

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2010

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p sensibilisés par un colorant

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie fine
Spécialité : Chimie organique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Loïc LE PLEUX

Le 20 octobre 2010, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs Mme HISSLER Muriel, Professeur • Université Rennes I
M. TOUPANCE Thierry, Professeur • Université Bordeaux I
Examineurs M. GUILLEMOLES Jean-François, Directeur de recherches • ENSCP Chimie ParisTech
M. GUILLEREZ Stéphane, Docteur • CEA-INES RDI
M. JOBIC Stéphane, Directeur de recherches • Université de Nantes
M. ODOBEL Fabrice, Directeur de recherches • Université de Nantes
M. PELLEGRIN Yann, Chargé de recherches • Université de Nantes

Directeur de thèse : M. ODOBEL Fabrice, Directeur de recherches • Université de Nantes

Co-directeur de thèse : M. JOBIC Stéphane, Directeur de recherches • Université de Nantes

Co-encadrant de thèse : M. PELLEGRIN Yann, Chargé de recherches • Université de Nantes

ED :
(Uniquement pour STIM et SPIGA)

REMERCIEMENTS

« Si les briques ne sont pas bien faites, le mur s’effondre.

Les dimensions du mur que je suis en train d’édifier sont si formidables qu’elles réclament quantité de briques. La chance veut que je connaisse quantité de briquetiers, sans compter toutes sortes d’autres experts si précieux. »

Cette métaphore architecturale, extraite du « trône de fer » de George R. R. Martin, me semble adapté pour remercier ici toutes les personnes qui ont été impliquées dans la construction de ce travail de thèse. Qu’il me soit ainsi permis d’exprimer mes remerciements et ma gratitude à ceux qui m’ont prêté tout au long de ces trois dernières années leur compétence pour que mes briques soient aussi plaisantes que solides.

Ce travail a été effectué au Laboratoire CEISAM, à l’Université de Nantes. Mes remerciements s’adressent ainsi à Bruno Bujoli pour m’avoir accueilli au sein de l’équipe LSO puis CEISAM.

J’exprime toute ma reconnaissance au Docteur Fabrice Odobel, mon directeur de thèse, pour m’avoir confié ce travail, pour ses judicieux conseils, pour ses maladresses parfois, son excellence scientifique toujours, ainsi que pour la confiance qu’il m’a accordée tout au long de ce travail. Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse, le Docteur Stéphane Jobic, pour ses précieux conseils et la grande disponibilité dont il a su faire preuve.

J’adresse mes remerciements aux Professeurs Muriel Hissler et Thierry Toupance, pour l’honneur qu’ils me font en acceptant d’être rapporteurs de ce travail. Je remercie également les Docteurs Jean-François Guillemoles et Stéphane Guillerez qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon co-encadrant le Docteur Yann Pellegrin. Je n’oublierai pas sa disponibilité permanente et son dévouement, l’aide qu’il m’a apportée pendant la rédaction de cette thèse, ainsi que pour... tout le reste qui serait trop long à développer ici. Et non, tu ne fais pas « juste ton boulot ». Merci aussi Errol, et bon courage pour l’HDR...

Je souhaite remercier mes collègues de CEISAM ou de l'IMN, tant permanents que doctorants, actuels ou passés. Évidemment, Benoit et Laurent, pour mon initiation à la chimie du solide. Et non Annabelle, tout le monde n'écrit pas ses remerciements au dernier moment après un copier/coller... Une pensée particulière pour Julien B., Clément (tu bosses sur quoi déjà ?), « Ptit Julien » (Ca va bien se passer...), Marina (des tonneaux de bière n'est ce pas ?), et... tous les autres la liste est loin d'être exhaustive. Merci pour tous ces bons moments passés ensemble. Et comme il y a une vie en dehors du labo, merci à Camille et Sylvain, aux colons de Catane ainsi qu'aux Frisbeurs Nantais...

Bien évidemment, je n'oublie pas ma famille, sans qui je n'aurais pas réussi. Mes pensées s'adressent aussi à Amandine dont la présence est pour moi essentielle et plus encore.

ABBRÉVIATIONS.....	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
CHAPITRE 1 :	1
SENSIBILISATION DE SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE P :	1
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	1
I. INTRODUCTION	4
II. DÉFINITION ET DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	4
1. <i>Spectre solaire</i>	5
2. <i>Fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n</i>	6
3. <i>Le photovoltaïque hybride</i>	8
4. <i>Cellules hybrides à colorants fondées sur un semi conducteur de type p</i>	10
III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	10
IV. CARACTÉRISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	12
a. <i>Rendement de photoconversion</i>	14
b. <i>IPCE</i>	15
• <i>Efficacité de collection de la lumière (LHE : Light Harvesting Efficiency)</i>	15
• <i>Rendement d'injection des lacunes électroniques (ϕ_{inj})</i>	16
• <i>Fraction des charges collectées (η_{coll})</i>	16
V. POURQUOI SENSIBILISER UN SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P ?.....	16
VI. CRITÈRES DE CHOIX DU SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P.....	18
a. <i>Préparation d'électrodes de NiO par la technique du « doctor blade »</i>	20
b. <i>Préparation d'électrodes de NiO par la technique de sérigraphie</i>	22
VII. CAHIER DES CHARGES CONCERNANT LE MÉDIATEUR REDOX	23
VIII. CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES DU SENSIBILISATEUR ; EXEMPLES DE LA LITTÉRATURE.....	24
1. <i>La préhistoire : premiers colorants pour la sensibilisation de NiO</i>	25
2. <i>Le présent : des colorants optimisés</i>	28
IX. RÉALISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À BASE DE NIO À NANTES.....	30
1. <i>Introduction</i>	30
2. <i>Mesures photovoltaïques du labo, confrontées à la littérature</i>	31
X. CONCLUSION	34

CHAPITRE 2 :	35
SENSIBILISATION DE NIO PAR DES COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES ;	35
ÉTUDE DE LA FONCTION D'ANCRAGE.	35
I. INTRODUCTION	36
II. ABSORPTION ET ÉTATS EXCITÉS DES COMPLEXES RU(II) « POLYPYRIDINIQUES ».....	36
III. GÉNÉRALITÉS CONCERNANT LA FONCTION D'ANCRAGE	38
IV. PRÉSENTATION DES COMPLEXES CIBLES	39
V. UN COMPLEXE DE RUTHÉNIUM ; PLUSIEURS FONCTIONS D'ANCRAGE.....	40
1. <i>Synthèses</i>	40
2. <i>Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission</i>	46
a. Spectroscopie d'absorption UV-visible	47
b. Spectroscopie d'émission	49
3. <i>Étude électrochimique</i>	50
4. <i>Calculs théoriques</i>	53
5. <i>Mesures des constantes d'association sur NiO</i>	55
6. <i>Conclusion sur les fonctions d'ancrage</i>	58
VI. UN COMPLEXE D'IRIDIUM POUR SENSIBILISER UN SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P ?	59
1. <i>Introduction</i>	59
2. <i>Synthèse</i>	61
3. <i>Propriétés d'absorption et d'émission du complexe C6</i>	65
4. <i>Propriétés électrochimiques du complexe C6</i>	67
5. <i>Conclusion</i>	68
VII. PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES DES COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES SUR DES FILMS NANOSTRUCTURÉS DE NIO.....	69
1. <i>Calcul des paramètres thermodynamiques : ΔG d'injection et de régénération</i>	69
2. <i>Résultats photovoltaïques</i>	70
VIII. CONCLUSION	74

CHAPITRE 3 :	76
SENSIBILISATION DE L'OXYDE DE NICKEL	76
PAR DES DYADES :	76
IMPORTANCE DE LA DURÉE DE VIE DE L'ÉTAT	76
À CHARGES SÉPARÉES	76
I. INTRODUCTION : UNE RECOMBINAISON GÉNÉRALEMENT RAPIDE	77
II. DES DYADES COMME SENSIBILISATEURS DE NIO : SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS	78
1. <i>Introduction</i>	78
2. <i>Choix des accepteurs secondaires d'électrons</i>	80
3. <i>Synthèses des différentes dyades</i>	82
a. <i>Le NBI comme accepteur secondaire</i>	82
b. <i>Le fullerène C₆₀ comme accepteur d'électron</i>	87
c. <i>Un pérylène bis imide tétrasubstitué comme chromophore</i>	91
4. <i>Étude électrochimique</i>	93
5. <i>Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission</i>	96
a. <i>Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	96
b. <i>Spectroscopie d'émission</i>	99
6. <i>Études photophysiques des dyades D1, D2 et D3 en solution</i>	101
a. <i>Le naphthalène bis imide comme accepteur d'électron</i>	102
b. <i>Le fullerène C₆₀ : accepteur d'électron ou d'énergie dans la dyade D3 ?</i>	104
7. <i>Étude photophysique sur NiO</i>	105
a. <i>Étude des composés de référence R1 et R2</i>	105
b. <i>Le naphthalène bis imide comme accepteur secondaire d'électron : cas des dyades D1 et D2</i>	106
c. <i>Le fullerène C₆₀ comme accepteur secondaire d'électron : cas de la dyade D3</i>	107
d. <i>Conclusion</i>	108
III. PERFORMANCES PHOTOVOLTAÏQUES EN CONDITIONS CLASSIQUES	108
1. <i>Calcul des paramètres thermodynamiques : ΔG d'injection et de régénération</i>	108
2. <i>Résultats photovoltaïques</i>	110
IV. CONCLUSION	113

CHAPITRE 4 :	114
DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MÉDIATEURS REDOX POUR AUGMENTER LA V_{oc}	114
I. INTRODUCTION	115
II. DES COMPLEXES DE COBALT COMME MÉDIATEURS REDOX.....	115
1. <i>Introduction</i>	115
2. <i>Les complexes polypyridiniques de cobalt, des médiateurs redox connus</i>	117
III. SYNTHÈSE DES COMPLEXES CIBLES	118
IV. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE.....	119
V. ÉTUDE UV-VISIBLE.....	122
VI. CIBLAGE DU COMPLEXE OPTIMAL : MESURES PHOTOVOLTAÏQUES AVEC D1	123
VII. COMPARAISON DES DYADES D1, D2 ET D3	128
1. <i>Présentation des résultats photovoltaïques</i>	128
VIII. ÉTUDE PHOTOPHYSIQUE DES DYADES D1, D2 ET D3 SUR NIO EN PRÉSENCE DES DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES	131
1. <i>Étude des composés de référence R1 et R2</i>	132
2. <i>Étude des dyades D1, D2 et D3</i>	133
IX. RÉALISATION D'UNE CELLULE TANDEM	136
X. CONCLUSION	140
CHAPITRE 5 :	141
VERS UN AUTRE SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P QUE L'OXYDE DE NICKEL	141
I. INTRODUCTION	142
II. CRITÈRES DE CHOIX DU SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P	143
III. SYNTHÈSES DE NANOPARTICULES DE SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE P.....	145
IV. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE : DÉTERMINATION DU TYPE DE PORTEUR DE CHARGE	146
V. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES PAR "DOCTOR BLADE"	149
1. <i>Introduction</i>	149
2. <i>Préparation de la pâte</i>	149
3. <i>Importance de l'étape de frittage</i>	150
VI. MESURES PHOTOVOLTAÏQUES	152
1. <i>Mesures sur $CuGaO_2$</i>	152
2. <i>Mesures sur $LaOCuS$</i>	154
VII. CONCLUSION.....	156
CONCLUSION GÉNÉRALE	157

CHAPITRE 6 :	158
EXPERIMENTAL PART	158
I. GENERAL METHODS:.....	159
II. PDSSC PREPARATION.....	160
1. <i>Glass substrate cleaning</i>	160
2. <i>NiO DSSC preparation (Chapter 1, 2, 3, 4)</i>	160
a. <i>Doctor Blade Paste</i>	160
b. <i>Screen printing Paste</i>	160
3. <i>CuGaO₂ and LaOCuS DSSC preparation (Chapter 1, 2, 3, 4)</i>	160
4. <i>Cell characterization</i>	161
5. <i>Dye adsorption</i>	161
III. CHAPTER 2:.....	162
1. <i>Previously described compounds</i>	162
2. <i>New compounds</i>	163
IV. CHAPTER 3:	168
1. <i>Previously described compounds</i>	168
2. <i>New compounds</i>	170
V. CHAPTER 4:.....	180
1. <i>Previously described compounds</i>	180
CHAPITRE 7 :	181
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181

ABBREVIATIONS

DSSC : Dye Sensitized Solar Cell

E_g : énergie de gap

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

AM : Air-masse

ZCE : zone de charge d'espace

SC_n : semi-conducteur de type n

SC_p : semi-conducteur de type p

TCO : transparent conductive oxyde – oxyde transparent conducteur

FTO : fluorine doped tin oxyde – oxyde d'étain dopé au fluor

V_{oc} : tension de circuit-ouvert

J_{sc} : densité de courant de court-circuit

FF : facteur de forme

UV : ultra-violet

IR : infra-rouge

HOMO : orbitale haute occupée

LUMO : orbitale basse vacante

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Découvert par Becquerel en 1839, puis expliqué par Einstein au début du XX^{ème} siècle, l'effet photoélectrique (ou photovoltaïque) provoque, sur certains matériaux, l'émission d'une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Pour cela, il faut d'abord que l'énergie des photons incidents soit transmise à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau. L'absorption des photons dans un matériau conducteur ou semi-conducteur permet en effet la libération d'une certaine quantité de porteurs libres. « Cette importante découverte a ainsi ouvert la voie à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. En 1869, l'ingénieur français Augustin Mouchot confirme le potentiel énergétique du rayonnement solaire, dont la puissance est déterminée quantitativement. Chaque mètre carré de sol reçoit entre 0,8 mégawattheure par an en Finlande et 2,9 au Sahara (1,3 en moyenne en France). Cela représente entre 80 et 290 litres de pétrole consommés par heure : c'est considérable. L'énergie solaire reçue par la Terre chaque année représente ainsi environ 10 000 fois la consommation énergétique mondiale. »¹

Le soleil représente donc une source d'énergie immense, renouvelable, accessible dans toutes les régions du monde, propre et sûre, c'est pourquoi l'énergie solaire suscite aujourd'hui tous les espoirs pour répondre à la crise énergétique, et au réchauffement planétaire lié à l'effet de serre. Il a fallu attendre 1954 pour que naisse la première cellule solaire photovoltaïque au silicium, prototype encore largement utilisé de nos jours. En l'espace de quatre ans, le rendement de conversion avait atteint 14%. Cela a permis le lancement du premier satellite alimenté par énergie photovoltaïque, « Vanguard », en 1958. Il fallut attendre les années 1970 et le premier choc pétrolier pour que les applications terrestres du photovoltaïque commencent à être considérées, avant de repasser au second plan en raison de la baisse du prix du pétrole et de l'avènement du nucléaire dans de nombreux pays.

Que peut-on alors réellement attendre de la technologie photovoltaïque ? Peut-on rêver de transformer presque intégralement l'énergie lumineuse incidente en énergie électrique ? De nombreuses équipes de scientifiques essaient aujourd'hui de relever cet extraordinaire défi. On montre ainsi que si l'on utilise plusieurs jonctions superposées, qui absorbent chacune une partie du spectre solaire, on améliore le rendement par rapport aux jonctions simples actuelles.

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques les plus avancées technologiquement et les plus vendues dans le monde sont des dispositifs inorganiques de type jonction p-n à base de silicium.

(1) Lincot, D. In *Pour la Science*, 2009; Vol. Janvier.

Toutefois, malgré des rendements intéressants de conversion énergétique (22,9 % en production et 25 % en laboratoire),² leur coût de production, inhérent à la méthode de purification du silicium, reste trop élevé. Pour cette raison, ce type de technologie n'a pas encore réussi à concurrencer les énergies conventionnelles telles que les énergies fossiles ou le nucléaire.¹

D'autres types de cellules inorganiques, dites à couches minces, ont aussi été développés. Ces cellules utilisent des matériaux à base de GaAs, de CdTe ou de CIS (diséléniure de cuivre et d'indium), et atteignent de hauts rendements de photo-conversion (26,4 % avec GaAs, 19,4 % avec CIGS ou 16,7% avec CdTe en laboratoire).² Toutefois, elles sont trop onéreuses et potentiellement polluantes pour l'environnement (métaux lourds). En outre, l'indium est un élément rare, ce qui limite son utilisation à grande échelle.³

Une autre alternative consiste à fabriquer des cellules photovoltaïques à partir de matériaux organiques à moindre coût permettant ainsi une démocratisation de l'énergie solaire et notamment dans les pays en voie de développement. L'objectif avec les matériaux organiques est donc d'obtenir des cellules stables, avec des rendements de conversion de l'ordre de 10% et un coût de production d'environ 100 euros/m² ou de 0,1 euro/kWh.

Les cellules solaires à base de colorant dites « de Grätzel » sont ainsi considérées de nos jours comme une variante économique très prometteuse pour la conversion photovoltaïque et ont atteint le stade de développement industriel.⁴ Ce dernier est ainsi référencé comme le domaine du « photovoltaïque hybride ». Le principe de fonctionnement de ce type de cellule repose sur la sensibilisation de semi-conducteurs de « type n », et a fait l'objet d'une attention considérable depuis une vingtaine d'années.⁵ Étonnamment, peu d'études portent sur le processus inverse à savoir la sensibilisation de semi-conducteurs de type p.⁶ Dans ce dernier cas, c'est une lacune électronique et non un électron, qui est injectée dans le semi-conducteur depuis le colorant photoexcité. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

Cette thèse est constituée de cinq chapitres.

Le premier chapitre est une introduction au photovoltaïque hybride, et plus particulièrement à l'étude de la sensibilisation des semi-conducteurs de type p. Il a été écrit avec l'approche du

(2) Martin, A. G.; Keith, E.; Yoshihiro, H.; Wilhelm, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346-352.

(1) Lincot, D. In *Pour la Science*, 2009; Vol. Janvier.

(2) Martin, A. G.; Keith, E.; Yoshihiro, H.; Wilhelm, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346-352.

(3) Lincot, D. *L'actualité chimique* **2002**, 144-149.

(4) <http://www.dyesol.com/> ; <http://www.solaronix.com/> ;

(5) Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.

(6) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**.

chimiste moléculaire, et ne constitue donc pas une étude détaillée et exhaustive de tous les concepts régissant le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques hybrides.

Après cette introduction générale, les trois chapitres de cœur présentent les travaux réalisés sur différents points clefs du dispositif photovoltaïque : le second chapitre est consacré à l'étude de différentes fonctions d'ancrage du colorant à la surface de l'électrode semi-conductrice, le suivant traite de l'importance de la durée de l'état à charges séparées au cours du processus photovoltaïque, et le troisième chapitre relate finalement nos recherches concernant le médiateur redox. L'objectif de ces 3 chapitres ne constitue ainsi pas une progression linéaire vers un système optimisé donnant les meilleurs performances mais consiste plutôt à établir un « cahier des charges » concernant des points clefs tant du colorant que du médiateur redox.

Le dernier chapitre concerne quant à lui une partie plus « chimie du solide », et traite de nos avancées quant à l'utilisation d'un autre semi-conducteur de type p que l'oxyde de nickel au sein d'un dispositif photovoltaïque fonctionnel.

Une partie des mesures photovoltaïques des systèmes présentées ont été réalisées dans l'équipe du Professeur Anders Hagfeldt tandis que les études par spectroscopie ultra-rapide ont été effectuées dans l'équipe du Professeur Leif Hammarström, à l'Université d'Uppsala (Suède).

CHAPITRE 1 :

SENSIBILISATION DE SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE P :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

Depuis la publication originelle de Grätzel & coll. en 1991,⁷ le domaine des cellules photovoltaïques hybrides (DSSC pour Dye Sensitized Solar Cell) est devenu un secteur de recherche important.⁸⁻¹¹ Le lien direct entre les activités humaines et le réchauffement climatique a également participé à susciter un intérêt grandissant pour le photovoltaïque, du fait du caractère abondant et renouvelable, de l'énergie solaire. Les cellules organiques se divisent en deux familles : les cellules « tout organique »¹² et les cellules hybrides (organique-inorganique), dont Grätzel est le leader.^{9,13} A ce jour, la technologie gouvernant les performances des DSSC à base de TiO₂ est bien établie, et permet d'atteindre des rendements de conversion de la lumière de 11%.¹⁴ L'avantage des DSSC par rapport aux cellules inorganiques au silicium est leurs faibles coûts (matériaux et technologie) en regard de leur efficacité.

II. DÉFINITION ET DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est fondée sur « l'effet photovoltaïque ». Il repose sur la génération de charges électriques/paires électron-trou suite à l'excitation d'un matériau après absorption de photons. Dans les matériaux conducteurs, les charges libérées se recombinent quasi instantanément et peuvent difficilement être collectées. L'usage de certains matériaux semi-conducteurs permet la réduction de ces recombinaisons et l'application de l'effet photovoltaïque à la production d'électricité. Les principes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs reposent sur la théorie quantique des solides cristallins et sur la statistique de Fermi-Dirac.¹⁵ Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux.

(7) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.

(8) Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338-344. (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.

(10) Gonçalves, L. M.; Bermudez, V. d. Z.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 655.

(11) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1343.

(12) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338.

(9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277. (13) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347.

(14) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720-10728.

(15) Papon, P.; Leblond, J. *Thermodynamique des états de la matière*; Editeurs des sciences et des arts ed.; Hermann: Paris, **1990**.

Un matériau semi-conducteur se caractérise par son énergie de gap (E_g) entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) (équation 1). A l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondant à des états situés dans la BV et sont dits « liés ». Un photon incident, dont l'énergie h est supérieure à l'énergie de gap E_g du matériau, peut permettre le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On considère alors que l'électron ayant rejoint la bande de conduction est excité, et qu'il laisse un trou (équivalent à une lacune électronique) dans la bande de valence. Ainsi, des photons dont l'énergie lumineuse est supérieure à E_g peuvent promouvoir des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad (\text{Équation 1})$$

E_{BC} : énergie de la bande de conduction

E_{BV} : énergie de la bande de valence

1. Spectre solaire

Le soleil est constitué principalement de gaz, dont la fusion continue produit une quantité d'énergie phénoménale. La fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium permet en effet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin. Cette énergie se traduit par l'émission d'un rayonnement composé de longueurs d'ondes majoritairement comprises entre $0,2 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. Hors atmosphère le rayonnement émis par le soleil (AM0) est constitué de:

9% d'UV ($0,1 < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$), 43% de visible ($0,4 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$) et 48% d'infrarouges ($0,75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$). On représente le rayonnement par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure 1).

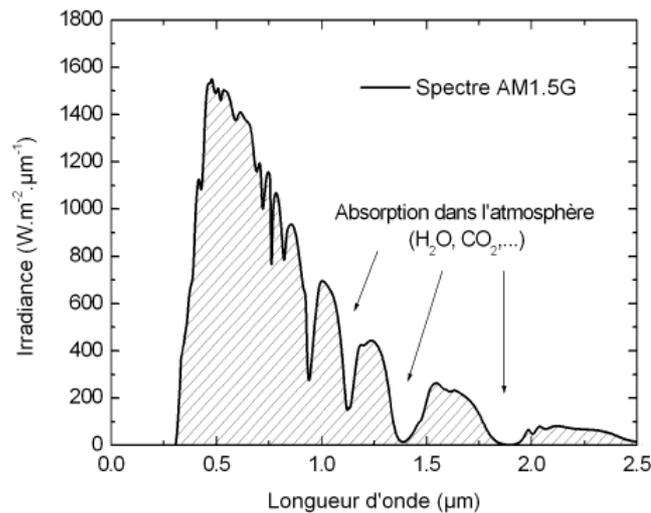


Figure 1 : spectre représentant l'irradiance solaire sur terre (AM1.5G)

À la surface de la Terre, le spectre solaire n'est plus le même que dans l'espace, car il est pondéré par l'absorption des molécules présentes dans l'atmosphère (O_3 , CO_2 , H_2O , ...). Les conditions climatiques ainsi que la présence de particules influencent également la valeur réelle du spectre. Pour pouvoir comparer les performances des cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires utilisés, la notion d'Air-masse (AM), ou « masse atmosphérique » a été créée. Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux. L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance P (en $W.m^{-2}$) fournie par le rayonnement. Pour simplifier on utilise les notations suivantes :

- AM0 : Hors atmosphère (applications spatiales). $P \approx 1.36 \text{ kW.m}^{-2}$
- AM1 : Le soleil est au zénith du lieu d'observation (à l'équateur).
- **AM1.5G** : Spectre standard, le soleil est à 45° . $P \approx 1 \text{ kW.m}^{-2}$

2. Fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n

Une diode à jonction p-n est une structure constituée d'une région de type p, où la conduction électrique se fait essentiellement par les trous chargés positivement, et d'une région de type n où la conduction se fait essentiellement par des électrons. Ce sont les porteurs de charge majoritaires (Schéma 1).

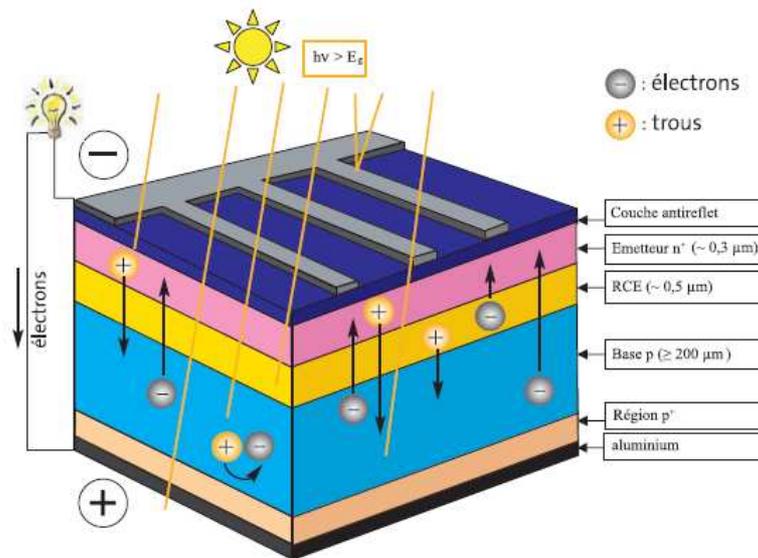


Schéma 1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n.¹⁶

Lorsqu'un photon, d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite (E_g), est absorbé par le matériau semi-conducteur, un électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, générant deux porteurs de charges libres dans le semi-conducteur, puis sous l'effet de l'agitation thermique ces charges diffusent de manière aléatoire dans le semi-conducteur (Schéma 1). Lorsqu'elles atteignent la jonction p-n, Le champ électrique existant au niveau de la jonction entre les deux couches semi-conductrices (zone de charge d'espace, ZCE) favorise l'éloignement des charges, repoussant les électrons vers la zone dopée n et les trous vers la zone dopée p. La circulation des charges engendre un courant électrique à travers le circuit extérieur conduisant à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Les matériaux semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite est comprise entre 1,1 eV et 3 eV absorbent des photons dans le domaine du visible tandis que ceux dont la largeur de bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent dans l'ultraviolet. Le choix du semi-conducteur est déterminant puisqu'il définit la plage d'absorption de la cellule solaire. Le soleil émet dans une gamme spectrale très large de l'ultra-violet à l'infrarouge. Toutefois, la majorité des photons reçus sur la terre se situe dans la gamme 400-1000 nm (Figure 1). Par conséquent, le silicium ($E_g = 1,1$ eV) est un semi-conducteur particulièrement bien adapté car il peut absorber la totalité des photons dans la gamme du visible et une partie du proche infrarouge (Figure 1). Les semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite est supérieure à 3 eV ne sont quant à eux pas de

(16) Martinuzzi, S. *Reflets de la Physique* 2007, 9-13.

bons candidats pour une application photovoltaïque « classique » mais pourront être sensibilisés par un chromophore pour une utilisation en photovoltaïque hybride.

3. Le photovoltaïque hybride

Ces vingt dernières années, de nouvelles cellules photovoltaïques, fondées sur l'utilisation d'oxydes semi-conducteurs à large bande interdite, ont été développées. Une découverte décisive dans ce domaine a consisté à découvrir qu'il est possible d'utiliser une structure poreuse de semi-conducteur de façon à atteindre des absorbances significatives lorsque le matériau est recouvert d'une couche de molécules photoactives (sensibilisateur) qui étend son spectre d'absorption dans la zone d'émission du soleil (Figure 2). Ces cellules possèdent un principe de fonctionnement quelque peu différent des cellules présentées jusqu'à présent. En effet, l'innovation repose sur la séparation de la fonction d'absorption de la lumière de celle du transport des charges. La première fonction est assurée par un chromophore greffé sur le semi-conducteur, alors que la collection des électrons est assurée par le semi-conducteur. Le développement de ce type de cellules a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis d'atteindre des rendements de photoconversion supérieurs à 11%.^{17,18} Bien que moins efficaces que les cellules à jonction p-n évoquées précédemment, les cellules photovoltaïques hybrides sont très attrayantes en raison du faible coût des matières premières et de la technologie de fabrication des dispositifs qui offrent des perspectives pour le photovoltaïque très bon marché ; en particulier, l'accès à des cellules plastiques, flexibles, impossible avec les substrats inorganiques à base de silicium...

(17) Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624. (18) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 638-640.

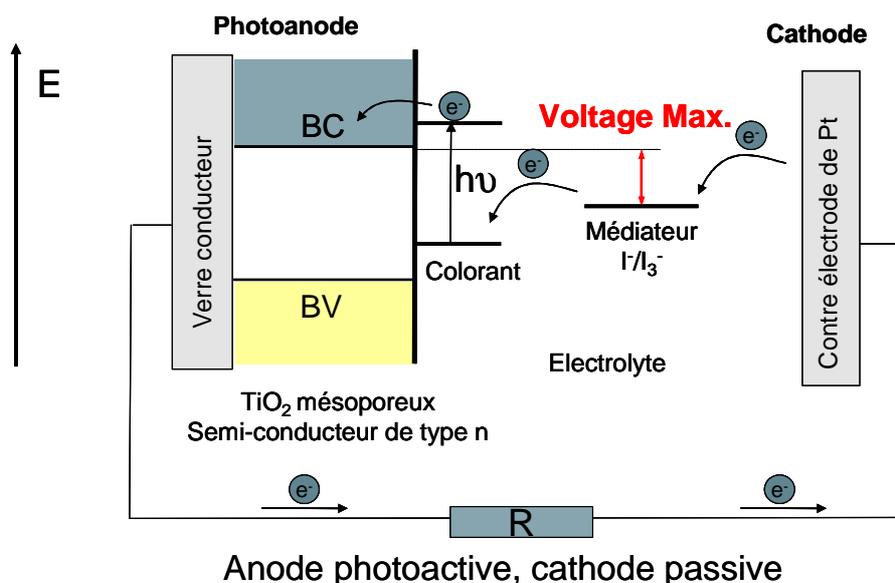


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque par sensibilisation d'une électrode de TiO_2 .

Les semi-conducteurs de « type n », tels que le dioxyde de titane (TiO_2),^{8,9,13,19} l'oxyde de zinc (ZnO)²⁰ ou le dioxyde d'étain (SnO_2),^{21,22} sont les plus étudiés à l'heure actuelle dans ce type de dispositif photovoltaïque. Parmi ceux-ci, le dioxyde de titane est de loin le semi-conducteur le plus utilisé dans ce domaine. Ces matériaux peuvent être préparés sous forme de nanoparticules, conférant par exemple à une électrode de TiO_2 une surface spécifique 100 à 1000 fois supérieure à sa surface géométrique. La porosité du film de TiO_2 permet donc de multiplier par un facteur 1000 la quantité de sensibilisateurs greffés à sa surface. Le rendement de conversion énergétique de la cellule se retrouve alors nettement amélioré par rapport à un film plan de TiO_2 , car plus de photons sont absorbés.^{8,9,19}

(8) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344. (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277. (13) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347. (19) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.

(20) Qifeng, Z.; Christopher, S. D.; Xiaoyuan, Z.; Guozhong, C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087-4108.

(21) Snaith, H. J.; Ducati, C. *Nano Lett.*, *10*, 1259-1265. (22) Suresh, G.; Vidhya, C.; Vivekanand, K.; Mahendra, K. S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2411-2418.

(8) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344. (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.

(19) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.

4. Cellules hybrides à colorants fondées sur un semi conducteur de type p

L'étude de la sensibilisation de semi-conducteurs de « type n » (SCn) a fait l'objet d'une attention considérable depuis une vingtaine d'années (plus de 4000 publications depuis 1991) et la commercialisation de ces dispositifs démarre actuellement. Étonnamment, peu d'études portent sur le processus inverse à savoir la sensibilisation de semi-conducteurs de type p (SCp) (environ 30 publications depuis 1995). Dans ce dernier cas, c'est une lacune électronique et non un électron, qui est injectée dans le SC depuis le colorant photoexcité (Figure 3).

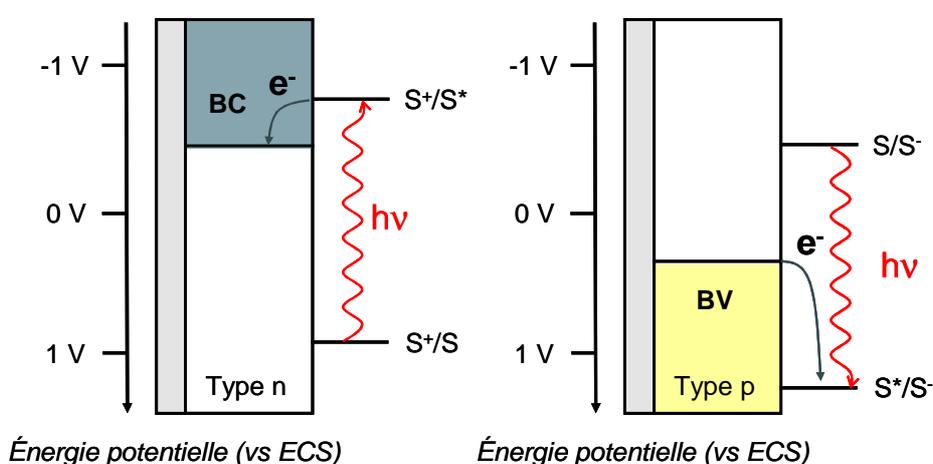


Figure 3 : Mécanismes de sensibilisation des semi(conducteurs de type n et de type p , où S est un sensibilisateur, BC est la bande de conduction, BV est la bande de valence.

III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques à base d'un semi-conducteur de type p photosensibilisé est illustré sur la Figure 4. La photopile est constituée des éléments suivants :

- Une cathode composée par un substrat de verre conducteur et transparent (SnO_2 dopé au fluor).
- Un film nanostructuré d'un semi-conducteur de type p recouvert d'une monocouche de sensibilisateur (S), chimisorbé à sa surface.
- Un électrolyte liquide composé d'un solvant ou mélange de solvants (acétonitrile / carbonate de propylène par exemple) solubilisant le couple redox qui est généralement le couple iode / triiode ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$). Comme nous le verrons par la suite, la conception et l'élaboration des médiateurs redox (nature, composition, ...) constituent une part entière

de la recherche sur les cellules photovoltaïques hybrides. Ainsi, le médiateur rédox iodure/triiodure a été employé dès le départ pour les semi-conducteurs de type p. Il n'y a derrière ce choix aucune autre logique que celle d'employer le médiateur le plus efficace pour les DSSC à base de TiO_2 .

- Une anode constituée d'un substrat de verre conducteur et transparent recouvert d'un film de platine.

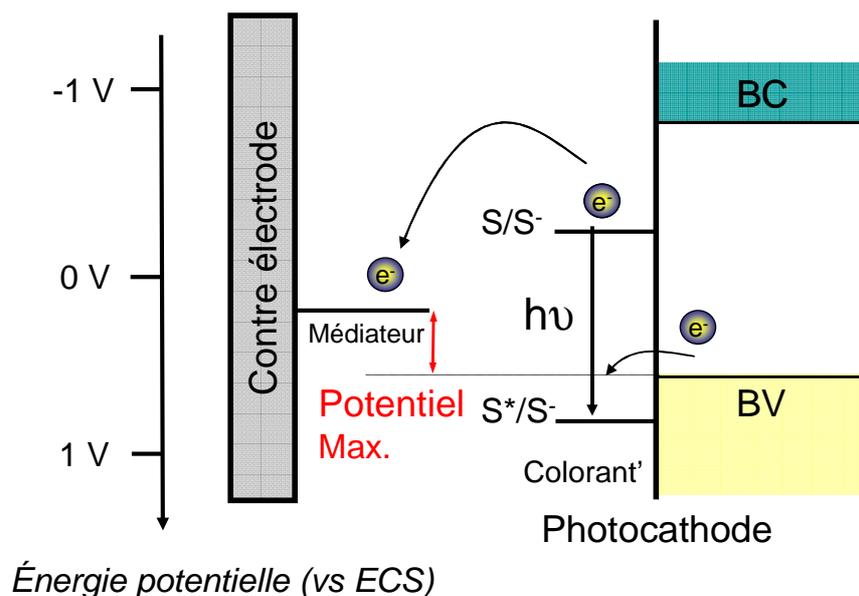
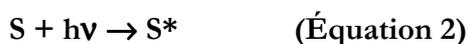


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque par sensibilisation d'une électrode de SCp.

Lorsque le système est sous irradiation lumineuse, le sensibilisateur (S) absorbe un photon et passe de son état fondamental à un état excité (S^*).



Dans l'état excité, il y a changement des potentiels rédox et le colorant devient suffisamment oxydant pour pouvoir injecter un trou dans la bande de valence du semi-conducteur.

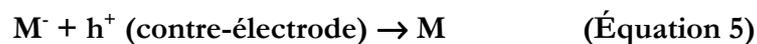


Suite au processus d'injection, le sensibilisateur passe dans son état réduit (S^-). Le trou migre au sein du semi-conducteur pour ensuite être collecté par le conducteur inorganique (FTO).

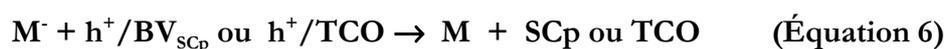
L'électron peut alors passer dans le circuit électrique extérieur pour se diriger vers la contre-électrode en produisant un travail électrique. Dans un deuxième temps, le sensibilisateur réduit (S^-) est oxydé par le médiateur rédox contenu dans l'électrolyte pour retourner dans l'état fondamental initial (S).



Lors de cette réaction, le médiateur est réduit. Cette espèce diffuse alors vers la contre-électrode, où elle est oxydée par les trous provenant du circuit électrique (h^+ contre-électrode).



Ce dispositif régénératif produit donc de l'électricité sous irradiation lumineuse sans consommation globale de produit chimique. Il est néanmoins nécessaire de régénérer rapidement le sensibilisateur réduit et pour limiter les pertes par recombinaison avec les trous dans la bande de valence. De même les pertes peuvent provenir de réactions de recombinaison entre les lacunes électroniques dans le semi-conducteur ou dans le verre conducteur (TCO pour « transparent conductive oxyde ») et la forme réduite du médiateur rédox (équation 7).



IV. CARACTÉRISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

Différentes mesures peuvent être effectuées pour déterminer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque. Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension sous éclairage est l'une des techniques (Figure 5).

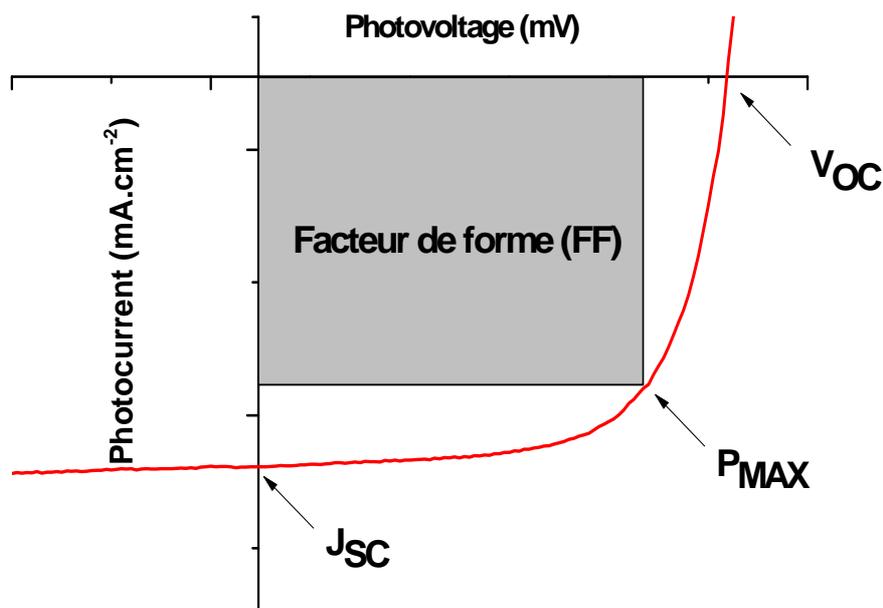


Figure 5 : Courbe de réponse intensité/tension d'une pile photovoltaïque sous éclairage.

Différents paramètres peuvent être extraits de la caractéristique intensité-tension (I-V) :

- **La densité de courant de court-circuit J_{sc}** est définie comme l'intensité du courant délivré par la cellule par unité de surface lorsque la (photo)anode et la cathode sont mises en court circuit, c'est-à-dire lorsque la tension délivrée est nulle.
- **La tension en circuit-ouvert V_{oc}** est définie comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode lorsque le courant qui y circule est nul.
- **La puissance maximale P_{max}** est définie comme le produit de la tension et du courant maximal pouvant être délivrés par la cellule photovoltaïque et correspond à la surface du rectangle illustré sur la Figure 5.
- **Le facteur de forme FF (ff)** est le rapport de la puissance maximale sur le produit de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit. Dans une cellule au comportement idéal, $V_{max} = V_{oc}$ et $J_{max} = J_{sc}$; le facteur de forme traduit ainsi une mesure de l'écart à l'idéalité des cellules étudiées.

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (\text{Équation 7})$$

Ces différentes caractéristiques permettent alors de calculer le rendement de photoconversion de la cellule η :

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times ff}{P_{inc}} \quad (\text{Équation 8})$$

où J_{sc} correspond à la densité de courant de court-circuit ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), V_{oc} est la tension de circuit-ouvert et P_{inc} est la puissance incidente d'éclairement ($\text{mWatt}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les cellules sont également caractérisées par leur spectre d'action (ou rendement quantique externe). Ce dernier représente le courant photogénéré en fonction de la longueur d'onde incidente (λ) et correspond au nombre d'électrons générés dans le circuit électrique externe par rapport au nombre de photons incidents. Il est noté IPCE pour « Incident Photon to Current conversion Efficiency » :

(Équation 9)

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit électrique}}{\text{Nombre de photons incidents}} = \frac{J_{sc}}{\lambda \times P_{inc}} \times \frac{hc}{e} \times 100$$

« h » est la constante de Planck, « c » la célérité de la lumière et « e » la charge de l'électron. En remplaçant ces trois constantes par leur valeur numérique, l'équation est exprimée de la manière suivante :

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{J_{sc}}{\lambda \times P_{inc}} \times 1240 \quad (\text{Équation 10})$$

où J_{sc} est exprimé en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, λ en nm et P_{inc} en $\text{mWatt}\cdot\text{cm}^{-2}$.

a. Rendement de photoconversion

L'enregistrement de la courbe intensité-tension permet de déterminer la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF). Cependant, la V_{oc} est aussi un paramètre cinétique qui dépend des processus de recombinaison des charges. D'un point de vue thermodynamique, dans ce type de système, la tension de circuit-ouvert est égale à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel de Nernst du couple redox (Γ/I_3).

b. IPCE

Les performances photovoltaïques de ces cellules sont souvent étudiées au travers de mesures de spectre d'action également appelé IPCE. Ainsi, on considère que la superposition du spectre d'action d'une cellule et du spectre d'absorption du sensibilisateur adsorbé confirme l'hypothèse de l'injection de charge à partir de l'état excité du colorant.

Le paramètre IPCE dépend dans ce type de cellules de trois facteurs clés :

(Équation 11)

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit électrique}}{\text{Nombre de photons incidents}} = \boxed{\text{LHE}(\lambda) \times \phi_{\text{inj}} \times \eta_{\text{coll}}}$$

Ces trois paramètres sont définis et discutés ci-après.

• Efficacité de collection de la lumière (LHE : Light Harvesting Efficiency)

Le LHE, correspondant à la fraction de lumière absorbée par l'électrode, est fonction de deux paramètres :

- Le coefficient d'absorption molaire du colorant à une longueur d'onde considérée. Plus ce coefficient est élevé et plus le nombre de photons collectés à la photocathode est important donc plus l'efficacité de la photopile est élevée.
- La fenêtre d'absorption du colorant. Le spectre d'absorption du colorant doit être le plus large possible afin de couvrir au maximum le spectre du soleil.

L'équation 13 permet de calculer le LHE qui s'exprime en fonction de l'absorbance A de l'électrode photosensibilisée.

$$\boxed{\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)}} \quad (\text{Équation 12})$$

• Rendement d'injection des lacunes électroniques (ϕ_{inj})

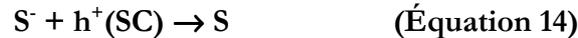
ϕ_{inj} correspond au rendement quantique d'injection des trous dans la bande de valence du semi-conducteur. Il est fonction de la vitesse d'injection des électrons et des processus de désactivation de l'état excité du sensibilisateur (S^*).

$$\phi_{inj} = k_{inj} / \sum k_{des} \quad (\text{Équation 13})$$

avec k_{inj} : constante de vitesse d'injection des trous et $\sum k_{des}$ somme des constantes de vitesse de tous les processus de désactivation de l'état excité S^* .

• Fraction des charges collectées (η_{coll})

η_{coll} correspond à la fraction des électrons ayant échappé à la recombinaison arrivant au circuit externe. En effet, tous les trous injectés au sein du SCp n'atteignent pas tous le circuit externe. Ils ne contribuent donc pas tous au photocourant mesuré.



Les pertes proviennent des recombinaisons de charges entre un trou présent dans la bande de valence et un électron situé sur le sensibilisateur (S^-) (équation 14) ou au sein du médiateur redox (M^-) (équation 15).

V. POURQUOI SENSIBILISER UN SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P ?

La mise au point de photocathodes efficaces par sensibilisation de semi-conducteurs de type p serait déterminante pour fabriquer des cellules tandems et donc atteindre de meilleurs rendements de photoconversion (Figure 6). Optimiser ce nouveau type de photoélectrode impose d'adapter un grand nombre de paramètres, du semi-conducteur au colorant utilisé.

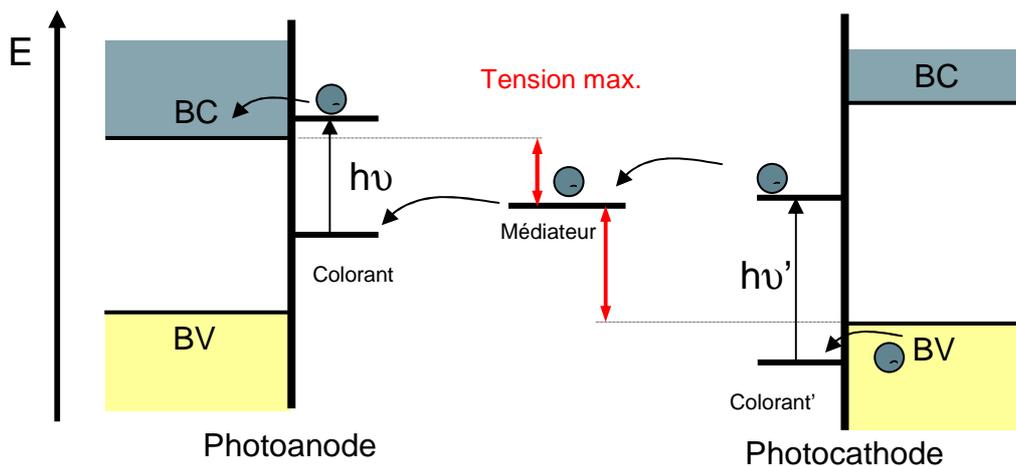


Figure 6 : schéma de principe d'une cellule solaire tandem

La première cellule tandem à base de DSSC a été proposée pour la première fois par l'équipe de Lindquist en 2000. Elle consistait à substituer la cathode passive de platine contenue dans les cellules de Grätzel, par une cathode photo active. Sur la base des travaux réalisés avec le colorant érythrosine B, cette équipe a fabriqué la première cellule tandem hybride constituée d'une photo anode de TiO_2 sensibilisée par le colorant N3 et d'une photocathode de NiO recouverte de l'érythrosine B.²³

Une particularité d'une cellule tandem est que sa tension de circuit-ouvert (V_{OC}) ne dépend plus du médiateur redox et pourrait être égale à la différence entre les niveaux de Fermi (en première approximation égaux aux potentiels de bande de conduction du semi-conducteur de type n et de bande de valence du semi-conducteur de type p). En d'autres termes, la tension de circuit-ouvert de la cellule tandem se définit selon l'équation :

$$V_{OC} = E_{BV}(SCp) - E_{BC}(SCn) \quad (\text{Équation 16})$$

Où $E_{BV}(SCp)$ est le potentiel de la bande de valence de NiO (en V) et $E_{BC}(SCn)$ est le potentiel de la bande de conduction de TiO_2 (en V).

Effectivement, le photopotential (ou la tension de circuit-ouvert) de la cellule tandem fabriquée par Lindquist ($V_{OC} = 732$ mV) est supérieur à la cellule de TiO_2 avec N3 (650 mV). Ce dispositif a donc permis d'améliorer la tension délivrée par la cellule, mais le photocourant (ou le courant de court-circuit I_{SC}) et le rendement global de conversion ont chuté fortement. On mesure $I_{SC} =$

(23) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 62, 265-273.

2,26 mA/cm² et $\eta = 0,39\%$ dans le dispositif tandem, contre $I_{SC} = 7,16$ mA/cm² et $\eta \approx 2,81\%$ avec la photoanode seule de TiO₂ recouverte du colorant N3. Le faible rendement de la cellule tandem est attribué au fait que chaque photoélectrode ne produit pas la même densité de courant et surtout que le rendement très faible de la cellule de NiO fait chuter l'efficacité globale du système.

Un deuxième attrait des cellules tandem est la possibilité d'obtenir une meilleure couverture du spectre solaire grâce à l'utilisation de deux colorants différents (un sur chaque semi-conducteur), pouvant présenter des spectres d'absorption complémentaires. Ainsi, davantage de photons seraient collectés.

Finalement il est important de noter que le rendement maximal théorique d'un dispositif photovoltaïque dépend du nombre de semi-conducteurs impliqués. De 33% lorsqu'on utilise un seul semi-conducteur, il passe à 43% avec deux semi-conducteurs.²⁴ Ceci constitue une raison supplémentaire pour imaginer un jour atteindre des rendements intéressants avec ce type de technologie.

Pour accroître le rendement d'une cellule DSSC basée sur un semi-conducteur de type p, un grand nombre de paramètres peuvent être ajustés, car les travaux publiés à ce jour empruntent généralement des matériaux (colorants, électrolyte) et des approches qui sont utilisés dans les cellules de Grätzel, et donc non adaptés au semi-conducteur de type p.

VI. CRITÈRES DE CHOIX DU SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P

Le choix du semi-conducteur est d'une importance capitale, car ses propriétés intrinsèques conditionnent à elles seules les performances photovoltaïques futures de la cellule. Le candidat idéal pour la préparation d'une DSSC à base de SCp (pDSSC) est ainsi un semi-conducteur de type p résistant aux phénomènes de photocorrosion, et les semi-conducteurs à large bande interdite sont, par conséquent, particulièrement intéressants. Deuxièmement, le semi-conducteur doit pouvoir être préparé sous forme de nanoparticules, de façon à former un film nanostructuré présentant une surface spécifique importante. Cette surface spécifique importante permet de chimisorber une grande quantité de colorant, et ainsi d'obtenir des films fortement absorbants.

(24) De Vos, A. J. *Phys. D: Appl. Phys.* **1980**, *13*, 839.

Troisièmement, la surface du SCp doit avoir une affinité chimique non nulle vis-à-vis des fonctions d'ancrage organiques classiques, de façon à déplacer l'équilibre de chimisorption du colorant. De fait, l'utilisation d'oxydes métalliques est particulièrement attrayante, puisqu'ils répondent aux critères précédents : fortes affinités pour la fonction acide carboxylique et pour d'autres fonctions d'ancrage, voies de synthèse largement étudiées.¹¹ Finalement, la position de la bande de valence du semi-conducteur est un autre point fondamental, puisque elle gouverne le photopotential maximal théorique que la cellule peut délivrer. Contrairement aux DSSCs fondées sur la sensibilisation d'un semi-conducteur de type n, pour lesquelles de nombreux exemples ont été utilisés (TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 et ZnO),²⁵ il existe peu d'oxydes métalliques présentant une « semi-conductivité » de type p. L'oxyde de nickel a ainsi été largement utilisé comme SCp pour le développement de ce sujet certainement parce qu'il existe dans la littérature scientifique des procédures permettant d'obtenir des films nanostructurés de NiO sur des substrats de verre conducteur, notamment pour la préparation de dispositifs électrochromes.²⁶ Le NiO est également utilisé dans de nombreux domaines tels que la détection de gaz, la catalyse, le magnétisme ou les piles à combustible.

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p intrinsèque non stœchiométrique (NiO_{1-x}) avec un gap de 3.6-4 eV, présentant une bonne stabilité, tant thermique que chimique. Sa bande de valence est située à 0,54 V vs NHE à pH = 7 (0,29 V vs ECS),²³ ce qui en fait un bon donneur d'électrons pour un certain nombre de sensibilisateurs. Il en résulte que le piégeage réducteur de l'état excité de ces colorants est un processus fortement favorisé, mais la position de la bande de valence (potentiel trop faible) fait qu'il n'est pas possible d'obtenir une grande V_{oc} avec ce matériau. Il est par ailleurs intéressant de noter ici que, bien que le gap soit supérieur à 3 eV, le NiO n'est pas un matériau complètement incolore ; une coloration brunâtre est généralement observée, et a été attribuée à de faibles transitions d-d centrées sur le Ni(III), présent du fait de la non stœchiométrie.²⁷

Pour résumer, l'oxyde de nickel est, de loin, le SCp le plus utilisé pour la fabrication de DSSC à base de semi-conducteur de type p. Il permet le développement de ce domaine de recherche, mais le potentiel de sa bande de valence est trop facilement accessible pour permettre la fabrication de cellules solaires pouvant entrer en compétition avec celles à base de semi-

(11) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.

(25) Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 289.

(26) Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Nicholson, N. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1981**, *77*, 643 - 661.

(23) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *62*, 265-273.

(27) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys Chem. B* **2001**, *105*, 3039-3044.

conducteur de type n. Il sera néanmoins le seul semi-conducteur évoqué dans la suite de cette introduction.

Classiquement, la préparation de films nanostructurés de NiO nécessite plusieurs étapes. Ainsi faut-il dans un premier temps préparer un précurseur de NiO (Ni(OH)₂ le plus souvent) sous forme de nanoparticules. La seconde étape consiste en la formulation d'une solution colloïdale qui peut finalement être déposée sur le substrat de verre conducteur, suivie d'une étape de frittage réactif au cours de laquelle le précurseur est finalement converti en NiO.²⁸⁻³³ Un certain nombre de techniques alternatives permettant d'obtenir des films de NiO ont été reportées dans la littérature telles que la déposition en phase vapeur,³⁴ l'électrodéposition,³⁵ la voie hydrothermale³⁶⁻³⁹ ou encore le procédé sol-gel.⁴⁰ Malgré tout, les méthodes de préparation les plus efficaces à ce jour (celles donnant les meilleures performances photovoltaïques, toute chose égale par ailleurs) restent la méthode dite du « Doctor Blade » et la sérigraphie.

La suite de cette introduction détaille les procédés de préparation d'électrodes de NiO par les techniques du « doctor blade » et de sérigraphie. La fin de ce chapitre consiste quant à elle en une comparaison des résultats photovoltaïques obtenus au laboratoire grâce à ces deux techniques, confrontés à ceux reportés dans la littérature.

a. Préparation d'électrodes de NiO par la technique du « doctor blade »

En 2005, l'équipe de Suzuki a réussi à fabriquer une cellule tandem délivrant un photo potentiel de 918 mV avec une cellule composée d'un film de TiO₂ sensibilisé par N₃ et d'un film de NiO sensibilisé par le colorant 3-carboxyméthyl-5-[2-(3-octadécyl-2-benzothiazolinyldène)éthylidène]-

-
- (28) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3039. (29) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8940. (30) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134. (31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304. (32) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570. (33) Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *199*, 1.
- (34) Velevska, J.; Ristova, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *73*, 131.
- (35) Vera, F.; Schrebler, R.; Munoz, E.; Suarez, C.; Cury, P.; Gomez, H.; Cordova, R.; Marotti, R. E.; Dalchiele, E. A. *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 182.
- (36) Kuang, D. B.; Lei, B. X.; Pan, Y. P.; Yu, X. Y.; Su, C. Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5508. (37) Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8245. (38) Mizoguchi, Y.; Fujihara, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, K78. (39) Xi, Y. Y.; Li, D.; Djuricic, A. B.; Xie, M. H.; Man, K. Y. K.; Chan, W. K. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, D56.
- (40) Park, J. Y.; Ahn, K. S.; Nah, Y. C.; Shim, H. S.; Sung, Y. E. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *31*, 323.

