HAL
open science

Etude d'une cellule photovoltaïque à jonction liquide : la cellule GaAs-n/(Se2-/Sen2-)/Pt

A. Bourrasse, Hubert Cachet, G. Horowitz, S. Le Crom

To cite this version:

A. Bourrasse, Hubert Cachet, G. Horowitz, S. Le Crom. Etude d'une cellule photovoltaïque à jonction liquide : la cellule GaAs-n/(Se2-/Sen2-)/Pt. Revue de Physique Appliquée, 1982, 17 (12), pp.801-806. 10.1051/rphysap:019820017012080100 . jpa-00245060

HAL Id: jpa-00245060

https://hal.science/jpa-00245060

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Revue Phys. Appl. **17** (1982) 801-806

Classification
Physics Abstracts
73.40M — 86.30K

Etude d'une cellule photovoltaïque à jonction liquide : la cellule GaAs-n/(Se^{2-}/Se_n^{2-})/Pt

A. Bourrasse, H. Cachet (*), G. Horowitz (**) et S. Le Crom

Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache, Service d'Etudes Energétiques,
B.P. 1, 13115 Saint Paul lez Durance, France

(*Reçu le 4 juin 1982, révisé le 15 septembre 1982, accepté le 23 septembre 1982*)

Résumé. — Une étude de la cellule GaAs-n/(Se^{2-}/Se_n^{2-})/Pt, où l'électrode de GaAs est protégée contre la photodécomposition par le couple redox séléniure/polysélénure, est présentée. Un rendement énergétique de 11 % sous éclairement par une lampe à arc xénon a été atteint. La cellule a pu fonctionner pendant huit jours sous illumination solaire sans que l'on observe de baisse de ses performances. La faible décomposition de la photoanode est attribuée à la dégradation de l'électrolyte, provoquée par la présence de traces d'oxygène dans la cellule, ainsi que par les problèmes de circulation des espèces chimiques entre l'électrode semiconductrice et la contre-électrode. Le mécanisme de stabilisation de l'anode semiconductrice est discuté.

Abstract. — A study of the photoelectrochemical cell n-GaAs/(Se^{2-}/Se_n^{2-})/Pt, in which the GaAs electrode photodecomposition is prevented by the selenide/polyselenide redox couple, is presented. A power efficiency of 11 % under xenon arc lamp illumination has been reached. The cell was able to work under solar illumination during eight days without any lowering of its characteristics. The weak decomposition of the photoanode is attributed to a degradation of the electrolyte, which is due to the presence of little quantities of oxygen in the cell, and to the problems of chemical species transfer between the GaAs electrode and the counter electrode. The semiconductor anode stabilization mechanism is discussed.

1. **Introduction.** — Le problème majeur lié à la réalisation d'une cellule photovoltaïque à jonction liquide, constituée par une électrode semiconductrice plongée dans une solution électrolytique et connectée à une contre-électrode métallique, est celui de la stabilité sous illumination de cette électrode semiconductrice [1, 2]. On peut le résoudre par l'utilisation d'une électrode non corrodable, comme par exemple un oxyde semiconducteur (TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, $SrTiO_3$) ou encore un chalcogénure de métal de transition (MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2). Une autre solution consiste à stabiliser un semiconducteur corrodable, par l'adjonction dans l'électrolyte d'un couple redox dont l'espèce réduite s'oxyde plus vite que cette électrode semiconductrice. L'espèce oxydée, produite au niveau de la photoanode semiconductrice, est alors réduite à la contre-électrode. Le bilan chimique de la cellule est nul et il y a simplement conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique comme dans le cas d'une cellule photovoltaïque solide. D'où le nom de cellule photovoltaïque à jonction liquide donné à ce dispositif, dont le premier exemple a été la cellule avec photoanode de CdS stabilisée par le couple sulfure/polysulfure décrite par Ellis, Kaiser et Wrighton [3].

