

Ludovic TROIAN-GAUTIER
Laboratoire de Chimie Organique, Université libre de Bruxelles (ULB),
CP 160/06, 50 avenue F.D. Roosevelt,
1050 Brussels, Belgique
ltroiang@ulb.ac.be



Processus d'oxydoréduction photo-induits en solution et sur surfaces pour le stockage d'énergie solaire dans des liaisons chimiques

La population mondiale a récemment atteint 7,76 milliards d'humains et les demandes en énergie vont de pair avec cette augmentation. Les énergies fossiles ne permettront pas, à elles seules, de répondre aux besoins énergétiques de toute la population. C'est pourquoi la nécessité de trouver de nouvelles sources d'énergie est à son plus haut niveau. Le soleil est depuis longtemps vu comme la source d'énergie renouvelable idéale : par an, il fournit environ 50 térawatts d'énergie à la terre, quantité d'énergie qui, si elle était entièrement collectée, serait bien supérieure à notre consommation annuelle. L'utilisation de l'énergie solaire comme alternative aux énergies fossiles n'est cependant pas une idée nouvelle et a déjà été proposée il y a plus d'un siècle par un des grands pionniers de la photochimie, à savoir Giacomo Ciamician [1], qui prônait un meilleur usage de cette source d'énergie. Depuis lors, il y a eu de nombreuses percées scientifiques dans le domaine de la conversion d'énergie solaire en électricité ou dans le domaine du stockage de cette énergie solaire dans des liens chimiques via des réactions photo-catalysées (Figure 1). La percée la plus connue du grand public est certainement le développement des cellules photovoltaïques par les laboratoires Bell dans les années 50.

Dans les années 1960, H. Gerischer *et al.* ont développé un processus appelé photosensibilisation, au cours duquel des monocristaux incolores d'oxyde de zinc (semi-conducteur) sont rendus sensibles à la lumière visible à l'aide de colorants organiques tels que la Rhodamine B, la Riboflavine ou encore le Rose Bengal [2, 3]. Lorsque le semi-conducteur utilisé est de type n , le colorant excité par la lumière visible va, si son énergie est suffisante, injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (Figure 2). Cette injection du courant entraîne donc la production d'un photo-courant d'oxydation. Si un semi-conducteur de type p est utilisé, c'est le phénomène inverse qui est observé, à savoir la production d'un courant de photo-réduction par un mécanisme de réduction du colorant à l'état excité.

Dans les travaux de H. Gerischer *et al.*, ces colorants organiques s'adsorbent à la surface de l'électrode et forment ainsi une monocouche capable d'interagir avec la lumière. Sous irradiation lumineuse, de faibles courants d'environ 10 nA/cm^2 ont été mesurés. Par la suite, W. Clark et N. Sutin ont utilisé des monocristaux d'oxyde de titane (TiO_2) photosensibilisés à la lumière visible à l'aide d'un complexe métallique de ruthénium(II). Dans ce cas, le complexe n'était

pas adsorbé à la surface du monocristal, mais dissous en solution. Le complexe prototypique, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, où bpy est l'acronyme de la 2,2'-bipyridine, est illuminé en solution pour générer des photo-courants d'environ 12 nA/cm² avec un rendement quantique unitaire pour l'étape d'injection de charge photo-induite. Cette approche a été rendue possible par la longue durée de vie (proche de la microseconde) de l'état excité de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui peut dès lors diffuser en solution pour rencontrer l'électrode et y injecter un électron. Des études avec du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ou de la Rhodamine B ont également été réalisées par A. Kirsch-De Mesmaeker *et al.* afin de comprendre les processus transitoires des transferts d'électrons à l'interface entre de l'oxyde d'étain (SnO_2) et la solution de colorants [4-6]. L'intensité de ces photo-courants a par la suite été augmentée par l'équipe de J. B. Goodenough, prix Nobel de chimie 2019, qui modifia des monocristaux de TiO_2 à l'aide de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbH}_2)]^{2+}$, où dcbH₂ est la 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine [7, 8]. Les deux fonctions acides carboxyliques sur la 2,2'-bipyridine permettent l'adsorption robuste de ce colorant sur les monocristaux de TiO_2 , générant ainsi des photo-courants de 70 nA/cm². D'autres modes d'ancrages ont par la suite été étudiés, à savoir, les dérivés du silane par l'équipe de T.G. Spiro, résultant en des photo-courants d'environ 200 nA/cm² [9].

Ces apports innovateurs, accompagnés par le développement de la théorie de transfert d'électrons, à l'interface comme en solution, de H. Taube, R. Marcus, N. Hush, W. F. Libby and N. Sutin [2, 3, 10-16] ont permis à M. Grätzel et B. O'Regan de développer les cellules solaires à pigments photosensibles (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSCs) en 1991 [17]. Ces DSSCs consistent en un film mince (environ 10 μm) et mésoporeux de nanoparticules de TiO_2 de 15 nm de diamètre en moyenne (Figure 3). En effet, constatant que les surfaces lisses des monocristaux ne permettent, au mieux, de n'absorber que 1% de la lumière monochromatique incidente, M. Grätzel et B. O'Regan ont développé des électrodes poreuses possédant une surface spécifique environ 2000 fois plus grande que les monocristaux correspondants. Les nanoparticules

de TiO_2 étaient photosensibilisées à l'aide d'un trimère de complexes polypyridiniques de ruthénium(II) (Figure 1, année 1991). Un couple redox I^-/I_3^- a été utilisé afin de régénérer le colorant après l'injection d'électrons, et d'assurer un transfert d'électrons efficace entre l'anode et la cathode. Les photo-courants mesurés étaient de six ordres de grandeur supérieurs par rapport aux monocristaux. En effet, des valeurs typiques de 12 mA/cm² sont habituellement mesurées [18-22]. Ces DSSCs ont été le sujet de recherches intensives depuis 1991 mais malheureusement les rendements n'ont que très peu évolué. Malgré leurs nombreux avantages, les rendements et durées de vie modérés, couplés à la diminution drastique du prix des panneaux photovoltaïques au silicium (de 77 dollars par watt en 1977 à moins de 0.30 dollars à présent) ont fortement limité l'expansion de ces cellules solaires à pigments photosensibles qui ont dès lors trouvé des applications principalement dans des conditions d'illumination à faible intensité, à l'intérieur par exemple [23-25].