2-thioxo-4-thiazolidine (MC).⁴¹ L'innovation de ce travail porte sur la fabrication des nanoparticules de NiO grâce à un agent structurant (P123), qui est un copolymère à blocs, **permettant d'obtenir des films plus épais** (Figure 7).

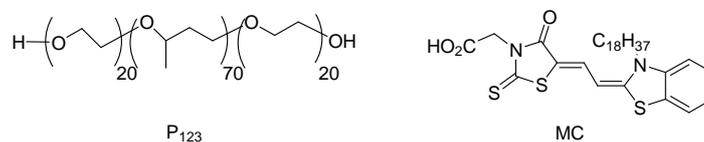


Figure 7 : Structures de P123 et de MC

Cette même équipe a montré par la suite que l'utilisation de polymères à blocs comme « agent de matrice » (template) permettait non seulement d'obtenir des électrodes de bonne qualité mais également de faire varier la taille des pores et des cristallites en fonction de la longueur des chaînes du polymère utilisé. La solution de précurseur de NiO est préparée en solubilisant NiCl₂ et le polymère « template » dans un mélange éthanol / eau dans un rapport massique 1 : 1 : 3 : 6, puis elle est décantée pendant 3 jours et centrifugée. Le surnageant, déposé via la technique du doctor blade (Figure 8), permet d'obtenir des films de précurseur, qui sont séchés à température ambiante.

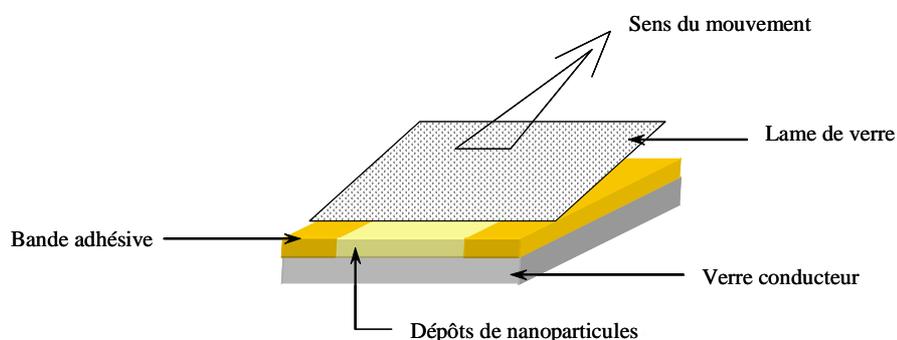


Figure 8 : Dépôt de nanoparticules par la technique du « Doctor Blade »

Les films sont ensuite frittés à 400°C sous air pendant 30 minutes, donnant des films de NiO (confirmé par diffraction des rayons X) de 0,5 μm d'épaisseur. Cette technique, qui jusqu'alors donnait des résultats photovoltaïques moyens,³⁰ a récemment été reprise et améliorée par l'équipe d'Hagfeldt.⁴² L'innovation de ce travail a consisté ici à produire, dans les mêmes conditions que

(41) Nakasa, A.; Usami, H.; Sumikura, S.; Hasegawa, S.; Koyama, T.; Suzuki, E. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 500.

(30) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134.

(42) Lin, L.; Elizabeth, A. G.; Peng, Q.; Gerrit, B.; Mikhail, G.; Anders, H.; Licheng, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759.

précédemment, un film constitué de deux couches de NiO, déposées successivement. De tels films sont ainsi capables de fixer davantage de colorant en comparaison avec les films de même épaisseur obtenus en une seule étape. Ceci s'explique par une plus grande densité du film obtenu en deux étapes.

b. Préparation d'électrodes de NiO par la technique de sérigraphie

Parallèlement, Bach & coll. ont récemment montré que des films de NiO de qualité pouvaient être obtenus à partir d'une poudre de NiO commerciale (Inframat, nominal particle size: 20 nm, 73.22 wt% Ni). Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir de l'étape de frittage réactif, consistant à transformer le Ni(OH)₂ en NiO, étape s'avérant d'une importance cruciale quant à la morphologie finale du film. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules de NiO déjà formées à la place d'un précurseur de Nickel(II) donne plus de flexibilité quant à l'optimisation de l'étape de frittage (nécessaire pour éliminer les adjuvants organiques). Ces films sont préparés par sérigraphie (Figure 9), à l'aide d'une « encre » préparée en mélangeant 15 g de NiO avec 50 mL d'une solution d'éthylcellulose dans l'éthanol et 100 mL de terpinéol, suivant une méthode utilisée pour préparer une encre de TiO₂. L'éthanol est finalement évaporé sous pression réduite, puis la pâte obtenue est déposée par sérigraphie de façon semi-automatique. Les films obtenus font 1,6 µm d'épaisseur après frittage et sont uniformes.^{31,43}



Figure 9 : Photographie de la sérigraphieuse utilisée

(31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304. (43) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 31-35.

Ces deux méthodes de préparation sont actuellement celles qui donnent les meilleurs résultats photovoltaïques pour des cellules à base de NiO. Néanmoins, les auteurs relèvent dans les deux cas, une importance cruciale de la température de frittage du film quant à ses performances futures.

VII. CAHIER DES CHARGES CONCERNANT LE MÉDIATEUR REDOX

Le rôle du médiateur redox est de régénérer le sensibilisateur réduit (après injection d'un trou dans la bande de valence) dans son état fondamental, puis de transporter les électrons à la contre-électrode. Pour remplir cette fonction, le médiateur redox doit posséder les propriétés suivantes. Tout d'abord celui-ci ne doit pas absorber significativement dans le visible, de façon à ne pas écranter le sensibilisateur. Cette caractéristique est particulièrement importante pour la forme oxydée, dont la concentration est supérieure pour ce type de cellule.^{31,44} Deuxièmement, le couple redox doit présenter une forte constante d'auto échange électronique ainsi qu'un grand coefficient de diffusion, de sorte d'assurer un transport rapide des charges vers la contre électrode (la distance entre les deux électrodes est en général (TiO₂) de l'ordre de grandeur de la dizaine de micromètres). Le potentiel de réduction du médiateur redox ($E_{(M/M^-)}$) doit être supérieur à celui du colorant, afin d'assurer une force motrice significative pour la réaction de régénération de ce dernier, et il doit dans le même temps être inférieur à celui de la BV, de sorte de fixer une V_{oc} substantielle. Ainsi ce potentiel se trouve-t-il borné par les valeurs vues ci-dessus :

$$E_{(S/S^-)} < E_{(M/M^-)} < E_{VB}(SCp).$$

La propriété probablement la plus difficile à atteindre est de trouver un médiateur dont la réduction est un processus rapide ($M \rightarrow M^-$: rapide, faible surpotentiel), tandis que l'oxydation est un processus cinétiquement lent ($M^- \rightarrow M$: réaction lente, fort surpotentiel). Ces conditions sont cruciales pour régénérer rapidement le sensibilisateur réduit et pour limiter les pertes par recombinaison entre les trous dans la bande de valence ou dans le verre conducteur avec la forme réduite du médiateur (équation 7).

(31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304. (44) Zhu, H.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17455.

Jusqu'à maintenant, le couple iodure/triiodure est quasi exclusivement le seul médiateur redox utilisé pour les DSSC à base de semi-conducteur de type p, mais il est loin d'être idéal pour ce type de cellule. Son premier inconvénient vient de son potentiel de réduction, trop proche du potentiel de la bande de valence de NiO, ce qui ne permet d'obtenir que de faibles V_{oc} . Il est par ailleurs connu que la réduction de I_3^- en I^- est un processus intrinsèquement lent,⁴⁵ tandis que l'oxydation de I^- en I_3^- est rapide, ce qui fait de ce couple un médiateur redox parfaitement adapté au transport de trous dans les cellules à base de TiO_2 , mais particulièrement inadapté au transport d'électrons. En plus du caractère corrosif de I_3^- , un dernier inconvénient de ce couple vient de sa forte absorbance dans le visible, dont l'importance devient significative au sein des pDSSC du fait de la forte concentration de la forme oxydée nécessaire ($[I_3^-] > 0.1$ M), il est donc nécessaire de prévoir un nouveau médiateur redox, plus adapté.

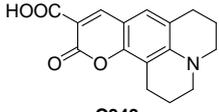
VIII. CARACTÉRISTIQUES ESSENTIELLES DU SENSIBILISATEUR ; EXEMPLES DE LA LITTÉRATURE

Le choix de sensibilisateurs adaptés aux cellules photovoltaïques à base de semi-conducteur de type p doit être fait selon un certain nombre de critères. Idéalement, le sensibilisateur absorbe sur une grande partie du spectre solaire, depuis l'UV jusqu'au proche IR, de façon à récolter un maximum de photons. Un fort coefficient d'extinction molaire est également particulièrement important car il est difficile de préparer des électrodes de NiO très épaisses. Naturellement, le colorant doit être photostable et plus particulièrement sa forme réduite doit être inerte vis-à-vis des électrophiles. Une condition supplémentaire est nécessaire pour disposer d'un colorant viable : celui-ci doit donner un rendement quantique d'injection de trou dans la bande de valence du semi-conducteur le plus élevé possible. Ce dernier critère impose que le potentiel de réduction de l'état excité du colorant soit supérieur au potentiel de la bande de valence du semi-conducteur, de sorte à avoir une réaction thermodynamiquement favorisée. Par ailleurs, la réaction de régénération du colorant dans son état fondamental doit également être thermodynamiquement possible, ce qui impose que le potentiel de réduction du colorant soit inférieur à celui du médiateur redox. Finalement, le colorant doit être fonctionnalisé par une fonction d'ancrage,

(45) Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8916.

des V_{oc} proches des 100 mV, et des rendements de photoconversions globaux entre 0,02% et 0,06%, selon la méthode de préparation de l'électrode utilisée (tableau 1).^{30,31,37,38,47}

Tableau 1 : Propriétés photovoltaïques de C343 sur NiO

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	Ref.
 C343	0,78	70	0,32	0,052	32
	1,61	113	0,31	0,057	38
	0,55	98	0,29	0,016	31
	0,86	101	0,362	0,031	30
	0,88	117	0,35	0,036	37

Une autre coumarine **NKX-2311**, dont le spectre d'absorption est plus décalé vers le rouge par rapport à **C343** (jaune, $\lambda_{max} = 440$ nm) a également été utilisée par Mori & al. Pour la sensibilisation de NiO, mais le photocourant produit est plus faible que pour **C343**. Le même groupe a également étudié une série de différentes cyanines que sont **NK-2684**, **NK-3628** et **NK-2612** et qui donnent des densités de courant de court-circuit particulièrement fortes, certainement grâce au fort coefficient d'extinction molaire de ce type de structure. Un autre colorant commercial, le **Fast green FCF**, a également été testé et montre une relativement bonne efficacité ($\eta = 0,043\%$) (Figure 11).³⁰

- (30) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134. (31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304. (37) Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8245. (38) Mizoguchi, Y.; Fujihara, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, K78. (47) Qin, P.; Linder, M.; Brinck, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2993. (32) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570. (38) Mizoguchi, Y.; Fujihara, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, K78. (31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304. (10) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134. (37) Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8245. (30) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134.

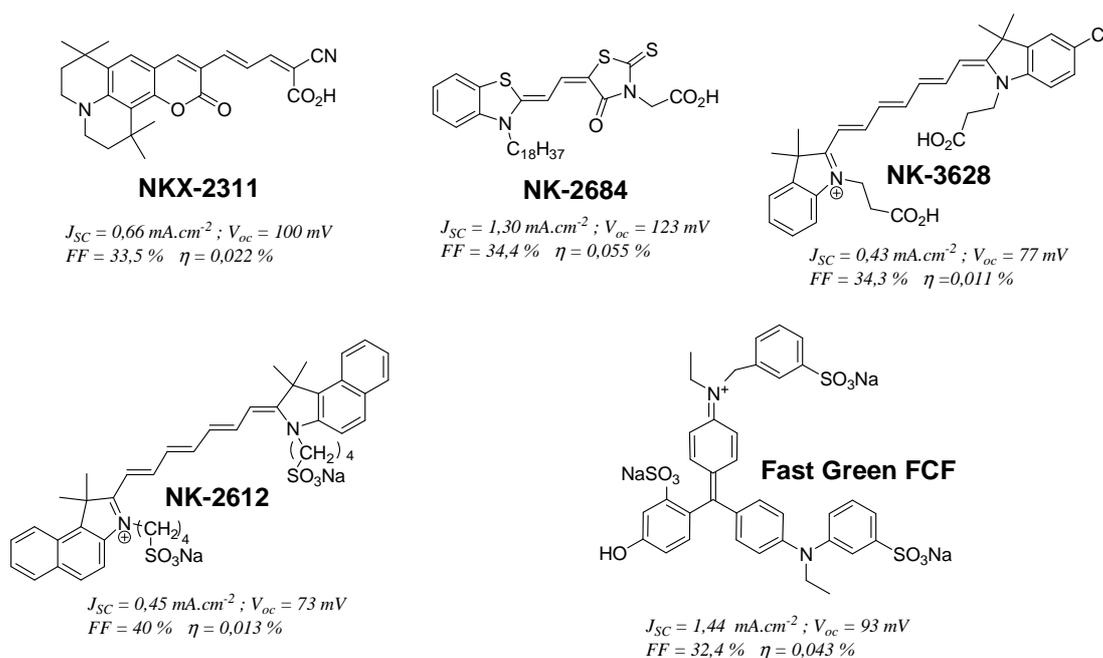


Figure 11 : structure et propriétés de sensibilisateurs de NiO

Bach & coll. ont quant à eux testé pour la première fois la famille des rhodamines, mais les performances mesurées sont relativement faibles comparées à celles données par **C343**, mesurées par les mêmes auteurs et dans les mêmes conditions (Figure 12).³¹

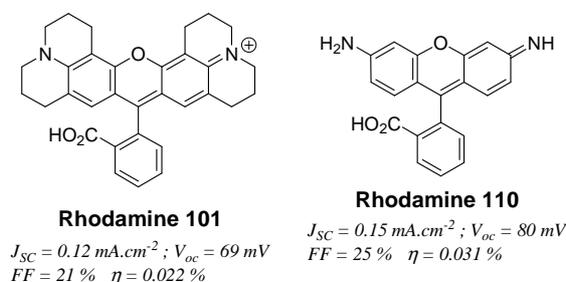


Figure 12 : structure et propriétés des rhodamines étudiées par Bach & coll. sur NiO

Cu_2S , qui est un semi-conducteur à faible gap a également été utilisé comme matériel absorbant par dépôt d'une couche mince à la surface de NiO. Malgré l'originalité de l'idée, les performances photovoltaïques restent faibles ($J_{SC} \approx 0,300 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$, $V_{OC} \approx 100 \text{ mV}$, $\text{IPCE}_{\text{max}} \approx 2\%$) comparées à celles obtenues avec les chromophores organiques.⁴⁸

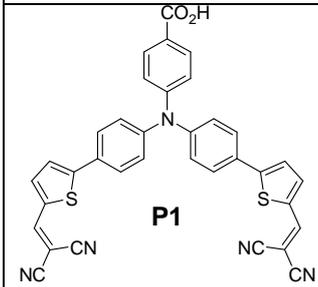
(31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.

(48) Rhee, J. H.; Lee, Y. H.; Bera, P.; Seok, S. I. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 345-348.

2. Le présent : des colorants optimisés

Sun & coll. ont récemment publié la synthèse de colorants “push-pull” optimisés pour la sensibilisation de NiO, constitués d’un groupement triphénylamine donneur et d’un groupement dicyanovinylène accepteur, séparés par un connecteur phényle (**P1**) ou thiophène (**P4**). Ces colorants permettent d’atteindre des valeurs d’IPCE alors jamais atteintes, tout d’abord de 18 % pour **P1** avec une électrode de NiO de 0,6 μm d’épaisseur³² puis de 35 % avec 1,4 μm d’épaisseur de film.⁴⁷ Dans les mêmes conditions, **P4** donne un IPCE de 44 %. Ces derniers résultats soulignent la nécessité pour atteindre de hautes performances photovoltaïques d’avoir un colorant doté d’un coefficient d’extinction molaire élevé et dont l’état excité possède un caractère de transfert de charges, polarisé dans le bon sens, ce qui est le cas pour **P1** et **P4**. Une dernière amélioration dans la préparation des électrodes porte la valeur d’IPCE maximale pour **P1** à 64 %.⁴²

Tableau 2 : Propriétés photovoltaïques de P1 sur NiO

	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	Ref.
 <p style="text-align: center;">P1</p>	1,52	110	0,31	0,05	³²
	2,51	110	0,29	0,08	⁴⁷
	5,48	84	0,34	0,15	⁴⁹

Le même groupe de recherche a très récemment synthétisé et publié une série de chromophores dérivés du **P1**, de façon à comparer l’influence du groupement attracteur sur les réactions de transferts d’électrons ainsi que sur les performances photovoltaïques finales (Tableau 3).⁵⁰ Il est ainsi clair que la nature du groupement électroattracteur a une influence considérable sur le potentiel de réduction du colorant, ce qui induit une force motrice de régénération du colorant

(32) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.

(47) Qin, P.; Linder, M.; Brinck, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2993.

(42) Lin, L.; Elizabeth, A. G.; Peng, Q.; Gerrit, B.; Mikhail, G.; Anders, H.; Licheng, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759.

(32) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.

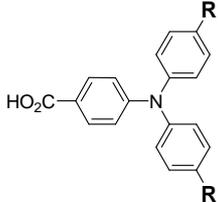
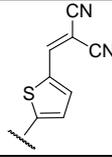
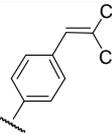
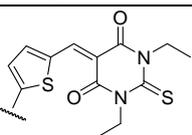
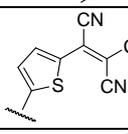
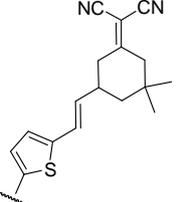
(47) Qin, P.; Linder, M.; Brinck, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2993.

(49) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738.

(50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.

dans son état fondamental plus faible. Une étude par absorption transitoire en présence de l'électrolyte montre ainsi que la régénération de **P3** dans son état fondamental est la réaction limitante pour ce colorant, ce qui explique les faibles performances mesurées.

Tableau 3

	R		J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	Ref.
		P1	5,48	84	0,34	0,15	49
		P4	2,48	100	0,36	0,09	49
		P2	3,37	63	0,31	0,07	50
		P3	1,36	55	0,34	0,03	50
		P7	3,37	80	0,35	0,09	50

Les colorants dérivés de la famille des pérylènes mono-imide sont également particulièrement adaptés pour la sensibilisation des semi-conducteurs de type p, car ces colorants présentent généralement une forte absorbance dans le visible, une grande photostabilité et ils sont de bons accepteurs d'électrons.^{51,52} Odobel & coll. ont ainsi proposé en premier lieu un pérylène mono imide puis une dyade, fonctionnalisés par un groupement acide carboxylique (étudiés en détail au

(49) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738.

(49)

(50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.

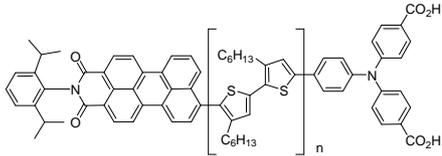
(50)

(50)

(51) Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051. (52) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

chapitre 3). Les performances obtenues alors étaient faibles, mais ceci s'explique par la mauvaise qualité des électrodes de NiO alors utilisées.⁵³ Les équipes de Bäuerle et Bach ont quant à eux publié très récemment comme sensibilisateur de NiO les dyades **1** à **3** composées d'un pérylène monoimide comme accepteur d'électrons et d'oligothiophènes de différentes longueurs couplés à une triphénylamine (porteuse de la fonction d'ancrage) comme donneur.⁴³ Ces dyades présentent des temps de vie d'état à charges séparées particulièrement longs, qui est probablement une caractéristique déterminante pour l'efficacité des cellules à base de NiO et qui sera discuté par la suite (Tableau 4).

Tableau 4 : Structure et propriétés des dyades de Bäuerle et Bach sur NiO

	n	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	ff	η (%)
	1	2,06	153	0,29	0,09
	2	3,40	176	0,32	0,19
	3	5,35	218	0,35	0,41

L'utilisation de ces colorants, combinée à l'utilisation d'électrodes de NiO particulièrement épaisses (2,3 μm) ont ainsi permis d'obtenir avec **3** les performances à notre connaissance les meilleurs quant à la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p : J_{sc} = 5,35 mA.cm⁻² ; V_{oc} = 218 mV ; FF = 35 % ; η = 0,41 %.

IX. RÉALISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À BASE DE NIO À NANTES

1. Introduction

Bien que le projet de « conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p sensibilisé par un colorant » ait débuté au laboratoire lors de la thèse du Docteur Jérôme Fortage, les mesures photovoltaïques réalisées alors avaient été effectuées par l'équipe du Professeur Anders Hagfeldt à l'Université d'Uppsala. Le laboratoire possédant désormais

(53) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721.

(43) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 31-35.

l'appareillage nécessaire aux mesures photovoltaïques (caractéristique J(V) et spectre d'action). Le premier objectif de ce travail de thèse a porté sur la réalisation pratique de cellules photovoltaïques à base de NiO sensibilisé.

L'élaboration des premières cellules nous a permis de nous familiariser avec les différents matériaux et les principales techniques de fabrication de ces dispositifs (qui ont été discutées en détail précédemment), et nous avons pu évaluer les caractéristiques des cellules préparées. L'objectif est de montrer ici l'importance de la qualité de l'électrode, et donc de sa préparation afin d'atteindre des propriétés photovoltaïques intéressantes. La préparation complète des dispositifs photovoltaïques reproduisant les résultats de la littérature nécessite une longue période d'essais et d'optimisation pour chaque étape de sa fabrication. Ce travail est nécessaire car il permet ensuite de comparer les propriétés de différents systèmes synthétisés tout au long de ce travail de thèse (Chapitre 2, 3 et 4), en s'affranchissant de tout problème lié à l'électrode elle-même.

2. Mesures photovoltaïques du labo, confrontées à la littérature

Nous avons décidé de tenter de reproduire au laboratoire les techniques du « doctor blade » et de la sérigraphie, pour dans un premier temps comparer les performances que nous avons obtenues avec celles décrites dans la littérature, à l'aide de la coumarine 343 et de deux électrolytes de référence. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5

	Doctor blade			Sérigraphie		
	littérature ⁴²	mesure		littérature ³¹	mesure	
Électrolyte*	E1	E1	E2	E2	E1	E2
V_{oc} (mV)	71	110	105	98	95	105
J_{sc} (mA.cm ⁻²)	1,89	0,55	0,24	0,55	0,94	0,27
FF (%)	39	37	35	29	37	37
η (%)	0,05	0,023	0,009	0,016	0,033	0,011

* Électrolytes : E1 : 1 M LiI, 0,1 M I₂ dans l'acétonitrile ; E2 : 0,5 M LiI, 0,05 M I₂ dans le carbonate de propylène

(42) Lin, L.; Elizabeth, A. G.; Peng, Q.; Gerrit, B.; Mikhail, G.; Anders, H.; Licheng, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759.

(31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.

On constate tout d'abord que les résultats obtenus par la technique de la sérigraphie sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature, tandis qu'ils sont inférieurs notamment la densité de courant dans le cas du « doctor blade ». Bien que d'autres facteurs puissent expliquer ces différences, le caractère peu reproductible (donc fonction de l'expérimentateur) de la technique du « doctor blade » est un défaut connu de cette technique de dépôt.

Les nombreuses études publiées dans la littérature sur le système NiO / C343 / iode/triiodure ont permis de mettre en évidence un comportement particulier de cet électrolyte au sein des cellules à base de NiO, puisque le passage de l'ion iode au triiodure est un processus biélectronique. En effet, d'après la discussion initiée récemment par Hagfeldt & coll., la régénération du colorant depuis son état réduit vers son état fondamental ferait intervenir non pas le couple I_3^-/I^- mais le couple $I_3^-/(I^-, I_2^{\bullet-})$, dont le potentiel est situé à environ -0,5 V par rapport à l'ECS. Le bilan énergétique de la cellule s'en trouve quelque peu modifié.^{50,54,55} En effet, après illumination et injection de trou dans la bande de valence de NiO le colorant réduit peut réagir avec le médiateur redox, et c'est la voie souhaitée permettant de produire de l'électricité (équation 17).



Ce dernier cas conduit à la génération de l'espèce $I_2^{\bullet-}$, qui est une espèce intermédiaire qui a déjà été identifiée au sein de cellules de Grätzel classiques dans le cas où une oxydation de I^- par le radical cation du colorant était observée.⁵⁶⁶⁸

(50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748. (54) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826.

(55) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530.

(56) O'Regan, B. C.; Lopez-Duarte, I.; Martinez-Diaz, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T. s.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906-2907.

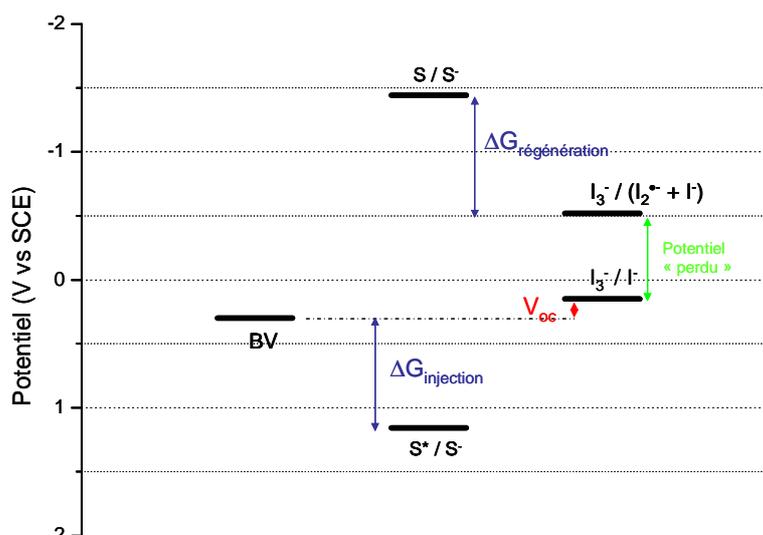


Schéma 2 : illustration des potentiels des différentes formes du médiateur redox iodure/triiodure

L'intervention du couple $I_3^-/(I^-, I_2^{\bullet-})$ lors de la régénération du colorant dans son état fondamental a récemment été montrée par absorption transitoire, et la tendance observée avec **C343** semble vouloir s'appliquer aux autres colorants développés à l'heure actuelle.⁵⁰ Cette dernière observation place le potentiel de réduction réel de l'électrolyte proche de celui de certains colorants utilisés pour la sensibilisation de NiO. Il peut donc s'avérer que l'enthalpie libre de la réaction de régénération soit le facteur limitant puisque presque 400 mV sont « perdus » entre le potentiel de Nernst gouvernant la V_{oc} et celui contrôlant la régénération (Schéma 2)

(50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.

X. CONCLUSION

La possibilité de convertir l'énergie solaire en électricité a pris corps dans les années 50 avec l'apparition de cellules photovoltaïques au silicium cristallin qui ont été utilisées par exemple pour l'exploration spatiale. Elles représentent à l'heure actuelle la très grande majorité de la production mondiale de l'énergie photovoltaïque. Les cellules inorganiques à base de chalcogènes connaissent de grands développements notamment en testant de nouvelles familles de matériaux incorporant du gallium (CIGS) ou du soufre, ainsi que le tellure de cadmium, CdTe. Par ailleurs, la demande grandissante envers les énergies renouvelables pousse les chercheurs à développer des cellules moins onéreuses et néanmoins efficaces. Cette exigence a stimulé les recherches vers d'autres technologies notamment les cellules « tout organiques » et les cellules hybrides.

Les cellules dites de Grätzel présentent l'avantage d'être bon marché, car elles reposent sur une technologie très simple avec des matériaux peu coûteux. De nombreux colorants ont été testés pour sensibiliser TiO_2 , mais aucun n'est parvenu à détrôner les complexes polypyridiniques de ruthénium N719 dont le rendement plafonne depuis 15 ans aux alentours de 11%.

Une autre technologie photovoltaïque fondée sur la sensibilisation de semi-conducteurs de « type p » est apparue beaucoup plus récemment. Les premiers travaux ont été initiés par l'équipe de Lindquist, et bien que le rendement photovoltaïque reste très faible à ce jour (inférieur à 0,5%) mais le principe de fonctionnement est désormais clair : il s'agit bien de la photo sensibilisation du semi-conducteur et non pas d'un processus photo galvanique. Il apparaît ainsi nécessaire de poursuivre une recherche fondamentale pour dégager les facteurs pertinents qui conduiront à la mise au point d'un dispositif performant. Cela implique la synthèse de nouveaux colorants, des études photophysiques approfondies, et probablement l'utilisation d'autres oxydes semi-conducteurs de « type p que NiO , présentant des propriétés plus intéressantes.

L'équipe du Docteur Odobel s'est engagée dans ce programme et la suite de cette thèse décrit quelques unes des réalisations effectuées dans ce but. La synthèse et la caractérisation photophysique de nouveaux colorants seront présentées, ainsi que leurs performances photovoltaïques sur NiO .

CHAPITRE 2 :

SENSIBILISATION DE NIO PAR DES COMPLEXES

ORGANOMÉTALLIQUES ;

ÉTUDE DE LA FONCTION D'ANCRAGE.

I. INTRODUCTION

Les complexes « polypyridiniques » de ruthénium font partie des composés les plus couramment utilisés à ce jour pour la conversion de l'énergie solaire.⁵⁷ Ceci s'explique par le fait qu'ils absorbent fortement dans le visible, possèdent des temps de vie à l'état excité particulièrement longs (état triplet MLCT), sont stables dans leurs différents états redox, et enfin parce qu'ils ont peu tendance à s'agréger par rapport aux colorants organiques.⁵⁸ Afin de pouvoir être utilisés en photovoltaïque hybride, ces derniers doivent être fonctionnalisés à l'aide d'une fonction d'ancrage. Celle-ci a pour rôle de fixer de façon covalente le colorant à la surface du semi-conducteur et d'assurer un bon couplage électronique entre le colorant et les états accepteurs du semi-conducteur.⁵⁹ Les objectifs de ce chapitre sont multiples. Il s'agit de montrer dans un premier temps, qu'à l'instar des semi-conducteurs de type n, leurs homologues de type p peuvent être sensibilisés par des complexes de ruthénium. En effet, à ce jour cette famille de composés n'a pas été étudiée pour cette application. Dans un second temps, notre propos est de montrer que la fonction d'ancrage acide carboxylique (-CO₂H) qui a été majoritairement utilisée pour la sensibilisation de NiO jusqu'à ce jour n'est pas nécessairement la mieux adaptée pour assister l'injection de lacunes électroniques dans un semi-conducteur de type p.

II. ABSORPTION ET ÉTATS EXCITÉS DES COMPLEXES RU(II) « POLYPYRIDINIQUES »

L'état fondamental, tout comme les états excités des complexes « polypyridiniques » de ruthénium(II) font appel aux orbitales liantes π et antiliantes π^* localisées sur les ligands bipyridines, ainsi qu'aux orbitales t_{2g} et e_g , qui sont des orbitales d centrées sur le ruthénium. À l'état fondamental, il n'y a que les orbitales liantes π et les orbitales t_{2g} qui sont peuplées.⁵⁸ Lorsque ces composés sont excités par la lumière, nous pouvons observer trois types de transitions électroniques (voir Figure 13 ci-dessous). Le spectre d'absorption du [Ru(bpy)₃]²⁺ a été choisi comme exemple pour illustrer le propos.

(57) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-834.

(58) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

(59) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.

(58) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

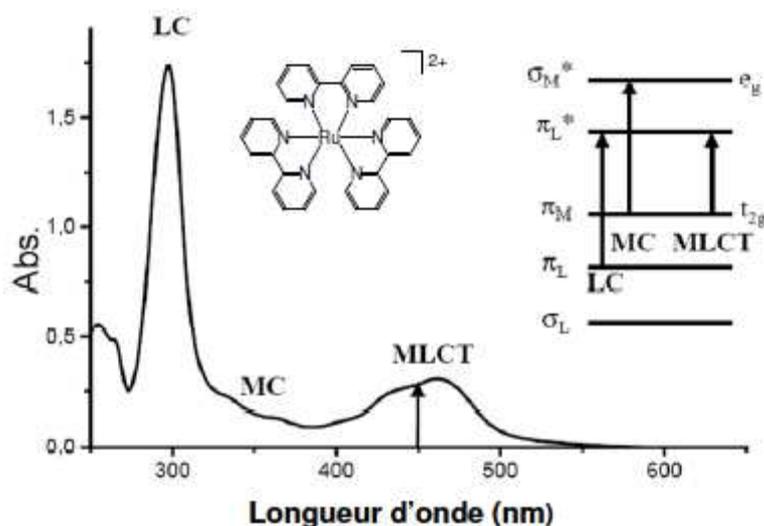


Figure 13 : Spectre d'absorption de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ enregistré dans l'acétonitrile.

- (1) Dans la région UV, nous trouvons les transitions $\pi-\pi^*$ (LC pour « ligand centered ») centrées sur les ligands bipyridines.
- (2) Les transitions de t_{2g} à e_g , ou encore transitions d-d (MC pour « metal centered »), qui sont des transitions interdites et apparaissent à des énergies assez faibles et qui sont souvent responsables de la désactivation non radiative de l'état MLCT.
- (3) Dans la région visible, nous trouvons les transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT pour « metal to ligand charge transfert »), dans lesquelles un électron de l'orbitale t_{2g} du métal est promu dans une orbitale π^* antiliante sur un ligand bipyridine.

L'excitation de ces complexes dans la MLCT entraîne une transition électronique de l'état fondamental vers les niveaux d'énergie vibrationnels excités de l'état 1MLCT . Par un phénomène complexe de relaxation entre les niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron retombe rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité 1MLCT ($k_{rel} = 10^{11}$ à $10^{14} s^{-1}$). Le ruthénium par effet d'atome lourd est responsable d'un croisement intersystème très rapide (~ 100 fs), amenant la molécule de manière quantitative à l'état excité 3MLCT . Cet état possède une durée de vie de l'ordre de la microseconde à température ambiante ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$), qui correspond formellement à $[(bpy)_2Ru^{III}(bpy^-)]^{2+}$. Ainsi, après excitation, les complexes de ruthénium sont déjà le siège d'une séparation de charges qu'il convient d'utiliser à bon escient. Il s'agira dans notre cas de vectorialiser le transfert d'électron par un choix judicieux des substituants sur les ligands, à commencer par la fonction d'ancrage.

III. GÉNÉRALITÉS CONCERNANT LA FONCTION D'ANCRAGE

En photovoltaïque hybride, le greffage des colorants à la surface des semi-conducteurs est réalisé de façon covalente *via* une fonction d'ancrage.⁵⁹ En effet, la formation d'une liaison covalente permet une réelle immobilisation de la molécule sur la surface du semi-conducteur, ce qui a d'importantes conséquences sur les cinétiques du transfert de charge interfacial.⁶⁰ En plus d'ancrer le colorant à la surface du semi-conducteur, la fonction d'ancrage doit favoriser le couplage électronique entre le centre photoactif et l'état accepteur du semi-conducteur de type p, c'est-à-dire assurer un transfert de trou rapide depuis le sensibilisateur à l'état excité vers la bande de valence du semi-conducteur de type p. Ce paramètre est optimisé quand la HOMO du colorant se délocalise de façon significative sur la fonction d'ancrage, de façon à se mélanger avec les orbitales mises en jeu dans la bande de valence du semi-conducteur.⁶ Il est intéressant de noter à ce stade que la très grande majorité des colorants testés à ce jour pour la sensibilisation de semi-conducteur de type p ont été immobilisés *via* une fonction acide carboxylique, qui n'est pas nécessairement optimale pour l'injection de trou, puisque cette dernière porte généralement une forte densité de spin de la LUMO plutôt que de la HOMO (et ce qui est en accord avec l'utilisation de la fonction acide carboxylique pour la sensibilisation de semi-conducteur de type n).

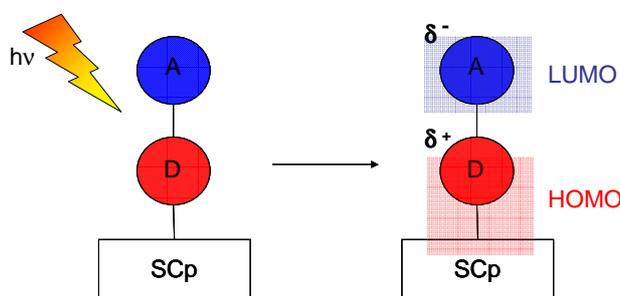


Schéma 3 : représentation schématique des positions optimales des orbitales frontières pour la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p. D = donneur d'électron ; A = accepteur d'électron.

Par ailleurs, dans l'état excité, la vectorialisation du transfert électronique doit être dirigée depuis la fonction d'ancrage vers l'extrémité du colorant pour injecter une lacune électronique et éloigner l'électron de la surface du semi-conducteur. Les fonctions d'ancrage électroattractrices ne remplissent, *a priori*, pas cette condition et conduiraient plutôt à une situation inverse, où la

(59) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.

(60) Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283-1297.

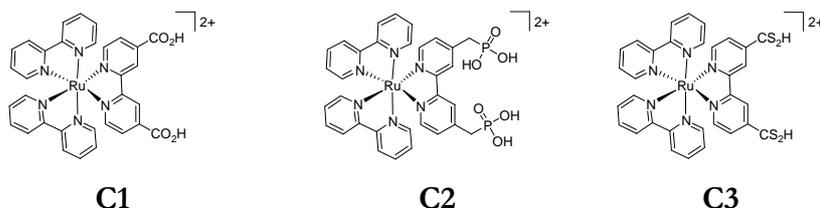
(6) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**.

densité de charge positive se déplace loin de la surface du semi-conducteur, ce qui ne facilite ni l'injection de trou ni ne ralentit la recombinaison des charges.

Les ligands qui ont une forte affinité pour les oxydes métalliques sont les fonctions acides, et plus particulièrement la fonction acide phosphonique PO_3H_2 , suivie de la fonction acide carboxylique CO_2H et de leurs dérivées (esters, chlorures d'acides, amides, etc.). Elles forment des liaisons covalentes par réaction avec les groupes hydroxyles présents en surface, et l'ancrage est réversible mais avec une grande constante d'équilibre en faveur de l'adsorption ($K \approx 1.10^5 \text{ M}^{-1}$ sur TiO_2 pour **C1**, (Figure 14) et une concentration saturante de couverture de l'ordre de $10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.⁶⁰ Il a également été montré que la chimisorption sur TiO_2 des fonctions acide carboxylique pouvait procéder *via* une variété de modes d'ancrage selon la structure du colorant, le pH ou la préparation du semi-conducteur.⁶¹

IV. PRÉSENTATION DES COMPLEXES CIBLES

Nous avons ainsi sélectionné trois fonctions d'ancrage permettant d'une part une chimisorption efficace des colorants, et favorisant *a priori* l'injection de lacunes électroniques dans le NiO : les fonctions catéchol (**C4** et **C5**), acide carbodithioïque (**C3**), et acide méthylène phosphonique (**C2**) (Figure 14). La fonction acide carboxylique sera étudiée ici à titre de référence. Par ailleurs, les fonctions acides carbodithioïques et catéchols sont connues dans la littérature pour former des complexes stables avec le nickel(II), et plus généralement avec les métaux mous. L'électronégativité plus faible du soufre par rapport à l'oxygène devrait également être un avantage. Ces fonctions, globalement riches en électrons devraient porter une forte densité de spin de HOMO, et pourraient ainsi être adaptées à la sensibilisation de l'oxyde de nickel voir d'autres semi-conducteurs de type p eux aussi souvent à base de métaux mou.



(60) Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283-1297.

(61) Kilsa, K.; Mayo, E. I.; Brunschwig, B. S.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Winkler, J. R. *J. Phys Chem. B* **2004**, 108, 15640-15651.

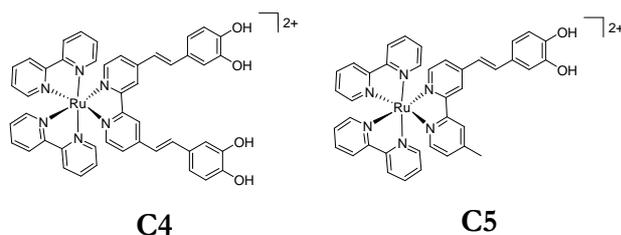


Figure 14 : structures des complexes cibles

V. UN COMPLEXE DE RUTHÉNIUM ; PLUSIEURS FONCTIONS D'ANCRAGE

A l'exception des complexes tris-hétéroleptiques, la majorité des voies de synthèse des complexes de ruthénium mettent en jeu le précurseur neutre *cis*-RuL₂Cl₂, où L est un ligand bidentate de type bipyridine ou phénanthroline. Les ligands chloro étant par la suite substitués par un autre ligand, bidentate (ou deux ligands monodentates). Cette étape peut être facilitée *via* l'échange de ligands plus labiles que les chloro (solvato avec l'acétonitrile ou l'acétone) par une réaction de déchloration réalisée en présence d'un sel d'argent. Nous avons décidé d'utiliser cette stratégie de synthèse, à partir d'un intermédiaire commun à toutes nos cibles. Ainsi, dans une synthèse convergente, les ligands porteurs des différentes fonctions d'ancrage sont introduits en fin de synthèse, limitant du même coup les étapes de purification en présence de fonctions par nature très polaires qui vont se lier sur la phase stationnaire (SiO₂ ou Al₂O₃) (Schéma 4).

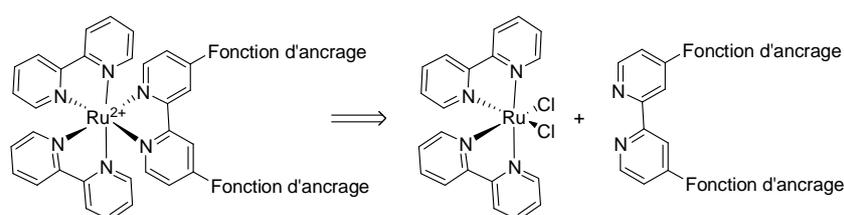


Schéma 4 : schéma rétrosynthétique de la stratégie utilisée

1. Synthèses

La synthèse des complexes de ruthénium de type *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ (**1**) a été largement étudiée, et la procédure généralement adoptée est fondée sur le chauffage d'une solution de 2,2'-bipyridine, chlorure de lithium, et chlorure de ruthénium(III) dans le DMF pendant plusieurs heures sous

atmosphère inerte.⁶² Cette procédure repose sur l'utilisation d'un solvant réducteur, permettant de réduire le Ru(III) en Ru(II). De nombreuses études ont porté sur l'ajout de réducteurs chimiques afin de faciliter cette réaction. Il a ainsi été montré que les sucres pouvaient être utilisés en tant que tel, ainsi que l'hydroquinone.^{63,64} C'est cette dernière solution que nous avons choisi d'utiliser (Schéma 5).

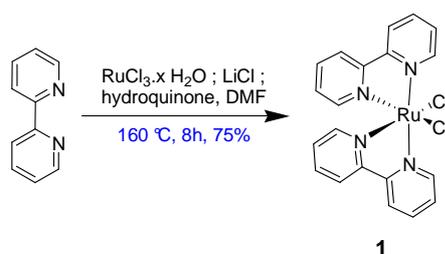


Schéma 5 : synthèse du complexe 1

La préparation du complexe consiste ensuite à porter à reflux pendant quelques heures une solution hydroalcoolique de cis-Ru(bpy)₂Cl₂ **1** et de 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (dc-bpy, **2**), en présence d'une base faible. Le complexe attendu est finalement reprotoné et précipité sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate par réaction avec une solution saturée de NH₄PF₆.⁶⁵

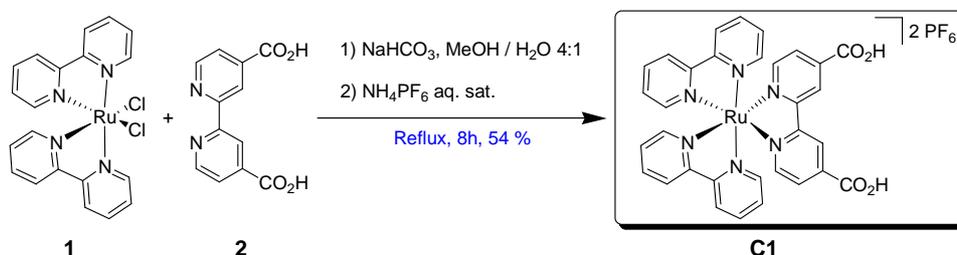


Schéma 6 : synthèse du complexe C1

La synthèse du complexe porteur de la fonction d'ancrage phosphonate est également décrite dans la littérature, ce complexe ayant déjà servi de sensibilisateur de TiO₂.⁶⁶ Ainsi la 4,4'-bis(diéthylméthylphosphonate)-2,2'-bipyridine (**6**) est préparée selon une voie de synthèse décrite

(62) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.

(63) Leasure, R. M.; Ou, W.; Moss, J. A.; Linton, R. W.; Meyer, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 264-273. (64) Viala, C.; Coudret, C. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 984-989.

(65) Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947-4954.

(66) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bigozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073-6079.

dans la littérature,⁶⁶⁸³ à partir de la dc-bpy (2). La fonction acide de (2) est dans un premier temps estérifiée par l'éthanol en milieu acide pour donner (3), puis l'ester obtenu est réduit en alcool (4) par l'action du borohydrure de sodium (NaBH_4). Le groupement alcool est ensuite substitué par un atome de brome en milieu acide (HBr) pour donner (5). La fonction diester phosphonate est finalement introduite *via* une réaction d'Arbusov, conduisant à la 4,4'-bis(diéthylméthylphosphonate)-2,2'-bipyridine (6) avec un rendement de 48 % pour les 3 étapes (Schéma 7).

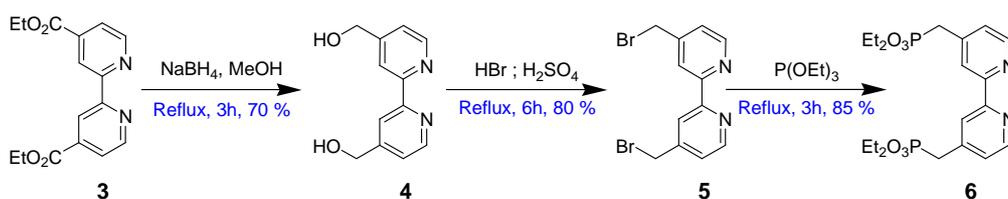


Schéma 7 : voie de synthèse du ligand 6

Le complexe (7) porteur de la fonction d'ancrage protégée est ensuite synthétisé comme précédemment à partir de (1) dans le DMF à reflux, puis purifié sur une colonne d'exclusion stérique (Sephadex LH20) par élution dans le méthanol. Le phosphonate d'éthyle est finalement hydrolysé en milieu acide concentré, à reflux, donnant le composé **C2** attendu (Schéma 8).

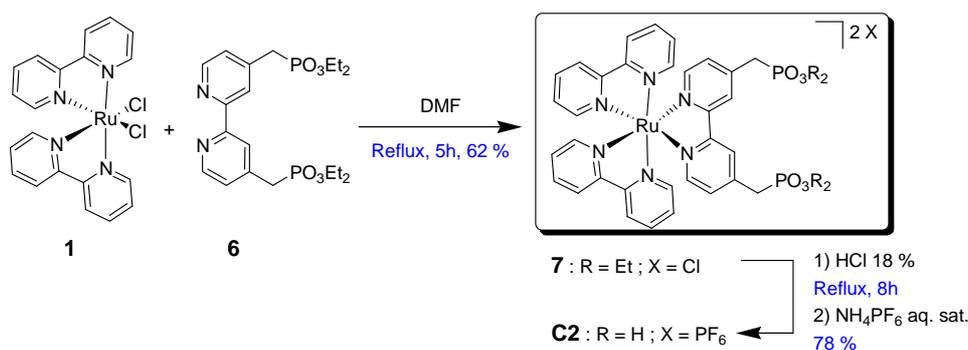


Schéma 8 : synthèse du complexe C2

Le complexe porteur d'une fonction catéchol (**C5**) a quant à lui été décrit dans la littérature par Ward & coll.⁶⁷ Afin de pouvoir comparer les résultats donnés par nos différents complexes, nous avons jugé plus judicieux de préparer également le complexe porteur de deux fonctions catéchol

(66)

(67) Shukla, A. D.; Whittle, B.; Bajaj, H. C.; Das, A.; Ward, M. D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 285, 89-96.

(C4), bien qu'il semble entendu qu'une seule d'entre elles ne servent à la chimisorption. En effet, les distances interatomiques à la surface du film de semi-conducteur ne sont probablement pas adaptés pour permettre une chimisorption *via* deux fonctions d'ancrage portées par le même ligand, comme cela a été montré en détail pour le colorant **N719** sur TiO_2 (Figure 15).⁶⁸ C'est d'ailleurs pour cette raison que les complexes optimisés pour ce semi-conducteur ont été développés avec deux ligands identiques porteurs des fonctions d'ancrage et un troisième permettant d'ajuster les propriétés (λ_{max} , potentiel redox, etc...).

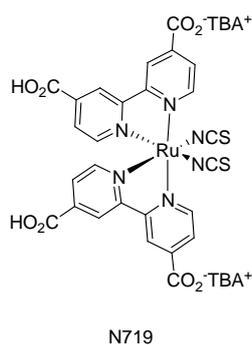


Figure 15 : structure du complexe N719

La bipyridine porteuse des fonctions catéchol a ainsi été préparée en adaptant une procédure décrite dans la littérature par Grätzel & coll.⁶⁹, par condensation du 3,4-dimethoxybenzaldéhyde sur la 4,4'-dimethylbipyridine en présence de tert-butanolate de potassium dans le DMF. Cette voie de synthèse donne ainsi accès, contrairement à celle décrite par Ward,⁶⁷ à un mélange des produits mono (**8**) et bis fonctionnalisés (**9**). Ce dernier présente l'avantage de précipiter dans le méthanol, tandis que le mono fonctionnalisé peut être séparé des autres sous-produits présents dans les eaux mères par chromatographie sur gel de silice (Schéma 9).

(68) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6054-6061.

(69) Kuang, D.; Klein, C.; Ito, S.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Evans, N.; Durrant, J. H.; Grätzel, M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1133-1137.

(67) Shukla, A. D.; Whittle, B.; Bajaj, H. C.; Das, A.; Ward, M. D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 89-96.

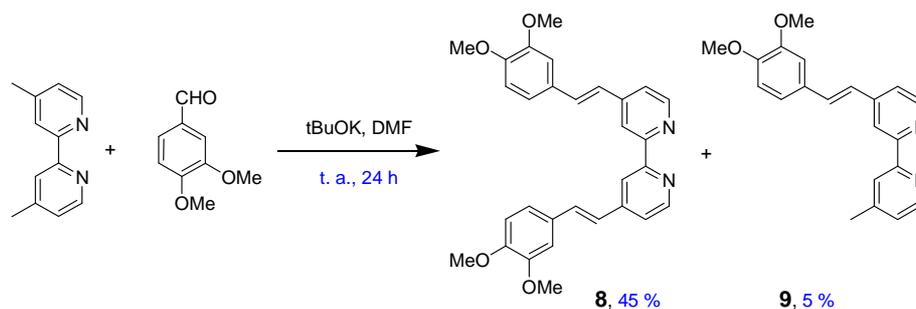


Schéma 9 : synthèse des ligands 8 et 9

Ceci nous a ensuite permis de réaliser la synthèse des deux complexes (**C4**) et (**C5**) dans les conditions décrites dans la littérature.⁶⁷ Les fonctions catéchol sont finalement libérées par l'action du BBr_3 dans le dichlorométhane avec un rendement quantitatif.⁷⁰ La déprotection a été réalisée sur les complexes déjà formés, plutôt que sur les ligands, de façon à éviter une réaction de complexation parasite du ruthénium par le catéchol.⁷⁰

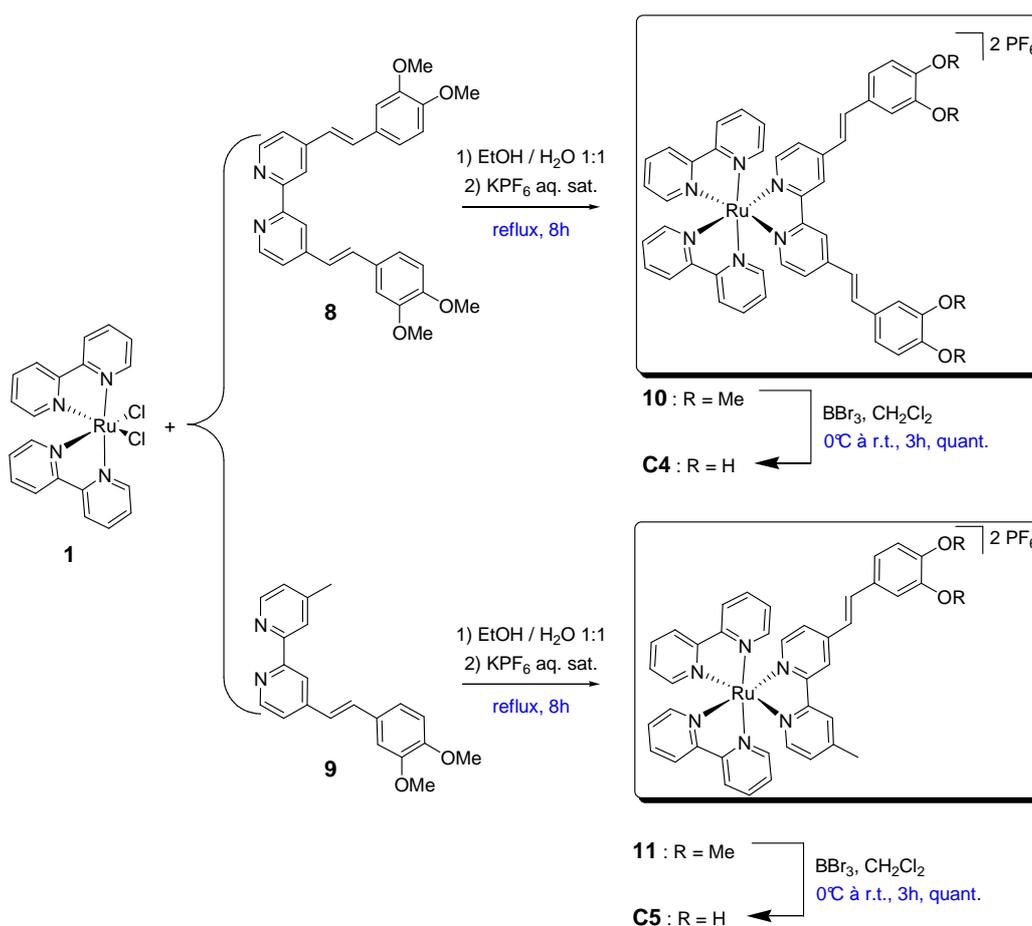


Schéma 10 : synthèse des complexes C4 et C5

(67)

(70) Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025-2032.

(70)

L'instabilité thermique connue des acides carbodithioïques, ainsi que les conditions réactionnelles relativement dures de cette fonction chimique^{71,72} nous ont poussés à modifier la voie de synthèse utilisée précédemment pour la synthèse des différents complexes. Dans ce cas-ci, la fonction d'ancrage a ainsi été introduite lors de la dernière étape, sur le complexe déjà formé. Par ailleurs, les complexes de formule générale $[(bpy)_nRu\{bpy(CH_2X)_2\}_{3-n}](PF_6)_2$ ($X = OH$ ou Cl) et $n = 0-2$) ont été étudiés en 1999 par l'équipe de Fraser.⁷³ Le complexe porteur de deux fonctions alcool $[(bpy)_2Ru\{bpy(CH_2-OH)_2\}](PF_6)_2$ (**12**) est ainsi préparé avec un rendement de 80% par réaction d'un excès de bipyridine (**4**) avec (**1**) dans l'éthanol à reflux, suivie par une précipitation au KPF_6 et une recristallisation dans l'eau. Une réaction de chloration est ensuite réalisée sur le complexe (**12**), par l'action du chlorure d'oxalyle sur le DMF dans l'acétonitrile, suivant une procédure initialement décrite par Ireland & Coll. pour la synthèse de produits naturels.⁷⁴ Cette réaction présente l'avantage d'être relativement propre : les sous-produits réactionnels que sont le CO, le CO_2 et l'HCl sont facilement séparés du produit attendu (**13**) par évaporation du milieu réactionnel suivi d'un lavage aqueux. La fonction acide carbodithioïque est finalement introduite sur le complexe par oxydation de la position benzylique en présence de soufre élémentaire et de méthanolate de sodium, à reflux du méthanol, selon une stratégie décrite par Reiss (Schéma 11).⁷²

(71) Park, T.-H.; Therien, M. J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2779-2782. (72) Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4817-4826.