Dans cet article nous présentons une étude de la cellule avec photoanode de GaAs-n stabilisée par le couple séléniure/polysélénure qui a déjà été réalisée par Parkinson, Heller et Miller et avec laquelle un rendement de 12 % sous rayonnement solaire a été atteint [4]. Nous donnons des résultats concernant la stabilité de cette cellule ainsi que ses caractéristiques courant-tension et leur évolution en fonction de l'éclairement incident. Enfin nous discutons le mécanisme de stabilisation de la photoanode semiconductrice.

2. **Techniques expérimentales.** — 2.1 LA CELLULE PHOTOÉLECTROCHIMIQUE. — La pile photoélectrochimique est constituée d'une anode en arséniure de gallium dopé n qui reçoit le flux lumineux au travers d'une fenêtre transparente. Elle comporte une cathode

(*) Adresse permanente : Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, G.R. 4 du C.N.R.S., Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

(**) Adresse actuelle : Laboratoire de Photochimie Solaire, E.R. 241 du C.N.R.S., 2, rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:019820017012080100

qui est une grille de platine de grande surface par rapport à celle de l'anode. Ces électrodes sont plongées dans un électrolyte à base de polyséléniures, choisi pour assurer la stabilité de l'anode comme il sera expliqué plus loin. La cellule est étanche et l'anode peut être mise en rotation au travers d'un passage tournant. Une électrode de référence au calomel permet les mesures du potentiel d'électrode.

2.2 ELECTRODES. — Les électrodes sont réalisées à partir de plaquettes de GaAs-n non dopé intentionnellement commercialisées par MCP Electronics Ltd. Le niveau de dopage donné par le fabricant pour les différentes plaquettes est compris entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3}. Leur orientation cristalline est (100). Le contact ohmique sur la face arrière est obtenu par évaporation sous vide de l'alliage or-germanium suivi d'un recuit, également sous vide, à 450 °C. Tout l'échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxyde, à l'exception de sa face active qui est polie avec une pâte diamant, avant de subir une attaque chimique dans le mélange H_2O_2 : H_2SO_4 dans les proportions 1 : 1 en volume.

2.3 ELECTROLYTE. — Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la préparation des solutions de séléniure. La première consiste à neutraliser une solution titrée de potasse par l'hydrogène sélénié H_2Se [5]. Il se forme dans un premier temps du KHS, puis du K_2Se que l'on oxyde partiellement à l'air à l'état de K_2Se_n. Pour éviter l'oxydation totale du séléniure en sélénium élément, la préparation de l'électrolyte et le remplissage de la cellule se font en boîte à gants sous atmosphère exempte d'oxygène.

La seconde méthode est basée sur la réduction du sélénium par le dithionite de sodium en milieu alcalin. Elle présente l'avantage d'une grande simplicité de préparation. De plus les solutions ainsi obtenues s'avèrent plus stables dans le temps. Par contre elles contiennent une certaine quantité de sulfite de sodium qu'il n'est pas possible de séparer du dithionite. Toutefois ceci n'est pas gênant car les sulfites ne donnent lieu ni à une absorption optique dans le visible, ni à une réaction redox supplémentaire.

Enfin la troisième méthode consiste à électrolyser en milieu potassique du sélénium posé sur une anode de mercure. On a formation de polyséléniures colorés qui se réduisent ensuite en séléniure. Si l'on a un excès de Se^0, on peut aller jusqu'à la cristallisation de K_2Se.

Nous avons établi la courbe des potentiels redox d'une solution de K_2Se lors de sa réduction par une solution titrée de dithionite de sodium. Elle montre un changement brusque au point d'équivalence qui peut servir à l'analyse (Fig. 1). Dans tous les cas, les solutions sont molaires en potasse, car les séléniures ne sont stables qu'en milieu fortement alcalin.

2.4 RELEVÉ DES CARACTÉRISTIQUES. — Les caractéristiques courant-tension sont relevées à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL type PRT 20-2X équipé

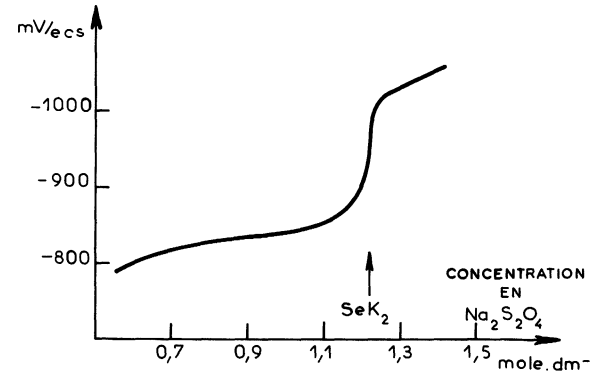

Fig. 1. — Courbe de titration de Se_nK_2 par le dithionite de sodium en milieu pH = 14. Le potentiel est mesuré à l'aide d'une électrode de platine par rapport à une électrode au calomel.