Cependant, la prise de conscience que la lumière permettait de réaliser d'une part une chimie oxydante (régénération du colorant par I^-) et d'autre part une chimie réductrice (réduction de I_3^- en I^-) a ouvert l'éventail des possibilités quant au type de chimie envisageable. C'est ainsi qu'un autre pionnier de la photochimie, Thomas J. Meyer, a développé les cellules photoélectrosynthétiques à pigments photosensibles (*Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis cells*, DSPEC) en 1999 [26]. Dans cette approche, l'illumination d'un colorant ancré permettait de générer un faible photo-courant (<10 μA/cm²) et le colorant oxydé était régénéré par un catalyseur qui pouvait à son tour réaliser l'oxydation de l'isopropanol en acétone. Une décennie plus tard, Thomas E. Mallouk a rapporté la première DSPEC capable d'oxyder l'eau à l'aide d'un catalyseur d'oxyde d'iridium, IrO_x [27, 28]. Ce domaine est toujours en constante évolution avec de nombreuses contributions à travers le monde et représente notre axe principal de recherche. Par exemple, le groupe d'Antoni Llobet se focalise sur le développement de nouveaux catalyseurs pour l'oxydation de l'eau et la réduction du CO_2 [29-

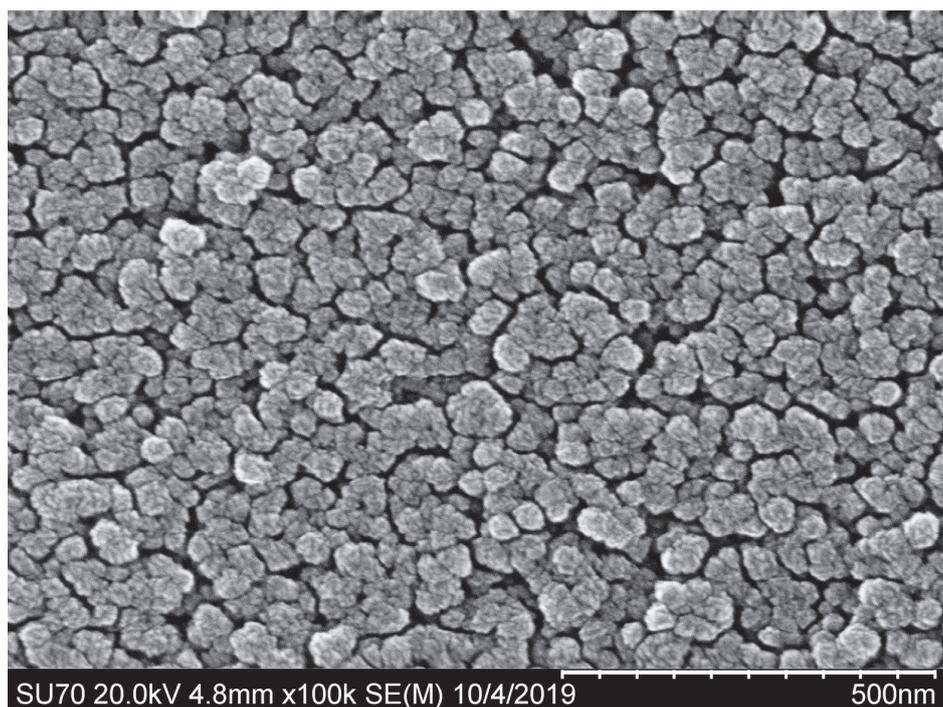
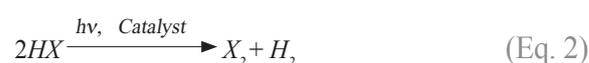
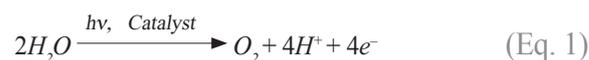


Figure 3. Image SEM d'électrodes de TiO_2 obtenues au laboratoire. Courtoisie de Gilles Wallaert du laboratoire 4MAT (Materials engineering, Characterization, Synthesis and Recycling) de l'Université libre de Bruxelles.

32]. Le groupe d'Erwin Reisner développe de nombreux systèmes pour le photo-reformage solaire de lignocellulose, la synthèse de polymères organiques ainsi que la réduction de CO_2 et de protons [33, 34].

Les technologies photovoltaïques sont très efficaces pour convertir l'énergie solaire en électricité mais un des grands défis de notre société consiste aussi à stocker cette énergie pour l'utiliser lorsque nous en avons besoin. Une possibilité est évidemment l'utilisation de batteries, mais dans notre cas, nous cherchons à stocker cette énergie dans le plus petit volume possible, à savoir dans un lien chimique d'une molécule avec un haut potentiel énergétique. Ces molécules pourront ensuite être utilisées en fonction des besoins pour libérer l'énergie ainsi stockée. Nous nous intéressons à différents types de réactions, à savoir les réactions d'oxydation, et celles de réduction. Dans les réactions d'oxydation, se retrouvent l'oxydation de l'eau en dioxygène (**Équation 1**), ou l'oxydation d'halogénures (ou d'acides hydrohaliques) en halogène (**Équation 2**) [31, 32, 35-39]. Du côté de la réduction, se retrouvent

la réduction de protons en hydrogène (**Équation 3**), ou la réduction de CO_2 en d'autres dérivés tels que le monoxyde de carbone, le méthanol ou encore l'éthanol (**Équations 4-8**) [39, 40].



