



HAL
open science

Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides

Cyril Aumaitre

► **To cite this version:**

Cyril Aumaitre. Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides. Biotechnologies. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV050 . tel-01900132

HAL Id: tel-01900132

<https://theses.hal.science/tel-01900132>

Submitted on 21 Oct 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Chimie Organique

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Cyril AUMAITRE

Thèse dirigée par **Renaud DEMADRILLE**, Ingénieur Chercheur, **CEA Grenoble**, et codirigée par **Peter REISS**, Ingénieur chercheur, **CEA Grenoble**

Préparée au sein du **Laboratoire de Synthèse, Structure et Propriétés de Matériaux Fonctionnels, Service des Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé, UMR CEA/CNRS/UGA 5819, INAC, CEA Grenoble**
dans l'**École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides.

Thèse soutenue publiquement le **20 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

Pr. Muriel HISSLER

Professeur à l'université de Rennes, Rapporteur.

Dr. Fabrice ODOBEL

Directeur de recherche à l'université de Nantes, Rapporteur.

Dr. Claudia QUERNER

Ingénieur de Recherche à BASF Ludwigshafen, Allemagne, Examineur.

Pr. Guy ROYAL

Professeur à l'université Grenoble Alpes, Président du jury et examinateur.

Dr. Renaud DEMADRILLE

Ingénieur de recherche au CEA de Grenoble, Directeur de thèse.

Dr. Peter REISS

Ingénieur de recherche au CEA de Grenoble, Directeur de thèse.



Remerciements

Mes premiers remerciements vont vers les membres de mon jury de thèse qui ont accepté d'évaluer mes travaux de doctorat. Je remercie Madame Muriel Hissler et Monsieur Fabrice Odobel d'avoir lu avec intérêt mon manuscrit et d'avoir accepté de participer à mon jury en qualité de rapporteurs. Je remercie également Madame Claudia Querner pour avoir accepté d'examiner ma thèse et Monsieur Guy Royal pour avoir présidé ma soutenance. Je vous remercie également d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail, ainsi que pour la riche discussion qui a été menée autour de mon sujet de thèse et pour vos compliments.

J'aimerais ensuite vivement remercier mon directeur de thèse, Renaud Demadrille. Je souhaite particulièrement te remercier pour ton énorme investissement dans l'encadrement de ma thèse et pour m'avoir toujours proposé de nouveaux objectifs m'ont permis d'adorer mon quotidien au labo. Ce fut trois belles années de travail, de collaboration et aussi de bonnes tranches de rire ! Je te souhaite une bonne continuation au SyMMES et surtout beaucoup de réussite sur le rainbow !

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse Peter Reiss pour ses conseils tout au long de ma thèse, pour sa production de mouflon et les parties de foot endiablées du SyMMES. Bis bald und auf Wiedersehen! Je voudrais aussi remercier le directeur du SyMMES, Frédéric Chandezon pour m'avoir accueilli et suivi au sein du laboratoire de Grenoble.

Je voudrais aussi montrer ma reconnaissance envers Johann Bouclé et Stéphane Campidelli pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse et de m'avoir apporté des conseils pendant ces trois années.

Parmi tous les membres du STEP, je tiens particulièrement à remercier Yann, l'âme vivante du labo, pour ta présence quotidienne et tes nombreux enseignements. Tellement d'anecdotes et de délires pendant ces trois ans, les débriefs des séries du mardi, la découverte de morceaux de musique d'un autre niveau (magnifique chanson des producteurs de porcs) ou même le nouveau record olympique du lancer de HPLC.

Damien, Florent, Maxime, malheureusement notre stand de galette saucisse n'aura pas vu le jour mais je vous adresse un grand merci pour tout ce temps passé en votre compagnie. Merci Damien pour nos discussions aussi bien scientifiques que cinématographiques. Merci d'avoir fait tourner l'industrie de la silice pendant ton passage ! Je te souhaite plein de bonnes choses pour toi dans ta nouvelle aventure germanique avec little pig ! Merci Florent d'avoir été mon maître de stage (la classe !), merci pour tes conseils, nos runs d'Ekiden, et surtout allez le CSP ! Merci Maxime, mon premier collègue de bureau, pour tous ces moments et tes conseils essentiels à ma thèse. Je t'informe que tu détiens toujours le record du NREL du STEP mais aussi et surtout du nombre de congés, et de loin ! Enfin, pardon pour le remplissage de ta voiture mais c'était vraiment trop tentant ! Merci Olivier, mon deuxième collègue de bureau, même si on aime bien t'embêter, j'ai passé une année bien agréable en ta compagnie (normal pour un habitant de la comté !), bon courage pour le reste de ta thèse bien que je ne me fait aucun souci pour toi.

Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont été présentes au quotidien et grâce à qui ce fut un plaisir d'aller travailler tous les jours : Benjamin, Yann, Charly et Joëlle, Lionel, Laurent, Pablo, Eric Martinet et l'équipe du lycée Europole, Louis, Lucia, le professeur Dorian, Mathilde, Asma, Maria, Davina, Martina, Calink, Jean-Pierre, Dmitry, Pascale, Jacques, Pierre-Alain, Stéphanie, David, Jérôme, Clément, Daniel, Karl David, Firoz, Adrien, Anthony, Lionel, Tugce, Christophe et j'en oublie sûrement ! Une mention amicale aux membres du LCC qui m'auront appris la patience et la ténacité dont doit faire preuve un chercheur.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements à toute l'équipe de L'ICIQ à Tarragone. Le professeur Emilio Palomares, Lydia Cabau et Cristina Rodriguez pour leur accueil lors de ma visite !

Un grand merci à tous les collègues de l'IUT (Faustinou et Rachel, Dr. Zakou, Mat' (mon binome ! merci pour les corrections !), Pach' et Alice, Mr Léger, Mermouille, Dr. Zizi, Livia et Tristan, Jess, Gaga, Nini et Gwen, Nattt !, Jules, Laz, Gaff et bien sûr, Francis Huster) de Bordeaux (Dr. Demi FITI !), du MHB (trop nombreux mais dédicace du « mec de thèse »!) pour s'être bien marré pendant ces trois ans !

Je finirai mes remerciements par les personnes les plus importantes à mes yeux que sont les membres de ma famille. Mon père, ma mère et ma sœur qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans mes choix malgré des moments difficiles. Audrey, je n'ai pas de mots pour exprimer l'importance que tu as pour moi ni pour ton soutien indéfectible que tu m'as apporté pendant ces trois années. C'est la fin d'une aventure pour moi mais une nouvelle s'offre à nous. Je veux aussi en profiter pour remercier mes oncles et tantes (Jean et Brigitte, Daniel et Gaëlle), mes cousins (Elodie, Alice, Damien, Adrien, Florent), et toute ma belle-famille (Alexia et Antoine, Michel et Cathy, Mireille et Philippe, Yéyé et Matthieu) qui ont eux aussi apporté une pierre à l'édifice.

Enfin je voudrais terminer ces remerciements par cette citation de Jules Renard :

« Un père a deux vies : la sienne et celle de son fils »

Sommaire

Sommaire.....	3
Chapitre I : Contextualisation et présentation des cellules solaires à colorants	15
I. Conversion de l'énergie solaire : un marché en évolution	16
1. Contexte énergétique mondial	16
2. Situation de l'énergie photovoltaïque parmi les énergies renouvelables..	17
3. Evolution des technologies photovoltaïques présentes.....	18
a. Technologies solaires à base de matériaux inorganiques.....	19
b. Technologies solaires à base de matériaux organiques.....	21
i. Les cellules solaires à hétérojonction en volume	21
ii. Les cellules solaires à colorants.....	23
iii. Les cellules solaires à base d'absorbeurs pérovskites	24
c. Conclusion	25
II. Présentation des cellules solaires à colorant et principe de fonctionnement ..	27
1. Principe de fonctionnement	27
2. Caractérisation d'une cellule solaire.....	29
a. Spectre solaire de référence	29
b. Caractéristique I-V et rendement de conversion photovoltaïque.....	30
3. Etat de l'art des principaux composants d'une cellule solaire à colorant ..	32
a. La photoanode	32
i. Le substrat conducteur	32
ii. L'oxyde semi-conducteur	34
b. Le colorant.....	39
c. L'électrolyte : une formulation complexe.....	45
d. Contre électrode	47
III. Limitations actuelles et objectifs de thèse.....	48
IV. Références.....	50
Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.....	59
I. Introduction.....	60
II. Colorants à base de complexes organométalliques	61
1. Colorants à base de complexes de ruthénium et d'osmium	61
2. Colorants à base de complexe de Zinc.....	66
3. Colorants à base de complexe de bore.....	69

4.	Conclusion sur les colorants à base de complexes métalliques	71
III.	Colorants absorbeurs proche infrarouge purement organiques	73
1.	Colorants absorbeurs proche infrarouge ioniques : les polyméthines.....	73
2.	Colorants absorbeurs proche infrarouge de structure donneur-accepteur 77	
3.	Conclusion sur les colorants absorbeurs proche infrarouge organiques ...	81
IV.	Conclusion de l'étude bibliographique	83
V.	Objectifs de thèse.....	88
VI.	Références.....	91
	Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole.....	103
I.	Introduction.....	104
II.	Synthèse des matériaux à base de thienothiadiazole.....	108
1.	Synthèse des briques à base de triphénylamine	108
a.	Préambule	108
b.	Synthèse des groupements triphenylamines substitués.	110
2.	Synthèse des aldéhydes précurseurs de colorants.....	111
a.	Première voie de synthèse de désymétrisation par couplage.....	111
b.	Deuxième voie de synthèse de désymétrisation par formylation	114
c.	Troisième voie de synthèse de désymétrisation par débromation sélective ..	117
d.	Conclusion intermédiaire	119
3.	Propriétés optiques des aldéhydes précurseurs obtenus par la deuxième voie de synthèse	120
4.	Synthèse des colorants absorbeurs proche infrarouge et caractérisations 122	
III.	Caractérisations optiques, électrochimique et photovoltaïques des colorants à base de thienothiadiazole	125
1.	Simulation théorique des niveaux d'énergie par DFT	125
2.	Caractérisation électrochimique.....	127
3.	Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	128
4.	Essais en dispositifs photovoltaïques	131
a.	Préambule :	131
b.	Performances photovoltaïques des colorants CA01 et CA03	134
IV.	Conclusion et perspectives.....	137
V.	Références.....	139
	Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo	147

I.	Introduction.....	148
II.	Synthèses et études des propriétés intrinsèques des colorants cibles	154
1.	Synthèse des colorants cibles à base de dérivés d'isoindigo.....	154
a.	Synthèse des briques électro-déficientes	154
b.	Couplage des briques électro-déficientes aux groupements électro-riches pour l'obtention des colorants cibles	157
2.	Caractérisation Spectroscopique UV-visible-proche infrarouge	160
3.	Détermination des niveaux d'énergie par électrochimie et simulation DFT	164
III.	Réalisation de cellules solaires.....	170
1.	Optimisation des paramètres de fabrication des cellules	170
2.	Optimisation de la quantité d'additif acide chenodesoxycholique.....	172
3.	Réalisation des cellules solaires à colorants optimisées	173
IV.	Etude photophysique en dispositifs : compréhension des facteurs limitants.	178
1.	Etude computationnelle des propriétés électrostatiques des six colorants synthétisés.....	178
2.	Préambule à la photophysique : présentation des techniques.....	182
3.	Mesures d'extraction de charge et de photopotential transitoire : étude du processus d'injection et de la recombinaison TiO ₂ /Iode	185
4.	Mesures de spectroscopie d'absorption transitoire : étude du processus de régénération	186
V.	Conclusion	189
VI.	Références.....	192
	Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge.....	197
I.	Introduction.....	198
II.	Adaptation d'un colorant isoindigo panchromatique.....	201
1.	Synthèse du nouveau colorant 60TPA-Iso	201
2.	Etudes des propriétés opto-électroniques du colorant 60TPA-Iso	202
a.	Spectroscopie UV-Visible	202
b.	Détermination des niveaux d'énergie par électrochimie et simulation DFT ...	203
3.	Réalisation et optimisation des cellules solaires	205
a.	Optimisation des dispositifs solaires.....	205
b.	Caractérisation de l'efficacité de conversion photovoltaïque.....	207
4.	Conclusion sur la première partie.....	209

III.	Perspectives sur les alternatives au système TiO ₂ /Iode	210
1.	Changement de l'oxyde semiconducteur	210
a.	Cellules à base d'oxyde de zinc	212
b.	Cellules à base de dioxyde d'étain	213
2.	Changement du médiateur rédox dans l'électrolyte : Premiers essais d'un couple purement organique.....	215
IV.	Conclusion	218
V.	Références.....	220
	Conclusion générale	225
	Experimental part	233
I.	Instrumentation	233
II.	Synthesis.....	236
1.	Synthesis from Chapter 3.....	236
2.	Synthesis from Chapter 4.....	250
3.	Synthesis from Chapter 5.....	271
4.	References	276

Introduction générale

Depuis quelques décennies, l'abondance des énergies fossiles a permis d'atteindre un développement industriel sans précédent. Aujourd'hui les effets de cette surconsommation se font sentir sur le climat par le biais de la production de gaz à effet de serre et du réchauffement de la planète. La prise de conscience de ces problèmes environnementaux et la raréfaction des énergies fossiles sur Terre doit entraîner un changement du mode de consommation actuel des ressources naturelles et notamment de la production d'énergie par la combustion de ressources fossiles.

Le soleil, l'eau et le vent sont autant de ressources naturelles capables de générer de l'énergie grâce aux technologies développées par les hommes. Leur relativement faible impact sur l'environnement en fait des énergies d'avenir pour lutter contre le problème de la gestion des déchets et du réchauffement climatique. Les énergies renouvelables représentent par ailleurs une chance pour plus de 2 milliards de personnes isolées d'accéder enfin à l'électricité. Ces atouts, alliés à des technologies de plus en plus performantes, favorisent le développement des énergies renouvelables.

Parmi ces différentes sources renouvelables, l'énergie solaire représente une source viable et continue d'énergie pour la consommation humaine grâce à son abondance naturelle et continue sur Terre. Les panneaux photovoltaïques à base de silicium actuellement commercialisés atteignent 20% de rendement de conversion des photons solaires en électrons et peuvent être efficaces pendant vingt ans. Par contre, le temps de récupération énergétique pour ces panneaux reste élevé (plus de deux ans) et les coûts des procédés de fabrication freinent l'utilisation de cette énergie à grande échelle.

Fort de ce constat, d'autres technologies à base de matériaux organiques moins chers à développer ont vu le jour et ont montré un fort potentiel comme alternative viable aux panneaux à base de silicium. Parmi ces technologies organiques, Les cellules solaires à colorant ont attiré l'intérêt du milieu de la recherche et des industriels grâce à leurs nombreux avantages. Ces cellules s'inspirant du processus de la photosynthèse permettent de convertir un photon solaire en électron grâce à une molécule photoactive greffé sur un oxyde semi-conducteur. Déposé sur du verre conducteur, les dispositifs présentent une structure qui peut être transparente et colorée, et ils sont capables de convertir de manière assez efficace de l'énergie dans des conditions d'éclairements variables. La diversification des photosensibilisateurs a permis, ces dernières années, d'obtenir une palette de couleurs importante très attractive pour les architectes qui cherchent à intégrer ces modules à des bâtiments d'une manière différente des panneaux de silicium rigides et opaques. Par exemple, le centre de congrès de l'école polytechnique de Lausanne inauguré en 2014 a intégré une façade de plus de 300 m² de panneaux solaires à base de cellules solaires à colorant permettant de disposer d'une façade verticale semi-transparente produisant sa propre énergie verte (Figure 1).

Après plus de trente ans de recherches, les rendements de conversion photovoltaïques de ces panneaux atteignent maintenant 14% en laboratoire. La progression de l'efficacité de

conversion est souvent reliée aux avancées réalisées dans le domaine des matériaux et à l'obtention de nouvelles molécules photo-actives absorbant les photons solaires plus efficacement.



Figure 1 – Vue d'ensemble et zoom des panneaux photovoltaïques à base de cellules solaires à colorant intégrés à la façade de l'EPFL.

Pour améliorer les performances de ces cellules, une des voies d'amélioration envisagées consiste à étendre la gamme d'absorption des matériaux photoactifs permettant de collecter plus de photons ce qui peut potentiellement mener à une plus grande génération de courant. Dans la littérature, la plupart des colorants décrits absorbent dans la gamme spectrale UV-visible mais peu de colorants avec une absorption élargie jusqu'au domaine proche infrarouge se sont révélés efficaces.

L'objectif de ce travail de thèse a été de concevoir de nouveaux colorants à très large absorption, absorbant également dans la gamme spectrale proche infrarouge pour une application en cellule solaire à colorants. Trois grandes caractéristiques sont visées pour ce type de colorant :

- Ces matériaux devront présenter une absorption intense dans le domaine spectral visible et proche proche-infrarouge au-dessus de 700 nm.
- Les propriétés optoélectroniques devront être adaptées à une utilisation de ces matériaux dans un dispositif de cellules solaires à colorant.
- La synthèse de ces composés devra être simple et potentiellement industrialisable.

Pour obtenir ce genre de matériaux, nous montrerons qu'une approche de design moléculaire « donneur-accepteur » qui consiste à combiner des unités pauvres en électrons et des unités riches en électrons peut être judicieuse. Dans cette thèse nous présenterons une étude complète des différents constituants d'un système absorbeur proche infrarouge à base de cellules solaires à colorants.

Le premier chapitre permettra d'introduire les travaux de thèse dans le contexte actuel des énergies renouvelables. Il présentera succinctement les différentes technologies émergentes ainsi que le principe de fonctionnement et de caractérisation des cellules solaires à colorant.

Le domaine de recherche sur les cellules solaires à colorant est très large, afin de mieux positionner mes travaux je présenterai les différentes avancées réalisées ces dernières années pour chaque composant de la cellule. Cet état de l'art général permettra de resituer le sujet de thèse plus spécifiquement et de mieux comprendre les limitations actuelles des cellules solaires à colorant.

Le deuxième chapitre dressera un état de l'art plus spécifique aux colorants absorbeurs proche infrarouge. Plusieurs familles de colorants présentes dans la littérature peuvent potentiellement répondre aux objectifs de thèse mais ils présentent des avantages et des inconvénients que nous discuterons. Le passage en revue de ces matériaux nous permettra de choisir et mettre en place une stratégie puis de définir un cahier des charges pour la synthèse de ces composés ainsi que leurs propriétés optoélectroniques.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude d'une première famille de colorant à base de motifs électro-déficients dérivés de l'unité benzothiadiazole. Nous chercherons à introduire un de ces motifs au sein d'un colorant donneur-accepteur par trois voies de synthèses distinctes. La caractérisation optique, électrochimique et photovoltaïque de ces colorants sera présentée et discutée dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre présentera les travaux réalisés autour d'une deuxième famille de motifs électro-déficients à base d'isoindigo et les travaux de synthèse visant à les introduire au sein de structure de colorants absorbeurs proche infrarouge. Après avoir évoqué la synthèse de ces colorants, nous caractériserons ces molécules par des méthodes optiques, électrochimiques et par des simulations théoriques. Les propriétés photovoltaïques en dispositif de ces matériaux mettront en évidence de facteurs limitants l'efficacité de conversion que nous étudierons en détails par des méthodes de photophysique.

Le cinquième chapitre se veut plus prospectif. Il présentera différentes stratégies pour tenter d'améliorer les performances en surpassant les facteurs limitants identifiés tout au long de ce travail de thèse. Outre la modification chimique d'un colorant, je présenterai des travaux préliminaires visant à remplacer certains composants de la cellule tels que le TiO₂ ou le couple redox à base d'iode employé dans l'électrolyte par des matériaux alternatifs pouvant nous permettre de limiter des processus de recombinaison de charge. Les premiers résultats de ces études seront présentés avant d'aborder la conclusion générale de ce travail et de dresser un bilan sur les avantages et les inconvénients des matériaux absorbeurs visible-proche infrarouge développés dans le cadre de cette thèse.

Chapitre I : Contextualisation et présentation des cellules solaires à colorants

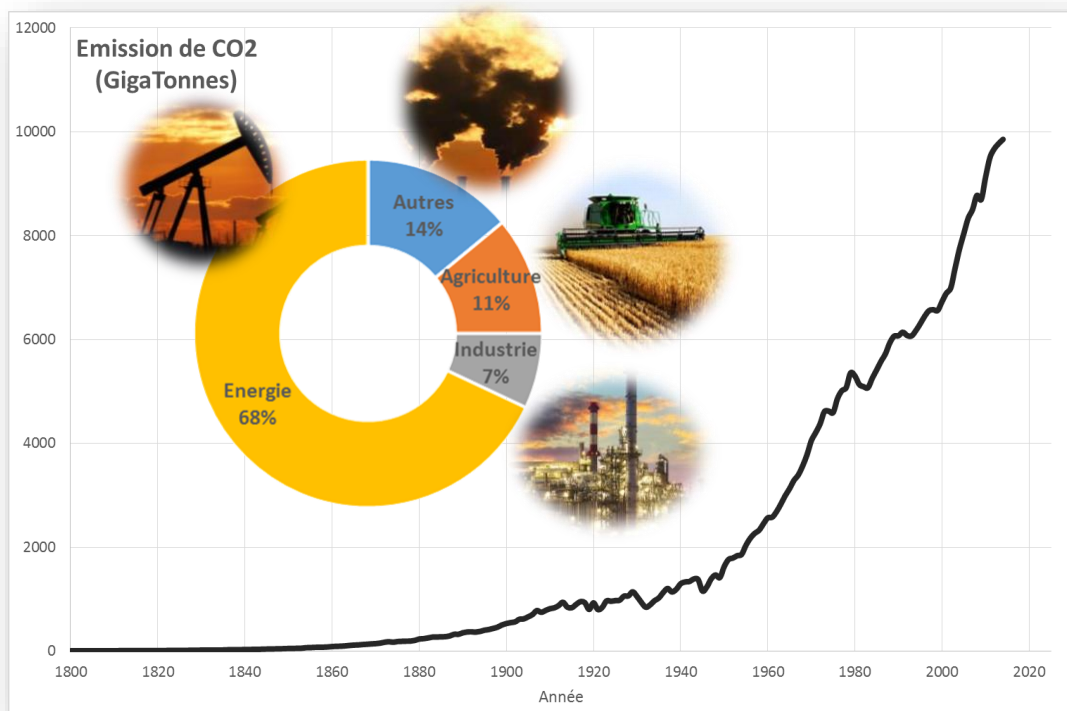
Dans ce chapitre, nous allons présenter le contexte énergétique mondial et les enjeux environnementaux liés aux énergies renouvelables. Après avoir situé l'énergie solaire parmi les différentes sources disponibles, nous présenterons les avantages et inconvénients des différentes technologies photovoltaïques émergentes. Ensuite, nous aborderons le principe de fonctionnement et les méthodes de caractérisation des cellules solaires à colorants. Chaque composant de ces cellules sera décrit et replacé par rapport à l'état de l'art afin de mieux comprendre les stratégies de recherches adoptées et l'évolution de cette technologie. Nous conclurons ce chapitre par une présentation des limitations actuelles des cellules solaires à colorant et par la présentation du sujet de thèse. Ce chapitre a pour vocation de replacer ce sujet de thèse dans un contexte global riche et déjà très développé.

I. Conversion de l'énergie solaire : un marché en évolution

1. Contexte énergétique mondial

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, le monde a pris conscience de l'impact des énergies fossiles sur l'émission de gaz à effet de serre et qu'une action globale est nécessaire pour limiter les changements climatiques. Ces dernières décennies, la révolution numérique a contribué à accroître une forte demande en énergie si bien qu'il apparaît nécessaire de produire davantage d'énergie pour une population toujours plus nombreuse.

Le facteur environnemental ne peut plus être ignoré et doit être pris en compte dans chaque décision de politique énergétique. En effet, l'augmentation presque exponentielle de l'émission de CO₂ depuis les 60 dernières années (Figure 2) provient en grande partie du secteur de l'énergie (68%). Cette dernière devance l'agriculture (14%) et l'industrie (7%).



Le 12 décembre 2015 lors de la COP21 à Paris, 195 Etats ont signé un accord afin de limiter le réchauffement mondial entre 1,5°C et 2°C d'ici 2100². Chaque pays signataire a annoncé ses propres mesures en fonction de ses contraintes nationales. Par exemple, la Chine et les Etats-Unis, respectivement premier et deuxième plus gros émetteur mondial de gaz à effet de serre, ont annoncé vouloir réduire leur rejet d'environ 30%. Les solutions envisagées passent par la réduction de l'utilisation des énergies fossiles et l'augmentation des énergies renouvelables dans le mix énergétique.

Or actuellement, la consommation mondiale d'énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) est toujours en augmentation et représente près de 80% (Figure 3) de la production d'énergie totale. Afin de respecter les engagements énoncés à Paris, les gouvernements signataires vont devoir développer de nouvelles sources d'énergies pouvant remplacer ou diminuer l'apport des énergies fossiles.

2. Situation de l'énergie photovoltaïque parmi les énergies renouvelables

Mis à part l'énergie nucléaire jugée par l'opinion publique de moins en moins acceptable suite aux catastrophes de Tchernobyl dans les années 1980 et de Fukushima, l'utilisation des énergies renouvelables est en constante augmentation. Selon l'observatoire des énergies renouvelables³, la production d'électricité renouvelable a atteint 4699 TWh (TeraWatt heure) en 2012 dans le monde soit environ 20% de la production d'électricité mondiale.

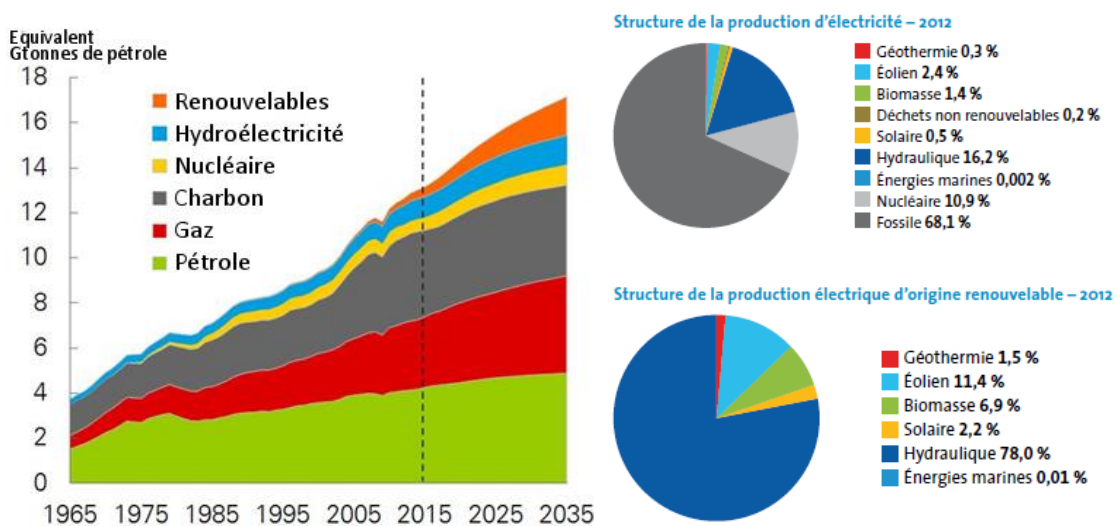


Figure 3 - Evolution de la consommation des énergies primaires⁴ et de leur importance dans le mix énergétique.³

Pour atteindre ce chiffre, six sources d'énergies « vertes » sont utilisées à l'échelle industrielle. Le secteur hydraulique est le secteur le mieux maîtrisé et apporte la plus grande contribution avec 78% (3663 TWh) du total renouvelable. L'énergie éolienne se classe deuxième avec une production de 534 TWh soit 11,4% de la production totale. Suivent la biomasse à hauteur de 6,9% (326 TWh), l'énergie solaire photovoltaïque et thermodynamique avec 105 TWh (2,2%) ainsi que la géothermie (70 TWh, 1,5%).

Ce bilan énergétique réalisé en 2012 montre qu'une augmentation importante de la part d'énergie solaire dans la production totale d'électricité est à prévoir (Figure 4). On peut voir que le secteur photovoltaïque affiche le taux de croissance annuel moyen le plus important avec un taux de 50,6% sur la période 2002-2012. Mis à part l'éolien avec un taux de croissance de 26%, toutes les autres énergies renouvelables ainsi que les énergies fossiles croissent plus modestement avec moins de 10% de croissance.

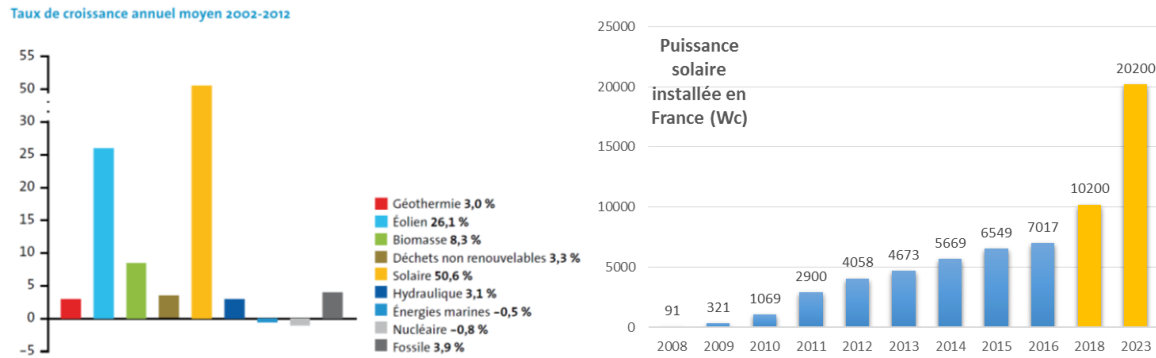


Figure 4 - Taux de croissance annuel moyen en fonction de la source d'énergie renouvelable sur la période 2002-2012³ et évolution de la puissance solaire totale installée sur le territoire français⁵.

L'inflexion des politiques énergétiques au niveau mondial laisse envisager une croissance forte de l'énergie solaire dans les années à venir. Par exemple, la France dont la puissance solaire raccordée est modérée (Figure 4), a publié une loi de transition énergétique pour la croissance verte le 17 août 2015⁶. Cette loi offre un nouveau cadre juridique et législatif au domaine du photovoltaïque permettant d'encadrer le développement durable en France. Conjointement à ce texte, le programme pluriannuel de l'énergie (PPE)^{7,8} a identifié un objectif de 10 GWc (GigaWatt crête) installés fin 2018 et jusqu'à 20 GWc à la fin de l'année 2023. L'objectif de tripler la production photovoltaïque fait de cette énergie l'un des trois piliers de la transition énergétique française avec l'énergie éolienne et hydraulique.

Pour atteindre cet objectif, de nombreux efforts sont encore à mettre en oeuvre pour baisser les coûts de production et d'installation de ces modules et élargir les domaines d'applications (intégration aux bâtiments, fermes solaires, solaires thermique...). Différentes technologies existent actuellement et seront détaillées dans la partie suivante.

3. Evolution des technologies photovoltaïques présentes

Depuis la création du premier panneau photovoltaïque par trois chercheurs américains (Pearson, Prince et Chapin) en 1954 pour une application spatiale, la technologie solaire n'a cessé de progresser. Mis à part les panneaux à base de silicium largement utilisés, d'autres technologies ont montré un fort potentiel et des rendements de conversion bien supérieurs aux 6% obtenus par ces trois chercheurs américains. Depuis 1976, le NREL (The National Renewable Energy Laboratory) tient à jour un tableau reportant les rendements record des cellules solaires issues de la recherche (Figure 5). Généralement, on classe ces technologies en deux catégories qui seront décrites dans les parties suivantes:

- Les technologies solaires à base de matériaux inorganiques
- Les technologies solaires à base de matériaux organiques

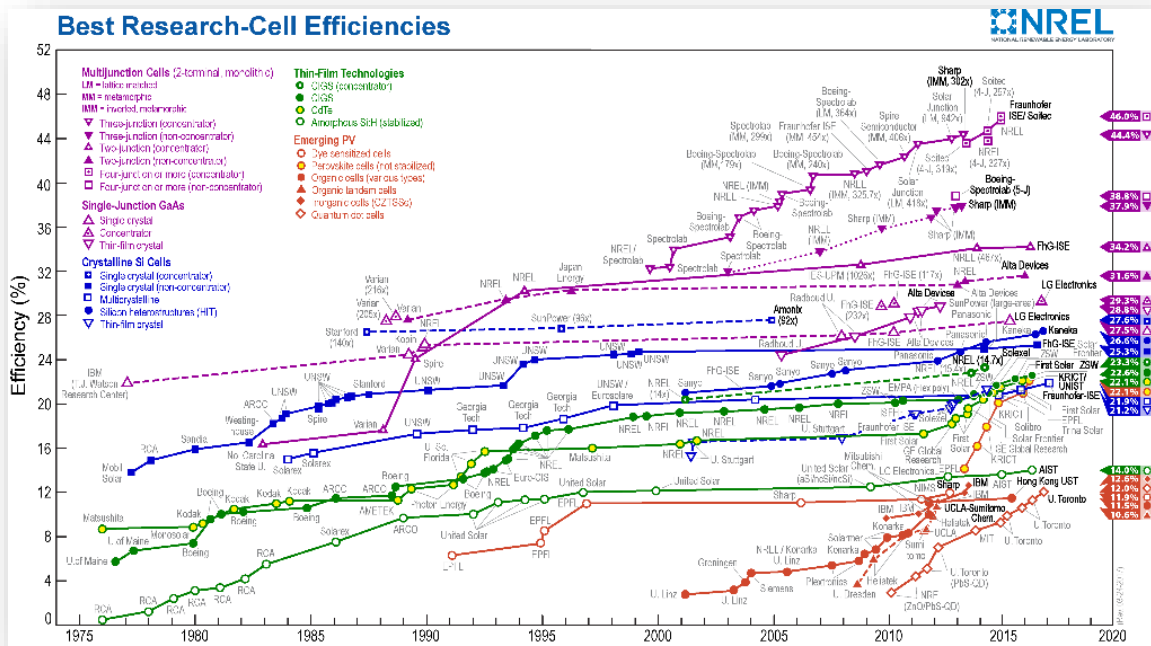


Figure 5 – Tableau récapitulatif des rendements de conversion des principales technologies solaires depuis 1976.⁹

a. Technologies solaires à base de matériaux inorganiques

Les cellules de première génération correspondent aux technologies à base de silicium. Après l’oxygène, le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur la planète ce qui en fait une source considérée comme inépuisable. On distingue deux familles de panneaux : la première avec du silicium monocristallin possédant une maille cristalline homogène. La deuxième avec du silicium polycristallin possédant des réseaux cristallins juxtaposés.