[Titration curve of Se_nK_2 by $Na_2S_2O_4$ at pH = 14. Potential is measured with a Pt electrode *vs.* sce reference electrode.]

d'un tiroir TP-PRT. L'éclairement est fourni par une lampe à xénon OSRAM de 450 W. La puissance lumineuse reçue par la photoanode de GaAs est mesurée à l'aide d'une cellule au silicium UDT 10 DF à réponse plate entre 450 et 900 nm, les résultats étant comparés avec ceux obtenus avec une thermopile de KIPP et une cellule UDT 10 D/UV. La caractéristique de pile est obtenue en chargeant la photopile par une résistance variable. On détermine ainsi la tension en circuit ouvert V_{co}, le courant de court-circuit I_{cc} et la puissance électrique maximale P_{max} délivrée par la cellule. Du fait de la courbure de la caractéristique courant-tension, P_{max} est toujours inférieure à la puissance nominale $I_{cc}\,V_{co}$, le rapport $P_{max}/I_{cc}\,V_{co}$ étant défini comme le facteur de forme. Le rendement énergétique s'obtient en comparant P_{max} à la puissance lumineuse incidente ramenée à la surface utile de l'électrode.

3. **Résultat.** — 3.1 CARACTÉRISTIQUES COURANT-TENSION. — La figure 2*a* donne les courbes courant-tension relevées par rapport à l'électrode de référence au calomel obtenues sous éclairement polychromatique par la lampe xénon. La caractéristique linéaire est celle de la contre-électrode de platine. La caractéristique de photopile de la cellule peut se déduire de la figure 2*a* : pour un même courant, anodique sur le GaAs, cathodique sur le platine, la différence de potentiel entre les deux électrodes donne la tension de photopile [2]. La caractéristique ainsi obtenue est reproduite sur la figure 2*b*. Elle est semblable à celle mesurée directement en faisant débiter la cellule sur une résistance variable. Ce type de courbe est obtenu en utilisant des électrolytes à base de K_2Se 1M dissous dans une solution 1M de KOH et faiblement oxydés. Lorsque la solution est diluée, par exemple dix fois, l'influence de la diffusion des espèces sur la photoréponse devient notable. La montée du photocourant

