - J. M. LEHN, M. KIRCH, J. P. SAUVAGE et R. ZIESSEL
La Recherche, 108, 203 à 205, (1980)
- 54 - M. KIRCH, J. M. LEHN, J. P. SAUVAGE
Helvetica Chimica Acta, 62, 1345 - 1384, (1979)
- 55 - K. KALVANASUNDARAM J. KIWI et M. GRÄTZEL
Helvetica Chimica Acta, 61, 2720 - 2730, (1978)
- 56 - B. DURHAM, W. J. DRESSICK, T. J. MEYER
J. Chem. Soc. Comm., 381 - 382, (1978)
- 57 - G. LEPOUTRE et M. DE BACKER
dans Electricité Solaire (Colloque international Toulouse
du 1 au 5 mars 1976)
Imprimerie du Sud - Toulouse, (1976)
- 58 - F. LECLERCQ
Photolyse de l'eau
Rapport de stage H E I Lille, (1976)
- 59 - F. LECLERCQ
Photoélectrochimie et Spectroscopie de solutions de phthalocyanines
Mémoire de D.E.A - USTL - Lille, (1978)
- 60 - M. DE BACKER, M. C. RICHOUX, F. LECLERCQ, G. LEPOUTRE
dans Photochemical conversion and storage of solar Energy
(2nd international conference in Cambridge), (1978)
- 61 - M. DE BACKER, M. C. RICHOUX, F. LECLERCQ, G. LEPOUTRE
Production photélectrochimique d'hydrogène à l'aide de colorants
en lumière visible.
Revue Phys. Appl., 15, 529 - 534, (1980)
- 62 - P. MARGARETHA
Ecole d'Eté : Electrochimie et bioconversion de l'énergie solaire
La Grande Motte, (sept 1979)

- 63 - F. X. SAUVAGE
Etude de cinétiques de réactions réversibles photosensibles
Mémoire de DEA - USTL, Lille, 1976)
- 64 - W. J. ALBERY et M. D. ARCHER
Electrochimica Acta, 21, 1155 - 1163, (1976)
- 65 - W. J. ALBERY et M. D. ARCHER
J. Electrochem. Soc., 124, 688 - 697, (1977)
- 66 - A. B. P. LEVER
Advances of inorganic chemistry and radiochemistry Vol 7
Academic Press - New York, (1965)
- 67 - H. WOLLMAN
The chemistry of synthetic dyes, 5
K. VENKATARAM, Acad. Press - New York, (1971)
- 68 - F. K. MOSER et A.L. THOMAS
Phthalocyanin Componds
Am. Chem. Soc. Monographe 157- Washington DC, (1963)
- 69 - S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY
J. Chim. Phys., 69, 1740 - 1747, (1972)
C. R. Acad. Sc.-Paris, 227, 821 - 824, (1973)
- 70 - A. R. MONAHAM, R. D. BRADO et A. F. DE LUCA
J. Phys. Chem., 76, 446 - 449, (1972)
J. Phys. Chem., 76, 1994 - 1996, (1972)
- 71 - J. A. SHARP et M. ABKOWITZ
J. Phys. Chem., 72, 3230 - 3235, (1968)
J. Phys. Chem., 77, 477 - 481, (1973)
- 72 - J. H. WEBER et D. H. BUSCH
Inorg. Chem., 4, 469 - 475, (1965)
- 73 - K. BERNAUER et S. FALLAB
Helv. Chim. Acta, 44, 1287 - 1292, (1961)
- 74 - L. D. ROLLMAN et R. T. IWAMOTO
J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 - 1463, (1968)
- 75 - H. SIGEL, P. WALDMEIER et B. PRIJS
Inorg. nucl. Chem. Letters, 7, 161 - 169, (1971)
- 76 - S. E. SHEPPARD et A. L. GEDDES
J. Am. Chem. Soc., 66, 1995 - 2002, (1944)
- 77 - Z. A. SCHELLY, R. D. FARINA et E. M. EYRING
J. Phys. Chem., 74, 617 - 620, (1970)