(73) Collins, J. E.; Lamba, J. J. S.; Love, J. C.; McAlvin, J. E.; Ng, C.; Peters, B. P.; Wu, X.; Fraser, C. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2020-2024.

(74) Ireland, R. E.; Norbeck, D. W.; Mandel, G. S.; Mandel, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3285-3294.

(72) Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4817-4826.

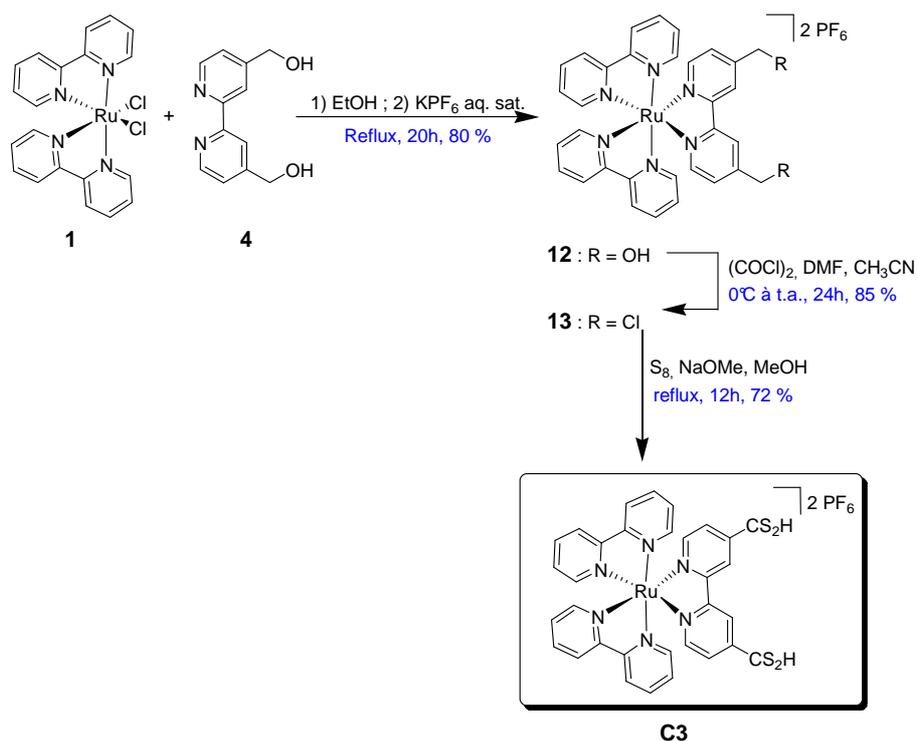


Schéma 11 : synthèse du complexe C3

2. Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission

Bien que déjà reportés dans la littérature pour certains complexes, les spectres d'absorption et d'émission de l'ensemble des sensibilisateurs préparés ont été enregistrés, respectivement à température ambiante dans l'acétonitrile et à 77 K dans un mélange méthanol/éthanol 4 :1. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption, leurs coefficients d'extinction molaire, les longueurs d'onde d'émission ainsi que le niveau énergétique de l'état triplet excité sont rassemblés dans les Tableau 6 et Tableau 7.

a. Spectroscopie d'absorption UV-visible

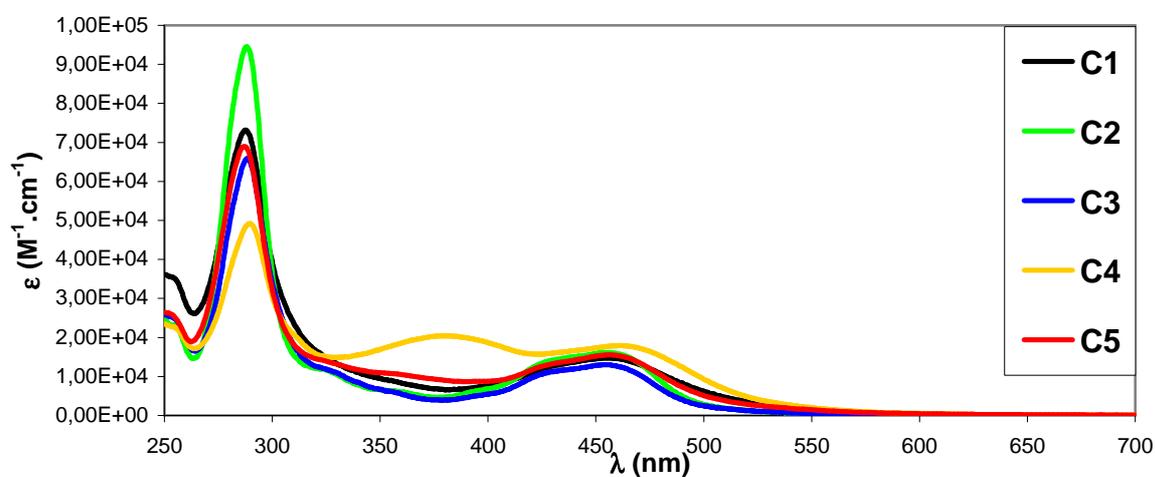
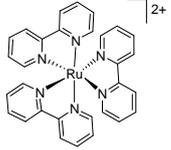
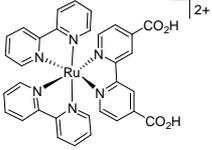
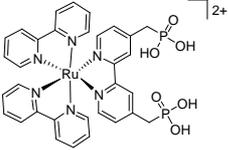
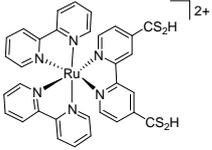
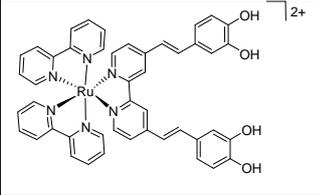
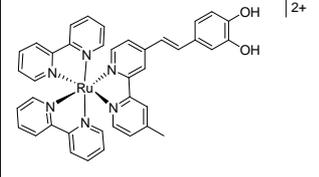


Figure 16 : superposition des spectres d'absorption UV-visible des complexes C1 à C6 enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante.

Tableau 6 : Données de spectroscopie d'absorption enregistrées dans l'acétonitrile

Colorant	λ_{\max} (ϵ) (nm / $M^{-1}.cm^{-1}$)	Attributions
 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	452 ($1,46.10^4$) 288 ($7,66.10^4$)	MLCT $\pi-\pi^*$ bpy
 C1	477 ($1,4.10^4$) 288,5 ($7,45.10^4$)	MLCT $\pi-\pi^*$ bpy
 C2	450 ($1,60.10^4$) 288 ($9,45.10^4$)	MLCT $\pi-\pi^*$ bpy
 C3	452 ($1,31.10^4$) 288 ($6,59.10^4$)	MLCT $\pi-\pi^*$ bpy

	C4	458 ($1,8 \cdot 10^4$) 288 ($9,5 \cdot 10^4$)	MLCT π - π^* bpy
	C5	456 ($1,55 \cdot 10^4$) 286 ($6,87 \cdot 10^4$)	MLCT π - π^* bpy

Les spectres d'absorption de ces différents complexes montrent, comme attendu, deux types de transitions : une bande de transition π - π^* intense, centrée sur les ligands (LC) autour des 290 nm ainsi qu'un bande plus large et moins intense dans le visible (entre 450 et 475 nm), attribuée à une bande de transfert de charge du métal vers les ligands (MLCT). L'influence des substituants de la bipyridine sur les propriétés photophysiques du complexe est bien établie dans la littérature. En effet, les substituants électroattracteurs stabilisent l'orbitale π^* du ligand, ce qui diminue également l'énergie de la transition MLCT (augmente la longueur d'onde) (Figure 17).⁵⁹

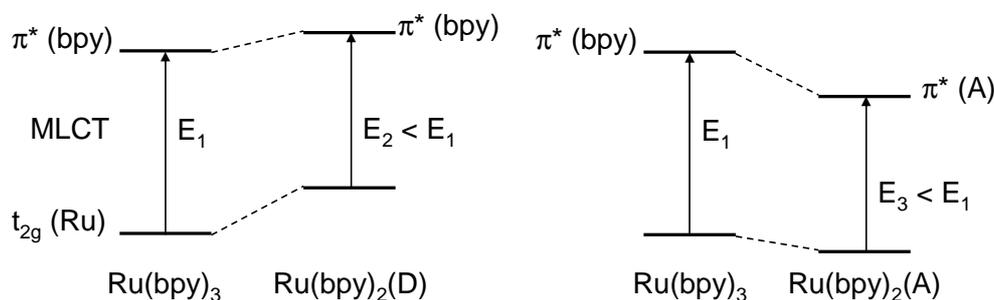


Figure 17 : représentation schématique de la modification énergétique de la transition MLCT au sein d'un complexe tris-bipyridinique de ruthénium via un changement de ligand. D : ligand donneur d'électrons ; A : ligand accepteur d'électrons.

Un déplacement bathochrome ainsi qu'une augmentation du coefficient d'extinction molaire des transitions MLCT sont également observés pour les complexes **C4** et **C5** en comparaison avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation de la délocalisation électronique entre la bipyridine et la fonction d'ancrage. Ceci induit une stabilisation des orbitales basses vacantes (LUMO, orbitales π^*) du complexe et donc un décalage vers les fortes longueurs d'onde de la bande MLCT. De plus, l'électron promu sera en moyenne plus éloigné du métal que sur une bipyridine non substituée, ce qui entraîne un accroissement du moment dipolaire associé

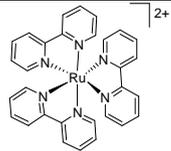
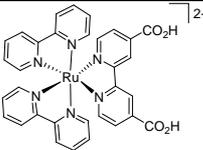
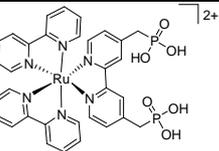
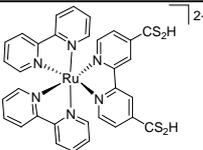
(59) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.

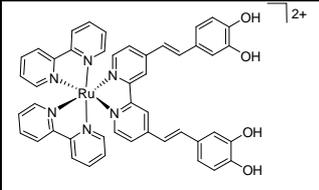
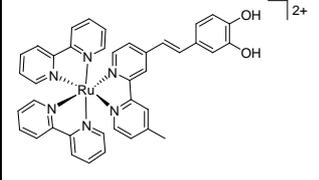
à la transition et par conséquent une augmentation du coefficient d'extinction molaire. C'est aussi dû à la superposition d'une bande de transfert de charge catéchol $\rightarrow \pi^*$ qui intervient vers 400 nm.

b. Spectroscopie d'émission

L'absorption de la lumière par les complexes « polypyridiniques » de ruthénium conduit à la formation d'un état excité singulet $^1\text{MLCT}$ qui se désactive très rapidement, par croisement intersystème, vers un état excité triplet $^3\text{MLCT}$ plus stable, et correspondant à un état à charges séparées. Le complexe émet à partir de cet état excité. Le niveau énergétique de l'état MLCT peut être calculé à partir de la longueur d'onde maximum de la bande d'émission enregistrée en matrice gelée à 77K, température à laquelle l'énergie de réorganisation de la sphère de solvation est nulle puisque le solvant est gelé.

Tableau 7 : Données de spectroscopie d'émission enregistrées dans un mélange méthanol/éthanol 4 :1 à 77K. Le niveau d'énergie E_{00} de l'état excité triplet du complexe est calculé à partir de l'équation : $E_{00} = 1240/\lambda_{em}$.

Colorant	λ_{em} à t. a. (nm)	λ_{em} à 77 K. (nm)	E_{00} ($^3\text{S}^*$) (eV)
 Ru(bpy)₃	615	582	2,06
 C1	680	650	1,80
 C2	632	627	1,98
 C3	630	628 677	1,97

	C4	660	660 720	1,9
	C5	634	635	1,95

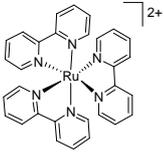
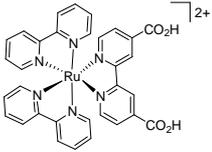
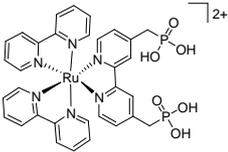
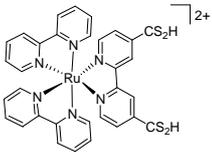
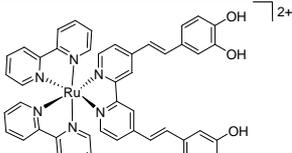
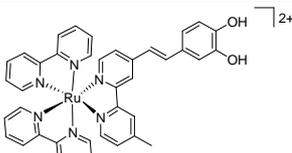
Le décalage bathochrome de l'émission de **C1** et **C2** par rapport à celle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 582$ nm) est cohérent avec la localisation d'un électron dans l'état excité sur la bipyridine porteuse de la fonction acide carboxylique.

3. Étude électrochimique

Les propriétés électrochimiques de ces différents sensibilisateurs ont également été mesurées, ce par deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la voltampérométrie à vague carrée. Ces mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS),
- électrode de travail : disque de platine,
- contre électrode : fil en inox,
- électrolyte support : Bu_4NPF_6 à 0,1 mol/L dans le DMF, mesures enregistrées à température ambiante dans un milieu dégazé.

Tableau 8 :

Colorant	E_{red4}	E_{red3}	E_{red2}	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2} Ru(II/III)
V vs ECS						
 [Ru(bpy)₃]²⁺	-1,79	-1,54	-1,35			1,26
 C1		-1,69	-0,96			1,38
 C2		-1,62	-1,41			1,24
 C3		-1,63	-1,1		1,07* thiols	1,33
 C4		-1,50	-1,24	-1,00* catéchols	1,20* catéchols	1,4
 C5	-1,74	-1,47	-1,23	-0,86* catéchols	1,28 catéchols	1,28

* processus irréversible

Toutes les vagues observées sont monoélectroniques.

- Dans la partie anodique, une première vague pourra être observée, dans certains cas, relative à l'oxydation de la fonction d'ancrage. Une seconde vague d'oxydation localisée sur le ruthénium (couple Ru(III)/Ru(II)) fait intervenir les orbitales hautes occupées (HOMO) centrées sur le ruthénium.
- Dans la partie cathodique, sont observées les vagues de réduction relatives à l'addition d'un électron dans les orbitales LUMO centrées sur les ligands, ainsi que des processus irréversibles correspondants à la réduction des protons des fonctions d'ancrages (**C1**, **C3**, **C4** et **C5**).

Dans la région des potentiels cathodiques, le processus de réduction des ligand s'effectue à un potentiel du même ordre de grandeur que pour le complexe de référence $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($E_{\text{red}} = -1,4$ V). Ces résultats laissent entendre que la LUMO du complexe serait portée par les bipyridines ancillaires. L'effet de la fonction d'ancrage sur les propriétés redox se reflète également sur le potentiel d'oxydation. Ainsi l'augmentation du potentiel de la vague d'oxydation du ruthénium dans les complexes **C1** et **C3** par rapport à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($E_{\text{ox}} = 1,3$ V) traduit une baisse de la densité électronique autour du métal, du fait du caractère électroattracteur de ces fonctions d'ancrage. On remarque que le potentiel de réduction de **C3** est assez positif par rapport à ce que l'on aurait attendu pour une fonction riche en électron. Il est clair que la présence du groupement CH_2 dans le complexe **C2** coupe la communication électronique entre la bipyridine et la fonction acide phosphonique ce qui conduit à un effet inductif donneur faible, mais qui se distingue des autres fonctions d'ancrage qui stabilisent toutes la LUMO de la bipyridine. Il en résulte que pour le complexe **C2** la réduction est facilitée et l'oxydation du ruthénium se produit à un potentiel inférieur à ceux mesurés pour **C1** et **C3** proche de celui mesuré pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ces résultats, en accord avec les études spectroscopiques réalisées précédemment, nous permettent donc de conclure que l'orbitale LUMO est probablement centrée sur la bipyridine substituée par la fonction d'ancrage pour les complexes **C1** et **C3**, et sur les bipyridines ancillaires pour le complexe **C2**.

Les calculs quantiques présentés par la suite nous permettront de mieux appréhender l'interprétation de ces résultats.

4. Calculs théoriques

Des calculs théoriques ont été réalisés sur l'ensemble de ces complexes (**C1** à **C5**) afin d'obtenir des informations sur la structure électronique afin de mieux appréhender l'interprétation des résultats expérimentaux. Ces Calculs ont été effectués par le Docteur Denis Jacquemin à l'université de Namur en Belgique. Il a ainsi été décidé d'étudier la structure électronique des complexes, une fois leurs géométries optimisées, en utilisant une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dépendante du temps (TDDFT), avec la fonctionnelle hybride PBE0, et en utilisant une base moyenne (6-31+G) modifiée, notamment pour tenir compte de l'effet d'atome lourd du ruthénium (6-31+G(d,p)//6-31G(d)[C,N,O,H]CEP-121G+p diff//CEP-121G[Ru]). Le modèle du continuum polarisable a été utilisé avec le méthanol, de sorte à prendre en compte les effets de solvant au cours des calculs. Le succès des méthodes TDDFT pour le calcul des énergies d'excitation de complexes de métaux de transition a été montré dans plusieurs études récentes, de même que la prédiction du spectre d'absorption de complexes de ruthénium(II).^{14,75} La fonctionnelle PBE0 a ainsi été choisie car elle est connue de la littérature pour permettre de modéliser fidèlement le spectre d'absorption d'un grand nombre de chromophores.⁷⁶ Ce dernier critère a ainsi été choisi pour, dans un premier temps, confronter les résultats théoriques aux mesures expérimentales. Dans un second temps, les orbitales frontières ont été calculées et elles sont représentées sur la Figure 18.

(14) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728. (75) Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290-6297.
(76) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *42*, 326-334.

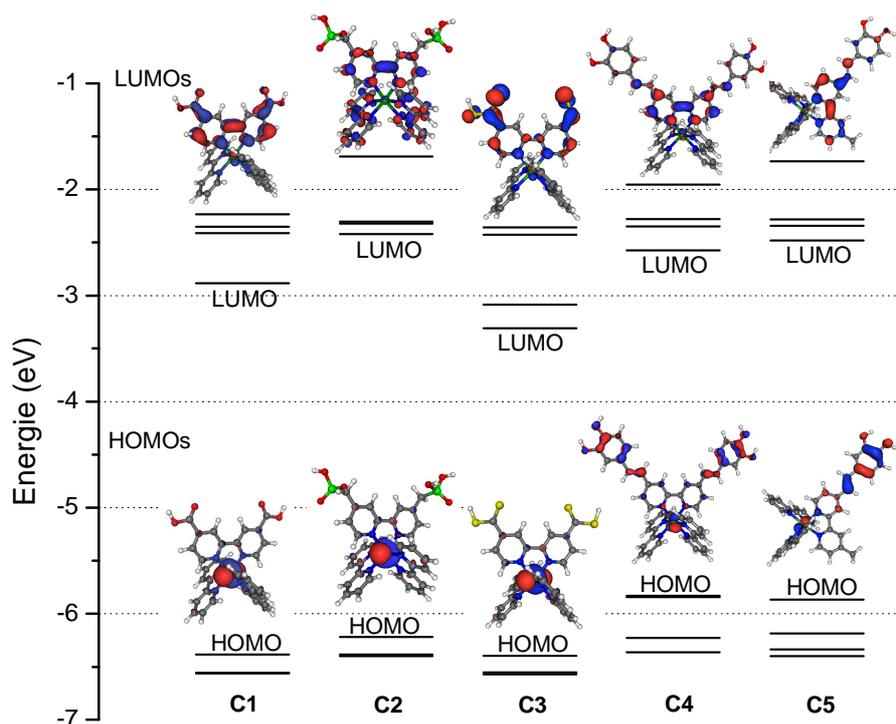


Figure 18 : diagramme des orbitales HOMO-4 à LUMO+4 et représentations des orbitales frontières pour les complexes C1 à C5

Sur la Figure 18, le niveau d'énergie des orbitales HOMO-4 jusqu'à LUMO+4 est reporté, ainsi que la représentation des orbitales HOMO et LUMO pour les complexes **C1** à **C5**. Dans tous les cas, la HOMO est centrée sur le métal tandis que la LUMO est une orbitale π^* localisée sur un ligand. Pour les complexes **C1** à **C3** la HOMO est exclusivement centrée sur le ruthénium, tandis qu'elle se délocalise sur la fonction d'ancrage dans les complexes **C4** et **C5**, ce qui devrait être favorable pour l'injection de trous dans la bande de valence des semi-conducteurs. Néanmoins, on constate dans tous les cas que la LUMO est, quant à elle, localisée sur le ligand porteur de la fonction d'ancrage, ce qui n'est pas optimal pour de bonnes performances photovoltaïques puisque, après réduction l'électron sera positionné proche de la surface du semi-conducteur ce qui risque de favoriser la recombinaison des charges. Le complexe **C2** se distingue des autres dans ce domaine puisque la LUMO est également répartie sur les bipyridines ancillaires, confirmant ainsi les hypothèses émises lors de l'étude électrochimique. Dans le cas des complexes **C4** et **C5**, la LUMO est certes localisée sur le ligand porteur de la fonction d'ancrage, mais plutôt sur le noyau bipyridine plutôt que sur les catéchol, ce qui est moins pénalisant que pour les autres complexes. En effet, dans ce dernier cas l'électron sera davantage éloigné de la surface du semi-conducteur que sa densité de présence n'est pas localisée sur les fonctions hydroxy du catéchol. Dans cette série, le complexe **C3** est non seulement une déception mais également une surprise. En effet, malgré l'électronégativité moindre de l'atome de soufre par rapport à l'atome d'oxygène,

la taille supérieure de l'atome de soufre fait que la fonction acide carbodithioïque dans **C3** est plus conjuguée avec la bipyridine que dans son analogue oxygéné (**C1**), et donc l'orbitale LUMO est plus stabilisée que celle du complexe **C1**. Ceci a pour conséquence qu'après réduction, l'électron sera encore localisée sur la bipyridine-(CS₂H)₂ plutôt que sur les ligands ancillaires.

5. Mesures des constantes d'association sur NiO

L'affinité des différentes fonctions d'ancrage pour le NiO est également un paramètre important à prendre en compte pour la stabilité du système. En effet, la liaison NiO-colorant doit pouvoir supporter une exposition prolongée à l'électrolyte, parfois à des températures relativement élevées (sous éclairage).⁶⁰ La constante d'association des différentes fonctions d'ancrage (c'est-à-dire des complexes **C1** à **C5**) vis à vis du NiO ont ainsi été mesurées par enregistrement de leurs isothermes d'adsorption (isotherme de Langmuir) dans l'acétonitrile.⁷⁷ L'expérience consiste à mettre en contact chaque colorant pendant une semaine dans des piluliers fermés, contenant 8,1 +/- 0,05 mg de nanoparticules de NiO et 1 mL d'une solution du colorant considéré, pour 8 concentrations différentes (entre 1,2 et 0,16 mM). Au terme de l'expérience, chaque solution est filtrée deux fois puis diluée et un spectre d'absorption UV-visible est enregistré. On remonte à la concentration à l'équilibre, C_{eq} , dans chaque pilulier à l'aide de l'absorbance de la solution et du coefficient d'absorption molaire. Connaissant la concentration (et le volume) de la solution initiale, on peut en déduire n_{occ} , le nombre de mole de sites occupés sur NiO à partir de l'équation : $n_{occ} = n_0 - n_{eq}$, où n_0 est le nombre de moles initiale, et n_{eq} le nombre de moles à l'équilibre (déduit de C_{eq}). Les résultats sont présentés sur la Figure 19, où les données sont exprimées selon le formalisme de Langmuir⁷⁸ :

$$\frac{C_{eq}}{n_{occ}} = a.C_{eq} + b$$

avec $a = \frac{1}{n_{max}}$ avec n_{max} le nombre de moles de molécules de complexe adsorbé maximal, c'est-à-

dire dans le cas d'une couverture totale par le complexe étudié.

et $K = \frac{a}{b}$ la constante d'association

(60) Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283-1297.

(77) Liu, Y.; Dadap, J. I.; Zimdars, D.; Eisenthal, K. B. *J. Phys Chem. B* **1999**, 103, 2480-2486.

(78) Moser, J.; Punchedhewa, S.; Infelta, P. P.; Grätzel, M. *Langmuir* **1991**, 7, 3012-3018.

Ainsi, si l'on trace $\frac{C_{eq}}{n_{occ}}$ en fonction de C_{eq} , on obtient une droite de pente $a = \frac{1}{n_{max}}$ et

d'ordonnée à l'origine $b = \frac{n_{max}}{K}$, d'où l'on déduit la valeur de la constante d'association. Les

isothermes pour les complexes **C1** à **C5** sont représentées sur la Figure 19.

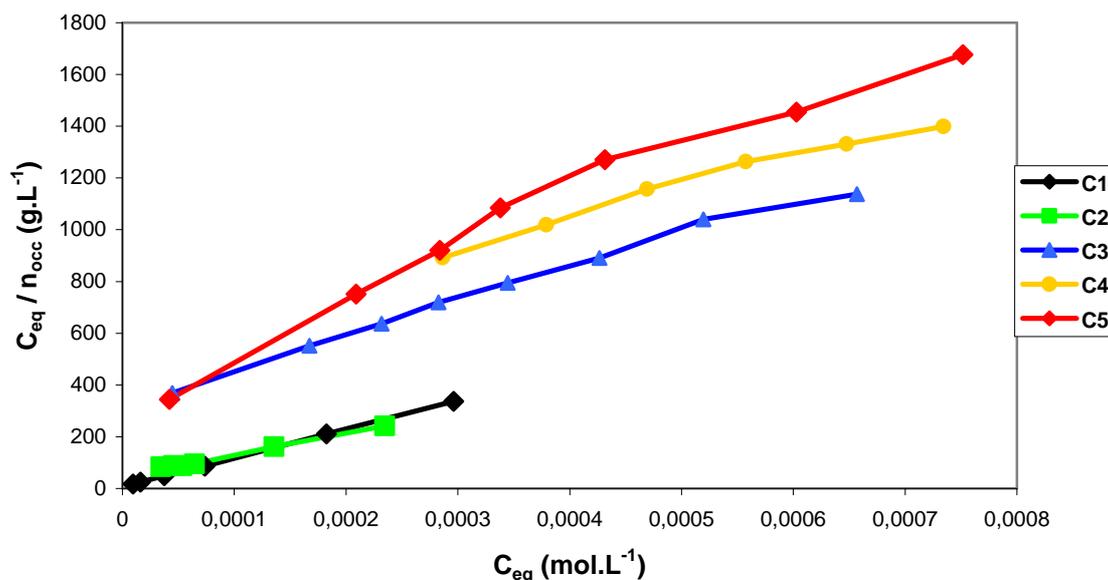
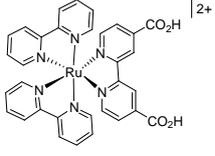
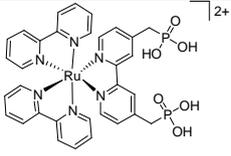
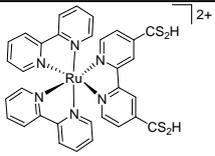
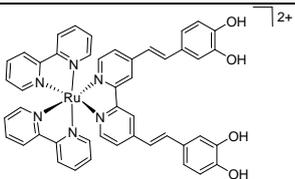
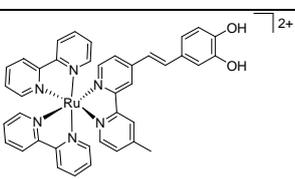


Figure 19 : isothermes de Langmuir des complexes C1 à C5 sur NiO dans l'acétonitrile.

Les valeurs des constantes d'association pour les complexes **C1** à **C5** sont reportées dans le

Tableau 9, ainsi que les concentrations de surface pour une monocouche (Γ_{max} en $\mu\text{mol.m}^{-2}$). Cette dernière valeur est calculée en divisant n_{max} par la valeur de la surface spécifique du NiO qui a été mesurée à l'IMN dans une expérience complémentaire. La valeur BET de la poudre de NiO utilisée pour cette étude est de $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, soit une surface spécifique de $1,3 \text{ m}^2$ de NiO par expérience.

Tableau 9 : données extraites du tracé des isothermes de Langmuir pour les complexes C1 à C5 sur NiO et dans l'acétonitrile.

	$a = \frac{1}{n_{\max}}$	$b = \frac{n_{\max}}{K}$	$K = \frac{a}{b}$	Γ_{\max}
Unité	mol ⁻¹	L ⁻¹	M ⁻¹	μmol.m ⁻²
 C1	1,1185.10 ⁶	6,253	1,8.10 ⁵	0,89
 C2	8,2134.10 ⁵	48,507	1,7.10 ⁴	1,2
 C3	1,2821.10 ⁶	338,890	3,8.10 ³	0,78
 C4	1,1431.10 ⁶	590,920	1,9.10 ³	0,21
 C5	1,8408.10 ⁶	372,600	4,9.10 ³	0,53

Les données obtenues avec le complexe **C2** sont certainement entachées d'erreur puisqu'il n'est pas exclu qu'au contact du NiO la fonction acide phosphonique dégrade l'oxyde par un mécanisme de solubilisation/reprécipitation, ce qui complique les mesures et notamment l'étape de filtration, et tendrait à sous-évaluer les valeurs pour ce complexe. La corrosion d'oxyde avec

les métaux de la première série des métaux de transitions par des acides a déjà été évoqué dans la littérature, en particulier avec ZnO.⁷⁹ Les constantes d'association mesurées vont ainsi de $2,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ à $2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, qui sont des valeurs du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour différents adsorbats sur TiO_2 .^{66,78} Les fonctions acide carboxylique (**C1**) et phosphonique (**C2**) se distinguent des autres avec de fortes constantes d'association. L'affinité des fonctions d'ancrage étudiées au cours de ce chapitre pour le NiO n'est pas donc un paramètre limitant. Une autre donnée très intéressante de ces mesures est l'accès aux taux de couvertures de la surface de NiO. Plus ce taux est élevé, plus l'électrode sera colorée et moins la surface de NiO sera exposée à l'électrolyte, ce qui diminuera le courant au noir. Une différence entre les complexes apparaît justement quand on considère la concentration maximale de colorant chimisorbés à la surface. De manière étonnante, la concentration à saturation n'est pas proportionnelle à la constante d'association bien que tous les complexes aient probablement une surface projetée assez similaire ($\approx 15 \text{ nm}^2$). La charge globale du complexe explique probablement ce phénomène, puisque des molécules pourront s'approcher davantage l'une de l'autre qu'elles seront peu électriquement chargées voire neutre, alors que des répulsions électrostatiques interviendront pour des complexes chargés « 2+ ». Les fonctions d'ancrage étudiées ici sont déprotonables, mais avec des acidités intrinsèquement différentes. Il semble que le taux d'occupation reflète relativement l'acidité des fonctions d'ancrage puisqu'on constate l'ordre suivant : PO_3H_2 (**C2**) \gg CO_2H (**C1**) \approx bis catéchol (**C4**) $>$ CS_2H (**C3**) $>$ mono catéchol (**C5**).

6. Conclusion sur les fonctions d'ancrage

L'étude des différentes fonctions d'ancrage abordées dans ce chapitre nous permet de faire un premier bilan à ce stade. D'un point de vue localisation des orbitales frontières, les fonctions catéchol (**C4** et **C5**) et acide méthylène phosphonique (**C2**) sortent du lot : la HOMO est bien située de façon à favoriser l'injection de lacunes tandis que la LUMO est assez éloignée de la fonction d'ancrage, ce qui devrait éloigner l'électron de la surface de NiO. En revanche, du point de vue de l'affinité chimique vis-à-vis du NiO, c'est très clairement la fonction acide carboxylique (**C1**) qui sort du lot, suivie par la fonction acide méthylène phosphonique (**C2**). On constate ainsi

(79) Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688-4694.

(66) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073-6079. (78) Moser, J.; Punchedewa, S.; Infelta, P. P.; Grätzel, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 3012-3018.

qu'aucune fonction d'ancrage n'est optimale sur les deux entrées à la fois. Bien que les résultats photovoltaïques qui seront obtenus avec ces complexes soient le critère déterminant (présentés en fin de chapitre), la fonction acide carbodithioïque semble à exclure.

VI. UN COMPLEXE D'IRIDIUM POUR SENSIBILISER UN SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P ?

1. Introduction

Nous avons vu dans la partie précédente que les complexes de ruthénium dont l'état excité possède un caractère de transfert de charge a forte durée de vie correspondaient à des cibles pertinentes pour sensibiliser un semi-conducteur de type p. Parmi les métaux de transition, le cation iridium(III) de configuration $5d^6$ semble un bon candidat puisque ses complexes « polypyridiniques » possèdent des états excités à caractère de transfert de charge triplet LLCT et MLCT de durée de vie très importante ($> \mu\text{s}$). En outre, contrairement aux complexes de ruthénium, les complexes bisterpyridiniques d'iridium sont très luminescents et permettent ainsi d'envisager des systèmes de géométrie linéaire, où le ligand p accepteur serait à l'opposé du ligand d'ancrage.⁸⁰ Par ailleurs, ces complexes sont chimiquement et cinétiquement stables. C'est ainsi que quelques complexes d'iridium ont été développés spécialement pour la sensibilisation de TiO_2 .⁸¹ Finalement la charge « 3+ » du métal rend ces complexes plus oxydants que les complexes de ruthénium, ce qui est la propriété justement recherchée pour sensibiliser un semi-conducteur de type p.

(80) Flamigni, L.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857-871.

(81) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Jung, I.; Vulcano, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 496-499.

Tableau 10 : comparaison des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ et $[\text{Ir}(\text{terpy})_2]^{3+}$, mesurées dans l'acétonitrile.

	État fondamental		État excité	
	Absorption	Potentiels redox	Émission	Potentiels redox
$[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$	474 nm $\epsilon = 14600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ru(II) / Ru(I) : -1,24 V vs ECS Ru(III) / Ru(II) : 1,30 V vs ECS	Non luminescent à l'ambiante $t = 250 \text{ ps}$ état 3MLCT $E_{00} = 2,07 \text{ eV}$	*Ru(II) / Ru(I) : 0,83 V vs ECS Ru(III) / *Ru(II) : - 0,77V vs ECS
$[\text{Ir}(\text{terpy})_2]^{3+}$	370 nm $\epsilon = 1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ir(III) / Ir(II) : - 0,75 V vs ECS Ir(IV) / Ir(III) : > 2,2 V vs ECS	$\lambda_{\text{em}} = 458 \text{ nm}$ $t = 1,2 \mu\text{s}$ état ^3LC $E_{00} = 2,35 \text{ eV}$	*Ir(III) / Ir(II) : 1,65 V vs ECS Ir(IV) / *Ir(III) : -0,25 V vs ECS

L'état excité du complexe $\text{Ir}(\text{terpy})_2^{3+}$ est un oxydant très puissant et il peut donc subir un piégeage réducteur, qui comme dans le cas des complexes de ruthénium évoqués précédemment est favorable à la sensibilisation des semi-conducteurs de type p.⁸⁰ Néanmoins, le maximum d'absorption ainsi que le coefficient d'extinction molaire de ce type de complexe semble être un sérieux inconvénient pour collecter les photons du spectre solaire.⁸² Pourtant, il a été montré dans la littérature que l'utilisation de ligands plus riches en électrons permettait de faire varier la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Ainsi, il a été montré par Sauvage & coll. que l'utilisation d'une terpyridine porteuse d'une amine tertiaire donne un complexe fortement coloré (Figure 20). Une bande de transfert de charge intramoléculaire, depuis la trisarylamine vers la terpyridine, est en effet observée dans le spectre d'absorption de ce composé ($\lambda = 506 \text{ nm}$; $\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ce qui non seulement en fait un candidat intéressant pour la sensibilisation des semi-conducteur de type n, ce en remplaçant la terpyridine « inerte » par une autre porteuse d'une fonction d'ancrage mais aussi pour la sensibilisation des semi-conducteurs de type p, cette fois en fonctionnalisant la tris-arylamine par une fonction d'ancrage (Figure 20).⁸³

(80) Flamigni, L.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857-871.

(82) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.

(83) Baranoff, E.; Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B.; Flamigni, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3057-3066.

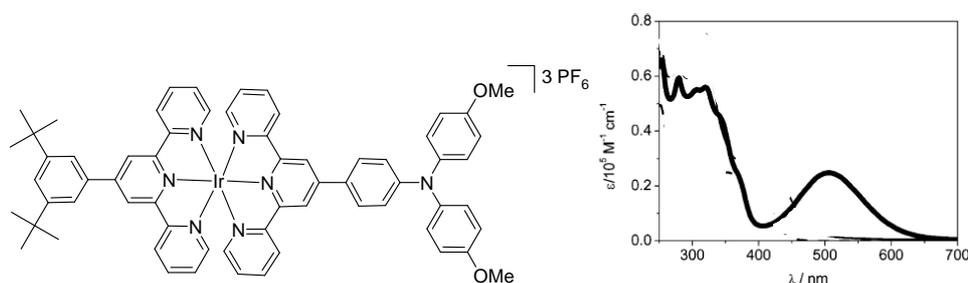


Figure 20 : structure et spectre d'absorption UV-visible de la dyade Ir(*tBu*-tpy)(tpy-diapa)(PF₆)₃ développée par Sauvage & coll.

Les propriétés photophysiques des complexes d'iridium « polypyridiniques » (durée de vie et nature de l'état à charges séparées), comparées à celles des complexes de ruthénium vues précédemment, en font des candidats prometteurs pour la sensibilisation des semi-conducteurs de type p, à commencer par le NiO.

2. Synthèse

En tant que preuve de concept, nous avons donc en premier lieu envisagé la synthèse d'un complexe d'iridium pour sensibiliser le NiO, ce en collaboration avec l'équipe du Professeur Jean-Pierre Sauvage à Strasbourg. Notre choix s'est porté sur le complexe bis terpyridinique d'iridium **C6**, porteur d'une fonction catéchol comme fonction d'ancrage, du fait de son caractère donneur d'électron qui devrait d'une part décaler le spectre d'absorption vers le rouge et favoriser l'injection de trou. En outre, la terpyridine protégée correspondante **14** ainsi que le précurseur d'iridium **15** sont décrits dans la littérature et nécessitent un nombre d'étapes de synthèses limité.^{70,82}

(70) Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025-2032. (82) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.

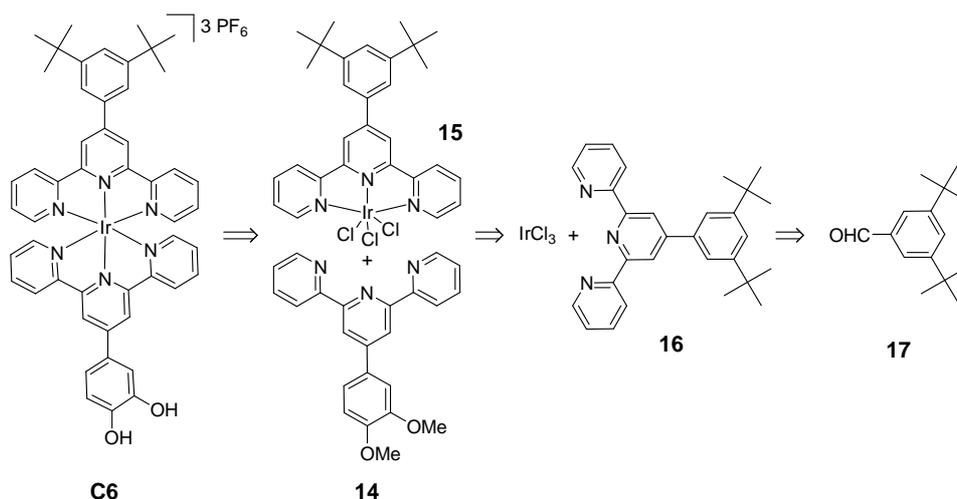


Schéma 12 : schéma rétrosynthétique de la synthèse du complexe C6

La synthèse du complexe cible **C6** débute par celle de la terpyridine **14**, selon la méthode de Kröhnke, comme illustré sur le Schéma 13. Dans un premier temps, la condensation de la 2-acétylpyridine avec le 3,4-diméthoxybenzaldéhyde dans un rapport un pour un donne l'énone **A** sous forme d'un solide jaune suffisamment pur pour être engagé directement dans l'étape suivante.⁷⁰

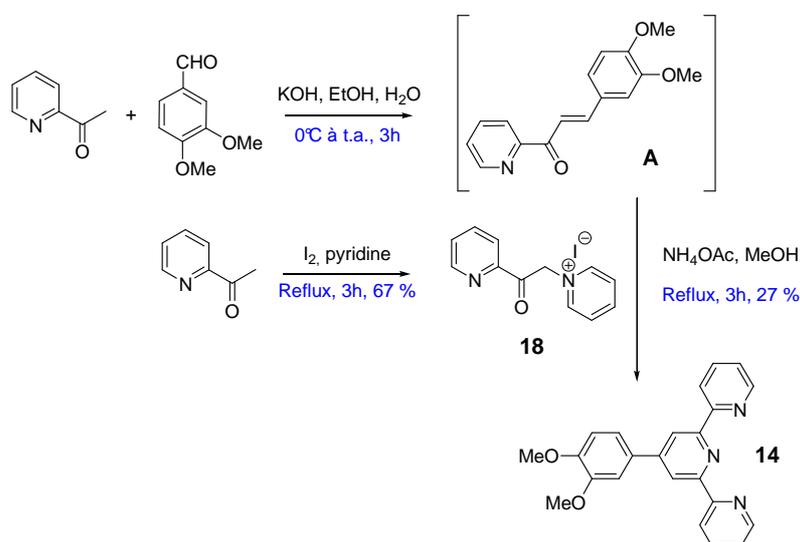


Schéma 13 : synthèse de la terpyridine 14

Celle-ci consiste en une addition de Michael de l'iodure de pyridinium **18** (qui est une forme stabilisée de l'énolate de la 2-acétylpyridine, et qui est préparé selon la réaction illustrée au

(70) Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025-2032.

Schéma 13) pour donner la dicétone 1,5 qui se cyclise in situ en présence d'acétate d'ammonium pour donner **14** avec un rendement d'environ 25 % après purification.

La synthèse de la 4'-(3,5-di-*tert*-butyl-phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (tButpy, **16**), décrite dans la littérature par Sauvage & coll.⁸² est quant à elle réalisée à partir du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde **17**, par la méthode de Case et Butte qui présente l'avantage de préparer « one pot » des terpyridines substituées en position 4'. La première étape consiste en une réaction entre deux équivalents de 2-acétylpyridine et 1 équivalent d'aldéhyde **17** dans l'acétamide fondu comme solvant. Ceci permet d'obtenir la dicétone 1,5 qui n'est pas isolée. La seconde étape consiste à ajouter de la soude au milieu réactionnel puis à le porter à reflux, ce qui induit une libération in situ d'ammoniac, permettant la cyclisation. Enfin, le cycle s'aromatise par oxydation par l'oxygène de l'air, pour donner la terpyridine attendue, avec un rendement d'environ 27 % après purification sur colonne de gel de silice.

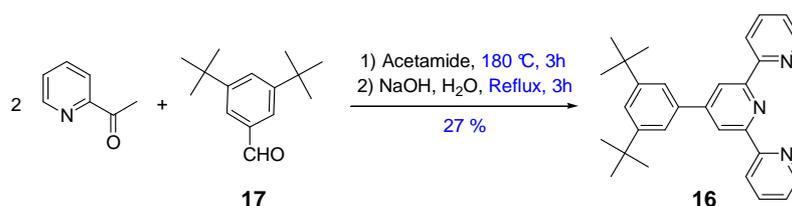


Schéma 14 : synthèse de la terpyridine 16

La synthèse du complexe neutre **15** est également décrite dans la même publication et est réalisée en portant au reflux une solution éthanolique contenant un équivalent de terpyridine **16** et un équivalent de chlorure d'iridium tétrahydraté, pendant 3h.⁸² Le complexe attendu, orange, est soluble dans la plupart des solvants organique et il est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

(82) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.

(82)

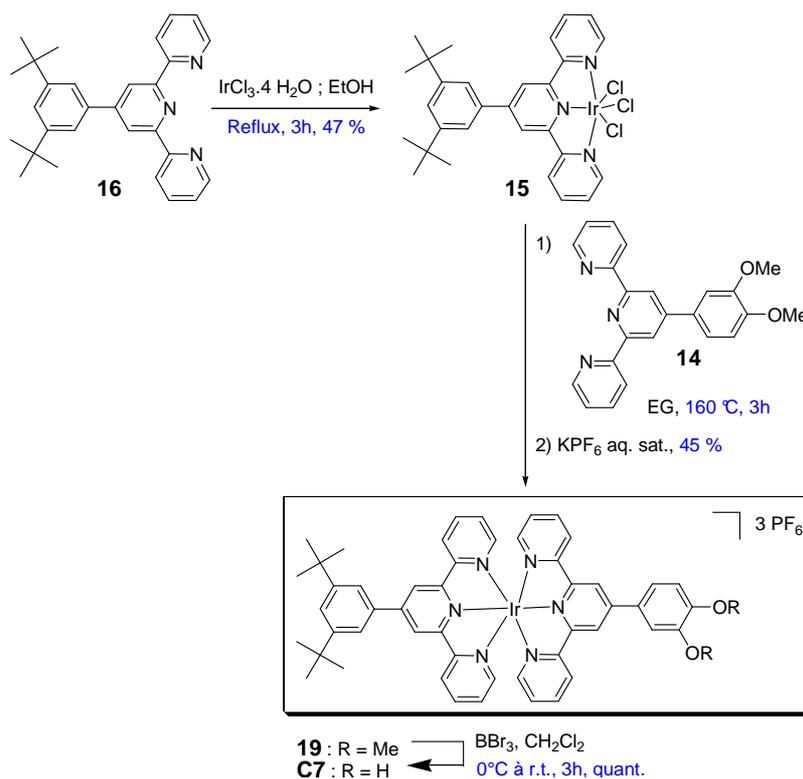


Schéma 15 : synthèse du complexe C6

Le complexe d'iridium protégé est ensuite obtenu dans des conditions classiques pour la synthèse de tels complexes, soit en portant à reflux une solution équimolaire de précurseur **15** et de la terpyridine **14** dans l'éthylène glycol, pendant 3h. Après distillation du solvant sous pression réduite, le complexe attendu est précipité sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate puis chromatographié sur gel de silice. La déméthylation de **19** par BBr_3 dans le dichlorométhane permet d'obtenir le complexe cible de façon quantitative.⁷⁰

A titre de comparaison, le complexe de ruthénium analogue (**20**) a également été synthétisé, bien que ses caractéristiques photophysiques n'en fassent pas un candidat photovoltaïque prometteur. La synthèse, décrite dans la littérature, en a néanmoins été réalisée dans les conditions classiques (Schéma 16).

(70) Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025-2032.

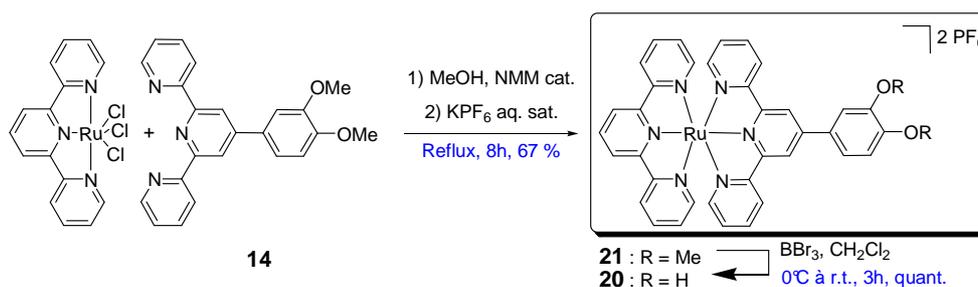


Schéma 16 : synthèse du complexe 20

3. Propriétés d'absorption et d'émission du complexe C6

Les spectres d'absorption et d'émission des complexes **C6** et **20** ont été enregistrés, à température ambiante dans l'acétonitrile. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption, leurs coefficients d'extinction molaire, les longueurs d'onde d'émission ainsi que le niveau énergétique de l'état triplet excité sont rassemblés dans le tableau 6.

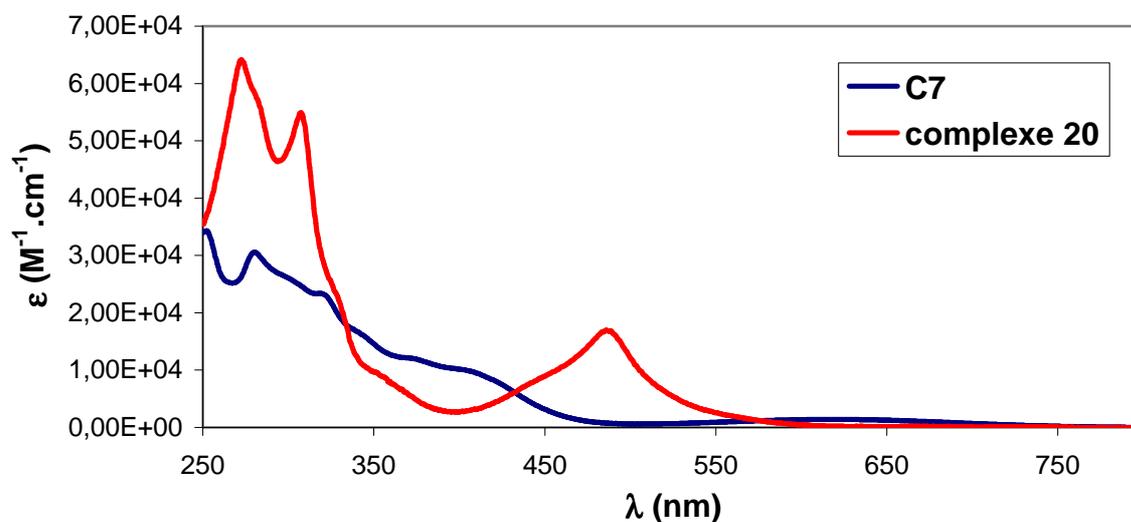
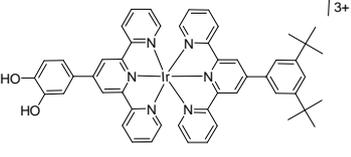
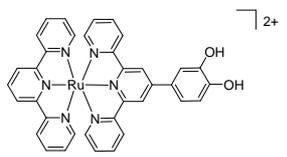


Figure 21 : superposition des spectres d'absorption des complexes C6 et 20

Tableau 11 : Données de spectroscopie d'absorption enregistrées dans l'acétonitrile

Colorant	λ_{\max}/ϵ (nm / M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	E ₀₀ (³ S*) (eV)
	252 (34300) 280 (30600) 319* (23400) 371* (12500) 402 (10500) 614,5 (1430)	490	2,53
	272,5 (64200) 307,5 (54900) 486 (17000)	Non émissif	

*épaulement

Le spectre d'absorption du complexe **C6** est conforme à celui de ses analogues reporté dans la littérature et comporte de nombreuses transitions dans l'UV. En effet, les transitions centrées sur le métal (MC) et sur les ligands (LC) sont attendues dans cette plage de longueur d'onde, avec des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 10⁴ M⁻¹cm⁻¹ pour les transitions LC. Une transition permise vers l'état ¹MLCT n'est pas observée du fait de la difficulté à oxyder l'iridium(III). Une transition interdite (donc de faible intensité) de type $\pi-\pi^*$ apparaît à 615 nm par l'effet d'atome lourd de l'iridium. Par ailleurs, pour ce type de complexe, les orbitales frontières sont essentiellement centrées sur les ligands. Pour **C6**, la HOMO est située sur la terpyridine la plus riche en électrons, à savoir la terpyridine porteuse des fonctions catéchols, tandis que la LUMO est centrée sur la terpyridine **16**. Une bande de transfert de charge interligand (LLCT) depuis le catéchol vers la terpyridine **16** est ainsi observée vers 400-450 nm.

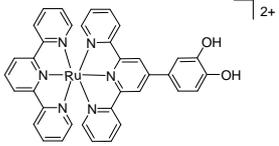
Le complexe **C6** est par ailleurs luminescent à température ambiante dans l'acétonitrile, avec un maxima d'émission situé à 490 nm. Cette luminescence provient comme pour la plupart des complexes de métaux de transition d'un état triplet $\pi-\pi^*$, du fait du fort couplage spin-orbite imposé par le métal. L'identification de la nature de l'état émissif pour ce type de complexe révèle une émission centrée sur les ligands (³LC).

4. Propriétés électrochimiques du complexe C6

Les propriétés électrochimiques de **C6** ont également été mesurées, par deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la voltampérométrie à vague carrée. Ces mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS),
- électrode de travail : disque de platine,
- contre électrode : fil en inox,
- électrolyte support : Bu_4NPF_6 à 0,1 mol/L dans le DMF, mesures enregistrées à température ambiante dans un milieu dégazé.

Tableau 12

Colorant	E_{red4}	E_{red3}	E_{red2}	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}
V vs ECS						
 C6	-1,73	-1,38	-1,03	-0,75		> 2 Ir(III) / Ir(IV)
 20		-1,52	-1,28		0,95 catéchol	1,33 Ru(II) / Ru(III)

Dans le complexe **20**, l'oxydation du ruthénium se produit au même potentiel que dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (1,34 V vs ECS dans le DMF). La fonction catéchol subit une oxydation totalement irréversible à un potentiel inférieur à celui mettant en jeu le centre métallique. Cette oxydation irréversible a lieu sans qu'aucune autre espèce électroactive ne soit détectée, et procède sans doute par la perte des protons ne pouvant être compensée en milieu non protique. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les voltammogrammes obtenus en réduction sont mal définis, et que les vagues sont irréversibles ou partiellement réversibles, certainement du fait de

l'existence de phénomène d'adsorption/désorption à la surface de l'électrode de travail. Les potentiels reportés dans le tableau précédent viennent ainsi des mesures de voltampérométrie à vague carrée. Les valeurs reportées dans le Tableau 12 pour le complexe **C6** sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature concernant des complexes analogues.⁸² Plusieurs vagues monoélectroniques sont ainsi observées en réduction, qui sont centrées sur les ligands. La première réduction intervient à -0,8 V par rapport à l'électrode au calomel saturée, soit à un potentiel plus faible que pour l'analogie au ruthénium (**20**, -1,28 V vs ECS). Les complexes d'iridium sont ainsi plus facile à réduire que leurs homologues de ruthénium, et c'est une conséquence directe de la charge supérieure portée par le centre métallique : iridium(III) contre ruthénium(II). Pour la même raison, l'oxydation de ces complexes est plus difficile et n'a pas été observée, ayant probablement lieu à un potentiel sortant de la fenêtre d'étude. Les voltammogrammes obtenus sont ici encore mal définis, certainement du fait de l'existence de phénomène d'adsorption/désorption à la surface de l'électrode de travail.

5. Conclusion

Il semble à première vue que le complexe **C6** puisse satisfaire le « cahier des charges » pour être testé comme sensibilisateur de NiO. Il possède en effet un état excité très énergétique et un potentiel de réduction relativement faible, associés à une durée de vie de l'état excité connue pour être particulièrement longue. Cette dernière caractéristique, additionné du caractère accepteur d'électron fort dans l'état excité font de **C6** et plus généralement des complexes d'iridium particulièrement intéressant pour la sensibilisation de NiO.

(82) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.

VII. PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES DES COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES SUR DES FILMS NANOSTRUCTURÉS DE NiO

1. Calcul des paramètres thermodynamiques : ΔG d'injection et de régénération

Les mesures précédentes nous permettent de calculer ici l'enthalpie libre des réactions d'injection d'un trou dans la BV de NiO (ΔG_{inj}) et de la régénération du colorant dans son état fondamental par l'électrolyte (ΔG_{reg}). Pour ce faire, nous avons calculé les potentiels de réduction à l'état excité de ces colorants (E_{S^*/S^-}) en utilisant l'équation 1 et nous les avons comparés au niveau de Fermi de la bande de valence de NiO (Figure 22).

$$E_{S^*/S^-} = E_{S/S^-} + (1/e) \times E_{00}(S) \quad \text{Équation 18}$$

E_{S^*/S^-} est le potentiel de réduction du colorant à l'état excité (en V vs ECS), E_{S/S^-} est le potentiel de réduction du colorant à l'état fondamental (en V vs ECS), $E_{00}(S)$ est le niveau d'énergie de l'état excité du colorant (en eV), « e » est la charge d'un électron (en C).