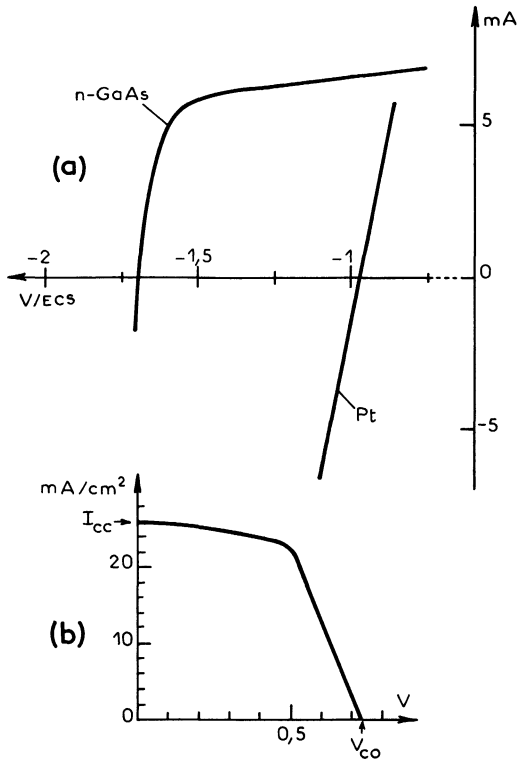

Fig. 2. — Caractéristique courant-tension d'une cellule GaAs-n/(K_2Se + K_2Se_n) 1M + KOH 1M/Pt, sous illumination d'une lampe xénon (70 mW/cm^2 dans la bande 350-900 nm). Electrolyte préparé par action de H_2Se. Surface de l'électrode GaAs : 0,25 cm^2. (a) : Courbes relevées par rapport à l'électrode de référence ecs (vitesse de balayage : 10 mV/s). (b) : Caractéristique de la photopile. Tension de circuit ouvert V_{co} = 0,73 V, courant de court-circuit I_{cc} = 26 mA/cm^2, facteur de forme FF = 0,58. Rendement énergétique maximal : 16 %.

[Current-voltage characteristics of the cell n-GaAs/1M(K_2 + K_2Se_n) + 1M KOH/Pt under Xenon lamp illumination (70 mW/cm^2 in the 350-900 nm band). Electrolyte prepared from H_2Se reaction. GaAs electrode surface : 0.25 cm^2. (a) Curves measured *vs.* sce reference electrode (scanning rate 10 mV/s). (b) Power characteristic of the cell. Open circuit voltage V_{co} = 0.73 V, short-circuit current I_{cc} = 26 mA/cm^2, fill factor FF = 0.58. Maximum power efficiency = 16 %.]

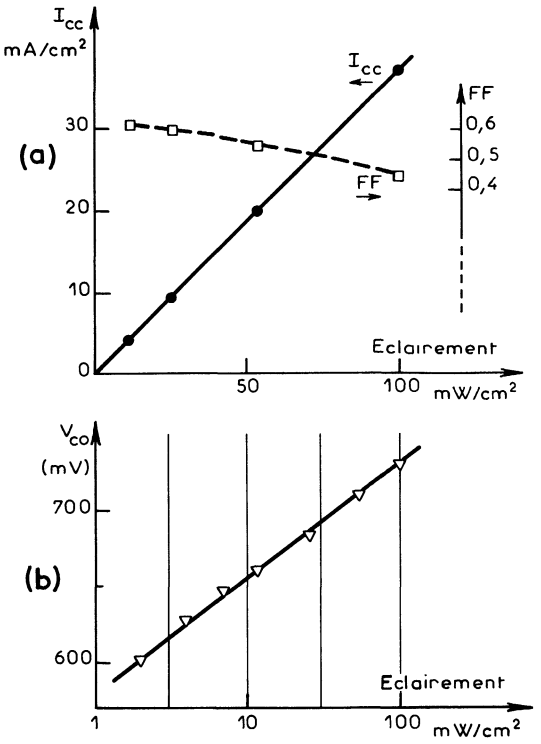

Fig. 3. — Influence de l'éclairement sur (a) le courant de court-circuit I_{cc}, le facteur de forme FF et (b) la tension de circuit ouvert V_{co} d'une cellule GaAs-n/(K_2Se + K_2Se_n) 1M + KOH 1M/Pt. Electrolyte préparé par action du dithionite de sodium.

[Dependence on illumination of (a) the short circuit current I_{cc} and fill factor FF, (b) the open-circuit voltage V_{co} of a n-GaAs/1M(K_2Se + K_2Se_n) + 1M KOH/Pt cell. Electrolyte prepared from sodium dithionite reaction.]

a lieu avec une pente plus faible qu'en solution concentrée. Il lui correspond une déformation de la caractéristique de pile entraînant une réduction du facteur de forme. Une autre cause de réduction du facteur de forme est la résistance série de la cellule. Celle-ci provient essentiellement de l'électrolyte : sa résistance pour une solution molaire en KOH et une électrode plane circulaire de 0,25 cm^2 peut être évaluée à 5 Ω [19], ce qui est pratiquement la valeur de la résistance de la cellule correspondante.