Notre approche est de tirer avantage des propriétés d'oxydo-réduction qui sont exaltées lors de l'illumination. En effet, l'absorption d'un photon par un chromophore mène au

transfert d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) vers l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO). Cette excitation mène donc à des chromophores dont le pouvoir oxydant et réducteur sont considérablement augmentés.

Nous allons à présent détailler quelques exemples récemment publiés qui mettent en avant ces processus de transfert d'électrons photo-induit sous illumination visible en solution ainsi qu'à l'interface d'une photo-électrode [41, 42].

Oxydation d'halogénures à l'aide de complexes d'iridium(III)

Dans le cadre du développement de photosensibilisateurs pour l'oxydation des halogénures, nous nous sommes intéressés, avec le laboratoire du Prof. Benjamin Elias (UCLouvain) et du Prof. Gerald J. Meyer (University of North Carolina at Chapel Hill), à l'utilisation de complexes d'iridium(III) [43]. Ces derniers sont fortement

utilisés dans le domaine de la photocatalyse car généralement très stables sous illumination visible, et leurs potentiels d'oxydation et de réduction peuvent être facilement modulés. Malheureusement, ils n'absorbent que peu de lumière visible ce qui limite leurs utilisations dans les processus mentionnés ci-dessus. Nous avons mis au point des complexes d'iridium(III) photo-oxydants qui absorbent fortement la lumière visible, avec un coefficient d'extinction molaire de $9800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 450 nm (Figure 4). Le pouvoir photo-oxydant est conféré par l'utilisation de deux ligands cyclométalés porteurs de groupements trifluorométhyles, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité électronique de la liaison Ir-C. L'introduction successive de cycles aromatiques augmente la densité π -électronique, ce qui stabilise la LUMO et augmente l'absorption de lumière visible. De plus, l'addition de cycles aromatiques mène aussi à de nouvelles transitions, de type transfert de charges intra-ligand (ILCT) entre la partie « phényl » et la partie « pyrazine » du ligand.

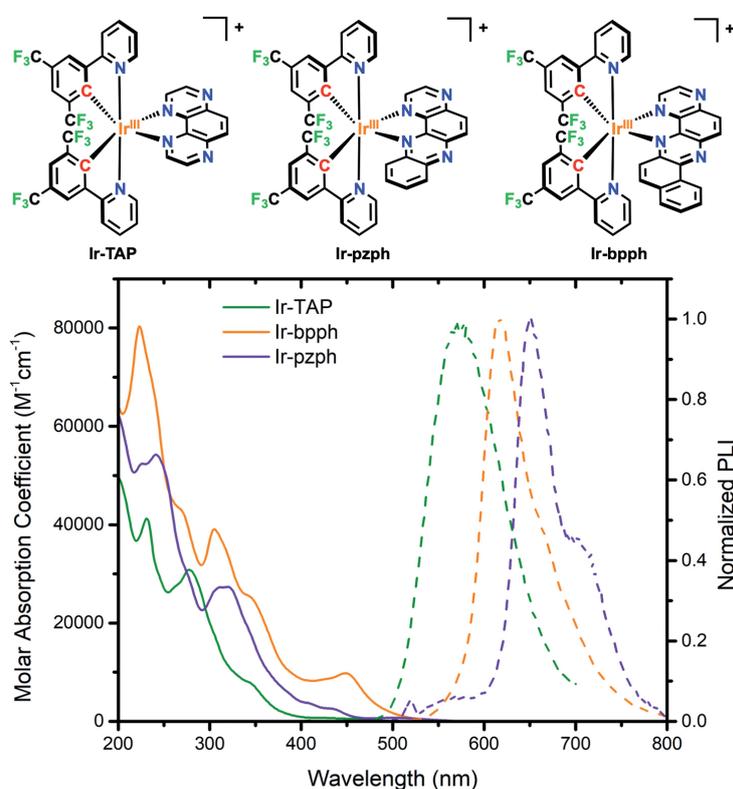


Figure 4. Complexes d'iridium (III) utilisés pour des processus de transferts d'électrons photo-induits ainsi que les spectres d'absorption et d'émission relevés dans l'acétonitrile à température ambiante. Figure reproduite avec permission de la référence [43]

La photo-réactivité de ces complexes d'iridium(III) a été étudiée à l'aide de techniques spectroscopiques stationnaires et résolues dans le temps (Figure 5). Des mesures d'extinction de luminescence, dénommées par la suite « quenching », ont été réalisées dans l'acétonitrile en présence de sept donneurs d'électrons différents, à savoir l'hydroquinone, le *tert*-butyl-phénol, la tri-tolylamine, la tri-anisolamine, ainsi que les anions iodure, bromure et chlorure. Des constantes cinétiques de quenching allant de $0.089 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $3.06 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été déterminées via des analyses de type Stern-Volmer. Cependant, ces constantes cinétiques de quenching ne fournissent pas de renseignements sur le mécanisme réactionnel impliqué dans le processus de quenching. En effet, une extinction de luminescence peut provenir d'un processus de transfert d'électron, d'un transfert d'énergie ou encore d'un changement dans les constantes cinétiques de désactivation radiative ou non radiative. Afin de déterminer ce mécanisme, nous avons utilisé une méthode spectroscopique spécifique, à savoir le relevé de spectres d'absorption transitoire dans le domaine de la nanoseconde. Cette technique permet d'enregistrer l'évolution d'un spectre d'absorption d'une solution au cours du temps, suite à l'excitation par un bref pulse lumineux intense ($< 10 \text{ ns}$). L'excitation des composés par ce pulse lumineux mène à la formation d'espèces transitoires qui peuvent être détectées et caractérisées par des mesures d'absorption résolues dans le temps. Des mesures d'absorption transitoire en présence de tri-tolylamine, un excellent donneur d'électron, ont permis de mettre en évidence le spectre caractéristique du complexe mono-réduit, confirmant ainsi un mécanisme de transfert d'électron. Les mesures d'absorption transitoire en présence d'iodure ou de bromure (Figure 5) étaient également en accord avec un processus de transfert d'électron menant à la formation du complexe mono-réduit (C^-) ainsi que $X_2^{\cdot-}$ selon les équations 9-11.