Tableau 13

Colorant	Potentiel (V vs ECS)				
	$E_{00}(^3S^*)$ (eV)	E_{red}	E_{S^*/S^-}	ΔG_{inj} (eV)	ΔG_{reg} (eV)
C1	1,8	-0,96	0,38	-0,54	-0,9
C2	1,98	-1,41	0,57	-0,27	-0,89
C3	1,97	-1,1	0,6	-0,57	-0,85
C4	1,9	-1,24	0,66	-0,36	-0,72
C5	1,95	-1,23	0,72	-0,42	-0,71
C6	2,53	-0,75	1,78	-1,48	-0,23

Ainsi, lorsque ces sensibilisateurs sont greffés sur NiO, l'injection d'un trou dans la bande de valence du semi-conducteur depuis l'état excité du colorant est un processus thermodynamiquement favorable, avec des valeurs d'enthalpie libre (ΔG) allant de -0,27 à -1,5 eV.

Il semble ici que l'enthalpie libre de la réaction de régénération ne soit pas un facteur limitant puisque les valeurs d'enthalpie libre (ΔG) vont de -0,23 à -0,89 eV.

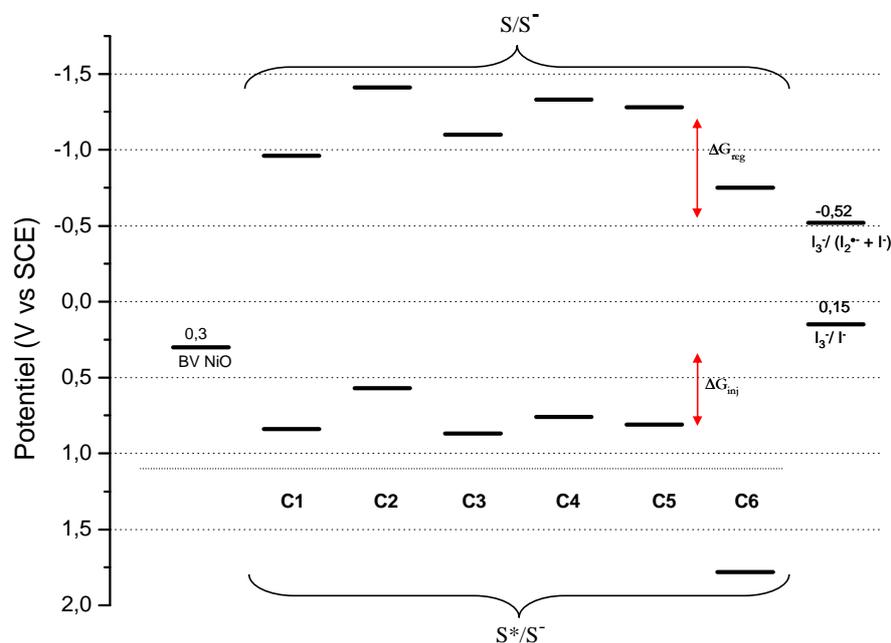


Figure 22 : représentation du diagramme de potentiels des complexes C1 à C6 par rapport à la bande de valence (BV) de NiO et du potentiel d'oxydoréduction du couple I_3^-/I^- dans le carbonate de propylène.

2. Résultats photovoltaïques

Les mesures photovoltaïques présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par le Dr. Yann Pellegrin, chargé de recherches dans l'équipe du Dr. Fabrice Odobel.

Les cellules photovoltaïques ont été préparées de la manière suivante :

- Une électrode de travail de NiO, préparée par sérigraphie (cf. Chapitre 1) et teintée par le colorant approprié.
- Une contre électrode de platine thermique, déposée sur un substrat de verre conducteur.
- Un électrolyte liquide (1 M LiI, 0,1 M I_2 dans l'acétonitrile).

Les performances photovoltaïques des cellules teintées par les complexes C1 à C6 sont rassemblées dans le Tableau 14.

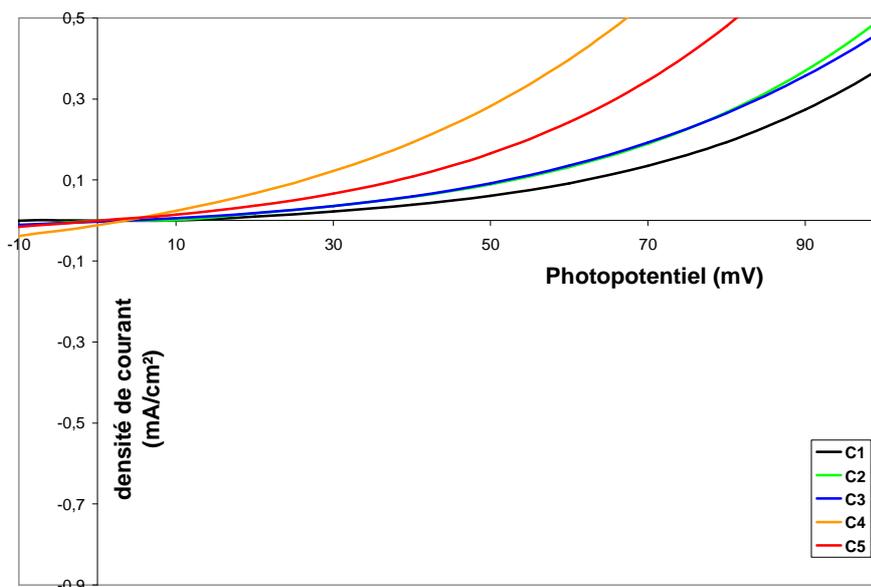


Figure 23 : Superposition des courbes J(V) mesurées au noir pour les complexes C1 à C5

Tableau 14 : propriétés photovoltaïques obtenues avec les complexes C1 à C6

Colorant	V_{oc}	J_{sc}	FF	η	$\Gamma_{max} * \epsilon$
	(mV)	(mA.cm ⁻²)	(%)	(%)	$\times 10^3$ (u. a.)
C1	85	0,63	34	0,019	9,94
C2	95	0,78	34	0,025	15,5
C3	75	0,25	34	0,0065	8,12
C4	45	0,25	29	0,0032	12,5
C5	85	0,65	32	0,018	6,67
C6	100	0,3	34	0,013	
C343	95	0,94	37	0,033	

Sous des conditions standards d'illumination solaire (AM 1.5, 100 mW.cm⁻²), on constate en premier lieu que pour tous les complexes étudiés la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) sont du même ordre de grandeur. Les différences de rendement de conversion de la lumière sont donc dues à des différences de densité de courant produit. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la densité de courant produit est proportionnelle à l'IPCE. En effet, pour produire du courant, le colorant doit être régénéré avant que la recombinaison entre le sensibilisateur réduit et le trou dans la bande de valence de NiO n'ait lieu. Ainsi si la régénération n'est pas assez

rapide (ou si la recombinaison est plus rapide que la régénération), le courant et l'IPCE mesurés seront faibles. Or nous savons que l'IPCE est fonction de trois paramètres (Équation 19).

Équation 19

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit électrique}}{\text{Nombre de photons incidents}} = \boxed{\text{LHE}(\lambda) \times \phi_{\text{inj}} \times \eta_{\text{coll}}}$$

Le rendement d'injection des lacunes électroniques ϕ_{inj} est probablement de 100 % quelque soit le complexe considéré. En effet les vitesses d'injection de lacune électronique dans la bande de valence de NiO reportées à ce jour dans la littérature sont de l'ordre de la dizaine de picoseconde tandis que le temps de vie de l'état MLCT est de l'ordre de la centaine de nano secondes.⁵⁵

La fraction des charges collectées η_{coll} est quant à elle dépendante de deux paramètres : le courant au noir et la recombinaison des charges entre le trou dans la bande de valence et l'électron sur le complexe. Cette dernière est très dépendante de la distance électron/trou dans l'état à charges séparées, donc de la localisation de la LUMO sur le complexe. Pour tous les complexes étudiés ici, la LUMO est quasiment toujours centrée sur le ligand porteur de la fonction d'ancrage, sauf pour les complexes **C2** et **C5**. Néanmoins, dans tous les cas, les différences d'énergie entre les orbitales LUMO et LUMO+1 à 3 sont faibles. L'électron doit donc sauter d'une bipyridine à l'autre à température ambiante car cette différence d'énergie est de l'ordre de kT. Peu de différences entre les différents complexes sont donc à attendre pour ce paramètre. Le courant au noir peut quant à lui être lié au taux de recouvrement de la surface. En effet, Il se produit notamment par une réaction entre un trou présent dans la bande de valence et un électron situé sur le médiateur redox (chapitre 1). Il sera donc d'autant plus important qu'une grande surface de NiO nue est disponible. Ceci permet d'expliquer les résultats obtenus avec le complexe **C4** : son taux de couverture est faible, et il donne un important courant au noir () conduisant à une faible V_{oc} . Toujours d'après les courbes $j(V)$ enregistrées au noir, les autres complexes semblent être équivalents sur ce point. Au global, bien que **C2** et **C5** montrent une tendance vers une direction plus favorable, η_{coll} n'est probablement pas le facteur déterminant pour expliquer les différences observées, hormis pour le complexe **C4**.

(55) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530.

Pour étudier la contribution du facteur collection de la lumière (LHE) sur le rendement photovoltaïque il est intéressant de calculer le produit du coefficient d'absorption molaire par le taux de recouvrement. Il apparaît ainsi que le LHE est le facteur prépondérant permettant d'expliquer les différences de densités de courant observées. Ainsi le complexe **C2** donne le rendement de conversion de la lumière le plus élevé car il est capable, une fois fixé sur l'électrode de NiO, de collecter davantage de photons. Par ailleurs, l'orbitale LUMO est située globalement loin de la fonction d'ancrage, sur les bipyridines ancillaires, ce qui limite certainement la réaction de recombinaison des charges, d'où une V_{oc} plus élevée.

Les performances de **C1** suivent la même tendance, en accord avec le calcul précédent. Le complexe **C5**, quant à lui, donne presque les mêmes résultats que **C1**, alors que le produit $\epsilon \times \Gamma$ le voudrait le moins efficace des complexes étudiés, la différence se faisant probablement au niveau orbitalaire. En effet, pour la majorité des complexes, l'orbitale HOMO est située sur le ruthénium ne facilitant pas le transfert électronique de la bande de valence vers la HOMO. Seul le mono catéchol (**C5**) possède une orbitale développée sur la fonction d'ancrage, ce qui pourrait induire un bon couplage électronique avec ce type d'ancrage. Les résultats faibles obtenus avec **C3** suivent la tendance initiale, confirmant ainsi que la fonction acide carbodithioïque n'est pas adaptée à la sensibilisation du NiO : la LUMO est localisée sur la fonction d'ancrage, ce qui rapproche les charges de signe opposé et pourrait induire une recombinaison de charges rapide. Le rendement photovoltaïque global est le meilleur pour le complexe **C2**, suivi par **C1** et **C5**, et ces valeurs sont du même ordre que celles mesurées dans les mêmes conditions avec **C343**. Le complexe d'iridium **C6** confirme le potentiel de cette famille de colorant pour la sensibilisation, avec des performances photovoltaïques moyennes, probablement imputables à une faible absorbance dans le visible.

VIII. CONCLUSION

A travers l'étude des propriétés d'une famille de complexes de ruthénium porteurs de différentes fonctions d'ancrage, il apparaît que la nature de la fonction d'ancrage joue un rôle très important dans les performances des cellules à colorant. De nouveaux ligands originaux de type bipyridine, porteurs de ces groupes d'ancrage ont ainsi été synthétisés, et les complexes de ruthénium associés ont été isolés et caractérisés. Tous ont montré une affinité pour la surface de NiO, et un effet photovoltaïque a été observé. Même si les performances mesurées sont faibles, il s'agit là des premières cellules de type p obtenues avec des colorants organométalliques, porteurs de fonctions d'ancrage originales. Parmi tous les colorants étudiés, le plus performant est le complexe porteur d'une fonction acide méthylène phosphonique. Des calculs théoriques ont permis de mieux comprendre les propriétés électroniques de ces complexes. Cette étude met en évidence le potentiel des fonctions acide méthylène phosphonique et mono catéchol pour l'accroche de colorants sur la surface de semi-conducteurs de type p, pour obtenir à la fois une stabilité de l'ancrage et faciliter le transfert de lacunes électroniques. Tous les complexes de ruthénium étudiés ici étaient oranges, donc pas optimaux pour en faire de bon colorants panchromiques, ce qui explique les valeurs modestes de J_{sc} mesurées. L'idée était en effet de dégager les règles d'ingénierie moléculaire pour aller vers des complexes performants dans l'avenir. Cette étude montre ainsi que les meilleurs complexes sont tout simplement ceux qui collectent le maximum de photons.

Les résultats obtenus avec le complexe d'iridium **C6**, pourtant peu coloré, confirment le potentiel de cette famille de composés pour cette application, mais il faudrait étendre le spectre d'absorption vers le rouge.

Les futurs complexes « optimisés » verront certainement associés un ligand porteur de fonction d'ancrage acide méthylène phosphonique ou mono catéchol associé à des ligands π accepteur. En effet, ce travail montre que la vectorialisation du transfert de charges dans l'état excité joue un rôle prépondérant dans le contrôle des différentes cinétiques (injection et recombinaison). Ce rôle est maintenant bien connu pour les sensibilisateurs de TiO₂, et le cas du fameux colorant **N719** en est une bonne illustration. Ainsi après excitation dans la MLCT, un électron se trouve promu sur la bipyridine porteuse des fonctions d'ancrage (dc-bpy, **2**), ce qui induit une injection extrêmement rapide d'un électron dans la bande de conduction de TiO₂. La charge positive,

centrée sur le métal Ru(III), se répartie quant-à-elle autour du métal, et notamment sur les ligands thiocyanato. La séparation géographique des charges (charge positive centrée sur le métal et électron dans la bande de conduction) a pour effet de ralentir considérablement leur recombinaison. Il a ainsi été montré que la dynamique des réactions de recombinaison est fortement dépendante de la distance séparant les charges.

Envisager la synthèse de complexes analogues de **N719**, mais adapté à la sensibilisation de semi-conducteurs de type p, nous conduira à remplacer les fonctions CO₂H par des catéchols ou des acides méthylènes phosphoniques et les ligands NCS par des ligands π accepteurs et conjugués comme ceux présentés Figure 24.

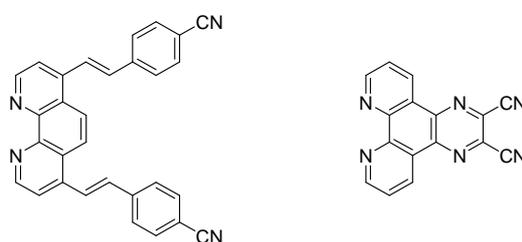


Figure 24 : structure de ligands π accepteurs pouvant être utilisés pour la préparation de complexes « optimisés »

CHAPITRE 3 :
SENSIBILISATION DE L'OXYDE DE NICKEL
PAR DES DYADES :
IMPORTANCE DE LA DURÉE DE VIE DE L'ÉTAT
À CHARGES SÉPARÉES

I. INTRODUCTION : UNE RECOMBINAISON GÉNÉRALEMENT RAPIDE

Au cours de la thèse du Dr. Jérôme Fortage⁸⁴ il a été décidé d'utiliser des chromophores de la famille des pérylène imides comme sensibilisateur de NiO. Ces composés ont été sélectionnés en raison de leur grande stabilité chimique, thermique et photochimique. De plus, les pérylènes imides sont de bons accepteurs d'électrons ($E_{\text{red}} \approx -1 \text{ V vs Fc/Fc}^+$) et présentent d'importants coefficients d'extinction molaire dans la région du spectre visible (transition $\pi-\pi^*$ entre 525 et 680 nm selon la nature des substituants, $\epsilon \approx 2-4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁵² Ces caractéristiques font de ces colorants d'excellents oxydants à l'état excité, particulièrement adapté à la sensibilisation de semi-conducteurs de type p. Une particularité supplémentaire très importante des dérivés du pérylène imide est que le radical anion possède une signature spectrale très différente de celle de ses états excités. Cette caractéristique a permis de mettre en évidence, sans ambiguïté, les espèces transitoires qui se forment après l'excitation lumineuse du colorant sur le semi-conducteur.⁸⁵ Il a ainsi été montré que sur NiO, l'état à charges séparées NiO^+-P^* se forme très rapidement (en moins de 1 ps) après excitation du colorant, mais comme dans le cas des autres sensibilisateurs testés à ce jour, la vitesse de recombinaison des charges est également très rapide (quelques picosecondes).⁸⁵⁻⁸⁸ Ce résultat est très différent de celui obtenu avec les colorants greffés sur TiO_2 pour lesquels la durée de vie de l'état à charges séparées est particulièrement longue (domaine de la μs).⁸⁹

Bien que les performances photovoltaïques obtenues avec de tels colorants restent faibles (cf. Chap. 1), cette étude constituait néanmoins la première preuve irréfutable du mécanisme de sensibilisation d'un semi-conducteur de « type p » (NiO) et se caractérise par l'injection d'une lacune électronique dans sa bande de valence depuis l'état excité du colorant.^{84,85} La première synthèse de la dyade **D1** a également été mise au point lors de la thèse du docteur Jérôme Fortage.⁸⁴ Une partie de l'étude photophysique a ainsi pu être effectuée par l'équipe du Professeur

(84) Fortage, J. *Synthèse et caractérisation d'édifices bisporphyriniques pour la séparation photo-induite de charges -- Sensibilisation par photo-injection de lacunes électroniques dans des nanoparticules d'oxyde de nickel par des pérylènes imides.*, Faculté des sciences et des techniques, Université de Nantes, **2006**.

(52) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

(85) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.

(85) . (86) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19403-19410. (87) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134-16139. (88) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y.-B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.

(89) Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, *8*, 171.

Leif Hammarström, et des premiers résultats photovoltaïques intéressants nous ont incités à continuer dans cette voie (IPCE multiplié par 3 par rapport au colorant de référence). Néanmoins, la faible quantité de produit disponible (9 mg) et les résultats photophysiques manquant, ne nous ont pas permis de conclure l'étude de ce colorant.

II. DES DYADES COMME SENSIBILISATEURS DE NIO : SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS

1. Introduction

Suite aux résultats préliminaires obtenus avec la dyade **D1**, il a été décidé au début de cette thèse de re-synthétiser cette dyade, ainsi que d'en développer des variantes dans le but d'augmenter les performances photovoltaïques finales. Cette voie de synthèse a ainsi été optimisée en la rendant plus convergente. Ainsi la synthèse de dyades, composées d'un chromophore jouant le rôle d'accepteur primaire d'électron lié de façon covalente à un accepteur secondaire d'électron a-t-elle été entreprise (Schéma 17). Par anticipation, nous pensons que le fait de rajouter un accepteur d'électron sur le pérylène permettrait d'éloigner la charge négative de la surface du semi-conducteur ; ce qui pourrait retarder la recombinaison des charges et donc accroître l'efficacité de ces cellules en maximisant l'efficacité de la réaction de régénération entre I_3^- et S^- . Cette approche n'est pas sans rappeler les travaux de Bignozzi et de Grätzel où des dyades avaient été immobilisées sur des semi-conducteurs de « type n » pour conduire à des états à charges séparées de durées de vie très importantes (de l'ordre de la milliseconde).^{90,91}

(90) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11815-16. (91) Hirata, N.; Lagref, J.-J.; Palomares, E. J.; Durrant, J. R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Di Censo, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595-602.

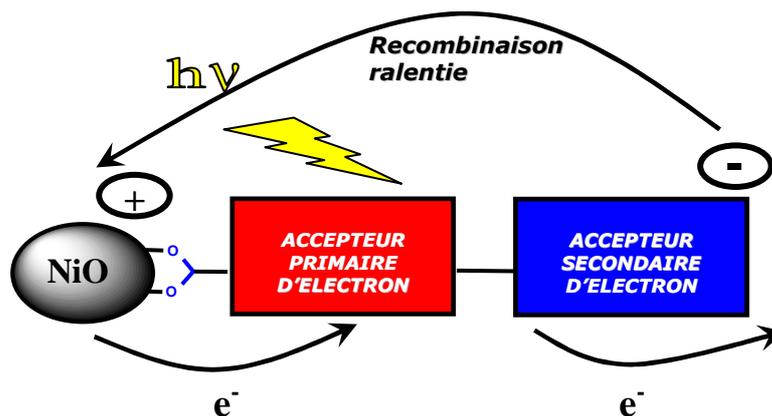


Schéma 17 : principe de fonctionnement anticipé des dyades greffées sur NiO.

Cette série de dyades (Figure 25) se divise en deux familles distinctes : celles dans lesquelles le chromophore est un pérylène mono imide trisubstitué (PMI) et celles dont le chromophore est un pérylène bis imide tétrasubstitué (PDI). L'intensité de la transition fondamentale augmente avec la conjugaison, tandis que son énergie diminue (PMI : $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$; $\epsilon = 30000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et PDI : $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$; $\epsilon = 80000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La transition $S_0 \Rightarrow S_1$ est en effet polarisée selon l'axe principal de la molécule et accentuée par les fonctions imides de part et d'autre du PDI.⁵²

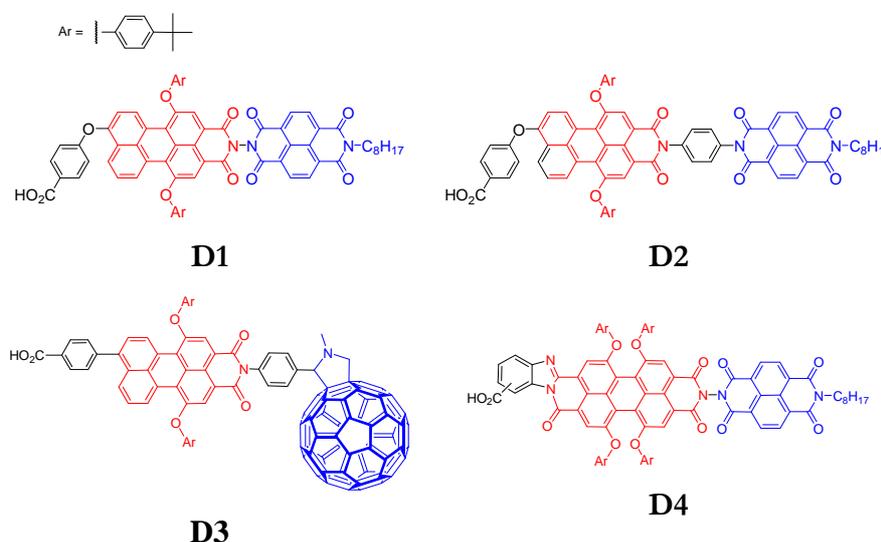


Figure 25 : Structures des dyades envisagées ; rouge = chromophore, bleu = accepteur.

Les substituants phénoxy ont par ailleurs un double rôle. Ils contribuent tout d'abord à la solubilité en milieu organique de ces composés par la présence des groupements carbonés et entraînent une torsion conformationnelle du cœur du pérylène (Figure 26). En effet, cette perte

(52) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

de planéité diminue les phénomènes d'empilements intermoléculaires, ce qui lui confère une meilleure solubilité dans les solvants organiques. Ils permettent également de moduler, par leurs effets donneurs, le potentiel de réduction du pérylène imide de façon à générer un réducteur significativement élevé.

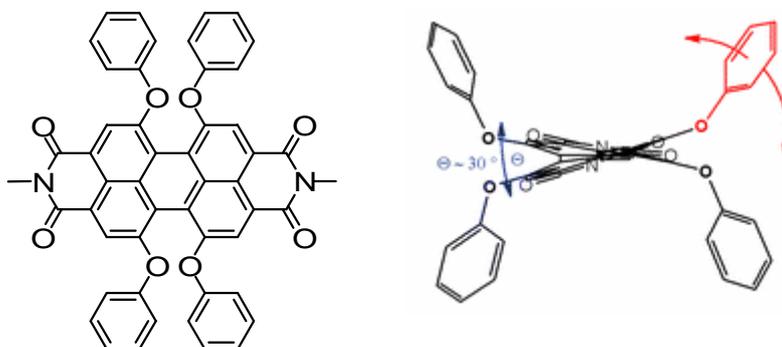


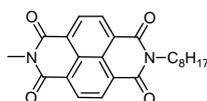
Figure 26 : Illustration de la structure d'un pérylène tétrasubstitué montrant l'angle de torsion induit par les groupes phénoxy.

Ainsi, un choix judicieux du squelette pérylène et de la nature et du nombre de substituants permet d'obtenir des colorants stables, dotés de propriétés optiques et redox modulables.

2. Choix des accepteurs secondaires d'électrons

Les unités employées pour constituer des dyades doivent avoir un potentiel d'oxydo-réduction adéquat pour fournir une enthalpie libre (ΔG_{sc}) substantielle à la réaction de transfert de charge ($E_{red} < E_{red\ PMI\ ou\ PDI}$). Il a fallu également prendre en compte les signatures spectrales de l'accepteur à l'état fondamental et à l'état réduit. En effet, pour ce qui concerne l'état réduit, les futures mesures d'absorption transitoire permettront de déterminer les cinétiques de transfert de charge à condition que les différents radicaux photogénérés (PMI^* , $PMI^{\bullet+}$ et A^{\bullet}) soient observables à des longueurs d'ondes différentes. Pour l'état fondamental, l'absorption dans le visible doit être faible de façon à ne pas écranter l'absorption du sensibilisateur. Ainsi, deux accepteurs d'électron ont été choisis :

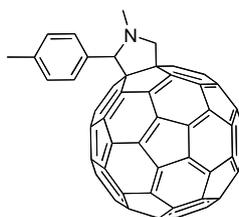
Un naphthalène bisimide : NBI



$$E_{\text{red}} \approx -0,6 \text{ V (vs SCE)}$$

L'accepteur NBI possède une signature d'absorption à l'état réduit (NBI^{•-}) bien commentée dans la littérature (466, 602 et 690 nm).^{92,93} De plus, son spectre d'absorption à l'état fondamental se situe à des longueurs d'onde inférieures à celles des transitions $\pi-\pi^*$ des pérylènes, ce qui exclut un piégeage de la fluorescence par transfert d'énergie. La synthèse convergente de ces dyades permet l'introduction relativement aisée d'un group phényle entre le PMI et le NBI. Ainsi, si les transferts d'électrons ne sont pas altérés, le temps de vie de l'état à charges séparées une fois ancré sur NiO devrait être plus long, du fait de l'augmentation de la distance entre le surface et le NBI réduit.

Le fullerène C₆₀



$$E_{\text{red}} \approx -0,6 \text{ V (vs SCE)}$$

Des calculs théoriques⁹⁴ avaient prédit que la molécule de C₆₀ devrait avoir un caractère accepteur d'électrons et, en principe, pourrait accepter jusqu'à 6 électrons pour former un hexaanion C₆₀⁶⁻, ce qui a été vérifié expérimentalement.⁹⁵ Par ailleurs, de par la symétrie sphérique du C₆₀, la transition du niveau fondamental vers le premier niveau excité (S₀ ⇒ S₁) est interdite.⁹⁶ Seules les vibrations de la molécule réussissent à déformer suffisamment cette géométrie pour lever partiellement cette interdiction et permettre une faible absorption ($\epsilon = 826 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 520 nm dans le toluène).⁹⁷ Cette dernière caractéristique fait du C₆₀, en plus d'être un bon accepteur d'électrons, un accepteur d'énergie.

(92) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5118-5119. (93) Miller, S. E.; Zhao, Y.; Schaller, R.; Mulloni, V.; Just, E. M.; Johnson, R. C.; Wasielewski, M. R. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 167-183.

(94) Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909-2913.

(95) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.

(97) Javier, C.; José, L. S.; José, L. L.; Nadine, J.; José, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 105-107.

Depuis la mise au point en 1990 du processus de synthèse de quantités macroscopiques du C_{60} , sa réactivité chimique a fait l'objet de nombreuses études. Des réactions permettant de greffer des groupements à la surface du C_{60} ont été découvertes et, à ce jour, de très nombreux dérivés du C_{60} ont été produits. Tout un domaine de la chimie des fullerènes a été dominé ces dernières années par la volonté d'associer l'excellent accepteur qu'est le C_{60} avec des donneurs de différents types, en vue de former des dyades donneur-accepteur susceptibles de donner lieu à des phénomènes de transfert photoinduit. Par ailleurs, les fullerènes sont connus pour leur faible énergie de réorganisation ($\lambda \approx 0,2$ eV), qui accélère la séparation des charges et diminue leur recombinaison et situe *a priori* cette dernière dans la région inverse de Marcus.^{98,99}

Pour ces raisons, nous avons décidé d'entreprendre la synthèse de la dyade correspondante comportant l'unité pérylène mono-imide comme chromophore associée au fullerène C_{60} comme accepteur d'électron.

3. Synthèses des différentes dyades

a. Le NBI comme accepteur secondaire

Les trois premières étapes de cette voie de synthèse sont identiques à celles utilisées dans la voie originale. Elles ont été mises au point par l'équipe de Wasielewski et reprises plus tard par Lindsey, pour la conception d'architectures moléculaires mimant l'effet d'antenne.^{92,100,101} Le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride est d'abord décarboxylé en présence d'acétate de zinc et de di-tert-butylaniline, dans un autoclave à 190°C sous une pression autogène de 20 bars. Le pérylène mono imide obtenu (**1**) est tribromé par un large excès de dibrome dans le chloroforme à reflux. Il est intéressant de noter que, lors de cette étape, il se forme un isomère de position 9' en quantité non négligeable mais qui est aisément séparé du produit désiré par chromatographie sur gel de silice. Les atomes de brome, en position 1 et 6 sur le cœur du pérylène, sont ensuite substitués par des groupements para tert-butylphénoxy par un couplage de

(99) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4425-4428.

(92) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5118-5119. (100) Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7216-7219. (101) Tomizaki, K.-y.; Thamyongkit, P.; Loewe, R. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1191-1207.

Ullmann.¹⁰⁰ Le composé (**3**) est obtenu avec un rendement global de 32% sur les trois étapes (Schéma 18).

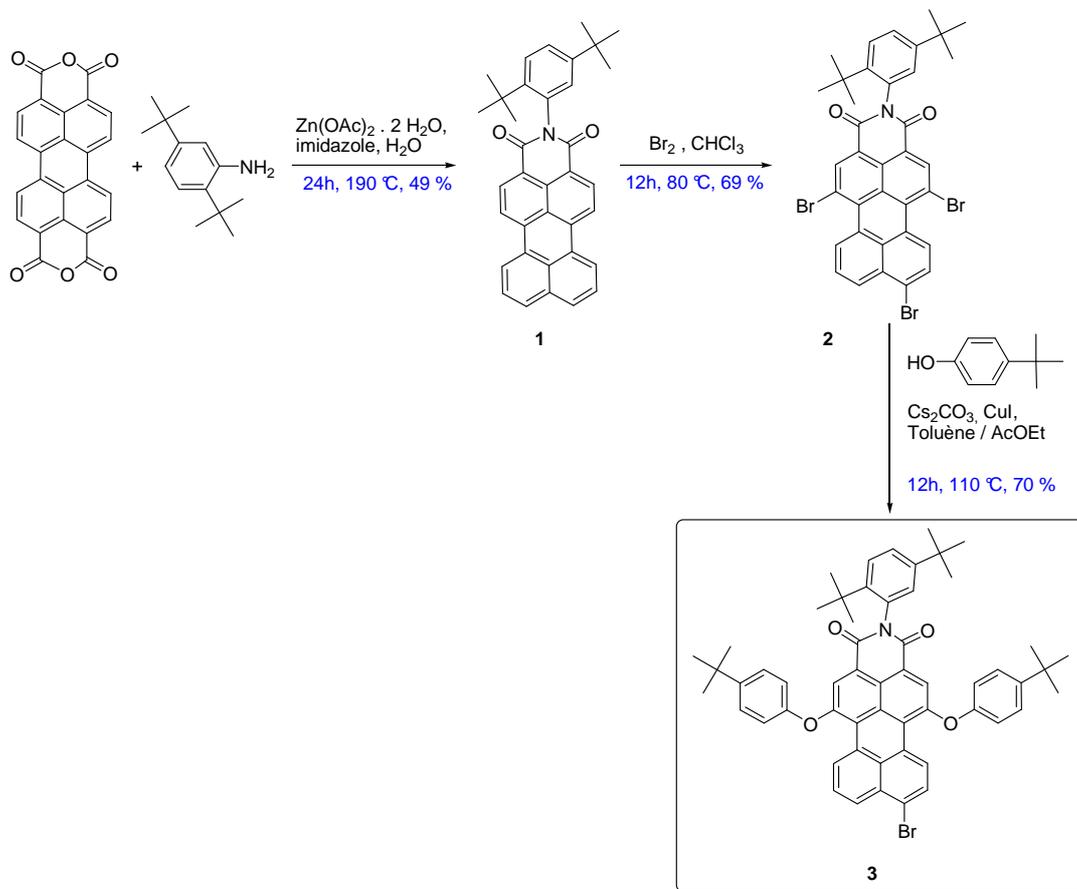


Schéma 18 : Synthèse du pérylène **3**

L'introduction du troisième groupement O-aryle a été réalisée à ce stade. La fonction d'ancrage (CO_2H) protégée par un groupement benzyle est donc greffée par substitution nucléophile aromatique.¹⁰¹ La déprotection de la fonction imide en anhydride, réalisée en condition basique, induit la saponification concomitante de la fonction acide carboxylique pour donner le composé (**5**) (Schéma 19).

(100) Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7216-7219.

(101) Tomizaki, K.-y.; Thamyingkit, P.; Loewe, R. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191-1207.

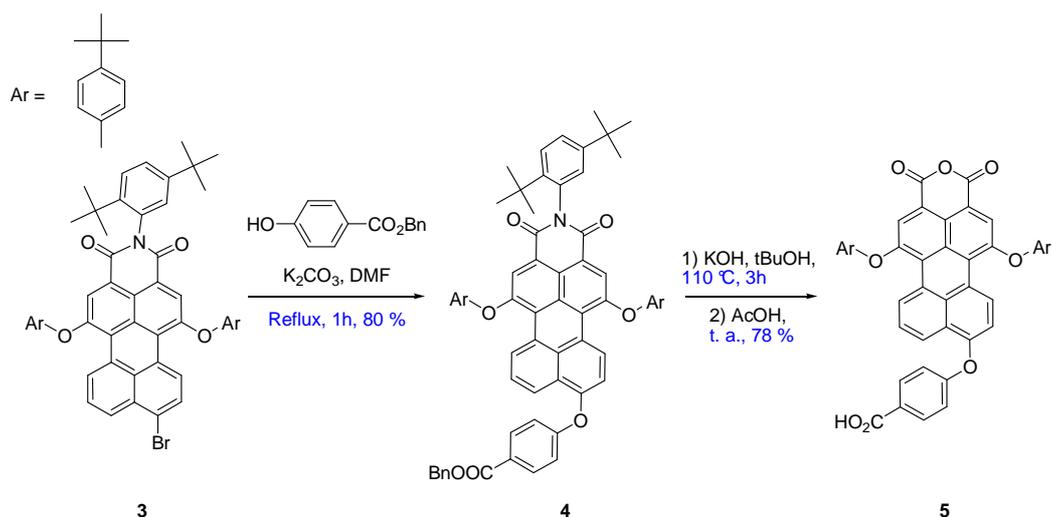


Schéma 19 : Synthèse du pérylène 5

La fonction anhydride réagit enfin avec le naphthalène bis imide dissymétrique porteur d'une fonction hydrazine en présence d'imidazole fondu pour donner la dyade **D1** (Schéma 20).⁹⁹

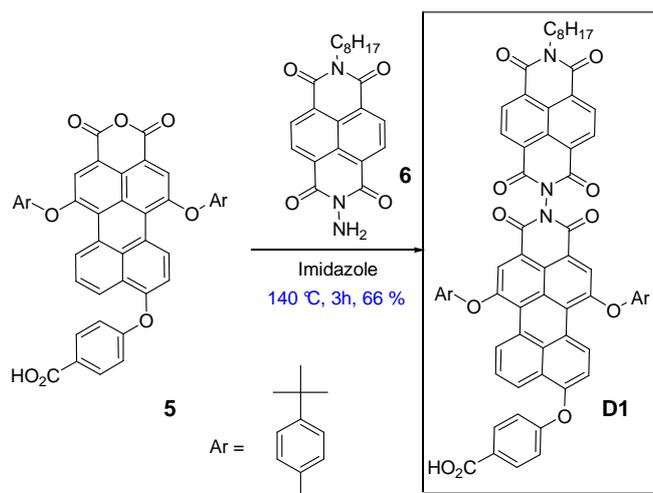


Schéma 20 : Synthèse de la dyade D1

Il est à noter que le naphthalène bis imide dissymétrique (**6**) a été synthétisé selon la méthode décrite par Wasielewski, avec un rendement de 76 % (Schéma 21).¹⁰²

(99) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4425-4428.

(102) Hayes, R. T.; Wasielewski, M. R.; Gosztola, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5563-5567.

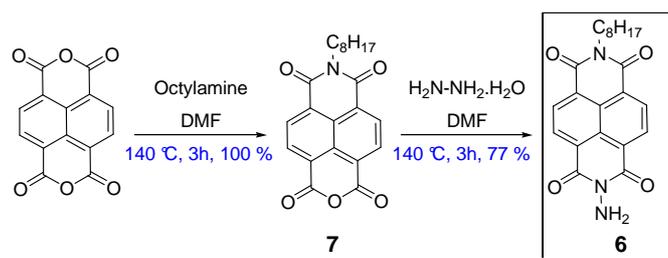


Schéma 21 : Synthèse du naphthalène 6

Cette voie de synthèse présente l'avantage d'être convergente, c'est-à-dire qu'elle installe l'accepteur secondaire d'électron lors de la dernière étape. Ceci autorise donc la synthèse d'analogues de la dyade **D2**, à partir de naphthalène bis imide diversement substitué, obtenu à partir du composé (7). Dans cette optique, et afin de déterminer l'influence de la distance séparant le pérylène du naphthalène, la dyade comportant un noyau phényle comme espaceur a été synthétisée (Schéma 22).

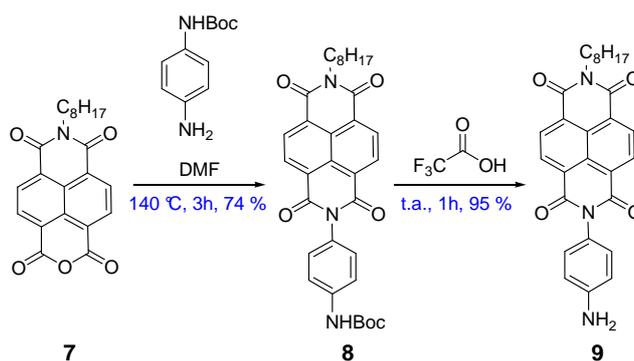
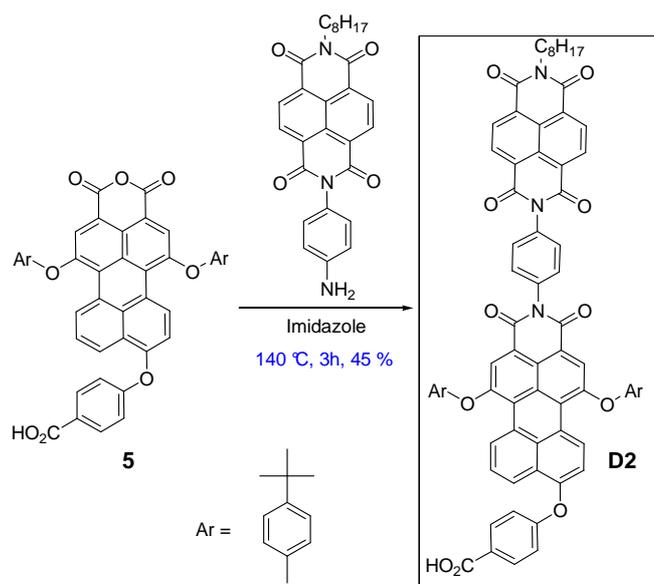


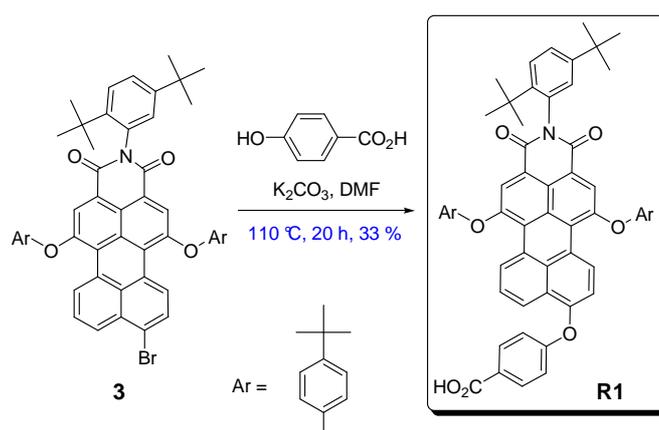
Schéma 22 : Synthèse du naphthalène 9

Ainsi le naphthalène bis imide (9) est préparé en deux étapes à partir du composé (7) par une réaction d'imidification avec l'aniline substituée par un groupe NH-Boc puis déprotection du groupement Boc par l'acide trifluoroacétique (Schéma 22).

Schéma 23 : Synthèse de la dyade **D2**

Finalement, la dyade **D2** est synthétisée par réaction d'imidification entre le naphtalène bis-imide (**9**) et le pérylène mono-anhydride (**5**) avec un rendement de 45 % (Schéma 23).

Le sensibilisateur **R1**, qui sert de référence vis-à-vis des dyades **D1** et **D2** est quant à lui préparé par une réaction de substitution nucléophile aromatique de l'atome de brome de (**3**) en présence d'acide 4-hydroxybenzoïque et de carbonate de potassium (Schéma 24). Le composé **R1** est isolé avec un rendement de 33%.⁸⁵

Schéma 24 : Préparation du pérylène **R1**.

(85) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.

b. Le fullerène C₆₀ comme accepteur d'électron

D'un point de vue synthétique, le C₆₀ a été introduit via la réaction de Prato à partir d'un aldéhyde (Schéma 25).^{103,104}

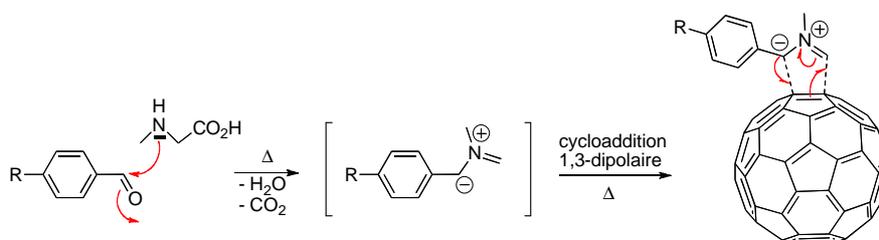


Schéma 25: exemple de réaction de Prato

La première partie de cette synthèse a donc consisté à préparer le pérylène mono imide (**10**), porteur d'une fonction aldéhyde protégée. Ainsi l'aniline substituée (**12**) est préparée en deux étapes à partir du para-nitrobenzaldéhyde par protection sous forme d'acétal par le néopentylglycol dans des conditions classiques puis par réduction du groupement nitro en aniline (Schéma 26).¹⁰⁵

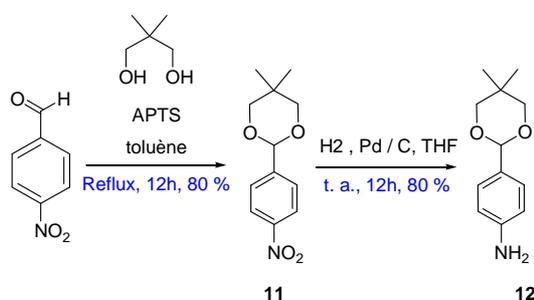


Schéma 26 : Synthèse de l'aniline substituée 12

(103) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799. (104) Prato, M.; Lucchini, V.; Maggini, M.; Stimpfl, E.; Scorrano, G.; Eiermann, M.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479-8480.

(105) Imahori, H.; Azuma, T.; Ajavakom, A.; Norieda, H.; Yamada, H.; Sakata, Y. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7233-7237.

En parallèle, le pérylène mono imide (**3**) est converti en anhydride (**13**) puis l'aniline portant la fonction aldéhyde protégée (**12**) est condensée sur ce dernier en présence d'imidazole fondu comme solvant (Schéma 27).⁹⁹

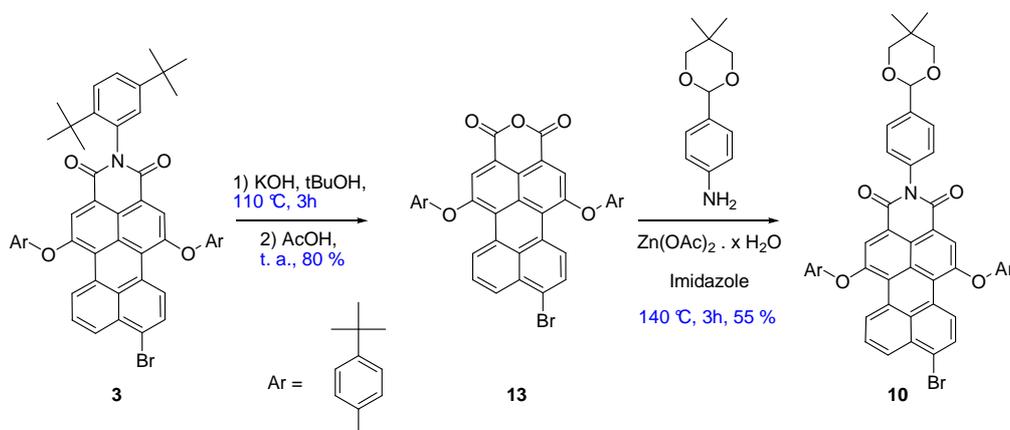


Schéma 27 : Synthèse du pérylène 10

L'introduction par substitution nucléophile aromatique du troisième groupement O-aryle portant la fonction d'ancrage (CO₂H) protégée par un groupement benzyle n'a pas porté ses fruits. Différentes conditions ont été testées, mais toutes se sont avérées inefficaces. Nous avons observé, soit la dégradation du produit de départ, en raison des conditions trop drastiques provoquant très certainement la destruction de la fonction aldéhyde, soit l'absence de réaction en raison de la réactivité trop faible du dérivé bromé (Schéma 28).

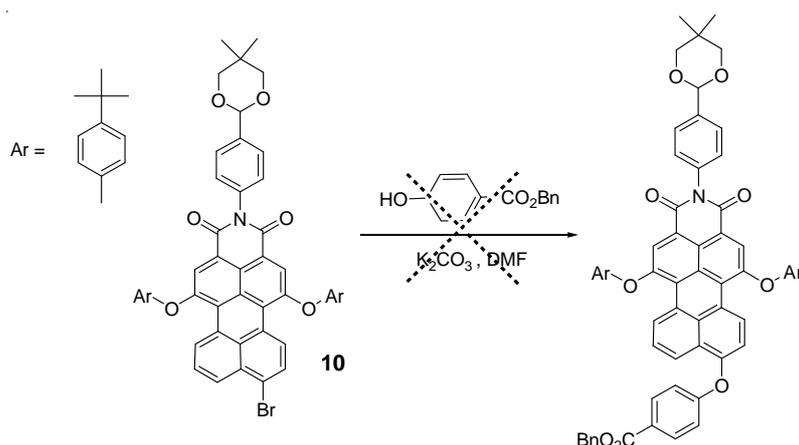


Schéma 28 : réaction de O-arylation du pérylène 10

(99) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4425-4428.

Nous avons donc décidé d'introduire la fonction d'ancrage non plus via la formation d'un éther d'aryle mais plutôt par une liaison carbone-carbone. De plus, afin de faciliter l'étape de déprotection de la fonction acide effectuée cette fois lors de la dernière étape, c'est-à-dire en présence du C_{60} , nous avons décidé d'utiliser le groupe protecteur para-méthoxybenzyl, connu pour se déprotéger dans des conditions plus douces, en lieu et place du groupement benzyle. Le couplage que nous avons décidé d'utiliser est le couplage de Stille puisque quelques exemples de la littérature ont montré son efficacité vis-à-vis du composé (3).¹⁰⁶ Ainsi a-t-il fallu préparer le synthon stannique (15), en deux étapes à partir du chlorure de 4-iodobenzoyl par estérification par l'alcool para-méthoxybenzylique puis par échange halogène/métal en présence de tétrakis triphénylphosphine palladium (Schéma 29).

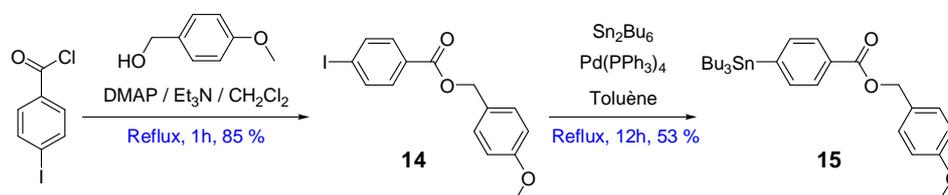


Schéma 29 : Synthèse du dérivé stannique 15

Le couplage de Stille entre le composé (10) et le dérivé stannique (15) dans les conditions décrites dans la littérature donne le pérylène (16). Celui-ci est déprotégé en milieu acide aqueux, pour donner le composé (17) porteur de la fonction aldéhyde (Schéma 30).¹⁰⁶

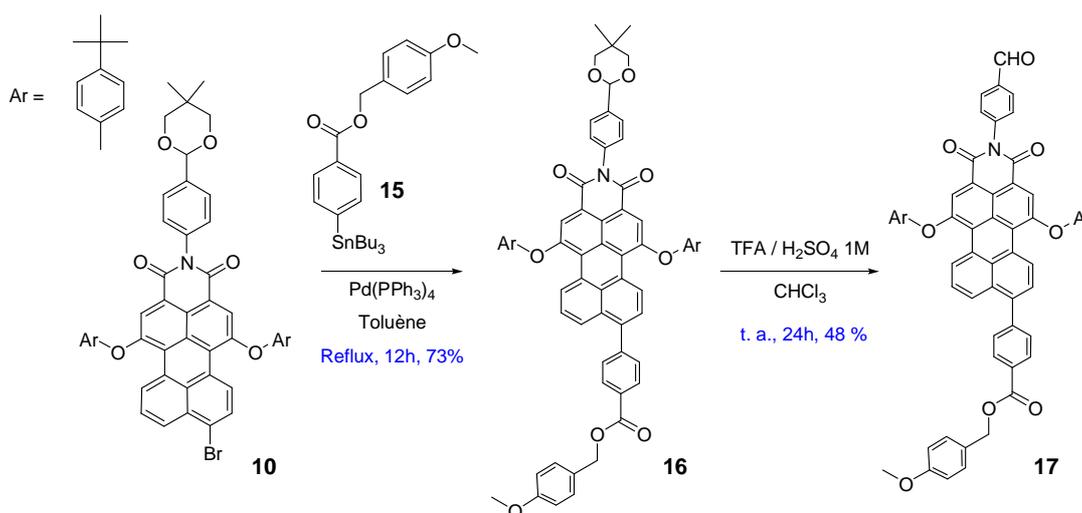


Schéma 30 : Synthèse du pérylène 17

(106) Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388-2395.

Ce dernier est ensuite placé dans les conditions de la réaction de Prato, à savoir en présence d'un excès de C_{60} et de sarcosine (N-méthyl glycine) dans le toluène à reflux.¹⁰³ La dyade PMI- C_{60} protégée (**18**) est ainsi obtenue avec un rendement conforme à ceux publiés dans la littérature pour ce type de réaction (66 %).^{98,99} Une déprotection de la fonction acide par l'acide trifluoroacétique dans le dichlorométhane donne le composé final **D3** (Schéma 31).

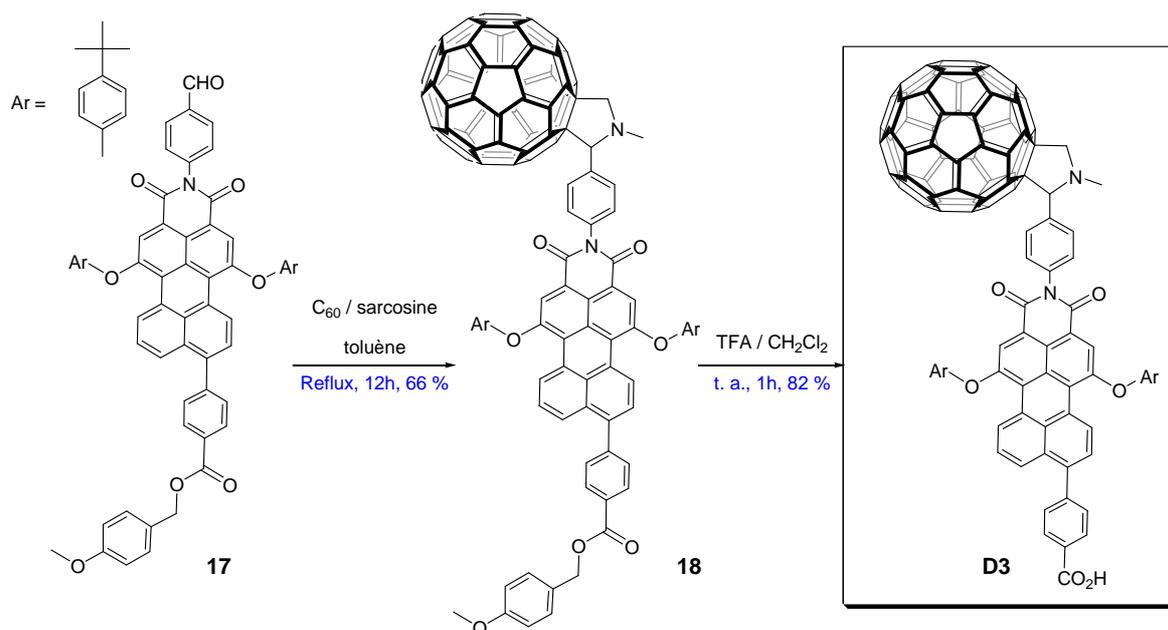


Schéma 31 : Synthèse de la dyade **D3**

La préparation du pérylène de référence **R2** a quant à elle été réalisée via un couplage croisé de Suzuki-Miyaura entre le PMI (**3**) et l'acide 4-carboxyphényl boronique commercial, selon une méthodologie décrite dans la littérature (Schéma 32).¹⁰⁷

(103) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.

(98) Gomez, R.; Segura, J. L.; Martin, N. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 717-720. (99) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4425-4428.

(107) Qiu, W.; Chen, S.; Sun, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 867-870.

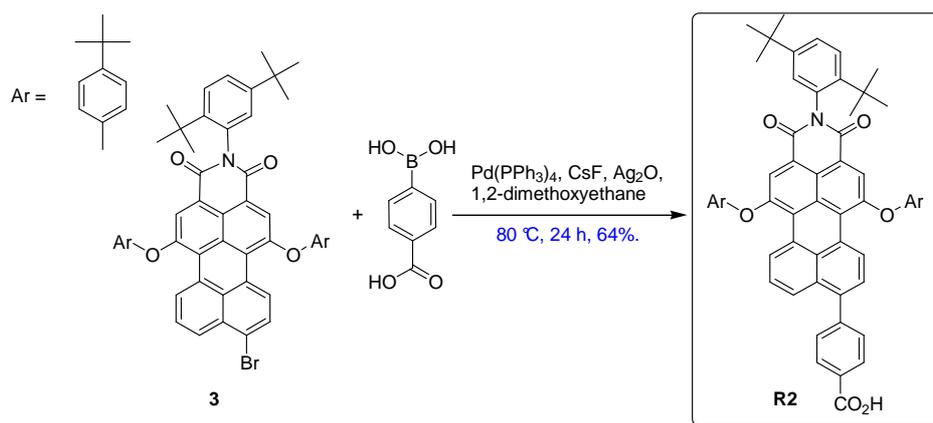


Schéma 32 : synthèse du pérylène de référence R2

c. Un pérylène bis imide tétrasubstitué comme chromophore

La synthèse de la dyade **D4**, dont le chromophore est un pérylène bis imide tétrasubstitué, repose sur des voies de synthèses largement décrites, pour la préparation de colorants pour TiO_2 .^{84,108,109} Les fonctions imide du composé (**19**), préparé précédemment au laboratoire, sont hydrolysées par une solution alcoolique de potasse. Les pérylènes (**20**) et (**21**) sont finalement séparés par chromatographie sur silice, et isolés avec des rendements respectifs de 40 et 38% (Schéma 33). Cette différenciation des produits mono et bis hydrolysés est particulièrement intéressante : le produit (**20**) permet de préparer en une étape un composé de référence à la dyade **D4**, obtenue quant à elle à partir de (**21**), également en une étape (réaction statistique).

(108) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493. (109) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971-1974. (110) Fortage, J.; Séverac, M.; Houarner-Rassin, C.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *197*, 156-169.