La variation des paramètres de la cellule GaAs-n/séléniure en fonction de l'éclairement est donnée par la figure 3. La proportionnalité entre le courant de court-circuit I_{cc} et le flux lumineux indique que, dans la gamme d'éclairement explorée, l'étape limitante est la création de porteurs dans le semi-conducteur et non le mécanisme de transfert de charges à l'interface semi-conducteur électrolyte ou les phénomènes de transport d'espèces ioniques dans l'électrolyte. La figure 3*b* montre que la tension en circuit ouvert V_{co} varie comme le logarithme de l'éclairement, avec une pente de 76 mV par décade. Cette valeur, supérieure à 60 mV, peut s'expliquer à partir des recombinaisons de porteurs dans la zone de charge d'espace [6]. Enfin la diminution du facteur de forme avec l'accroissement du flux lumineux peut s'expliquer, au moins qualitativement, par l'influence de la résistance interne de la cellule [7].

3.2 Absorption optique et rendement quantique. — La solution de séléniure, orangée lorsqu'elle est faiblement oxydée à l'état de polysélénures, devient jaune pâle après réduction par quelques gouttes de dithionite de sodium. Son absorption optique a été analysée par spectrophotométrie (Fig. 4). On observe une absorption localisée entre 400 et 550 nm, qui dépend du degré d'oxydation du séléniure. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus pour des

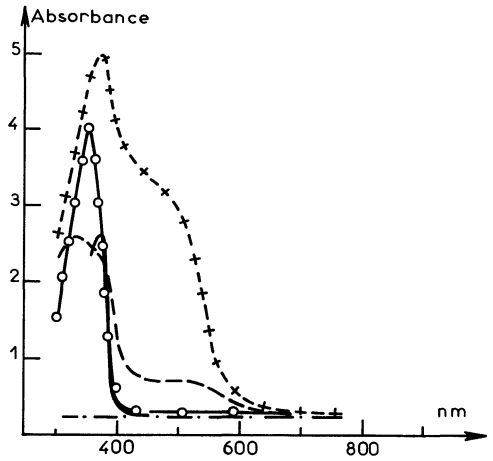

Fig. 4. — Spectres d'absorption optique de l'électrolyte. Solution 1M KOH : (—.—); solution 1M KOH + 0,1 M $Na_2S_2O_4$: (——); solution 1M KOH en présence de K_2Se peu oxydé : (- - -); solution précédente après oxydation partielle de K_2Se : (+-+); solution oxydée après réduction par le dithionite : (O-O-O).

[Optical absorption spectra of different electrolytes. 1M KOH (—.—); 1M KOH + 0.1 $Na_2S_2O_4$: (——); 1M KOH electrolyte containing slightly oxidized K_2Se : (- - -); the same solution after partial oxidation of K_2Se : (+-+); the oxidized solution after reduction by $Na_2S_2O_4$: (O-O-O).]

solutions de Na_2Se_6 dans l'eau (3 bandes à 310, 365 et 525 nm [8]) et divers polyséléniures dans l'ammoniac [9].

L'absorption de l'électrolyte a, bien sûr, des répercussions sur le rendement quantique de la photopile, dont les variations entre 350 et 900 nm sont illustrées par la figure 5. La chute à 900 nm correspond au seuil d'absorption du semi-conducteur. L'influence du degré d'oxydation du sélénium et celle de la dilution se manifestent essentiellement dans la région 400-600 nm. L'autre facteur influençant le rendement quantique par le biais de l'absorption de la solution est la distance électrode-fenêtre d'entrée. Toutefois cette distance ayant aussi une influence sur la diffusion des espèces, il est indispensable de l'optimiser.

3.3 Stabilité. — Nous avons fait deux types d'étude de la stabilité de cellules GaAs-n/séléniures. Dans la première, une cellule a fonctionné sur une résistance de charge pendant 11 h sous illumination par la lampe xénon sans filtre correcteur (environ 70 mW/cm^2). La résistance était choisie de façon à ce que la cellule travaille près de son point de rendement maximal. Le fonctionnement de la cellule s'est avéré stable. Une analyse chimique de l'électrolyte après ces 11 h de fonctionnement a révélé la présence de gallium, ce qui indique une corrosion de la photoanode qui, si elle était uniforme serait de 3×10^{-5} cm. En fait, on a apparition de piqûres, visibles au microscope optique, à la surface de l'électrode semi-conductrice. Nous attribuons cette légère corrosion à un problème de dégradation locale de l'électrolyte, due