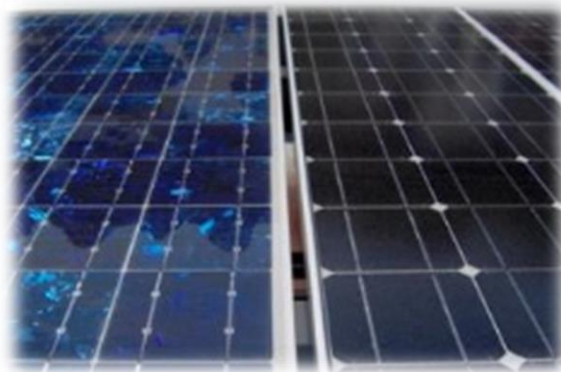


Figure 6 – Panneaux à base de silicium polycristallin (à gauche) et mono-cristallin (à droite).

Les panneaux monocristallins sont fabriqués à partir de silicium raffiné à haute température jusqu’à une pureté de 99,9999%. Cette purification du silicium induit un coût non négligeable mais permet d’obtenir des rendements de conversion allant de 16 à 24%. Les panneaux polycristallins peuvent être obtenus à partir de refonte de chutes issues de l’industrie électronique ce qui diminue leurs coûts mais aussi leurs rendements photovoltaïques (entre

14% et 18%). Actuellement, les panneaux à base de silicium représentent la plus grande partie du marché photovoltaïque. D'après un rapport de l'institut Fraunhofer¹⁰ (Figure 7), la production de module à base de silicium représente près de 90% du volume de production total. Le coût moins élevé du silicium polycristallin fait que cette technologie représente la plupart des panneaux déployés (~70%) comparé aux panneaux monocristallins (20%).

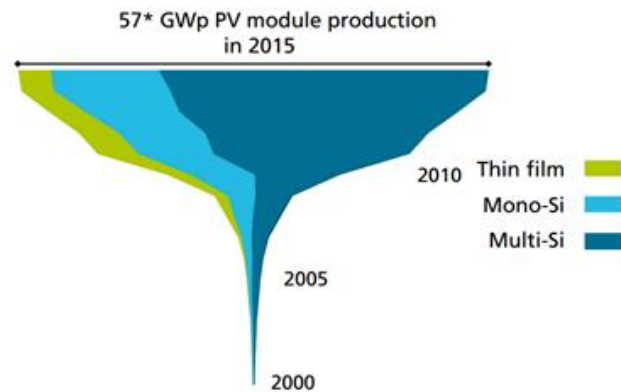


Figure 7 Production électrique par des modules photovoltaïques commerciaux¹⁰.

Malgré leurs rendements de conversion élevés, les panneaux à base de silicium restent coûteux à produire et à installer. De plus, la rigidité et l'opacité des modules représentent un frein pour l'intégration en bâtiment.

Mis à part les panneaux à base de silicium, la recherche sur les matériaux semi-conducteurs ont conduit à l'apparition d'une deuxième génération de cellules solaires de type « couches minces ». On y retrouve principalement :

- Les cellules à base de Tellure de Cadmium (CdTe) pouvant atteindre des rendements compris entre 9% et 18%.
- Les cellules à base de CIGS (Cuivre Indium Gallium (di)Selenium) avec des rendements compris entre 11% et 18%.

La dernière famille à base d'Arséniure de Gallium est principalement utilisée dans le domaine spatial avec des cellules multi-jonctions pouvant atteindre des rendements de 44% mais leur coût limite leurs utilisations à certains domaines très spécifiques. Ces nouveaux matériaux permettent de fabriquer des modules monolithiques d'une surface allant jusqu'à 1m². Le coefficient d'absorption élevé de ces matériaux permet d'utiliser des fines couches de matériaux (~4µm) qui captent aussi bien le rayonnement diffus qu'un rayonnement puissant. Ces propriétés font que ces panneaux peuvent être mieux adaptés à certaines zones géographiques comme des régions désertiques. L'utilisation de procédé roll-to-roll (rouleau à rouleau) permet de diminuer les coûts de fabrication. Par contre, l'utilisation de matériaux toxiques et rares comme le Cadmium et l'Indium pose des problèmes d'industrialisation mais aussi de recyclage ce qui limite actuellement le déploiement de ce type de panneaux.



Figure 8 – Cellule solaire flexible à base de CIGS (à gauche) et panneaux solaires à base de CdTe (à droite).

b. Technologies solaires à base de matériaux organiques

La troisième génération a vu le jour dans les années 1980, elle regroupe les technologies à base de matériaux organiques. Cette technologie est encore en phase de développement et elle cherche à combiner une production à bas coûts à partir de matériaux abondants, avec des rendements élevés. Issus de la chimie, les matériaux organiques se révèlent bon marché et peuvent être obtenus en quantité. Les propriétés de ces matériaux peuvent être modifiées en fonction de l'application et du design choisi. De plus leur mise en œuvre peut se faire à partir de solutions par des procédés de fabrication continues comme les procédés de roll-to-roll et d'inkjet (impression par jet d'encre). Ceci est un avantage certain comparé aux panneaux inorganiques. On peut classer ces nouvelles technologies en trois grandes familles qui seront détaillées dans les paragraphes suivants:

- Les cellules solaires à hétérojonction volumique
- Les cellules solaires à colorant
- Les cellules solaires à base d'absorbeurs pérovskites

i. Les cellules solaires à hétérojonction en volume

En 1992 l'équipe de Saricifti^{11,12} a démontré l'existence d'un transfert d'électrons photo-induit entre un polymère pi-conjugué, le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène](MDMO-PPV) et un fullerène C60. Plus tard, Heeger et al.^{13,14} ont compris que la séparation des charges dans la bicouche n'a lieu qu'à l'interface entre le matériau riche en électrons et le matériau électro-déficient. Il a été prouvé qu'au sein des matériaux organiques, la longueur de diffusion des excitons générés est d'environ 20 nm^{15,16}. Par conséquent tous les excitons éloignés de plus de 20 nm de l'interface ne pourront être séparés pour former des charges libres pouvant être extraites par le circuit extérieur. Cette limitation a imposé de créer des cellules à hétérojonctions planaires très fines qui ne permettaient pas l'absorption efficace des photons. Pour résoudre ce problème, le principe d'hétérojonction volumique a été proposé par Halls et al.¹⁷. Une cellule solaire à hétérojonction volumique consiste en un mélange de matériaux donneurs et accepteurs formant un réseau interpénétré pris entre deux électrodes. Ce réseau présente une séparation de phase à une échelle inférieure à la distance

de diffusion de l'exciton (10-20 nm). Cette nouvelle architecture permet d'augmenter significativement la surface active et donc d'améliorer l'absorption et l'extraction des charges.

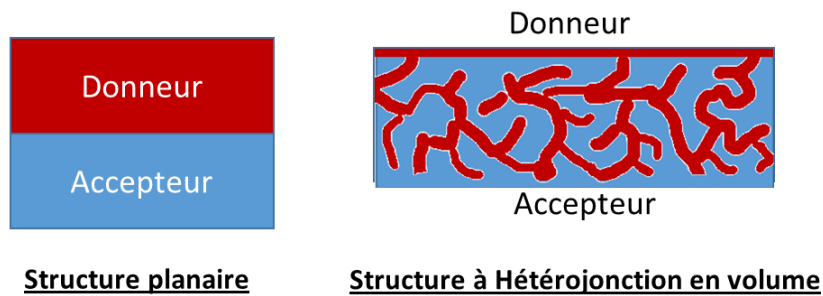


Figure 9 différentes architectures pour une cellule solaire à base de matériaux organiques.

Depuis les premières cellules organiques avec des rendements significatifs dans les années 2000 (Figure 5), la recherche s'est majoritairement focalisée sur la synthèse de nouveaux matériaux pour la couche active. En moins de 20 ans le rendement de ces cellules est passé de 2% à 11.7%¹⁸ en simple jonction et jusqu'à 12.7%¹⁹ en utilisant une architecture tandem. Grâce à la possibilité d'adapter leurs couleurs, et la possibilité d'imprimer ces matériaux sur des substrats flexibles, de nouvelles voies d'intégration de ces sources d'énergies ont vu le jour. Par exemple Merck et Opvius ont présenté un arbre solaire à l'exposition universelle de milan en 2015^{20,21}(Figure 10). Chaque module est composé de 54 cellules reliées entre elles permettant d'obtenir un rendement de conversion de 4.5% et une puissance fournie de 0.63 W/m². Plus de 250 m² de modules ont été installés pour cette exposition²². D'autres industriel comme JCDecaux et ARMOR se sont récemment associés pour présenter un concept de mobilier urbain autonome permettant l'affichage d'informations^{23,24}.



Figure 10 – Arbre solaire de l'exposition universelle de Milan 2015 réalisé par Merck et Opvius (à gauche) et le panneau d'information alimenté par un panneau solaire organique présenté par JCDecaux et ARMOR (à droite).

Malgré ces nombreuses avancées, les cellules solaires dites « organiques » commencent à peine à effectuer une transition vers l'application industrielle. En cause les problèmes de stabilité des matériaux, face aux variations de température (recristallisation des polymères)

ou aux phénomènes d'oxydation. De plus la reproductibilité des synthèses de polymères n'est pas encore optimale et induit une dérive des résultats suivant le lot de production. Cependant, de nouveaux efforts sont faits pour résoudre ce problème. Par exemples, de nouvelles petites molécules acceptrices remplaçant le fullerène permettent d'atteindre aussi des rendements de 12%²⁵⁻²⁸.

ii. Les cellules solaires à colorants

Inspiré de la photosynthèse, le principe des cellules solaires à colorants, souvent appelée dans la littérature DSSC (pour Dye-sensitized solar cells), a été introduit en 1976 par Tsubomura et al.²⁹ avec la sensibilisation d'une électrode de ZnO par le colorant rose bengale donnant un rendement de conversion de 1.5%. En 1991, Brian O'Regan et Michael Grätzel³⁰ de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) ont introduit le concept d'électrode mésoporeuse permettant d'augmenter fortement la surface active et d'arriver à un rendement de conversion de 7%. Ces cellules solaires hybrides sont composées d'une photo-anode mésoporeuse composée d'une couche de semi-conducteur inorganique à large gap (généralement le TiO₂) sensibilisée par une molécule active (le colorant) organique ou organométallique. La cellule est scellée avec une contre électrode tandis que la cavité entre les deux électrodes est remplie avec un électrolyte liquide. La principale caractéristique de ces dispositifs est qu'ils sont semi-transparents et colorés en fonction du sensibilisateur utilisé. Ils fonctionnent même sous faible illumination ou lumière diffuse. Par rapport aux panneaux inorganiques, les cellules à colorant peuvent être orientées verticalement sans angle précis et ne perdent pas en efficacité. Cet avantage provient de la structure transparente de l'électrode et de la capacité de diffusion des couches d'oxydes permettant de renvoyer la lumière non absorbée vers l'espèce photoactive. La structure de ces électrodes sera détaillée plus loin dans ce chapitre. Ces propriétés sont idéales pour l'intégration de ces panneaux dans des projets architecturaux dans le domaine du bâtiment (BIPV-Building Integrated PhotoVoltaic). La diversification des couleurs permet aux architectes d'innover et de proposer de nouveaux concepts d'intégration comme pour le centre des congrès de l'EPFL à Lausanne (Figure 11).



Figure 11 – photo du centre des congrès de l'école polytechnique de Lausanne et panneaux installés par Dyesol dans une salle de bains.

En plus de l'aspect esthétique, les cellules solaires à colorants n'utilisent pas de matériaux coûteux et sont assez faciles à produire. Pour donner un ordre d'idée, les cellules à base de silicium ont un prix de fabrication de module d'environ 0,7\$/W alors que les cellules de Grätzel

ont un prix de fabrication compris entre 0,5 et 0,97\$/W³¹. Il faut cependant tenir compte que cette filière ne bénéficie pas d'un marché aussi développé que celui du silicium et qu'une baisse des coûts est attendu en cas de développement de cette technologie avec la mise en place d'outils de production plus performants.

Malgré ces nombreux avantages, l'industrialisation des cellules à colorant est encore freinée par des problèmes de stabilité relatifs à l'utilisation de composés organiques que cela soit en tant qu'espèce photo-active ou dans l'électrolyte. En effet, il est encore difficile d'atteindre des stabilités supérieures à 20 ans pour des colorants organiques même si des efforts ont récemment été fait en ce sens³². Une des origines de l'instabilité sur le long terme est liée à l'utilisation d'un électrolyte liquide. L'exposition à de fortes chaleurs peut induire une évaporation du solvant ainsi que des fuites de l'électrolyte. De plus l'aspect corrosif de l'électrolyte comportant un couple oxydant réducteur (I_3^-/I^-) peut mener à une dégradation d'un ou plusieurs éléments de la cellule. Plusieurs alternatives aux électrolytes liquides ont pu être développées afin de s'affranchir de ces problèmes. Par exemple, on peut améliorer la stabilité d'un électrolyte en utilisant des liquides ioniques moins volatiles que les solvants organiques usuels³³. Une autre voie possible est d'utiliser un transporteur de trous solide permettant d'éviter tous problèmes de corrosion et de fuites^{34,35}. Ces alternatives présentent des performances moins élevées qu'avec des électrolytes liquides mais sont prometteurs pour le développement de cellules solaires à colorant de hautes performances.

iii. Les cellules solaires à base d'absorbteurs pérovskites

Actuellement, il est impossible de ne pas évoquer les cellules solaires à base de pérovskites tant le « phénomène » est important. Ces cellules sont basées sur un matériau hybride inorganique/organique qui est défini par sa structure cristalline dite « pérovskite ». Sa formule générale admise est ABX_3 où A est un cation organique (généralement méthylammonium ou formamidinium), B est un cation divalent (Pb^{2+} ou Sn^{2+}) et X un anion halogénure (I^- , Br^- ou Cl^-) (Figure 12). En à peine 7 ans de recherche, les rendements de conversion de ces cellules sont passés de 3,8%³⁶ à 22,1%³⁷, approchant même les performances des cellules silicium monocristallin (25%). En plus de ces rendements élevés, ces cellules sont relativement aisées à fabriquer (phase liquide ou par évaporation sous vide) et sont aussi adaptées à des procédés en continu (roll-to-roll et inkjet). Les matériaux de base sont bon marché et disponibles en grandes quantités. Le coefficient d'absorption des cristaux pérovskites étant plus élevé que les technologies inorganiques (Si, CIGS, CdTe...) on peut réduire l'épaisseur de la couche active à 300 nm.

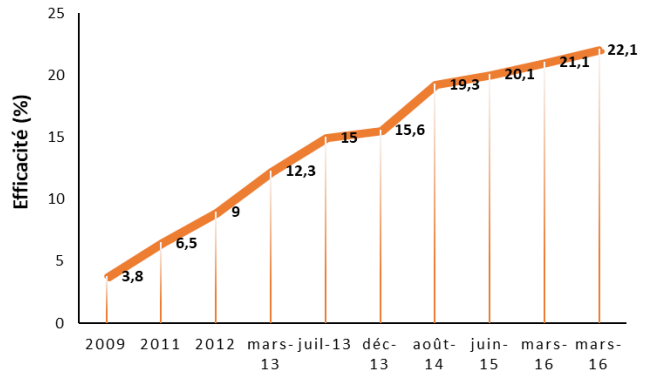
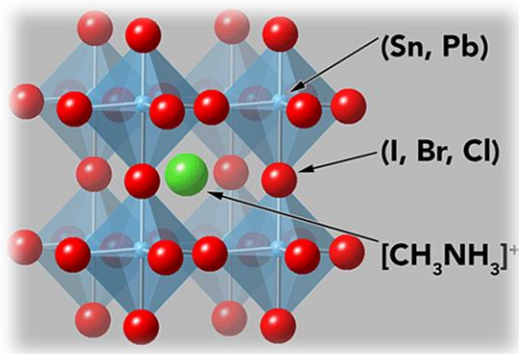


Figure 12 – Structure cristalline d'une perovskite à base de méthylammonium de plomb et l'évolution des rendements de conversion des cellules solaires à base de perovskite depuis 2009.

Malgré tous les avantages apportés par ces matériaux, de nombreux verrous technologiques doivent encore être levés avant d'envisager une commercialisation. Le problème majeur de ces dispositifs concerne la stabilité dans le temps qui est bien inférieure aux panneaux inorganiques (quelques centaines d'heures comparée à 30 ans). La compréhension des phénomènes physiques est encore loin d'être parfaite et nécessite encore des travaux sur le sujet. Enfin, le plomb présent dans ces structures pose de sévères questions sur l'impact environnemental de ces cellules et de leur recyclage³⁸.

c. Conclusion

Afin de comparer les différentes technologies d'énergies renouvelables, on peut calculer le temps de rentabilité énergétique de ces panneaux ou EPBT (Energy PayBack Time). Cette valeur correspond au temps nécessaire au module pour produire la même quantité d'énergie qu'il a fallu pour le fabriquer (Figure 13). Comparée aux autres énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque a encore des progrès à faire en termes de rentabilité énergétique. En effet, le temps de rentabilité des cellules solaires de première et deuxième génération est d'environ 2 ans (excepté le CdTe). Toutefois, on constate que les trois technologies à base de matériaux organiques permettent d'atteindre des temps de rentabilité inférieurs à 1 an, proches des autres énergies vertes (environ 6 mois). Cela montre bien la compétitivité de ces nouvelles technologies vis-à-vis des plus anciennes.

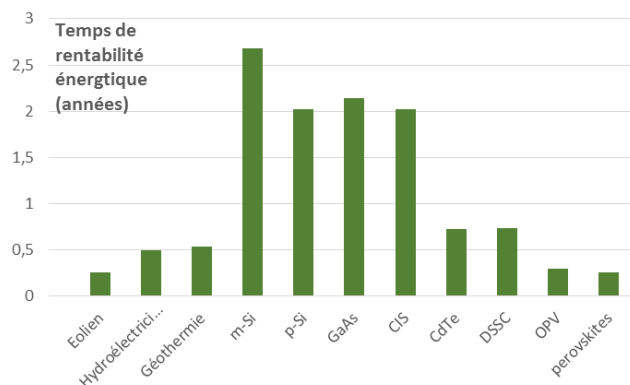


Figure 13- Temps de rentabilité énergétique pour différentes sources d'énergie renouvelables adapté de différentes publications³⁹⁻⁴¹

En termes de production d'énergie, les différentes technologies photovoltaïques présentent toutes des rendements de conversion différents mesurés en conditions standards mais cela ne rend pas compte de la puissance dégagée par chacun de ces modules sur une journée. En 2011, L'entreprise Dyesol a mesuré l'énergie accumulée au cours d'une journée avec des modules DSSC, Silicium, CIGS et CdTe (Figure 14). Lors d'une journée ensoleillée, les modules silicium, CIGS et CdTe produisent approximativement la même quantité d'énergie (~4 Wh) alors que le module DSSC en produit davantage avec total de 6 Wh. Le constat est encore plus vrai lors d'une journée nuageuse (1,2 Wh en DSSC contre <0,8 Wh pour les autres technologies).

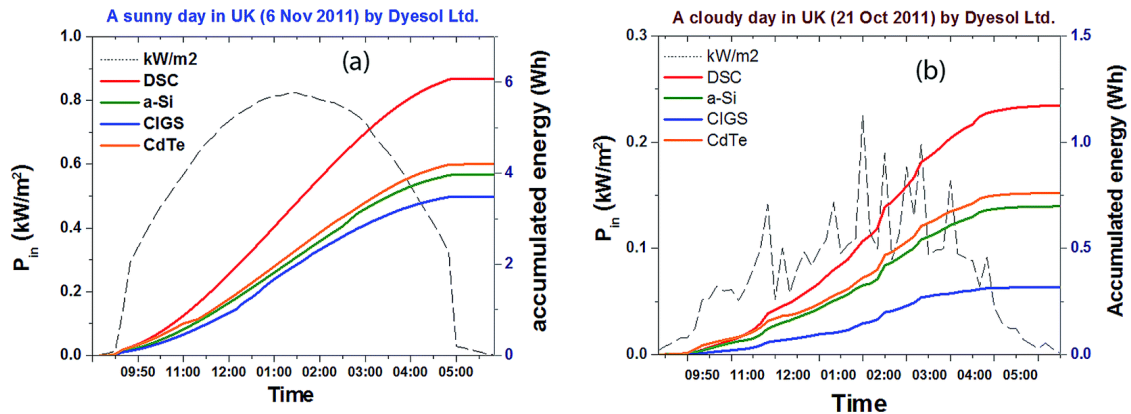


Figure 14 – Graphiques représentant l'accumulation d'énergie produite sur la période d'une journée avec un temps ensoleillé et avec un temps nuageux.

En effet, les panneaux DSSC vont être efficaces lors des périodes de lumière diffuse (matin et soir) contrairement aux panneaux inorganiques dont les rendements chutent radicalement lorsque l'intensité lumineuse faiblit. Cet exemple permet de montrer que suivant la zone géographique, le rendement des technologies solaires n'est pas égal et qu'il est nécessaire et indispensable de développer différentes technologies pour assurer un mix énergétique entre les différentes énergies renouvelables. Les cellules solaires à colorants possèdent de nombreux atouts mais il reste tout de même de nombreux challenges technologiques à relever. Cette thèse va s'intéresser plus particulièrement à cette technologie des cellules sensibilisées à colorants dont le fonctionnement sera détaillé dans la partie suivante.

II. Présentation des cellules solaires à colorant et principe de fonctionnement

1. Principe de fonctionnement

La représentation schématique d'une cellule solaire à colorant ainsi que son principe de fonctionnement sont présentés sur la Figure 15 ci-dessous.

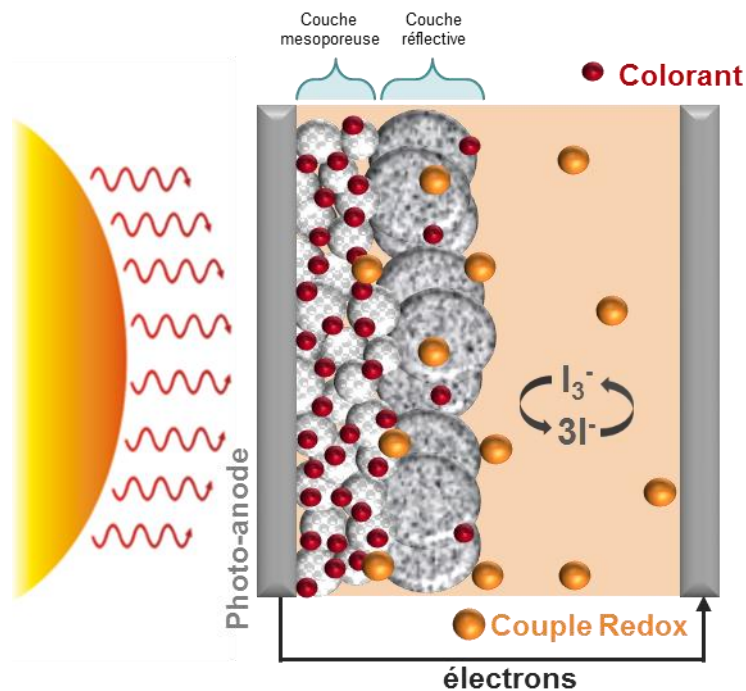


Figure 15 –Schéma d'une cellule sensibilisée à colorant.

Une cellule à colorant est composée de trois éléments principaux : la photoanode, la contre électrode et l'électrolyte.

Le substrat de la photoanode est le plus souvent composé de verre recouvert d'une fine couche conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO (Fluorine Tin Oxide). Sur ce substrat transparent conducteur, deux couches d'oxyde semi-conducteur (généralement du dioxyde de titane TiO₂) différentes sont déposées par des méthodes d'enduction (sérigraphie ou dépôt par doctor blade). La première couche est constituée de fines particules de TiO₂ (20 nm de diamètre), agglomérées entre elles par frittage thermique. Cette couche compacte forme un réseau poreux entre chaque particule agglomérée, on parle de couche mésoporeuse. C'est dans cette couche à grande surface active (~80 m².g⁻¹) que le colorant va venir se greffer à la surface. La deuxième couche est composée de particules plus grandes que celles de la couche mésoporeuse (~200 nm) mais possède une surface active beaucoup plus faible (15 m².g⁻¹).⁴² La fonction de cette couche n'est pas d'absorber le colorant mais de diffuser et de réfléchir la lumière incidente rentrant dans la cellule. On parle de couche réfléchive.

La contre-électrode, ou cathode, est composée du même substrat de verre conducteur (FTO) où l'on vient déposer une fine couche de platine. La photoanode et la cathode sont scellées

ensemble à l'aide d'un polymère thermofusible (Surlyn[®]) ayant un double rôle de scellement et d'espaceur entre les deux électrodes. La cavité créée entre les deux électrodes est remplie par un électrolyte liquide contenant un couple oxydant-réducteur. Le couple le plus utilisé est le couple triiodure-iodure (I_3^-/I^-). Enfin, le trou permettant l'injection de l'électrolyte est bouché par une couche de Surlyn et une fine lame de verre. Une fois la cellule scellée, elle est isolée de l'atmosphère extérieure et peut être manipulée sans précautions particulières.

Lorsque cette cellule est placée sous un flux lumineux, un phénomène photo-électrochimique a lieu et peut être décrit en plusieurs étapes successives. Un photon solaire incident va dans un premier temps être absorbé par un colorant greffé à la surface des nanoparticules de TiO_2 . Un électron présent au sein de la molécule va être excité et passer d'un état fondamental vers un état excité (Figure 16 – Etape 1). Dans un semi-conducteur organique, l'état fondamental est défini comme étant le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée en électrons appelée HOMO (en anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*). L'état excité est quant à lui défini comme étant le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée appelée LUMO (en anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

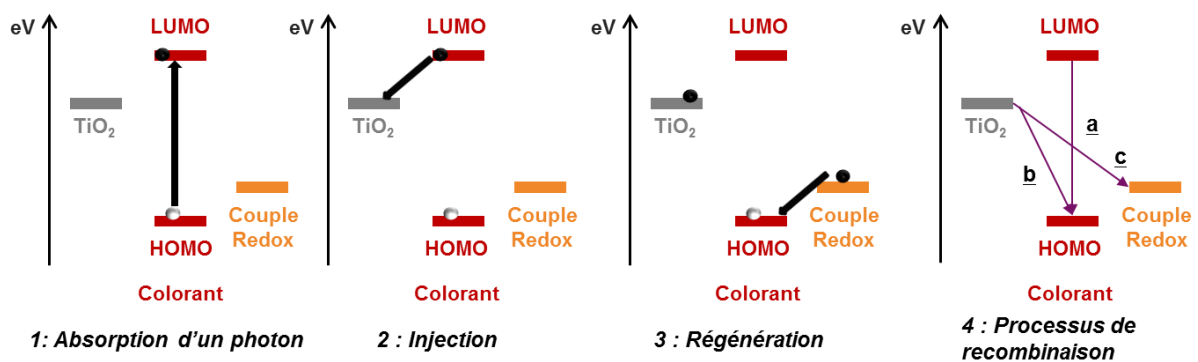


Figure 16 – Principe physique de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants.

L'électron photo-excité présent dans le niveau LUMO est rapidement injecté ($\sim ps$)⁴³ dans la bande de conduction du TiO_2 (Figure 16 – Etape 2). L'électron photo-injecté va migrer plus lentement ($\sim ms$) jusqu'au circuit externe permettant de récupérer un flux d'électrons à la sortie de la photoanode. Enfin, le colorant oxydé va être régénéré par une réaction électrochimique ($\sim \mu s$) entre le niveau HOMO du colorant et avec le couple oxydant-réducteur présent dans l'électrolyte (Figure 16 – Etape 3). Quant à la réduction des espèces oxydées présente dans l'électrolyte se déroule à la contre électrode avec un flux d'électrons venant du circuit extérieur.

Avec un système idéal, l'efficacité de conversion d'un photon en électron dépend seulement de l'absorption du colorant sans considérer d'autres paramètres. Or, le fait que tous les éléments de la cellule (le TiO_2 , le colorant et l'électrolyte) soient en contact direct induit des pertes de charges nommés processus de recombinaison. La première cause de perte vient de l'électron photo-excité qui peut se relaxer par voie radiative plutôt que d'être injecté dans le semi-conducteur (Figure 16 – Etape 4a). Ensuite, malgré l'injection d'un électron dans la bande de conduction du TiO_2 , le transport des charges vers le circuit extérieur est plutôt lent ($10^{-3}s$).

Les électrons présents à la surface du TiO_2 sont en contact direct avec le colorant greffé à la surface et l'électrolyte imbibant la structure mésoporeuse. Une compétition se crée entre le transport des charges et leurs recombinaisons. Il est donc possible d'observer des recombinaisons entre les électrons injectés et le colorant (10^{-4} s-Figure 16 – Etape 4b) ou le couple redox (10^{-2} s-Figure 16 – Etape 4c). De nombreux autres mécanismes permettent aussi d'expliquer les différences de rendements observés (résistance de contacts, agrégation...) ce qui rend la compréhension du système bien plus complexe qu'avec le système idéal. Ces aspects seront discutés tout au long de la thèse.

Ces phénomènes physiques ont une grande influence sur le rendement de conversion et sur les paramètres photovoltaïques. Avant de présenter chaque composant plus en détails, il est important d'introduire quelques définitions sur la caractérisation d'une cellule solaire.

2. Caractérisation d'une cellule solaire

a. Spectre solaire de référence

Lorsque l'on parle d'éclairement solaire, il est logique de penser qu'il est différent suivant la zone géographique où il est mesuré. Afin de comparer les résultats des différents laboratoires, une norme a été créée pour la mesure d'une cellule solaire⁴⁴. Cette norme utilise le spectre solaire AM 1.5G décrit par le standard ASTM G-173-03 représenté sur la Figure 17 ci-dessous.

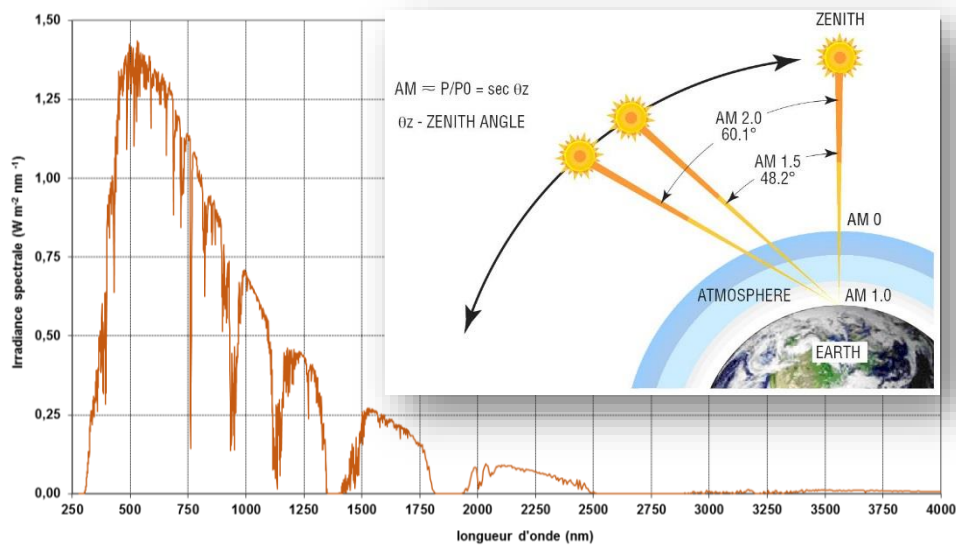


Figure 17 Spectre solaire AM 1.5G à 1000 W.m^{-2} .