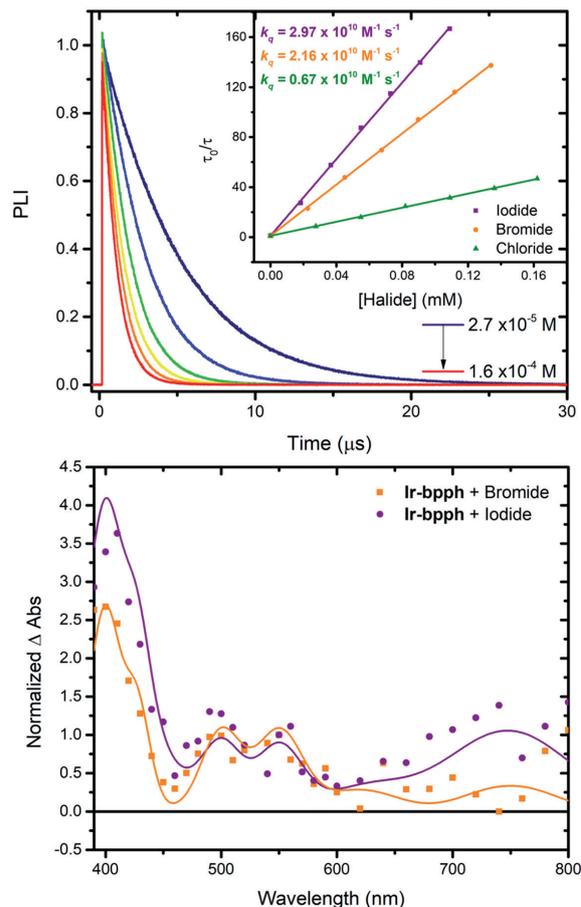


Figure 5. Expérience de quenching de la durée de vie en présence de chlorure (haut) avec, dans l'insert, les droites correspondantes pour l'iodure, le bromure et le chlorure. Absorption transitoire (bas) du complexe Ir-bpph en présence d'iodure (mauve) ou de bromure (orange). Figure reproduite avec permission de la référence [43]

Pour l'anion chlorure, il n'a pas été possible d'observer des signaux transitoires, dû soit à l'absence de transfert d'électron, ou, plus probablement, à un transfert d'électron en retour extrêmement rapide. Une autre explication plausible est le faible rendement quantique de séparation du complexe de rencontre entre les espèces impliquées dans le transfert d'électron à l'état excité (Équation 10).



Pour développer une analyse quantitative des données cinétiques de transfert d'électron, les constantes cinétiques de quenching ont été

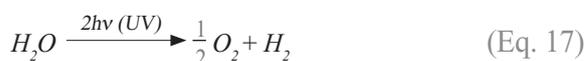
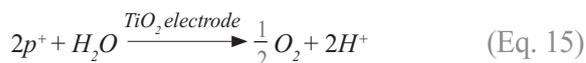
corrigées pour les contributions diffusionnelles, en utilisant les **équations 12-13**, ou k_{act} est une constante cinétique de deuxième ordre (Figure 6). Les limites de diffusion ont été calculées en utilisant les équations de type Stokes-Einstein en incluant un terme Coulombien. Une limite de diffusion de $1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ dans l'acétonitrile a été déterminée pour les donneurs d'électrons neutres alors qu'une limite de diffusion de $5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a été déterminée pour les espèces de charges opposées. L'équation de Marcus, avec un facteur pré-exponentiel, $A' = 1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, et une énergie totale de réorganisation de $0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ permet dès lors de modéliser les données expérimentales. De manière plus importante, cette approche permet également d'extrapoler les potentiels d'oxydo-réduction des anions bromure et chlorure dans l'acétonitrile, jusqu'alors inconnus. Un potentiel d'oxydation de 1.35 V vs NHE et 1.46 V vs NHE pour l'anion bromure et chlorure respectivement a ainsi pu être déterminé. Ces potentiels d'oxydation sont fort différents des valeurs déterminées dans l'eau de 1.92 V vs NHE pour Br^- et $2.2\text{-}2.4 \text{ V vs NHE}$ pour Cl^- [35].

$$\frac{1}{k_q} = \frac{1}{k_{act}} + \frac{1}{k_{diff}} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$k_{act} = K_A k_{ET} = A' (\lambda) \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

Photo-électrodes assemblées couche par couche pour l'oxydation de l'eau.

Les travaux pionniers de Fujishima et Honda ont montré que l'excitation directe de la bande de conduction de TiO_2 au moyen de lumière ultraviolette permettait de former du dioxygène ainsi que du dihydrogène au départ d'eau selon les équations 14-17 [44].