Z. A. SHELLY, D. J. HARWARD, P. HEMMES et E. M. EYRING
J. Phys. Chem., 74, 3040 - 3042, (1970)
- 78 - C. Y. LI et D. H. CHIN
Analytical letters, 8, 291 - 299, (1975)
- 79 - K. FENKART et C. BRUBAKER
J. Inorg. nucl. Chem., 30, 3245 - 3251, (1968)

- 80 - D. VONDERSHMIDTT, K. BERNAUER, S. FALLAB
Helv. Chim. Acta, 45, 951 - 954, (1965)
- 81 - H. DIJKMANS
Eur. J. Biochem., 32, 233 - 236, (1973)
Eur. J. Biochem., 32, 237 - 241, (1973)
- 82 - J. L. DYE et S. A. NICELY
J. Chem. Ed., 48, 443, (1971)
- 83 - D. W. CLARK, N. S. HUSH et I. S. WOOLSEY
Inorg. Chim. Acta, 19, 129 - 132, (1976)
- 84 - D. LEXA et M. REIX
J. Chim. Phys., 71, 510 - 524, (1974)
- 85 - F. BECK
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 77, 353 - 364, (1973)
- 86 - A. B. P. LEVER et J. P. WILSHIRE
Can. J. Chem., 54, 2514 - 2516, (1976)
Inorg. Chem., 17, 1145 - 1151, (1978)
- 87 - GIRAUDEAU, I. EZAHR, M. GROSS, H. J. CALLOT et J. J. JORDAN
Biochem. Bioenerg., 3, 519 - 527, (1976)
- H. J. CALLOT, A. GIRAUDEAU et M. GROSS
J. C. S. Perkin II, 1322 - 1324, (1975)
- 88 - M. L. SPAETH et W. R. SOOY
J. Chem. Phys., 48, 2315 - 2323, (1965)
- 89 - W. F. KOSONOCKY et S. E. HARRISON
J. Appl. Phys., 37, 4789 - 4797, (1966)
- 90 - E. R. MENZEL, K. E. RIECKHOFF et E. M. VOIGT
J. Chem. Phys., 58, 5726 - 5734, (1972)
- 91 - J. G. VILLAR
Journal of Bioenergetics and Biomembranes, 8, 173 - 187, (1976)
Journal of Bioenergetics and Biomembranes, 8, 189 - 198, (1976)
- 92 - S. WESHITSVKA et K. TAMARU
Trans. Far. Soc., 73, 760 - 767, (1977)
- 93 - S. C. DAHLBERG et M. E. MUSSER
J. Chem. Phys., 70, 5021 - 5025, (1979)
- 94 - V. R. SHEPARD et N. R. ARMSTRONG
J. Phys. Chem., 83, 1268 - 1276, (1979)
- 95 - F. R. FAN et L. R. FAULKNER
J. Am. Chem. Soc., 101, 4779 - 4787, (1979)
- 96 - R. O. LOUTFY et J. H. SHARP
J. Chem. Phys., 71, 1211 - 1217, (1979)
- 97 - L. D. RAMPINO et F. F. NORD
J. Am. Chem. Soc., 63, 2745 - 2749, (1941)