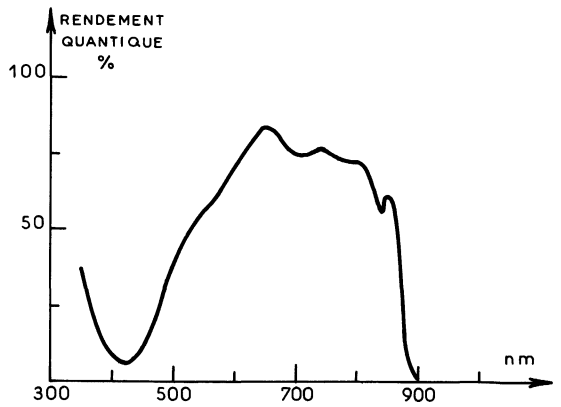

Fig. 5. — Rendement quantique d'une cellule GaAs-n/(K_2Se + K_2Se_n) 1M + KOH 1M/Pt.

[Quantum efficiency of a n-GaAs/1M(K_2Se +.K_2Se_n) + 1M KOH/Pt cell.]

aussi bien à la présence de traces d'oxygène dans la cellule qu'à une mauvaise circulation des espèces chimiques entre la photoanode et la contre-électrode. Ce dernier point est confirmé par l'amélioration des performances de la cellule provoquée par une agitation mécanique de l'électrolyte.

Dans la deuxième étude nous avons utilisé une cellule scellée de dimensions plus réduites, qui a pu fonctionner durant huit jours sous éclairement solaire sans que l'on observe une diminution de ses performances.

4. **Discussion.** — Les mécanismes de stabilisation de la photoanode dans une cellule photovoltaïque à jonction liquide font intervenir à la fois des critères thermodynamiques et cinétiques. En ce qui concerne les premiers, un modèle développé par Gerischer [10] permet une analyse qualitative des phénomènes mis en jeu. Dans ce modèle, la réaction de décomposition de l'électrode semi-conductrice est décrite comme un processus d'oxydo-réduction auquel on peut associer un potentiel redox. La figure 6 donne le schéma énergétique de l'électrode GaAs-n. La position des bords des bandes à la surface de l'électrode est obtenue par la mesure du potentiel de bandes plates suivant la méthode de Mott-Schottky [2,11]. Le niveau de décomposition anodique E^{p}_{dec} correspond à la réaction [12] :

$$GaAs + 5\,H_2O + 6\,p^+ \leftrightarrows \leftrightarrows Ga(OH)_3 + AsO_2^- + 7\,H^+ \quad (1)$$

où p^+ représente un trou. A pH 14 on a

$$E^{p}_{dec} = -\,1{,}1 \pm 0{,}1 \text{ V/ecs},$$

valeur qui est voisine du potentiel redox du couple séléniure/polyséléniures : $-\,0{,}95 \pm 0{,}05$ V/ecs. La réaction de décomposition est thermodynamiquement plus favorable que l'oxydation du séléniure, mais la

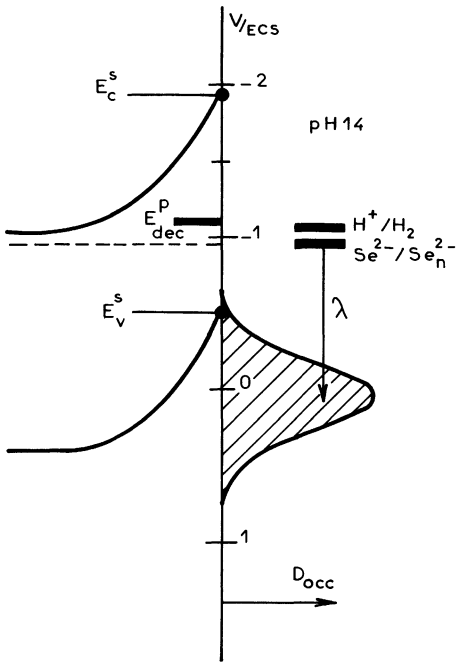

Fig. 6. — Diagramme énergétique de la jonction GaAs-n/(Se^{2-}/Se_n^{2-}) à pH 14. La position des bords de bandes E_c^s et E_v^s à la surface de GaAs a été déterminée par la méthode de Mott-Schottky. E_{dec}^p est le niveau de décomposition anodique de GaAs. La densité d'états occupés (donneurs) au niveau Se^{2-}/Se_n^{2-} est aussi donnée sur la figure. On a pris comme valeur de l'énergie de réarrangement $\lambda = 1$ eV.