Par la suite, de nombreuses expériences se sont focalisées sur l'utilisation de lumière visible pour permettre cette même réaction. Dans ce contexte, nous avons récemment rapporté l'utilisation d'une surface d'oxyde métallique conducteur, à savoir l'oxyde d'étain dopé à l'indium (nanoITO) [41, 42]. Les oxydes conducteurs n'ont été que très peu utilisés dans le contexte de la conversion d'énergie solaire car ils donnent souvent lieu à des séparations de charges inefficaces ou de faible durée de vie. L'explication est que le caractère

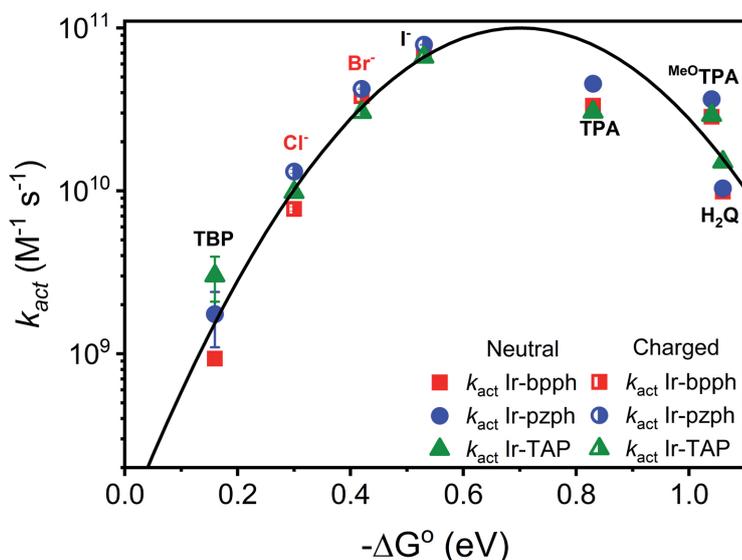


Figure 6. Courbe de Marcus pour les processus de transferts d'électrons photo-induits entre les molécules indiquées.

conducteur de ces oxydes, donc de leur forte concentration en électrons, mène très facilement au quenching des états excités ou à un transfert d'électron en retour extrêmement rapide [45-48]. C'est cependant à déplorer car ces composés possèdent de très bonnes conductivités et mobilités électroniques. Dans le cas présent, une série composée d'un accepteur d'électron (MV^{2+}), d'un chromophore (S), d'un donneur d'électron primaire (Fe^{II}) ainsi que d'un donneur d'électron secondaire (TPA), **Figure 7** a été étudiée [41]. Tous ces éléments sont assemblés couche par couche à l'aide d'interactions électrostatiques avec des ions $Zr(IV)$, selon les méthodes rapportées initialement par Katz et Mallouk, pour former la photo-électrode $nanoITO| - MV^{2+} - S - Fe^{II} - TPA$.

Des mesures spectroscopiques par absorption transitoire dans le domaine de la nanoseconde ont montré que l'illumination de cette photo-électrode conduisait à un rapide transfert d'électron du chromophore (S) vers l'oxyde conducteur, menant ainsi à la formation d'un chromophore oxydé qui était ensuite rapidement régénéré par l'oxydation mono-électronique du donneur d'électron secondaire, TPA^+ . Aucun autre intermédiaire réactionnel impliquant MV^{2+} ou Fe^{II} n'a été détecté, impliquant dès lors que l'efficacité de séparation de charges dépendait uniquement de l'injection d'électron au départ du chromophore oxydé, selon les équations 18-19. Le transfert d'électron en retour se déroule en 670 millisecondes de manière mono-exponentielle selon l'équation 20.

C'est d'autant plus surprenant que les processus de recombinaison au départ d'une interface d'oxyde métallique sont généralement non-exponentiels. Dès lors, l'observation d'un transfert d'électron en retour selon un processus mono-exponentiel est une conséquence d'un véritable transfert d'électron uniquement limité par la distance d'environ 60 Å séparant le donneur et l'accepteur d'électron.

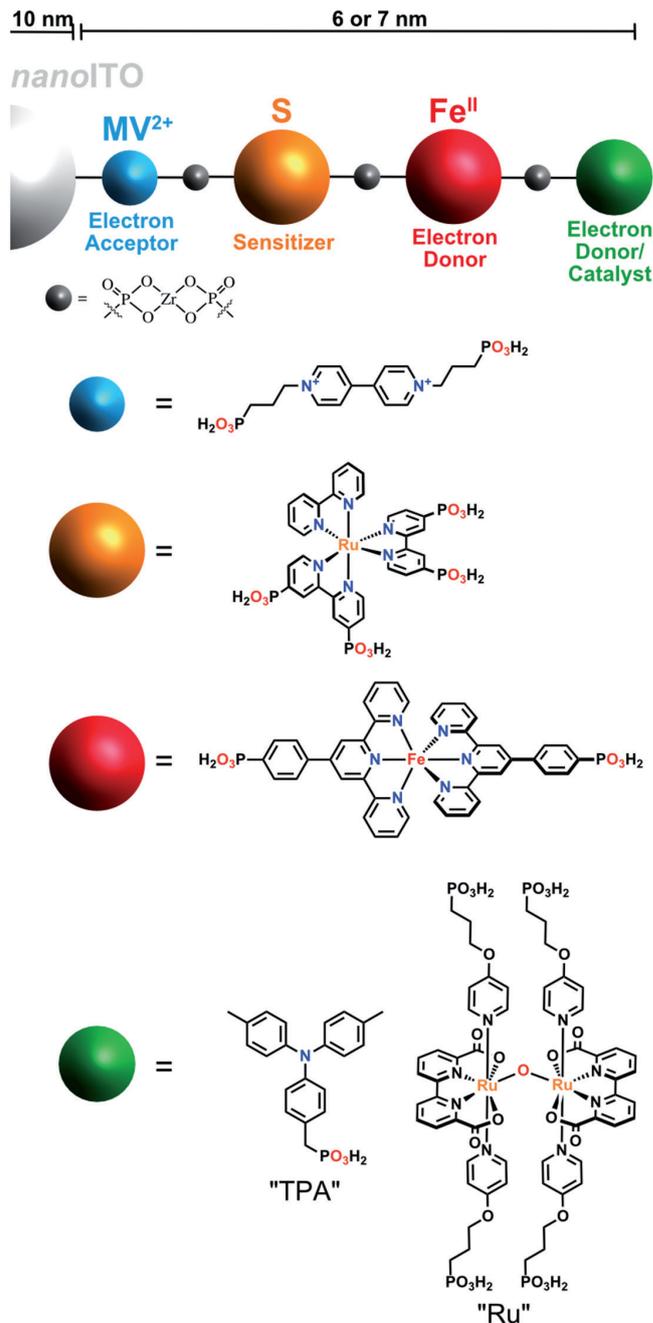
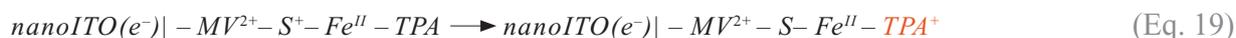
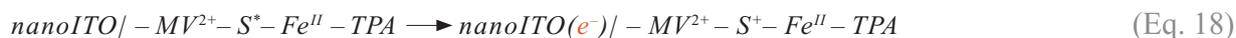