- 98 - P. CAPELLE, M. DE BACKER, O. DE WITTE, G. FEUILLADE et G. LEPOUTRE
C. R. Acad. Sc. -Paris, 284, 597 - 599, (1977)
- 99 - L. YU. et J. WOLIN
Journal of Bacteriology, 98, 51 - 55, (1969)
- 100 - J. G. CAREY, J. F. CAIRNS et J. E. COLCHESTER
Chem. Comm., 1280 - 1281, (1969)
- 101 - I. V. BEREZIN, S. D. VARCFOLOMEEV, A. I. YAROLOV, V. A. BOGDANOYSKAYA et M. R. TARASEVICH
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 225, 105 - 108, (1975)
- 102 - E. STECKHAN et T. KUWANA
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, (1974)
- 103 - M. ITOH, S. NAGAKURA
Tetrahedron Letters, 8, 417 - 422, (1965)
Tetrahedron Letters, 2, 227 - 231, (1966)
- 104 - J. S. BELLIN, R. ALEXANDER et R. D. MAHONEY
Photochemistry and photobiology, 17, 17 - 24, (1973)
- 105 - K. KALYANASUNDARAM, J. KIWI et M. GRÄTZEL
Helv. Chim. Acta, 61, 2720 - 2730, (1978)
- 106 - R. S. DAVIDSON et R. M. SLATER
J. C. S. Faraday I, 72, 2416 - 2424, (1976)
- 107 - R. F. ANDERSON
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 969 - 972, (1976)
- 108 - C. R. BOCK, T. J. MEYER, D. G. WHITTEN
J. Am. Chem. Soc., 96, 4710 - 4711, (1974)
- 109 - R. C. YOUNG, T. J. MEYER et D. G. WHITTEN
J. Am. Chem. Soc., 97, 4781 - 4782, (1975)
- 110 - R. M. ELOFSON et R. L. EDSBERG
Can. J. Chem., 35, 646 - 650, (1957)
- 111 - J. VOLKE et V. VOLKORA
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 34, 2037 - 2047, (1969)
- J. VOLKE et M. NAAROVA
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 37, 3361 - 3375, (1970)
- L. POSPISIL, J. KUTA et J. VOLKE
Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 58, 217 - 227, (1975)
- 112 - L. ROULLIER et E. LAVIRON
C. R. Acad. Sc. -Paris, 274, 1489 - 1491, (1972)
Electrochimica Acta, 21, 421 - 429, (1976)
Electrochimica Acta, 22, 669 - 671, (1976)
Electrochimica Acta, 23, 773 - 779, (1978)

- 113 - I. V. SHELEPIN et O. A. USHAKOV
Russ. J. Phys. Chem., 49, 1021 - 1024, (1975)
- 114 - J. P. BARNETT, A. S. NOPKINS et A. LEDWITH
J. C. S. Perkin II, 80 - 84, (1972)
- 115 - P. HYDE et A. LEDWITH
J. C. S. Perkin II, 1768 - 1772, (1974)
- 116 - Y. T. FANCHIANG et E. S. GOUD
Inorganic Chemistry, 16, 2516 - 2519, (1977)
- 117 - H. T. S. BRITTON et R. A. ROBINSON
J. Chem. Soc., 1456 - 1462, (1931)
- 118 - R. S. NICHOLSON et I. SHAIN
Anal. Chem., 37, 178 - 190, (1965)
- Anal. Chem., 36, 706 - 723, (1964)
- 119 - S. W. FELDBERG
Electroanalytical Chemistry, Vol.3, 199 - 255, (1969)
Editeur A. J. BARD
M. DEKKER, New York
- 120 - S. W. FELDBERG
Electrochemistry, Vol. 2, 185 - 215, (1972)
Editeurs J. S. MATTSON, H. B. MARK, H. C. MAC DONALD
M. DEKKER, New York
- 121 - T. KUWANA, M. FUJIHIRA, K. SUNAKAWA et T. OSA
J. Electroanal. Chem., 88, 299 - 303, (1978)
- 122 - B. REICHMAN, F. F. FAN, A. J. BARD
J. Electrochem. Soc., 127, 333 - 338, (1980)
- 123 - E. LAVIRON
J. Electroanal. Chem., 100, 263 - 270, (1979)
- 124 - L. MICHAELIS et E. S. HILL
J. Gen. Physiol., 16, 859 - 873, (1933)
- 125 - J. KIWI et M. GRATZEL
J. Am. Chem. Soc., 101, 24, 7214 - 7217, (1979)