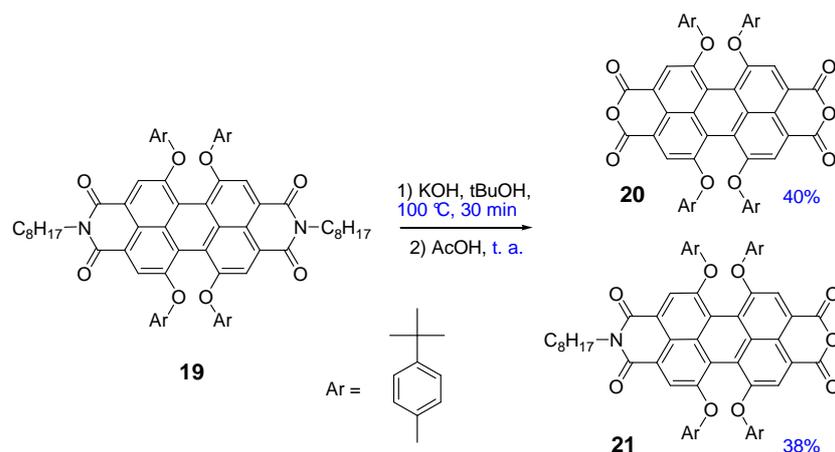


Schéma 33 : Synthèse des pérylènes 20 et 21.

Ainsi, le groupement benzimidazole, qui porte la fonction d'ancrage CO_2H , est-il introduit par condensation de l'acide 3,4-diaminobenzoïque commercial sur le pérylène (20), en présence d'acétate de zinc (acide de Lewis) dans l'imidazole fondu, selon la méthode déjà utilisée précédemment. Le sensibilisateur de référence **R3** est ainsi obtenu avec un rendement de 41% (Schéma 34).

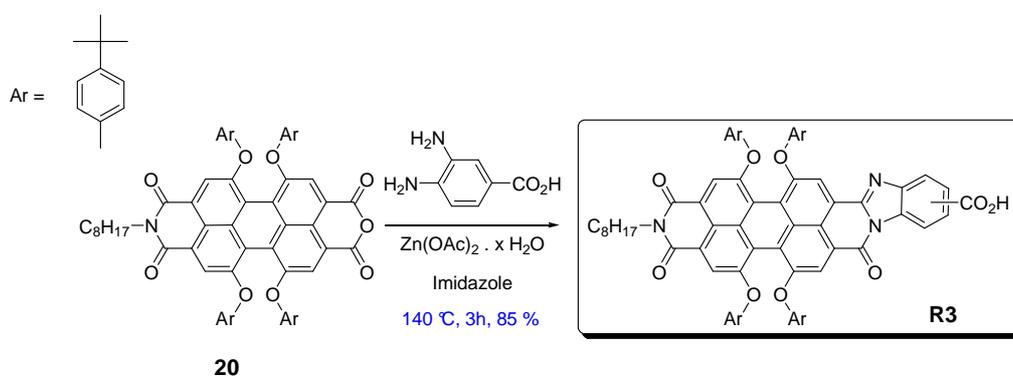


Schéma 34 : Synthèse du sensibilisateur R3

La dyade **D4** est quant à elle obtenue selon un processus « one pot » en deux étapes successives : le pérylène (21) réagit tout d'abord, en présence d'acétate de zinc dans l'imidazole fondu, avec le naphthalène (6) préparé précédemment, puis avec l'acide 3,4-diaminobenzoïque. Après purification sur gel de silice, la dyade **D4** est obtenue avec un rendement de 35 % (Schéma 35).

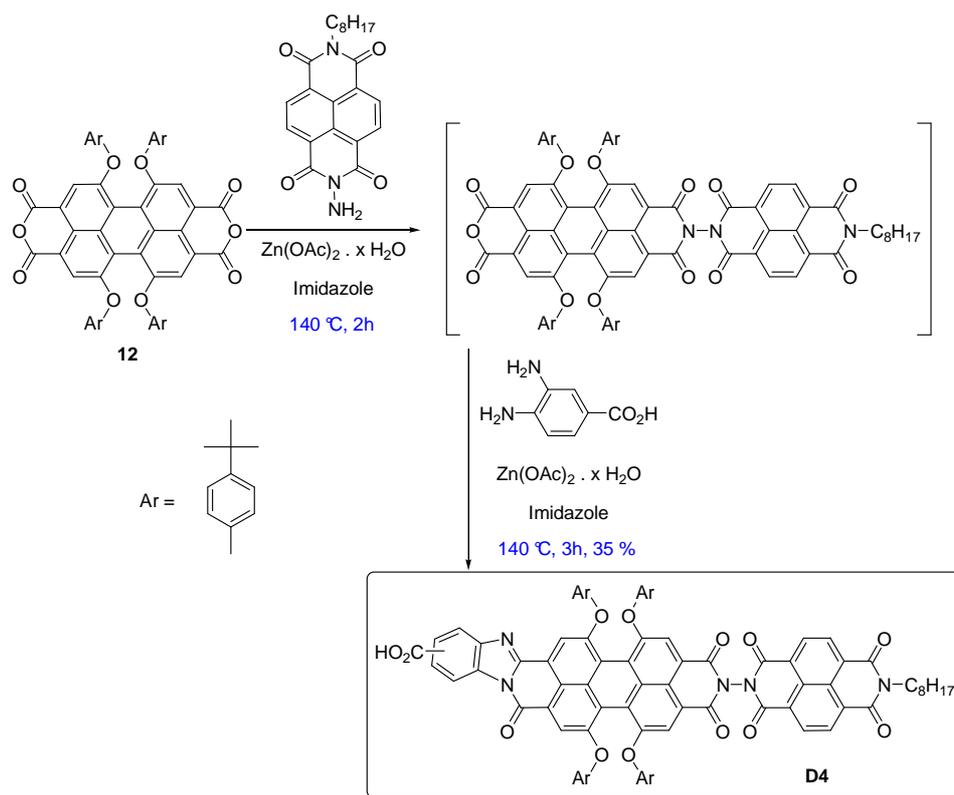


Schéma 35 : Synthèse de la dyade D4

A noter que les composés porteurs d'un groupement benzimidazole sont un mélange d'isomères de position de la fonction acide carboxylique.

4. Étude électrochimique

Les potentiels d'oxydoréduction des différentes dyades et références ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Ces mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS),
- électrode de travail : électrode de platine,
- contre électrode : fil en inox,
- électrolyte support : Bu_4NPF_6 à 0,1 mol/L dans le dichlorométhane, mesures enregistrées à température ambiante dans un milieu dégazé.

Les potentiels d'oxydoréduction sont rassemblés dans le tableau 15.

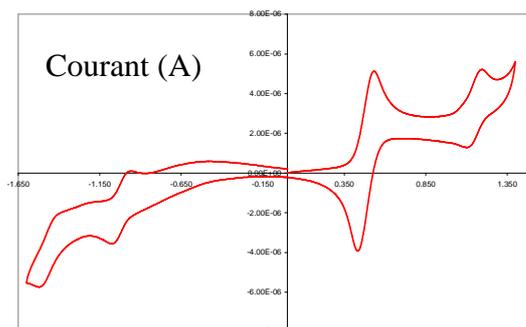


Figure 28 : voltammogramme du pérylène de référence R2 en présence de ferrocène

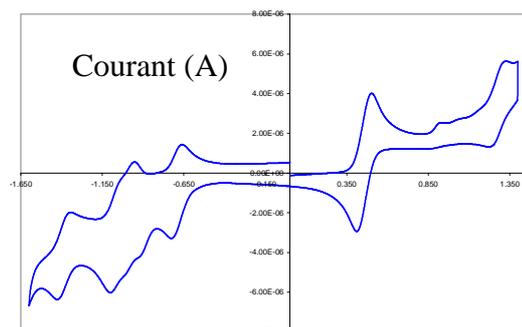
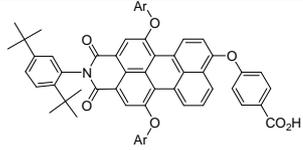
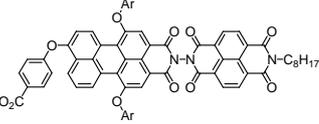
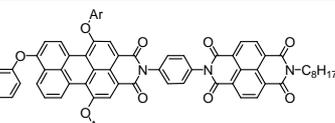
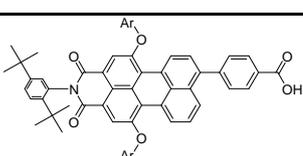
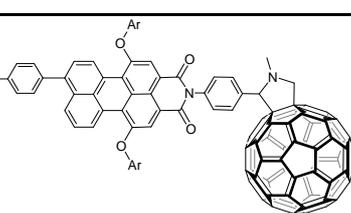
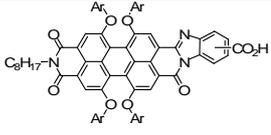
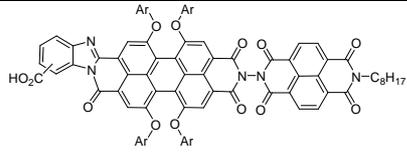


Figure 27 : voltammogramme de la dyade D3 en présence de ferrocène

Tableau 15 : Potentiels d'oxydoréduction des dyades et des références, dans le dichlorométhane et référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). A = accepteur d'électron = NBI ou C₆₀. [a] calculé à grâce à l'équation : $E_{\text{Red(PMI}^*/\text{PMI}^-)} = E_{00}(\text{I}^*/\text{PMI}) + E_{\text{Red(PMI}/\text{PMI}^-)}$

Colorant	E_{Red} (A/A-)	E_{Red} (PMI/PMI-)	E_{Ox} (PMI ⁺ /PMI)	$^a E_{\text{Red}}$ (PMI [*] /PMI ⁻)
V vs ECS				
 R1	//	-1,03	1,21	1,21
 D1	- 0,51	-0,90	1,18	1,30
 D2	- 0,59	-1,01	1,14	1,21
 R2	//	-1,01	1,19	1,23
 D3	-0,69	-0,97	1,28	1,22

	R3	//	-0,67	1,33	1,32
	D4	-0,57	-0,69	1,27	1,30

Tous les voltamogrammes présentent des processus de réduction et d'oxydation réversibles (,). Les voltamogrammes des composés de référence (**R1**, **R2** et **R3**) laissent apparaître deux vagues en réduction relativement proches et une vague en oxydation. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les valeurs relevées dans la littérature et correspondent respectivement à l'ajout d'un électron sur la BV et au retrait d'un électron de la HO du pérylène.^{110,111} La position de ces vagues permet de dégager une première tendance. La première vague de réduction du pérylène bis imide benzimidazole **R3** se situe autour de -0,65 V et la vague d'oxydation aux alentours de 1,30 V, tandis que pour les pérylènes mono imides et trisubstitués **R1** et **R2**, la première vague de réduction est à -1,0 V et la vague d'oxydation est proche de 1 V. Ceci signifie que les pérylènes bis imides benzimidazoles sont à la fois plus facilement réductibles et plus difficilement oxydables que les pérylènes mono imides. Cette différence de comportements électrochimiques entre les deux familles de pérylènes trouve sa source dans une compétition entre les effets donneurs des groupements phénoxy et les effets accepteurs des groupements bis imide.⁵²

Il est intéressant de noter que les potentiels d'oxydation et de réduction de **R1** et **R2** sont quasi identiques, ce qui indique que le remplacement de la fonction éther par le lien carbone-carbone affecte peu les niveaux énergétiques des orbitales frontières du pérylène, certainement du fait de la faible densité électronique en cette position. Dans les dyades **D1**, **D2** et **D3**, les accepteurs d'électrons que sont le NBI ou le C₆₀ sont réduits à des potentiels moins cathodiques (entre -0,5 V et -0,7 V) que le PMI (\approx -1 V), ce qui donne une force motrice significative pour la réaction de déplacement de PMI⁻ vers l'accepteur, ce qui valide l'approche choisie. Pour **D4**, la force motrice est plus faible ce qui pourra constituer une limitation quant au transfert d'électron vers le NBI.

(110) Fortage, J.; Séverac, M.; Houamer-Rassin, C.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *197*, 156-169. (111) Junqian, F.; Yuexing, Z.; Chuntao, Z.; Renjie, L.; Wei, X.; Xiyu, L.; Jianzhuang, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7000-7010.
(52) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

5. Spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission

a. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption et d'émission des différentes dyades et références ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante. Les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire ainsi que les niveaux d'énergie E_{00} de l'état excité singulet du pérylène sont consignés dans le tableau 16.

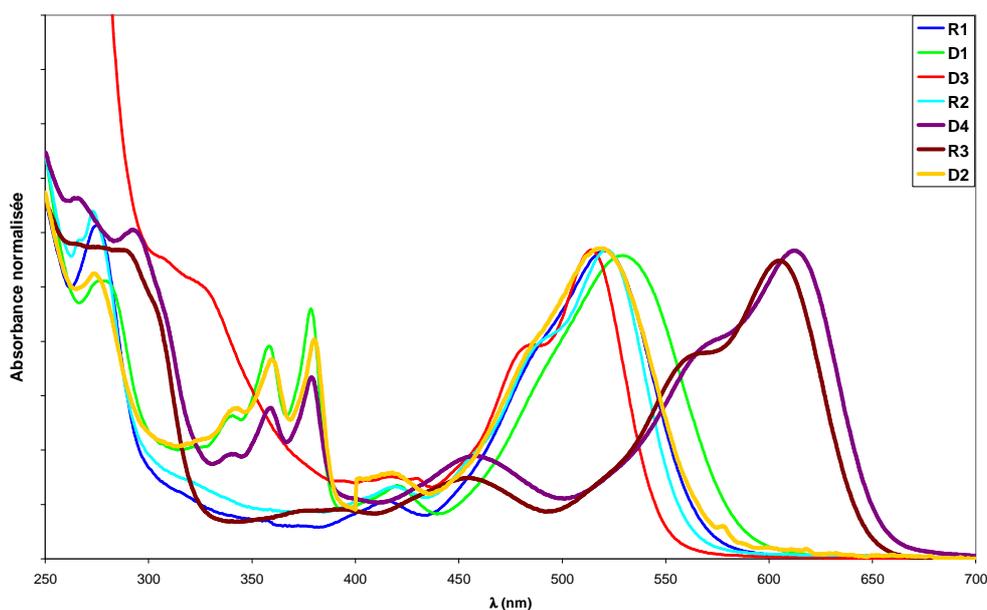
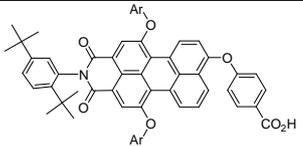
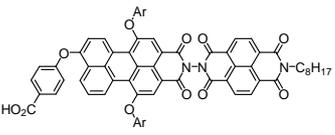
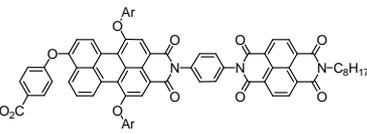
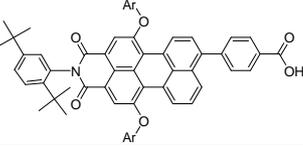
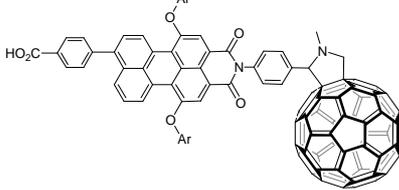
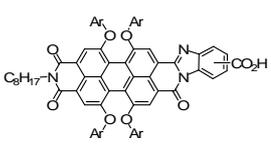
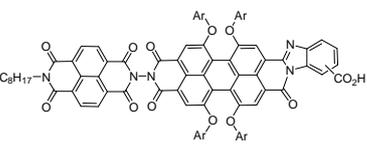


Figure 29 : Superposition des spectres d'absorption des colorants de référence et des dyades, enregistrés dans le dichlorométhane.

Tableau 16 : Données de spectroscopies d'absorption et d'émission enregistrées dans le dichlorométhane. Le niveau d'énergie E₀₀ de l'état excité singlet du pérylène est calculé à partir de l'équation : $E_{00} = 1240/\lambda_{\text{inter}}$; où E₀₀ est exprimé en eV et λ_{inter} (nm) est la longueur d'onde à l'intersection des spectres d'absorption et d'émission.

Colorants		λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	E ₀₀ (¹ S) (eV)
	R1	413	7,2.10 ³	587	2,24
		487	2,12.10 ⁴		
		519	3,17.10 ⁴		
	D1	273	1,24.10 ⁴	//	2,24
		323	5,6.10 ³		
		340	6,6.10 ³		
		358	9,7.10 ³		
		530	12,7.10 ⁴		
	D2	275	6,88.10 ³	590	2,22
		360	7,19.10 ³		
		380	5,57.10 ³		
		517	1,62.10 ⁴		
	R2	273	1,75.10 ⁴	588	2,24
		419	3,21.10 ³		
		520	1,28.10 ⁴		
	D3	274	1,24.10 ⁴	575	2,19
		419	1,12.10 ³		
		524	4,47.10 ³		
	R3	375	1,14.10 ⁴	645	1,99
		389	1,15.10 ⁴		
		451	1,83.10 ⁴		
		602	6,66.10 ⁴		
	D4	266	3,47.10 ³	645	1,99
		292	3,16.10 ³		
		359	1,45.10 ³		
		379	1,74.10 ³		
		457	9,8.10 ²		
		612	2,96.10 ³		

Les sensibilisateurs étudiés ici présentent des bandes d'absorption intenses dans deux régions distinctes : dans la région comprise entre 450 et 650 nm, puis aux alentours des 280 nm. Les bandes d'absorption dans la région du visible sont des transitions $\pi-\pi^*$ qui se produisent entre les orbitales HO (la plus haute occupée) et BV (la plus basse vacante) localisées sur le squelette du

pérylène.¹¹² Nous pouvons par ailleurs distinguer ici deux familles de colorants, qui se différencient par leur comportement spectroscopique : les pérylènes bis imide tétra substitués et les mono imide tri substitués. La position de la bande correspondant à la transition fondamentale des PMI est localisée vers 530 nm et vers 600 nm pour les PDI. Cet effet bathochrome s'explique par l'augmentation de la conjugaison lorsque l'on passe d'un PMI à un PDI, ainsi que par l'effet donneur du groupement phénoxy qui déstabilise l'orbitale frontière la plus haute occupée du pérylène. L'augmentation du nombre de phénoxy provoque alors un rapprochement entre la HO et la BV, abaissant par conséquent le niveau d'énergie de l'état excité du colorant. Les composés **R3** et **D4** présentent également des bandes d'absorption entre 360 et 390 nm, absentes dans les spectres d'absorption des autres colorants. Selon une étude publiée par Adachi, ces bandes sont des transitions avec un fort caractère à transfert de charge entre les orbitales π du benzimidazole et les orbitales π^* du pérylène.¹¹³ Les coefficients d'extinction molaire (à la longueur d'onde d'absorption maximale) sont du même ordre de grandeur pour les références, ce qui est cohérent avec la similarité des structures moléculaires. Néanmoins, il faut noter que le coefficient d'extinction molaire des dyades est systématiquement inférieur à celui de leurs références respectives, ce qui peut s'expliquer par une perturbation du moment dipolaire de transition causée par l'ajout de l'accepteur.

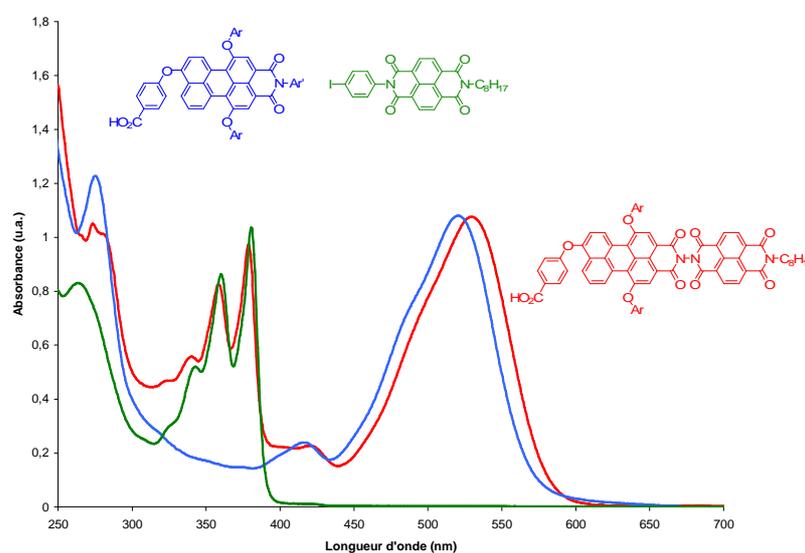


Figure 30 : Superposition des spectres d'absorption des sensibilisateurs S4 (81), S6 (88) et de la référence naphthalène bis imide, enregistrés dans le dichlorométhane.

(112) Chao, C.-C.; Leung, M.-k.; Su, Y. O.; Chiu, K.-Y.; Lin, T.-H.; Shieh, S.-J.; Lin, S.-C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323-4331.

(113) Adachi, M.; Nagao, Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2107-2114.

Nous pouvons également noter, concernant les dyades, que les transitions $\pi-\pi^*$ du naphthalène ou du C_{60} et des pérylènes ne se chevauchent pas (Figure 30). Cette caractéristique nous a permis d'exciter sélectivement l'unité pérylène au sein de la dyade. Nous pouvons également remarquer que ce spectre est une quasi superposition des spectres du pérylène **R1** et d'un accepteur seul. Ceci est le reflet d'une faible communication électronique entre ces deux unités. Il est imputable non seulement au nœud orbitalaire se trouvant sur l'azote de l'imide, mais aussi aux interactions stériques entre les deux unités qui obligent le pérylène et l'accepteur à se positionner perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Ceci implique que, a priori, chaque sous-unité garde les propriétés intrinsèques pour lesquelles elles ont été choisies.

b. Spectroscopie d'émission

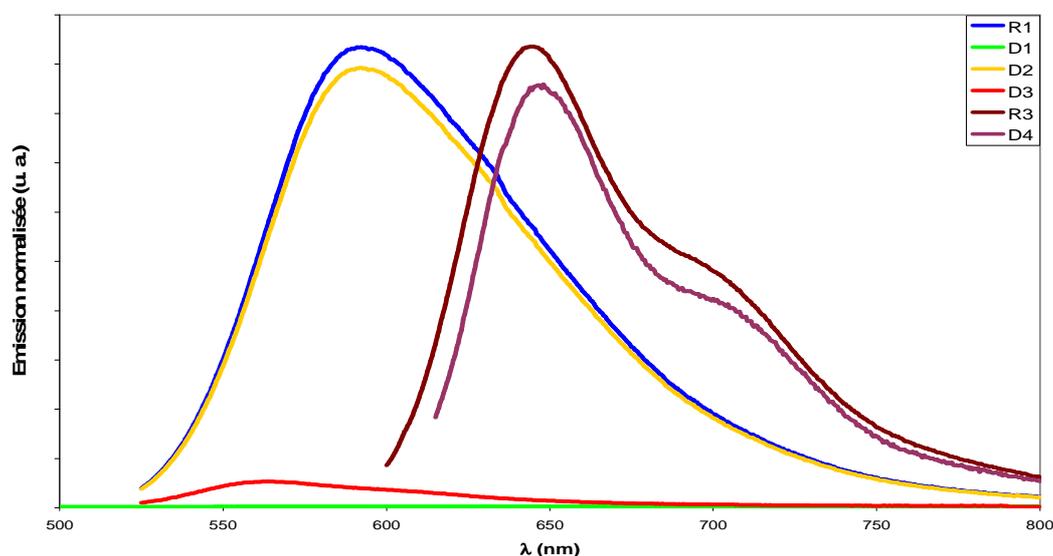


Figure 31 : Superposition des spectres d'émission des colorants de référence et des dyades, enregistrés dans le dichlorométhane, à température ambiante et en excitant le pérylène à son maximum d'absorption.

Les pérylènes trisubstitués possèdent un niveau d'énergie de l'état excité proche de 2,20 eV et fluorescent aux environs des 590 nm. Les pérylènes tétrasubstitués possèdent quant à eux un niveau d'énergie moins élevé de l'état excité singulet (2 eV) et leur bande d'émission se situe autour de 645 nm. Ce fort déplacement bathochrome des bandes d'émission (40 nm vis-à-vis d'un bis imide tétrasubstitué sans groupe imidazole) est attribué à la délocalisation des électrons π

du pérylène sur le groupement benzimidazole, ce qui induit un rapprochement énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO (Figure 31).¹¹⁴

Par ailleurs, les spectres d'émission des dyades en solution montrent ici aussi quelques différences selon la nature du chromophore et/ou de l'accepteur. Ainsi dans le cas des dyades **D2** et **D4** la fluorescence de l'état excité du pérylène n'est que très peu piégée par le naphthalène bis imide. En revanche, pour les dyades **D1** et **D3** la fluorescence de l'état excité du pérylène est éteinte de façon quasi quantitative (Figure 31).

Les explications de cette extinction de fluorescence diffèrent selon la nature de l'accepteur secondaire. En effet, dans le cas du NBI, un transfert d'énergie du pérylène vers le naphthalène est thermodynamiquement impossible, puisque l'état excité du naphthalène est beaucoup plus haut en énergie que l'état excité du pérylène (voir le spectre d'absorption de la dyade sur la (Figure 30). Par conséquent, le transfert d'électron photoinduit du pérylène vers le naphthalène semble être le processus le plus probable en solution. De ce fait, les différences observées entre **D1**, dont la fluorescence est totalement piégée et **D2** et **D4** peuvent s'expliquer de deux façons différentes. Entre **D1** et **D2**, le seul paramètre qui change est la distance séparant le PMI du NBI (et peut-être la géométrie de l'ensemble), et on peut donc penser que c'est cette augmentation de distance qui diminue fortement la vitesse de transfert d'électron. Dans **D4**, il n'y a pas d'espaceur entre le NBI et le PDI, et la distance entre les unités actives est semblable à celle de **D1**. L'absence de transfert d'électron peut cette fois s'expliquer par des raisons thermodynamiques ($\Delta G \approx -0,1$ eV), à savoir une inadéquation des potentiels de réduction des PDI et NBI pour obtenir une réaction de transfert d'électron favorisée, comme évoqué lors de l'étude électrochimique.

Dans le cas du C_{60} , l'extinction de la fluorescence du PMI dans la dyade **D3** peut s'expliquer soit par un transfert d'électron, soit par un transfert d'énergie du PMI vers le C_{60} . Étant donné qu'il n'y a pas d'interaction à l'état fondamental entre le PMI et le C_{60} , la valeur du premier niveau excité du fullerène reportée dans la littérature pour des architectures similaires peut être utilisée : $E_{00} \text{ } ^1C_{60} = 1,79$ eV.¹¹⁵ Ainsi l'état excité singulet du PMI (2,19 eV) est effectivement à un niveau d'énergie supérieur à celui du C_{60} , ce qui est cohérent avec un transfert d'énergie entre les deux unités. Pour savoir si un transfert d'électron entre le PMI et le fullerène est possible, il faut déterminer si un transfert de l'état singulet vers l'état à charges séparées est possible. Le niveau

(114) Quante, H.; Geerts, Y.; Mullen, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495-500.

(115) Baffreau, J. *Assemblages moléculaires dérivés du fullerène C60 et du pérylène : principe d'une antenne collectrice de lumière pour la conversion photovoltaïque*, Université d'Angers, **2006**.

d'énergie de l'état à charges séparées est calculé, dans le dichlorométhane, selon la formule de Rhem-Weller. Nous obtenons ainsi une valeur de ΔG° de -0,22 eV, ce qui indique que l'état à charges séparées est à un niveau inférieur à celui de $^1\text{PMI-C}_{60}$, et qu'un transfert d'électron est par conséquent également possible (Figure 32).

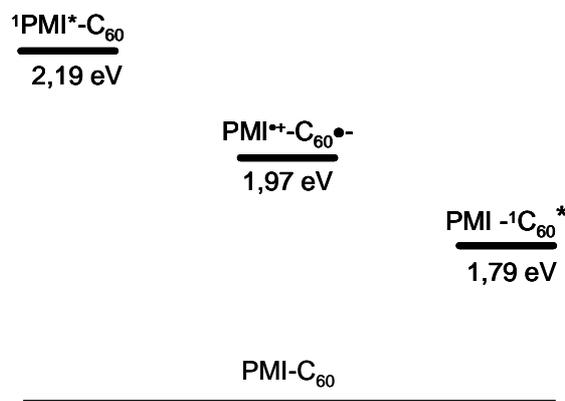


Figure 32 : Diagramme d'énergie des différents états de la dyade D3 en solution dans le dichlorométhane

L'état à charges séparées est ainsi à un niveau d'énergie intermédiaire entre l'état excité $^1\text{PMI-C}_{60}$ et l'état excité $\text{PMI}^{-1}\text{C}_{60}$. Ainsi si cet état à charges séparées est peuplé, une relaxation vers l'état fondamental peut se produire, comme une désactivation vers l'état singulet $\text{PMI}^{-1}\text{C}_{60}$ ou $\text{PMI}^{-3}\text{C}_{60}$. Il n'est pas possible de conclure ici quant au devenir de cet état chargé. Seule une étude en absorption transitoire permettra de déterminer le processus exact de désactivation (étude photophysique en solution présentée ci-après).

6. Études photophysiques des dyades D1, D2 et D3 en solution

La spectroscopie d'absorption transitoire est une méthode qui permet de visualiser en temps réel la dynamique de phénomènes très rapides. Ces études sont possibles grâce à la durée extrêmement courte (centaine de femtosecondes) des impulsions LASER utilisées. Le principe repose sur l'utilisation de deux impulsions provenant d'un même LASER. Une première impulsion intense (appelée impulsion « pompe ») perturbe le système. Cette perturbation peut conduire à une réorganisation énergétique ou électronique au sein de la molécule, ou initier une réaction telle une isomérisation ou une dissociation. La seconde impulsion (appelée impulsion

« sonde »), décalée dans le temps par rapport à la première, permet d'enregistrer le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon en fonction du délai avec l'impulsion « pompe ». En faisant varier le délai entre les deux impulsions, il est donc possible de suivre l'identité des espèces engendrées suite à l'excitation de l'échantillon. Les spectres d'absorption transitoire ont été enregistrés ici à des temps différents, en excitant sélectivement le pérylène à 520 nm par une impulsion laser de 100 fs.

Le comportement en solution des PMI de référence **R1** et **R2** est identique et peu surprenant. Les spectres d'absorption transitoire sont présentés sur la Figure 33.

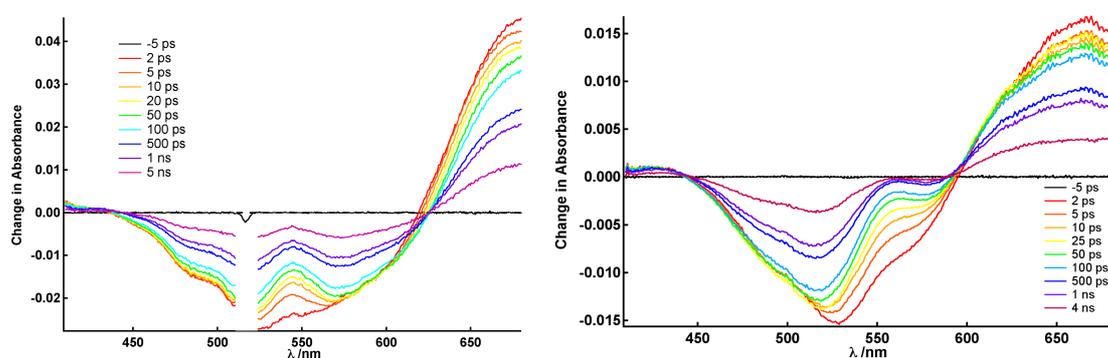


Figure 33 : Spectres d'absorption transitoire des pérylènes R1 et R2 dans le dichlorométhane.

Ainsi, rapidement après l'excitation on voit apparaître la signature spectrale de l'état excité singulet du PMI, caractérisé par une bande d'absorption à 650 nm et un blanchiment à 520 nm, dû à la déplétion de l'état fondamental après l'excitation.

a. Le naphthalène bis imide comme accepteur d'électron

Dans le cas de la dyade **D1**, très rapidement après l'excitation (840 fs), deux bandes d'absorption apparaissent à 440 et 665 nm, et un blanchiment autour de 540 nm (Figure 34a).

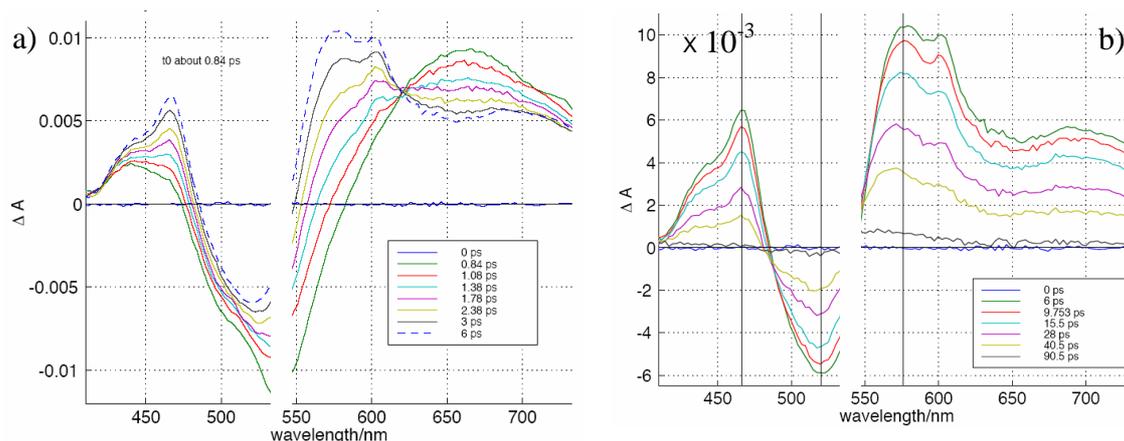


Figure 34 : Spectres d'absorption transitoire de la dyade D1 enregistrés dans le dichlorométhane.

Ces bandes sont caractéristiques de la formation de l'état excité du pérylène, et comparables à celles observées dans le spectre de la référence (Figure 33). Cet état excité est ensuite rapidement piégé en moins de 6 ps et trois nouvelles bandes apparaissent (Figure 34b). Les bandes à 475 et 600 nm constituent la signature spectrale du radical anion du naphthalène bisimide ($\text{NBI}^{\cdot-}$). La bande à 580 nm est attribuée au radical cation du pérylène ($\text{PMI}^{\cdot+}$). La constante de vitesse associée au processus de séparation des charges ($\text{PMI}^{\cdot+}\text{-NDI}$ vers $\text{PMI}^+\text{-NDI}^{\cdot-}$) est d'environ 1 ps, tandis que celle associée à la recombinaison des charges ($\text{PMI}^+\text{-NDI}^{\cdot-}$ vers $\text{PMI}^+\text{-NDI}$) est d'environ 70 ps. Ces résultats indiquent que, en solution, l'excitation du chromophore PMI dans la dyade **D1** induit un transfert d'électrons quantitatif vers le NBI pour conduire à l'état à charges séparées $\text{PMI}^+\text{-NDI}^{\cdot-}$.

L'introduction d'un espaceur phényle entre le PMI et le NBI dans la dyade **D2** a un impact significatif sur son comportement photophysique en solution : la photoexcitation du PMI ne résulte pas une séparation de charges. Les données spectrales et cinétiques indiquent qu'il n'y a aucune interaction entre ^1PMI et le NBI. En effet, le spectre d'absorption transitoire de **D2** ne présente que la signature de ^1PMI (Figure 35), comparable ici encore à celle de **R1** présentée Figure 33. Il semble ainsi que l'espaceur phényle diminue suffisamment la vitesse de transfert d'électron en raison de la distance plus grande entre PMI et NBI dans **D2** par rapport à **D1**.

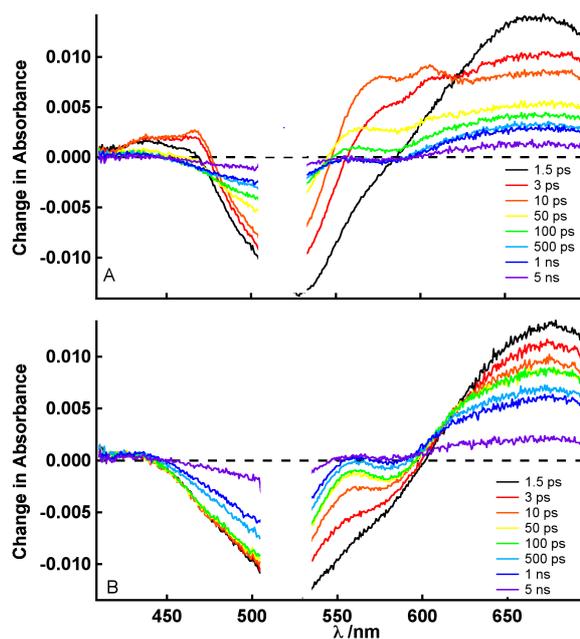


Figure 35 : Spectres d'absorption transitoire de la dyade D1 (en haut) et de la dyade D2 (en bas) dans le dichlorométhane.

b. Le fullerène C_{60} : accepteur d'électron ou d'énergie dans la dyade D3 ?

Malgré la présence d'un espaceur phényle entre le PMI et le C_{60} , l'état excité singulet ^1PMI est rapidement piégé en solution (environ 3 ps) et une nouvelle bande d'absorption apparaît à 600 nm, tandis que la bande attribuée au radical cation du pérylène ($\text{PMI}^{+\bullet}$, 580 nm), n'est pas observée. Il est connu dans la littérature que la signature spectrale de $^1C_{60}$ est une bande d'absorption vers 600 nm.¹¹⁶ Il apparaît donc clair que pour **D3** l'excitation du PMI conduit rapidement à un transfert d'énergie depuis ^1PMI vers $^1C_{60}$ (Figure 36).

(116) Dunsch, L.; Rapta, P.; Gromov, A.; Stasko, A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 547, 35-43.

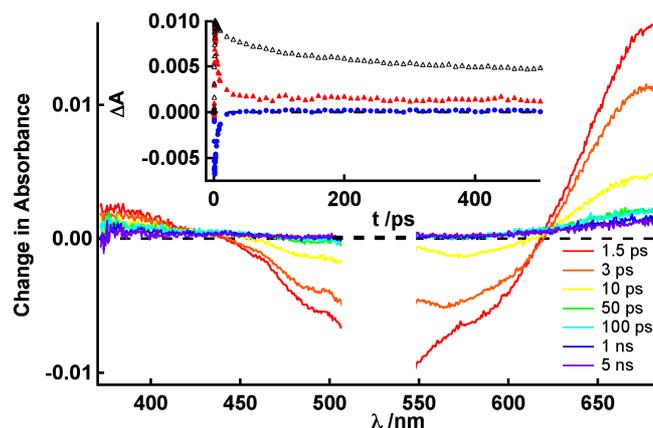


Figure 36 : Spectre d'absorption transitoire de la dyade D3 dans le dichlorométhane

7. Étude photophysique sur NiO

La cinétique du transfert d'électron et de la recombinaison des charges des dyades **D1**, **D2** et **D3** ainsi que de leurs composés de référence respectives **R1** et **R2**, adsorbés sur NiO ont été étudiées par luminescence résolue dans le temps et par spectroscopie d'absorption transitoire, en présence d'un électrolyte « inerte » (électrolyte A, solution de LiClO_4 à 0,1M dans le carbonate de propylène), c'est-à-dire un électrolyte ne permettant pas de régénérer le colorant dans son état fondamental et qui permet donc une durée de vie maximale de l'état à charges séparées.

a. Étude des composés de référence R1 et R2

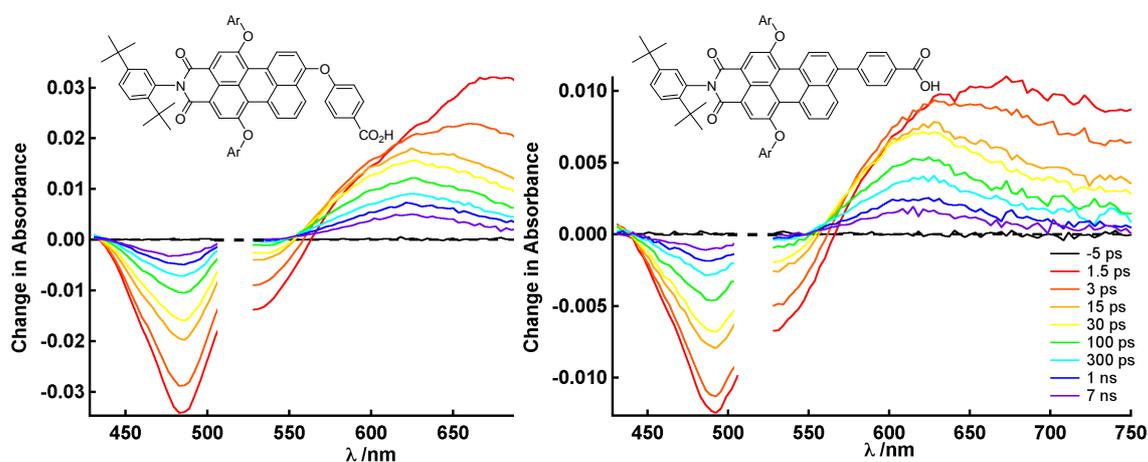


Figure 37 : Spectre d'absorption transitoire de R1 et R2 sur NiO (excitation à 520 nm).

Pour les composés de référence (**R1** et **R2**), très rapidement après le flash d'excitation (1,5 ps), la signature spectrale de l'état excité singulet du PMI, caractérisé par une bande d'absorption à 650 nm et un blanchiment à 520 nm (cf. Chapitre 3) disparaît au profit de celle du radical anion dont la bande caractéristique à 606 nm est clairement visible sur la courbe enregistrée dès 15 ps (Figure 37). Le déclin du signal transitoire correspond au retour à l'état fondamental, c'est-à-dire à la recombinaison des charges et obéit à une cinétique bi-exponentielle, avec des constantes de vitesse respectivement de l'ordre de la centaine de picosecondes et supérieure à cinq nanosecondes. Cette étude révèle que l'état à charges séparées $\text{NiO}^{+}\text{-PMI}^{\bullet}$ se forme très rapidement (en moins de 1 ps) après excitation du colorant, mais de manière surprenante la vitesse de recombinaison des charges est également très rapide (quelques picosecondes). Ce résultat est très différent de celui obtenu avec les colorants greffés sur TiO_2 pour lesquels la durée de vie de l'état à charges séparées est particulièrement longue (domaine de la μs).

b. Le naphthalène bis imide comme accepteur secondaire d'électron : cas des dyades D1 et D2

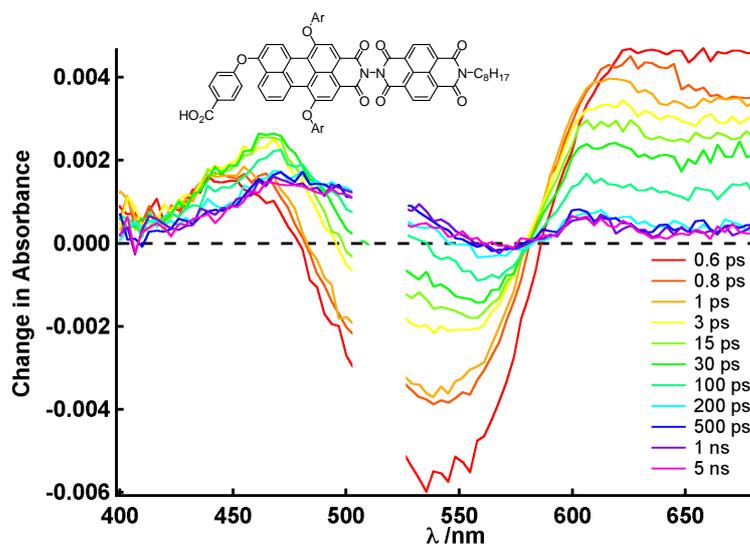


Figure 38 : Spectre d'absorption transitoire de D1 sur NiO (excitation à 520 nm).

Dans un premier temps, l'état excité singulet du pérylène est piégé et deux nouvelles bandes apparaissent. La bande à 466 nm est attribuée au radical anion NBI^{\bullet} et la bande à 600 nm au radical anion PMI^{\bullet} (Figure 38). Nous interprétons ces résultats comme le transfert d'un électron depuis la bande de valence de NiO vers l'état excité du pérylène, formant l'état à charges séparées $\text{NiO}^{+}\text{-PMI}^{\bullet}\text{-NBI}$, suivi d'un déplacement d'électron vers le naphthalène bis imide qui est réduit par PMI^{\bullet} , pour donner un nouvel état à charges séparées $\text{NiO}^{+}\text{-PMI}\text{-NBI}^{\bullet}$. La formation

préférentielle de $\text{NiO}^{+•}\text{-PMI}^{\bullet}\text{-NBI}$ au lieu de $\text{NiO-PMI}^{+•}\text{-NBI}^{\bullet}$, est étayée par l'absence dans les spectres d'absorption transitoire d'une bande aux alentours de 380 nm, logiquement attendue si le radical cation du pérylène mono imide s'était formé dès les premiers temps après l'excitation. Dans un second temps, la bande du radical anion NBI^{\bullet} (à 466 nm) reste constante alors que la bande à 600 nm attribuée à PMI^{\bullet} décroît (Figure 38) puis finalement, tout le spectre décroît à la même vitesse, avec un résidu d'absorption à 466 nm qui a une durée de vie au-delà de 6 ns après l'excitation du pérylène. Le rendement de formation des états à charges séparées est difficile à calculer précisément, néanmoins la formation de $\text{NiO}^{+•}\text{-PMI}^{\bullet}\text{-NBI}$ est estimée avoir lieu avec un rendement de 85%. A partir de cet état, on estime que 85% des radicaux PMI^{\bullet} formés donnent une séparation charges vers le NBI. Ce rendement est probablement supérieur et proche de l'unité, mais la superposition des signaux du radical anion du PMI avec ceux du NBI vers 466 et 610 nm ne permet pas de déterminer précisément le rendement de formation de NDI^{\bullet} .

La dyade **D1** donne lieu à deux étapes de séparation de charges une fois ancrée sur NiO. La première est une injection de trou dans la BV de NiO, résultant en la formation du NiO oxydé et du radical anion du PMI. Ce dernier subit alors un second transfert d'électron vers le NBI. L'injection de trou est très rapide (0,3 ps), de même que la seconde séparation de charges (2 ps).

Malgré un comportement en solution peu encourageant, une séparation de charges rapide est observée une fois la dyade **D2** ancrée sur un film de NiO. La photo excitation du PMI aboutit ainsi rapidement à la formation du PMI^{\bullet} par injection d'un trou dans la BV de NiO, avec une constante de vitesse de 0,3 ps. Un second transfert de charge, vers le NBI cette fois, est également observé et se décompose en deux processus avec des constantes de vitesse respectivement de 3,4 ps et 300 ps.

c. Le fullerène C_{60} comme accepteur secondaire d'électron : cas de la dyade D3

Le comportement de **D3** sur NiO est comparable à celui observé pour **D1** et **D2**. Le radical anion du PMI se forme rapidement après excitation (0,3 à 1 ps) et un transfert de charge vers le C_{60} également rapide est détecté (2-20 ps). Le spectre résultant ressemble à celui du radical anion du C_{60} , connu de la littérature, bien que la signature principale de C_{60}^{\bullet} soit une bande d'absorption vers 950-1000 nm, et qui se situe à une longueur d'onde supérieure à celle mesurable par le détecteur. Les cinétiques observées pour **D3** sont multi-phasiques, ce qui peut s'expliquer par des

phénomènes d'agrégation des unités C_{60} , conduisant à la formation de multi-couches de sensibilisateurs.

d. Conclusion

Pour résumer, tous les colorants testés lors de cette étude montrent, une fois fixés à la surface d'un film de NiO, une injection de trou dans la BV de ce dernier. Les dyades **D1**, **D2** et **D3** produisent après excitation un état à charges séparées en quelques picosecondes. Cet état ne recombine pas dans la fenêtre d'étude de l'absorption transitoire (5 ns), et des mesures de déclin du signal transitoire (présentées en détail dans le chapitre suivant) montrent **une vitesse de recombinaison de l'ordre de la microseconde**.

Cette étude constitue aussi la preuve irréfutable du mécanisme de sensibilisation d'un semi-conducteur de « type p » (NiO) qui se caractérise par l'injection d'une lacune électronique dans sa bande de valence depuis l'état excité du colorant. Il est ainsi clair que **la recombinaison des charges depuis l'état $A^{\bullet}-PMI-NiO^{+}$ est au moins 1000 fois plus lente que depuis l'état $PMI^{\bullet}-NiO^{+}$** , ce qui est la conséquence directe de l'éloignement de la charge négative de la surface du semi-conducteur. Ces valeurs de temps de vie de l'état à charges séparées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les meilleurs complexes de ruthénium sur TiO_2 et permettent d'envisager des performances photovoltaïques intéressantes.

III. PERFORMANCES PHOTOVOLTAÏQUES EN CONDITIONS CLASSIQUES

1. Calcul des paramètres thermodynamiques : ΔG d'injection et de régénération

Les mesures reportées précédemment nous permettent de calculer ici les paramètres thermodynamiques des différents sensibilisateurs vis-à-vis de l'injection d'un trou dans la BV de NiO (ΔG_{inj}) et de la régénération du colorant dans son état fondamental par l'électrolyte (ΔG_{reg}). Pour ce faire, nous avons calculé les potentiels de réduction à l'état excité de ces colorants (E_{S^*/S^-}) et nous les avons comparés au potentiel de la bande de valence de NiO en utilisant l'équation 1 (Figure 39). E_{S^*/S^-} est le potentiel de réduction du colorant à l'état excité (en V vs ECS), E_{S/S^-} est

le potentiel de réduction du colorant à l'état fondamental (en V vs ECS), E_{00} (S) est le niveau d'énergie de l'état excité du colorant (en eV), « e » est la charge d'un électron (en C).

$$E_{S^*/S^-} = E_{S/S^-} + (1/e) \times E_{00}(S) \quad \text{Équation 20}$$

Tableau 17 : Paramètres thermodynamiques des différents colorants vis-à-vis de l'injection d'un trou dans la BV de NiO (ΔG_{inj}) et de la régénération du colorant dans son état fondamental par l'électrolyte (ΔG_{reg})

Colorant	Potentiel (V vs ECS)			ΔG_{inj} (eV)	ΔG_{reg} (eV)
	E_{00} ($^1S^*$) (eV)	E_{red}	E_{S^*/S^-}		
R1	2,24	-1,03	1,21	-0,91	-0,51
D1	2,24	-0,51	1,30	-1	0,01
D2	2,22	-0,59	1,21	-0,91	-0,07
R2	2,24	-1,01	1,23	-0,93	-0,49
D3	2,19	-0,69	1,22	-0,92	-0,17
R3	1,99	-0,67	1,32	-1,02	-0,15
D4	1,99	-0,57	1,30	-1	-0,05

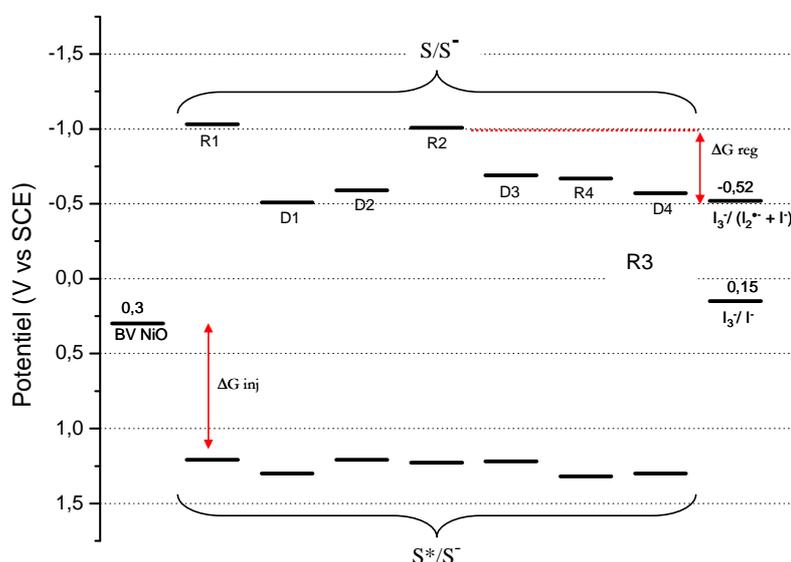


Figure 39 : Représentation du diagramme de potentiels des colorants D1 à D4 et R1 à R3 par rapport à la bande de valence (BV) de NiO et du potentiel d'oxydoréduction du couple I_3^-/I^- en solution dans le carbonate de propylène.

Ainsi, lorsque ces sensibilisateurs sont greffés sur NiO, l'injection d'un trou dans la bande de valence du semi-conducteur depuis l'état excité du colorant est un processus thermodynamiquement favorable quel que soit le sensibilisateur, avec des valeurs d'enthalpie libre (ΔG) d'environ -1 eV. En revanche, la réaction de régénération du colorant pourrait être pour cette famille de colorants la réaction limitante, avec des valeurs d'enthalpie libre (ΔG) de faibles à nulles. Il semble que cette dernière soit plus favorable pour les colorants de référence (ΔG de -0,5 eV) que pour les dyades (ΔG de -0,17 eV à +0,01 eV).

2. Résultats photovoltaïques

Les mesures photovoltaïques présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par le Dr. Elisabeth Gibson, post-doctorante dans l'équipe du professeur Anders Hagfeldt, à l'université d'Uppsala en Suède.

Les cellules permettant d'obtenir ces propriétés ont été préparées de la manière suivante :

- Une électrode de travail de NiO, préparée par Doctor Blade (cf. Chapitre 1) et teintée par le colorant approprié.
- Une contre électrode de platine thermique, déposée sur un substrat de verre conducteur.
- Un électrolyte liquide (1 M LiI, 0,1 M I₂ dans le carbonate de propylène).

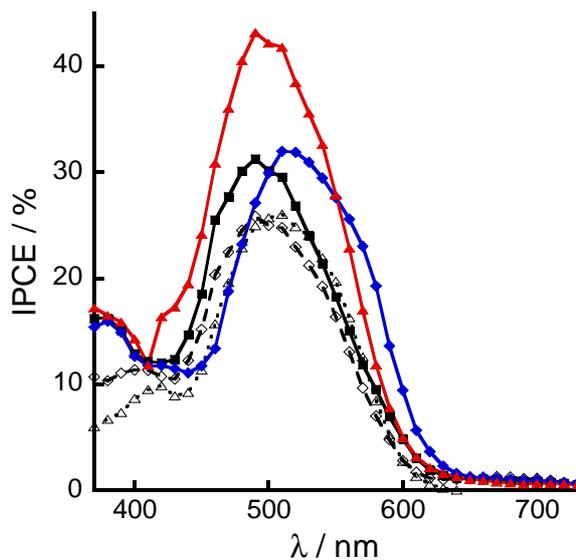


Figure 40 : superpositions des spectres d'action obtenus pour les différents colorant en présence de iodure / triiodure ; R1 (losanges noirs vides), R2 (triangles noirs vides), D1 (losanges bleus pleins), D2 (carrés noirs pleins), D3 (triangles rouges).

Tableau 18 : Propriétés photovoltaïques des colorants sur NiO, en présence du couple iodure/triiodure en solution dans le carbonate de propylène.

Colorant	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	APCE, (IPCE) (%)	η (%)
R1	110	1,316	31,6	31 (26)	0,046
D1	130	1,64	34,6	39 (31)	0,074
D2	120	1,76	34,5	46 (32)	0,073
R2	100	1,418	30,3	31 (26)	0,043
D3	95	1,88	32,4	57 (43)	0,058
R3	95	0,59	28,5	(3,4)	0,016
D4*	125	0,38	41,2	//	0,020

* mesure réalisée dans les mêmes conditions, à Nantes.

Les performances photovoltaïques obtenues (Tableau 18) avec cette série de colorants sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues dans les mêmes conditions avec la coumarine 343 (cf. Chapitre 1). On retrouve une V_{oc} d'environ 100 mV, un facteur de forme entre 30 et 35 % et des APCE proches des 30 %. Ces derniers critères laissent supposer l'existence de nombreux courants de fuite, qui limitent les performances globales. La densité de courant est proche de $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ et semble supérieure pour les dyades comparées à leurs références respectives. D'un point de vue relatif, **R1** et **R2** se comporte de façon équivalente, ce qui confirme les observations émises lors des analyses de ces composés. A l'inverse, le colorant **R3** est nettement moins performants que **R1** ou **R2**, tant du côté de la V_{oc} que de celui de la J_{sc} , et cette différence s'observe également pour les dyades correspondantes (**D4** moins performante que **D1**, **D2** ou **D3**). Ces différences peuvent s'expliquer par une faible enthalpie libre de régénération des colorants **R3** et **D4**, associée à un squelette fortement conjugué, ce qui peut avoir pour conséquence, après injection, la localisation de l'électron proche de la surface du semi-conducteur et ainsi favoriser la recombinaison des charges. Malgré un temps de vie de l'état à charges séparées plus important, les dyades **D1** et **D2** se comportent quant à elles comme leurs références respectives (**R1** et **R2**), ce qui suggère que le groupement phényle (voire l'accepteur naphthalène bis imide) n'a pas d'influence en présence de l'électrolyte iodure / triiodure. Finalement, la dyade **D3** semble sortir du lot, puisqu'avec 43 % d'IPCE c'est le colorant donnant le rendement quantique de conversion le plus important. Les performances globales restent faibles, probablement du fait de la faible propension de ce colorant à moissonner les photons (coefficient d'absorption molaire relativement faible). Il semble néanmoins que l'accepteur secondaire d'électrons C_{60} soit plus adapté pour réagir avec le médiateur redox iodure / triiodure que le naphthalène bis imide.