Figure 7. Photo-électrode, $nanoITO| - MV^{2+} - S - Fe^{II} - X$, où MV^{2+} est un accepteur d'électron dérivé du viologène, S est un complexe polypyridinique de ruthénium servant de photosensibilisateur, Fe^{II} est un complexe polypyridinique de fer servant de donneur d'électron et X est un donneur d'électron comme la tri-tolylamine (TPA), soit un catalyseur au ruthénium pour l'oxydation de l'eau (Ru).



Nous pouvons ainsi conclure qu'une diminution du couplage électronique permet de générer des états de charges séparées de longue durée de vie.

Nous avons ensuite remplacé le donneur d'électron secondaire par un catalyseur de ruthénium pour l'oxydation de l'eau [42]. La structure idéale de cet assemblage qui imite en tous points les cofacteurs importants du système de photosynthèse (PSII) est représentée à la **Figure 7**. La spectroscopie UV-Visible permet de confirmer que la stœchiométrie à la surface nanoITO| $-MV^{2+}$ -S- Fe^{II} - Ru^{II} , est d'environ 1 : 1 : 1 S:Fe:Ru avec une séparation entre l'oxyde conducteur et le catalyseur de ruthénium d'environ 70 Å. Des mesures de spectroélectrochimie ainsi que d'absorption transitoire (ns) ont permis de construire un diagramme énergétique et cinétique de la photoélectrode. Ces mesures ont mis en évidence que le complexe de ruthénium

pour l'oxydation de l'eau formait tout d'abord un complexe μ -oxo de type $Ru^{III}-O-Ru^{III}$. L'excitation lumineuse de S permet ensuite d'injecter un électron dans l'oxyde métallique, menant au catalyseur dans son état d'oxydation $Ru^{IV}-O-Ru^{III}$. Le transfert d'électron en retour vers cette espèce est extrêmement lent d'un point de vue cinétique, à savoir environ 6 secondes à pH=4.65 dans 0.1M d'un tampon acétate et à un potentiel appliqué de 0.5V vs NHE. Endéans ces 6 secondes, l'illumination supplémentaire de S permet *in fine* de générer le catalyseur dans son état actif, à savoir $Ru^{IV}-O-Ru^{IV}$ qui peut ensuite procéder à l'oxydation de l'eau pour reformer $Ru^{II}-O-Ru^{II}$.

Des photo-courants stables d'environ 50 $\mu A/cm^2$ ont été mesurés après une heure d'illumination continue, avec une efficacité faradique de production d'oxygène de 67%.