Cette norme correspond à une puissance d'éclairement de 1000 W.m^{-2} . Le sigle AM signifie « Air Mass » soit « la masse d'air ». Le chiffre 1.5 indique la quantité relative de couche atmosphérique que le rayonnement lumineux doit traverser avant de toucher le sol. La lettre G signifie « Global », indiquant ainsi que l'ensemble des radiations, qu'il soit direct ou diffusé, est pris en compte. Le spectre solaire AM1.5G correspond à un rayonnement solaire arrivant à $48,2^\circ$ sur la surface de la Terre, ce qui correspond à l'éclairement reçu aux latitudes tempérées (Europe, Amérique du Nord). Chaque simulateur solaire est calibré avec ces

conditions d'éclairage permettant une comparaison fiable entre les différents résultats obtenus.

b. Caractéristique I-V et rendement de conversion photovoltaïque

Pour caractériser une cellule solaire, on mesure le photocourant produit par la cellule en fonction de la tension appliquée. On parle de caractéristique courant-tension ou courbe I-V comme représentée sur la Figure 18.

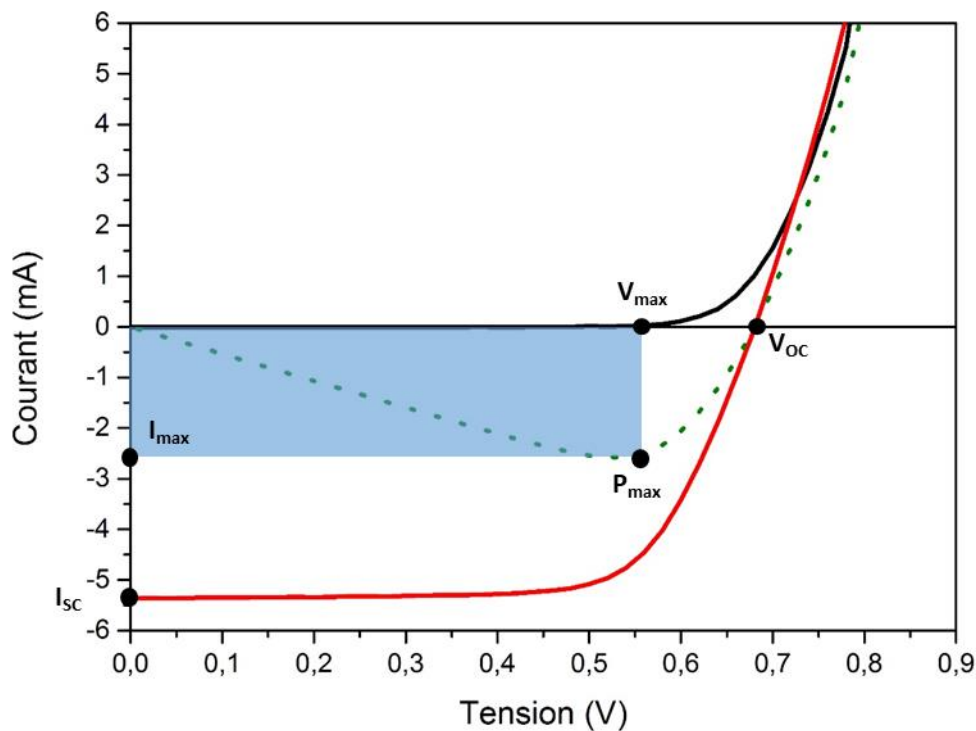


Figure 18 – Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans le noir (noir), sous illumination (rouge) et de la puissance en fonction de la tension (vert pointillé).

On réalise un premier balayage dans le noir afin de vérifier que le dispositif ne génère pas de courant et ne présente pas de court-circuit. Sous illumination, un courant apparaît en fonction de la tension. On peut déterminer la tension en circuit ouvert (V_{OC} en V) et l'intensité de courant de court-circuit (I_{SC} en mA). Afin de normaliser la taille d'une cellule, on peut définir la densité de courant (J_{SC} en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en divisant l'intensité de courant par la surface active de l'électrode. Le rendement de conversion peut alors être décrit par la formule suivante :

$$\eta = \frac{FF \times V_{OC} \times J_{SC}}{P_{in}}$$

FF correspond au facteur de forme ou « *Fill factor* » et P_{in} correspond à la puissance incidente du simulateur soit $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le facteur de forme dépend principalement des résistances aux contacts et de la présence d'un courant de fuite. De ce fait, il est un bon indicateur pour juger de la qualité de fabrication de la cellule. Il représente la différence de performances entre la cellule réelle (J_{max} et V_{max}) et une cellule idéale (V_{OC} et J_{SC}). On peut le calculer grâce à la formule suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Plus la valeur de FF s'approche de 1, plus la cellule est performante.

La tension en circuit ouvert ou V_{OC} est définie par la différence de potentiel électrique entre les deux bornes lorsque la cellule est sous illumination et en circuit ouvert. On généralise souvent la V_{OC} comme la différence entre la bande de conduction du TiO_2 et le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox utilisé. On peut exprimer ce terme par l'équation suivante^{43,45} :

$$V_{OC} = \frac{E_{cb}}{e} + \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n}{N_{cb}}\right) - E_{redox}$$

« e » est la charge élémentaire, E_{cb} est le niveau de la bande de conduction du TiO_2 (plus exactement son niveau de Fermi), n est le nombre d'électrons contenu dans le TiO_2 , k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_{cb} est la densité d'état effective et E_{redox} le potentiel d'oxydation du couple redox utilisé.

En prenant des valeurs moyennes de E_{cb} (-0,45V vs. NHE) et de E_{redox} (0,40V vs. NHE) on obtient une valeur de V_{OC} théorique de 0,85V. Or, cette valeur n'est jamais atteinte dans les dispositifs expérimentaux. Cette différence vient, entre autres, des processus de recombinaisons (Figure 16-4a,b) entre la surface du TiO_2 et les différents composés accessibles à la surface (colorant et électrolyte). On peut aussi noter que la valeur d' E_{cb} peut varier en fonction de l'état de surface notamment en fonction du dipôle d'interface $TiO_2/Colorant$ ^{46,47} ou du solvant utilisé dans l'électrolyte par exemple⁴⁸.

La densité de courant (J_{SC}) est mesurée sous illumination au point de court-circuit de la cellule. Elle est corrélée à l'interaction entre le colorant et le TiO_2 ainsi qu'à l'absorption du colorant. Elle peut être exprimée suivant cette équation :

$$J_{SC} = \int I_{\lambda} \times \phi_{LHE} \times \phi_{inj} \times \phi_{coll} d\lambda$$

Où I_{λ} est l'intensité lumineuse incidente, ϕ_{LHE} est l'efficacité d'absorption de la lumière, ϕ_{inj} est l'efficacité d'injection et ϕ_{coll} est l'efficacité de collection des électrons dans le circuit extérieur.

En résumé, afin d'avoir une densité de courant élevée, il faut avoir un colorant absorbant fortement dans une grande gamme spectrale ; que l'injection de l'électron excité dans la bande de conduction du TiO_2 soit efficace et que les charges soient bien collectées jusqu'au circuit extérieur.

On peut mesurer l'efficacité de conversion d'un photon en électron grâce à une technique appelée IPCE pour « *incident photon to current efficiency* » ou EQE pour « *External Quantum Efficiency* ». Le principe de cette technique est d'utiliser une lumière incidente monochromatique et de mesurer le courant sortant de la cellule par longueur d'onde. On peut calculer l'IPCE grâce à cette formule :

$$IPCE = \frac{\text{nombre d'électrons collectés}}{\text{nombre de photons incidents}} \quad IPCE = \frac{J_{SC}(\lambda)/e}{\frac{P_{in}(\lambda)}{hc/\lambda}} = 1240 \times \frac{J_{SC}(\lambda)}{P_{in}(\lambda) \times \lambda}$$

On obtient un spectre IPCE du pourcentage de conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde (Figure 19).

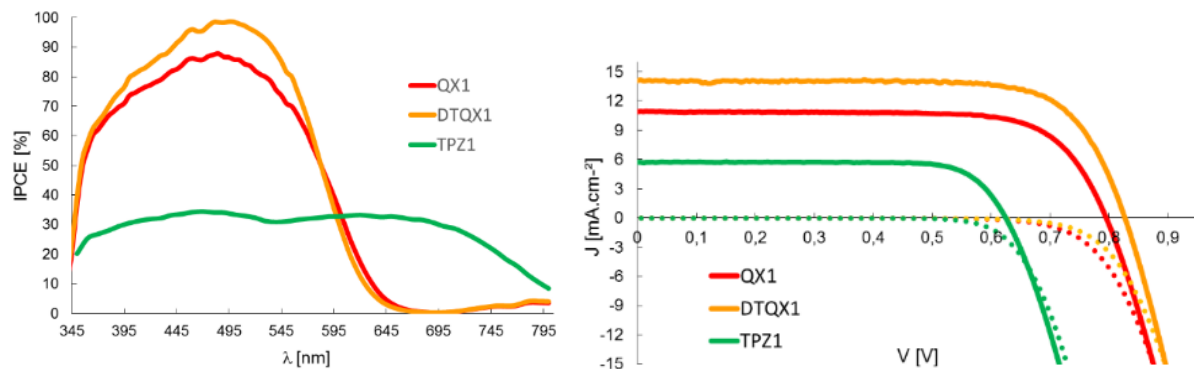


Figure 19 - Exemple de spectres IPCE et les caractéristiques I-V obtenus pour trois cellules avec des colorants différents reproduit de la publication de Godfroy et al.⁴⁹

3. Etat de l'art des principaux composants d'une cellule solaire à colorant

Jusqu'ici, les principaux paramètres permettant de caractériser une cellule solaire à colorant ont été abordés. Il a été démontré que chaque composant de la cellule a une influence sur le rendement de conversion. Par exemple, si on change le couple redox présent dans l'électrolyte, on va modifier la V_{OC} et donc le rendement. Chaque changement d'un composant induit un changement de performances et de nombreuses recherches ont été menées en ce sens. C'est pourquoi il est important de faire un état de l'art sur les principaux composants d'une cellule solaire à colorant afin de resituer le sujet dans le contexte.

a. La photoanode

i. Le substrat conducteur

Le substrat est le premier élément constitutif du dispositif. Celui-ci doit être assez rigide pour supporter la couche active. Il doit aussi être conducteur tout en maintenant une grande transmittance de la lumière. Il doit pouvoir supporter les traitements thermiques nécessaires à la fabrication des électrodes et doit pouvoir contenir l'électrolyte liquide.

Depuis de nombreuses années, deux oxydes conducteurs sont utilisés dans les dispositifs électroniques. L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO pour « Fluorine Tin Oxide ») et l'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain (ITO pour « Indium Tin Oxide »). L'ITO possède une bonne transmittance (>90%) et une faible résistivité ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) qui sont idéales pour des dispositifs OLED^{50,51} ou des cellules solaires à hétérojonction volumique^{52,53}. Par contre, lorsque ces dispositifs sont chauffés à plus de 300°C, on constate une augmentation significative de la résistivité de l'ITO⁵⁴. Le FTO possède une résistivité similaire à l'ITO ($\sim 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et une transmittance moins élevée ($\sim 80\%$) mais est tout de même considéré comme transparent. Sa principale qualité relève de sa stabilité thermique (>500°C) permettant de réaliser les étapes de traitement thermique lors de la fabrication des dispositifs DSSC. Cette contrainte

thermique impose également l'utilisation d'un substrat résistant en température comme le verre.

Bien que largement utilisé le verre : FTO se révèle contraignant par sa rigidité pour des applications nomades par exemple. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées sur des substrats flexibles. Le fait d'utiliser des matériaux plastiques comme le poly(terephthalate d'éthylène) (PET) ou le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) recouverts d'ITO apporte une contrainte de température supplémentaire à celle de l'ITO seul. En effet, on ne peut pas chauffer ces substrats au-dessus de 150°C sous peine de dégrader le polymère. Pour des cellules sur verre, le traitement thermique à 500°C est présent pour calciner tous les additifs organiques et permettre une percolation entre les nanoparticules de TiO₂. Pour s'affranchir de ce problème, plusieurs chercheurs comme ceux du groupe de Yong Peng⁵⁵ ont changé la formulation de la pâte servant au dépôt ce qui a permis de développer une technique de « frittage thermique à froid ». Grâce à un recuit à 150°C, on obtient un film uniforme de TiO₂ menant à une cellule solaire ayant un rendement de 4,3%. Malgré ces efforts, les couches déposées restent friables et adhèrent mal au substrat du fait du caractère hydrophobe du substrat polymère. Plus récemment, Michael Dürr et *al.*⁵⁶ ont proposé une méthode de transfert permettant de fabriquer la couche de TiO₂ à chaud et de la transférer par la suite sur le substrat polymère à base de PEN. Après pressage, le rendement de conversion de cette cellule a atteint 7,3%.

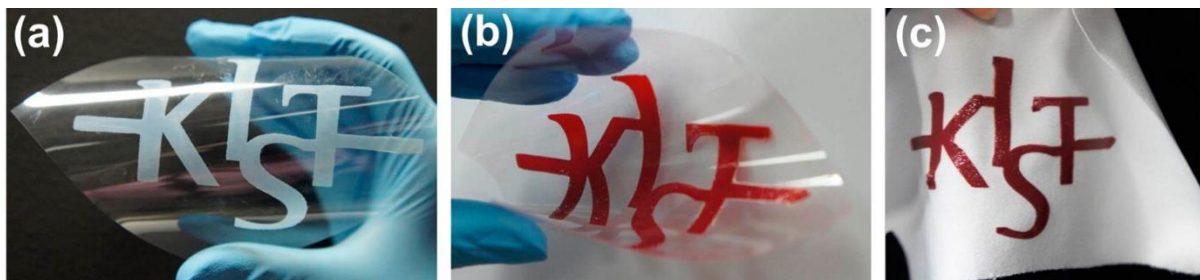


Figure 20 – Couche de dioxyde de titane déposée sur un substrat PEN (a), sensibilisé par un colorant (b) et film déposé sur un tissu de polyester (c) par l'équipe de Kicheon Yoo⁵⁷.

Kicheon Yoo et *al.*⁵⁷ ont aussi utilisé une autre méthode de transfert pour obtenir une cellule solaire flexible à base de PEN sans couche d'ITO fonctionnant à 7,27%. Malgré ces bons rendements, cette technique est limitée par le fait qu'elle ne soit pas industrialisable. C'est pourquoi Yamaguchi et *al.*⁵⁸ ont décrit une technique de compression de la couche de TiO₂ à partir d'une simple pâte de TiO₂ en milieu aqueux. Avec cette technique de pressage à froid, Yamaguchi a pu faire certifier une cellule flexible auprès du centre AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Organisme certifié-Japon) présentant un rendement de conversion de 7,6%. Il précise aussi que la meilleure cellule obtenue au laboratoire est de 8,1% avec un film anti-réflexion. Plusieurs autres travaux sont décrits dans une revue écrite par Hasitha Weerasinghe⁵⁹ permettant de mieux comprendre le potentiel de ces cellules dans l'industrie des cellules photovoltaïques à visée nomade comme peut le produire l'entreprise GCell⁶⁰. Malgré ces travaux prometteurs l'essentiel des développements pour les cellules à colorants reste lié aux substrats rigides (verre). Les cellules solaires à hétérojonction volumique sont par contre mieux indiquées pour les substrats flexibles puisqu'on peut les mettre en forme par des procédés compatibles (roll-to-roll ou inkjet).

ii. L'oxyde semi-conducteur

- Le dioxyde de titane TiO_2

Comme il a été vu plus tôt dans ce chapitre, la couche active est composée d'une couche mésoporeuse et d'une couche réfléchive d'oxyde semi-conducteur (Figure 21). Depuis 1991, l'oxyde le plus populaire reste le dioxyde de titane (TiO_2). A l'époque, l'idée novatrice a été d'utiliser un réseau mésoporeux (pores compris entre 2 et 50 nm) formé par des nanoparticules de TiO_2 assemblées par frittage thermique. Le faible diamètre de ces particules permet d'avoir une grande surface spécifique ($80\text{-}150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) essentielle pour greffer une grande quantité de colorants. Pour augmenter la probabilité d'absorption d'un photon, une couche réfléchive supplémentaire a été ajoutée. Une petite quantité de particules de TiO_2 , ayant un grand diamètre ($\sim 200 \text{ nm}$), est dispersée dans une matrice de particules à faible diamètre (20 nm) permettant d'avoir une bonne adhésion entre les deux strates. Cette couche permet de disperser la lumière dans la cellule et de renvoyer la lumière incidente non absorbée vers le réseau mésoporeux⁶¹.

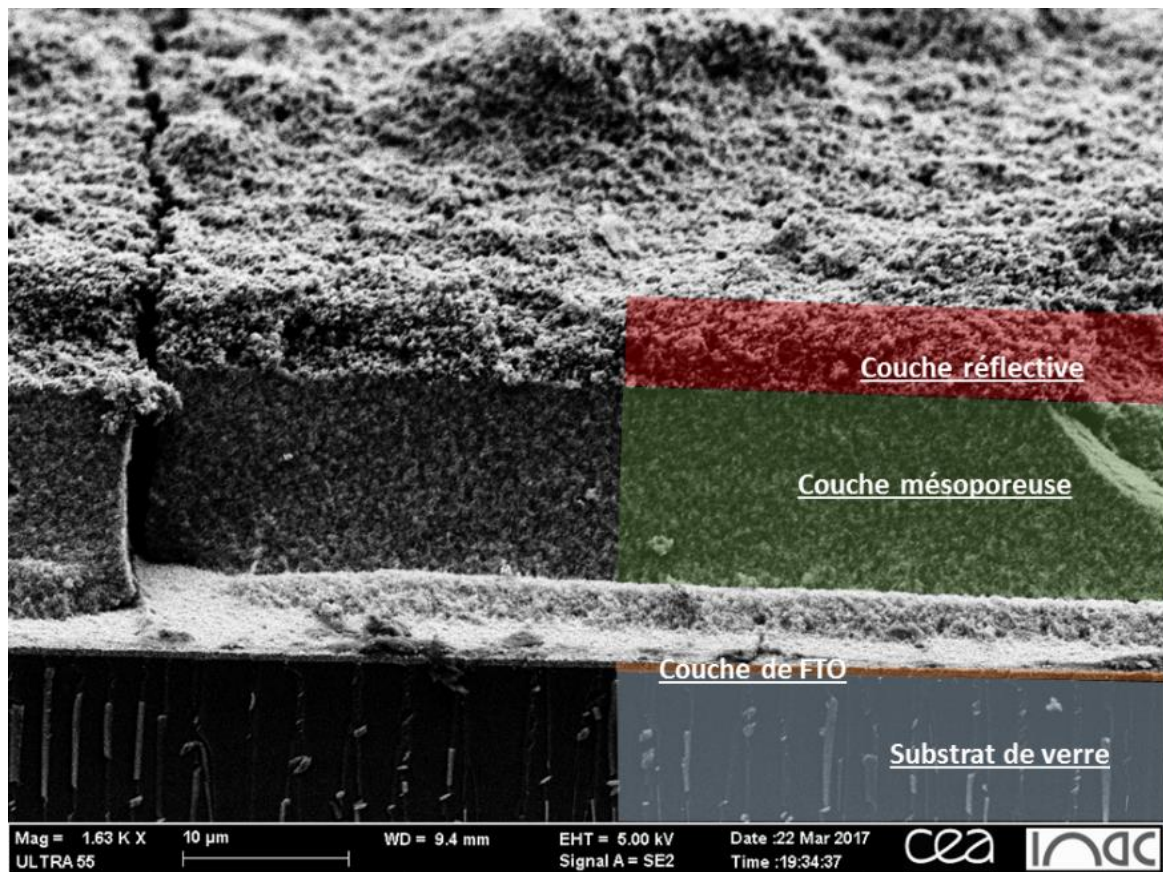


Figure 21 - Coupe d'une couche de TiO_2 déposée sur substrat verre observée par microscopie électronique à balayage.

La dernière étape avant de plonger l'électrode dans un bain de colorant consiste à réaliser un traitement aqueux à base de chlorure de titane (TiCl_4). Il a été démontré que ce traitement TiCl_4 permettait d'obtenir un facteur de rugosité de surface plus élevé, tout en améliorant la percolation entre nanoparticules. Cela permet aussi d'augmenter la quantité de molécules à la surface et donc d'améliorer le photo-courant du dispositif.^{62,63}

L'utilisation des électrodes de TiO_2 a mené à des rendements de conversion supérieurs à 13% essentiellement par un effort de recherche axé sur le colorant ou l'électrolyte que l'on développera par la suite. Le plus grand désavantage du dioxyde de titane est sa faible mobilité électronique ($0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ne permettant pas une évacuation des charges très efficace. Parmi tous les oxydes alternatifs étudiés, les plus développés sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain (SnO_2).

- L'oxyde de zinc ZnO

Le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont deux matériaux présentant des propriétés électroniques similaires. Avec une largeur de bande interdite et une bande de conduction similaire (voir Tableau 1), le ZnO diffère de son homologue principalement par sa mobilité électronique bien supérieure (deux ordres de grandeur supérieurs), et sa diversité de nanostructures accessibles. Afin d'augmenter la quantité de colorant greffé à la surface de l'électrode, on peut augmenter la surface active en utilisant des nanostructures ordonnées. Suivant la voie de fabrication utilisée (hydrothermale, dépôt en phase vapeur, électrodéposition...), on peut obtenir des structures en une, deux et trois dimensions^{64,65} (voir Figure 22).

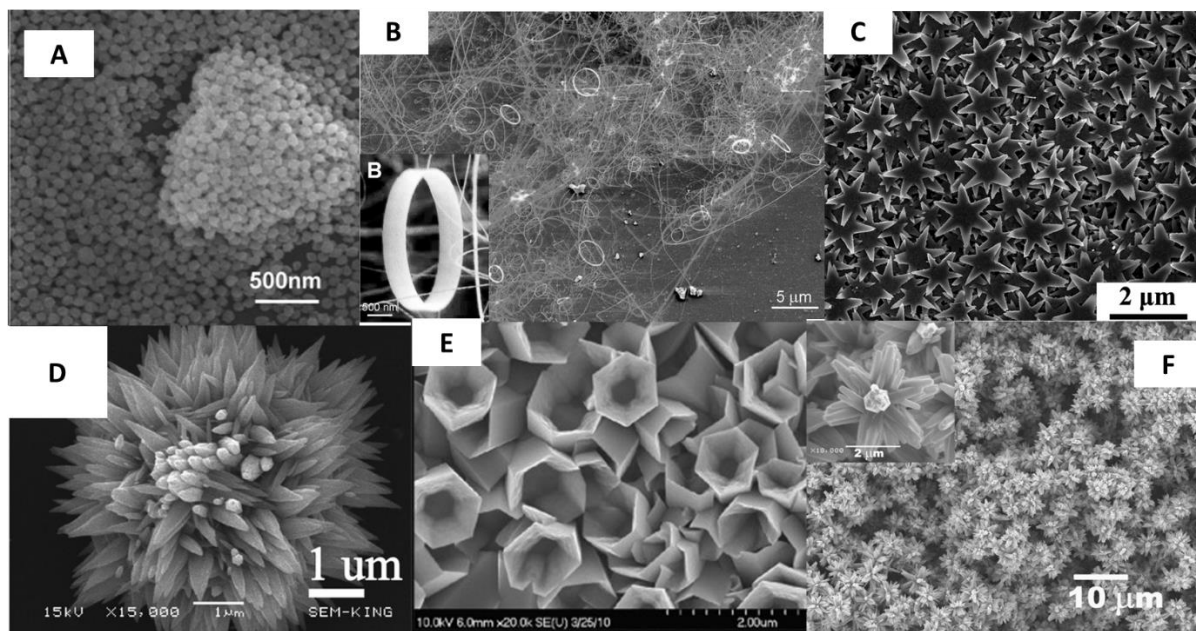


Figure 22 – Images réalisées par microscopie électronique à balayage d'agrégats de ZnO (A)⁶⁶, de nano-anneaux de ZnO (B)⁶⁷, de nano-étoile de ZnO à 6 branches formé par croissance en solution (C)⁶⁸, d'un amas d'aiguilles de ZnO en forme « d'hérisson » (D)⁶⁹, de nanotubes hexagonaux de ZnO (E)⁷⁰ et de nanofleurs d'oxyde de zinc (F)⁷¹.

Actuellement, le meilleur rendement de conversion obtenu avec de l'oxyde de zinc a été présenté par Memarian et al.⁷² en 2011 avec 7,5%. Les auteurs ont optimisé la couche active (agrégats de nano-cristaux de ZnO), l'épaisseur de la couche tampon entre la couche active et le substrat conducteur et la température de frittage (450°C). Guo et al.⁶⁶ ont pu étudier l'influence de la taille des cristaux sur le rendement de conversion. Avec de petits cristaux ($\sim 10\text{nm}$), l'absorption de colorants à la surface est plus importante mais les processus de recombinaisons sont facilités. A l'inverse, les gros cristaux ($\sim 50\text{nm}$) diminuent les recombinaisons et augmentent la diffusion électronique mais sont peu recouverts par les

molécules de colorants. Une taille optimale (25-30nm) a été déterminée après une optimisation du processus de fabrication.

Oxyde	E_g (eV)	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	E_{CB} (eV vs vacuum)	Point isoélectrique (pH)	η_{max} (%)
TiO ₂	3,20	0,1-1	-4,0	6-7	14,6% ⁷³
ZnO	3,35	100-300	-4,1	9	7,5% ⁷²
SnO ₂	3,80	100-200	-4,5	4-5	9,5% ⁷⁴

Tableau 1 - Récapitulatifs des propriétés de différents oxydes semi-conducteurs.

Depuis 2011, les différentes stratégies d'amélioration des dispositifs à base de ZnO n'ont pas permis de dépasser ce rendement record, contrairement aux autres oxydes. Deux principales raisons à cela :

-La faible stabilité chimique du ZnO est principalement due aux propriétés basiques de l'oxyde (pH=9). En effet, la sensibilisation par un colorant avec une fonction d'accroche acide dégrade la surface de l'électrode en formant un complexe avec les ions Zn^{2+} ^{75,76}. Des travaux du laboratoire ont pu mettre en évidence ce phénomène d'instabilité lié à la corrosion par les fonctions acides des colorants. Idigoras et al.⁷⁷ ont décrit quatre colorants avec trois différentes fonctions d'accroche et ont pu observer que la dégradation des performances est liée au pH des solutions d'imprégnation contenant les colorants.

-Le faible taux d'injection de l'électron photo-excité dans la bande de conduction du ZnO. Sur ce point, Tiwana et al.⁷⁸ ont comparé les dynamiques d'injection et les mobilités électroniques entre le TiO₂ et le ZnO. Ils ont observé une vitesse d'injection plus lente avec le ZnO (~100 ps) qu'avec le TiO₂ (1-3ps) ainsi qu'un rendement d'injection deux fois plus faible dans le cas de l'oxyde de zinc (0,47 pour le ZnO et 1 pour le TiO₂). Stockwell et al.⁷⁹ ont montré que la mauvaise injection était causée par une dissociation partielle de l'exciton à l'interface. Ce comportement a été attribué à la faible constante diélectrique du matériau (~8 vs 30-170 pour le TiO₂⁸⁰) ce qui n'est pas suffisant pour dépasser l'énergie de liaison coulombienne de l'exciton.

Pour conclure sur l'oxyde de zinc, ce matériau montre une richesse de nanostructures ainsi qu'une mobilité électronique supérieure au TiO₂. Par contre, de nombreux verrous sont encore présents en raison de la faiblesse de l'injection et de la stabilité chimique.

- Le dioxyde d'étain SnO₂

La sensibilisation du dioxyde d'étain par un colorant a commencé dans les années 1980, bien avant l'avènement des cellules solaires à colorants. La première utilisation du SnO₂ comme électrode, a été publiée par Bedja et al.⁸¹ en 1994 avec un faible rendement de 0,7%. Cet oxyde a été choisi pour ses qualités intrinsèques, intéressantes pour une application DSSC. En effet le SnO₂ possède un plus grand gap (3,8 eV) que celui du TiO₂ (3,2 eV). La mobilité électronique intrinsèque du SnO₂ est aussi bien supérieure à celle du TiO₂ et similaire au ZnO (voir Tableau 1). Enfin, le dioxyde d'étain présente un niveau de bande de conduction bien inférieur (-4,5 eV) comparé au TiO₂ (-4 eV) et au ZnO (-4,1 eV). Cette propriété comporte deux facettes. Comme expliqué précédemment (b- Caractéristique I-V et rendement de conversion photovoltaïque), la V_{oc} est définie comme la différence entre le niveau de la bande de

conduction de l'oxyde et le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox utilisé dans l'électrolyte. Or dans le cas du TiO_2 , on va diminuer cet écart et par conséquent diminuer le rendement de conversion. Cette propriété peut être valorisée avec l'utilisation de matériaux absorbeurs à faible bande interdite. En effet, pour des matériaux ayant une LUMO proche de la bande de conduction du TiO_2 , l'utilisation du dioxyde d'étain permet d'augmenter l'écart entre les deux potentiels et d'améliorer l'injection. Par exemple, Ferrere et al.⁸² a utilisé des électrodes de SnO_2 pour les sensibiliser par des colorants à base de perylène dont la position de la LUMO assez basse peut poser problème. Le photo-courant mesuré est 30 fois supérieur avec ces électrodes qu'avec des électrodes à base de TiO_2 et permet d'atteindre un rendement de conversion de 0,89%.

Malgré cet avantage, la V_{OC} réduite obtenue avec cet oxyde en dispositifs limite les performances à de faibles rendements. De surcroît, le point isoélectrique de surface étant très bas (pH=4-5), la sensibilisation de ces électrodes par des colorants disposant de fonction d'ancrage acide n'est pas optimale. Le photo-courant généré par la quantité de colorant absorbée à la surface de l'électrode se retrouve limitée. Green et al.⁸³ ont comparé les dynamiques de recombinaison au sein de dispositifs de TiO_2 et SnO_2 . Ils ont montré que l'utilisation d'électrodes de SnO_2 pure limite les performances à cause de la dynamique de recombinaison plus rapide que dans le cas du TiO_2 (Figure 23).

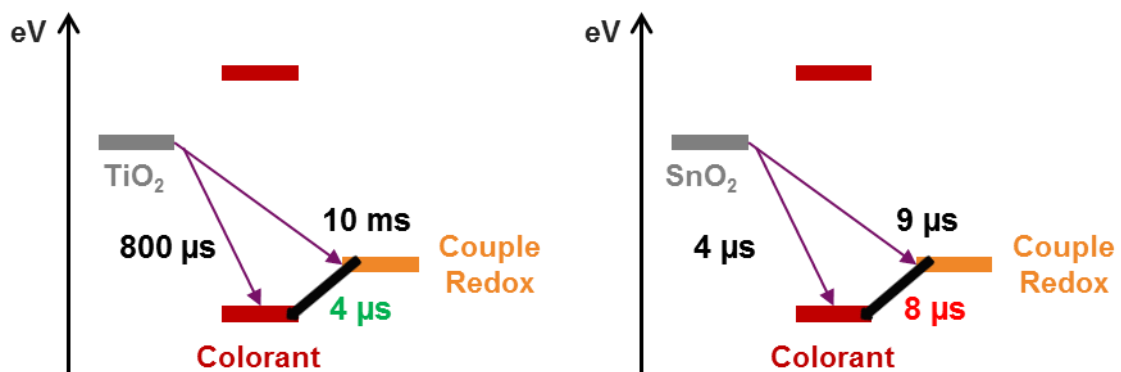


Figure 23 –Schéma résumant les temps caractéristiques des différents processus de régénération et de recombinaison avec deux oxydes semi-conducteurs différents (TiO_2 à gauche et SnO_2 à droite).

Sur cette figure, on voit bien que dans le cas du TiO_2 , le temps de régénération est nettement plus rapide (4 μs) par rapport à la recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté (800 μs), mais aussi par rapport à la recombinaison entre le couple redox et l'électron injecté (10 ms). Au contraire, dans le cas du SnO_2 , le temps de régénération (8 μs) est du même ordre de grandeur que les temps de recombinaisons (4 et 9 μs) ce qui induit une compétition entre les deux phénomènes et limite les performances. Cette différence de dynamique de recombinaison est principalement due à la constante de diffusion électronique élevée de l'oxyde d'étain et à une faible densité de pièges dans cet oxyde.

Afin de réduire le taux de recombinaisons, la première solution envisagée a été d'introduire une couche barrière soit d'isolant (Al_2O_3 , MgO)⁸⁴⁻⁸⁷, soit d'un autre oxyde semi-conducteur comme le TiO_2 ou le ZnO ^{88,89}. Généralement, un traitement TiCl_4 est utilisé pour déposer une fine couche de TiO_2 à la surface de l'électrode. Il a été montré par Son et al.⁹⁰ que la couche

de TiO_2 n'augmente pas le nombre de colorants greffés mais la V_{oc} et la J_{sc} (Tableau 2) ce qui diminue les processus de recombinaisons.

Traitement SnO_2	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Quantité de colorant greffé ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$)
Sans TiCl_4	1,3	0,31	0,53	0,22	1,21
Avec TiCl_4	9,46	0,63	0,52	3,13	1,28

Tableau 2 – Comparaison des performances photovoltaïque de deux dispositifs en fonction de l'application ou non d'un traitement TiCl_4 sur une électrode de SnO_2 ⁹⁰.

Une autre approche a été de doper le matériau avec différents éléments comme le Gallium⁹¹, le Magnésium⁹² ou le Zinc⁹³. Dans cette dernière publication, les dispositifs à base de SnO_2 dopé au Zinc et traité par TiCl_4 ont montré des rendements de conversion de 8,23% comparé aux dispositifs sans traitement ni dopage qui culmine à 1,32%.