[Energy diagram of the n-GaAs/(selenide/polyselenide) liquid junction at pH 14. The position of band edges at GaAs electrode surface, E_c^s and E_v^s, has been determined from the Mott-Schottky plot of capacitance measurements. E_{dec}^p is the anodic decomposition level of GaAs. The density of occupied (donor) states of the Se^{2-}/Se_n^{2-} redox couple is also drawn in the figure. A value of 1 eV has been taken for the rearrangement energy λ.]

proximité des deux niveaux laisse supposer que les critères cinétiques sont prépondérants.

Si l'on suppose une cinétique du premier ordre, ce que la proportionnalité entre le photocourant et l'éclairement nous permet de faire, le taux de transfert de trous entre le semi-conducteur et le niveau redox peut s'écrire [13] :

$$j_p = k_p\, c_{red}\, p_s \qquad (2)$$

où c_{red} est la concentration d'espèce réduite et p_s la densité de trous à la surface de l'électrode semi-conductrice. k_p est une constante qui fait intervenir la section efficace de capture d'un ion de la solution et le taux de recouvrement entre le haut de la bande de valence E_v^s et la densité d'états donneurs du niveau redox [14]. Cette dernière peut se calculer à partir du modèle de Gurney [15]. Elle est donnée par la relation :

$$D_{occ} = D_{red} = (4\Pi\lambda kT)^{-1/2} \times \times \exp[-(E - E_{redox} - \lambda)^2/4\,\lambda kT] \qquad (3)$$

où E_{redox} est le niveau du couple redox, et λ représente l'énergie de réarrangement de la gaine solvatée entre le niveau d'équilibre E_{redox} et celui de l'état réduit le plus probable. λ peut être calculé théoriquement avec la théorie de Marcus [16, 17]. Sa détermination expérimentale faite sur quelques couples redox par Memming [18], et plus récemment par Frese, Madou et Morrison [13], donne des valeurs comprises entre 0,4 et 1,7 eV. Pour le couple Se^{2-}/Se_n^{2-}, dont l'oxydoréduction fait intervenir deux électrons, la valeur de λ n'est pas connue. Compte tenu du diagramme énergétique de la jonction (Fig. 6) et selon la relation (3), la densité d'états donneurs D_{occ} et donc k_p, seront maximales pour l'énergie E_v^s si $\lambda = 0{,}44$ eV. Pour une valeur plus élevée de λ, le taux de recouvrement diminue ; la constante de vitesse k_p est divisée par 30 environ pour $\lambda \sim 1$ eV. Cette situation est celle illustrée sur la figure 6. Calculant k_p à partir de la relation donnée dans [13], on peut estimer la densité j_p^0 de courant d'échange à l'aide de la relation (2) considérée à l'équilibre (courbure des bandes d'environ 0,9 V). En prenant une section efficace de capture de 10^{-15} cm^{-2}, une distance de réaction de 10 Å, c_{red} étant égal à 1 mole.dm^{-3}, la valeur maximale de j_p^0 serait 10 mA/cm^2 avec $\lambda = 0{,}44$ eV. Pour $\lambda = 1$ eV, j_p^0 serait encore égal à 0,3 mA/cm^2. Ces valeurs relativement élevées de la densité du courant d'échange peuvent expliquer la stabilisation cinétique de la photoanode par la réaction d'oxydation de Se^{2-}.