La dyade **D1** est le colorant le plus performant avec un rendement global de conversion de la lumière de 0,07 %. Au vu de ces performances relativement modestes, nous avons cherché à remplacer le couple redox iodure/triiodure par un autre dont le potentiel serait supérieur.

IV. CONCLUSION

Lors de ce chapitre, la synthèse convergente de nouveaux sensibilisateurs dérivés du pérylène imide a été présentée. Ils comprennent un pérylène imide relié à un naphthalène bisimide ou à un fullerene C_{60} . La synthèse de cette nouvelle famille de sensibilisateurs a été réalisée selon une stratégie de synthèses s'appuyant sur les travaux de Wasielewski et de Lindsey. L'étape clé de ces synthèses est l'introduction finale de l'accepteur secondaire sur le pérylène.

Les propriétés physicochimiques de ces systèmes ont mesurées par électrochimie, spectroscopies d'absorption et d'émission. Ces mesures ont confirmé que ces colorants sont de puissants oxydants à l'état excité. Avec des potentiels de réduction à l'état excité supérieurs à 1 V (vs ECS), ces colorants sont bien adaptés à la sensibilisation de NiO, dont la bande de valence se situe à 0,3 V (vs ECS).

Les études par spectroscopie ultra-rapide sur NiO, réalisées par l'équipe du Professeur Leif Hammarström, à l'Université d'Uppsala (Suède), ont permis de révéler le mécanisme exact de séparation des charges dans les cas des dyades. Ainsi, une fois fixées à la surface d'un film de NiO, une injection de lacune électronique dans la bande de valence depuis l'état excité du colorant a lieu, aboutissant à un état à charges séparées. Cet état a une durée de vie de l'ordre de grandeur de la microseconde. Ainsi, en ajoutant un accepteur d'électron sur le sensibilisateur pérylène imide, nous rapportons pour la première fois une stratégie permettant de ralentir la vitesse de la recombinaison des charges et donc, *a priori*, de contrôler l'efficacité de photoconversion de la cellule photovoltaïque.

CHAPITRE 4 :

DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MÉDIATEURS REDOX
POUR AUGMENTER LA V_{OC}

I. INTRODUCTION

Les piles photovoltaïques hybrides sont constituées de plusieurs organes essentiels à leur fonctionnement : une photoélectrode sensibilisée par un colorant adapté, un électrolyte qui assure la régénération du colorant ainsi que la conduction des charges, et une contre électrode de platine. Cet électrolyte contient un couple redox encore appelé « médiateur redox ». Ces cellules ne peuvent ainsi produire un travail électrique que si le sensibilisateur est régénéré après avoir injecté un électron/trou dans la bande de conduction/valence du semi-conducteur. Dans les cellules classiques de type Grätzel, l'électrolyte typique contient le couple redox iodure/triiodure, et le colorant photo-oxydé est réduit par l'ion iodure présent en solution. En revanche, le fonctionnement d'une cellule hybride à base de semi-conducteur de type p est totalement inversé par rapport à une cellule de Grätzel, et rien ne permet a priori de penser que le même couple redox soit cette fois encore le couple optimal. Malgré tout, c'est ce couple qui a majoritairement été employé pour le développement des premières cellules à base de semi-conducteur de type p. Nous allons justement établir dans ce chapitre dans un premier temps le cahier des charges pour un médiateur redox efficace, et dans un second temps nos premiers résultats dans cette voie.

II. DES COMPLEXES DE COBALT COMME MÉDIATEURS REDOX

1. Introduction

A ce jour, une très grande majorité des cellules à base de semi-conducteur de type p publiées ont été développées avec le médiateur redox iodure/triiodure.⁶ Pourtant, celui-ci est loin d'être le candidat idéal pour ce type de cellule. En effet, dans le cas d'une cellule à base de semi-conducteur de type p, l'entité régénératrice est l'oxydant du couple et non le réducteur, à savoir I_3^- . Il est ainsi nécessaire d'avoir une concentration importante de cette espèce pour assurer l'efficacité du processus de régénération. La forte absorbance dans le visible de cette espèce devient ainsi significative ($[I_3^-] > 0,1 \text{ M}$). Il est par ailleurs connu que la réduction de I_3^- en I^- est une réaction lente sans catalyseur, tandis que la réaction inverse est rapide, ce qui fait de ce couple un candidat de choix pour les cellules de Grätzel. Enfin, la limitation majeure de ce couple est la valeur de son potentiel de réduction (0,15 V vs ECS) comparée à celle de la bande de valence de

(6) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**.

NiO (0,3 V vs ECS), ce qui ne permet d'obtenir que de faibles V_{oc} ($V_{oc} \approx 100$ mV). En effet, d'un point de vue théorique, la V_{oc} d'une telle cellule photovoltaïque correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du SCp et le potentiel de la contre électrode, imposé par le médiateur redox (Schéma 36). L'utilisation d'un couple rédox doté d'un potentiel plus élevé devrait permettre d'augmenter la tension (V_{oc}) délivrée.⁸⁹

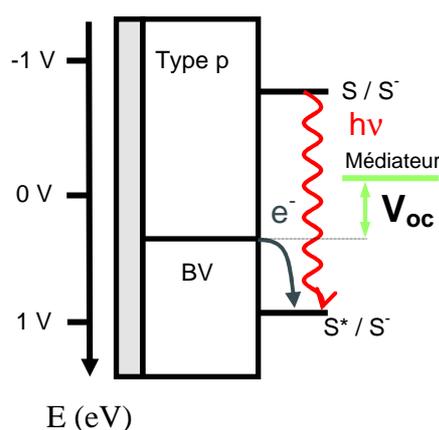


Schéma 36 : représentation schématique de la V_{oc} dans une cellule à base de SCp

Nous anticipons que la marge de progression est importante sur cet élément et nous avons donc naturellement cherché à découvrir un nouveau médiateur redox permettant une meilleure V_{oc} , tout en étant capable d'assurer toutes les fonctions opérées par iodure/triiodure, d'où le cahier des charges suivant.

Le cahier des charges à remplir pour ce nouveau médiateur redox se décline selon les points suivants :

- Le potentiel redox du couple considéré doit être le plus négatif possible afin de permettre la plus grande V_{oc} . La valeur minimale de ce potentiel est fixée par le colorant. Il s'agit dès lors de trouver un compromis entre la force motrice de régénération du colorant dans son état fondamental et le potentiel de la contre électrode, imposé par le médiateur choisi. Le potentiel redox du couple considéré doit dès lors être compris entre celui du sensibilisateur (S/S⁻) et le niveau de Fermi du semi-conducteur considéré (ici 0,3 V pour NiO). Dans le cas de la **D1** chimisorbée sur NiO, la fenêtre de travail se situe donc entre -0,5 V et 0,3 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

(89) Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, 8, 171.

- Un médiateur redox efficace doit présenter une forme réduite dont la cinétique de transfert d'électron est rapide à la contre électrode mais lente sur NiO, de façon à minimiser la perte des trous photo-injectés. La réaction de la forme oxydée du couple doit également être rapide avec le colorant réduit.¹¹⁷
- La vitesse d'auto échange électronique doit être élevée pour que le transfert des électrons dans la solution puisse être plus rapide qu'avec la seule diffusion.
- Le couple redox doit être stable sous la forme oxydée ainsi que sous la forme réduite.
- Les deux espèces du couple redox ne doivent pas être trop colorées afin de ne pas écranter la lumière qui sera absorbée par le colorant.

2. Les complexes polypyridiniques de cobalt, des médiateurs redox connus

Les caractéristiques dressées ci-dessus nous ont rapidement conduits à étudier les complexes « polypyridiniques » de cobalt. En effet, ces derniers pourvus de ligands comme les bipyridines, phénanthrolines ou imidazoles ont également été reconnus comme des transporteurs d'électrons potentiels depuis qu'ils sont utilisés comme des composés modèles du site actif de la vitamine B12.¹¹⁸ De plus, les travaux de Bignozzi et Grätzel ont montré que le comportement photoélectrochimique et cinétique de certains complexes de cobalt polypyridiniques pouvait s'approcher de celui du couple iodure/triiodure dans des cellules à base de TiO₂.^{119,120} Étant donné que certains complexes de cobalt sont des candidats pertinents pour les cellules à base de semi-conducteur de type n, un succès avec les semi-conducteurs de type p ouvrirait la voie vers le médiateur commun idéal pour les cellules tandem.

De façon générale, les complexes utilisables dans ce contexte sont de formule [CoL₃]²⁺ où L est un ligand bidentate (ou [CoL₂]²⁺ où L est un ligand tridentate). Dans de tels composés, le cobalt(II) est de configuration d⁷. Les ligands phénanthroline ou bipyridine sont à champ fort et ces complexes sont donc souvent dans une configuration à bas spin et faiblement colorés. Enfin, cette famille de complexes présente la propriété intrinsèque intéressante de pouvoir être modulée

(117) Cameron, P. J.; Peter, L. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1447-1453.

(118) Sundberg, R. J.; Martin, R. B. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471-517.

(119) Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Elliott, C. M.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9996-9997. (120) Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3756-3763.

en terme de potentiel redox par un choix judicieux des substituants portés par les ligands,¹²¹ ce qui nous permet de moduler à volonté le potentiel redox et ainsi de sélectionner le couple redox avec lequel travailler, à savoir Co(II)/Co(III) ou Co(I)/Co(II).

III. SYNTHÈSE DES COMPLEXES CIBLES

Afin d'évaluer l'influence des substituants sur les paramètres photovoltaïques, un certain nombre de complexes portant des substituants différents ont été préparés, ce en une étape à partir de chlorure de cobalt et selon une procédure de complexation décrite dans la littérature (Figure 41).¹²² Ces complexes ont également été sélectionnés pour leurs synthèses relativement aisées. Les ligands sont ainsi soit commerciaux (4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine, tolylterpyridine) ou disponibles au laboratoire (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate de diéthyle, cf. chapitre 2), et les complexes correspondants sont connus de la littérature.^{121,123-125}

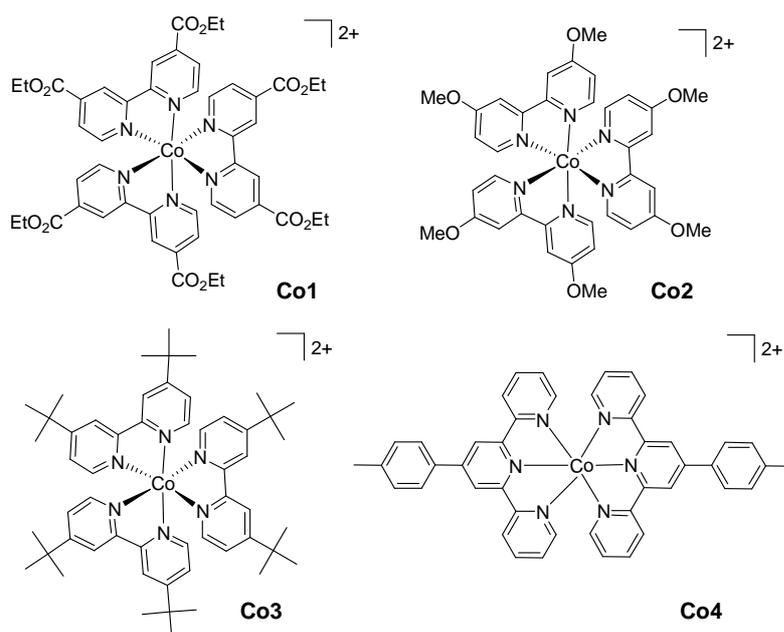


Figure 41 : structure des différents complexes de cobalt synthétisés, sans leurs contre-ions perchlorate

(121) Chambers, J.; Eaves, B.; Parker, D.; Claxton, R.; Ray, P. S.; Slaterry, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 2400-2406.

(122) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4402-4405.

(121) Chambers, J.; Eaves, B.; Parker, D.; Claxton, R.; Ray, P. S.; Slaterry, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 2400-2406. (123) Hong, Y.-R.; Gorman, C. B. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 9019-9025. (124) Nelson, J. J.; Amick, T. J.; Elliott, C. M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18255-18263. (125) Williams, M. E.; Masui, H.; Long, J. W.; Malik, J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1997-2005.

Le chlorure de cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) en solution dans l'eau est ainsi mis en réaction avec le ligand approprié, en solution organique, dans un rapport molaire métal/ligand de 1,4 pour 3. Les solvants utilisés sont l'éthanol, le méthanol ou l'acétone selon la solubilité du ligand dans ces derniers. Le sel métallique est utilisé en léger excès de manière à favoriser la réaction de complexation, tandis que l'excès n'ayant pas réagi est facilement éliminé par rinçages aqueux des produits finaux, insolubles dans l'eau. La réaction a lieu à température ambiante et sous air. Après quelques heures d'agitation, l'ajout d'eau au milieu permet de précipiter le ligand n'ayant éventuellement pas réagi, qui est filtré. Finalement, l'ajout de perchlorate de lithium au filtrat permet de faire précipiter le produit attendu, qui est isolé par filtration, puis lavé à l'eau et à l'éther, et finalement séché à température ambiante. Le contre-ion perchlorate a été préféré au classique hexafluorophosphate malgré sa dangerosité. En effet, ce dernier, utilisé au début de l'étude, était soupçonné de provoquer une dégradation/désorption du colorant lors des mesures photovoltaïques. Il est néanmoins important de noter que les perchlorates sont connus pour être explosifs, et doivent en conséquence être manipulés avec attention. Finalement, les complexes cible ont été synthétisés en quantité suffisante pour l'étude en une étape et avec de bons rendements (70-80 %), sans étape lourde de purification. La forme oxydée (Co(III)) des complexes peut ensuite être préparée et isolée, ou préparée *in situ* par ajout d'une quantité stœchiométrique de NOBF_4 (oxydant monoélectronique), tandis que la forme réduite (Co(I)) est préparée *in situ* par ajout d'un réducteur : le *tétrakis*-diméthylamino-éthylène (TDAE).

IV. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE

Les potentiels d'oxydoréduction des différents complexes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile, afin de vérifier si ces derniers sont en accord avec le cahier des charges établis ci-avant, à savoir $-0,5 < E_{\text{ox/red}} < 0,3$.

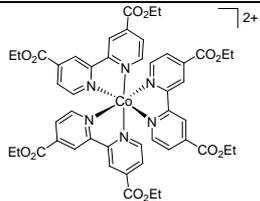
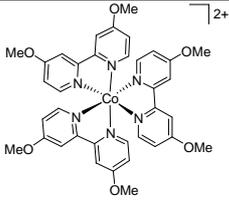
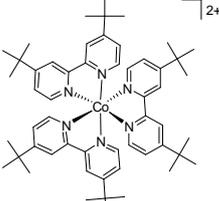
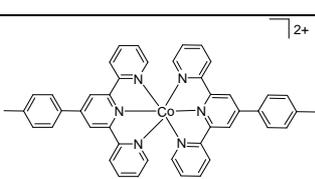
Ces mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes et les potentiels d'oxydoréduction sont rassemblés dans le

Tableau 19 :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS),
- électrode de travail : électrode de platine ou de carbone vitreux,
- contre électrode : fil en inox,

- électrolyte support : Bu_4NPF_6 à 0,1 mol/L dans l'acétonitrile, mesures enregistrées à température ambiante dans un milieu dégazé.

Tableau 19 : Potentiels d'oxydoréduction des complexes de cobalt, enregistrés dans l'acétonitrile et référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$, différence entre le pic anodique et le pic cathodique.

Complexe	$E_{\text{red}} \text{ (V) / ECS}$ $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$	$E_{\text{ox}} \text{ (V) / ECS}$ $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$
	-0,52 $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$	0,80
	-1,24 $\Delta E_p = 132 \text{ mV}$	0,26 $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$
	-1,40 $\Delta E_p =$	0,11 $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$
	-0,64	0,27 $\Delta E_p = 102 \text{ mV}$

On constate que la première oxydation et la première réduction sont centrées sur le cobalt, tandis que les réductions suivantes sont centrées sur les ligands. La réduction du cobalt(II) en cobalt(I) dans les complexes considérés a ainsi lieu entre -0,5 V et -1,4 V par rapport à l'ECS, tandis que son oxydation en cobalt(III) a lieu entre 0,1 et 0,8 V. Ces résultats soulignent l'influence des substituants portés par les ligands sur le comportement électrochimique des complexes

correspondants.¹²¹ Ainsi, dans le cas où le substituant porté par la bipyridine est un groupe attracteur d'électrons comme une fonction ester (**Co1**), l'espèce à plus bas degré d'oxydation est stabilisée, ce qui nous autorise à utiliser le couple Co(I)/Co(II). *A contrario*, dans le cas d'un substituant donneur d'électrons comme un groupe méthoxy (**Co2**) ou *tert*-butyle (**Co3**), l'espèce à plus haut degré d'oxydation est stabilisée, nous permettant de travailler avec le couple Co(II)/Co(III). Le complexe **Co1** est ainsi un candidat prometteur en utilisant le couple Co(I)/Co(II) tandis que le couple Co(II)/Co(III) est visé pour les complexes **Co2**, **Co3** et **Co4**. La caractérisation électrochimique, et plus particulièrement les cinétiques de transfert d'électrons de ce type de complexe sont par ailleurs connues pour être dépendantes de la nature de l'électrode de travail. Ainsi, ces couples sont quasi irréversibles sur platine et présentent des vagues avec des écarts importants entre pic anodique et cathodique (ΔE_p).¹²⁶

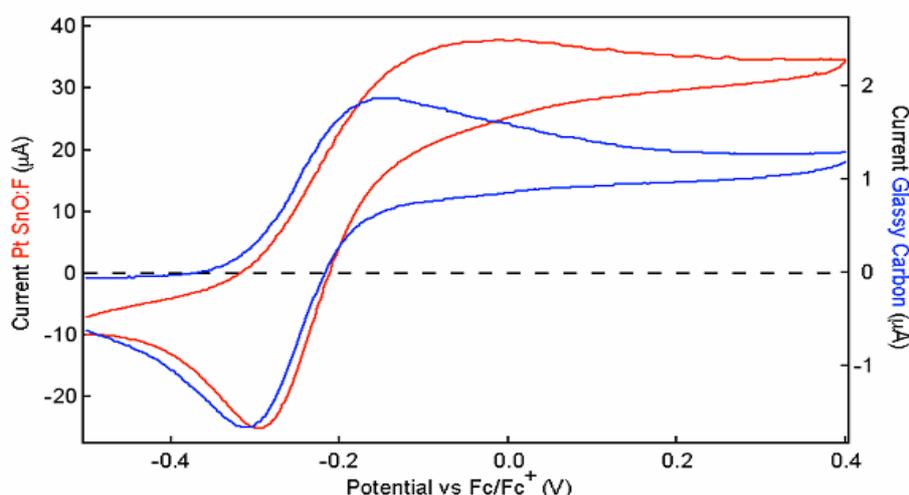


Figure 42 : voltammogramme du complexe **Co4** sur platine (rouge) et carbone vitreux (bleu), dans l'acétonitrile

Le comportement électrochimique du complexe **Co3** est illustré sur la Figure 42. Le voltammogramme sur platine (courbe rouge) est typique d'un comportement pseudo-réversible associé à une cinétique de transfert d'électron lente ($\Delta E_p = 100$ mV contre 60 mV attendu pour un couple réversible rapide monoélectronique). La lenteur des cinétiques de transfert d'électron est connue pour le couple Co(III)/Co(II) et s'explique par le fait qu'au sein de ces complexes octaédriques le transfert d'électron est accompagné d'un changement de multiplicité de spin.¹²⁷

(121) Chambers, J.; Eaves, B.; Parker, D.; Claxton, R.; Ray, P. S.; Slaterry, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 2400-2406.

(126) Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215-11222.

(127) Norman, S. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 441-498.

L'énergie de réorganisation interne est ainsi grande car, en conséquence du transfert d'électron, les longueurs de liaison Cobalt-azote sont différentes dans les complexes de Co(II) et dans les complexes de Co(III), ce qui fait de ce couple un système lent (c'est-à-dire pourvu d'une constante d'auto-échange faible). Cette dernière caractéristique est intéressante puisqu'il s'agira de défavoriser la réaction parasite du médiateur réduit avec les trous dans la photocathode ($\text{Co(II)} + \text{NiO-h}^+ \Rightarrow \text{Co(III)} + \text{NiO}$).

V. ÉTUDE UV-VISIBLE

Une condition nécessaire à l'utilisation d'un couple redox comme médiateur pour les cellules hybrides est d'avoir une absorbance la plus faible possible, tant pour la forme réduite que pour la forme oxydée. Il est également intéressant de connaître les signatures spectrales de ces espèces pour, par exemple, déterminer la longueur d'onde d'excitation lors de l'étude photophysique. Les spectres d'absorption des complexes **Co1** à **Co4** ont été enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante.

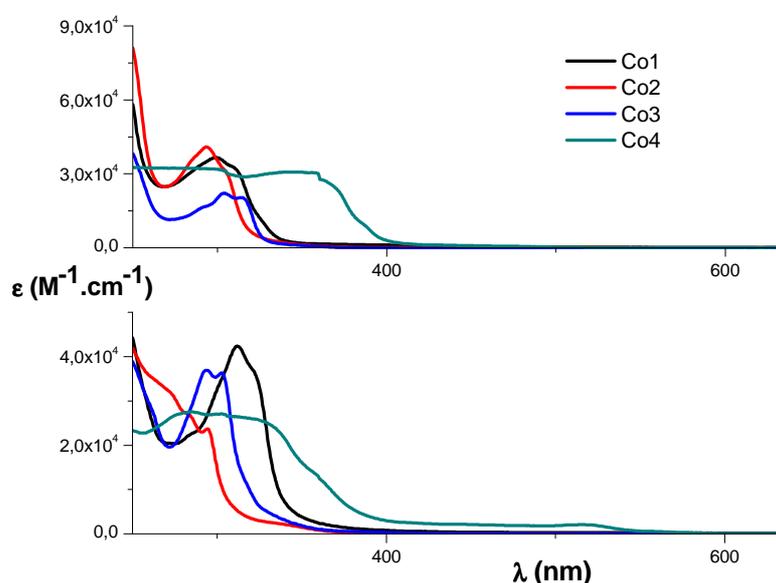


Figure 43 : superposition des spectres d'absorption UV-visible des complexes de cobalt(II) (en haut), et de ceux de leurs formes réduite (Co1) ou oxydées (Co2, Co3, Co4) (en bas)

Tous les complexes considérés ici présentent par ailleurs des spectres d'absorption UV-visible similaires. Chaque complexe de cobalt(II) montre ainsi une bande d'absorption très faible vers

440-450 nm ($\epsilon_{450 \text{ nm}} = 1,4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le complexe **Co3** en solution dans l'acétonitrile), attribuée à une transition d-d et des transitions $\pi-\pi^*$ vers 350-380 nm centrées sur les ligands.¹²⁸ Après oxydation (réduction) il y a exaltation des transitions $\pi-\pi^*$ mais dont l'intensité reste localisée dans l'UV. Cette absorbance faible dans le visible nous permet d'utiliser ces couples redox comme médiateurs sans crainte d'écranter significativement l'absorption sur le colorant.

VI. CIBLAGE DU COMPLEXE OPTIMAL : MESURES PHOTOVOLTAÏQUES AVEC D1

De façon à comparer qualitativement ces complexes de cobalt en tant que médiateurs redox, un certain nombre de cellules photovoltaïques identiques ont été préparées. Le ciblage du complexe optimal ainsi que les mesures réalisées avec celui-ci et qui sont présentées par la suite, ont été réalisées par les Dr. Amanda L. Smeigh et Elizabeth Gibson, respectivement post-doctorantes dans l'équipe des professeurs Leif Hammarström et Anders Hagfeldt, à l'université d'Uppsala en Suède. Des mesures équivalentes ont été réalisées en parallèle, à Nantes, dans les conditions suivantes :

- Une électrode de travail de NiO, préparée par sérigraphie (cf. Chapitre 1) et teintée par la dyade **D1**.
- Une contre électrode de platine thermique, déposée sur un substrat de verre conducteur (cf. Chapitre 1).

Les solutions d'électrolyte sont préparées en solubilisant 0,9 mmol de complexe de cobalt(II) et 0,1 mmol de complexe de cobalt(III) dans 1 mL de carbonate de propylène. Le perchlorate de lithium (1 mmol.L⁻¹) est un additif indispensable pour accroître la tension. En effet, il est décrit dans la littérature que l'ion Li⁺ induit une polarisation de surface de l'électrode de NiO.¹²⁹ Ceci a pour conséquence une courbure de la bande de valence et donc une augmentation de la Voc (Schéma 37).

(128) Song, X.; Lei, Y.; Van Wallendael, S.; Perkovic, M. W.; Jackman, D. C.; Endicott, J. F.; Rillema, D. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3225-3236.

(129) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530-9537.

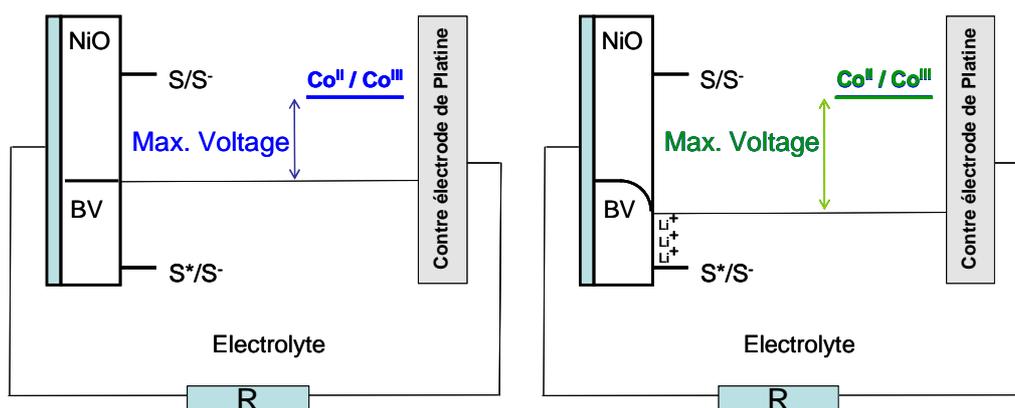
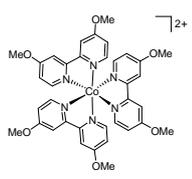
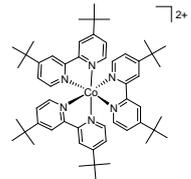


Schéma 37 : rôle du lithium sur la courbure de la bande de valence du NiO

Les résultats photovoltaïques de cette courte étude sont présentés dans le tableau 20. Le complexe **Co1** n'a pas été étudié ici puisque le couple Co(II)/Co(I) s'est avéré instable. En effet la forme réduite n'est pas stable vis-à-vis de l'oxygène de l'air, ce qui impose de sceller la cellule, remplie de son électrolyte, sous boîte à gants. Le complexe **Co4** n'a quant à lui pas été étudié du fait de sa signature spectrale, différente de celle de **Co2** et **Co3**, ainsi qu'à cause de sa relativement faible solubilité dans le carbonate de propylène.

Tableau 20 : Propriétés photovoltaïques obtenues grâce aux différents complexes de cobalt comme médiateur rédox, sur NiO sensibilisé par D1. Les résultats avec iodure/triiodure sont rappelés pour faciliter la comparaison.

Médiateur redox	I^- / I_3^-	 Co2	 Co3
Électrolyte*	B		C
V_{oc} (mV)	130	265	421
J_{sc} (mA.cm ⁻²)	1,64	0,77	0,75
FF (%)	34,6	28	38

η (%)	0,074	0,05	0,12
------------	-------	------	------

* électrolyte B : solution à 0.1 M en LiI, et 1 M I₂ dans le carbonate de propylène ;
 électrolyte C, Co₃, Co(II)/Co(III) = 0,1 M / 0,1 M dans le carbonate de propylène.

Pour les complexes **Co2** et **Co3**, on constate tout d'abord que les rendements de photoconversion obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec iodure/triiodure dans les mêmes conditions, ce qui valide notre hypothèse de départ et place ces complexes de cobalt comme des candidats intéressants comme successeurs de iodure/triiodure pour les cellules à base de semi-conducteur de type p. Ces rendements se décomposent néanmoins différemment pour les complexes de cobalt par rapport à iodure/triiodure. En effet, la Voc est au moins deux fois plus importante avec les complexes de cobalt qu'avec iodure/triiodure, tandis que le courant est plus faible. La Voc plus faible obtenue pour **Co2** comparée à celle obtenue avec **Co3** est en corrélation avec les valeurs des potentiels d'oxydation rapportés lors de l'étude électrochimique (Schéma 38).

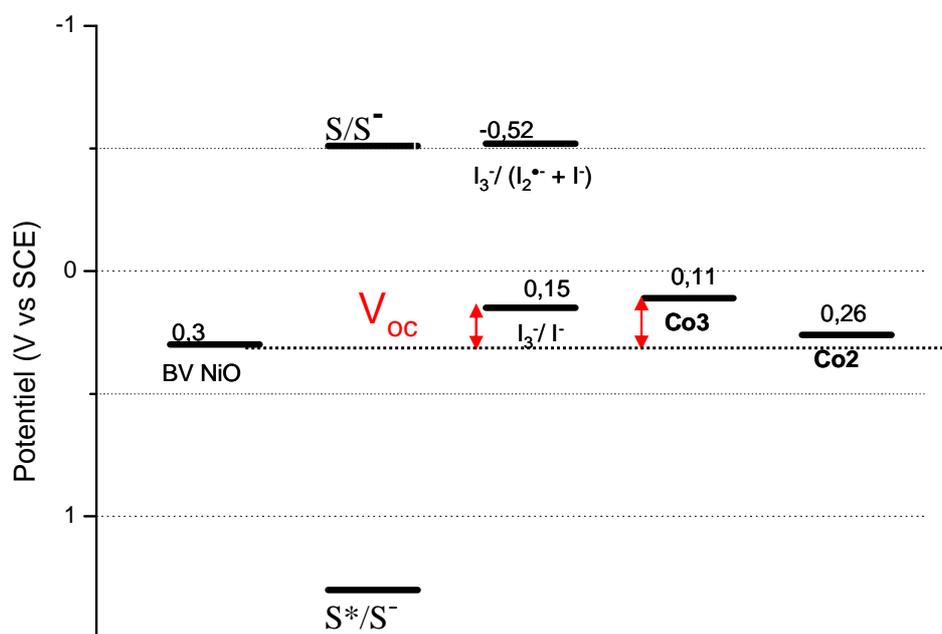


Schéma 38 : comparaison schématique de la Voc en présence de iodure/triiodure et des complexes de cobalt.

La Voc est triple pour **D1** en présence du complexe de cobalt **Co3** en comparaison avec iodure/triiodure. Selon la définition la plus couramment admise, la Voc est la différence entre le potentiel redox de l'électrolyte et le niveau de Fermi du semi-conducteur, assimilé à la position de

sa bande de valence. Les potentiels redox des médiateurs utilisés dans cette étude sont de 0,15 V pour iodure/triiodure vs ECS et 0,11 V pour le complexe de cobalt **Co3**. La V_{oc} devrait donc être similaire dans tous les cas (Schéma 38). On aura également noté ici que la V_{oc} est *a priori* supérieure à la valeur théorique ($0,3 - 0,11 = 0,19$ V). Cette observation souligne les différences existant entre les modèles théoriques (niveau de la bande de valence, potentiel redox du médiateur, solvant, additifs, ...) et les cas réels.

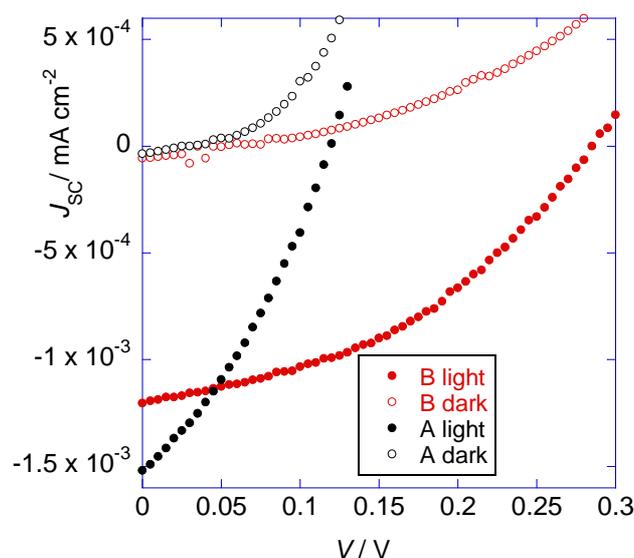


Figure 44 : Courbes $i(V)$ sous éclairage et au noir, obtenues pour une cellule de NiO sensibilisée par D1, en présence d'iodure/triiodure (série A, noire) et du complexe de cobalt (série B, rouge)

Le comportement de **D1** vis-à-vis des électrolytes B et C est également différent (Figure 44). Dans le cas de l'électrolyte iodure/triiodure le courant au noir est significativement plus important que dans le cas de l'électrolyte à base du complexe de cobalt. Ceci laisse penser qu'une réaction parasite entre le couple rédox et le NiO est en compétition avec la réaction de génération de photocourant. Des mesures de temps de vie des trous dans la BV de NiO ont été réalisées en présence des différents électrolytes (Figure 45).¹³⁰ Premièrement, celui-ci est dépendante de l'intensité lumineuse puisque le taux de recombinaison entre l'électrolyte et les trous dans la BV de NiO augmente quand la concentration de trous dans la BV augmente. Le temps de transport du trou vers le contact arrière (FTO) est quant à lui indépendant de l'intensité lumineuse et constant pour les deux systèmes étudiés.

(130) Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S. *J. Phys Chem. B* **2004**, *108*, 2313-2322.

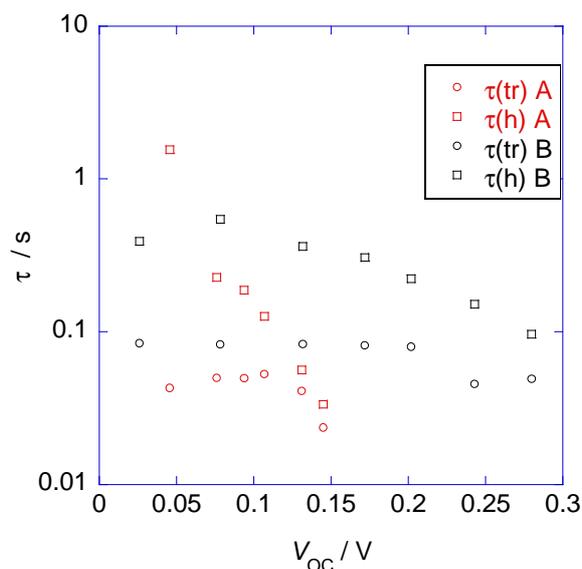
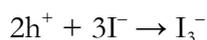


Figure 45 : temps de vie (carrés) et de transport (cercles) des trous au sein du film de NiO d'une cellule sensibilisée par D1 en présence d'iodure/triiodure (rouge) et du complexe de cobalt (noire).

Le temps de vie du trou dans la BV de NiO est plus court pour iodure/triiodure que pour le complexe de cobalt. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'électrolyte à base du couple iodure/triiodure contient dix fois plus de forme réduite (I_2) que dans le cas du complexe de cobalt (Co(II)). Ainsi, si l'espèce réduite du couple redox est responsable de la réaction de recombinaison, on peut s'attendre à une réaction favorisée, et donc à une durée de vie réduite.



Dans le cas du complexe de cobalt, la durée de vie du trou relativement longue peut s'expliquer par la plus faible concentration en forme réduite mais également par la présence de substituants présentant un encombrement stérique important sur les ligands bipyridines, ce qui augmente la distance d'approche entre la surface de NiO et le centre électroactif, et ralentit du même coup la réaction à la surface de l'électrode. Une étude similaire réalisée sur TiO_2 (mesure de la durée de vie de l'électron dans la bande de conduction) a ainsi montré que la durée de vie de l'électron dans l'électrode est 5 fois plus importante avec $[Co(t-Bu_2bpy)_3]^{3+/2+}$ (**Co4**^{3+/2+}) comparée à $[Co(Me_2bpy)_3]^{3+/2+}$. Cette différence est premièrement attribuée à une diminution de la vitesse de transfert d'électron interfacial due à l'encombrement stérique du group *tert*-Butyl, ce qui alimente

notre hypothèse.¹³¹ Deuxièmement, une composante électrostatique n'est pas à exclure pour expliquer cette diminution du transfert d'électron à l'interface solide/liquide. En effet, la présence d'ions lithium à la surface de l'électrode, apportés par l'électrolyte, peut limiter l'approche des espèces également chargées positivement par répulsion électrostatique. Ce phénomène n'a pas lieu dans le cas de l'iodure/triiodure (espèces chargées négativement) et ceci peut expliquer les différences de courant au noir observées sur la Figure 44.

Le complexe **Co3**, déjà connu de la littérature en tant que médiateur rédox dans des cellules de Grätzel, a finalement été retenu comme complexe de référence pour l'étude comparative des différents colorants présentés au chapitre précédent.

VII. COMPARAISON DES DYADES D1, D2 ET D3

1. Présentation des résultats photovoltaïques

Des mesures d'IPCE ont été réalisées afin de tester les colorants présentés au chapitre 3. De façon à obtenir les meilleures performances possibles, le colorant doit être régénéré avant que la recombinaison entre le sensibilisateur réduit et le trou dans la bande de valence de NiO n'ait lieu. Ainsi si la régénération n'est pas assez rapide (ou si la recombinaison est plus rapide que la régénération), l'IPCE mesuré sera faible.

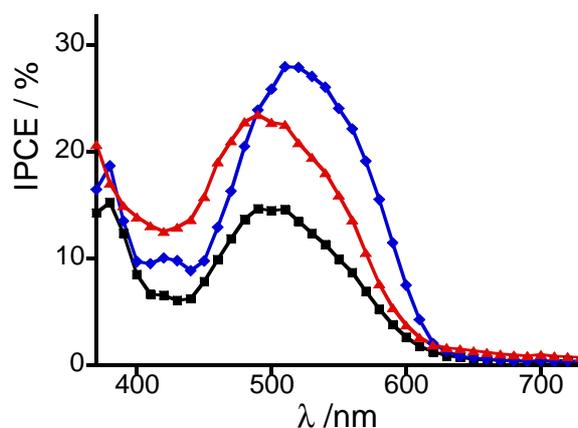
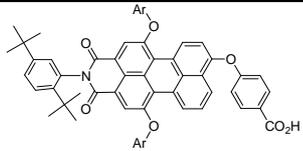
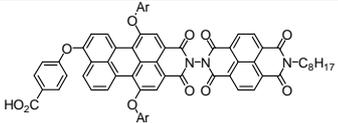
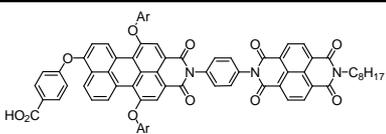
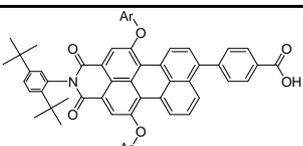
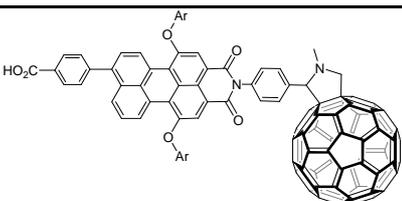


Figure 46 : spectres d'actions des cellules de NiO sensibilisées par la dyade D1 (bleue), D2 (noire) et D3 (rouge)

(131) Klahr, B. M.; Hamann, T. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14040-14045.

Tableau 21 : données extraites des spectres d'action réalisés sur les cellules sensibilisées par les colorants R1, D1, D2, R2 et D3 en présence des électrolytes B et C.

		APCE, (IPCE) (%)	
Médiateur rédox		I ⁻ / I ₃ ⁻	Co(II) / Co(III)
Électrolyte		B	C
	R1	31 (26)	4 (3.0)
	D1	39 (31)	43 (28)
	D2	46 (32)	19 (15)
	R2	31 (26)	1.9 (1.5)
	D3	57 (43)	29 (23)

On constate en premier lieu que les IPCE pour les composés de référence (**R1** et **R2**) sont quasi nuls, tandis qu'ils sont de 28 %, 15 % et 23 % respectivement pour **D1**, **D2** et **D3** en présence du complexe de cobalt. Ces résultats, éclairés de ceux apportés par l'étude photophysique à la fin du chapitre précédent, montrent que le complexe **Co3** ne fonctionne en tant que médiateur rédox qu'associé aux sensibilisateurs présentant un long temps de vie de l'état à charges séparées. Dans le cas de **R1** et **R2**, la recombinaison des charges est plus rapide que la régénération du colorant, et l'IPCE résultant est quasi nul. Dans le cas des dyades, les spectre d'action des cellules ressemblent aux spectres d'absorption des dyades en solution, avec une bande large centrée

autour de 530 nm, alors qu'il est connu que le spectre d'action de l'électrode de NiO conduit à des valeurs d'IPCE négligeables sur ce domaine de longueurs d'onde.¹³² Ceci indique que les dyades sont les espèces photoactives responsables du photocourant généré dans la cellule. L'IPCE atteint ici la valeur de 28% pour **D1** et pour une épaisseur de film de 2 μm . Cette valeur relativement faible peut s'expliquer par l'existence d'un important « courant de fuite » résultant de recombinaisons de charges entre les complexes de cobalt réduits et les trous circulant dans le SnO_2 ou le NiO déposé sur les supports en verre.

Tableau 22 : propriétés photovoltaïques des cellules de NiO en présence de l'électrolyte à base de complexe de cobalt.*

Colorant	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
R1	85	0,250	28,9	0,006
D1	285	1,20	41,0	0,141
D2	210	0,78	29,3	0,048
R2	85	0,342	23,6	0,007
D3	180	0,58	38,8	0,040

* électrolyte C, Co^{3+} , $\text{Co(II)/Co(III)} = 0,1 \text{ M} / 0,1 \text{ M}$ dans le carbonate de propylène.

Les performances photovoltaïques obtenues (Tableau 22) avec les colorants présentés au chapitre 3 et le complexe de cobalt comme médiateur rédox sont globalement inférieures à celles obtenues dans les mêmes conditions avec iodure/triiodure (cf. Chapitre 3), car le courant est globalement plus faible ($< \text{mA}$). Cette limitation du courant en présence de complexes de cobalt a déjà été observée sur TiO_2 , et deux phénomènes en sont majoritairement la cause : tout d'abord la limitation la plus importante des ces médiateurs rédox est leurs faibles coefficients de diffusion dans le solvant de l'électrolyte. Cette forte résistance à la diffusion des espèces permet également d'expliquer les valeurs faibles de facteur de forme obtenues. En outre, la cinétique de transfert

(132) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hanmiarstrom, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.

d'électron à la contre-électrode de platine est relativement lente et se produit avec un surpotentiel important.¹¹⁷ Ainsi une façon de réduire ces phénomènes limitants consiste à augmenter la surface spécifique de la contre-électrode et à diminuer l'épaisseur du film d'électrolyte entre les électrodes. Cette dernière méthode a ainsi permis à Nusbaumer & coll. d'obtenir une densité de courant de $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur TiO_2 .¹³³

Dans le cas des dyades **D2** et **D3** en présence du complexe de cobalt, la tendance observée pour **D1** est conservée : la V_{oc} est significativement plus importante qu'en présence d'iodure/triiodure, tandis qu'elle reste du même ordre de grandeur pour ce qui concerne les composés de référence. Cette différence de comportement souligne ici que la V_{oc} est également fonction de la cinétique des processus mis en jeu. Ainsi la recombinaison des charges est tellement rapide pour les pérylènes de référence qu'elle ne permet pas au médiateur, quel qu'il soit, de réagir efficacement avec le colorant réduit. Dans les cas des dyades, pour lesquelles l'état à charges séparées est plus long, le médiateur a le temps de régénérer le colorant tandis que la recombinaison est ralentie ; la V_{oc} est donc plus importante. La dyade **D1** est cette fois encore le colorant le plus performant avec un rendement global de conversion de la lumière de 0,14 %.

VIII. ÉTUDE PHOTOPHYSIQUE DES DYADES D1, D2 ET D3 SUR NiO EN PRÉSENCE DES DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES

Une série d'électrodes incorporant ce médiateur **Co3** a par la suite été préparée de façon à réaliser une étude photophysique comparative sur NiO des colorants présentés au chapitre 3, en présence des différents électrolytes. Cette étude a été réalisée dans le but de rationaliser les résultats photovoltaïques précédents, afin d'identifier si possible, un couple colorant/**Co3** optimal pour les cellules à base de NiO, en vue de la réalisation d'une cellule tandem.

La cinétique du transfert d'électron et de la recombinaison des charges des dyades **D1-D3** adsorbées sur NiO peuvent être mesurées de façon précise en suivant la décroissance du signal du radical anion du NBI à 475 nm ou du C_{60} dans le proche IR, en fonction du temps. Elles ont été réalisées en présence des différents électrolytes : l'électrolyte « inerte » vu précédemment, pour comparaison (électrolyte A, solution de LiClO_4 à 0,1M dans le carbonate de propylène), l'électrolyte classique iodure/triiodure permettant d'obtenir des performances photovoltaïques

(117) Cameron, P. J.; Peter, L. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1447-1453.

(133) Nusbaumer, H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461-10464.

satisfaisantes (cf. Chapitre 3, électrolyte B, 0.1 M LiI, 1 M I₂ dans le carbonate de propylène) et un électrolyte à base du complexe de cobalt évoqué ci-dessus (électrolyte C, Co₃, Co(II)/Co(III) = 0,1 M / 0,1 M).

1. Étude des composés de référence R1 et R2

Les mesures de déclin du signal transitoire, correspondant au retour à l'état fondamental (c'est-à-dire à la recombinaison des charges), réalisées en présence des différents électrolytes, donnent pour les composés **R1** et **R2** des données cinétiques similaires. Le fait que les cinétiques soient indépendantes des électrolytes tend à prouver que la recombinaison des charges est plus rapide que la régénération du colorant dans son état fondamental par l'électrolyte. Ce dernier résultat justifie le fait que l'on ait besoin d'augmenter la durée de vie de l'état à charges séparées pour atteindre de meilleures performances photovoltaïques. Cette recombinaison très rapide est certainement, en outre, l'explication des performances photovoltaïques modestes obtenues avec de tels colorants sur NiO déjà en présence d'iodure/triiodure (cf. chapitre 3 et Tableau 22).

Une explication possible de la faible durée de vie de l'état à charges séparées pour les composés de référence en présence de iodure/triiodure peut être l'existence d'une pré-association entre le colorant et I₃⁻.⁵⁰ Il a ainsi été montré que certains colorants organiques utilisés sur TiO₂ augmentent la réaction parasite entre les électrons dans la bande de conduction et l'espèce oxydée du médiateur rédox à cause d'une association de celle-ci avec le colorant. Dans de tels cas, une augmentation du courant au noir est observée.¹³⁴ Tandis que ce phénomène est néfaste pour les cellules de Grätzel classiques, il peut être positif pour les cellules à base de semi-conducteurs de type p pour lesquelles la recombinaison entre le radical anion du colorant et les trous dans la bande de valence du NiO entre en compétition avec la diffusion du médiateur et la régénération du colorant dans son état fondamental.¹²⁹

(50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.

(134) O'Regan, B. C.; Lopez-Duarte, I.; Martenez-Daz, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T. s.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906-2907.

(129) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530-9537.

2. Étude des dyades D1, D2 et D3

Tableau 23 : données cinétiques des dyades sur NiO en présence des différents électrolytes ; t_n : durée de vie de la nième composante, A_n : amplitude de la nième composante.

Colorant	Électrolyte*	t_1 (μs)	A_1 (%)	t_2 (μs)	A_2 (%)
D1	A	$4,9 \pm 0,2$	50	52 ± 2	45
	B	$6,8 \pm 0,3$	41	70 ± 2	50
	C	$3,5 \pm 0,1$	62	64 ± 3	25
D2	A	$3,0 \pm 0,2$	40	55 ± 1	60
	B	$11 \pm 0,7$	43	99 ± 10	48
	C	$1,7 \pm 0,2$	55	26 ± 1	42
D3	A	$2,4 \pm 0,25$	100	-	-
	B	$1,7 \pm 0,16$	70	-	30
	C	1.5 ± 0.21	58	-	42

* électrolyte A : solution de LiClO_4 à 0,1M dans le carbonate de propylène ; électrolyte B : solution à 0.1 M en LiI , et 1 M I_2 dans le carbonate de propylène ; électrolyte C, Co_3 , $\text{Co(II)/Co(III)} = 0,1 \text{ M} / 0,1 \text{ M}$ dans le carbonate de propylène.

En présence de l'électrolyte inerte (A, solution de LiClO_4 à 0,1M dans le carbonate de propylène) les dyades **D1** et **D2** présentent des cinétiques de recombinaison bi-exponentielles : ainsi pour **D1** et **D2** 50 et 41 % de recombinaison sont atteints respectivement après 5 et 3 μs , et près de 95 à 90 % après 57 μs (Tableau 23, entrées A). En présence de l'électrolyte iodure/triiodure (Tableau 23, entrées B) le temps de vie de l'état à charges séparées semble augmenter, ce qui indique que la réaction de régénération du colorant n'entre pas en compétition avec la recombinaison des charges. En effet, si une telle compétition avait lieu, ce qui est souhaitable pour les performances photovoltaïques, la décroissance du signal du radical anion du NBI devrait être plus rapide en

présence du médiateur redox. Une augmentation analogue du temps de vie du radical anion de la coumarine 343 sur NiO en présence de iodure/triiodure a également été reportée dans la littérature.¹²⁹ Cette augmentation est attribuée à une réduction des sites de Ni(III) dans le film de NiO, qui a pour conséquence une diminution de la concentration des trous dans la bande de valence et donc un ralentissement de la réaction de recombinaison. Le couple redox iodure/triiodure est un système complexe, et son interaction avec les sensibilisateurs n'est pas encore clairement établie.¹³⁵ Les espèces intermédiaires présentes dans l'électrolyte ont une signature spectrale qui chevauche celle du $\text{NBI}^{\bullet-}$, ce qui peut conduire à surestimer le temps de vie de l'état à charges séparées dans ces conditions. En présence de l'électrolyte à base de complexe de cobalt, les cinétiques sont significativement différentes. En effet, dans ce cas la décroissance du signal est plus rapide en présence de médiateur, indiquant, cette fois, une régénération est en compétition avec la recombinaison.

Il semble que dans le cas de **D2**, la réaction de recombinaison entre le PMI réduit et le trou dans NiO soit plus importante, en présence du complexe de cobalt, que dans le cas de **D1** (Figure 47). Une constante de vitesse pour ce processus néfaste de 45 ps a ainsi été mesurée. Ceci peut s'expliquer en considérant l'effet isolant du groupement phényle, qui augmente la distance entre le PMI et le NBI. Approximativement 50 % du radical anion du PMI formé après excitation et transfert de trou ne participeraient ainsi pas à un transfert d'électrons vers le NBI à cause de la recombinaison des charges qui entre en compétition. La vitesse de recombinaison des charges est par ailleurs indépendante de l'électrolyte et semble majoritairement avoir lieu avec une échelle de temps supérieure à 5 ns.

(129)

(135) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.

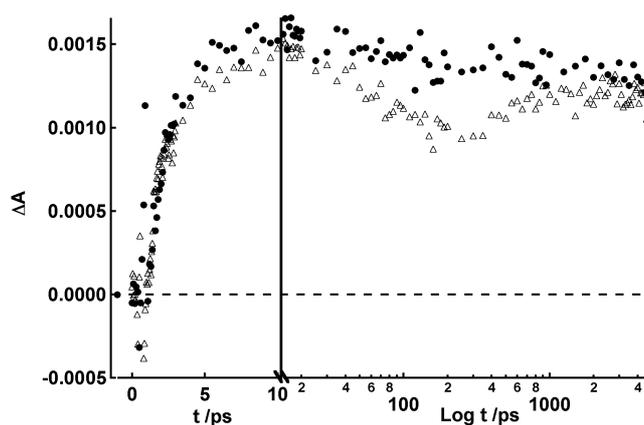


Figure 47 : Superposition des cinétiques de décroissance du signal du NBI réduit pour D1 (cercles noirs) et pour D2 (triangles gris), sur NiO et en présence de l'électrolyte C

Pour l'étude de **D3** sur NiO, les cinétiques de régénération ont été obtenues grâce à la même technique, en utilisant les signaux à 420 nm et dans le proche IR où est présente la bande caractéristique de $C_{60}^{\bullet-}$ (malgré un rapport signal sur bruit faible pour ce dernier).¹³⁶ Les mesures entre 900 et 1150 nm montrent ainsi un maximum d'absorption vers 950-1000 nm, caractéristique du radical anion du C_{60} , et les constantes de temps de décroissance du signal mesurées sont cohérentes avec celles mesurées dans le visible. Le comportement de **D3** sur NiO est comparable à celui observé pour **D1** et **D2**. La présence des différents électrolytes n'impacte ni les cinétiques ni les propriétés spectroscopiques observées à cette échelle de temps, ce qui suggère à nouveau que la recombinaison des charges a lieu sur une échelle de temps supérieur à 5 ns. En présence de l'électrolyte inerte, le signal de $C_{60}^{\bullet-}$ décroît de façon monoexponentielle et avec une constante de temps de 2,4 ms. En présence du couple iodure/triiodure, le temps de vie de l'état à charges séparées diminue à 1,7 ms tandis qu'il passe à 1,5 ms en présence du complexe de cobalt. Ainsi la présence d'un couple redox semble modifier le comportement du radical anion du C_{60} , et il semble que le couple iodure/triiodure soit le plus adapté dans ce cas. Ce dernier résultat souligne l'importance de la cinétique de la réaction de l'accepteur réduit (A-) avec le médiateur redox (M). Il semble ainsi que cette dernière réaction soit très dépendante de l'association entre A- et M, et donc de la nature de l'accepteur. Les propriétés électrocatalytiques de l'accepteur seront ainsi un critère à prendre en compte pour le développement des colorants de l'avenir.

(136) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.

IX. RÉALISATION D'UNE CELLULE TANDEM

Une des perspectives très attrayantes de l'étude de la sensibilisation de semi-conducteur de « type p » est la fabrication d'une cellule photovoltaïque tandem.¹³⁷

Une particularité d'une cellule tandem est que sa tension de circuit-ouvert (V_{OC}) théorique ne dépend plus du médiateur redox et pourrait être égale à la différence de potentiels entre la bande de conduction du semi-conducteur de type n (SCn) et la bande de valence du semi-conducteur de type p (SCp). Un second attrait des cellules tandem est la possibilité d'obtenir une meilleure couverture du spectre solaire grâce à l'utilisation de deux colorants différents (un sur chaque semi-conducteur), pouvant présenter des spectres d'absorption complémentaires. Ceci constitue une raison supplémentaire pour imaginer un jour atteindre des rendements plus élevés avec ce type de technologie qu'avec une seule photoanode comme c'est le cas dans les cellules de Grätzel classiques.

Les cellules permettant d'obtenir ces propriétés ont été préparées de la manière suivante :

- Une électrode de travail de NiO, préparé par Doctor Blade (cf. Chapitre 1) et teintée par la dyade **D1**.
- Une électrode de travail de TiO₂, préparé par Doctor Blade (cf. Chapitre 1) et teintée par le colorant de référence **N719**.
- La solution d'électrolyte à base de complexe de cobalt utilisée précédemment.

Monter une cellule tandem consiste simplement à relier une photoanode et une photocathode, séparées par une « couche » d'électrolyte. La connexion en série implique que le photocourant global est gouverné par la photoélectrode qui débite la plus faible densité de courant, tandis que les photopotentiels s'additionnent. Il est ainsi important d'avoir des densités de courant du même ordre de grandeur pour les deux électrodes. Ceci est relativement facile à obtenir, en contrôlant minutieusement les épaisseurs respectives des films de NiO et de TiO₂, afin de moduler leurs absorptions optiques une fois fonctionnalisés par un colorant pour finalement faire coïncider les densités de courant. A titre de comparaison, les performances des cellules individuelles ont également été mesurées. Les courbes $j(V)$ sont ainsi présentées Figure 48, tandis que les

(137) Nakasa, A.; Usami, H.; Sumikura, S.; Hasegawa, S.; Koyama, T.; Suzuki, E. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 500-501.

paramètres photovoltaïques sont regroupés dans le Tableau 24. La V_{oc} de la cellule à base de NiO, sensibilisée par la dyade **D1** est dans ces conditions de 0,35 V, tandis que celle à base de TiO_2 est de 0,67 V. Un film de TiO_2 relativement fin a été utilisé pour cette étude (2 μm contre entre 10 et 20 μm pour les cellules championnes), ce qui explique la faible densité de courant mesuré (1,64 $mA \cdot cm^{-2}$), mais qui est en adéquation avec celle mesurée pour la cellule de NiO (1,66 $mA \cdot cm^{-2}$).