Enfin, plus classiquement, le dioxyde d'étain peut être mis en forme avec différentes méthodes de synthèse et peut mener à différentes nanostructures (nano-fleurs, nanotubes, nanofils, nanocubes, etc...). Différentes revues abordent ce sujet⁹⁴⁻⁹⁶ mais une structure de 5 coquilles successives (Figure 24) a permis d'obtenir un rendement de 9,53%⁷⁴ ce qui constitue la meilleure performance actuelle avec une électrode à base de SnO_2 .

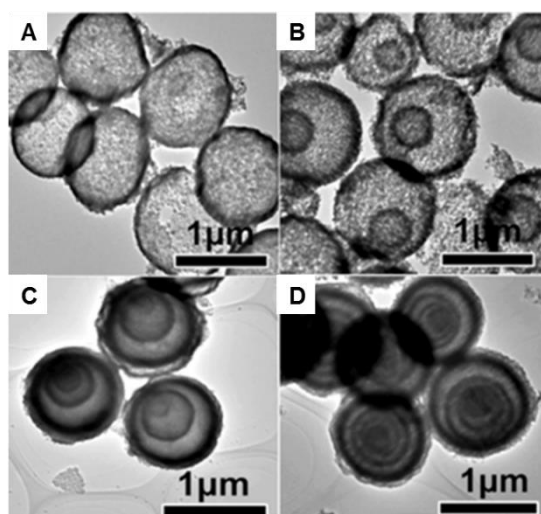


Figure 24 – Images de microscopie électronique en transmission de microsphère de SnO_2 à simple (A), double (B), quadruple (C) et quintuple (D) coquilles.

En résumé, l'oxyde d'étain pur présente des propriétés optiques intéressantes mais les dynamiques de recombinaison élevées limitent fortement les performances. Cependant, on peut modifier facilement la structure physique et électronique des électrodes permettant d'accéder à des rendements proches des 10%. Il est à noter que la bande de conduction plus faible (-4,5 eV) que celle du TiO_2 (-4 eV) est dans le cadre de cette thèse une option intéressante pour la sensibilisation d'une électrode par un colorant absorbeur proche infrarouge.

b. Le colorant

Par définition, le colorant est une molécule photo-active ayant les propriétés d'absorber un photon et de le convertir en électron. Depuis 1991, c'est le composant le plus étudié dans la littérature. Il est donc nécessaire de faire un point précis sur les caractéristiques fondamentales que cet élément doit posséder, sur les principaux composés de références ainsi que les meilleurs rendements obtenus.

Pour améliorer l'efficacité d'un colorant ou sensibilisateur, un certain nombre de caractéristiques doivent être respectées afin d'obtenir un fonctionnement optimal :

- Le colorant doit être capable d'absorber les photons de la gamme spectrale la plus large possible. On voit bien sur la Figure 25 que l'on pourrait pratiquement doubler la quantité de photon absorbée (de 28% à 49%) si la limite d'absorption du colorant passait de 700 nm à 900 nm. Sans parler d'efficacité d'injection ni de collection, on pourrait hypothétiquement améliorer le nombre de photons absorbés et donc potentiellement augmenter le nombre d'électrons sortant de la cellule.

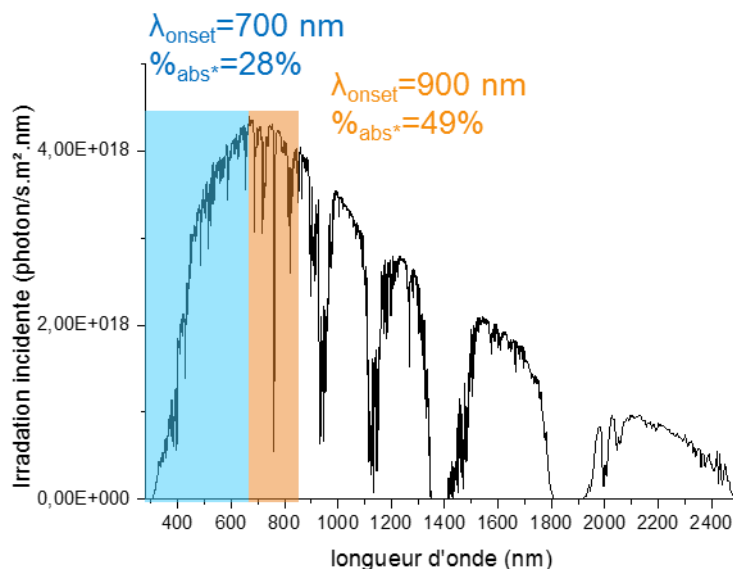


Figure 25-Irradiation incidente solaire en fonction de la longueur d'onde et pourcentage d'absorption d'un colorant idéal absorbant tous les photons efficacement.

- Pour rappel, l'absorption d'un photon va provoquer l'excitation d'un électron du niveau fondamental HOMO vers un niveau LUMO. Par la suite, l'électron photoexcité est injecté dans la bande de conduction de l'oxyde et le colorant oxydé est régénéré par le couple redox présent dans l'électrolyte (Figure 26). Que ce soit pour le phénomène d'injection (ΔE_{inj}) ou de régénération (ΔE_{reg}), il est nécessaire d'avoir une différence d'énergie suffisante à l'interface des deux

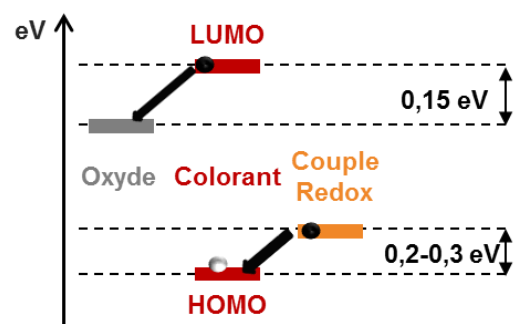


Figure 26 - Règles de positionnement des niveaux d'énergies nécessaires au bon fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

composants pour observer une réaction thermodynamiquement favorable. Pour le phénomène d'injection, il a été montré qu'une différence de 0,15-0,2 eV entre la LUMO et le niveau de la bande de conduction était suffisante pour permettre une bonne injection⁹⁷. Pour la régénération du colorant, la différence entre le niveau HOMO et le potentiel du couple redox est plus élevée, doit être supérieur à 0,2-0,3 eV. Cette valeur plus élevée est notamment due à la réaction d'oxydation à deux électrons du couple I^3^-/I^- pour le processus de régénération⁹⁸.

- Enfin, la synthèse de ce colorant doit être reproductible, utilisant si possible des produits bon marché et ne présentant que quelques étapes de synthèse. Une étude de marché réalisée par Toby Meier (CEO Solaronix SA) (Figure 27) montre que le coût d'un module produisant une puissance de 50 Wp/m² DSSC revient à 0,97 €/Wp⁹⁹. Son estimation de la répartition des coûts d'un module DSSC montre que le coût du colorant dans le prix total s'élève à 0,21 €/Wp ce qui représente environ 22% du coût total (en prenant en compte les coûts fixes). Ce calcul prend en compte un colorant à base de ruthénium, le **N719**, nécessitant une quantité de colorant de 0.82 g/m².

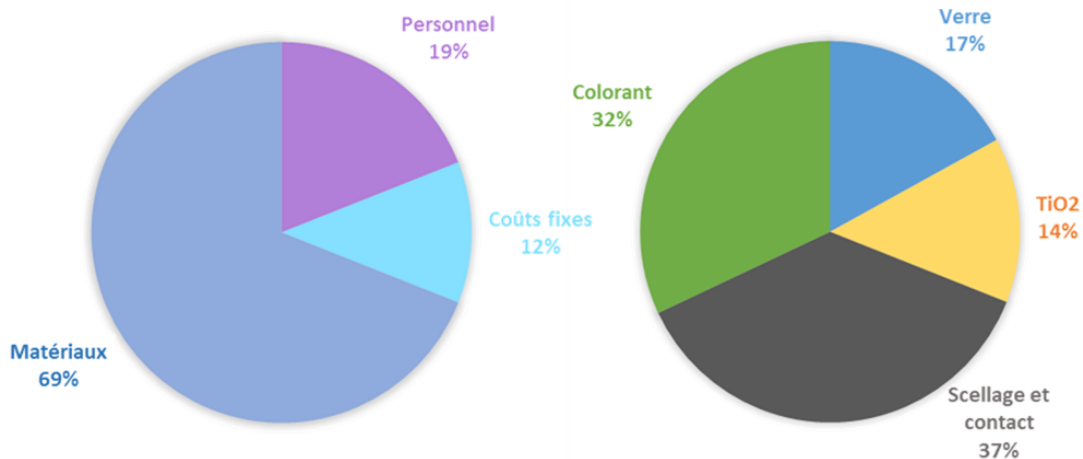


Figure 27 -Estimation de la répartition des coûts d'un module DSSC produit par Solaronix SA.

En supprimant les composés à base de ruthénium, de nouveaux colorants ont montré de très bons rendements de conversion, une grande stabilité dans le temps et ne nécessitant que quelques étapes de synthèse¹⁰⁰. Par exemple, le colorant **RK1**³² est une molécule purement organique pouvant être synthétisée en cinq étapes et présentant un rendement similaire au N719. La quantité de colorant nécessaire pour un module n'est plus que de 0,60g/m² ce qui permet de réduire la quantité nécessaire pour la création d'un module mais aussi le prix de production. A prix égal, on pourrait descendre le prix du colorant à 0,15 €/Wp et donc diminuer le prix total d'environ 6%.

A l'origine, les complexes de ruthénium ont été utilisés pour leur large gamme d'absorption et leurs niveaux d'énergies correctement alignés par rapport au TiO₂. Par exemple, le premier colorant à base de ruthénium utilisé par Grätzel en 1991³⁰ (complexe trimère de ruthénium-Figure 28) présentait un spectre d'absorption allant jusqu'à 750 nm et conduisait à un rendement de conversion de 7,1%. Afin de simplifier la voie de synthèse, le colorant **N3** (Figure

28) décrit deux ans plus tard¹⁰¹ présente une structure simplifiée avec des ligands thiocyanates.

Ce complexe présente un coefficient d'absorption molaire de $15000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et un large spectre d'absorption. Ces propriétés optiques ont permis d'atteindre une densité de courant de $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ jamais atteinte jusque-là. L'encombrement stérique de ces complexes permet de recouvrir efficacement la surface du TiO_2 afin d'éviter le contact entre la surface de l'oxyde et le couple redox présent dans l'électrolyte. Avec une tension en circuit ouvert de $0,72 \text{ V}$ et un facteur de forme de 73% , le seuil des 10% de rendement est franchi. En modifiant la structure chimique du **N3** par protonation de deux acides carboxyliques, on modifie la structure électronique du nouveau colorant (**N719**) en déstabilisant les niveaux d'énergies¹⁰². Un rendement de conversion de $11,18\%$ a pu être obtenu avec le **N719** montrant une V_{OC} de $0,846 \text{ V}$ bien supérieur à celle du complexe **N3**. De part ces résultats et son relativement faible coût, le **N719** est utilisé comme référence dans les cellules solaires à colorants.

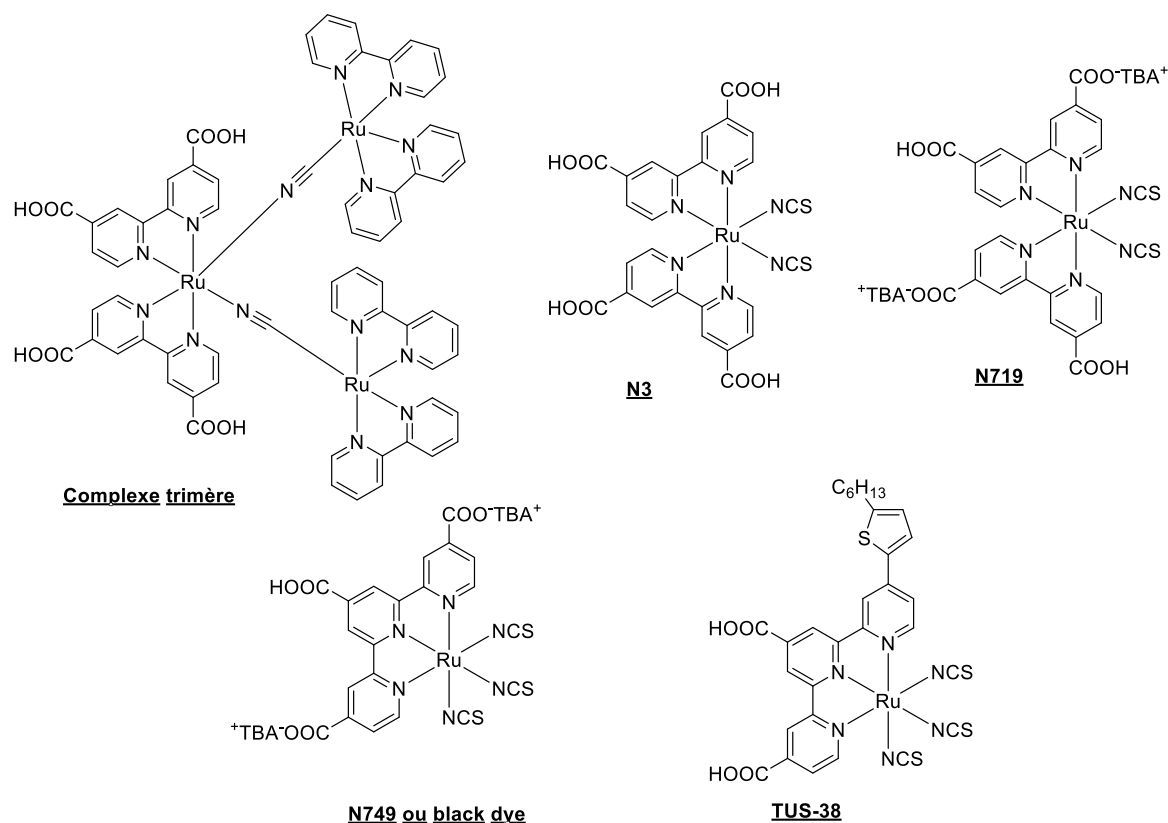


Figure 28 - Structures de différents complexes de ruthénium utilisés comme colorants en application DSSC.

Le principal problème de ces colorants à base de ruthénium est leur faible absorption à de grandes longueurs d'ondes et leur faible coefficient d'absorption molaire. Nazeeruddin et al.¹⁰³ ont présenté un nouveau complexe de ruthénium, le **N749**, composé d'un seul ligand terpyridine au lieu de deux ligands bipyridines et de trois ligands thiocyanates. Ce changement de structure permet d'augmenter la gamme spectrale du colorant jusqu'à 920 nm et donc d'augmenter la densité de courant jusqu'à $20,53 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Plus récemment, Ozawa et al.¹⁰⁴ ont publié la synthèse d'un dérivé du **N749** en remplaçant un groupement carboxylique par un thiophène disposant d'une chaîne alkyle (Figure 28). Ce chromophore supplémentaire

permet de doubler le coefficient d'extinction molaire dans la gamme 300-600 nm et donc d'encre améliorer la densité de courant sortant du dispositif ($23,43 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Couplé à une V_{oc} de 0,7 V et à un facteur de forme de 0,72, on obtient un rendement de conversion record pour un complexe de ruthénium de 11,88%. Malgré ce rendement élevé, le colorant **TUS-38** présente un coefficient d'absorption encore faible ($\sim 10000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur la gamme 600-800 nm qui se révèle contraignant puisqu'il faut utiliser une électrode de TiO_2 épaisse de $40\mu\text{m}$. Une telle épaisseur est impossible à mettre en œuvre en milieu industriel puisqu'elle nécessite des dépôts et traitements thermiques successifs et peut former des craquelures sur de grandes surfaces. Le problème majeur avec ces molécules est qu'elles contiennent du ruthénium qui fait partie des platinoïdes et qui est donc classé dans les métaux rares (parmi les 10 plus rares sur terre). Sa faible disponibilité commerciale conjuguée à sa possible toxicité (cancérogène)¹⁰⁵ ne permettent pas d'envisager cet élément comme un solution viable pour une industrialisation à grande échelle.

La première alternative envisagée a été de remplacer le ruthénium par des métaux moins nobles et plus abordables. Inspirés de la chlorophylle (Figure 29), les complexes organométalliques appelées porphyrines ont des coefficients d'absorption beaucoup plus élevés, pouvant même atteindre $100000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec une porphyrine de zinc¹⁰⁶. En 2010 Bessho et al.¹⁰⁷ décrivaient le colorant **YD2** atteignant un rendement de 11% en utilisant une électrode de TiO_2 disposant d'une couche réfléchive. Jusque lors, c'est le premier colorant sans ruthénium capable d'atteindre des rendements de 11%. Le profil d'absorption de ces porphyrines de zinc est principalement composé d'une bande d'absorption de Soret (transition $\pi\text{-}\pi^*$ centré vers 400 nm) et par des bandes d'absorption « Q » (transitions électroniques intra-cycle)¹⁰⁸. Afin d'augmenter l'absorption de ces colorants, Mathew et al.¹⁰⁹ ont proposé la porphyrine **SM315** (Figure 29) qui dispose d'une bande à transfert de charge supplémentaire apportée par l'introduction du cycle benzothiadiazole dans la structure. Avec un IPCE proche de 80% sur une gamme spectrale étendue (jusqu'à 780 nm), ce colorant montre une densité de courant élevée de $18.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. De plus, le couple redox I^3/I^- a été remplacé par le couple $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ (complexe de cobalt) qui possède un potentiel d'oxydation plus bas que celui de l'iode permettant d'augmenter la V_{oc} jusqu'à 0,91 V. Ce changement de couple redox a abouti à un rendement record de 13%.

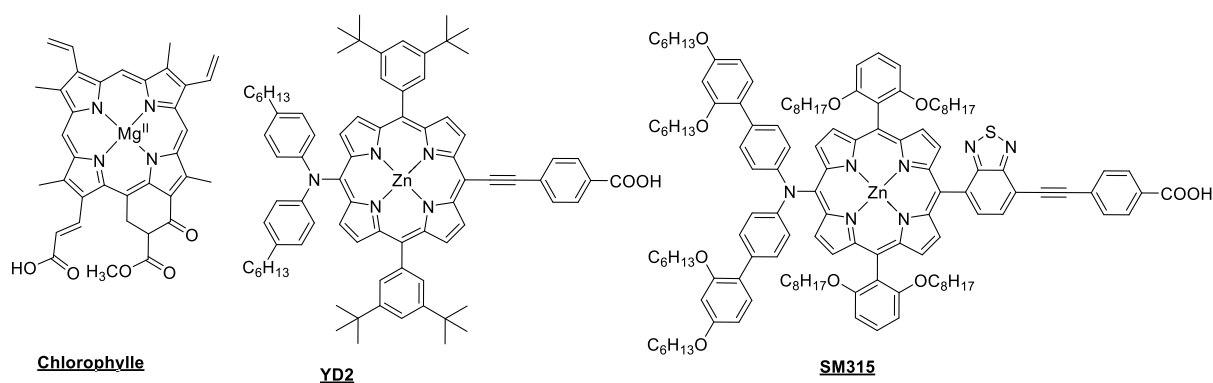


Figure 29 - Structures de différentes porphyrines utilisées comme colorant en application DSSC

Malheureusement, la commercialisation de ces porphyrines de zinc comme colorants s'avère difficile puisqu'il faut mettre en perspective leurs difficultés de synthèse et leurs stabilités dans le temps. Par exemple, la synthèse du complexe **SM315** nécessite dix étapes avec un rendement global inférieur à 3%. Les études de stabilité de **SM315** montrent une perte de 20% en 500 heures sous des conditions ISOS-L1 (Irradiation continue AM 1.5G à température ambiante)¹⁰⁹. A titre de comparaison, le colorant organique **RK1** synthétisé au laboratoire présente une perte de 15% de la performance initiale au bout de 5500 heures sous des conditions ISOS-L2 (Irradiation continue AM 1.5G à 65°C).

Les colorants purement organiques ont été étudiés dans un premier temps pour s'affranchir des complexes métalliques et simplifier la synthèse et la purification de ces composés. L'autre avantage de ces molécules est que l'on peut moduler les propriétés optiques et électrochimiques en modifiant la structure chimique du composé. L'ajout de chromophore va avoir une influence sur la gamme spectrale d'absorption mais aussi sur les niveaux d'énergies. En combinant ces deux avantages, une grande variété de stratégies et de composés peut être mise en œuvre pour obtenir des colorants efficaces. L'une des stratégies la plus souvent utilisée est celle des colorants dit donneur-accepteur ou colorant « push-pull » souvent écrit comme colorant D- π -A- π -A (Figure 30). Sur ce schéma, on distingue 4 parties : la partie donneuse d'électron (électro-riche), le pont π -conjugué servant à séparer les charges, la partie acceptrice d'électrons (électro-déficiente) et la fonction d'ancrage souvent couplée à un accepteur d'électrons secondaire permettant l'injection de la charge dans l'oxyde semi-conducteur. Cette configuration permet de générer une bande à transfert de charge (ICT pour Internal Charge Transfer) modulable en fonction du groupement donneur et accepteur utilisé. De très nombreux colorants ont été synthétisés à ce jour et plusieurs revues ont été publiées sur chaque partie d'un colorant, comme la partie donneuse^{110,111}, le pont π -conjugué¹¹² ou la fonction d'accroche¹¹³.

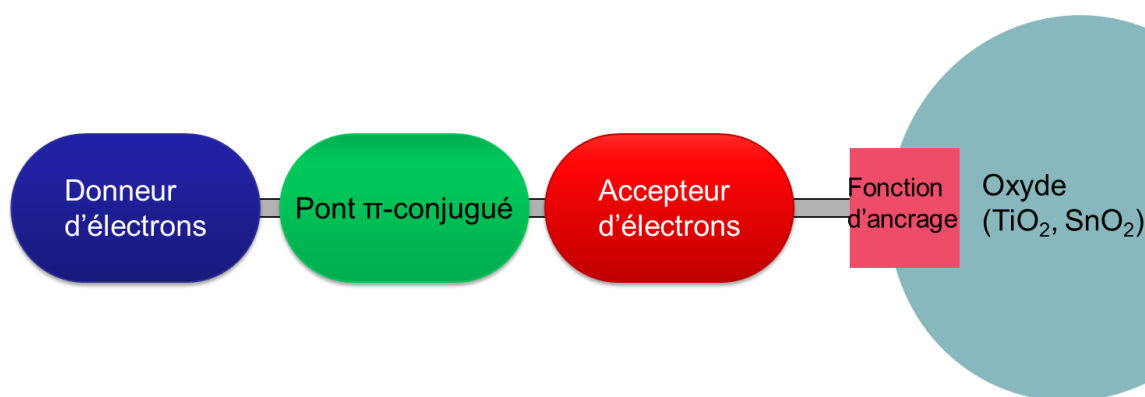


Figure 30 – Schéma de la structure d'un colorant organique de type donneur-accepteur D- π -A- π -A.

En terme de performances, les colorants organiques ont progressivement rattrapé les colorants organométalliques en atteignant un rendement de 13% avec le colorant **C281** (Figure 31)¹¹⁴. Malgré la complexité apparente de la structure, cette molécule se synthétise en 6 étapes avec un rendement global de 21%. Ce rendement record est attribuable à l'utilisation d'un couple redox à base de cobalt permettant d'augmenter la V_{oc} mais aussi à une absorption allant jusqu'à 750nm et un IPCE de plus de 90% permettant d'atteindre une densité de courant de 21,69 mA.cm⁻². Au vu de ces résultats, il devient de plus en plus difficile

d'améliorer ces performances et quelques stratégies sont explorées. La première concerne l'utilisation de deux colorants efficaces dans des gammes spectrales différentes, on parle de co-sensibilisation. Kakiage et al.¹¹⁵ ont montré qu'en utilisant le colorant **ADEKA-1** avec le colorant **LEG-4** (Figure 31) on peut augmenter la densité de courant de 16,10 mA.cm⁻² à 18,36 mA.cm⁻² mais aussi la V_{OC} en passant de 0,85 V à 1V (avec un couple redox au Cobalt). Cet effet synergique permet d'améliorer le rendement global de la cellule à 14,3% après optimisation de l'électrolyte et de la contre électrode. Plus récemment, Eom et al.⁷³ ont réalisé une cellule tandem avec le colorant **SGT137** (Figure 31) absorbant efficacement aux faibles longueurs d'onde et le colorant **SGT-021** performant dans les plus grandes longueurs d'ondes. Cette cellule tandem permet d'obtenir une densité de courant de 22,06 mA.cm⁻², une V_{OC} de 0,88V (couple redox au Cobalt), un facteur de forme de 0,75 et un rendement de conversion de 14,64%. Ce rendement de conversion est à ce jour le plus haut rendement publié dans le domaine des cellules solaires à colorants.

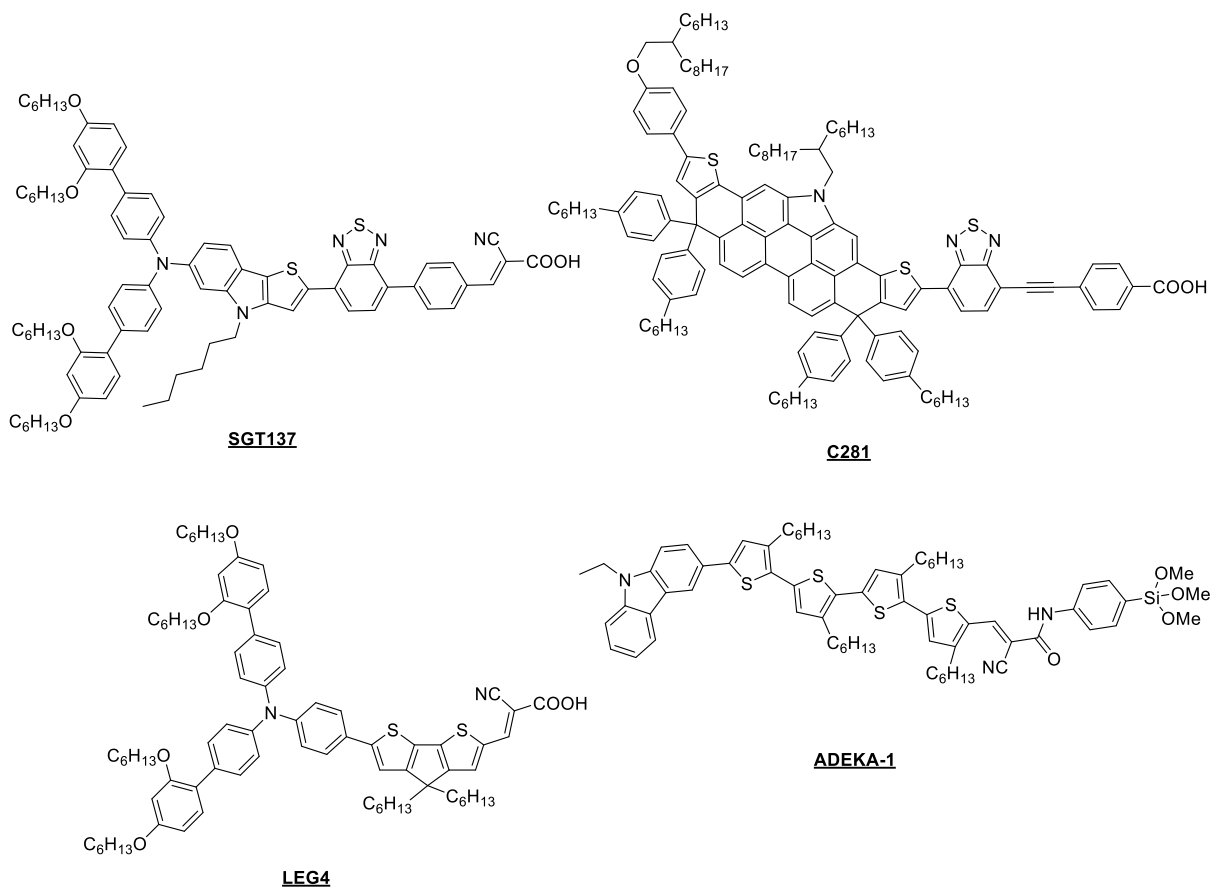


Figure 31 – Structures de différents colorants organiques utilisés dans une cellule sensibilisée à colorant.

En conclusion, les colorants à base de ruthénium se retrouvent limités par leurs faibles coefficients d'extinction molaire et par l'utilisation du ruthénium. Les porphyrines de zinc proposent de meilleures propriétés optiques qui conduisent à des rendements élevés mais leurs difficultés de synthèse et leurs faibles stabilités ne permettent pas d'envisager ces colorants dans l'industrie. Les colorants organiques permettent de faire varier facilement les propriétés optiques par ingénierie moléculaire et permettent d'obtenir de hauts rendements. De nombreux exemples de colorants efficaces dans la partie visible du spectre solaire ont été

décrits. Ceux-ci absorbent principalement dans la gamme spectrale la plus intense du spectre solaire (500-600 nm) mais très peu d'exemples de colorant absorbant dans des longueurs d'ondes plus élevées (>700 nm) efficacement sont apparus. Pourtant, l'utilisation de ce genre de composé permettrait de récupérer des photons supplémentaires et d'augmenter les rendements de conversion au-dessus des 15%.

c. L'électrolyte : une formulation complexe

L'électrolyte joue un rôle indispensable dans le fonctionnement d'une cellule : il permet la régénération du colorant et le transport des trous vers la contre électrode. L'électrolyte est en général composé d'un solvant organique, du couple oxydant réducteur considéré comme l'espèce active et de différents additifs. L'électrolyte doit présenter différentes propriétés :

- Le solvant doit avoir un point de fusion bas (-20°C) et une température d'ébullition élevée ($>100^{\circ}\text{C}$) pour éviter l'évaporation dans des conditions d'utilisations classiques (entre -10°C et 70°C en extérieur). Il doit aussi posséder une large fenêtre électrochimique garantissant la stabilité chimique des espèces présentes en solution dans la gamme d'utilisation des cellules sous illumination. Afin de garantir une bonne conduction électronique, le solvant doit posséder une forte constante diélectrique permettant la dissociation totale des sels et leurs solubilités. Il doit aussi présenter une faible viscosité permettant une bonne diffusion des espèces redox en solution.

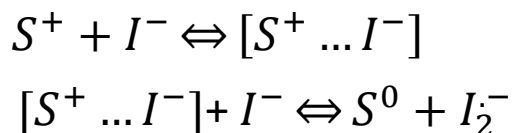
- Les composés présents en solution ne doivent pas avoir une réactivité chimique avec l'électrode ou le colorant pouvant mener à une dégradation de la cellule. L'absorption de ces molécules ne doit pas écranter l'absorption du colorant. Enfin le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox doit être correctement placé par rapport au niveau d'énergie HOMO du colorant.

La formulation d'un électrolyte respectant ces conditions se révèle complexe et une bonne connaissance de l'effet de chaque composé est primordiale¹¹⁶.

Le couple oxydant réducteur est l'espèce électrochimique active. Le couple le plus utilisé est le couple Triiodure/Iodure (I_3^-/I^-) possédant un potentiel d'oxydo-réduction (0.35 V vs NHE ou $-4,95\text{ eV vs vacuum}$ ¹¹⁷) adapté à la majorité des colorants étudiés. La petite taille des deux anions permet de pénétrer efficacement dans la couche mésoporeuse du TiO_2 afin de régénérer toutes les molécules de colorants oxydées. Sa bonne solubilité dans les solvants usuels et sa vitesse de recombinaison lente en font un très bon candidat pour une application DSSC.

Dans le paragraphe précédent, on a montré que l'utilisation du colorant TUS-38 dans un dispositif à base d'iode permettait d'obtenir un rendement de 11,9% soit la meilleure performance réalisée avec ce couple redox. Malgré ces performances, l'iode possède plusieurs défauts. Il se révèle corrosif pour les matériaux de scellage et sa pression de vapeur saturante apparaît élevée et pose ainsi un problème d'encapsulation. D'autre part, l'iode en solution absorbe fortement jusqu'à 500 nm ce qui pose problème pour l'absorption du colorant.

Enfin la force motrice (*driving force* en anglais) entre le niveau d'énergie HOMO du colorant et le potentiel d'oxydoréduction doit être importante (>0,3 eV) si l'on veut un système efficace. Or le couple à base d'iode utilise une réaction électrochimique à deux étapes (deux électrons- équation ci-dessous) ne permettant pas de descendre en dessous de cette limite.



Pour rappel, la V_{OC} est définie comme étant la différence entre le quasi niveau de Fermi du TiO_2 et le potentiel d'oxydoréduction du couple redox. En descendant le potentiel du couple redox vers des valeurs plus négatives (vs. Vacuum) on peut augmenter la V_{OC} et donc l'efficacité du dispositif. En voici quelques exemples sur la Figure 32 avec les V_{OC} théoriques et expérimentales obtenues.