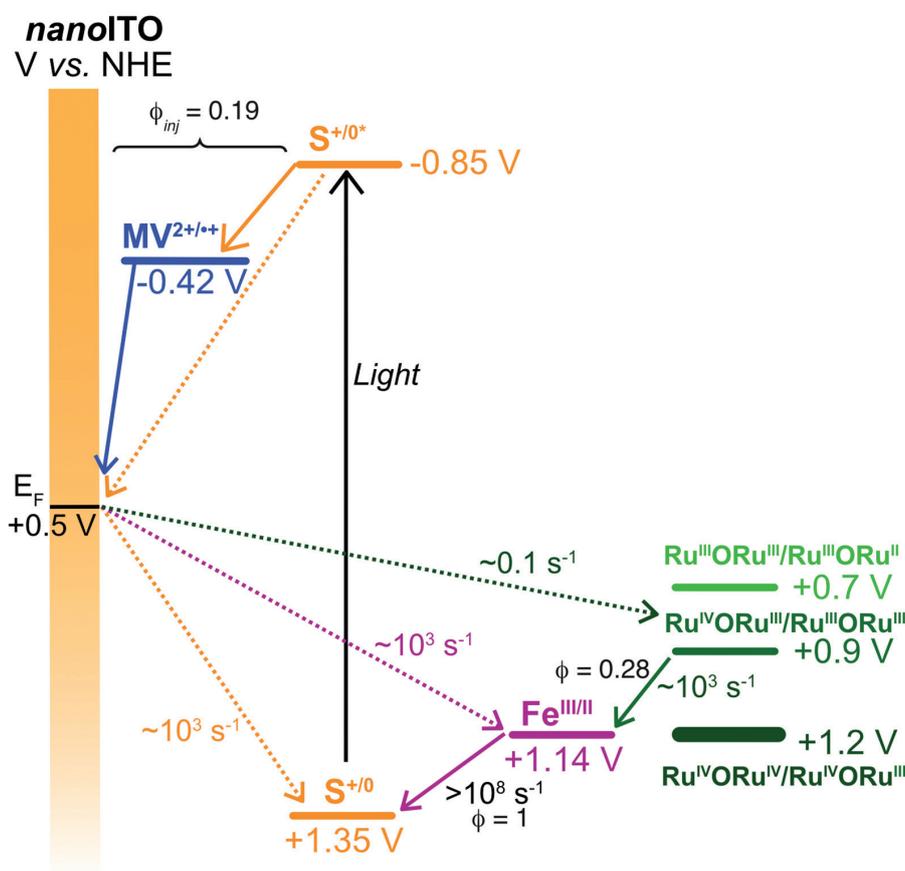


Figure 8. Représentation schématique des différents processus de transferts électroniques impliqués dans nanoITO| $-MV^{2+}$ -S- Fe^{II} - Ru^{II} avec leurs cinétiques respectives.

Figure reproduite avec permission de la référence [42]

Conclusions

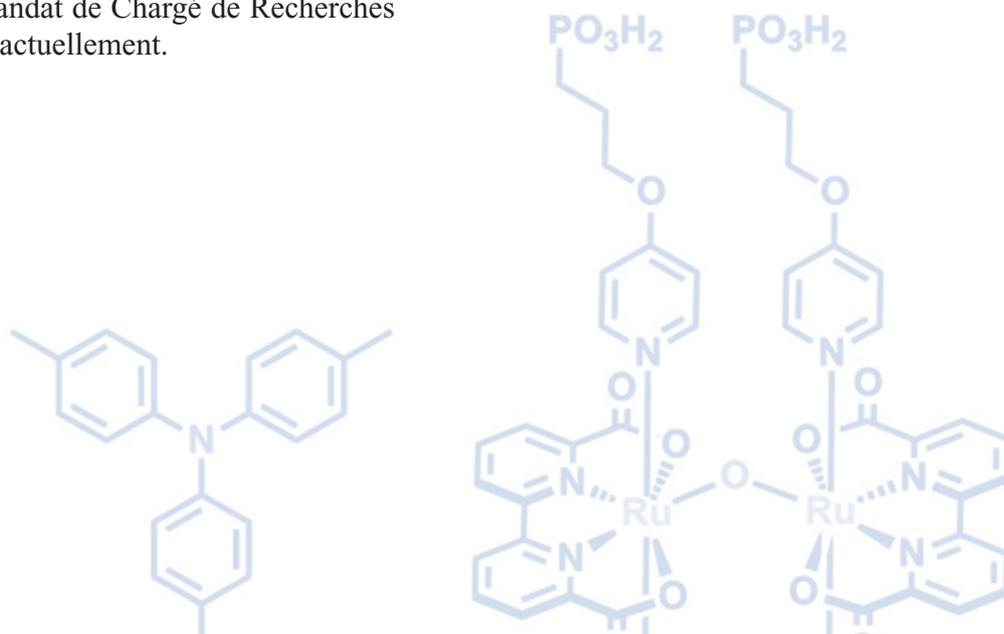
L'utilisation d'énergie solaire pour activer des processus de transfert d'électrons, de catalyse et de formation de composés d'intérêt pour le stockage d'énergie représente des axes importants de recherche dans la société actuelle. Les transformations décrites ci-dessus sont focalisées sur des objectifs tels que l'oxydation de l'eau ou d'halogénures ainsi que la réduction de protons ou de dioxyde de carbone. Néanmoins, cette approche que nous développons actuellement permet également d'envisager d'autres types de transformations à la surface de ces photo-électrodes ou en solution. En effet, un simple contrôle des potentiels énergétiques permet, en théorie, de moduler plus finement la réactivité des colorants afin de cibler des transformations complexes.

Remerciements

Je tiens à remercier les personnes ainsi que les institutions qui ont permis de mettre cette recherche sur pied. Plus précisément, je voudrais remercier Renato N. Sampaio ainsi que le Professeur Gerald J. Meyer et les membres de son groupe. Mes remerciements vont également à Thomas J. Meyer, au Professeur Benjamin Elias et à son groupe. Je tiens à remercier également la *Belgian American Educational Foundation* (BAEF), *WBI.World* ainsi que *l'Alliance for Molecular PhotoElectrode Design for Solar Fuels* (AMPED EFRC) pour les financements octroyés pour réaliser ma recherche postdoctorale. Je remercie le F.R.S.-FNRS pour le mandat de Chargé de Recherches dont je bénéficie actuellement.

Biographie

Ludovic Troian-Gautier a obtenu son bachelier (2008), master (2010) et doctorat en sciences chimiques (2014) - bourse FRIA (Prof. Cécile Moucheron et Prof. A. Kirsch-De Mesmaeker) à l'Université libre de Bruxelles (ULB). Entre 2014 et 2015, il travaille pour le Prof. Ivan Jabin (ULB) et le Dr. Alice Mattiuzzi (CEO X4C) sur la fonctionnalisation de surfaces à l'aide de dérivés du calix[4]arène. Il obtient ensuite une bourse de la *Belgian American Educational Foundation* (BAEF) pour effectuer un séjour de recherche postdoctorale aux États-Unis. Cette recherche a été effectuée sous la direction du Prof. Gerald J. Meyer et en partie avec Thomas J. Meyer à *l'University of North Carolina at Chapel Hill* (UNC) entre 2015 et 2019. Cette recherche a également été rendue possible grâce aux financements obtenus auprès du *WBI.World* et du centre de recherche *Alliance for Molecular PhotoElectrode Design for Solar Fuels - AMPED EFRC*. Depuis mai 2019, il est Chargé de Recherche F.R.S.-FNRS à l'ULB où il focalise sa recherche sur le développement de photo-électrodes pour la conversion d'énergie solaire et la dépollution. Ludovic Troian-Gautier est auteur de 44 publications dans des revues à comité de lecture international et est récipiendaire, entre autres, du *Solvay Award* 2014 (thèse), du « *postdoctoral award for research excellence* » (2018, UNC) et de *l'Incentive Award 2019* décerné par le Comité de Gestion du Bulletin – Comité van Beheer van het Bulletin (C.G.B-C.B.B).