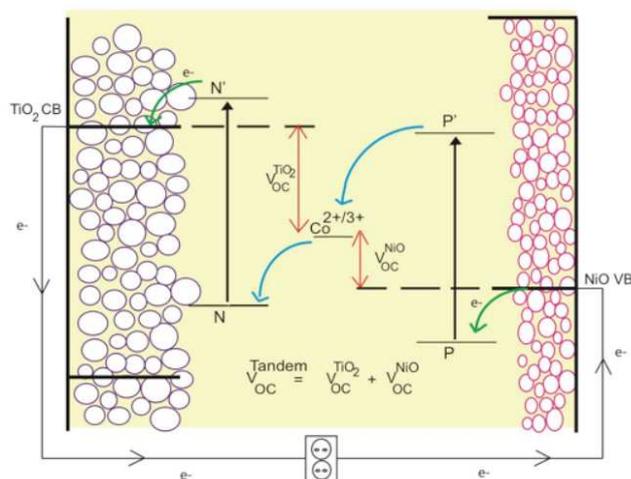


Schéma 39 : représentation schématique d'une cellule hybride tandem

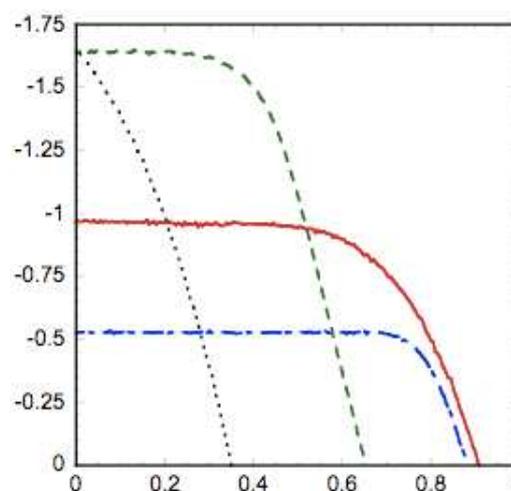


Figure 48 : superposition des courbes $j(V)$ obtenues pour la cellule de TiO_2 (vert), de NiO (noire), et la cellule tandem (rouge, éclaircissement côté NiO ; bleu, éclaircissement côté TiO_2)

Le système tandem développe quant à lui une densité de courant équivalente à celles des cellules individuelles, tandis que la tension de circuit ouvert est proche de la valeur théorique, à savoir la somme des V_{oc} individuelles, ce qui valide l'intérêt des cellules tandem pour augmenter la V_{oc} . Sachant l'expression du rendement de photoconversion en fonction de la V_{oc} (Équation 21), une augmentation de celle-ci se traduit par une augmentation directe du rendement du même ordre.

Équation 21 : expression du rendement de photoconversion en fonction des paramètres photovoltaïques de la cellule.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times ff}{P_{inc}}$$

Il en résulte une cellule tandem avec une V_{oc} de 0,9 V, ce qui constitue une amélioration même des meilleurs systèmes à base de $TiO_2/N719$ (0,86 V contre une valeur moyenne de 0,7 V dans les cellules « classiques » de Grätzel). Par ailleurs, le facteur de forme a également été amélioré de façon significative (62 % contre 34% avec le seul NiO). L'ensemble de ces résultats permettent d'atteindre une efficacité globale proche de la meilleure reportée à ce jour dans la littérature.¹³⁸ Ce succès est attribué non seulement à l'utilisation d'un complexe de cobalt adapté à la fois au NiO et au TiO_2 comme médiateur redox, mais aussi à celle d'une dyade permettant de ralentir la recombinaison des charges qui permet l'utilisation d'un couple redox lent.

Tableau 24 : paramètres photovoltaïques des systèmes tandem ainsi que des sous-cellules seules, en présence de l'électrolyte C.

	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)
D1 / NiO	0,02	350	1,66	34
N719 / TiO_2	0,61	660	1,64	57
Cellule tandem (illumination côté TiO_2)	0,55	910	0,97	62
Cellule tandem (illumination côté NiO)	0,37	880	0,53	80

Bien que ces résultats soient encourageants, l'efficacité globale de ces systèmes tandem reste considérablement plus faible que celles obtenues avec les cellules de Grätzel les plus performantes. Une première explication est attribuée à la similarité des spectres d'absorption de la dyade **D1** et du colorant N719, qui résulte en une compétition pour l'absorption des photons. En effet, le courant global est plus faible que le courant de chaque sous-cellule. La seconde explication est que le courant est imposé par l'électrode de NiO. Ainsi, toute amélioration du système passera par une augmentation des performances des photocathodes, notamment en

(31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.

terme de densité de courant. Le développement des cellules tandem du futur passera ainsi par celui des colorants optimisés pour la sensibilisation des SCp, complémentaires en terme de réponse spectrale à ceux optimisés pour TiO_2 . De sérieuses améliorations de l'efficacité pourront également être obtenues via l'utilisation d'autres SCp dotés d'une position de bande de valence plus favorable, conduisant à la mise au point de cellules photovoltaïques à base de SCp délivrant un photopotential supérieur.

X. CONCLUSION

Comme évoqué dans l'introduction, le couple régénérateur actuellement le plus performant et le plus utilisé est le couple iodure/triiodure solubilisé dans l'acétonitrile, ou le carbonate de propylène. L'utilisation d'un couple redox doté d'un potentiel redox moins élevé devrait permettre d'augmenter la V_{oc} délivrée. Parmi les diverses possibilités, nous avons exploré les complexes polypyridiniques de cobalt. En effet, ces derniers sont bien connus pour être des médiateurs redox naturels (par exemple, la vitamine B12). Afin d'atteindre des paramètres photovoltaïques intéressants, plusieurs complexes portant des substituants différents ont donc été préparés.

L'utilisation du couple Co(III)/Co(II) pour le complexe **Co3** comme médiateur redox a permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 0,14 %, avec notamment une V_{oc} de 350 mV, en employant le colorant de type dyade (**D1**), ce qui a validé la pertinence de notre approche.

Ce résultat a ouvert la voie à l'élaboration d'une cellule tandem, c'est-à-dire une cellule photovoltaïque constituée d'une photocathode de type cellule de Grätzel et d'une photoanode (de type NiO, sensibilisée par **D1**). Dans ce cas, la V_{oc} théorique est égale à la différence entre les niveaux de Fermi respectifs de chaque semi conducteur et le médiateur redox n'intervient qu'en qualité de transporteur de charge ionique. Ainsi, la cellule tandem assemblée a délivré une tension de circuit ouvert spectaculaire de presque un volt. Ce résultat justifie en soi tout l'intérêt de réaliser des cellules de type p très performantes. En effet, les rendements accessibles pour des cellules tandem sont théoriquement très supérieurs à ceux obtenus lorsqu'un seul semi-conducteur est photosensibilisé.

CHAPITRE 5 :
VERS UN AUTRE SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P QUE
L'OXYDE DE NICKEL

I. INTRODUCTION

NiO est quasiment le seul semi-conducteur de type p employé pour la construction de cellules photovoltaïques à colorant.⁶ Il n'existe en effet à notre connaissance qu'une publication rapportant la fabrication d'un dispositif photovoltaïque employant CuO comme semi-conducteur de type p. Les performances sont plus faibles que celles obtenues depuis par le même groupe avec NiO, et cela s'explique par la position trop haute de la bande de valence de CuO qui est très accessible, ce qui conduit à une faible V_{oc} (≈ 100 mV).¹³⁹ Pourtant, NiO présente également un certain nombre de défauts. Ce dernier possède une bande de valence peu profonde en énergie (0,3 V/ECS) et lorsqu'il est associé au médiateur redox iodure/triiodure, dont le potentiel rédox est de 0,15 V/ECS, la tension de circuit ouvert théorique que peut délivrer la cellule est limitée à environ 150 mV. La première approche pour circonvier ce problème fut d'employer un médiateur redox dont le potentiel permettrait d'accroître la V_{oc} (Chapitre 5).

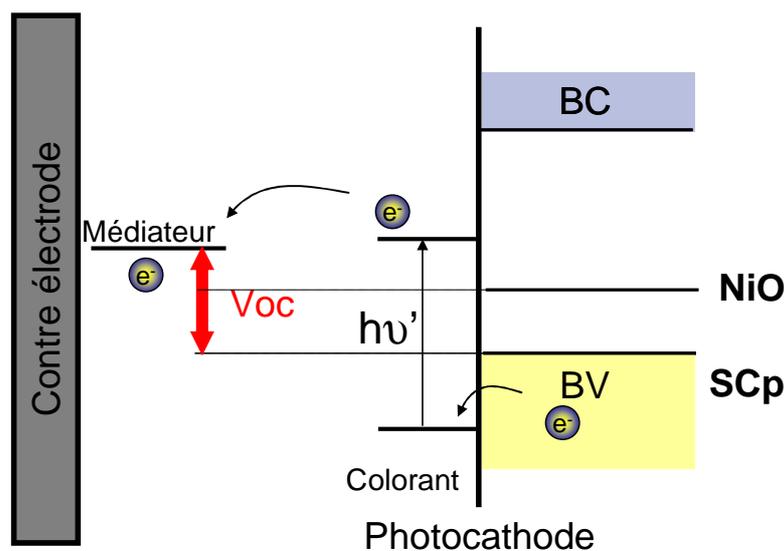


Schéma 40 : représentation schématique de la V_{oc} en fonction de la position de la bande de valence du semi-conducteur considéré

Une seconde approche consiste à trouver un nouveau semi-conducteur de type p, dont la bande de valence serait plus basse en énergie (Schéma 40). Parmi la pléthore d'oxydes semi-conducteurs de type p possibles, nous nous sommes penchés sur le cas des oxysulfures (tel que LaOCuS),

(6) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**.

(33) Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *J. Photochem. Photobiol.*, **A 2008**, *199*, 1.

ainsi que sur celui des delafossites (tel que CuGaO_2) (Figure 49).¹⁴⁰ Ce choix a été dicté non seulement par l'abondance naturelle des éléments constitutifs de ces composés mais aussi parce que ce sont des oxydes présentant une semi-conductivité de type p avérée et parmi les plus élevée. En effet, la conductivité par trous dans les oxydes de type p est généralement beaucoup plus faible que celle rencontrée dans les oxydes de type n (par les électrons).¹⁴¹ Pour ne pas se heurter à une limitation liée au transport de charges dans le semi-conducteur de type p, nous nous sommes tournés volontairement vers les matériaux les plus conducteurs qui soient.

II. CRITÈRES DE CHOIX DU SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P

Avant toute chose, il est nécessaire de préparer ces semi-conducteurs sous forme de poudres nanocristallines afin d'obtenir un matériau mésoporeux après frittage. Ce travail a été réalisé par Benoit Chavillon, doctorant de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN, Nantes) dans l'équipe du Docteur Stéphane Jobic. Ce chapitre traite ainsi de nos avancées quant à l'utilisation d'un autre semi-conducteur de type p que NiO au sein d'un dispositif photovoltaïque à colorant.

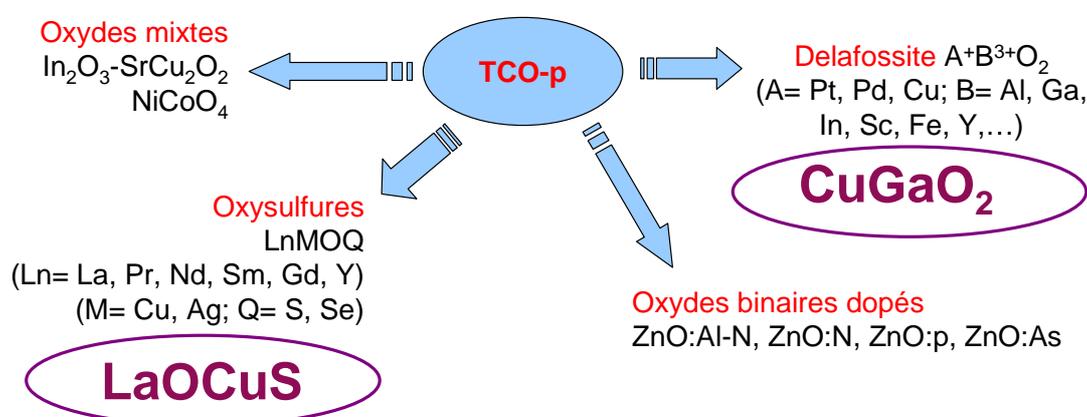


Figure 49 : différentes familles d'oxydes transparents conducteurs de type p.

A ce jour il existe un réel manque de candidat oxyde transparent conducteur (TCO pour « Transparent Conductive Oxyde ») de type p, ce qui limite de fait la fabrication de dispositifs à jonction p-n totalement par exemple.¹⁴⁰ La recherche sur les TCO de type p est ainsi un domaine important en chimie du solide et dont les retombées ne se limitent pas qu'au domaine du photovoltaïque.

(140) Su, S.; Guojia, F.; Chun, L.; Sheng, X.; Xingzhong, Z. *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*, 1891-1900.

(141) Banerjee, A. N.; Chattopadhyay, K. K. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2005**, *50*, 52-105.

(140) Su, S.; Guojia, F.; Chun, L.; Sheng, X.; Xingzhong, Z. *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*, 1891-1900.

Le premier TCO de type p référencé dans la littérature est NiO.¹⁴² D'autres matériaux existent évidemment : en 1997, l'étude de CuAlO₂ sous forme de couches minces a révélé une conductivité autrement supérieure à celle de NiO. Bien que plus faibles que pour les TCO de type n, avec une conductivité de l'ordre du siemens par centimètre, les performances de CuAlO₂ s'avèrent très prometteuses.¹⁴³ Depuis, un certain nombre de matériaux de type p ont été découverts, notamment par le groupe d'Hosono qui a décrit une famille de TCO de type p basée sur des oxydes incorporant l'ion Cu(I), famille à laquelle appartient le CuGaO₂ que nous avons étudié. L'originalité de cette famille de composés repose sur la théorie de la « modulation chimique de la bande de valence », qui montre qu'il est possible de développer de nouveaux TCO de type p en combinant les propriétés intrinsèques de la bande de valence de Cu₂O (qui est un TCO de type p doué d'un gap optique de 2,17 eV) à celles de d'autres oxydes trivalents binaires de plus grands gaps.¹⁴⁴ En effet, dans Cu₂O les orbitales 3d occupées du cuivre s'hybrident avec les orbitales 2p de l'oxygène, mais les états d du cuivre restent dominants au sommet de la bande de valence, à l'inverse du cas des oxydes ternaires dont le maximum de la bande de valence est dominé par les états 2p de l'oxygène. L'objectif est alors de jouer sur la forte hybridation entre les orbitales d du cuivre et les orbitales s et p de l'oxygène, qui doit conduire à une stabilisation des trous. L'idée est de stabiliser ces derniers au sommet de la bande de valence au travers d'une légère non stœchiométrie. La lacune électronique ainsi générée présentera une bonne stabilité thermodynamique, étant tantôt sur l'oxygène (O), tantôt sur le cuivre (Cu(II)).¹⁴⁵

Ce concept « d'ingénierie de la bande de valence » n'est pas limité aux matériaux incorporant l'oxygène comme anion mais peut également être appliqué à la famille des chalcogénures, incorporant le soufre ou le sélénium en lieu et place de l'oxygène.¹⁴⁶ Cette famille présente l'avantage supplémentaire d'être douée d'une mobilité des trous plus importante du fait de l'hybridation supérieure du chalcogène avec les orbitales 3d du cuivre au sommet de la bande de valence, induisant une plus grande dispersion des bandes d'énergie dans l'espace des k.¹⁴⁵ Le LaOCuS est ainsi un candidat potentiel pour "l'électronique invisible", combinant des propriétés *a priori* incompatibles telles qu'une conductivité de type p importante associée à une transparence dans le domaine visible (seuil d'absorption à 3,14 eV).^{147,148}

(142) Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27-31.

(143) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, *389*, 939-942.

(144) Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 28.

(145) Scanlon, D. O.; Watson, G. W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5435-5442.

(146) Ueda, K.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 8.

(145) Scanlon, D. O.; Watson, G. W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5435-5442.

(147) Doussier-Brochard, C.; Chavillon, B.; Cario, L.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3074-3076. (148) Ueda, K.; Inoue, S.; Hirose, S.; Kawazoe, H.; Hosono, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2701.

III. SYNTHÈSES DE NANOPARTICULES DE SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE P

Il est important de noter que jusqu'alors les oxydes de type p sont généralement obtenus sous forme de films minces ou par voie céramique et les particules sont de taille micrométriques. De façon étonnante, ces composés ne sont jamais préparés sous forme de nanoparticules et il s'agit pourtant d'un pré requis indispensable pour notre utilisation, de façon à fixer un grand nombre de molécules de colorant. La mise au point des synthèses de nanoparticules a été réalisée lors de la thèse de Benoit Chavillon à l'IMN.

La synthèse hydrothermale (solvothermale) à basse température en présence d'un agent « template » est probablement la façon la plus simple de produire des nanoparticules, et cette technique s'est avérée particulièrement efficace dans le cas des delafossites.^{147,149} Des nanofeuillets de CuGaO_2 (~300 nm de large et 5 nm d'épaisseur) ont ainsi été préparés à partir d'un mélange de nitrate de cuivre et de nitrate de gallium en présence d'éthylène glycol et en conditions hydrothermales. Il a été montré que le pH des solutions de précurseurs est un paramètre clé pour moduler la taille des particules (de 2 μm à 300 nm) et en conséquence la couleur (de marron foncé à gris clair) de la poudre de CuGaO_2 .¹⁴⁹ Des nanoparticules de LaOCuS ont par ailleurs été obtenues pour la première fois *via* une synthèse solvothermale, en présence de chlorure de lanthane hydraté, d'oxyde de cuivre(I) et de soufre élémentaire en solution dans l'éthylène diamine. Les conditions de synthèse optimisées donnent une poudre grise composée de nanoparticules de forme prismatique d'environ 100 nm de large et 10 nm d'épaisseur.¹⁴⁷ La couleur de ces deux composés est peu développée dans le visible, ce qui devrait nous permettre d'obtenir des résultats photovoltaïques intéressants, après sensibilisation par un colorant.

(147) Doussier-Brochard, C.; Chavillon, B.; Cario, L.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3074-3076.

(149) Srinivasan, R.; Chavillon, B.; Doussier-Brochard, C.; Cario, L.; Paris, M.; Gautron, E.; Deniard, P.; Odobel, F.; Jobic, S. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5647.

(149)

(147) Doussier-Brochard, C.; Chavillon, B.; Cario, L.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3074-3076.



Figure 50 : photos MEB (gauche) et de la poudre (droite) de CuGaO_2

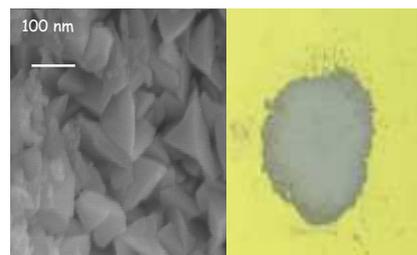


Figure 51 : photos MEB (gauche) et de la poudre (droite) de LaOCuS

IV. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE : DÉTERMINATION DU TYPE DE PORTEUR DE CHARGE

Pour déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires dans les nanoparticules de CuGaO_2 et LaOCuS , des mesures photoélectrochimiques ont été réalisées sur des pastilles de ces matériaux (frittées à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h) à l'aide d'un montage classique à trois électrodes où la pastille de semi-conducteur est l'électrode de travail (contre électrode de platine et électrode au calomel saturé comme référence) dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium comme électrolyte.¹⁵⁰ L'électrode de travail est illuminée de façon alternative à l'aide d'une lampe Oriel calibrée à l'intensité AM 1.5 ($1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), équipée d'un « Chopper ». Les courbes $i(V)$ obtenues sous illumination alternative pour les nanoparticules de CuGaO_2 et LaOCuS sont présentées Figure 52.

L'absorption de photons par le semi-conducteur conduit à la génération de paires électron-trou. En régime stationnaire sous illumination, les concentrations en porteurs de charge sont décrites par les pseudo-niveaux de Fermi. L'absorption de la lumière a principalement un effet sur les porteurs de charge minoritaires, dont la concentration et l'énergie de Fermi augmentent considérablement. Par conséquent, l'illumination peut conduire à un transfert de charges qui n'est pas observé dans l'obscurité, lié à l'existence d'un nombre non négligeable de porteurs minoritaires à la surface du semi-conducteur.

(150) Vera, F.; Schrebler, R.; Muñoz, E.; Suarez, C.; Cury, P.; Gómez, H.; Córdova, R.; Marotti, R. E.; Dalchiele, E. A. *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 182-188.

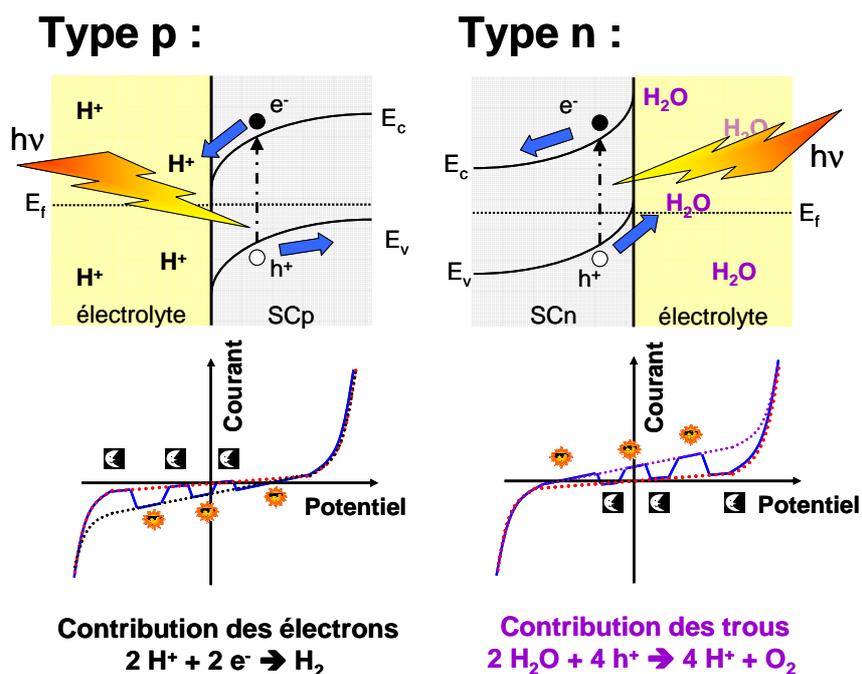


Schéma 41 : origine du photocourant au cours de l'étude électrochimique ;
 Contribution des porteurs de charges minoritaires

La jonction semi-conducteur/électrolyte peut être assimilée à une diode Schottky où l'électrolyte joue le rôle du métal.^{151,152} Ainsi lors du contact électrique, pour que l'équilibre soit atteint, l'alignement des niveaux de Fermi (E_f) implique dans le cas d'un semi-conducteur de type p que des électrons s'écoulent du « métal » vers le SCp. Une zone de charge d'espace résistive s'établit, accompagnée d'une courbure des bandes vers le bas. La différence de potentiel qui apparaît sous éclaircissement entre le sein du semi-conducteur et le sein de la solution peut entraîner le passage d'un courant dans le circuit : semi-conducteur/électrolyte/contre-électrode si les porteurs minoritaires peuvent être captés en surface par une espèce rédox. Le photocourant correspond à l'excès de courant par rapport à la situation à l'obscurité. Dans le cas d'un SCn, le photocourant est anodique (injection de trous en solution), tandis qu'il est cathodique dans le cas d'un type p.

Ainsi, si l'électrode semi-conductrice de type p est polarisée négativement (positivement dans le cas d'un type n), seul un courant d'intensité très faible est observé à l'obscurité. Lorsque cette jonction est éclairée, un photocourant dont l'intensité est proportionnelle au flux lumineux peut être généré.¹⁵³ Comme le montre le Schéma 41, ce courant résulte d'une réaction électrochimique entre les porteurs minoritaires photogénérés dans la zone de charge d'espace qui

(151) Jayadevaiah, T. S. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 399-400. (152) Wilson, R. H. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1980**, 10, 1 - 41.

(153) Moliton, A. *Electronique et photo-électronique des matériaux et composants*, **2009**; Vol. 2.

sont entraînés vers la surface du semi-conducteur et des espèces électro-actives présentes dans l'électrolyte.

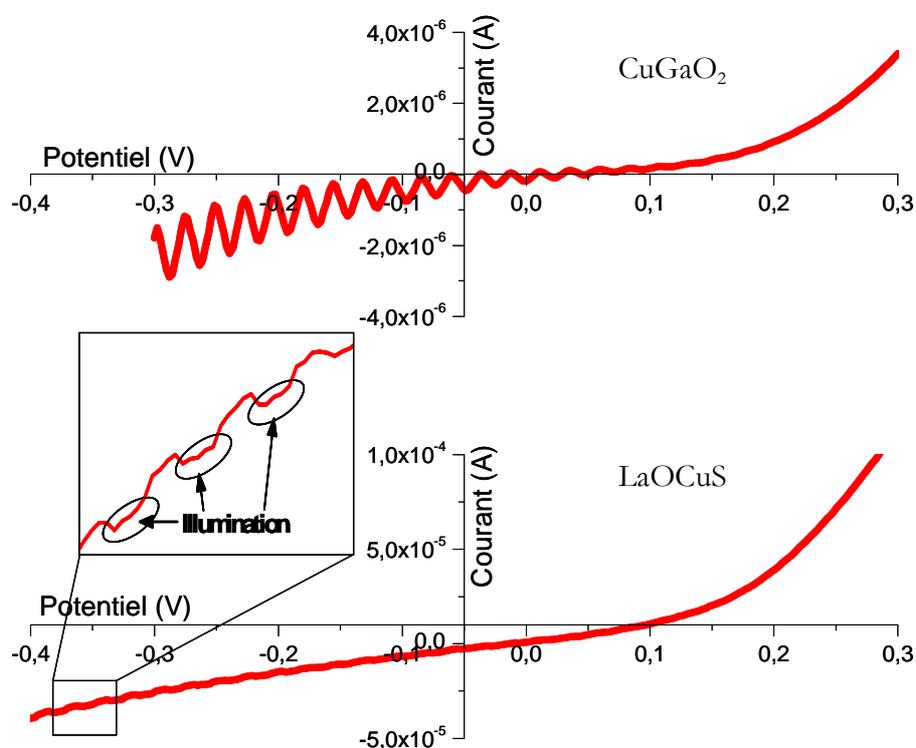


Figure 52 : courbes $i(V)$ mesurées sous illumination alternative à l'aide d'un montage à 3 électrodes composé d'une contre-électrode de platine, d'un électrode au calomel saturé comme référence et d'une électrode de travail plongées dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium comme électrolyte support.

Dans les deux cas, sous illumination, un courant de réduction est mesuré lors du balayage dans les potentiels négatifs et il est supérieur à celui mesuré au même potentiel à l'obscurité (Figure 52). L'illumination périodique du substrat explique ainsi les oscillations observées en réduction sur la Figure 52. En oxydation, le courant reste quant à lui identique dans le noir et à la lumière. Le courant mesuré dans le cas de LaOCuS est par ailleurs supérieur d'un ordre de grandeur à celui mesuré dans le cas de CuGaO₂. Ce résultat traduit, comme déjà rapporté dans la littérature, une conduction plus élevée pour LaOCuS comparé à celle de CuGaO₂, inscrivant ce matériau parmi les semi-conducteurs dits « dégénérés ».¹⁵³ Il est ainsi clair que les nanoparticules de CuGaO₂ et de LaOCuS préparées par voie de chimie douce sont, comme leur homologue macroscopique, des semi-conducteurs de type p.

V. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES PAR “DOCTOR BLADE”

1. Introduction

La qualité du film de semi-conducteur a une importance cruciale quant aux performances de la cellule photovoltaïque. Les caractéristiques clés d'une électrode optimale sont :

- Une grande surface spécifique, de façon à fixer un grand nombre de molécules de colorant et donc de conduire à une forte absorbance même avec une faible épaisseur.
- Une structure poreuse autorisant la diffusion aisée du médiateur vers le colorant et pour garantir un transport rapide des charges.
- Un réseau de nanoparticules interconnectées et continu, de façon à éviter l'accumulation locale de charges, pour réaliser un transport et une collecte efficace jusqu'au contact arrière.
- Une structure de film homogène (absence de craquelures ou tout autre défaut), pour obtenir une épaisseur constante sur la totalité de la surface.

2. Préparation de la pâte

Pour des raisons pratiques notamment (faible quantité de poudre disponible), nous avons décidé d'utiliser la technique du « Doctor Blade » plutôt que la sérigraphie pour préparer les premiers films de CuGaO_2 et de LaOCuS . Il a donc fallu en préparer une pâte de rhéologie adaptée pour fabriquer des films homogènes avant frittage. Cette étape, et plus particulièrement les facteurs qui déterminent la qualité du dépôt ne sont pas, à notre connaissance, rationalisés dans la littérature. Par ailleurs, la réactivité des constituants de la pâte vis-à-vis du matériau est un paramètre à garder en mémoire. Ces essais reposent donc sur la méthodologie essais/erreurs, et demandent une quantité de matériau importante ainsi qu'un travail d'optimisation relativement long. De nombreuses compositions de pâtes ont ainsi été testées, inspirées des recettes publiées dans la littérature pour confectionner des films de TiO_2 ou ZnO .¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ Les meilleurs résultats

(154) Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Würfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15*, 1-18. (155) Liewhiran, C.; Phanichphant, S. *Sensors* **2007**, *7*, 185-201. (156) Xizhe, L.; Yanhong, L.; Hong, L.; Yuzun, F.; Zhexun, Y.; Yuan, L.; Liquan, C.; Qingbo, M. *Chem. Commun.* **2007**, 2847-2849. (157) Rani, S.; Suri, P.; Shishodia, P. K.; Mehra, R. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1639-1645.

« mécaniques » (homogénéité, solidité du film, épaisseur) ont été obtenus avec une composition de pâte initialement développée pour la sérigraphie de TiO_2 .¹⁵⁸ La préparation consiste à mélanger au broyeur planétaire la poudre de semi-conducteur (CuGaO_2 ou LaOCuS) avec un mélange d'additifs en solution dans le 2-éthyl-1-hexanol. La composition complète de la pâte est détaillée dans le Tableau 25. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température, du pH et des électrolytes dissous. On cherche ainsi à stabiliser une dispersion colloïdale en empêchant l'agrégation des particules de la phase dispersée. Les deux principaux mécanismes sont la stabilisation stérique (éthyle cellulose) et la stabilisation électrostatique (acide 4-hydroxy-benzoïque). Le polyéthylène glycol, associé au 2-éthyl-1-hexanol permet d'ajuster la viscosité de la pâte de façon à assurer sa filmabilité.

Tableau 25 : composition détaillée de la pâte pour « doctor blade »

	Composé	Quantité
Semi-conducteur	CuGaO_2 ou LaOCuS	100 mg
Liant	PEG 300	20,5 mg
Agent rhéologique	Éthyle cellulose	4 mg
Agent acidifiant	Acide 4-hydroxy-benzoïque	2 mg
Solvant	2-éthyl-1-hexanol	750 μL

3. Importance de l'étape de frittage

Les électrodes ont ensuite été préparées sur des substrats de verre conducteur (FTO Solems), préalablement nettoyés. Après déposition, les films sont gardés à température ambiante pendant quelques heures, de façon à assurer la relaxation de la pâte. Finalement les films sont frittés à 450°C pendant 30 minutes sous différentes atmosphères. Ce traitement thermique est nécessaire de façon à éliminer les constituants organiques de la pâte mais aussi pour souder les nanoparticules entre elles. Cette étape permet également la création de pores dans le film. L'épaisseur des films préparés, mesurée au profilomètre, varie entre 1 et 3 μm , ce qui est du

(158) Tsoukleris, D. S.; Arabatzis, I. M.; Chatzivasiloglou, E.; Kontos, A. I.; Belessi, V.; Bernard, M. C.; Falaras, P. *Sol. Energy* **2005**, 79, 422-430.

même ordre de grandeur que les meilleures cellules de NiO.⁴² On note par ailleurs que la régularité des films est moyenne, phénomène classiquement observé pour les cellules préparées par la technique du « doctor blade ».



Figure 53 : photographie de cellules de CuGaO₂ frittées sous air (gauche) et sous gaz neutre (droite)

Après frittage sous air, les films ont visiblement foncé, et une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée directement sur la cellule afin de vérifier la nature de la phase en surface. Cette étude montre que le CuGaO₂ déposé initialement s'est transformé pendant le frittage en CuO et Ga₂O₃, phénomène qui avait déjà été observé sur des films minces, mais à des températures beaucoup plus importantes et sous une pression partielle en oxygène de 6 Pa. Ces cellules ont toutefois été testées en termes de propriétés photovoltaïques, dans des conditions classiques (D1, iodure/triodure). Les courbes $i(V)$ obtenues traduisent un contact ohmique entre le matériau et le FTO qui peut s'expliquer par la dégradation de la phase CuGaO₂ évoquée plus haut. Afin de pallier ce problème, une nouvelle série d'électrodes a été frittée sous atmosphère neutre (flux de diazote ou d'argon). Les films obtenus sont nettement plus clairs que précédemment (couleur de la poudre de CuGaO₂ de départ), et l'analyse par DRX confirme que le film est bien composé uniquement de CuGaO₂ (figure 52, photo de droite). Il est donc nécessaire de contrôler l'atmosphère lors du frittage du CuGaO₂ mais ce matériau reste ensuite stable à température ambiante et à l'air.

Fort de notre expérience sur la delafossite, des cellules de LaOCuS ont été préparées dans les mêmes conditions. Des films de LaOCuS pur de 2 μm d'épaisseur ont ainsi été obtenus après frittage sous atmosphère neutre.

(42) Lin, L.; Elizabeth, A. G.; Peng, Q.; Gerrit, B.; Mikhail, G.; Anders, H.; Licheng, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759.

VI. MESURES PHOTOVOLTAÏQUES

1. Mesures sur CuGaO₂

Les cellules de CuGaO₂ ont ensuite pu être teintées par les colorants **R1** et **D1**, et les propriétés photovoltaïques des cellules ont été mesurées, en présence de deux électrolytes :

- électrolyte B : solution à 0.1 M en LiI, et 1 M I₂ dans le carbonate de propylène
- électrolyte C, Co³⁺, Co(II)/Co(III) = 0,1 M / 0,1 M dans le carbonate de propylène

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 26 et 27.

Tableau 26 : propriétés photovoltaïques des cellules de CuGaO₂ en présence de l'électrolyte B*

Colorant	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
R1	45	0,01	21	0,0001
D1	187	0,29	41	0,023

*électrolyte B : solution à 0.1 M en LiI, et 1 M I₂ dans le carbonate de propylène

Il est en premier lieu intéressant de noter que le comportement photovoltaïque des colorants étudiés lors de cette thèse sur CuGaO₂ semble suivre la même tendance que sur NiO. Il apparaît ainsi que les colorants donnant une longue durée de vie de l'état à charges séparées sur NiO (dyades) donnent les meilleurs résultats. Ceci laisse penser que dans ce cas la recombinaison des charges est, comme sur NiO, une réaction extrêmement rapide et limitant ainsi grandement les performances photovoltaïques. Néanmoins, à notre grande satisfaction, un courant et une tension appréciables ont pu être enregistrés. En particulier, la Voc a atteint une valeur de 187 mV en présence de l'électrolyte « classique » à base d'iodure/triiodure, supérieure aux 100 mV du NiO dans les mêmes conditions. Ce dernier résultat valide donc notre approche visant à augmenter la Voc en faisant varier la position de bande de valence. Néanmoins, cette augmentation reste faible et deux raisons peuvent l'expliquer. Il reste tout d'abord une incertitude quant à la position réelle de la bande de valence de la delafossite, qui peut être très différente pour des nanoparticules par rapport à un échantillon massif. Dans un second temps, il ne faut pas oublier que le courant

mesuré ici peut être minoré par une réaction parasite importante entre le trou dans la bande de valence et le médiateur réduit. En effet, le courant mesuré au noir n'est nul que jusqu'à un potentiel de 60 mV (comme sur NiO).

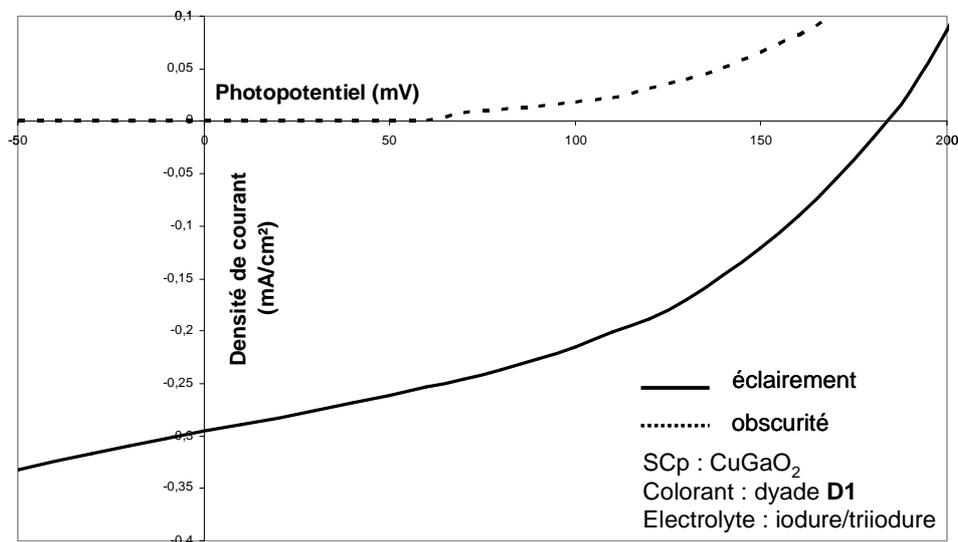


Figure 54 : Caractéristique J(V) pour une cellule de CuGaO₂ teintée par la dyade D1, en présence d'iodure/triiodure.

Des mesures comparatives en présence du complexe de cobalt comme médiateur rédox (Chapitre 5) ont ainsi été réalisées sur des électrodes de CuGaO₂ teintées par la dyade **D1** et sa référence **R1**. On constate que la tendance observée sur NiO se conserve sur CuGaO₂. On atteint ainsi un photopotentiel de 375 mV, soit un doublement de la valeur comparé à iodure/triiodure, accompagné d'une diminution du courant à 0,12 mA.cm⁻². Ce résultat indique donc que, comme sur NiO, la réaction parasite entre le trou dans la bande de valence de la delafossite et le médiateur réduit est une cause non négligeable de pertes pouvant expliquer les faibles performances mesurées.

Tableau 27 : propriétés photovoltaïques des cellules de CuGaO₂ en présence de l'électrolyte C*

Colorant	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm⁻²)	FF (%)
R1	0,0003	95	0,014	25,8
D1	0,0149	375	0,120	33,2

*électrolyte C, Co₃, Co(II)/Co(III) = 0,1 M / 0,1 M dans le carbonate de propylène

Notons que ce résultat préliminaire a été obtenu dans des conditions non optimisées, et que de nombreux paramètres sont encore à étudier (épaisseur et homogénéité de la couche, taille des particules, etc.) ; il est permis de penser ce que nouveau semi-conducteur pourrait être un concurrent de NiO.

2. Mesures sur LaOCuS

Des électrodes de LaOCuS ont également été préparées, selon la même procédure que pour CuGaO₂. Celles-ci ont ensuite été teintées à l'aide de la dyade **D1** et de sa référence **R1**, puis leur comportement photovoltaïque a été mesuré. Les courbes courant/tension, présentées Figure 55, montrent que le photocourant produit est nul (identique à celui produit au noir).

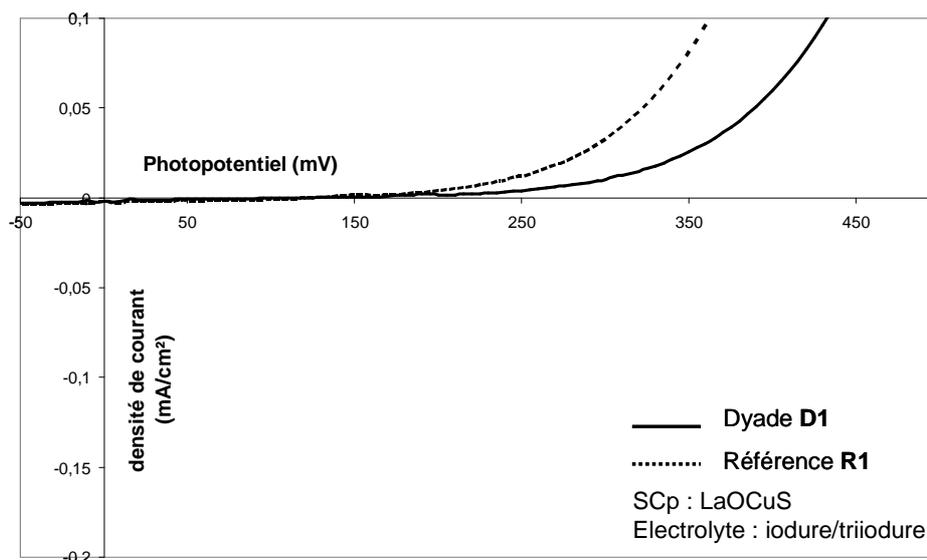


Figure 55 : caractéristique courant (tension) pour une cellule de LaOCuS teinte par la dyade D1 et sa référence R1, en présence d'iodure/triiodure.

Il n'est pas possible à ce stade d'expliquer ce résultat, mais on peut évoquer une raison thermodynamique, à savoir une valeur de potentiel de bande de valence inadaptée à l'existence d'une différence de potentiel avec le médiateur redox. En effet, il est logique d'anticiper que la présence du soufre dans LaOCuS va remonter le potentiel de la bande de valence, qui pourrait dépasser celui du médiateur redox. De ce fait il ne serait plus possible de générer une V_{oc} avec le médiateur redox. On peut par ailleurs noter que le courant au noir est quasi nul jusqu'à un potentiel jamais atteint jusqu'alors avec un semi-conducteur de type p (200 à 250 mV contre 60 mV pour $CuGaO_2$ et NiO dans les mêmes conditions), ce qui est de bonne augure pour atteindre un photopotential conséquent, car c'est un signe que la réaction parasite n'est pas prépondérante.

Différentes mesures sont actuellement en cours afin de vérifier cette hypothèse. Dans un premier temps, des mesures du potentiel de bande plate par la méthode de Mott-Schottky des différents semi-conducteurs sont actuellement réalisées au laboratoire par le Dr. Mohamed Boujita (CEISAM). Dans un second temps, l'utilisation de nouveaux complexes de cobalt(I) comme médiateur redox, présentant un potentiel plus négatif qu'iodure/triiodure ou que Co^{3+} (donc instable à l'oxygène de l'air sous forme réduite), devrait permettre d'alimenter cette hypothèse. La mise au point du scellement des électrodes en boîte à gants est également actuellement en cours.

VII. CONCLUSION

Comme il a été présenté dans ce chapitre, NiO quasiment le seul semi-conducteur de type p employé pour la construction de cellules photovoltaïques hybrides à colorant. Pourtant, il présente un certain nombre de défauts, dont en particulier une bande de valence trop peu profonde en énergie, limitant la tension de circuit ouvert. La première approche pour s'affranchir de ce problème fut de trouver un médiateur redox au cobalt dont le potentiel permettrait d'accroître la Voc (chapitre 4). Une autre approche est de trouver un nouveau SCp, dont la bande de valence serait plus profonde en énergie. Parmi la pléthore de semi-conducteurs de type p possibles, nous nous sommes penchés sur le cas des oxychalcogénures (tel que LaOCuS) et des delafossites (tel que CuGaO₂), dont la bande de valence est estimée vers 1 V / ECS pour ce dernier.^{ref} Avant toute chose, il est nécessaire de préparer des poudres nanocristallines de ces composés afin d'obtenir un matériau mésoporeux après frittage. Ce travail a été réalisé par Benoit Chavillon, doctorant de l'IMN co-encadré par Stéphane Jobic et Fabrice Odobel. Une fois les conditions de frittage déterminées, quelques cellules de CuGaO₂ ont pu être teintées par le colorant **D1**, et leurs propriétés photovoltaïques ont été mesurées. A notre grande satisfaction, un courant et une tension appréciables ont pu être enregistrés. En particulier, la Voc a atteint une valeur de 375 mV en présence de l'électrolyte à base de complexe de cobalt. Notons que ce résultat préliminaire a été obtenu dans des conditions non optimisées, et que de nombreux paramètres sont encore à étudier. Notons ainsi que les colorants « simples » ne donnent pas de photocourant une fois ancré sur la delafossite, à l'inverse de la dyade **D1**. La recombinaison des charges semble donc être la réaction limitante, et pour cette raison des mesures photophysiques sont actuellement en cours de façon à caractériser précisément le processus d'injection/recombinaison. Il va sans dire que la caractérisation physico-chimique complète de ces nouveaux SCp (potentiel de bande de valence, conductivité, etc.) sera également nécessaire.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'établir un « cahier des charges » en vue de synthétiser un colorant optimisé pour la sensibilisation de semi-conducteurs de type p. Un important travail de synthèse et de caractérisation physicochimique a ainsi été mené à bien. De nouveaux colorants organiques ont été obtenus et ont permis de considérablement améliorer les propriétés photovoltaïques des cellules de type p. De plus, les tout premiers colorants inorganiques pour la sensibilisation de SCp ont été isolés et ont permis de déterminer une fonction d'ancrage efficace, alternative aux acides carboxyliques qui sont, rappelons-le, peu adaptés au transfert de lacunes électroniques. De nouveaux médiateurs redox ont été également synthétisés et étudiés, permettant notamment de monter une cellule tandem délivrant une tension de circuit ouvert de 950 mV. Enfin, les propriétés intrinsèques de l'oxyde de nickel limitent les performances des systèmes photovoltaïques, et plusieurs approches ont été explorées afin de corriger les défauts de ce matériau. Cependant, la mise au point d'un nouveau semi-conducteur de type p, fonctionnalisable par un colorant, et donnant accès à des performances photovoltaïques améliorées, est la solution la plus radicale et la plus séduisante. Dans cette optique, les résultats obtenus avec la delafossite CuGaO_2 sont très encourageants, et augurent un bel avenir à cette technologie nouvelle et fascinante.

CHAPITRE 6 :

EXPERIMENTAL PART

I. GENERAL METHODS:

Chemicals were purchased from Aldrich, Acros or ABCR and used as received. Air sensitive reactions were carried out under argon in dry solvents and glassware.

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker ARX 300 MHz or AMX 400 MHz Bruker spectrometer. Chemical shifts for ^1H NMR spectra are referenced relative to residual protium in the deuterated solvent (CDCl_3 , $\delta = 7.26$ ppm for ^1H and $\delta = 77.16$ ppm for ^{13}C). EI mass spectra were recorded on a EI-MS HP 5989A spectrometer. MALDI-TOF analyses were performed on a BRUKER Ultraflex III, micrOTOF Q spectrometer in positive linear mode at 20 kV acceleration voltage with 2,5-dihydroxybenzoïque acid (DHB) or dithranol as matrix.

Thin-layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets precoated with Merck 5735 Kieselgel 60F254. Column chromatography was carried out either with Merck 5735 Kieselgel 60F (0.040-0.063 mm mesh) or with SDS neutral alumina (0.05-0.2 mm mesh).

Electrochemical measurements were performed with a potentiostat-galvanostat AutoLab controlled by resident GPES software (General Purpose Electrochemical System 4.9) using a conventional single-compartment three-electrode cell. The working electrode was a Pt electrode, the auxiliary was a Pt wire of 10 mm long and the reference electrode was the saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supported electrolyte was 0.1 N Bu_4NPF_6 in dichloromethane and the solutions were purged with argon before the measurements. All potentials are quoted relative to SCE. In all the experiments the scan rate was 100 mV/s.

UV-Visible absorption spectra were recorded on a UV-2401PC Shimadzu spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a SPEX Fluoromax fluorimeter.

II. PDSSC PREPARATION

1. Glass substrate cleaning

Conductive glass substrates (F-doped SnO₂) were purchased from Solems (5Ω/square). Conductive glass substrates were successively cleaned by sonication in acetone, distilled water and ethanol for 10 minutes before being dried by a flow of air

2. NiO DSSC preparation (Chapter 1, 2, 3, 4)

a. Doctor Blade Paste

Standard precursor solutions of NiO were prepared by dissolving anhydrous NiCl₂ (1 g) and the triblock co-polymer (1 g) into a mixture of Milli-Q water (3 g) and ethanol (6 g). The solution was left at rest for 3 days at 30 °C, and then centrifuged. Obtained supernatant solution was deposited on an FTO glass substrate by doctor blade method using mending tape (Scotch®) as a spacer, and dried at room temperature. The dried film was then calcined in air at 450 °C for 0.5 h.

b. Screen printing Paste

NiO electrodes were printed using a commercial semiautomatic screen printer. NiO screen-printing paste was produced by mixing a slurry of 15 g of NiO nanopowder (Inframat) in ethanol with 50 ml of 10 wt% ethanolic ethyl cellulose (Sigma Aldrich) solution and 100 ml terpineol, followed by slow ethanol removal by rotary evaporation.

3. CuGaO₂ and LaOCuS DSSC preparation (Chapter 1, 2, 3, 4)

A solution of the paste modifiers (acidification agent, binder and surface modifier) is prepared by dissolving the necessary reagents in 10 mL of the organic solvent. The dissolution is faster when the organic solvent is preheated at 85 °C. Mixing CuGaO₂ or LaOCuS powder (100 mg) with 750 μL of 2-ethyl-1-hexanol solution produces a viscous paste. The addition of the semiconductor powder is slow, under vigorous mechanical stirring. The paste is diluted by very slow addition of

the modifiers solution at room temperature. Mechanical stirring of the final paste continues for 3 hours in a ball mill, to facilitate effective dispersion of the solid in the organic phase.

4. Cell characterization

Thickness measurements were determined with a Digital instrument Dektak 8 profilometer and the data analysis was done on a Dektak soft v 8.34. DSSCs were fabricated by sandwiching few drops of electrolyte between the freshly prepared dye coated working electrode and a platinum counter-electrode prepared by magnetron sputtering (100 nm layer of Pt onto FTO glass). The active surface area of the cell was 0.5 cm². The current-voltage characteristics of the cells were measured by a Keithley model 2601 digital sourcemeter controlled by Labview: 2.0 software. The photovoltaic cell was illuminated with an Oriel lamp.

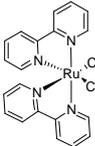
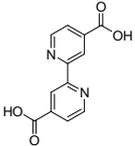
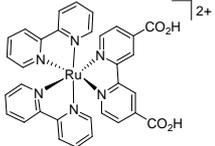
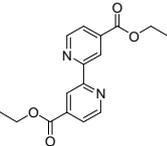
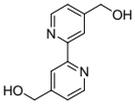
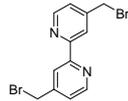
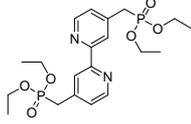
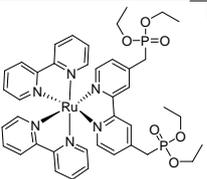
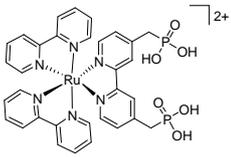
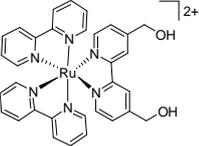
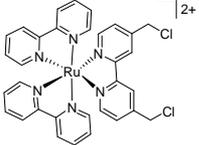
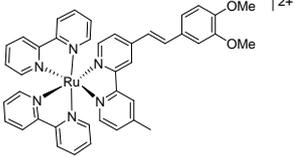
5. Dye adsorption

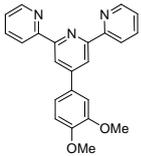
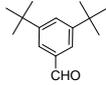
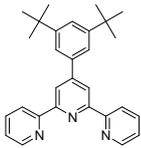
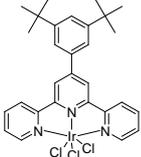
- Chapter 1: cells were immersed in a solution of C343 in acetonitrile (2.5 mM) overnight in the dark.
- Chapter 2: cells were immersed in a solution of ruthenium complex (**C1** to **C5**) in acetonitrile (0,25 mM) overnight in the dark.
- Chapter 3, 4 and 5: cells were immersed in a solution of reference perylene or dyad in acetone (2.5 mM) for 24 hours in the dark.

III. CHAPTER 2:

1. Previously described compounds

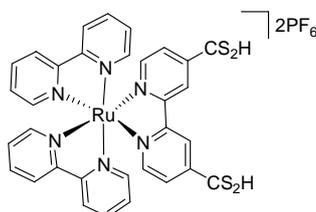
The following compounds were prepared according to literature methods:

 <p><i>cis</i>-Ru(bpy)₂Cl₂⁶³</p> <p>(1)</p>	 <p>4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (dc-bpy)⁶⁶</p> <p>(2)</p>	 <p>Ru(bpy)₂(dc-bpy)(PF₆)₂</p> <p>(C1)</p>
 <p>4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine⁶⁶</p> <p>(3)</p>	 <p>4,4'-bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridine⁶⁶</p> <p>(4)</p>	 <p>4,4'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridine⁶⁶</p> <p>(5)</p>
 <p>4,4'-Bis(diethylmethylphosphonate)-2,2'-bipyridine⁶⁶</p> <p>(6)</p>	 <p>[Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂PO₃Et₂)₂bpy)](PF₆)₂⁶⁶</p> <p>(7)</p>	 <p>[Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂PO₃H₂)₂bpy)](PF₆)₂⁶⁶</p> <p>(C2)</p>
 <p>[Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂OH)₂bpy)](PF₆)₂⁷³</p> <p>(12)</p>	 <p>[Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂Cl)₂bpy)](PF₆)₂⁷³</p> <p>(13)</p>	 <p>[Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂CH(OMe)₂)₂bpy)](PF₆)₂⁶⁷</p> <p>(11)⁶⁷</p>

 <p>4'-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine⁷⁰</p> <p>(14)</p>	 <p>3,5-di-tert-butylbenzaldehyde</p> <p>(17)</p>	 <p>4'-(3,5-Di-tert-butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine⁸³</p> <p>(16)</p>
 <p>Ir(<i>tBu</i>-tpy)Cl₃⁸³</p> <p>(15)</p>		

2. New compounds

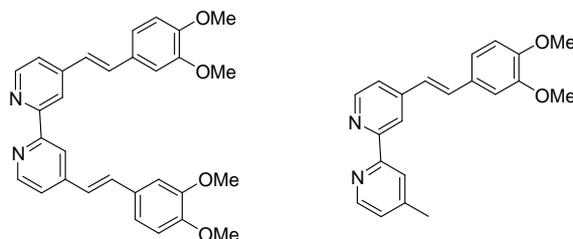
[Ru(bpy)₂(4,4'-(CS₂H)₂bpy)] (PF₆)₂ (C3)



Elemental sulfur (4 equiv, 69 mg) and 4 equiv of sodium methanolate (NaOMe, 116 mg, 2.1 mmol) were placed in anhydrous methanol (50 mL) under argon atmosphere and refluxed until the sulfur was completely dissolved (ca. 2 h). Then, 1 equiv of [Ru(bpy)₂(4,4'-(CH₂Cl)₂bpy)] (PF₆)₂ (512 mg, 0.54 mmol) was added in the solid form to the reaction mixture, which was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the obtained red solid was dissolved in water. Acidification with diluted HCl led to the precipitation of the carbodithioic acid, which was filtered and washed several times with water. The product was dissolved in minimum amount of acetonitrile. Addition of aqueous NH₄PF₆ solution precipitated (C3) as a dark orange solid, which was collected, washed with H₂O and dried under vacuum: 465 mg; 86 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : 8.49 (m, 6H), 8.05 (m, 6H), 7.72 (m, 4H), 7.39 (m, 6H). Anal. Calcd for

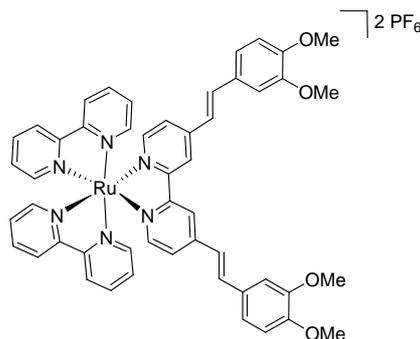
$C_{36}H_{35}F_{12}N_7O_2P_2RuS_4$ (**C3** + 2 MeOH and 1 CH_3CN): C, 38,71; H 3,16; N, 8,78; S 11,48. Found: C, 38,51; H, 2,78; N, 8,37; S 11,33.