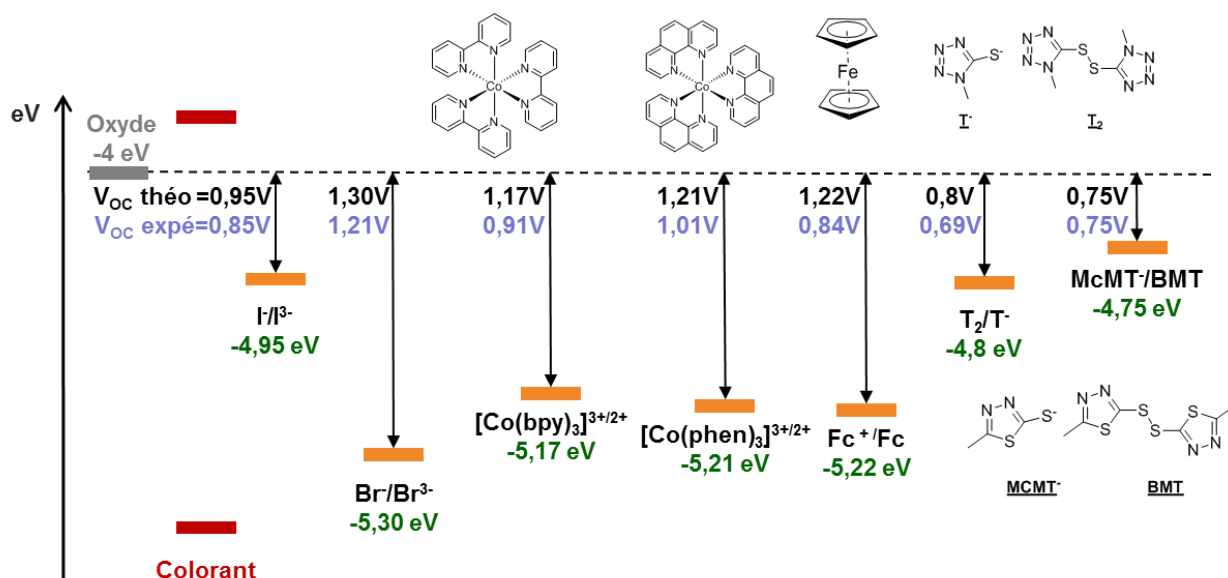


Figure 32 – Différents couples Redox publiés dans la littérature avec leur potentiel d'oxydoréduction (vert), leurs structures chimiques, la V_{OC} théorique (noir)(calculée par la différence entre ce potentiel et la bande de conduction du TiO_2) et la V_{OC} expérimental maximal observée (violet).

Parmi tous les exemples étudiés dans la littérature¹¹⁸, trois différentes familles ressortent. La première famille regroupe les halogénures avec les ions iodures et bromures permettant d'atteindre la V_{OC} la plus élevée observée à ce jour en dispositif de 1,21V¹¹⁹. La deuxième famille comprend les complexes métalliques à base de Cobalt ou de Fer. Les deux complexes de cobalt présentés ont mené aux records actuels en cellule solaire à colorant avec des V_{OC} proches de 1V^{73,115}. Ces complexes permettent d'avoir un processus de régénération mono-électronique comme cela a été montré avec le couple ferrocène/ferrocénium menant à un rendement de 7,5%¹¹⁷. Enfin la dernière famille comprend les couples redox organiques solubles dans les solvants organiques. Dans cet exemple, les couples disulfide/thiolate sont intéressants à cause de leurs potentiels d'oxydoréduction plus positifs que celui de l'iode. En effet, en règle générale le but est d'augmenter la V_{OC} sauf dans ce cas où les études ont été réalisées pour augmenter la force motrice d'injection et donc augmenter l'efficacité de

régénération. Pour le couple T_2/T^- , une V_{OC} de 0,69V et un rendement de conversion de 6,44% a été obtenu alors que le dispositif à base d'iode a été mesuré à 6,48%¹²⁰. Pour le couple MCMT/BMT, un rendement de 4,6% a été obtenu avec une V_{OC} de 0,75V égale à la valeur théorique. La valeur théorique ici calculée ne prend pas en compte les effets des additifs présents au sein de l'électrolyte et qui modifie le quasi niveau de Fermi de l'oxyde semi-conducteur.

Les additifs ajoutés au sein de l'électrolyte ont plusieurs objectifs. On peut par exemple ajouter des liquides ioniques afin de stabiliser les ions iodures en solution et améliorer la stabilité du dispositif³³. On peut agir sur le niveau de Fermi de l'oxyde en ajoutant par exemple de la ter-Butyl pyridine (TBP). Il a été démontré que cet additif permet de remonter la bande de conduction vers des valeurs plus positives (vs. Vacuum) et donc d'augmenter la V_{OC} ¹²¹. La TBP permet aussi de diminuer le taux de recombinaison en recouvrant la surface laissée libre par le colorant et ainsi éviter le contact avec l'espèce redox¹²². La TBP est souvent accompagnée par le thiocyanate de guanidinium ayant le même effet de passivation de surface. Wang et al.¹²³ ont démontré que la combinaison de ces deux additifs mène à de meilleures performances que des dispositifs utilisant l'un ou l'autre séparément même si l'origine de cet effet n'est pas complètement élucidé. Les différents additifs influençant l'efficacité des dispositifs ont largement été étudiés et leur liste est non exhaustive^{116,124}.

d. Contre électrode

La contre électrode joue un rôle tout aussi important que la photoanode. Deux rôles sont attribués à cet élément i) la régénération de la forme oxydée du couple redox (ex : I^3^-) pour régénérer l'espèce réductrice (ex : I^-) nécessaire à la régénération du colorant, ii) elle doit aussi évacuer les trous vers le circuit extérieur efficacement pour éviter toutes pertes de charges. En fonction de l'électrolyte utilisé dans le dispositif, différentes contre électrodes ont été développées et étudiées. Le matériau le plus utilisé reste le platine car il présente une forte conductivité et une bonne cinétique d'échange avec le médiateur redox. En général, on dépose une solution alcoolique de H_2PtCl_6 sur le substrat puis on le calcine à 500°C pour former une couche conductrice de platine. Par contre c'est un matériau relativement onéreux (son coût apparaît non négligeable dès lors que l'on fabrique des modules) et qui peut être dégradé à terme par l'électrolyte^{125,126}. C'est pourquoi il est à noter que plusieurs alternatives ont été proposées pour remplacer cette couche de platine^{127,128}, comme par exemple les matériaux à base de carbone (graphène, nanotubes, noir de carbone), de polymères conducteurs (poly-aniline, poly-pyrrole, PEDOT) ou même des sulfures métalliques (MoS_2 , Fe_2O_3 , MoS, TiN). Cependant, aucune de ces alternatives n'a pu atteindre les mêmes performances que le platine.

III. Limitations actuelles et objectifs de thèse

Dans ce chapitre, on a commencé par situer l'énergie solaire dans le contexte économique et écologique actuel. Il devient primordial de produire l'énergie autrement qu'avec des énergies fossiles. A ce titre, l'énergie photovoltaïque est une solution viable à long terme. On a aussi vu qu'il est important de diversifier les technologies actuelles afin d'élargir le champ des possibilités d'intégration de modules photovoltaïques dans le bâtiment par exemple. L'idée du photovoltaïque organique est de proposer une alternative moins énergivore à produire et disposant de caractéristiques différentes aux panneaux à base de silicium. L'une de ces technologies, les cellules solaires à colorants, permet d'atteindre des rendements de conversion intéressants (~14% en laboratoire), de produire des cellules à bas coûts et assure une intégration esthétique dans un bâtiment comme avec la construction de la façade solaire du centre de congrès de l'EPFL. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de développer des composés intégrables à cette technologie en particulier.

Après avoir introduit le concept et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant, nous avons pu détailler l'état de l'art de chaque composant présent au sein du dispositif. On a pu voir que dans les 30 dernières années, le plus gros effort de recherche s'est concentré sur la synthèse de nouveaux colorants. Depuis le premier colorant à base de ruthénium en 1991, on a pu voir l'évolution du design de colorant qui a mené à des rendements proches de 11% avec le système TiO_2 /iode. L'amélioration des performances en dispositifs devient compliquée puisque ces colorants présentent une efficacité de conversion proche de 90% sur toute leur gamme d'absorption. L'une des stratégies étudiées a été de remplacer le couple redox afin d'augmenter la tension en circuit ouvert. Ce remplacement a permis d'atteindre un nouveau palier à 13% de rendement de conversion en 2014. Pour dépasser ce plafond de verre, certains groupes ont privilégié l'approche de la co-sensibilisation et cette stratégie a mené au plus haut rendement jamais décrit avec une cellule sensibilisée à colorant (14,64%). Pourtant, on a pu voir que cette efficacité photovoltaïque record utilise des colorants absorbants dans des gammes spectrales similaires (**SGT137** et **SGT-021** par exemple). Ces colorants absorbent le spectre lumineux jusqu'à 700 nm ce qui représente seulement 28% du spectre solaire total contre 49% jusqu'à 900 nm. Peu de colorants efficaces à partir de 700 nm jusqu'à la gamme spectrale du proche infrarouge sont décrits dans la littérature. C'est pourquoi nous avons choisi de développer cette approche dans cette thèse. En effet l'objectif sera de synthétiser des colorants absorbants dans le visible (au-delà de 650 nm) et proche infrarouge afin d'utiliser les photons en général non exploités de cette gamme spectrale.

Pour ce faire, nous avons choisi de synthétiser des colorants purement organiques pour s'affranchir des limites citées précédemment avec les structures des complexes de ruthénium (faible coefficient d'extinction molaire, présence de ruthénium) et des porphyrines de zinc (synthèse difficile et pas industrialisable). Ces colorants devront présenter en premier lieu une absorption intense au-dessus de 700 nm soit la limite du domaine proche infrarouge¹²⁹. Les niveaux d'énergies devront être adaptés aux différents oxydes et couples redox utilisés. Il faudra aussi garder à l'esprit que la synthèse doit être applicable à une synthèse industrielle toujours dans l'optique d'une application à grande échelle.

Chapitre I : Contextualisation et présentation des cellules solaires à colorants

Afin de mieux définir le travail de synthèse à réaliser, le chapitre suivant présentera, à travers une étude bibliographique, les colorants absorbeurs proche infrarouge existants dans la littérature. Puis on définira la stratégie d'ingénierie moléculaire choisie dans cette thèse en réalisant un état de l'art sur les hétérocycles électro-déficients déjà intégrés dans des matériaux absorbeurs proche infrarouge.

IV. Références

- (1) IAE. Rapport "KEY TRENDS IN CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION" Auteur : International Energy Agency Edition 2016. Disponible Sur <https://www.iea.org/Publications/Freepublications/Publication/KeyCO2EmissionsTrends.Pdf>.
- (2) <http://www.gouvernement.fr/action/la-cop-21> (accessed Mar 4, 2017).
- (3) Observ'ER. Rapport "La Production d'électricité Dans Le Monde : Perspectives Générales" Auteur :L'Observatoire Des Énergies Renouvelables Observ'ER. Edition 2013. Disponible Sur <http://www.energies-renouvelables.org/Observ-ER/html/inventaire/pdf/15e-inventaire-chap01-fr.pdf>.
- (4) Bob Dudley, BP. Présentation "BP Energy Outlook 2017 Edition" Auteur Bob Dudley, BP. Disponible Sur <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2017/bp-energy-outlook-2017.pdf>.
- (5) Observ'ER. Rapport "Le Baromètre 2016 Des Énergies Renouvelables Électriques En France" Auteur :L'Observatoire Des Énergies Renouvelables Observ'ER. Edition 2016. Disponible Sur http://www.energies-renouvelables.org/Observ-ER/html/energie_renouvelable_france/observ-er-barometre-electrique-2016-integral.pdf.
- (6) <https://www.legifrance.gouv.fr/AffichTexte.Do?CidTexte=JORFTEXT000031044385&dateTexte=20170403>.
- (7) <http://www.developpement-durable.gouv.fr/solaire>.
- (8) <http://www.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/PPE%20int%C3%A9gralit%C3%A9.pdf>
- (9) <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- (10) <https://www.lse.fraunhofer.de/Content/Dam/lse/de/Documents/Publications/Studies/Photovoltaics-Report.Pdf>.
- (11) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; others. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- (12) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C. Semiconducting Polymer-buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585–587.
- (13) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- (14) Yu, G.; Heeger, A. J. Charge Separation and Photovoltaic Conversion in Polymer Composites with Internal Donor/Acceptor Heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510–4515.
- (15) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
- (16) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. Exciton Diffusion in Organic Semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867–1888.

- (17) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- (18) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
- (19) Li, M.; Gao, K.; Wan, X.; Zhang, Q.; Kan, B.; Xia, R.; Liu, F.; Yang, X.; Feng, H.; Ni, W.; *et al.* Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells with Power Conversion Efficiencies >12%. *Nat. Photonics* **2017**, *11*, 85–90.
- (20) http://www.magazine.emerck/en/innovation/solar_trees/organic_photovoltaics.html
- (21) <http://www.opvius.com/> <http://www.opvius.com/>.
- (22) Berny, S.; Blouin, N.; Distler, A.; Egelhaaf, H.-J.; Krompiec, M.; Lohr, A.; Lozman, O. R.; Morse, G. E.; Nanson, L.; Pron, A.; *et al.* Solar Trees: First Large-Scale Demonstration of Fully Solution Coated, Semitransparent, Flexible Organic Photovoltaic Modules. *Adv. Sci.* **2016**, *3*, n/a-n/a.
- (23) <http://www.jcdecaux.fr/actu/jcdecaux-et-armor-inventent-un-nouveau-concept-de-mobilier-urbain-autonome-interactif-et-alimente-par-l-energie-solaire/>
- (24) <http://www.armor-group.com/fr/Armor-et-JCDecaux-s-allient-pour-construire-la-ville-de-demain.>
- (25) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
- (26) Lu, L.; Kelly, M. A.; You, W.; Yu, L. Status and Prospects for Ternary Organic Photovoltaics. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 491–500.
- (27) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. Key Components to the Recent Performance Increases of Solution Processed Non-Fullerene Small Molecule Acceptors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16393–16408.
- (28) Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H.-Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803–2812.
- (29) Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T. Dye Sensitized Zinc Oxide: Aqueous Electrolyte: Platinum Photocell. *Nature* **1976**, *261*, 402–403.
- (30) O'Regan, B. C.; Grätzel, M. A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–739.
- (31) Fakharuddin, A.; Jose, R.; Brown, T. M.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J. A Perspective on the Production of Dye-Sensitized Solar Modules. *Energy Env. Sci* **2014**, *7*, 3952–3981.
- (32) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (33) Gorlov, M.; Kloo, L. Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
- (34) Agarwala, P.; Kabra, D. A Review on Triphenylamine (TPA) Based Organic Hole Transport Materials (HTMs) for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) and Perovskite Solar Cells (PSCs): Evolution and Molecular Engineering. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1348–1373.
- (35) Teh, C. H.; Daik, R.; Lim, E. L.; Yap, C. C.; Ibrahim, M. A.; Ludin, N. A.; Sopian, K.; Teridi, M. A. M. A Review of Organic Small Molecule-Based Hole-Transporting Materials for

- Meso-Structured Organic–inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15788–15822.
- (36) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- (37) Song, Z.; Waththage, S. C.; Phillips, A. B.; Heben, M. J. Pathways toward High-Performance Perovskite Solar Cells: Review of Recent Advances in Organo-Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Photonics Energy* **2016**, *6*, 022001–022001.
- (38) <http://www.inrs.fr/risques/plomb/ce-qu-il-faut-retenir.html>
- (39) Angmo, D.; Espinosa, N.; Krebs, F. Indium Tin Oxide-Free Polymer Solar Cells: Toward Commercial Reality. In *Low-cost Nanomaterials*; Lin, Z.; Wang, J., Eds.; Springer London: London, 2014; pp. 189–225.
- (40) Espinosa, N.; Hösel, M.; Angmo, D.; Krebs, F. C. Solar Cells with One-Day Energy Payback for the Factories of the Future. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5117–5132.
- (41) Gong, J.; Darling, S. B.; You, F. Perovskite Photovoltaics: Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1953–1968.
- (42) http://www.solaronix.com/notes/Note_Ti-Nanoxide_R_SP.pdf
- (43) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (44) <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- (45) Ooyama, Y.; Harima, Y. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 4032–4080.
- (46) Ning, Z.; Fu, Y.; Tian, H. Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells: What We Know and What We Need to Know. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1170–1181.
- (47) Preat, J.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. Towards New Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 891–904.
- (48) Hao, F.; Jiao, X.; Li, J.; Lin, H. Solvent Dipole Modulation of Conduction Band Edge Shift and Charge Recombination in Robust Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale* **2012**, *5*, 726–733.
- (49) Godfroy, M.; Aumaitre, C.; Caffy, F.; Kervella, Y.; Cabau, L.; Pellejà, L.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; *et al.* Dithienylpyrazine-Based Photosensitizers: Effect of Swapping a Connecting Unit on Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performances. *Dyes Pigments* **2017**, *146*, 352–360.
- (50) Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.
- (51) Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. Toward the Ideal Organic Light-Emitting Diode. The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-Linked Siloxane Interlayers. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632–643.
- (52) Aleksandrova, M.; Kurtev, N.; Videkov, V.; Tzanova, S.; Schintke, S. Material Alternative to ITO for Transparent Conductive Electrode in Flexible Display and Photovoltaic Devices. *Microelectron. Eng.* **2015**, *145*, 112–116.
- (53) Cao, W.; Li, J.; Chen, H.; Xue, J. Transparent Electrodes for Organic Optoelectronic Devices: A Review. *J. Photonics Energy* **2014**, *4*, 040990–040990.
- (54) Kawashima, T.; Matsui, H.; Tanabe, N. New Transparent Conductive Films: FTO Coated ITO. *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 241–244.

- (55) Li, B.; Huang, F.; Zhong, J.; Xie, J.; Wen, M.; Peng, Y. Fabrication of Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Modules Using Commercially Available Materials. *Energy Technol.* **2016**, *4*, 536–542.
- (56) Dürr, M.; Schmid, A.; Obermaier, M.; Rosselli, S.; Yasuda, A.; Nelles, G. Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells by Transfer of Composite Porous Layers. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 607–611.
- (57) Yoo, K.; Kim, J.-Y.; Lee, J. A.; Kim, J. S.; Lee, D.-K.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Kim, B.; Kim, H.; Kim, W. M.; *et al.* Completely Transparent Conducting Oxide-Free and Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated on Plastic Substrates. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3760–3771.
- (58) Yamaguchi, T.; Tobe, N.; Matsumoto, D.; Nagai, T.; Arakawa, H. Highly Efficient Plastic-Substrate Dye-Sensitized Solar Cells with Validated Conversion Efficiency of 7.6%. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 812–816.
- (59) Weerasinghe, H. C.; Huang, F.; Cheng, Y.-B. Fabrication of Flexible Dye Sensitized Solar Cells on Plastic Substrates. *Nano Energy* **2013**, *2*, 174–189.
- (60) Flexible Solar Cells | Flexible Dye-Sensitized Solar Cells | GCell <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/advantages-of-dscc/flexible-solar-cells> (accessed Apr 12, 2017).
- (61) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, Part 1, 234–246.
- (62) Brennan, T. P.; Bakke, J. R.; Ding, I.-K.; Hardin, B. E.; Nguyen, W. H.; Mondal, R.; Bailie, C. D.; Margulis, G. Y.; Hoke, E. T.; Sellinger, A.; *et al.* The Importance of Dye Chemistry and TiCl₄ Surface Treatment in the Behavior of Al₂O₃ Recombination Barrier Layers Deposited by Atomic Layer Deposition in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12130.
- (63) Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Péchy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Control of Dark Current in Photoelectrochemical (TiO₂/I⁻/I₃⁻) and Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2005**, 4351–4353.
- (64) Kumar, R.; Umar, A.; Kumar, G.; Nalwa, H. S.; Kumar, A.; Akhtar, M. S. Zinc Oxide Nanostructure-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 4743–4795.
- (65) Vittal, R.; Ho, K.-C. Zinc Oxide Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 920–935.
- (66) Guo, H.; He, X.; Hu, C.; Tian, Y.; Xi, Y.; Chen, J.; Tian, L. Effect of Particle Size in Aggregates of ZnO-Aggregate-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2014**, *120*, 23–29.
- (67) Kong, X. Y.; Ding, Y.; Yang, R.; Wang, Z. L. Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts. *Science* **2004**, *303*, 1348–1351.
- (68) Kozhummal, R.; Yang, Y.; Güder, F.; Hartel, A.; Lu, X.; Küçükbayrak, U. M.; Mateo-Alonso, A.; Elwenspoek, M.; Zacharias, M. Homoepitaxial Branching: An Unusual Polymorph of Zinc Oxide Derived from Seeded Solution Growth. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7133–7141.
- (69) Qu, J.; Yang, Y.; Wu, Q.; Coxon, P. R.; Liu, Y.; He, X.; Xi, K.; Yuan, N.; Ding, J. Hedgehog-like Hierarchical ZnO Needle-Clusters with Superior Electron Transfer Kinetics for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11430–11437.
- (70) Ameen, S.; Akhtar, M. S.; Kim, Y. S.; Yang, O.-B.; Shin, H.-S. Influence of Seed Layer Treatment on Low Temperature Grown ZnO Nanotubes: Performances in Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 1111–1116.

- (71) Jiang, C. Y.; Sun, X. W.; Lo, G. Q.; Kwong, D. L. Improved Dye-Sensitized Solar Cells with a ZnO-Nanoflower Photoanode. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263501.
- (72) Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S. M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12321–12325.
- (73) Eom, Y. K.; Kang, S. H.; Choi, I. T.; Yoo, Y.; Kim, J.; Kim, H. K. Significant Light Absorption Enhancement by a Single Heterocyclic Unit Change in the π -Bridge Moiety from Thieno[3,2-b]Benzothiophene to Thieno[3,2-b]Indole for High Performance Dye-Sensitized and Tandem Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2297–2308.
- (74) Dong, Z.; Ren, H.; Hessel, C. M.; Wang, J.; Yu, R.; Jin, Q.; Yang, M.; Hu, Z.; Chen, Y.; Tang, Z.; *et al.* Quintuple-Shelled SnO₂ Hollow Microspheres with Superior Light Scattering for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 905–909.
- (75) Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688–4694.
- (76) Lamberti, A.; Gazia, R.; Sacco, A.; Bianco, S.; Quaglio, M.; Chiodoni, A.; Tresso, E.; Pirri, C. F. Coral-Shaped ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanodes. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22*, 189–197.
- (77) Idígoras, J.; Godfroy, M.; Joly, D.; Todinova, A.; Maldivi, P.; Oskam, G.; Demadrille, R.; Anta, J. A. Organic Dyes for the Sensitization of Nanostructured ZnO Photoanodes: Effect of the Anchoring Functions. *RSC Adv* **2015**, *5*, 68929–68938.
- (78) Tiwana, P.; Docampo, P.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5158–5166.
- (79) Stockwell, D.; Yang, Y.; Huang, J.; Anfuso, C.; Huang, Z.; Lian, T. Comparison of Electron-Transfer Dynamics from Coumarin 343 to TiO₂, SnO₂, and ZnO Nanocrystalline Thin Films: Role of Interface-Bound Charge-Separated Pairs. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6560–6566.
- (80) Anta, J. A.; Guillén, E.; Tena-Zaera, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11413–11425.
- (81) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Films and Their Sensitization with Bis (2, 2'-Bipyridine)(2, 2'-Bipyridine-4, 4'-Dicarboxylic Acid) Ruthenium (II) Complex. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133–4140.
- (82) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490–4493.
- (83) Green, A. N. M.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525–12533.
- (84) Snaith, H. J.; Ducati, C. SnO₂-Based Dye-Sensitized Hybrid Solar Cells Exhibiting Near Unity Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1259–1265.
- (85) Docampo, P.; Tiwana, P.; Sakai, N.; Miura, H.; Herz, L.; Murakami, T.; Snaith, H. J. Unraveling the Function of an MgO Interlayer in Both Electrolyte and Solid-State SnO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22840–22846.
- (86) Kay, A.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930–2935.

- (87) Prasittichai, C.; Hupp, J. T. Surface Modification of SnO₂ Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Significant Improvements in Photovoltage via Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1611–1615.
- (88) Park, N.-G.; Kang, M. G.; Kim, K. M.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kim, D.-K.; van de Lagemaat, J.; Benkstein, K. D.; Frank, A. J. Morphological and Photoelectrochemical Characterization of Core–Shell Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells: Zn–O Type Shell on SnO₂ and TiO₂ Cores. *Langmuir* **2004**, *20*, 4246–4253.
- (89) Li, K.-N.; Wang, Y.-F.; Xu, Y.-F.; Chen, H.-Y.; Su, C.-Y.; Kuang, D.-B. Macroporous SnO₂ Synthesized via a Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5105–5111.
- (90) Son, D.-Y.; Lee, C.-R.; Shin, H.-W.; Jang, I.-H.; Jung, H. S.; Ahn, T. K.; Park, N.-G. Understanding the Role of the Dye/Oxide Interface via SnO₂-Based MK-2 Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 15193–15200.
- (91) Teh, J. J.; Ting, S. L.; Leong, K. C.; Li, J.; Chen, P. Gallium-Doped Tin Oxide Nano-Cuboids for Improved Dye Sensitized Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11377–11382.
- (92) Pang, H.; Yang, H.; Guo, C. X.; Li, C. M. Functionalization of SnO₂ Photoanode through Mg-Doping and TiO₂-Coating to Synergically Boost Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6261–6265.
- (93) Li, X.; Yu, Q.; Yu, C.; Huang, Y.; Li, R.; Wang, J.; Guo, F.; Zhang, Y.; Gao, S.; Zhao, L. Zinc-Doped SnO₂ Nanocrystals as Photoanode Materials for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 8076–8082.
- (94) Das, S.; Jayaraman, V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *66*, 112–255.
- (95) Wang, H.; Rogach, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 123–133.
- (96) Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Jose, R. Tin Oxide as a Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells: Current Progress and Future Challenges. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 1039–1052.
- (97) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- (98) Anderson, A. Y.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C. Quantifying Regeneration in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2439–2447.
- (99) CleanTechDay 3 19rd Generation Photovoltaics, CSEM, Basel, 18 August 2009 <https://www.swissphotonics.net/libraries.files/TobyMeyerSolaronix.pdf>.
- (100) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 2010–2018.
- (101) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- (102) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847.

- (103) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; *et al.* Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- (104) Ozawa, H.; Sugiura, T.; Kuroda, T.; Nozawa, K.; Arakawa, H. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ruthenium Sensitizer Bearing a Hexylthiophene Modified Terpyridine Ligand. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1762–1770.
- (105) Yasbin, R. E.; Matthews, C. R.; Clarke, M. J. Mutagenic and Toxic Effects of Ruthenium. *Chem. Biol. Interact.* **1980**, *31*, 355–365.
- (106) Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397–15409.
- (107) Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G.; Grätzel, M. Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646–6649.
- (108) Higashino, T.; Imahori, H. Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights. *Dalton Trans* **2015**, *44*, 448–463.
- (109) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- (110) Liang, M.; Chen, J. Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- (111) Li, X.; Zhang, X.; Hua, J.; Tian, H. Molecular Engineering of Organic Sensitizers with *o,p*-Dialkoxyphenyl-Based Bulky Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**.
- (112) Joly, D.; Godfroy, M.; Pellejà, L.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; Demadrille, R. Side Chain Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Improve Performances and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6122–6130.
- (113) Zhang, L.; Cole, J. M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.
- (114) Yao, Z.; Wu, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Guo, Y.; Wang, P. Dithienopicenocarbazole as the Kernel Module of Low-Energy-Gap Organic Dyes for Efficient Conversion of Sunlight to Electricity. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3192–3197.
- (115) Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes. *Chem Commun* **2015**, *51*, 15894–15897.
- (116) Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- (117) Daeneke, T.; Kwon, T.-H.; Holmes, A. B.; Duffy, N. W.; Bach, U.; Spiccia, L. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells with Ferrocene-Based Electrolytes. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211–215.
- (118) Cong, J.; Yang, X.; Kloo, L.; Sun, L. Iodine/Iodide-Free Redox Shuttles for Liquid Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9180–9194.

- (119) Kakiage, K.; Tokutome, T.; Iwamoto, S.; Kyomen, T.; Hanaya, M. Fabrication of a Dye-Sensitized Solar Cell Containing a Mg-Doped TiO₂ Electrode and a Br₃⁻/Br⁻ Redox Mediator with a High Open-Circuit Photovoltage of 1.21 V. *Chem. Commun.* **2012**, *49*, 179–180.
- (120) Wang, M.; Chamberland, N.; Breau, L.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. An Organic Redox Electrolyte to Rival Triiodide/Iodide in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 385–389.
- (121) Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141–8155.
- (122) Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576–2582.
- (123) Wang, Y.; Lu, J.; Yin, J.; Lü, G.; Cui, Y.; Wang, S.; Deng, S.; Shan, D.; Tao, H.; Sun, Y. Influence of 4-Tert-Butylpyridine/Guanidinium Thiocyanate Co-Additives on Band Edge Shift and Recombination of Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Aspects. *Electrochimica Acta* **2015**, *185*, 69–75.
- (124) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808–4818.
- (125) Mozaffari, S.; Nateghi, M. R.; Zarandi, M. B. An Overview of the Challenges in the Commercialization of Dye Sensitized Solar Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 675–686.
- (126) Hubbard, A. T.; Osteryoung, R. A.; Anson, F. C. Further Study of the Iodide-Iodine Couple at Platinum Electrodes by Thin Layer Electrochemistry. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 692–697.
- (127) Hao, F.; Dong, P.; Luo, Q.; Li, J.; Lou, J.; Lin, H. Recent Advances in Alternative Cathode Materials for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2003–2019.
- (128) Thomas, S.; Deepak, T. G.; Anjusree, G. S.; Arun, T. A.; Nair, S. V.; Nair, A. S. A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4474–4490.
- (129) BARCHEWITZ, PINSON, HADNI, « INFRAROUGE », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 25 avril 2017. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/infrarouge/>.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes familles de colorants absorbeurs proche infrarouge décrites dans la littérature jusqu'à ce jour. Pour chaque famille, les stratégies d'amélioration des propriétés optiques ou des performances photovoltaïques seront décrites. Au surplus, les avantages et les inconvénients de différentes familles de colorants soit à base de complexes métalliques soit purement organiques seront étudiés. La présentation de cet état de l'art nous permettra de définir les objectifs de cette thèse ainsi que le choix de la structure de colorant adoptée. Suite à cela, un cahier des charges sera défini pour la synthèse de nouveaux colorants absorbeurs proche infrarouge.

I. Introduction

Par définition, la gamme spectrale du rayonnement infrarouge est comprise entre la gamme spectrale du visible et celle des micro-ondes. La commission internationale de l'éclairage (CIE) recommande pour le domaine de la photochimie, le découpage du domaine infrarouge en trois principaux domaines¹.

- Le domaine infrarouge proche IR-A défini de 700 nm à 1400 nm.
- Le domaine infrarouge moyen IR-B défini de 1400 nm à 3000 nm.
- Le domaine infrarouge lointain IR-C défini de 3000 nm à 1 mm.

Dans le cas des cellules solaires à colorants, la principale caractéristique à respecter pour concevoir un photo-sensibilisateur infrarouge concerne les niveaux d'énergie du colorant qui doivent être en adéquation avec le système oxyde/couple rédox utilisé. Dans le chapitre précédent, on a pu voir qu'avec le système le plus utilisé (TiO_2/I_2), le niveau d'énergie LUMO du colorant doit être placé à minima 0,15 eV au-dessus du niveau de la bande de conduction du TiO_2 (-4 eV) pour permettre une bonne injection. Le niveau d'énergie HOMO doit être placé à minima 0,20 eV en dessous du potentiel d'oxydoréduction du couple à base d'iode (-4,95 eV). Avec ces données on peut calculer l'absorption maximale atteignable avec ce système pour un colorant idéal.

$$E_{g \max} = (-4 + 0,15) - (-4,95 - 0,2) = 1,3 \text{ eV soit } \lambda_{\text{onset}} = \frac{1241}{1,3} = 955 \text{ nm}$$

Théoriquement, avec un colorant possédant des niveaux d'énergie parfaitement placés, on pourrait obtenir une gamme d'absorption dans le domaine du proche infrarouge A jusqu'à 955 nm tout en maintenant des processus d'injection et de régénération efficaces. Le colorant doit aussi présenter un coefficient d'extinction molaire élevé pour absorber efficacement chaque longueur d'onde. La bonne combinaison de ces deux propriétés est souvent difficile à obtenir suivant le type de colorant utilisé.

Par exemple, les colorants à base de complexes métalliques présentent des propriétés optoélectroniques qui dépendent essentiellement du métal utilisé et des transitions métal à ligands associées. Ces transitions spectroscopiques des complexes métalliques sont connues pour absorber le plus souvent dans le domaine visible². Afin de décaler ces bandes d'absorption vers le proche infrarouge, différentes stratégies sont possibles comme l'utilisation de différents atomes métalliques ou la substitution de certains ligands.

Mis à part les colorants organométalliques, les colorants purement organiques sont aussi une vaste famille dont certaines molécules présentent des structures permettant d'absorber dans la gamme du proche infrarouge. Cependant il faut veiller à ce que ces structures chimiques qui possèdent des bandgaps réduits, n'impactent pas d'autres propriétés importantes dans le domaine des cellules solaires, comme la stabilité chimique ou la simplicité de synthèse et de purification.