Références

- [1] Ciamician, G. *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [2] Gerischer, H.; Tributsch, H. *Berich. Bunsen. Gesell.* **1968**, *72*, 437-445.
- [3] Tributsch, H.; Gerischer, H. *Berich. Bunsen. Gesell.* **1969**, *73*, 251-260.
- [4] Kirsch-De Mesmaeker, A.; Rochus-Dewitt, M.; Nasielski, J. *J. Phys. Chem* **1986**, *90*, 6657-6662.
- [5] Fripiat, A.; Kirsch-De Mesmaeker, A. *J. Phys. Chem* **1985**, *89*, 1285-1290.
- [6] Kirsch-De Mesmaeker, A.; Nasielski, J.; Willem, R. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1982**, *91*, 731-742.
- [7] Anderson, S.; Constable, E. C.; Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Nature* **1979**, *280*, 571-573.
- [8] Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, *70*, 285-298.
- [9] Ghosh, P.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5543-5549.
- [10] Libby, W. F. *J. Phys. Chem* **1952**, *56*, 863-868.
- [11] Taube, H.; Myers, H.; Rich, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4118-4119.
- [12] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [13] Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155-196.
- [14] Smith, P. R.; Richardson, J. W. *J. Phys. Chem* **1965**, *69*, 3346-3357.
- [15] Tributsch, H.; Gerischer, H. *Berich. Bunsen. Gesell.* **1969**, *73*, 850-854.
- [16] Gerischer, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 243-260.
- [17] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [18] Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115-164.
- [19] Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716-6723.
- [20] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [21] Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1172-1178.
- [22] Bella, F.; Gerbaldi, C.; Barolo, C.; Grätzel, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3431-3473.
- [23] Lan, J.-L.; Wei, T.-C.; Feng, S.-P.; Wan, C.-C.; Cao, G. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25727-25733.
- [24] Tingare, Y. S.; Vinh, N. S. n.; Chou, H.-H.; Liu, Y.-C.; Long, Y.-S.; Wu, T.-C.; Wei, T.-C.; Yeh, C.-Y. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700032.
- [25] Cao, Y.; Liu, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Joule* **2018**, *2*, 1108-1117.
- [26] Treadway, J. A.; Moss, J. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4386-4387.
- [27] Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926-927.
- [28] Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Maeda, K.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966-1973.
- [29] Duan, L.; Bozoglou, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 418-423.
- [30] Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Benet-Buchholz, J.; Coronado, E.; Batista, V. S.; Sala, X.; Llobet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10786-10795.
- [31] Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Gimbert-Suriñach, C.; Sala, X.; Llobet, A. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3453-3471.
- [32] Matheu, R.; Garrido-Barros, P.; Gil-Sepulcre, M.; Ertem, M. Z.; Sala, X.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. *Nat. Rev. Chem* **2019**.
- [33] Kasap, H.; Achilleos, D. S.; Huang, A.; Reisner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11604-11607.
- [34] Uekert, T.; Kasap, H.; Reisner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15201-15210.
- [35] Troian-Gautier, L.; Turlington, M. D.; Wehlin, S. A. M.; Maurer, A. B.; Brady, M. D.; Swords, W. B.; Meyer, G. J. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4628-4683.
- [36] Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863-12001.
- [37] Meyer, T. J.; Sheridan, M. V.; Sherman, B. D. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6148-6169.
- [38] Troian-Gautier, L.; Swords, W. B.; Meyer, G. J. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 170-179.
- [39] Brady, M. D.; Troian-Gautier, L.; Sampaio, R. N.; Motley, T. C.; Meyer, G. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 31312-31323.
- [40] Shan, B.; Vanka, S.; Li, T.-T.; Troian-Gautier, L.; Brennaman, M. K.; Mi, Z.; Meyer, T. J. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 290-299.
- [41] Sampaio, R. N.; Troian-Gautier, L.; Meyer, G. J. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15616-15620.
- [42] Wang, D.; Sampaio, R. N.; Troian-Gautier, L.; Marquard, S. L.; Farnum, B. H.; Sherman, B. D.; Sheridan, M. V.; Dares, C. J.; Meyer, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7926-7933.
- [43] Bevernaegie, R.; Wehlin, S. A. M.; Piechota, E. J.; Abraham, M.; Philouze, C.; Meyer, G. J.; Elias, B.; Troian-Gautier, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2732-2737.
- [44] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- [45] Memming, R.; Möllers, F. *Berich. Bunsen. Gesell.* **1972**, *76*, 475-481.
- [46] Farnum, B. H.; Morseth, Z. A.; Lapidés, A. M.; Rieth, A. J.; Hoertz, P. G.; Brennaman, M. K.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2208-2211.
- [47] Watkins, K. J.; Parkinson, B. A.; Spittler, M. T. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7579-7588.
- [48] Farnum, B. H.; Wee, K.-R.; Meyer, T. J. *Nature Chem.* **2016**, *8*, 845.