4,4'-bis((E)-3,4-dimethoxystyryl)-2,2'-bipyridine (8) and (E)-4-(3,4-dimethoxystyryl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (9)



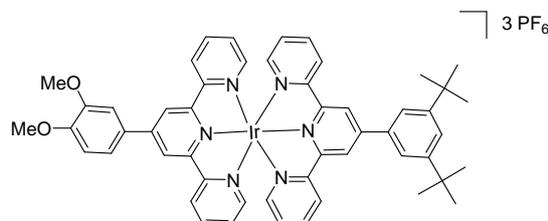
Solid tBuOK (457 mg, 4.1 mmol, 1.5 eq) was added to a solution of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (500 mg, 2.71 mmol) and 3,4-dimethoxybenzaldehyde (451 mg, 2.7 mmol) in anhydrous DMF (30 mL). The resulting mixture was stirred for 24 h at room temperature under nitrogen. After evaporation of DMF, MeOH (200 mL) was added and the solid was filtered and washed with MeOH to afford 582 mg (45%) of (**8**) as a yellow solid. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 8.65 (d, J = 5.13 Hz, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.41 (d, J = 16.13 Hz, 2H), 7.40-7.35 (m, 2H), 7.13 (m, 4H), 7.00 (d, J = 16.28 Hz, 2H), 6.93-6.85 (m, 2H), 3.96 (s, 6H), 3.92 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 156.40, 149.74, 149.46, 149.14, 145.90, 133.06, 129.29, 124.12, 120.80, 117.99, 111.12, 108.90, 55.94, 55.85. HR-MS (MALDI-TOF): m/z : calcd for $C_{30}H_{29}N_2O_4$ $[MH]^+$ 481.2122 ; found 481.2124. The mother liquor was concentrated in vacuo and the residue was subjected to preparative thin layer chromatography on silica gel ($CH_2Cl_2/MeOH$ 95/5) to give (**9**) (42 mg, 5 %) as a slightly yellow solid. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 8.59 (d, J = 5.10 Hz, 1H), 8.53 (m, 2H), 8.48 (s, 1H), 7.37 (d, J = 16.32 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 5.18, 1.56 Hz, 1H), 7.15-7.03 (m, 3H), 6.96 (d, J = 16.29 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 8.80 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.42 (s, 3H). HR-MS (MALDI-TOF): m/z : calcd for $C_{21}H_{21}N_2O_2$ $[MH]^+$ 333.1598 ; found 333.1610.

[Ru(bpy)₂(4,4'-bis((E)-3,4-dimethoxystyryl)-2,2'-bipyridine)] (PF₆)₂ (C4)



The complex $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (53 mg; 0.109 mmol) and **8** (105 mg; 0.219 mmol) were stirred for 8 h in refluxing EtOH/water 1:1 mixture (5 mL). The bright orange-red mixture was cooled to 25 °C and then was concentrated in vacuo. Addition of aqueous KPF_6 resulted in precipitation of a red-orange solide, which was filtered off, washed with water and dried. The crude product was purified by chromatography on silica using a mixture of CH_3CN and saturated aqueous NH_4PF_6 98 : 2 as eluent. The main orange fraction was collected and concentrated in vacuo until the product precipitated. The product was then dissolved in minimum amount of acetonitrile. Addition of aqueous NH_4PF_6 solution precipitated (**C4**) as an orange solid, which was collected, washed with H_2O , Et_2O , and dried under vacuum. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): 8.67 (d, J = 1.39 Hz, 2H), 8.50 (d, J = 8.23 Hz, 4H), 8.06 (m, 4H), 7.84 (dd, J = 5.59, 0.68 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 5.52, 4.85 Hz, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.59 (d, J = 5.99 Hz, 2H), 7.41 (m, 6H), 7.28 (d, J = 1.85 Hz, 2H), 7.25-7.14 (m, 4H), 7.00 (d, J = 8.35 Hz, 2H), 3.89 (s, 6H), 3.85 (s, 6H). HR-MS (MALDI-TOF): m/z : calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ru}^{2+}$ 894.25 ; found 895.3.

[Ir(*t*Bu-tpy)(tpy-catechol)] (PF₆)₃ (19)

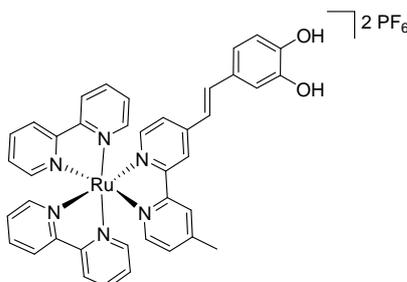
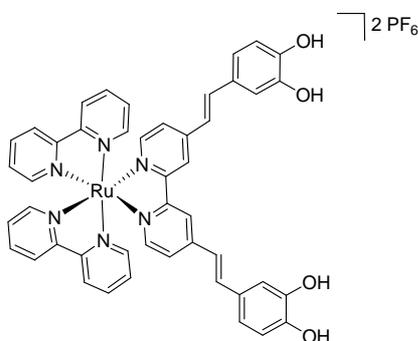


$\text{Ir}(\textit{t}\text{Bu-tpy})\text{Cl}_3$ (**15**) (41 mg, 0.057 mmol) was dissolved in ethylene glycol (20 mL), and the solution was degassed. 4'-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**14**) (21 mg, 0.057 mmol) was added as a solid, and the solution was degassed again. The reaction flask was placed in an oil bath

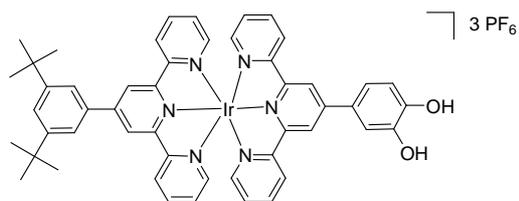
at 160 °C for 3 hours. Then the solvent was distilled under reduced pressure, and the crude mixture was dissolved in minimum CH₃CN. Aqueous KPF₆ was added, and the resulting yellow precipitate was filtered off. It was chromatographed on silica using acetone/H₂O/KNO₃ as eluent (from 100/0/0 to 100/10/0.5) to give 51 mg of pure **19** (63 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): 9.39 (d, *J* = 2.62 Hz, 4H), 9.00 (t, *J* = 8.81, 8.81 Hz, 4H), 8.27 (dt, *J* = 8.03, 7.99, 0.89 Hz, 4H), 8.12 (dd, *J* = 13.62, 5.59 Hz, 4H), 7.97 (d, *J* = 1.65 Hz, 2H), 7.85 (dd, *J* = 8.44, 2.20 Hz, 2H), 7.79-7.74 (m, 2H), 7.58-7.48 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 8.48 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.90 (s, 3H). HR-MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd for C₅₂H₅₀IrN₆O₂³⁺ 983.36 ; found 983.3585.

General procedure for demethylation of protected catechol complexes:

To a solution of the protected complex in dry CH₂Cl₂ under argon at 0°C was added by syringe BBr₃ (1M in CH₂Cl₂, 100 equiv). The stirred solution was allowed to warm to room temperature over 1 h and was stirred for two more hours. Then the reaction was quenched by addition of water. After removal of the CH₂Cl₂ in vacuo, the complex precipitated on addition of KPF₆ and was filtered off, washed with water, and dried. Complete demethylation was verified by the absence of the OMe singlets at around 4 ppm in the ¹H NMR spectrum.



HR-MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd for C₃₉H₃₂N₆O₂Ru²⁺ 718.1625 ; found 718.1630.

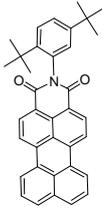
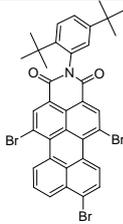
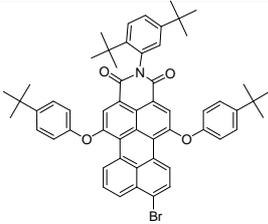
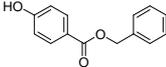
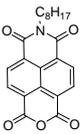
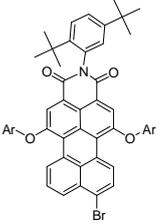
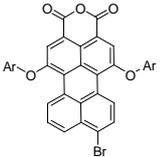


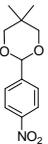
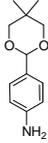
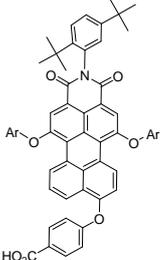
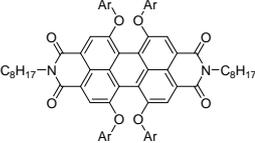
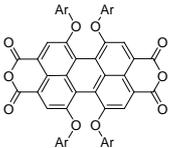
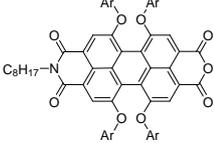
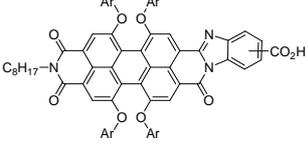
¹H NMR (300 MHz, Acetone-d₆): 9.59-9.37 (m, 4H), 9.25-9.04 (m, 4H), 8.38 (t, *J* = 7.94, 4H), 8.28 (dd, *J* = 11.29, 5.78 Hz, 2H), 8.20 (t, *J* = 5.44, 5.44 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 1.66 Hz, 2H), 7.87 (t, *J* = 1.62, 1.62 Hz, 2H), 7.64 (m, 4H). HR-MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd for C₅₀H₄₆IrN₆O₂³⁺ 955.33 ; found 955.3280.

IV. CHAPTER 3:

1. Previously described compounds

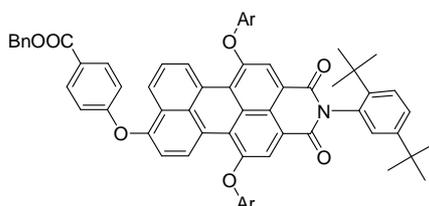
The following compounds were prepared according to literature methods:

 <p>N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)perylene-3,4-dicarboximide¹⁰¹</p> <p>(1)</p>	 <p>1,6,9-Tribromo-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)perylene-3,4-dicarboximide¹⁰¹</p> <p>(2)</p>
 <p>N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-bromo-3,4-dicarboximide¹⁰⁰</p> <p>(3)</p>	 <p>benzyl 4-hydroxybenzoate¹⁵⁹</p>
 <p>N-Octylnaphthalene-1,8-dicarboxyanhydride-4,5-dicarboximide¹⁰²</p> <p>(7)</p>	 <p>N-Amino-N¹-octylnaphthalene-1,8:4,5-tetracarboxydiimide¹⁰²</p> <p>(6)</p>
 <p>1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-bromo-perylene-3,4-dicarboxylic anhydride¹⁰²</p> <p>(3)</p>	 <p>Perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-bromo-3,4-dicarboxylic acid anhydride¹⁶⁰</p> <p>(13)</p>

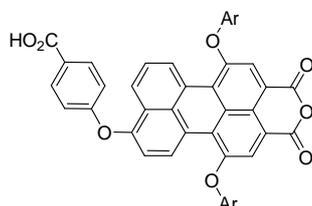
 <p>5,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dioxane¹⁰⁵</p> <p>(11)</p>	 <p>4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)aniline¹⁰⁵</p> <p>(12)</p>
 <p>N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxyphenoxy)-3,4-dicarboximide¹⁶⁰</p> <p>(R1)</p>	 <p>N,N'-Octyl-perylene-1,6,7,12-tetra(4-tertbutylphenoxy)-3,4,9,10-dicarboximide¹¹⁰</p> <p>(19)</p>
 <p>Perylene-1,6,7,12-tetra(4-tert-butylphenoxy)-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride¹¹⁰</p> <p>(20)</p>	 <p>N-Octyl-perylene-1,6,7,12-tetra(4-tert-butylphenoxy)-3,4-dicarboximide-9,10-dicarboxylic acid anhydride¹¹⁰</p> <p>(21)</p>
 <p>N-Octyl-perylene-1,6,7,12-tetra(4-tert-butylphenoxy)-3,4-(4-carboxylic acid-1,2-benzimidazole)-9,10-dicarboximide¹¹⁰</p> <p>(R3)</p>	

2. New compounds

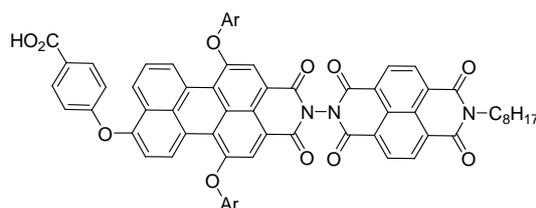
N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxybenzylphenoxy)-3,4-dicarboximide (4).



3 (300 mg, 0.34 mmol), benzyl 4-hydroxybenzoate (310 mg, 1.4 mmol) and K_2CO_3 (530 mg, 1.6 mmol) in anhydrous DMF (10 mL) were refluxed for 1h. The reaction mixture was cooled to room temperature. Water (50 mL) was added and the reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3*50 mL). The combine organic layers were washed with brine and water and dried over $MgSO_4$. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (petroleum ether/ CH_2Cl_2 = 7/3) to give the desired product in 85% yield as a red solid. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 9.45 (dd, J = 7.86, 0.87 Hz, 1H, H_{peryl}), 9.33 (d, J = 8.74 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.32 (s, 1H, H_{peryl}), 8.31 (s, 1H, H_{peryl}), 8.27 (dd, J = 8.27, 0.84 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.17-8.06 (m, 2H, H_{phenyl}), 7.62 (t, J = 8.10 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.55 (d, J = 8.57 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.50-7.33 (m, 10H, 4 H_{Ar1} + 5 H_{benzyl} + H_{Ar2}), 7.19-7.03 (m, 7H, 4 H_{Ar1} + 2 H_{phenyl} + H_{Ar2}), 6.95 (d, J = 2.15 Hz, 1H, H_{Ar2}), 5.37 (s, 2H, CH_2), 1.35 (s, 9H, tBu), 1.33 (s, 9H, tBu), 1.29 (s, 9H, tBu), 1.27 (s, 9H, tBu). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 165.82, 165.71, 164.22, 161.36, 161.18, 153.9, 153.82, 153.27, 150.04, 149.92, 147.44-147.35, 147.31-147.20, 143.84-143.69, 136.14-136.02, 132.09, 129.63, 129.35, 128.77, 128.64, 128.22, 127.51, 127.21, 127.04, 126.61-126.48, 126.15-126.03, 125.56-125.43, 124.07, 123.81, 122.07-121.93, 121.49-121.33, 118.75, 118.60, 118.31, 114.87, 66.72, 35.57, 34.48, 34.24, 31.81, 31.51, 31.25, 29.75, 14.30-14.19. HR-MS (MALDI-TOF): m/z: calcd for $C_{70}H_{65}NO_7$ $[M]^+$ 1031.4761 ; found 1031.4789.

1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxyphenoxy)perylene-3,4-dicarboxylicanhydride (5).

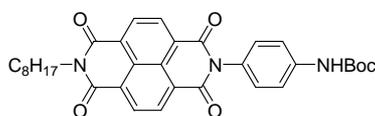
A mixture of **4** (348 mg 0.34 mmol) and KOH (965 mg, 17.2 mmol) in 2-methyl-2-propanol (19 mL) was refluxed for 2h. The hot reaction mixture was poured into acetic acid (37 mL) and the mixture was vigorously stirred for 5 min at room temperature. CH₂Cl₂ was added and the product was extracted, washed with water until neutrality and dried over MgSO₄. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH = 1/0 to 9/1) to give the desired product (203 mg) in 80% yield as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.45 (d, *J* = 7.94 Hz, 1H, H_{peryl}), 9.34 (d, *J* = 8.45 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.32 (d, *J* = 8.47 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.21 (m, 2H, H_{peryl}), 8.12 (d, *J* = 8.53 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.65 (t, *J* = 8.00 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.44 (m, 4H, H_{Ar1}), 7.09 (m, 6H, H_{Ar1} + H_{phenyl}), 1.36 (m, 18H, *t*Bu). HR-MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd for [M]⁺• C₄₉H₃₈O₈ 754.2567 ; found 754.2554.

PMI-NDI (D1).

A mixture of **4** (145 mg, 0.192 mmol), N-Amino-N'-octylphthalene-1,8:4,5-tetracarboxydiimide (**6**) (91 mg, 0.231 mmol), zinc acetate dihydrate (11 mg, 0.050 mmol), and imidazole (1.37 g, 20.2 mmol) was heated at 140 °C for 2 h. Then the mixture was cooled to room temperature. The resulting solid was dissolved in 1N HCl aq (5 mL) and extracted with CHCl₃ (50 mL). The organic layer was washed with 1N HCl aq (50 mL) and brine (100 mL). The combine organic layers were dried over MgSO₄. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH = 100/0 to 98/2) to give the desired product in

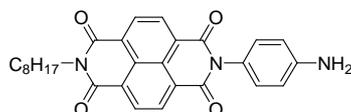
31 % yield as a red solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.45 (d, $J = 7.40$ Hz, 1H, H_{peryl}), 9.33 (d, $J = 8.75$ Hz, 1H, H_{peryl}), 8.81-8.74 (m, 4H, H_{naphth}), 8.31 (d, $J = 8.63$ Hz, 1H, H_{peryl}), 8.30 (s, 1H, H_{peryl}), 8.28 (s, 1H, H_{peryl}), 8.05 (d, $J = 8.10$ Hz, 1H, H_{peryl}), 7.63 (t, $J = 8.10$ Hz, 1H, H_{peryl}), 7.44-7.32 (m, 6H, $\text{H}_{\text{phenyl}} + \text{H}_{\text{Arl}}$), 7.13 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.08-7.00 (m, 6H, $\text{H}_{\text{phenyl}} + \text{H}_{\text{Arl}}$), 4.23-4.14 (m, 2H, N- CH_2), 1.73 (m, 2H, CH_2 octyl chain), 1.33-1.22 (m, 28H, octyl chain + $t\text{Bu}$), 0.86 (t, $J = 6.80$ Hz, 3H, CH_3 octyl chain). HR-MS (MALDI-TOF): m/z : calcd for $[\text{M}]^+ \cdot \text{C}_{71}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_{11}$, 1129.4150 ; found, 1129.4155.

N-(4-*tert*-Butyl carbamate-aminophenyl)-N'-octylnaphthalene-1,8:4,5-tetracarboxydiimide (8).



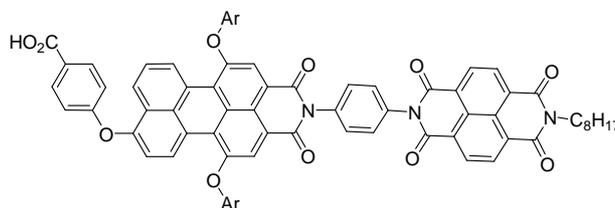
7 (150 mg, 0.4 mmol) was dissolved in dry dimethylformamide (8 mL) and the solution was heated to 120 °C. Then, *tert*-Butyl carbamate protected *p*-phenylenediamine (150 mg, 0.40 mmol) was added, and the solution was further heated for 12 h. The reaction mixture was cooled to room temperature. After evaporation, CH_2Cl_2 was added and the mixture was washed with H_2O . The organic layer was dried over MgSO_4 and concentrated to dryness and the residue was subjected to column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1/0$ to 100/0.5) to give the desired product in 74 % yield as a yellow solid (167 mg). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.79 (s, 4H, H_{naphth}), 7.57 (d, $J = 8.77$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.24 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 6.65 (s, 1H, NH), 4.30-4.12 (m, 2H, N- CH_2), 1.84-1.66 (m, 2H, CH_2 octyl chain), 1.58 (m, 2H, octyl chain), 1.54 (s, 9H, $t\text{Bu}$ BOC), 1.48-1.19 (m, 8H, octyl chain), 0.88 (m, 3H, CH_3 octyl chain). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.14, 162.82, 155.64, 152.51, 139.20, 131.39, 131.04, 129.07, 126.98, 126.76, 119.10, 41.10, 31.83, 29.32, 29.22, 28.36, 28.12, 27.13, 22.67, 14.12. HR-MS MALDI-TOF m/z : $[\text{MNa}]^+$ calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6\text{Na}$, 592,2424 ; found, 592,2450.

N-(4-aminophenyl)-N'-octylnaphthalene-1,8:4,5-tetracarboxydiimide (9).



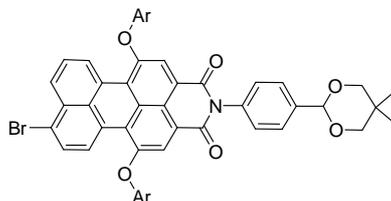
8 (160 mg, 0,28 mmol) was treated by TFA (10 mL) and stirred at room temperature for 20'. Toluene was added and the resulting solution was concentrated. CH₂Cl₂ was added and the mixture was washed with saturated NaHCO₃ solution to reach pH ≈ 8. The organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated to dryness. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.76 (s, 4H, H_{naph}), 7.07 (d, *J* = 8.32 Hz, 2H, H_{phenyl}), 6.83 (d, *J* = 7.06 Hz, 2H, H_{phenyl}), 4.22-4.13 (m, 2H, N-CH₂), 3.39 (s, 2H, NH₂), 1.73 (m, 2H, CH₂ octyl chain), 1.30 (m, 10H, octyl chain), 0.85 (t, *J* = 6.40 Hz, 3H, CH₃ octyl chain). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ ppm 162.898, 131.339, 129.068, 126.843, 115.797, 49.687, 29.203, 28.093, 27.104, 22.642, 14.080. HR-MS CI *m/z*: [MH⁺] calcd for C₂₈H₂₇N₃O₄, 470.2080 ; found, 470.20784.

PMI-PhNDI (D2).



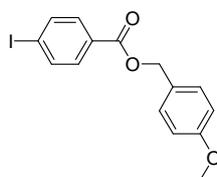
A mixture of **5** (105 mg, 0.139 mmol), N-(4-aminophenyl)-N'-octylnaphthalene-1,8:4,5-tetracarboxydiimide (**9**) (78 mg, 0.167 mmol), zinc acetate dihydrate (7.9 mg, 0.036 mmol), and imidazole (995 mg) was heated at 140 °C for 2 h. Then the mixture was cooled to room temperature. The resulting solid was dissolved in 1N HCl aq (20 mL) and extracted with CHCl₃ (50 mL). The organic layer was washed with 1N HCl aq (50 mL) and brine (100 mL). The combine organic layers were dried over MgSO₄. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH = 98/2) to give the desired product in 45 % yield as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.45 (m, 1H, H_{peryl}), 9.40-9.28 (m, 1H, H_{peryl}), 8.80 (s, 4H, H_{naph}), 8.33-8.24 (m, 2H, H_{phenyl}), 8.13-8.06 (m, 2H, H_{peryl}), 7.50-7.36 (m, 6H), 7.19-7.00 (m, 6H), 4.25-4.16 (m, 2H, CH₂), 1.67 (m, 12H, octyl chain), 1.35 (m, 18H, *t*Bu), 0.88 (t, *J* = 6.34 Hz, 3H, CH₃). HR-MS MALDI-TOF *m/z*: [MH⁺] calcd for C₇₇H₆₄N₃O₁₁, 1206.4541; found, 1206.4502.

N-(4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-bromo-3,4-dicarboximide (10).



A mixture of **1** (270 mg, 0.387 mmol), 4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)aniline (96 mg, 0.464 mmol), zinc acetate dihydrate (22.1 mg, 0.101 mmol), and imidazole (2.77 g) was heated at 140 °C for 2.5 h. Then, the mixture was cooled to room temperature. The resulting solid was dissolved in 1N HCl aq (20 mL) and extracted with CHCl₃ (50 mL). The organic layer was washed with 1N HCl aq (50 mL) and brine (100 mL). The combine organic layers were dried over MgSO₄. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (petroleum ether/CH₂Cl₂ = 2/8) to give the desired product (190 mg) in 55 % yield as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.36 (dd, *J* = 7.89, 0.82 Hz, 1H, H_{peryl}), 9.13 (d, *J* = 8.56 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.33 (dd, *J* = 8.37, 0.86 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.24 (s, 1H, H_{peryl}), 8.22 (s, 1H, H_{peryl}), 7.86 (d, *J* = 8.56 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.71-7.60 (m, 3H, H_{peryl} + 2 H_{phenyl}), 7.44-7.36 (m, 4H, H_{Ar1}), 7.27 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.09-6.95 (m, 4H, H_{Ar1}), 5.46 (s, 1H, CH), 3.79 (d, *J* = 11.11 Hz, 2H, CH₂), 3.67 (d, *J* = 10.85 Hz, 2H, CH₂), 1.56 (s, 3H, CH₃), 1.33 (s, 18H, *t*Bu), 0.82 (s, 3H, CH₃). HR-MS MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calcd for C₅₄H₄₈BrNO₆, 885.2665; found, 885,2669.

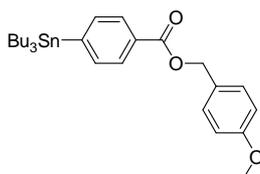
4-methoxybenzyl 4-iodobenzoate (14).



To a solution of 4-iodobenzoyl chloride (2574 mg, 9.7 mmol) in 50 mL of dry CH₂Cl₂ in a round-bottom flask equipped with a condenser in an ice bath was added dropwise Et₃N (1.35 mL, 9.7 mmol), DMAP (1134 mg, 9.7 mmol) and *p*-methoxybenzyl alcohol (1 mL, 8.05 mmol) in dry CH₂Cl₂ (20 mL) over 5'. After addition, the solution was stirred for 12 h at rt, diluted with 100 mL of CH₂Cl₂, washed with 70 mL of 1% HCl and water (3 x 30 mL), dried with anhydrous MgSO₄, and concentrated. The crude was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂) to give the desired product (1.5 g, 51 %) as a beige solid. ¹H NMR (300 MHz, Acetone-

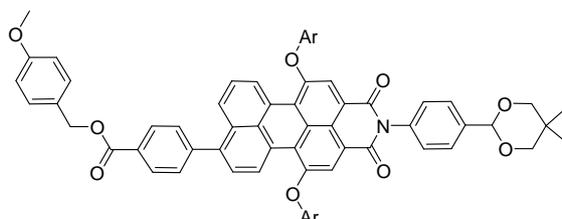
d6): 8.57 (d, $J = 8.41$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 8.45 (d, $J = 7.37$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 8.12 (d, $J = 8.57$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.64 (d, $J = 8.58$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 5.99 (s, 2H, CH_2), 4.49 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, *Acetone-d6*) δ ppm 207.08, 167.08, 161.61, 139.61, 138.78-138.68, 132.72, 131.89, 129.90, 115.64, 101.98, 68.21, 62.67, 56.50, 55.85-55.76, 31.59, 15.50. MS EI m/z : $[\text{M}^+]$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{IO}_3$, 367.99; found, 367.90.

4-methoxybenzyl 4-(tributylstannyl)benzoate (15).



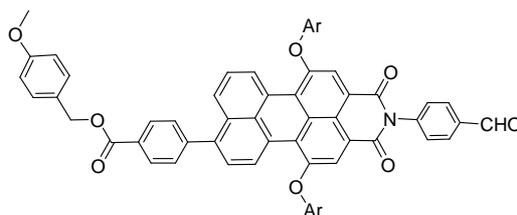
A solution of **14** (1.5 g, 4.07 mmol), hexabutylditin (3.09 μL , 6.1 mmol), and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (20 mol%, 100 mg) in distilled toluene (68 mL) was refluxed for 24h in a Schlenk flask under argon. After complete conversion of the starting material the solvent was evaporated and the residue was dried in vacuo, and finally purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2) to yield **14** as colourless oil (1.16 g, 53 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.01 (d, $J = 6.66$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.57 (d, $J = 7.09$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.41 (d, $J = 8.57$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 6.93 (d, $J = 8.62$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 5.32 (s, 2H, CH_2), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 1.61-1.48 (m, 6H, butyl chain), 1.42-1.27 (m, 6H, butyl chain), 1.18-1.04 (m, 6H, butyl chain), 0.91 (m, 9H, butyl chain). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 166.84, 159.57, 149.62, 136.33, 129.80, 128.93-128.67, 128.42, 113.89, 66.33, 55.20, 30.61, 29.83-29.67, 28.99, 27.45, 26.91, 26.61, 16.72-16.41, 16.40, 13.60, 12.94-12.85, 12.12-11.88, 11.80, 9.94, 9.62, 7.66-7.45, 7.37. HR-MS MALDI-TOF m/z : $[\text{MNa}^+]$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{SnNa}$, 551.1893; found, 551.1879.

N-(4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxy-p-methoxybenzylphenoxy)-3,4-dicarboximide (16).

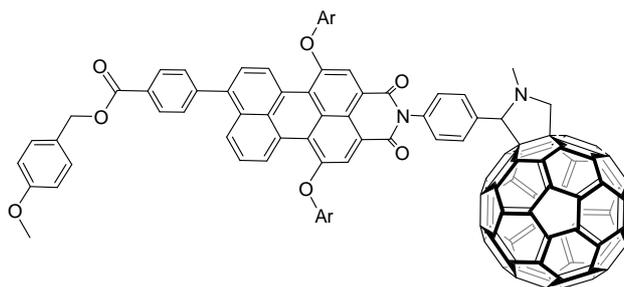


A solution of **10** (188 mg, 0.21 mmol), stannyl derivative **14** (225 mg, 0.4 mmol), and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (20 mol%, 49 mg) in dry toluene (20 mL) was refluxed for 20 h in a Schlenk flask under argon. The solvent was evaporated and the residue purified by column chromatography on silica gel (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/8$ to 0/1) to yield **15** (162 mg, 73 %) as a bright red solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.45-9.29 (m, 2H, H_{peryl}), 8.26 (s, 2H, H_{peryl}), 8.20 (d, $J = 8.29$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.91 (d, $J = 8.35$ Hz, 1H, H_{peryl}), 7.64 (d, $J = 8.19$ Hz, 1H, H_{peryl}), 7.61-7.49 (m, 3H, $\text{H}_{\text{peryl}} + 2 \text{H}_{\text{phenyl}}$), 7.41 (m, 6H, $2 \text{H}_{\text{phenyl}} + 4 \text{H}_{\text{Ar1}}$), 7.28 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.05 (m, 4H, 4H_{Ar1}), 6.94 (d, $J = 8.66$ Hz, 2H, H_{PMB}), 5.36 (s, 2H, CH_2), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.79 (d, $J = 11.17$ Hz, 2H, CH_2), 3.67 (d, $J = 11.02$ Hz, 2H, CH_2), 1.33 (s, 18H, $t\text{Bu}$). HR-MS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{61}\text{NO}_9$, 1047.4346; found, 1047.4366.

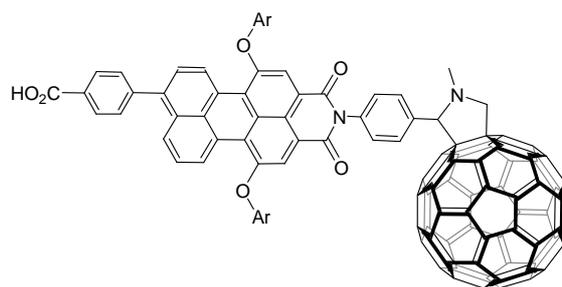
N-(4-formylphenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxy-p-methoxybenzylphenoxy)-3,4-dicarboximide (17).



16 (162 mg, 0.155 mmol) was dissolved in a mixture of CHCl_3 (4 mL), trifluoroacetic acid (4 mL), and H_2SO_4 aq (1M, 3 mL). After stirring at room temperature for 23 h, the resulting mixture was poured into H_2O (20 mL). The separated aqueous layer was extracted with CHCl_3 (3×20 mL). The combined organic layer was washed with brine (50 mL) and dried over MgSO_4 . After filtration and evaporation, the residue was subjected to silica gel column chromatography (CH_2Cl_2) which gave **17** (72 mg, 48% yield) as a red solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 10.09 (s, 1H, CHO), 9.35 (m, 2H, H_{peryl}), 8.22 (s, 2H, H_{peryl}), 8.20 (d, $J = 7.89$ Hz, 2H; H_{phenyl}), 8.02 (d, $J = 8.35$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.92 (d, $J = 8.27$ Hz, 1H, H_{peryl}), 7.62-7.34 (m, 12H, $2 \text{H}_{\text{peryl}} + 4 \text{H}_{\text{Ar1}} + 2 \text{H}_{\text{PMB}} + 2 \text{H}_{\text{phenyl}} + 2 \text{H}_{\text{phenyl}}$), 7.04 (d, $J = 8.75$ Hz, 4H, H_{Ar1}), 6.94 (d, $J = 8.67$ Hz, 2H, H_{PMB}), 5.36 (s, 2H, CH_2), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 1.33 (s, 18H, $t\text{Bu}$). HR-MS MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^{\bullet+}]$ calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{51}\text{NO}_8$, 962.1109; found, 962.1108.

Dyad 18.

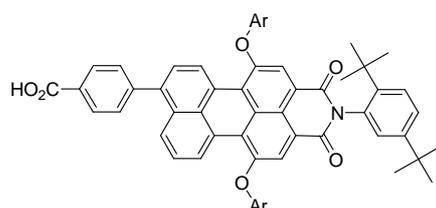
To a solution of **17** (70 mg; 0.087 mmol) in anhydrous toluene (265 mL) were added C_{60} (126 mg; 0.175 mmol) and N-methylglycine (sarcosine) (78 mg ; 0.874 mmol). The reaction mixture was refluxed under nitrogen for 24h. After the solution was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (petroleum ether/toluene = 2/1 to CH_2Cl_2 /toluene = 2/1) to afford **18** as a red product (99 mg, 66 %). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 9.40 (d, $J = 8.17$ Hz, 1H, H_{pery}), 9.39 (dd, $J = 7.87$, 0.89 Hz, 1H, H_{pery}), 8.27 (s, 2H, H_{pery}), 8.20 (d, $J = 8.44$ Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.91 (dd, $J = 8.40$, 0.91 Hz, 1H, H_{pery}), 7.56 (m, 4H), 7.47-7.32 (m, 8H), 7.17 (m, 2H), 7.06 (m, 4H, H_{Ar1}), 6.93 (d, $J = 8.73$ Hz, 2H, H_{pMB}), 5.35 (s, 2H, CH_2), 5.00 (d, $J = 9.01$ Hz, 1H, CH_2 pyrrolidine), 5.01 (s, 1H, CH pyrrolidine), 4.29 (d, $J = 9.47$ Hz, 1H, CH_2 pyrrolidine), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 2.83 (s, 3H, NCH_3), 1.32 (s, 18H, tBu). HR-MS MALDI-TOF m/z : calcd for $[MH]^+$ $C_{126}H_{57}N_2O_7$ 1709.4087 ; found 1709.4085.

PMI-PhC₆₀ (D3).

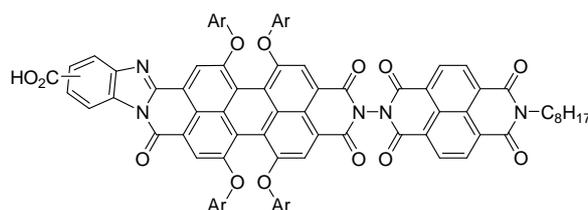
18 (30 mg, 0.018 mmol) was dissolved in a mixture of dry CH_2Cl_2 (2 mL) and trifluoroacetic acid (2 mL). After stirring at room temperature for 1 h, the resulting dark purple mixture was poured into H_2O (10 mL). The separated aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2×10 mL). The combined organic layer was washed with brine (50 mL) and water until neutrality and dried over $MgSO_4$. After filtration and evaporation, the residue was subjected to silica gel column

chromatography (CH₂Cl₂/MeOH = 100/0 to 95/5) which gave **17** (23 mg, 82 %) as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.27 (m, 2H, H_{peryl}), 8.14 (s, 2H, H_{peryl}), 8.07 (d, *J* = 8.01 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.82 (d, *J* = 8.09 Hz, 2H, H_{peryl}), 7.60 (d, *J* = 6.16 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.55-7.37 (m, 6H), 7.26 (m, 7H), 6.94 (m, 4H, H_{Ar1}), 4.91 (s, 1H, CH pyrrolidine), 4.90 (d, *J* = 8.69 Hz, 1H, CH₂ pyrrolidine), 4.82 (d, *J* = 6.68 Hz, 1H, CH₂ pyrrolidine), 2.72 (s, 3H, NCH₃), 1.19 (s, 18H, *t*Bu). HR-MS MALDI-TOF *m/z*: calcd for [MH]⁺ C₁₁₈H₄₉N₂O₆ 1589,35851 ; found 1589,36079.

N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-1,6-di(4-tert-butylphenoxy)-9-(4-carboxyphenyl)-3,4-dicarboximide (R2).



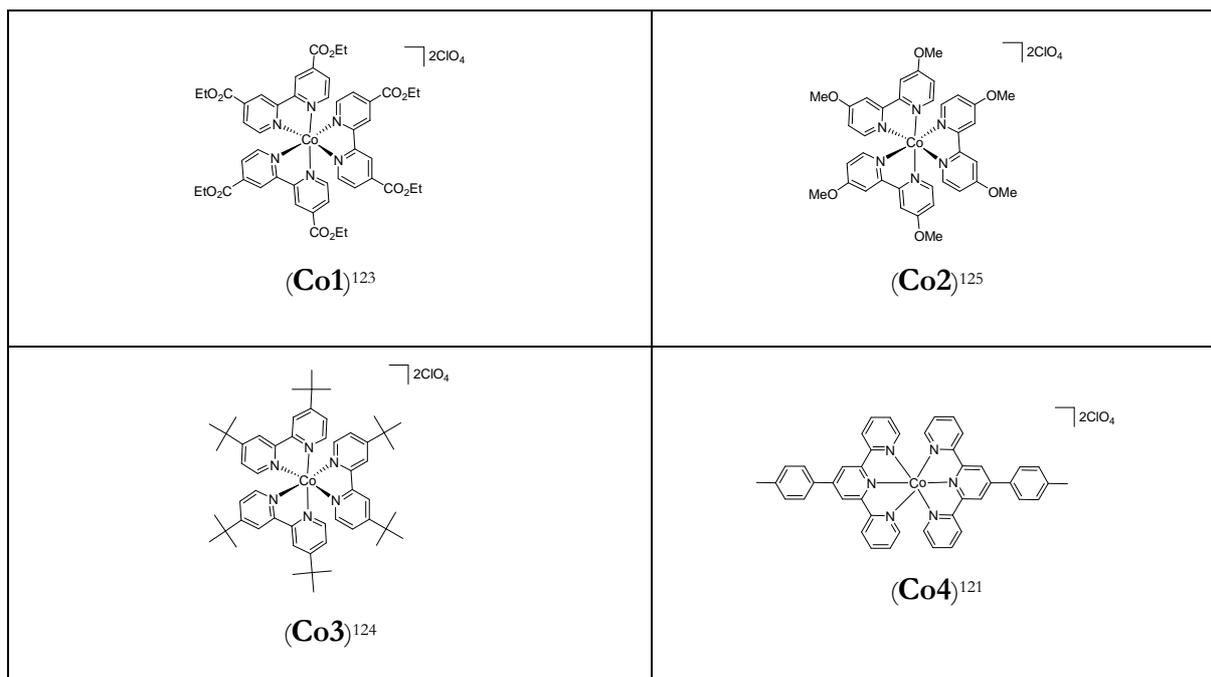
A Schlenk flask was charged with **3** (64 mg, 0.07 mmol), 4-carboxyphenylboronic acid (18 mg, 0.1 mmol), cesium fluoride (40 mg, 0.188 mmol), and silver(I) oxide (25 mg, 0.1 mmol), and the flask was evacuated and backfilled with nitrogen two times. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (8.4 mg, 10 mol%) was added. The flask was evacuated and backfilled with nitrogen three times. Subsequently, distilled DME (2.4 mL) was added by syringe. The resulting solution was purged with argon through 3 freeze-pump-thaw cycles. Subsequently, the reaction mixture was stirred at 80°C for 24 h with vigorous stirring. After being cooled to room temperature, CH₂Cl₂ was added and the mixture was washed with H₂O. The combined organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated. The crude product was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH = 1/0 to 9/1) to afford **18** as a red product (43 mg, 64 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.36 (d, *J* = 8.13 Hz, 1H, H_{peryl}), 9.35 (d, *J* = 7.30 Hz, 1H, H_{peryl}), 8.28 (s, 2H, H_{peryl}), 8.20 (d, *J* = 8.17 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.90 (d, *J* = 8.08 Hz, 1H, H_{peryl}), 7.71-7.56 (m, 7H, 2 H_{Ar2} + H_{peryl} + 4 H_{Ar1}), 7.56-7.31 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.05 (m, 4H, H_{Ar1}), 6.90 (d, ³*J* = 2.13 Hz, 1H, H_{Ar2}), 1.25 (m, 36H, *t*Bu). HR-MS MALDI-TOF *m/z*: calcd for [MH]⁺ C₆₃H₆₀NO₆ 926,44152 ; found 926,43515.

Dyad D4.

A mixture of **20** (89 mg, 0.090 mmol), **6** (36 mg, 0.090 mmol), zinc acetate dihydrate (5.2 mg, 0.023 mmol), and imidazole (646 mg) was heated at 140 °C for 2 h. Then, 3,4-diaminobenzoic acid (14 mg, 0.090 mmol) was added and the mixture was heated at 140 °C for 3 h. The mixture was then cooled to room temperature. The resulting solid was dissolved in 1N HCl aq (20 mL) and extracted with CHCl₃ (50 mL). The organic layer was washed with 1N HCl aq (50 mL) and brine (100 mL). The combine organic layers were dried over MgSO₄. After evaporation, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH = 98/2) to give the desired product in 45 % yield (60 mg) as a blue solid. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 9.23 (s, 1H, COOH), 8.81-8.74 (m, 4H, H_{naph}), 8.58 (s, 1H, H_{pery}), 8.47 (s, 1H, H_{pery}), 8.24 (s, 1H, H_{aro}), 8.21 (s, 2H, H_{pery}), 8.20 (m, 1H, H_{aro}), 7.84-7.86 (m, 1H, H_{aro}), 7.26 (m, 8H, H_{phenyl}), 6.79-6.93 (m, 8H, H_{phenyl}), 4.23-4.14 (m, 2H, N-CH₂), 1.73 (m, 2H, CH₂ octyl chain), 1.33-1.22 (m, 28H, octyl chain + tBu), 0.86 (t, J = 6.80 Hz, 3H, CH₃ octyl chain). HR-MS MALDI-TOF m/z: calcd for [MH]⁺ C₉₃H₈₁N₅O₁₃ 1475.58 ; found 1475.58.

V. CHAPTER 4:**1. Previously described compounds**

The following compounds were prepared according to literature methods:



CHAPITRE 7 :

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Lincot, D. In *Pour la Science*, 2009; Vol. Janvier.
- (2) Martin, A. G.; Keith, E.; Yoshihiro, H.; Wilhelm, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346-352.
- (3) Lincot, D. *L'actualité chimique* **2002**, 144-149.
- (4) <http://www.dyesol.com/> ; <http://www.solaronix.com/> ;
- (5) Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
- (6) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**.
- (7) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (8) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.
- (10) Gonçalves, L. M.; Bermudez, V. d. Z.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655.
- (11) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.
- (12) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (13) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347.
- (14) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728.
- (15) Papon, P.; Leblond, J. *Thermodynamique des états de la matière*; Editeurs des sciences et des arts ed.; Hermann: Paris, **1990**.
- (16) Martinuzzi, S. *Reflets de la Physique* **2007**, 9-13.
- (17) Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624.
- (18) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 638-640.
- (19) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.
- (20) Qifeng, Z.; Christopher, S. D.; Xiaoyuan, Z.; Guozhong, C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087-4108.
- (21) Snaith, H. J.; Ducati, C. *Nano Lett.*, *10*, 1259-1265.
- (22) Suresh, G.; Vidhya, C.; Vivekanand, K.; Mahendra, K. S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2411-2418.
- (23) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *62*, 265-273.
- (24) De Vos, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1980**, *13*, 839.
- (25) Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 289.

- (26) Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Nicholson, N. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1981**, 77, 643 - 661.
- (27) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3039-3044.
- (28) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3039.
- (29) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8940.
- (30) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16134.
- (31) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, 19, 295304.
- (32) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8570.
- (33) Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, 199, 1.
- (34) Velevska, J.; Ristova, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 73, 131.
- (35) Vera, F.; Schrebler, R.; Munoz, E.; Suarez, C.; Cury, P.; Gomez, H.; Cordova, R.; Marotti, R. E.; Dalchiele, E. A. *Thin Solid Films* **2005**, 490, 182.
- (36) Kuang, D. B.; Lei, B. X.; Pan, Y. P.; Yu, X. Y.; Su, C. Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5508.
- (37) Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8245.
- (38) Mizoguchi, Y.; Fujihara, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, K78.
- (39) Xi, Y. Y.; Li, D.; Djurisic, A. B.; Xie, M. H.; Man, K. Y. K.; Chan, W. K. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, D56.
- (40) Park, J. Y.; Ahn, K. S.; Nah, Y. C.; Shim, H. S.; Sung, Y. E. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 31, 323.
- (41) Nakasa, A.; Usami, H.; Sumikura, S.; Hasegawa, S.; Koyama, T.; Suzuki, E. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 500.
- (42) Lin, L.; Elizabeth, A. G.; Peng, Q.; Gerrit, B.; Mikhail, G.; Anders, H.; Licheng, S. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1759.
- (43) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 31-35.
- (44) Zhu, H.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17455.
- (45) Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8916.
- (46) Borgström, M.; Blart, E.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22928.

- (47) Qin, P.; Linder, M.; Brinck, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2993.
- (48) Rhee, J. H.; Lee, Y. H.; Bera, P.; Seok, S. I. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 345-348.
- (49) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738.
- (50) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.
- (51) Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051.
- (52) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- (53) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721.
- (54) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826.
- (55) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530.
- (56) O'Regan, B. C.; Lopez-Duarte, I.; Martinez-Diaz, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T. s.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906-2907.
- (57) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-834.
- (58) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- (59) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.
- (60) Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283-1297.
- (61) Kilsa, K.; Mayo, E. I.; Brunschwig, B. S.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Winkler, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15640-15651.
- (62) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.
- (63) Leasure, R. M.; Ou, W.; Moss, J. A.; Linton, R. W.; Meyer, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 264-273.
- (64) Viala, C.; Coudret, C. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 984-989.
- (65) Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947-4954.
- (66) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073-6079.
- (67) Shukla, A. D.; Whittle, B.; Bajaj, H. C.; Das, A.; Ward, M. D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 89-96.
- (68) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6054-6061.

- (69) Kuang, D.; Klein, C.; Ito, S.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Evans, N.; Duriaux, F.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1133-1137.
- (70) Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025-2032.
- (71) Park, T.-H.; Therien, M. J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2779-2782.
- (72) Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4817-4826.
- (73) Collins, J. E.; Lamba, J. J. S.; Love, J. C.; McAlvin, J. E.; Ng, C.; Peters, B. P.; Wu, X.; Fraser, C. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2020-2024.
- (74) Ireland, R. E.; Norbeck, D. W.; Mandel, G. S.; Mandel, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3285-3294.
- (75) Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290-6297.
- (76) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *42*, 326-334.
- (77) Liu, Y.; Dadap, J. I.; Zimdars, D.; Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2480-2486.
- (78) Moser, J.; Punchedewa, S.; Infelta, P. P.; Grätzel, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 3012-3018.
- (79) Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688-4694.
- (80) Flamigni, L.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857-871.
- (81) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Jung, I.; Vulcano, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 496-499.
- (82) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.
- (83) Baranoff, E.; Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B.; Flamigni, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3057-3066.
- (84) Fortage, J. *Synthèse et caractérisation d'édifices bisporphyriniques pour la séparation photo-induite de charges -- Sensibilisation par photo-injection de lacunes électroniques dans des nanoparticules d'oxyde de nickel par des pérylènes imides.*, Faculté des sciences et des techniques, Université de Nantes, **2006**.
- (85) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.
- (86) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19403-19410.
- (87) Mori, S.; Fukuda, S.; Sumikura, S.; Takeda, Y.; Tamaki, Y.; Suzuki, E.; Abe, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16134-16139.
- (88) Nattestad, A.; Ferguson, M.; Kerr, R.; Cheng, Y.-B.; Bach, U. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.

- (89) Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, *8*, 171.
- (90) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11815-16.
- (91) Hirata, N.; Lagref, J.-J.; Palomares, E. J.; Durrant, J. R.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Di Censo, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595-602.
- (92) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5118-5119.
- (93) Miller, S. E.; Zhao, Y.; Schaller, R.; Mulloni, V.; Just, E. M.; Johnson, R. C.; Wasielewski, M. R. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 167-183.
- (94) Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909-2913.
- (95) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.
- (96) Aje, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kraetschmer, W.; Rubin, Y.; et al. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633.
- (97) Javier, C.; José, L. S.; José, L. L.; Nadine, J.; José, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 105-107.
- (98) Gomez, R.; Segura, J. L.; Martin, N. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 717-720.
- (99) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4425-4428.
- (100) Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7216-7219.
- (101) Tomizaki, K.-y.; Thamyongkit, P.; Loewe, R. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191-1207.
- (102) Hayes, R. T.; Wasielewski, M. R.; Gosztola, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5563-5567.
- (103) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- (104) Prato, M.; Lucchini, V.; Maggini, M.; Stimpfl, E.; Scorrano, G.; Eiermann, M.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479-8480.
- (105) Imahori, H.; Azuma, T.; Ajavakom, A.; Norieda, H.; Yamada, H.; Sakata, Y. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7233-7237.
- (106) Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388-2395.
- (107) Qiu, W.; Chen, S.; Sun, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 867-870.
- (108) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493.
- (109) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971-1974.
- (110) Fortage, J.; Séverac, M.; Houarner-Rassin, C.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *197*, 156-169.
- (111) Junqian, F.; Yuexing, Z.; Chuntao, Z.; Renjie, L.; Wei, X.; Xiyong, L.; Jianzhuang, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7000-7010.

- (112) Chao, C.-C.; Leung, M.-k.; Su, Y. O.; Chiu, K.-Y.; Lin, T.-H.; Shieh, S.-J.; Lin, S.-C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323-4331.
- (113) Adachi, M.; Nagao, Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2107-2114.
- (114) Quante, H.; Geerts, Y.; Mullen, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495-500.
- (115) Baffreau, J. *Assemblages moléculaires dérivés du fullerène C60 et du pérylène : principe d'une antenne collectrice de lumière pour la conversion photovoltaïque*, Université d'Angers, **2006**.
- (116) Dunsch, L.; Rapta, P.; Gromov, A.; Stasko, A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 35-43.
- (117) Cameron, P. J.; Peter, L. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1447-1453.
- (118) Sundberg, R. J.; Martin, R. B. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471-517.
- (119) Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Elliott, C. M.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9996-9997.
- (120) Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3756-3763.
- (121) Chambers, J.; Eaves, B.; Parker, D.; Claxton, R.; Ray, P. S.; Slaterry, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 2400-2406.
- (122) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4402-4405.
- (123) Hong, Y.-R.; Gorman, C. B. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 9019-9025.
- (124) Nelson, J. J.; Amick, T. J.; Elliott, C. M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18255-18263.
- (125) Williams, M. E.; Masui, H.; Long, J. W.; Malik, J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1997-2005.
- (126) Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215-11222.
- (127) Norman, S. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 441-498.
- (128) Song, X.; Lei, Y.; Van Wallendael, S.; Perkovic, M. W.; Jackman, D. C.; Endicott, J. F.; Rillema, D. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3225-3236.
- (129) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530-9537.
- (130) Bisquert, J.; Vkhrenko, V. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2313-2322.
- (131) Klahr, B. M.; Hamann, T. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14040-14045.
- (132) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hanmiarstrom, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.

- (133) Nusbaumer, H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. J. *Phys Chem. B* **2001**, *105*, 10461-10464.
- (134) O'Regan, B. C.; L pez-Duarte, I.; Mart nez-D az, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T. s.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906-2907.
- (135) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.
- (136) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.
- (137) Nakasa, A.; Usami, H.; Sumikura, S.; Hasegawa, S.; Koyama, T.; Suzuki, E. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 500-501.
- (138) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nat Mater* **2010**, *9*, 31-35.
- (139) Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *194*, 143-147.
- (140) Su, S.; Guojia, F.; Chun, L.; Sheng, X.; Xingzhong, Z. *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*, 1891-1900.
- (141) Banerjee, A. N.; Chattopadhyay, K. K. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2005**, *50*, 52-105.
- (142) Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27-31.
- (143) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, *389*, 939-942.
- (144) Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 28.
- (145) Scanlon, D. O.; Watson, G. W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5435-5442.
- (146) Ueda, K.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 8.
- (147) Doussier-Brochard, C.; Chavillon, B.; Cario, L.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3074-3076.
- (148) Ueda, K.; Inoue, S.; Hirose, S.; Kawazoe, H.; Hosono, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2701.
- (149) Srinivasan, R.; Chavillon, B.; Doussier-Brochard, C.; Cario, L.; Paris, M.; Gautron, E.; Deniard, P.; Odobel, F.; Jobic, S. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5647.
- (150) Vera, F.; Schrebler, R.; Muñoz, E.; Suarez, C.; Cury, P.; Gómez, H.; Córdova, R.; Marotti, R. E.; Dalchiele, E. A. *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 182-188.
- (151) Jayadevaiah, T. S. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 399-400.
- (152) Wilson, R. H. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1980**, *10*, 1 - 41.
- (153) Moliton, A. *Electronique et photo-électronique des matériaux et composants*, **2009**; Vol. 2.
- (154) Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Würfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15*, 1-18.
- (155) Liewhiran, C.; Phanichphant, S. *Sensors* **2007**, *7*, 185-201.

-
- (156) Xizhe, L.; Yanhong, L.; Hong, L.; Yuzun, F.; Zhexun, Y.; Yuan, L.; Liquan, C.; Qingbo, M. *Chem. Commun.* **2007**, 2847-2849.
- (157) Rani, S.; Suri, P.; Shishodia, P. K.; Mehra, R. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1639-1645.
- (158) Tsoukleris, D. S.; Arabatzis, I. M.; Chatzivasiloglou, E.; Kontos, A. I.; Belessi, V.; Bernard, M. C.; Falaras, P. *Sol. Energy* **2005**, *79*, 422-430.
- (159) Taylor, E. C.; Yoon, C.-m. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7096-7098.
- (160) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstroem, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.

Conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p, sensibilisés par un colorant.

Résumé

Ce travail a porté sur la sensibilisation d'oxydes semi-conducteurs de type p (SCp) pour la conversion photovoltaïque. Un important travail de synthèse et de caractérisation physicochimique a ainsi été mené à bien : de nouveaux colorants organiques ont été obtenus et ont permis de considérablement améliorer les propriétés photovoltaïques des cellules à base de NiO. De plus, les tout premiers colorants inorganiques pour la sensibilisation de SCp ont été isolés et ont permis de déterminer une fonction d'ancrage efficace, alternative aux acides carboxyliques. De nouveaux médiateurs redox ont été également synthétisés et étudiés, permettant notamment de monter une cellule tandem délivrant une tension de circuit ouvert de 950 mV. Enfin, les propriétés intrinsèques de l'oxyde de nickel limitent les performances des systèmes photovoltaïques, et plusieurs approches ont été explorées afin de corriger les défauts de ce matériau. Cependant, la mise au point d'un nouveau semi-conducteur de type p, fonctionnalisable par un colorant, et donnant accès à des performances photovoltaïques améliorées, est la solution la plus séduisante. Dans cette optique, les résultats obtenus avec la delafossite CuGaO_2 sont très encourageants, et augurent un bel avenir à cette technologie nouvelle et fascinante.

Development of new photovoltaic devices based on the sensitization of wide band gap p-type semiconductors

Abstract

This work deals with the sensitization of p-type semi-conductors for photovoltaic conversion. New organic dyes were synthesised and characterised, which allow us to enhance NiO sensitized solar cells photoconversion yield. Moreover, the first organometallic dyes for p-type semi-conductors sensitization were prepared, which gave us a way to identify an optimal anchoring group instead of a carboxylic acid group which is usually used. New redox mediators were also studied, and a tandem dye solar cell with a Voc of 950 mV was built. Nickel oxide is by far the major semiconductor used for the fabrication of p-DSSCs. It enables the development of this new type of research field, but it possesses a too accessible valence band potential to permit the fabrication of solar cells delivering a high voltage. Therefore, the use of new p-SCs with deeper valence band potentials would be most certainly beneficial to develop p-DSSCs with much higher solar energy conversion efficiencies. Results which were obtained with CuGaO_2 delafossite are very encouraging. Taking into account that we have barely started to explore this new research field and the number of adjustable parameters, there are certainly plenty of exciting discoveries to be made and we can anticipate that important progresses will be achieved in the near future.