Afin de choisir la stratégie d'ingénierie moléculaire à adopter dans cette thèse, il est nécessaire de réaliser un état de l'art des sensibilisateurs absorbeurs proche infrarouge présents dans la littérature. Pour chaque famille de colorants, différentes stratégies de design moléculaire permettant l'élargissement de la gamme d'absorption sont présentées. Il est important de présenter les avantages et les défauts de chaque stratégie afin de pouvoir sélectionner plus judicieusement celle qui sera mise en application dans le cadre de cette thèse.

Le chapitre 1 nous a permis d'introduire les différentes grandes familles de colorants possédant chacun leurs avantages ou leurs défauts pour l'absorption du spectre visible. Dans

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

ce chapitre, nous nous focaliserons sur la description des colorants dont le domaine d'absorption dépasse 700 nm, soit la limite basse du spectre proche infrarouge. Pour chaque type de sensibilisateur, plusieurs stratégies seront évoquées et décrites afin de bien comprendre et de rationaliser l'influence de chaque modification structurale sur les propriétés optiques mais aussi sur les performances photovoltaïques.

II. Colorants à base de complexes organométalliques

1. Colorants à base de complexes de ruthénium et d'osmium

Les complexes de ruthénium introduit dès 1991 par Grätzel et al.³ ont très vite atteint des rendements de l'ordre de 10 %. Ces complexes de ruthénium montrent deux bandes d'absorption correspondant à deux transitions électroniques bien distinctes. La première bande d'absorption correspond à des transitions π - π^* classiquement observées dans les matériaux π -conjugués. La deuxième bande d'absorption est caractéristique des complexes métalliques, elle correspond à un transfert de charge d'état singulet-à-singulet du métal vers les ligands (¹MLCT pour « *singlet to singlet Metal to Ligand Charge Transfer* »). Le plus connu de ces complexes reste le colorant **N719**, considéré comme la référence dans le domaine, publié en 1997 par Barbé et al.⁴.

L'une des premières stratégies d'amélioration des performances photovoltaïques du **N719** rapidement apparue dans la littérature a été d'augmenter sa gamme d'absorption. Pour cela, Nazeeruddin et al.⁵ ont remplacé les ligands dicarboxyl-bipyridyls (*dcby*) du colorant **N719** par un seul ligand tricarboxy-terpyridyl (*tctpy*) et un thiocyanate supplémentaire dans le colorant **N749** appelé plus communément « **black dye** » (Figure 33). L'extension de la conjugaison du ligand *tctpy* permet de stabiliser le niveau d'énergie LUMO ce qui conduit à un décalage bathochrome de la bande d'absorption ¹MLCT du colorant est observé. L'augmentation de la gamme d'absorption de ce colorant permet d'augmenter la densité de courant de 17,7 mA.cm² pour le **N719** jusqu'à 20,53 mA.cm² pour le **N749**. Cette augmentation peut être expliquée par une meilleure efficacité de conversion visible sur les spectres IPCE de ces colorants présentés dans la Figure 33. On voit bien que l'efficacité de conversion de ces deux colorants est similaire jusqu'à 700 nm (~80% IPCE) mais que le pied de bande du **N749** atteint 920 nm contre 790 nm pour le **N719**.

Bien qu'ayant une large bande d'absorption, le colorant **N749** présente un faible coefficient d'absorption molaire d'environ 7000 M⁻¹.cm⁻¹ pour le maximum de la bande ¹MLCT. De ce fait, l'utilisation de couches très épaisses de TiO₂ mésoporeux est nécessaire afin de compenser cette faible absorptivité molaire et de produire un photocourant important. Toutefois, l'utilisation de couches épaisses d'oxydes peut être contraignante pour un industriel. La fabrication de ces couches nécessite plusieurs dépôts et plusieurs recuits successifs chronophages, et peut mener à la fragilisation de l'électrode qui finit par craquer par se délaminer du substrat.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

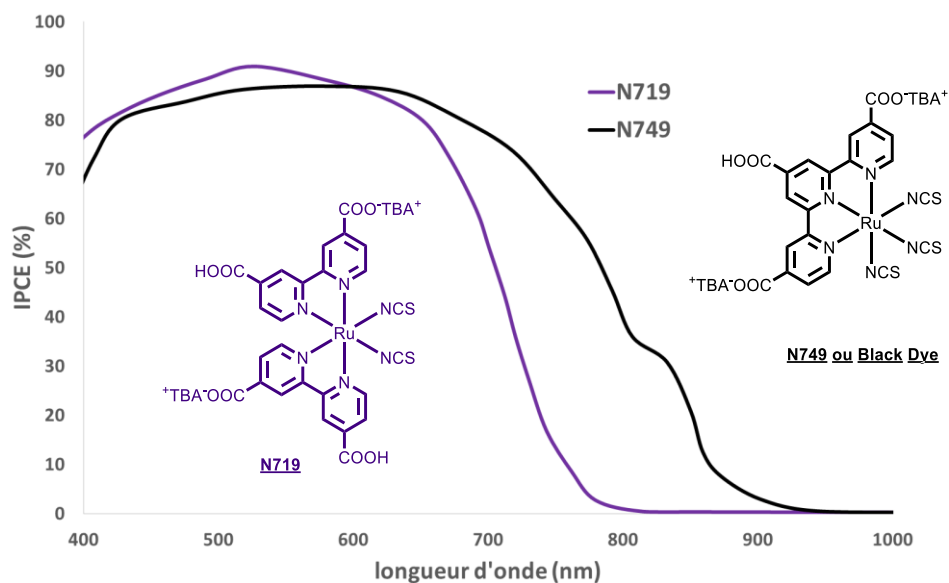


Figure 33 - Colorants de référence à base de Ruthénium et spectres IPCE de ces deux colorants reproduits et adaptés de la publication de Kinoshita et al.⁶

De plus, dans le cas où des électrodes épaisses sont employées, les charges créées ont une distance élevée à parcourir pour atteindre le substrat conducteur et ces cellules vont avoir tendance à recombinaison plus de charges lors du transport, et, par conséquent à diminuer l'efficacité du dispositif.

Afin de résoudre ce problème, Li et al.⁷ ont proposé d'étendre la bande ¹MLCT vers le proche infrarouge et d'augmenter l'absorptivité du colorant en modifiant la structure du complexe avec des ligands dipyrriates. Le complexe **1** (Figure 34) est composé du ligand tctpy nécessaire pour l'injection et d'un ligand dipyrriate modifié par un groupement fortement accepteur pentafluorophényle. Au contraire, le complexe **2** (Figure 34) présente un ligand dipyrriate modifié par un groupement donneur thiophène. Cette modification chimique permet d'une part d'étendre la gamme d'absorption jusqu'à 950 nm pour les deux colorants contre 890 nm pour le **N749**. D'autre part, elle permet d'obtenir des coefficients d'extinction molaires de 40000 M⁻¹.cm⁻¹ pour les bandes π-π* alors que celui-ci ne dépasse pas 9000 M⁻¹.cm⁻¹ pour le **N749** dans la même gamme. Par contre, ce gain de photons absorbés ne se traduit pas forcément par une augmentation des performances du dispositif. En effet, les cellules réalisées avec ces deux colorants présentent des rendements de conversion similaires de 3,06% pour le complexe **1** (V_{oc}=0,41 V, J_{sc}=14,35 mA.cm⁻², FF=0,51) et de 3,27% pour le complexe **2** (V_{oc}=0,35 V, J_{sc}=16,11 mA.cm⁻², FF=0,57). L'ajout de groupements donneurs ou accepteurs sur le ligand dipyrriate va rapprocher les niveaux d'énergie LUMO (Environ -3,9 eV pour les deux complexes) de la bande de conduction du TiO₂ (-4 eV) diminuant ainsi l'efficacité d'injection (force motrice trop faible).

En adoptant la même stratégie, Chen et al.⁸ ont synthétisé une nouvelle série de colorants **PRT1-4** (Figure 34) à base de ligand pyridine pyrazolate substitué. Comme on peut le voir sur la Figure 35, tous les complexes synthétisés présentent des coefficients d'extinction molaires plus élevés dans la gamme 400-550 nm et ont un pied de bande ¹MLCT légèrement plus décalé que le **N749**.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

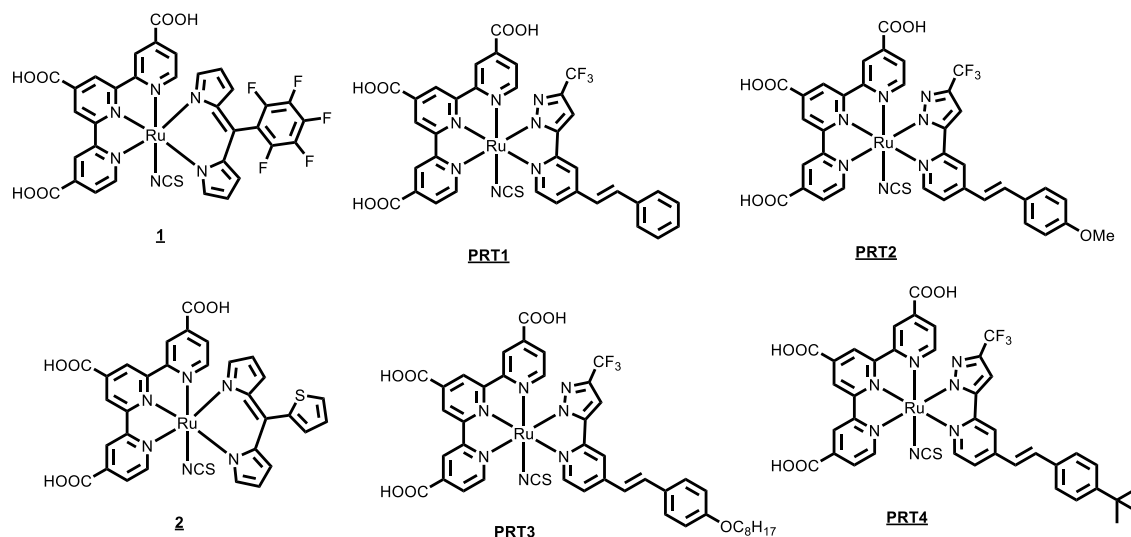


Figure 34 - Structure des colorants à base de complexer de ruthénium avec modification des ligands.

Lorsqu'on corrèle ces propriétés optiques aux spectres IPCE présentés dans la Figure 35, on constate que les colorants **PRT** absorbent et convertissent les photons dans la même gamme spectrale que le **N749** ($\lambda_{\text{onset IPCE}} \text{ équivalent} = 900 \text{ nm}$) mais ils sont plus efficaces dans la zone 400-600 nm. Les densités de courant issues de ces dispositifs sont toutes supérieures à $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ contrairement à la cellule de référence à base de **N749** ($19,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ceci permet d'atteindre un rendement de 10,05% avec le colorant **PRT-4** principalement grâce à une V_{oc} plus élevée. Cette légère augmentation de V_{oc} a été attribuée à la présence d'un groupement encombrant alkoxy pour **PRT3** ou *ter*-butyle pour **PRT4** qui a pour effet d'empêcher le médiateur redox de l'électrolyte d'approcher la surface du TiO_2 et donc de réduire les processus de recombinaison.

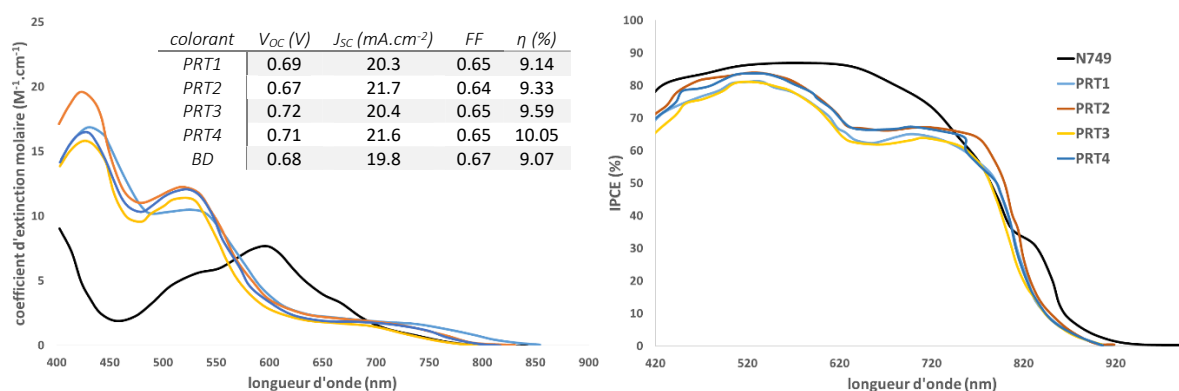


Figure 35 - Spectre d'absorbance et spectres IPCE des colorants PRT-1-4 et du colorant N749 reproduits et adaptés de la publication de Chen et al.⁸

Après avoir modifié les ligands présents sur le complexe, le seul autre moyen de modifier la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ est de remplacer le centre métallique. En 1993, Heimer et al.⁹ comparent deux colorants comprenant un atome de ruthénium pour l'un et un atome d'osmium pour l'autre. De faibles performances photovoltaïques sont obtenues mais le spectre d'absorption des complexes d'osmium ($\lambda_{\text{onset}} = 740 \text{ nm}$) s'étend alors plus loin que celui du ruthénium ($\lambda_{\text{onset}} = 550 \text{ nm}$). Différents complexes d'osmium imitant le **N719**¹⁰, ou le **N749**¹¹ ont été publiés mais sans améliorations notables des performances notamment à cause d'une vitesse de régénération du colorant par l'iode identifiée comme trop lente^{12,13}. L'intérêt de remplacer l'atome de ruthénium par un atome d'osmium réside dans l'apparition d'une bande

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

d'absorption caractéristique d'une transition de spin interdite singulet à triplet $^3\text{MLCT}$. Cette transition de plus faible énergie que la transition $^1\text{MLCT}$ permet d'absorber des longueurs d'ondes allant jusqu'à 1100 nm¹⁴. L'atome d'osmium plus lourd possède une constante de couplage spin-orbite plus grande, ce qui favorise cette transition interdite (effet d'atome lourd). En règle générale ces transitions possèdent des coefficients d'absorption faibles. Kinoshita et al.¹⁵ ont montré qu'en augmentant la force d'oscillateur de la transition $^1\text{MLCT}$ on peut augmenter l'intensité de la transition $^3\text{MLCT}$. Pour vérifier cette hypothèse, les auteurs ont synthétisé le complexe **Os-stbpy** (Figure 36) avec un ligand distyryl-bipyridine ayant déjà montré des propriétés d'augmentation de la force d'oscillation de la transition $^1\text{MLCT}$ auparavant¹⁶. Ce colorant a été comparé au composé de référence **Os-tbbpy** (Figure 36). Les coefficients d'absorption molaires des bandes $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ se retrouvent supérieurs dans le cas de **Os-stbpy** (respectivement $20,6 \times 10^3$ et $3,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que pour le composé de référence (respectivement $11,7 \times 10^3$ et $2,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). En dispositifs, le rendement de conversion est quadruplé entre **Os-stbpy** (4,9%) et **Os-tbbpy** (1,2%) principalement par l'augmentation de la densité de courant (de 11,9 à 21,3 mA.cm⁻²).

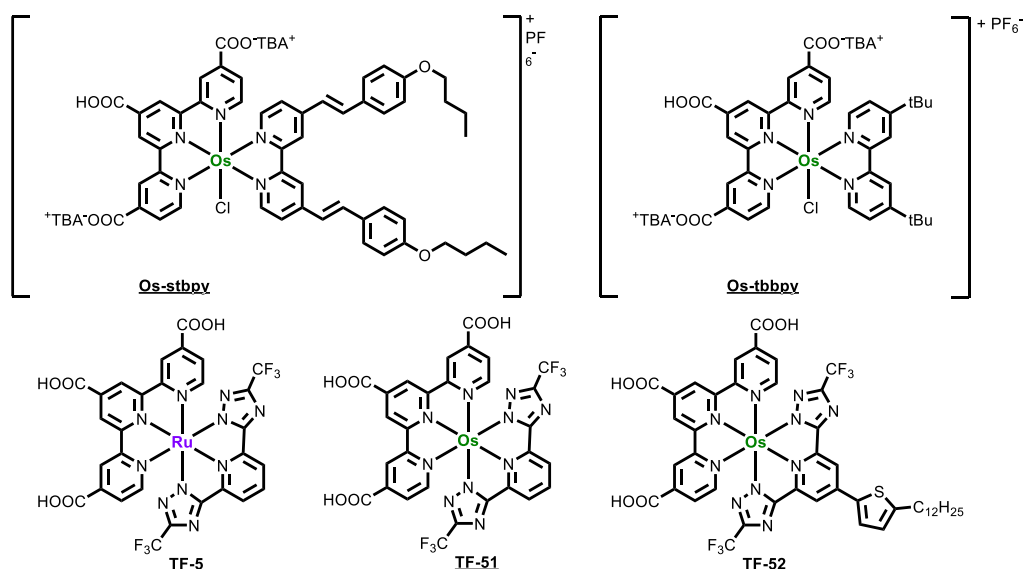


Figure 36 - Structures des colorants à base de complexes métalliques à base d'osmium.

L'utilisation de cette transition interdite $^3\text{MLCT}$ a été reprise par l'équipe de Chou¹⁷ qui a remplacé l'atome central du complexe de ruthénium **TF-5** (Figure 36) par un atome d'osmium pour obtenir le composé **TF-51** et le dérivé **TF-52** qui possède un thiophène supplémentaire permettant d'améliorer l'absorptivité du complexe, on parle d'effet d'antenne. Comme dans l'exemple précédent, l'ajout du thiophène permet d'augmenter le coefficient d'extinction molaire du colorant **TF-52** jusqu'à $20000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans la gamme 400-600 nm (Figure 37). La bande d'absorption $^3\text{MLCT}$ permet d'étendre l'absorption des colorants à base d'osmium jusqu'à 900 nm comparé aux deux colorants de références le **N749** et le **TF-5** qui absorbent jusqu'à 800 nm. On peut voir que le spectre IPCE du colorant **TF-52** montre une efficacité de conversion moyenne de 70% sur la gamme spectrale 400-1000 nm ce qui permet d'obtenir une densité record de 23,3 mA.cm⁻² et un rendement de 8,85% ce qui est le record à ce jour pour un colorant à base de complexe d'osmium.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

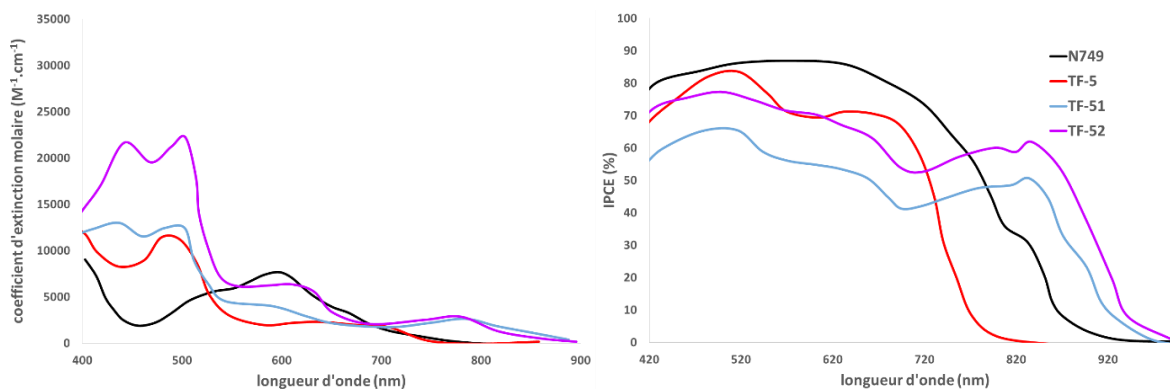


Figure 37 - Spectres d'absorption et IPCE des colorants N749, TF-5, TF-51 et TF-52 reproduits et adaptés de la publication de Wu et al.¹⁷

Récemment, Kinoshita et al. ont publié une nouvelle série de colorant à base de ruthénium présentant eux aussi une transition ³MLCT. A l'origine, les auteurs voulaient réduire l'énergie perdue par la conversion inter-système entre l'état MLCT singulet et l'état MLCT triplet. Au lieu de réduire cette perte d'énergie, Kinoshita a découvert qu'une transition intense singulet à triplet était présente avec le complexe **DX1**⁶ (Figure 38). Dans ce complexe, le ligand phosphine utilisé permet d'augmenter la densité électronique présente sur le métal et donc d'augmenter l'effet d'atome lourd déjà observé sur les complexes d'osmium et de ruthénium¹⁸. Cet effet permet de renforcer la constante de couplage spin-orbite, et donc de favoriser les transitions interdites singulet à triplet. Le même groupe a présenté la synthèse de **DX3**, un dérivé de **DX1**, présentant une phosphine différente¹⁹ (diméthylphényl phosphine à la place d'une diméthoxyphényl phosphine)(Figure 38). Le spectre IPCE et les performances photovoltaïques de **DX1** et **DX3** sont aussi présentés sur la Figure 38.

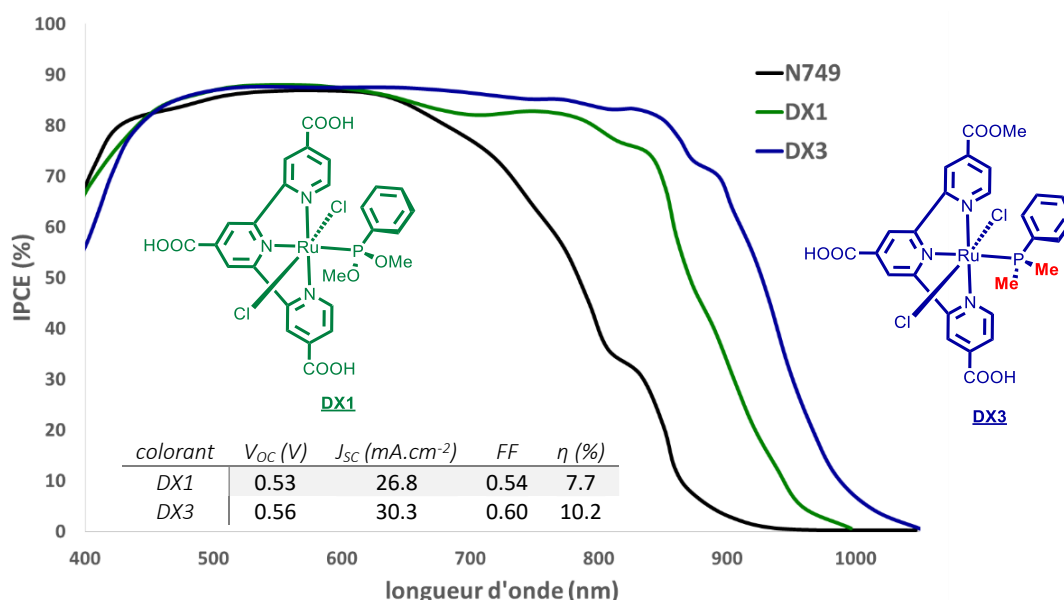


Figure 38 - Structures des complexes de ruthénium présentant une transition interdite singulet à triplet et spectres IPCE et performances photovoltaïques des colorants DX1 et DX2.

Ces deux colorants présentent une large gamme spectrale de conversion puisque le colorant **DX1** montre un IPCE allant jusqu'à 1000 nm et jusqu'à 1100 nm pour le colorant **DX3**. Cette large gamme de conversion couplée à une haute efficacité de conversion de près de 80% entre 450 nm et 900 nm permet d'obtenir des densités de courant de 26,8 mA·cm⁻² pour **DX1** et de 30,3 mA·cm⁻² pour le colorant **DX3**. A ce jour, c'est la plus forte densité de courant jamais

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

observée en cellule solaire à colorant. De plus, on peut considérer que la perte minimale de tension dans un dispositif photovoltaïque mesuré en condition d'éclairement AM1,5G est de $0,3V^{20}$, et que, les processus de régénération et d'injection nécessite une force motrice minimal de $0,3 V$. De ce fait, la faible largeur de bande interdite de $1,18 eV$ permet de générer une tension en circuit ouvert de $0,56 V$ sur les $0,6 V$ restants. Ce résultat montre que ce colorant présente très peu de recombinaisons entre la surface du TiO_2 et l'électrolyte mais aussi très peu de perte d'énergie intramoléculaire expliquée par un faible déplacement de Stokes par l'auteur.

Le problème majeur de ces molécules provient de la rareté et la toxicité de ces métaux. En effet, ces métaux sont réputés toxiques et font partie des métaux rares (l'osmium fait partie des trois métaux naturels les plus rares au monde avec le rhénium et l'iridium). De plus, la chimie autour de ces complexes est souvent peu efficace (rendement global de synthèse de DX3 : $1,7\%$) ce qui limite l'intérêt commercial de ces composés.

2. Colorants à base de porphyrines de Zinc

Les porphyrines de zinc sont habituellement utilisées comme colorants pour leurs forts coefficients d'absorption et pour le remplacement de l'atome de ruthénium par un un atome de zinc. Leurs spectres d'absorption sont généralement composés d'une bande de Soret et de bande $Q^{21,22}$ absorbant le plus souvent dans le domaine UV-visible jusqu'à $700 nm$. Afin d'étendre ce spectre vers le proche infrarouge, Hayashi et al.²³ ont proposé de fusionner la fonction d'accroche du colorant **Zn-1** au cycle porphyrine (colorant **Fused-Zn-1**) présenté dans la Figure 39. La fusion du cycle naphthalène permet de modifier l'absorption par un effet bathochrome et hyperchrome sur les bandes de Soret et les bandes Q. Ces effets sont principalement causés par l'extension de la conjugaison résultant de la fusion du cycle, et par la perte de symétrie du cycle porphyrine déstabilisant les niveaux d'énergie et menant à une diminution de la largeur de bande interdite²⁴. Les propriétés optiques améliorées du complexe fusionné, conjuguées à une meilleur dissociation des densités électroniques présentes sur les niveaux d'énergie HOMO et LUMO permettent d'augmenter significativement le rendement de conversion en passant de $2,8\%$ pour **Zn-1** à $4,1\%$ pour le complexe fusionné. La densité de courant est le seul paramètre électrique à être augmenté entre ces deux colorants (de $6,7$ à $10,6 mA.cm^{-2}$)(Figure 40). Cette amélioration est confirmée par le spectre IPCE de ces deux colorants (Figure 39) ce qui montre bien l'extension de la gamme d'absorption du colorant fusionné et l'augmentation du rendement de conversion des photons en électrons.

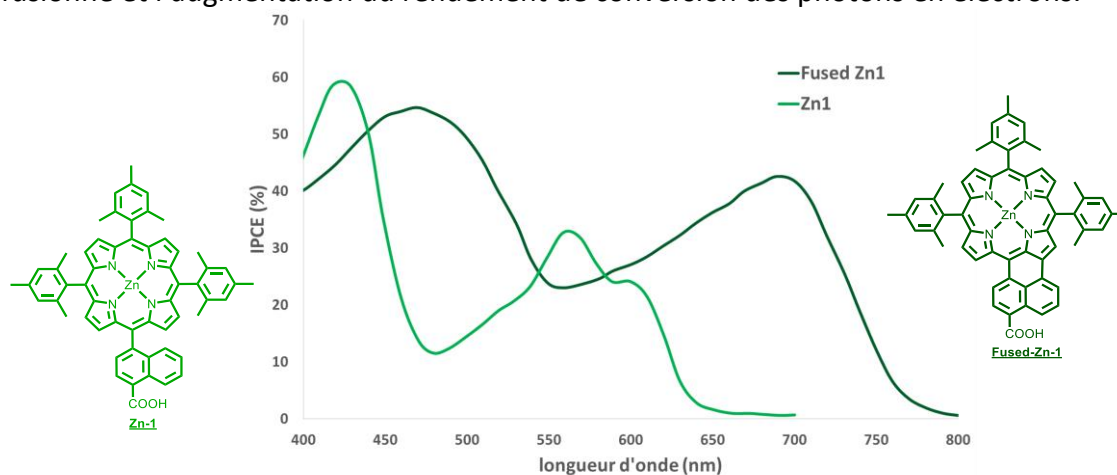
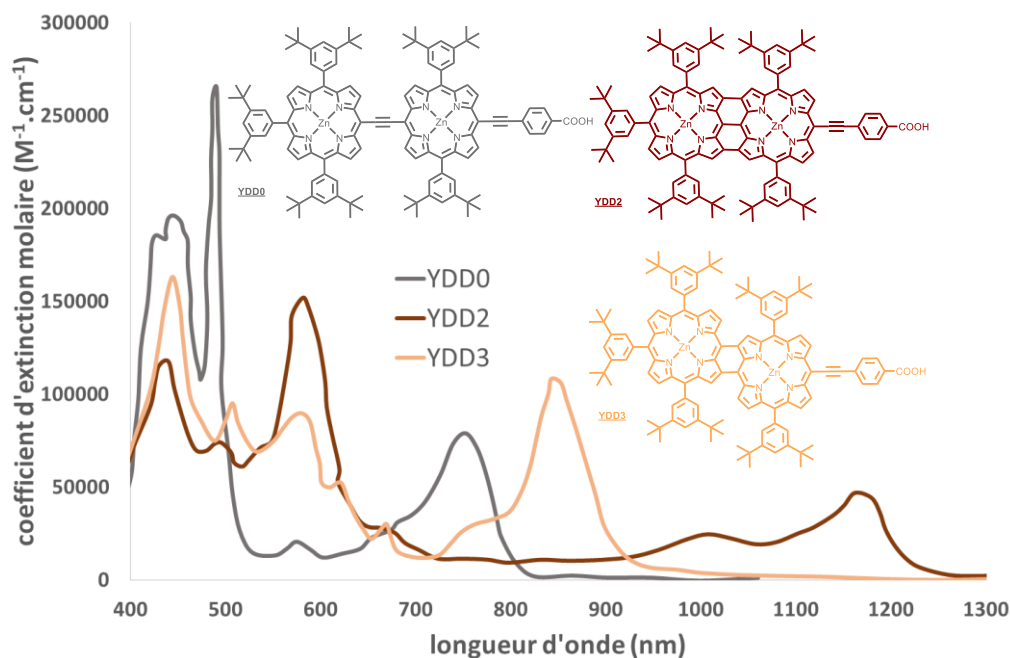


Figure 39 – Structures des complexes Zn-1 et Fused-Zn-1 ainsi que leurs spectres d'absorption reproduit et adapté de la publication d'Hayashi et al.²³

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

Alternativement, plusieurs groupes²⁵⁻²⁸ ont montré que l'utilisation d'oligomères de porphyrine permettait de créer une nouvelle bande d'absorption absorbant dans la gamme proche infrarouge. En mélangeant ces deux stratégies, Mai et al.²⁷ ont synthétisé trois dimères de porphyrines fusionnées (**YDD0**, **YDD2**, **YDD3**- Figure 40).



colorant	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bandgap (eV)
Zn-1	6,7	0,61	0,68	2,8	-5,54	-3,39	2,15
Fused-Zn-1	10,6	0,62	0,62	4,1	-5,49	-3,72	1,77
YDD0	9,23	0,60	0,73	4,07	-5,39	-3,57	1,61
YDD2	0,12	0,37	0,32	<1	-5,19	-4,18	1,01
YDD3	0,23	0,45	0,35	<1	-5,32	-3,97	1,35

Figure 40 -Structure chimique, spectre d'absorption et tableau récapitulatif des performances des colorants YDD0, YDD2, YDD3 et DTBC reproduit et adapté de la publication de Mai et al.²⁷

Le premier colorant **YDD0** présente un pont ethynyle entre les deux porphyrines contrairement aux colorants **YDD2** et **YDD3** liés par respectivement trois et deux liaisons covalentes. La présence d'un dimère de porphyrine de zinc permet d'élargir la fenêtre spectrale jusqu'à 820 nm. Comme prévu, la fusion des deux cycles par deux et trois liaisons permet d'étendre fortement la conjugaison et donc de déplacer la bande d'absorption vers le proche infrarouge (950 nm pour **YDD3** et 1250 nm pour **YDD2**). La diminution de la largeur de bande interdite s'accompagne d'une diminution des performances passant de 4,07% pour **YDD0** à moins de 1% pour **YDD2** et **YDD3**. En cause, le niveau LUMO des colorants **YDD2** (-4,18 eV) et **YDD3** (-3,97 eV) qui est en dessous ou au même niveau que celui de la bande de conduction du TiO₂ (-4 eV). En conséquence ce niveau mal positionné ne permet pas une injection efficace, d'où la faible densité de courant observée.

En plus des rendements de photo-conversion faibles, les rendements globaux de synthèse de ces porphyrines asymétriques restent peu élevés ce qui augmente fortement le coût de production²⁹. De ce fait, l'utilisation des phtalocyanines a naturellement été envisagée comme alternatives aux porphyrines. Les phtalocyanines sont connues pour leur grande stabilité et sont notamment utilisées dans l'industrie du coton et du papier comme pigments bleus ou verts³⁰. Ces composés sont aussi connus pour absorber dans la gamme spectrale proche infrarouge et leurs propriétés électroniques sont compatibles avec une utilisation en cellules

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

solaires à colorant³¹. Dans les années 1990, de nombreux groupes ont étudié les phtalocyanines comme colorants sans obtenir de résultats probants avec des spectres IPCE inférieurs à 4%³²⁻³⁸. Ces faibles rendements (~1%) sont principalement causés par une forte agrégation entre les colorants et par un état excité pas assez délocalisé de l'état fondamental, comme a pu le montrer Nazeeruddin et al.³⁹. Afin de séparer les densités électroniques des différents niveaux d'énergie, Reddy et al.⁴⁰ ont proposé de dissymétriser la phtalocyanine en ajoutant une seule fonction d'accroche bidentate au colorant **PCH001** (Figure 41).