Le dernier point à discuter concerne le rendement énergétique de la cellule photoélectrochimique. Il dépend en particulier du rendement quantique et du facteur de forme. Les résultats présentés ici ont montré que le rendement quantique de la cellule est limité aux grandes longueurs d'onde par l'absorption optique du semiconducteur. Par contre, aux courtes longueurs d'onde, ce sont les propriétés optiques de l'électrolyte qui sont déterminantes. Ces dernières interviennent par le degré d'oxydation du polysélénure d'une part, par la distance électrode-fenêtre d'autre part. Toutefois, l'augmentation du rendement quantique, soit par dilution, soit en diminuant le trajet optique dans l'électrolyte, est limitée par l'influence de ces mêmes paramètres sur le facteur de forme. La décroissance du facteur de forme peut être d'origine cinétique, la dilution de l'électrolyte limitant le courant d'échange. Une autre cause est semble-t-il la diffusion des espèces en solution ; une telle limitation est bien mise en évidence en mettant ou non en rotation la photoélectrode. En pratique, pour un électrolyte de concentration molaire, et après optimisation de la distance électrode-fenêtre, le rendement énergétique atteint 16 % dans l'intervalle 350-900 nm (Fig. 2*b*), ce qui correspond à environ 11 % sous éclairement solaire AM2.

Ces divers rendements peuvent être comparés qualitativement à la valeur de 14 % donnée par Noufi et Tench [20] pour une cellule équivalente sous éclairement d'une lampe xénon [20]. Sous éclairement

solaire, les valeurs de rendement publiées dans la littérature pour des cellules utilisant une électrode monocristalline se répartissent entre 9 et 12 %, la dispersion étant attribuée à la qualité du matériau ainsi qu'à la préparation de la surface [4].

5. **Conclusion.** — Les résultats présentés ici concernent la cellule photovoltaïque

$$GaAs\text{-}n/(K_2Se + K_2Se_n)\ 1M + KOH\ 1M/Pt$$

et ont mis en évidence les performances et les facteurs pouvant limiter le rendement énergétique de conversion. Avec un électrolyte concentré, la stabilité de l'anode semiconductrice peut s'expliquer par la valeur élevée du courant d'échange correspondant à l'oxydation du séléniure. La faible décomposition de la photoanode que nous avons observée lors d'un fonctionnement prolongé est due à une dégradation de l'électrolyte, que l'on peut attribuer soit à des entrées d'air dans la cellule, soit à des problèmes de circulation des espèces chimiques entre l'électrode semiconductrice et la contre-électrode de platine. Ces problèmes pourront être résolus par une optimisation de la géométrie de la cellule.

Bibliographie

[1] GERISCHER, H., *J. Electroanal. Chem.* **58** (1975) 263.

[2] HOROWITZ, G. et BOURRASSE, A., *Revue Phys. Appl.* **15** (1980) 463.

[3] ELLIS, A. B., KAISER, S. W. et WRIGHTON, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1635.

[4] PARKINSON, B. A., HELLER, A. et MILLER, B., *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 521 ; *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 954.

[5] HELLER, A., LEWERENZ, H. J. et MILLER, B., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 592.

[6] HOVEL, H. J., *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, New York) 1975, vol. 11, p. 58.

[7] HANEMAN, D., MILLER, D. J., DE SILVA, K. T. L. et MCCANN, J. F., *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 101.

[8] BABENKO, N. L., BUSEV, A. I. et BLOKH, M. SH., *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) **44** (1971) 912.

[9] SHARP, K. W. et KOEHLER, W. H., *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2258.

[10] GERISCHER, H., *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1422.

[11] BOURRASSE, A., CACHET, H. et HOROWITZ, G., 4th International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Jerusalem 1982, Book of Abstracts p. 76.

[12] PARK, S. et BARBER, M. E., *J. Electroanal. Chem.* **99** (1979) 67.

[13] FRESE, K. W. Jr, MADOU, M. J. et MORRISON, S. R., *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1527.

[14] HOROWITZ, G., *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 409.

[15] GURNEY, R. W., *Proc. Roy. Soc.* **A 134** (1931) 137.

[16] MARCUS, R. A., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 679.

[17] HALE, J. M., dans « *Reactions of Molecules at Electrodes* », Hush, N.S. Ed. (John Wiley and Sons, New York) 1971, p. 243.

[18] MEMMING, R. et MÖLLERS, F., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972) 475.

[19] NEWMAN, J., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 501.

[20] NOUFI, R. et TENCH, D., *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 188.