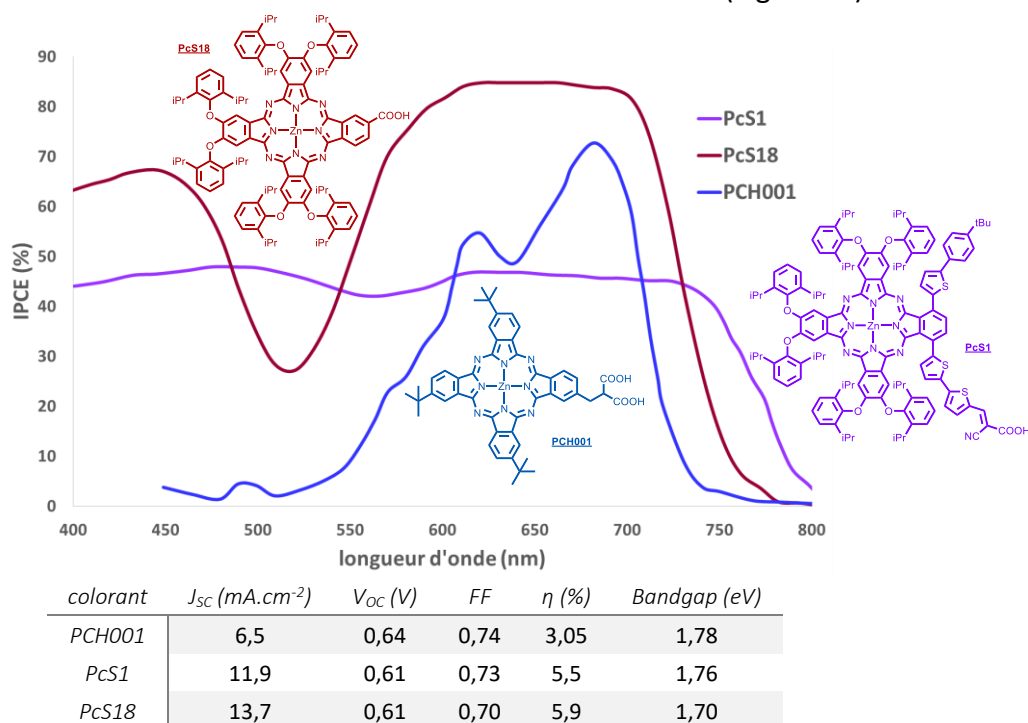


Figure 41 - Structure chimique, spectres IPCE et tableau récapitulatif des performances des colorants PCH001, PcS1 et PcS18 reproduits et adaptés des publications correspondantes⁴⁰⁻⁴²

Cette approche permet de former deux bandes d'absorption Q étendant ainsi l'absorption vers le rouge. Un rendement de conversion de 3,05% a été obtenu avec **PCH001** comparé à 1% pour la même phtalocyanine symétrique³⁹ et ce, malgré un faible IPCE dans les petites longueurs d'ondes (Figure 41). Afin d'étendre la conjugaison et d'éviter les phénomènes d'agrégation, plusieurs groupes ont ajouté des chromophores encombrés sur la structure du cycle. Yamamoto et al.⁴¹ ont proposé le colorant **PcS1** qui présente plusieurs caractéristiques structurales intéressantes:

- Six groupements phenoxydiisopropyle augmentant fortement l'encombrement du colorant⁴³.
- Des hétérocycles de type thiophène permettant d'augmenter l'absorptivité de la molécule.
- Une fonction d'accroche cyano-acrylique permettant une meilleure injection dans la bande de conduction de l'oxyde.
- Une très faible symétrie apportée par les groupements bithiophène et benzène-thiophène permettant d'étendre la gamme d'absorption.

Ces propriétés permettent d'obtenir un rendement de conversion de 5,5% mais surtout un spectre d'action IPCE atteignant 45% sur une gamme spectrale étendue de 400 à 800 nm. Ce

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

rendement a pu être amélioré jusqu'à 5,9% avec le colorant **PcS18** présentant la meilleure efficacité de conversion avec une phtalocyanine connue à ce jour⁴².

Comme on vient de le voir, les colorants à base de complexe de zinc ont des propriétés optoélectroniques intéressantes mais ne permettent pas d'absorber efficacement dans le domaine du proche infrarouge. Les rendements obtenus restent faibles (<6%) et sont limités soit par des problèmes d'agréations, soit par les niveaux d'énergie mal positionnés par rapport au système étudié. De plus leurs synthèses et leur purification peuvent s'avérer difficiles suivant la structure adoptée.

3. Colorants à base de complexe de bore

Les complexes BODIPY ou en anglais « BOron DIPYromethene » sont plutôt connus pour leur utilisation comme marqueurs biologiques⁴⁴. Ces complexes de bore possèdent des propriétés optiques intéressantes comme des fines bandes d'absorption avec de forts coefficients d'absorption (Figure 42 - souvent $>80000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ils sont le plus souvent solubles dans des solvants organiques classiques et stables dans le temps. La structure chimique de ces composés est facilement modulable ce qui permet de faire varier les propriétés optoélectroniques de la molécule de manière spectaculaire. La structure chimique de la BODIPY (Figure 42) permet d'envisager plusieurs types de substitutions sur différentes positions. On distingue les positions situées sur le cycle pyrrole (α , β) et la position *meso* (8) située entre les cycles.

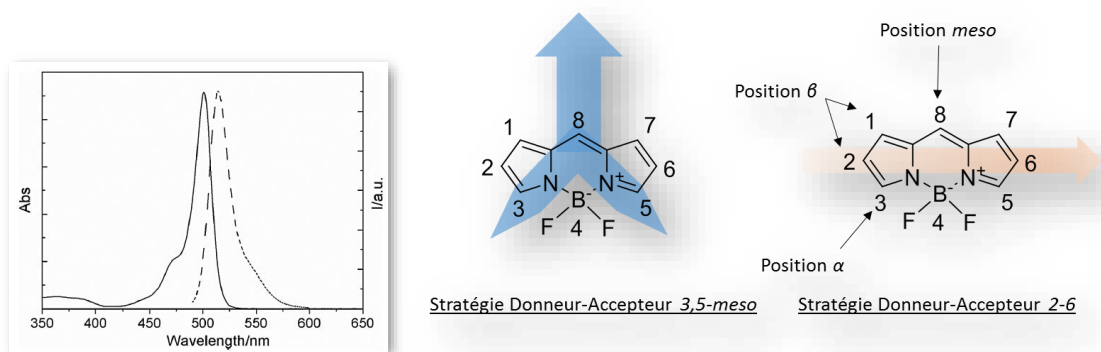


Figure 42 – Spectre d'absorption et d'émission du composé 1,3,5,7-tetraméthyl-mésophényl-BODIPY⁴⁵. Nomenclature IUPAC d'une molécule BODIPY et différentes stratégies d'intégration du motif BODIPY dans un colorant donneur-accepteur

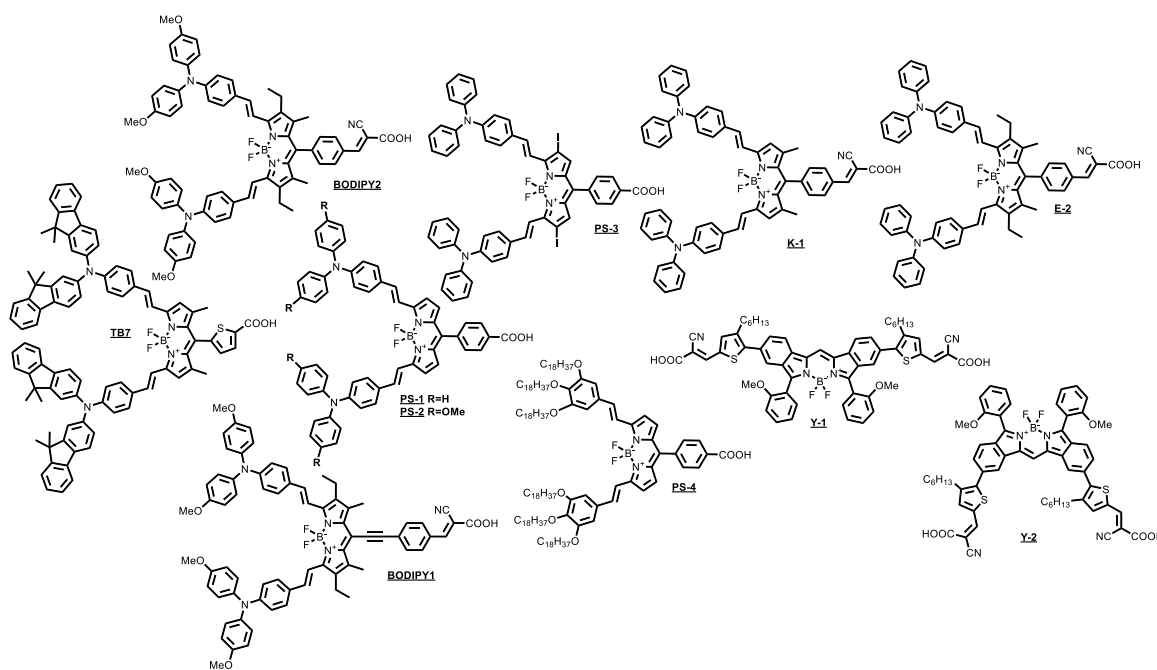
L'intégration du motif BODIPY dans un colorant absorbeur proche infrarouge a été décrite selon deux stratégies :

- On peut utiliser une stratégie « donneur-accepteur » permettant de moduler l'absorption de la bande à transfert de charge en substituant symétriquement les positions α (3,5) par des groupements donneurs et la position *meso* par la fonction d'accroche.
- On peut utiliser la même stratégie en dissymétrisant la molécule avec un groupement donneur en position β (2) et la fonction d'accroche en position opposée.

La première stratégie a été initiée par les travaux de Hattori et al. en 2005 en proposant deux colorants très simples à base de BODIPY affichant de faibles rendements⁴⁶. Ce n'est qu'en 2008 qu'Erten-Ela et al. ont proposé une structure de colorant push-pull symétrique avec le colorant **E-2**⁴⁷ (Figure 43). Malgré le faible rendement de conversion obtenu (1,66%), les

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

auteurs ont montré par une étude théorique DFT (*Differential Functionnal Theory*) que la position meso était la position la plus adaptée pour obtenir une injection efficace. Cette stratégie a été reprise par de nombreux groupes proposant différentes structures de colorants (Figure 43). Gräf et al.⁴⁸ ont synthétisé deux BODIPYs substituées par des fonctions d'accroches différentes (phenyle et ethynylphenyle) en position meso (**BODIPY 1 et 2** - Figure 43). Ces deux colorants absorbent jusqu'à 1100 nm pour **BODIPY1** et 1030 nm pour **BODIPY2**, permettant d'atteindre de bonnes densités de courant (respectivement 16,50 et 14,28 mA.cm⁻²). Le rendement obtenu est directement imputable à la faible V_{OC} obtenue à cause de l'utilisation du diméthyl ferrocène comme couple redox dans l'électrolyte. Malheureusement, tous les autres exemples présentés dans la Figure 43 montrent un rendement de conversion inférieur ou égal à 2,5%.



colorant	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	Bandgap (eV)	Ref.
BODIPY1	16,50	0,14	0,36	0,83	1,13	48,49
BODIPY2	14,28	0,18	0,4	1,03	1,24	48,49
K-1	2,27	0,8	0,37	0,68	1,57	50
E-2	4,03	0,56	0,74	1,66	1,56	47
PS-1	9,17	0,43	0,62	2,46	1,52	51
PS-2	4,52	0,46	0,63	1,32	1,43	51
PS-3	1,05	0,35	0,61	0,23	1,38	51
PS-4	5,45	0,47	0,71	1,81	1,65	51
TB7	5,32	0,45	0,52	1,25	1,46	52
Y-1	19,24	0,53	0,51	5,24	1,63	53
Y-2	19,02	0,54	0,59	6,06	1,56	53

Figure 43 – Structures chimiques des colorants à base de complexes BODIPY et tableau récapitulatif des propriétés photovoltaïques de ces colorants.

Ces faibles rendements sont expliqués par une forte agrégation des complexes BODIPYs lors de la sensibilisation ce qui augmente fortement les recombinaisons entre colorants. De plus les densités électroniques des niveaux LUMO de ces colorants sont principalement centrées sur le cœur BODIPY et non sur la fonction acceptrice, ne permettant pas une bonne injection de l'électron photo-excité.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

En 2014, Kubo et al.⁵³ ont synthétisé deux colorants à base de BODIPY substituée sur les positions β , inspirés d'un additif absorbeur proche infrarouge pour les cellules solaires à hétérojonction volumique⁵⁴. Ces deux colorants présentent des efficacités de conversion beaucoup plus élevées que dans le cas des colorants symétriques malgré une absorption ne dépassant pas 750 nm. En effet **Y-1** (Figure 43) permet d'atteindre un rendement de 5,24% avec une J_{sc} élevée (19,24 mA.cm⁻²) et **Y-2** atteint le rendement le plus élevé (6,06%) connu à ce jour pour un colorant à base de BODIPY. La différence observée entre ces deux rendements est expliquée par une différence de moment dipolaire entre **Y-1** (4,4 Debye) et **Y-2** (13,2 Debye). Cette forte polarité permet de dissocier plus facilement l'exciton formé par l'absorption d'un photon.

Mis à part ces quelques exemples, peu de colorants à base de complexes de bore ont été décrits. Les faibles rendements de conversion photovoltaïque obtenus pour les composés symétriques font que ces structures ne sont pas viables comme sensibilisateurs. Le fait de changer la structure chimique du squelette dipyrrométhène en dibenzopyrrométhène permet d'augmenter l'absorptivité de ces molécules et d'atteindre un rendement photovoltaïque plus élevé atteignant 6%. Bien que ces composés soient facilement modifiables pour absorber dans le domaine proche infrarouge⁴⁵, de nombreux verrous sont encore présents avant de pouvoir accéder à de hauts rendements de conversion en cellule solaire à colorants. Par exemple, aucune étude n'a été faite pour confirmer la stabilité de ces complexes de bore intégrés à un colorant sous irradiation en continu.

4. Conclusion sur les colorants à base de complexes métalliques

Dans cette première partie, on a pu voir que les différentes familles de complexes métalliques peuvent présenter des absorptions dans le domaine proche infrarouge plus ou moins efficaces.

Dans les complexes au ruthénium, la principale stratégie employée pour développer une bande IR consiste à faire varier la transition ¹MLCT en modifiant les interactions métal-ligands. On a pu voir des méthodes d'extension de la conjugaison des ligands ou l'introduction de nouveaux chromophores au sein de la structure qui permettent d'augmenter l'absorptivité par effet d'antenne. L'autre méthode d'élargissement du spectre d'absorption consiste à utiliser la transition de spin interdite ³MLCT. Cette transition est obtenue grâce à l'effet d'atome lourd présenté par l'atome d'osmium ou par le ruthénium enrichi par un ligand adapté. Elle permet d'obtenir une bande d'absorption pouvant aller jusqu'à 1100 nm, soit au-dessus de la valeur théorique de 955 nm présentée en introduction. Les dispositifs utilisant ces colorants peuvent atteindre des densités de courant élevées (>20 mA.cm⁻²) et des rendements atteignant les 10% malgré les faibles coefficients d'extinction molaires présentés par ces colorants. Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, ces composés tendent à être remplacés par des colorants purement organiques pour éviter l'utilisation des atomes de ruthénium et d'osmium. En effet, ces métaux sont réputés toxiques et font partie des métaux rares. L'oxydation de ces métaux forme des oxydes potentiellement dangereux et cancérigènes⁵⁵. De plus, la chimie de ces complexes conduit à des rendements de synthèse faibles et utilise des méthodes de séparation qui peuvent s'avérer difficiles. Enfin, il faut évoquer le design complexe de ces composés pour favoriser une transition ³MLCT efficace.

Nous avons vu que les complexes de zinc possèdent des propriétés optiques intéressantes mais ils montrent des propriétés photovoltaïques bien inférieures. On a pu voir que les

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

stratégies de décalage des bandes Q vers les grandes longueurs d'onde font principalement appel à des complexes fusionnés ou des structures hyper-fonctionnalisées difficiles à synthétiser et à purifier. Quelle que soit la structure utilisée, les colorants à base de phtalocyanines et de porphyrines ont tendance à systématiquement former des agrégats à la surface des oxydes sur lesquelles on les greffe. On a pu voir que cette propension était néfaste pour les performances des dispositifs ce qui limite l'utilisation de ces composés comme colorants absorbeurs proche infrarouge.

Les complexes de bore sont une famille de colorants encore assez peu étudiés et intéressants du fait de leurs profils d'absorption intenses. La fonctionnalisation de ces composés est plutôt bien connue mais l'ingénierie moléculaire en vue d'une application en cellule solaire se révèle tout de même complexe. Les différentes approches décrites jusqu'à ce jour n'ont pas permis de dépasser un rendement de conversion de 6%. Comme d'autres complexes métalliques, les BODIPY présentent une forte propension à s'agréger et montrent en général un fort recouvrement entre les orbitales moléculaires frontières. Ces deux phénomènes sont néfastes pour la génération du photocourant et limitent l'accès de ces composés à de haut rendement. De plus la stabilité de ces composés sous illumination n'a pas été étudiée et reste un point important à explorer pour complètement démontrer l'intérêt de leur utilisation en cellules solaires à colorants.

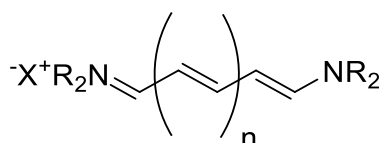
Grâce à cette étude bibliographique sur les colorants à base de complexes métalliques, nous mettons en évidence les avantages de ces composés mais aussi les limitations actuelles. L'ensemble des raisons décrites ci-dessus nous ont conduits à écarter ces composés de l'étude réalisée lors de cette thèse.

III. Colorants absorbeurs proche infrarouge purement organiques

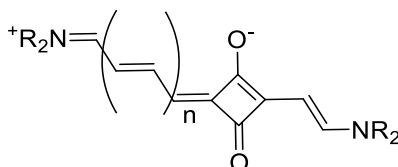
1. Colorants absorbeurs proche infrarouge ioniques : les polyméthines

Les polyméthines sont définies comme des molécules comportant un nombre impair d'atomes de carbone le long d'une chaîne carbonée insaturée suivant une isomérisation de type (E). Suivant les atomes présents aux extrémités de la chaîne polyméthine, on peut classer ces matériaux en plusieurs familles dont deux que nous décrirons dans cette partie :

- Les polyméthines cyanées ou aussi appelée cyanines comportent un atome d'azote à chaque extrémité de la chaîne. L'un des atomes d'azote est chargé positivement ce qui induit un effet donneur-accepteur entre l'atome d'azote neutre et le centre cationique de la molécule. Afin de contrebalancer la charge créée, un contre anion, généralement un halogénure, est nécessaire.

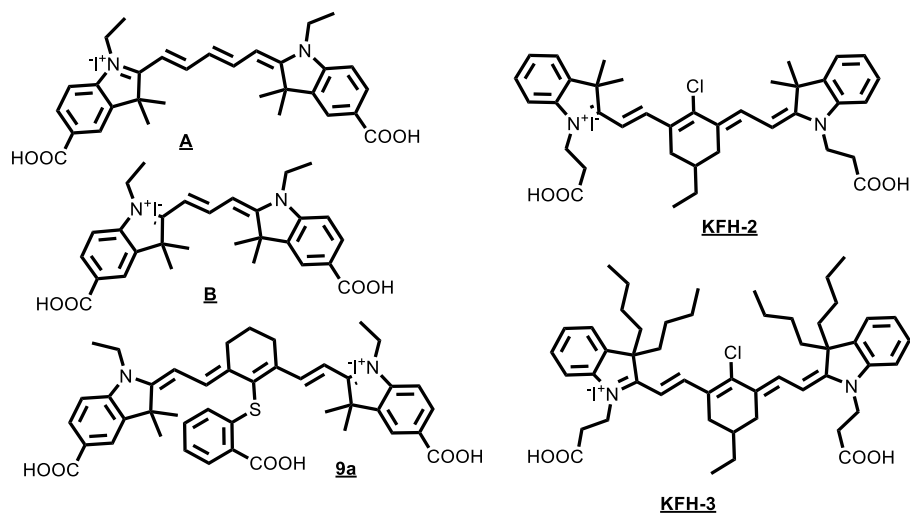


- Les polyméthines squaraine ou simplement squaraine diffèrent principalement des cyanines par la présence d'un dérivé de l'acide squarique au sein de la chaîne polyméthine. L'autre grande différence avec les cyanines provient de la structure zwitterionique des squaraines portant une charge positive et négative sur la même molécule. Aucun contre-ion n'est donc nécessaire.



Ces deux familles de colorants sont connues pour leurs utilisations dans la photographie, comme marqueurs fluorescents en imagerie médicale⁵⁶⁻⁵⁸ et plus récemment dans le photovoltaïque organique^{59,60}. Elles sont solubles dans une grande variété de solvants et la modification des propriétés optiques peut se faire aisément par modification chimique. Par exemple, l'absorption des cyanines peut être décalée vers le proche infrarouge en augmentant le nombre de groupement méthine dans la chaîne carbonée. Guo et al.⁶¹ ont synthétisé deux colorants possédant respectivement 2(**B**) et 3(**A**) groupements méthines (Figure 44). L'allongement de la longueur de conjugaison permet de décaler la bande d'absorption vers le rouge (de 574 nm à 650 nm) mais aussi de doubler le coefficient d'extinction molaire (de 101000 M⁻¹.cm⁻¹ à 213000 M⁻¹.cm⁻¹).

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.



D'autres exemples de colorants à base de cyanines ont été décrits dans la littérature comme les colorants cyanine heptaméthines. Matsui et al.⁶² ont publié la synthèse de sept nouvelles heptaméthines avec des λ_{onset} allant jusqu'à 900 nm pour le colorant **9a** (Figure 44). Mais les dispositifs réalisés avec une couche mésoporeuse de ZnO n'ont pas permis de dépasser 0,16% de rendement. Le même groupe de recherche a amélioré la structure et publié la synthèse des colorants **KFH-2** et **KFH-3** (Figure 44) en 2011⁶³. L'optimisation des conditions de sensibilisation de la couche de ZnO a permis d'atteindre un rendement de 1,23% pour **KFH-3** et de 0,49% pour **KFH-2** en absorbant pratiquement seulement la partie infrarouge du spectre solaire (la bande d'absorption est comprise entre 650 nm et 850 nm) ce qui permettrait d'avoir un colorant complètement transparent et donc utilisable pour une application de fenêtre photovoltaïque.

Outre les faibles rendements observés avec les cyanines, ces composés sont très peu stables sous illumination puisqu'on peut observer une dégradation du motif cyanine en quelques heures^{64,65}. De plus, les cyanines sont connues pour avoir une forte tendance à s'agréger à l'interface liquide-solide à cause des forces attractives inhérentes aux molécules chargées⁶⁶. C'est pourquoi ces composés sont actuellement peu étudiés comme sensibilisateurs en cellule solaire.

Par contre, les squaraines présentent une meilleure photo-stabilité grâce à la présence du groupement acide squarique rigide au sein de la chaîne polyméthine. Cela permet de multiplier par un facteur 10 la stabilité des squaraines par rapport aux cyanines⁶⁷. Paek et al.⁶⁸ ont pu vérifier la stabilité des colorants à base de squaraines **JK-216** et **JK-217** (Figure 45) dans des conditions d'éclairement AM1.5G (100 mW.cm^{-2}) en continu à 60°C. Au bout de mille heures, soit environ un an en conditions d'utilisation réelle, le rendement des dispositifs est passé de 2,4% à 3%. Les cellules montrant une légère perte en V_{oc} (-0,085 V) largement compensée par la forte augmentation de la densité de courant ($+2,69 \text{ mA.cm}^{-2}$). Ces résultats sont obtenus avec un électrolyte spécialement formulé pour les tests de dégradation mais des rendements supérieurs peuvent être obtenus avec un électrolyte plus classique (respectivement 5,5% et 6,26%) (Figure 45).

Au même titre que les cyanines, les squaraines sont utilisés pour leurs propriétés émissives intéressantes et leurs coefficients d'extinction élevés (souvent supérieurs à $100000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Une des premières intégration du motif squaraine au sein d'un colorant infrarouge a permis d'obtenir un colorant de couleur bleu, le colorant **B1** (Figure 45). Ce squaraine symétrique absorbe jusqu'à 750 nm et permet d'obtenir un rendement de 3,7%. Afin d'amplifier le

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

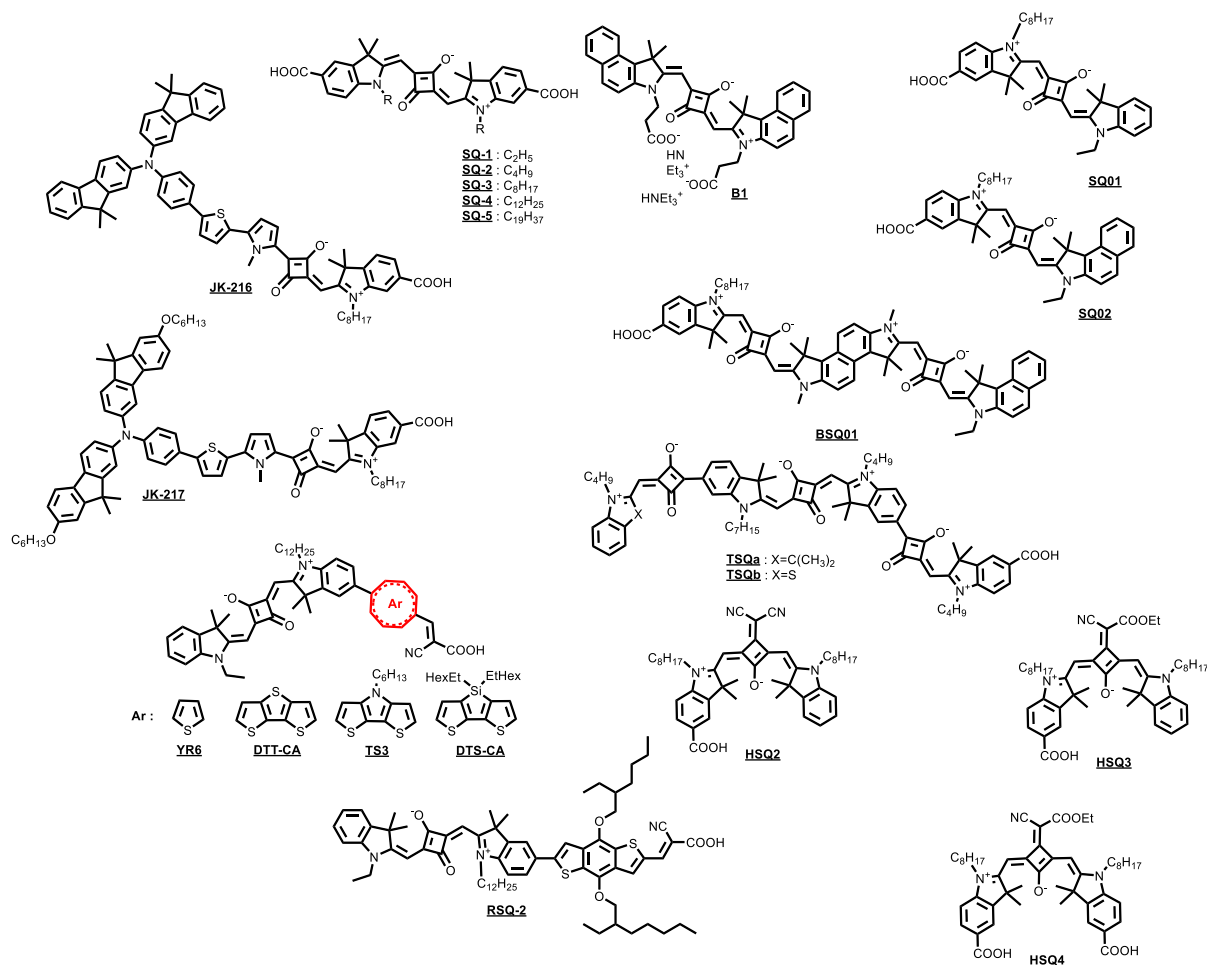
caractère donneur-accepteur de la molécule, deux colorants asymétriques analogues à **B1** ont été publiés par Geiger et al.⁶⁹. **SQ01** et **SQ02** (Figure 45) diffèrent simplement d'un cycle benzénique supplémentaire sur le motif donneur indoline. Le fait d'étendre la conjugaison dans le cas de **SQ02** permet de décaler la bande à transfert de charge par un effet bathochrome (+15 nm) et d'augmenter les coefficients d'extinction molaires par un effet hyperchrome (respectivement 292000 et 319000 M⁻¹.cm⁻¹). Cette simple modification du spectre a permis d'atteindre un rendement de 5,4% pour **SQ02** contrairement à 4,5% pour **SQ01**.

Bien qu'atteignant des rendements corrects, ces deux colorants possèdent des niveaux d'énergie encore éloignés des limites du système étudié. C'est pourquoi, Kuster et al. ont cherché à décaler la bande à transfert de charge vers le rouge en proposant la structure étendue du colorant **BSQ01**⁷⁰. L'absorption de ce colorant atteint effectivement 800 nm mais le rendement de conversion ne dépasse pas 1.3% à cause d'un recouvrement des densités électroniques des niveaux frontières trop important et d'une forte agrégation résultant, très probablement, des charges portées par la molécule.

La même stratégie d'extension linéaire de la conjugaison a été utilisée par Maeda et al.⁷¹ avec les colorants **TSQa** et **TSQb** (Figure 45). Au lieu d'étendre le motif indoline avec un groupement naphthalène, les auteurs ont proposé d'augmenter le nombre de motifs squariques. En solution, ces deux colorants absorbent jusqu'à 950 nm et jusqu'à plus de 1000 nm lorsqu'ils sont greffés sur TiO₂, le faible gap de ces deux colorants (1,32 eV et 1,29 eV) n'empêche pas d'obtenir une force motrice suffisante pour le processus d'injection ($\Delta_{inj}=0,11$ V) et de régénération suffisante ($\Delta_{reg}=0,32$ V). Le spectre IPCE de ces colorants s'étend de 400 nm à 1000 nm avec une valeur moyenne de 20%. Le rendement de conversion de ces dispositifs (respectivement 2,13% et 2,43%) reste faible à cause de Δ_{inj} par rapport à la bande de conduction du TiO₂ suffisante mais pas optimale.

Jusque-là, tous les exemples de colorants décrits présentent des rendements peu élevés à cause des problèmes d'agrégation et de recombinaison liée à la structure ionique de la molécule. L'ajout de longues chaînes alkyles solubilisantes est un moyen bien connu de la littérature du domaine pour supprimer ces phénomènes limitants⁷²⁻⁷⁴. Pandey et al.⁷⁵ ont étudié l'influence de la longueur des chaînes alkyle présentes sur un colorant squaraine (**SQ-1**, **SQ-2**, **SQ-3**, **SQ-4** et **SQ-5** - Figure 45). Les auteurs ont pu démontrer que l'augmentation de la longueur de chaîne permettait d'améliorer les paramètres électriques (V_{oc} , J_{sc} et FF) en augmentant le temps de vie de l'électron et en diminuant l'agrégation de ces colorants.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbants proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.



colorant	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Bandgap (eV)	Ref.
B1	8,6	0,59	0,73	3,7	1,54	76
SQ01	10,5	0,60	0,71	4,5	1,60	69
SQ02	11,3	0,667	0,72	5,4	1,59	69
BSQ01	3,11	0,54	0,76	1,3	1,46	70
SQ-1	4,03	0,56	0,64	1,46	1,90	75
SQ-2	4,39	0,58	0,65	1,66	1,90	75
SQ-3	5,09	0,60	0,69	2,09	1,90	75
SQ-4	5,31	0,61	0,67	2,17	1,80	75
SQ-5	5,40	0,60	0,71	2,29	1,90	75
JK-216	13,92	0,61	0,74	6,29	1,72	68
JK-216*	5,08	0,70	0,54	1,96	1,72	68
JK-217	13,73	0,58	0,70	5,54	1,68	68
JK-217*	4,5	0,71	0,52	1,62	1,68	68
TSQa	8,05	0,45	0,59	2,13	1,32	71
TSQb	8,89	0,45	0,61	2,43	1,29	71
YR6	14,2	0,65	0,70	6,5	1,76	77
DTT-CA	13,1	0,64	0,72	6,0	1,76	77
TS3	13,5	0,61	0,68	5,6	1,74	77
DTS-CA	19,1	0,68	0,68	8,9	1,82	77
HSQ2	11,55	0,58	0,61	4,11	1,77	78
HSQ3	13,95	0,58	0,57	4,60	1,75	78
HSQ4	15,61	0,56	0,65	5,66	1,74	78
RSQ-2	18,77	0,54	0,68	6,84	1,85	79

Figure 45 - Structures chimiques des colorants à base de motif squaraine et tableau récapitulatif des propriétés photovoltaïques de ces colorants.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

Les squaraines montrent typiquement une forte et fine bande d'absorption à partir de 600 nm, suivant la structure chimique associée. Afin d'étendre l'absorption vers les petites énergies, Qin et al.⁷⁸ ont proposé de fonctionnaliser le motif cétone présent sur le cœur squarate central avec différents groupements accepteurs. Les colorants **HSQ2**, **HSQ3** et **HSQ4** (Figure 45) adoptent une configuration *cis* avec deux accepteurs différents (dicyanoéthène et éthyle cyanoacrylate) ainsi qu'une ou deux fonctions carboxyles utilisées pour le greffage du colorant. L'ajout de ces groupements électro-accepteurs permet de décaler la bande à transfert de charge d'un effet bathochrome allant jusqu'à 56 nm par rapport à un squaraine de configuration *trans*. Le groupement dicyanoéthène déstabilise fortement les niveaux d'énergie de **HSQ2** contrairement au groupement éthyle cyanoacrylate qui permet de modifier seulement le niveau HOMO de **HSQ3** et **HSQ4**. Les performances photovoltaïques de ces colorants (Figure 45) atteignent 4,10% pour **HSQ2**, 4,60% pour **HSQ3** et 5,66% pour le colorant **HSQ4** comparé au colorant de référence en configuration *trans* qui atteint 3,27%. Le rendement de conversion supérieur de **HSQ4** et sa grande stabilité (rendement stable sur 1000 heures d'éclairement) est expliqué par la présence de deux fonctions d'ancrage permettant une meilleure injection et une accroche plus forte à la surface du TiO₂. La configuration *cis* permet de rendre plus accessible le niveau HOMO pour le couple redox améliorant l'efficacité de régénération⁸⁰. Il est intéressant de noter que le colorant **HSQ4** a pu être utilisé en co-sensibilisation d'un colorant absorbant dans le visible pour augmenter significativement le rendement global du dispositif de 6,3% à 8,7%⁸¹, montrant bien le potentiel de ces colorants pour convertir les photons de la gamme proche infrarouge.



HSQ4

En revanche, ces colorants souffrent toujours de processus de recombinaisons et d'agrégation limitant la V_{OC} et la densité de courant. Jradi et al.⁷⁷ ont proposé d'introduire un pont π -conjugué entre le squaraine et la fonction d'ancrage. Différentes briques ont pu être intégrées avec un motif squaraine comme le thiophène (**YR6**), le dithienothiophène (**DTT-CA**), le dithienopyrrole (**TS3**) et le dithienosilole (**DTS-CA**) (Figure 45). Les mesures du spectre d'absorption des colorants greffés sur TiO₂ montrent que l'ajout de chaînes encombrées sur le motif dithienosilole permet de diminuer fortement le pic d'absorption caractéristique des agrégats de squaraines. Un autre synthon dialcoxy benzodithiophène a aussi été utilisé comme pont π -conjugué (**RSQ-2**-Figure 45) menant à un colorant avec un rendement photovoltaïque appréciable (6,7%) mais avec une faible absorption dans la gamme infrarouge⁷⁹.

2. Colorants absorbeurs proche infrarouge de structure donneur-accepteur

On définit les colorants donneur-accepteur (D-A) par l'assemblage moléculaire d'un groupement chimique électro-riche avec un groupement chimique électro-déficient. Ces deux éléments de charges différentes sont en général séparés par un pont π -conjugué assurant la liaison électronique entre ces deux parties. Lors de l'excitation du colorant par un photon, la densité électronique de l'orbitale moléculaire HOMO localisée sur la partie donneuse (Figure 46) va être transférée vers l'orbitale moléculaire LUMO centralisée sur la partie acceptrice de la molécule. Ce transfert de densité électronique induit la création d'une transition HOMO-LUMO créant une bande d'absorption aussi appelé bande à transfert de charge interne où

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

« *Internal Charge Transfer (ICT)* » en anglais. En règle générale, cette bande d'absorption se situe dans le domaine visible et possède un coefficient d'extinction molaire souvent supérieur à $10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

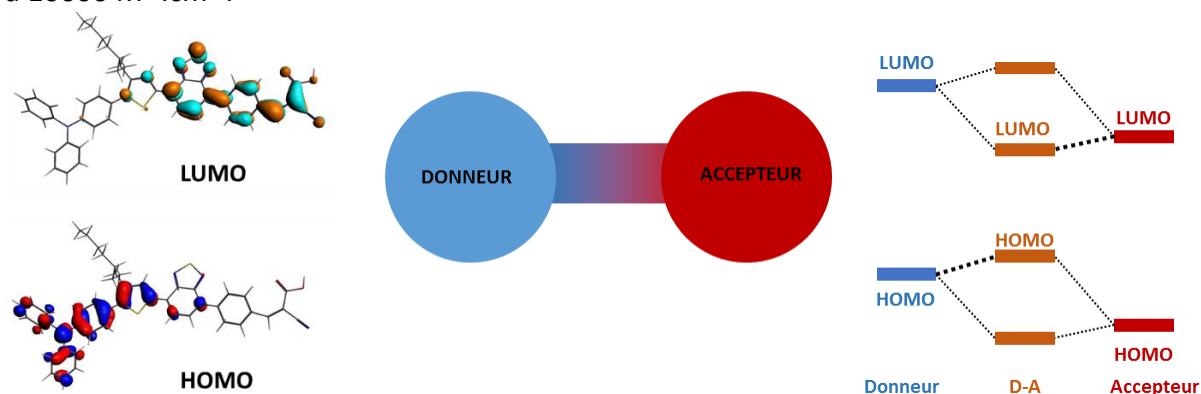


Figure 46 – Représentation des densités électroniques des niveaux HOMO et LUMO pour le colorant RK1 obtenue par calcul DFT reproduit de la publication de Joly et al.⁸² et Schéma du principe d'un colorant donneur-accepteur.

Le principal intérêt de la structure D-A est de pouvoir modifier les niveaux d'énergie HOMO et LUMO en fonction des groupements utilisés (Figure 46). En effet, la position de l'orbitale moléculaire HOMO de la molécule D-A est principalement dictée par le niveau HOMO du groupement donneur et celle de l'orbitale moléculaire LUMO par le groupement accepteur. En utilisant différents groupements donneurs ou accepteurs, on peut moduler les niveaux d'énergie et donc l'absorption du colorant. Dans l'optique de décaler la bande ICT vers le proche infrarouge, il est logique d'utiliser soit une stratégie de modification du niveau HOMO soit de modifier le niveau LUMO. Par exemple, Hao et al.⁸³ ont proposé un colorant à base d'indoline comme motif donneur et de 1,3-Bis(dicyanométhylidène)indane comme motif accepteur (**HY105**-Figure 47). Le spectre d'absorption de **HY105** s'étend jusqu'à 800 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $14000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le rendement présenté n'est que de 0,5% à cause de la fonction d'ancrage éloignée de la fonction acceptrice qui ne permettant pas d'injecter correctement l'électron présent sur l'orbitale LUMO.

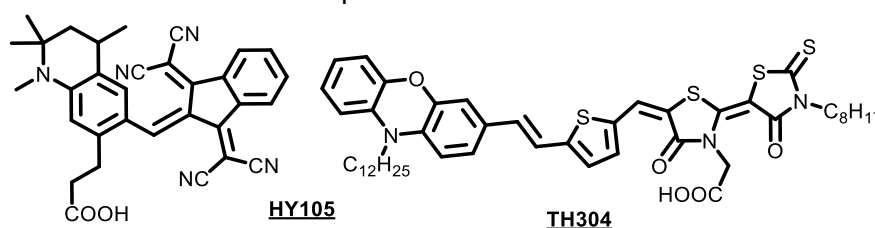


Figure 47 – Structures chimiques de colorants organiques donneur-accepteur.

Sur le colorant **TH304** (Figure 47) la fonction d'ancrage est présente sur le motif corhodanine séparé du motif donneur phenoxazine par un pont π -conjugué vinylthiophène. Cette séparation dissocie la distribution électronique des niveaux HOMO et LUMO permettant une meilleure séparation des charges et une meilleure injection. Cette localisation dipolaire permet d'augmenter la force d'oscillateur et l'absorption jusqu'à 920 nm avec un coefficient d'extinction de $41000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ce colorant présente un rendement de conversion de 3% avec une densité de courant de $14,40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une V_{oc} de 0,39 V, connotant une forte recombinaison entre l'électrolyte et l'oxyde semiconducteur⁸⁴. De nombreux exemples de colorants D- π -A ont été décrits dans la littérature sans pour autant aboutir à des rendements comparables à ceux des complexes de ruthénium ou des porphyrines⁸⁵.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

En 2011, Zhu et al.⁸⁶ proposent donc un nouveau concept de colorant « D-A- π -A » (Figure 48) en introduisant un accepteur secondaire benzothiadiazole dans la chaîne conjuguée.

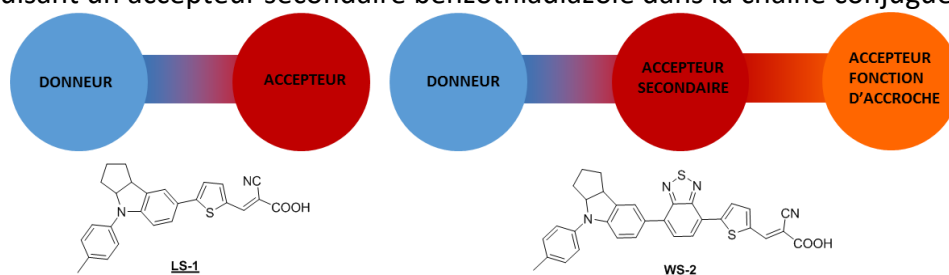


Figure 48 - Schéma des deux concepts D- π -A et D-A- π -A avec deux exemples de colorants issus de la publication de Zhu et al.⁸⁶

L'addition de cet accepteur secondaire a pour effet de décaler la bande ICT vers le rouge (gain de 100 nm entre **LS-1** et **WS-2**), d'optimiser les niveaux d'énergie et d'augmenter la stabilité des colorants notamment avec le motif indoline.

Suivant ce concept, Liyanage et al.⁸⁷ ont proposé une étude comparative entre trois colorants (**NL-3**, **NL-5** et **NL-6** - Figure 49). Bien que le domaine d'absorption de **NL-5** soit plus étendu que celui de **NL-3** (respectivement $\lambda_{\text{onset}} = 840$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 672$ nm pour **NL-5** et $\lambda_{\text{onset}} = 795$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 651$ nm), le rendement de conversion de **NL-3** de 2,3% est plus élevé que celui de **NL-5** (1,6%). Cette différence peut s'expliquer par le coefficient d'extinction molaire deux fois plus élevé pour **NL-3** ($18000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que pour **NL-5** ($9000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mais aussi par une plus faible cinétique de régénération liée à une faible ΔE_{reg} . Une autre modification structurale de **NL-3** a permis de significativement améliorer le rendement de conversion jusqu'à 7,1% pour le colorant **NL6**. En effet, le remplacement du cycle thiophène par un cycle phényle permet d'augmenter le taux d'injection au détriment de l'absorption qui est modifiée par un déplacement hypsochrome de la bande ICT (perte de 65 nm sur le λ_{onset}).

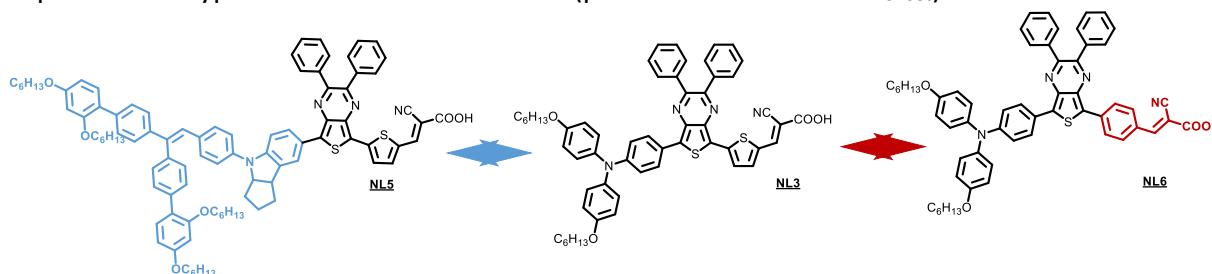


Figure 49 – Structures chimiques de 3 colorants D-A- π -A montrant la stratégie d'amélioration des performances décrite par Liyanage et al.⁸⁷

De nombreux groupements donneurs ont été décrits dans la littérature^{73,88,89} et leurs effets sur les propriétés optiques et électroniques sont relativement bien identifiés. Par contre, peu d'études ont été réalisées sur les motifs électro-déficients et seuls quelques exemples ont atteint de fortes absorptions dans la gamme proche infrarouge.

Le motif quinoxaline ainsi que son dérivé thienyle, le motif thienopyrazine, sont des motifs fortement électro-déficients largement utilisés comme groupement accepteur dans des polymères à faible bande interdite^{90,91}. Ces deux briques ont été intégrées comme accepteur secondaire pour étendre l'absorptivité de ces colorants D-A- π -A (voir Figure 50).

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

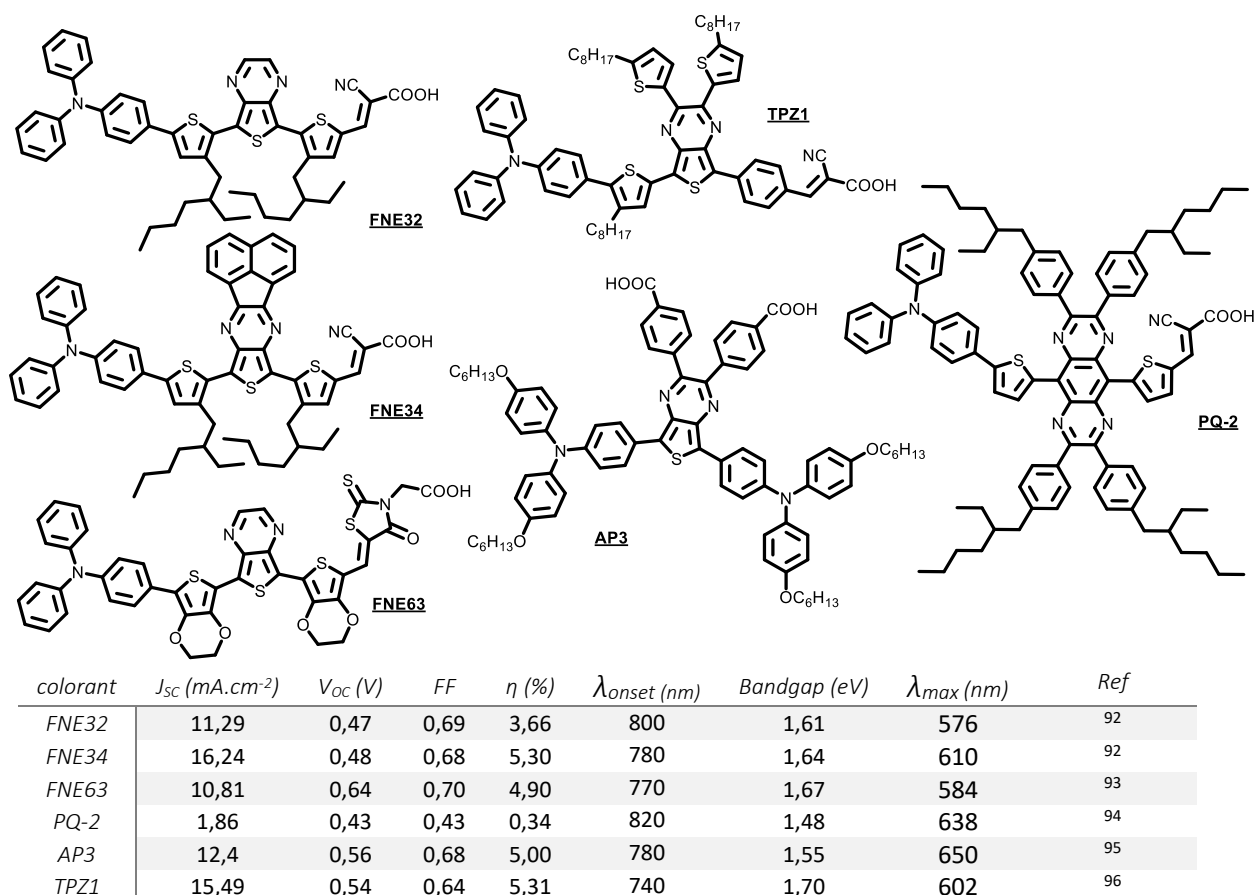


Figure 50 - Structure chimiques et tableau récapitulatif des performances des colorants FNE32, FNE34, FNE63, PQ-2, AP3 et TPZ1.

Ces quatre colorants montrent des rendements de conversion peu élevés allant de 0,34% à 5,30%. On remarque que le colorant disposant du bandgap le plus faible **PQ-2** (1,48 eV) présente un faible rendement (0,34%). Cette corrélation est principalement causé par le niveau LUMO du colorant aligné avec le quasi-niveau de Fermi du TiO₂⁹⁴, ce qui rend le processus d'injection thermodynamiquement défavorable. Ce phénomène récurrent pour les colorants à faible gap montre bien la difficulté de concevoir de tels matériaux.

Les colorants à base de thienopyrazine présentent des bandgap plus élevés (~1,6 eV) et des niveaux d'énergie supérieurs à la bande de conduction du TiO₂, ce qui permet une bonne injection et donc de bonnes densités de courant. Peddapuram et al.⁹⁵ ont utilisé la capacité de substitution du cycle pyrazine pour introduire directement la fonction d'ancrage sur la thienopyrazine (**AP3**). Ce motif D-A-D permet d'obtenir un colorant vert avec des propriétés électriques modestes absorbant jusqu'à 800 nm.

Plus récemment, notre groupe a présenté un colorant à base de thienopyrazine⁹⁶, **TPZ1**, comportant deux thiophènes sur le cycle pyrazine permettant d'augmenter l'absorptivité de cette famille de colorant. Nous avons présenté une nouvelle voie de synthèse nous conduisant à un colorant dissymétrique à base de thienopyrazine. Dans cette étude, le motif thienopyrazine présente un caractère quinoïdal fort permettant d'augmenter la gamme d'absorption jusqu'à 750 nm comparé aux motifs quinoxaline et dithienoquinoxaline présents dans cette étude absorbant jusqu'à 580 nm. Ce colorant a montré des performances atteignant 5,31% avec un spectre IPCE continu de 30% entre 350 nm et 800 nm.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

Mise à part les dérivés quinoxalines, d'autres groupements électro-déficients comme l'isoindigo⁹⁷ (**ICD3**) et le dicétopyrrolopyrrole⁹⁸ (**DPP**) (**DB**) ont été introduits au sein d'un colorant D-A (Figure 51) dans le but de convertir des photons infrarouges.

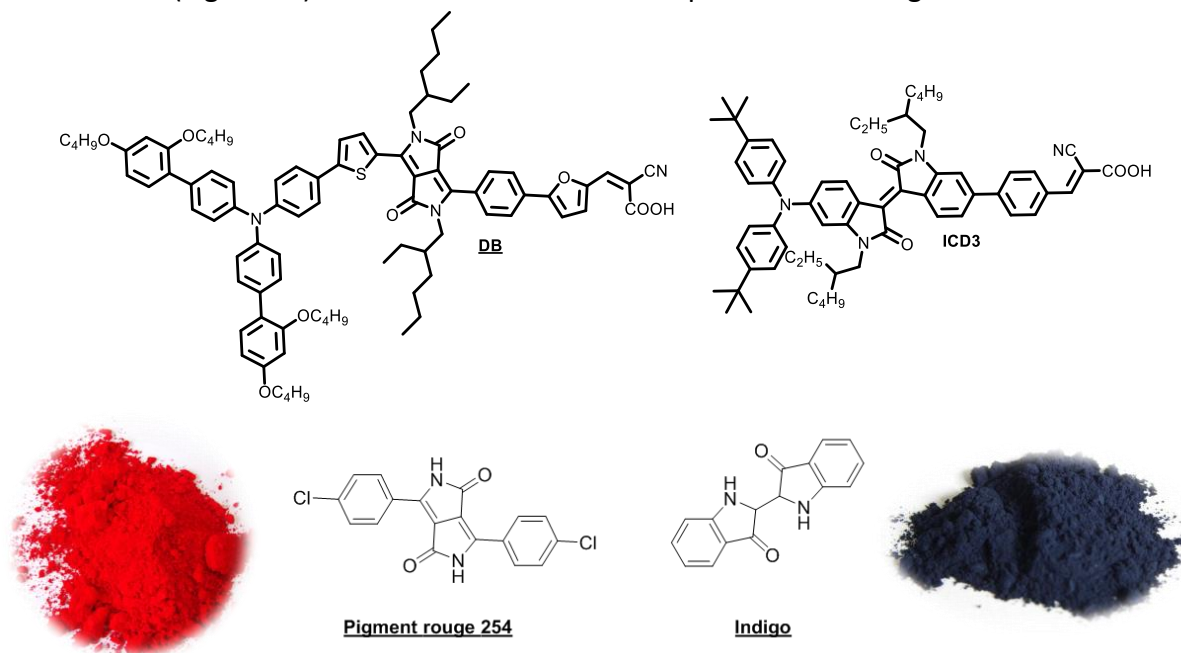


Figure 51 – Structures chimiques des colorants à base de motifs dicétopyrrolopyrrole et isoindigo ainsi que les pigments Rouge 254 et indigo utilisés dans l'industrie.

Les motifs isoindigo et DPP sont des chromophores souvent utilisés dans des pigments commerciaux comme par exemple le rouge 254 (rouge Ferrari) ou l'indigo utilisé pour colorer les jeans (Figure 51). Ces chromophores intégrés à des colorants organiques présentent de forts coefficients d'absorption et une excellente stabilité chimique. En revanche, la bande à transfert de charge est très peu déplacée vers les grandes longueurs d'ondes y compris en utilisant un donneur fort comme dans le cas du colorant **DB**. Ces deux colorants présentent des absorptions atteignant environ 750 nm soit qu'une très petite partie de la gamme visée. Néanmoins, ces colorants présentent des rendements de conversion intéressants (7,55 % pour **ICD-3** et 7,3 % pour **DB**).

3. Conclusion sur les colorants absorbeurs proche infrarouge organiques

Les colorants organiques présentent des domaines d'absorption moins étendus que les complexes organométalliques mais présentent d'autres avantages qui en font des candidats intéressants à développer pour des applications comme matériaux absorbeurs proche infrarouge.

Bien que les colorants à base de cyanines soient les premiers exemples décrits, ils présentent des faibles rendements et une faible stabilité sous illumination. Les problèmes d'agrégation et la mauvaise dissociation des charges au sein de la molécule limite l'intérêt de ces matériaux en cellules solaires à colorant.

Les polyméthines à base de squaraines présentent de meilleures propriétés d'absorption (coefficients d'extinction molaires élevés) mais aussi de meilleures efficacités en dispositifs (meilleure performance : 8,9%). Les structures décrites permettent d'absorber efficacement

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

dans le domaine proche infrarouge mais souffrent de problèmes d'agrégation augmentant les processus de recombinaisons. La structure zwitterionique de ces colorants peut être problématique dans la synthèse et la purification de ces composés.

A l'opposé, la structure donneur-accepteur permet de moduler assez aisément les propriétés optoélectroniques des colorants en fonction des synthons utilisés (décalage de la bande à transfert de charge et augmentation du coefficient d'extinction molaire). En effet, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont dépendants des groupements électro-riches ou des groupements électro-déficients incorporés au colorant. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur chaque partie du colorant et la littérature abondante permet d'avoir un recul suffisant pour optimiser la structure de ces composés en fonction des propriétés visées⁹⁹⁻¹⁰¹. Conjointement à ces propriétés modulables, ces colorants ont une structure chimique souvent plus robuste et stable sous illumination¹⁰².

Pour toutes ces raisons ainsi qu'un savoir-faire du laboratoire dans la synthèse de colorants D-A- π -A^{72,82,103}, nous avons choisi de développer ce type de structures dans cette thèse.

IV. Conclusion de l'étude bibliographique

Ce chapitre bibliographique nous a permis d'identifier les différentes stratégies d'amélioration de chaque type de colorants, menant à des matériaux absorbant de plus en plus efficacement dans le domaine proche infrarouge. Au cours de l'écriture de ce chapitre il nous est apparu judicieux de comparer ces colorants en mettant en relation le rendement de conversion obtenu et la largeur de bande interdite du colorant (Figure 52). Logiquement, on devrait observer une augmentation du rendement de conversion en fonction de l'extension du domaine spectral. Or, mis à part les complexes de ruthénium et d'osmium qui, comme nous l'avons vu, posent d'autres problèmes, une tendance inverse se dégage. En effet, le rendement de conversion tend à diminuer jusqu'à une valeur de bande interdite de 1,3 eV, qui correspond à la valeur théorique calculée précédemment pour le système TiO₂/Iode. Ce constat simple montre bien que l'optimisation de la gamme d'absorption est importante mais qu'elle n'est pas suffisante pour atteindre des colorants absorbeurs proche infrarouge efficaces. Il apparaît que l'adéquation des niveaux d'énergie par rapport au système utilisé (oxyde/couple redox) sera un élément fondamental à prendre en compte dans cette thèse.

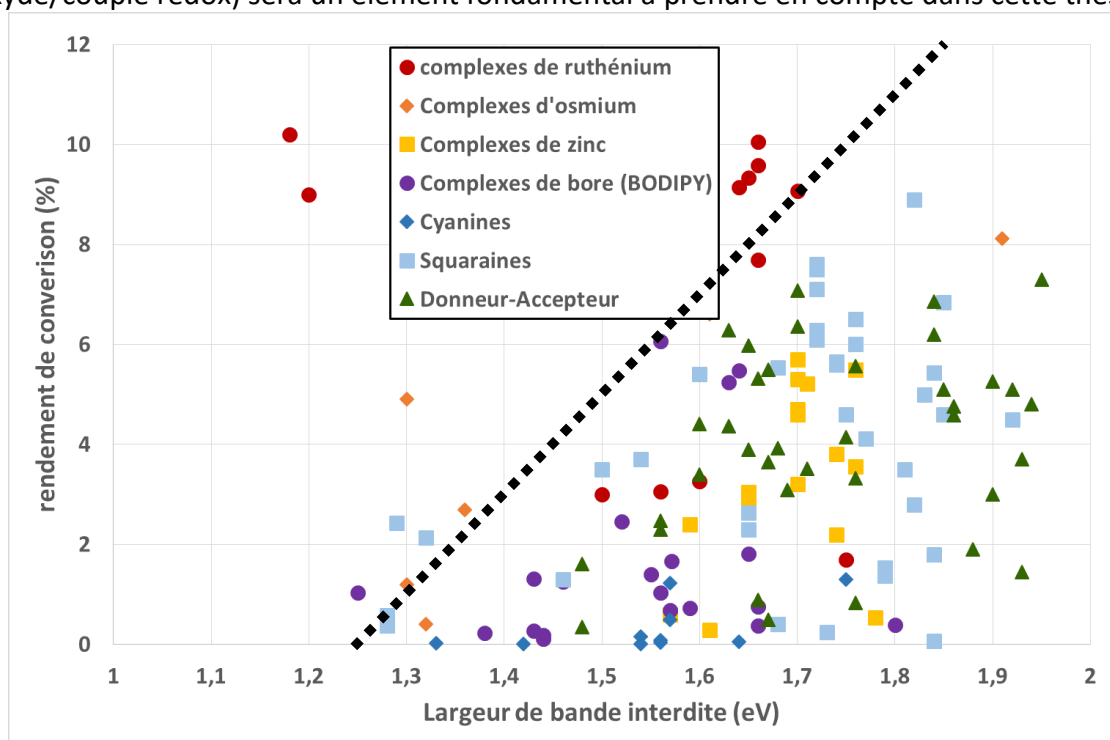


Figure 52 – Rendement de conversion en fonction de la largeur de bande interdite pour 144 colorants absorbeurs proche infrarouge (il est à noter que les valeurs de largeur de bande présentées sont des valeurs électrochimiques mais que suivant les informations disponibles, la largeur de bande interdite optique a été utilisée dans certains cas).

On a pu constater dans ce chapitre que les colorants organiques représentaient une alternative intéressante aux colorants à base de complexes organométalliques de par leurs propriétés optiques modulables par le biais de l'ingénierie moléculaire et par leurs stabilités. Lorsque l'on observe la densité de courant produite par les colorants organiques en fonction de la largeur de bande interdite (Figure 53), on peut constater que seuls les colorants donneur-accepteurs et les squaraines peuvent conduire à des densités de courant élevées avec des largeurs de bande interdite comprises entre 1,6 et 1,9 eV (soit un λ_{onset} de 650 nm à 775 nm). On peut aussi noter que très peu de colorants ayant une largeur de bande interdite inférieurs à 1,6 eV et produisant plus de 5 mA.cm⁻² ont été décrits.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

L'objectif de cette thèse réside dans le nécessaire développement de colorants ayant une grande gamme d'absorption ($E_g < 1,6$) permettant d'accéder à de hautes densités de courant (la V_{oc} étant principalement dictée par le choix de l'oxyde et du système rédox).

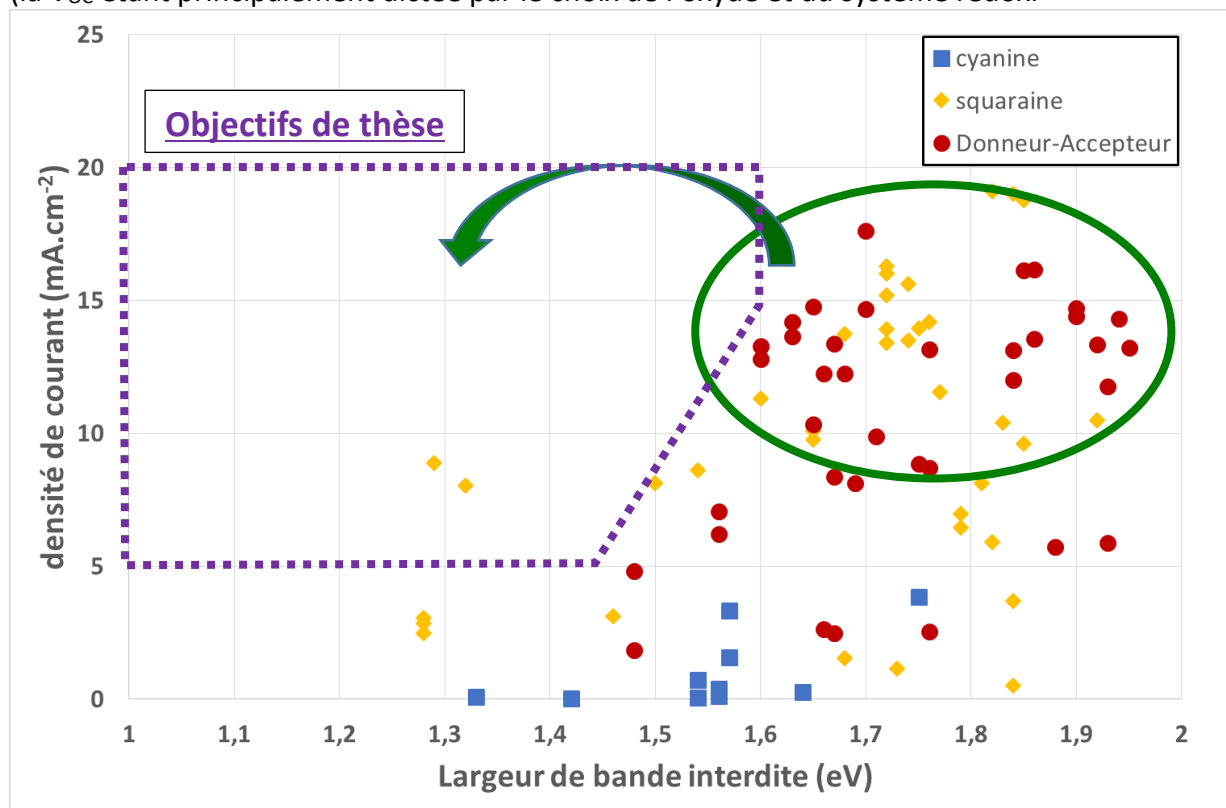


Figure 53 – Densité de courant de dispositifs DSSC en fonction de la largeur de bande interdite pour les colorants organiques absorbeurs proche infrarouge (il est à noter que les valeurs de largeur de bande présentées sont des valeurs électrochimiques mais que suivant les informations disponibles, la largeur de bande interdite optique a été utilisée dans certains cas).

Grâce à ce chapitre, on a constaté que très peu de motifs électro-déficients forts au sein d'un colorant absorbeur proche infrarouge ont été décrits. La plupart des colorants publiés sont à base de benzothiadiazole, quinoxaline, thienopyrazine ou à base de motif dicétopyrrolopyrrole (DPP et Isoindigo) (Figure 54). Les spectres d'absorption de ces matériaux s'étendent pour la plupart de 300 nm à seulement 750-800 nm, soit une faible part de la gamme proche infrarouge.

Il apparaît donc indispensable d'intégrer de nouveaux hétérocycles électro-déficients permettant d'augmenter considérablement la gamme d'absorption des colorants et donc, de potentiellement améliorer la densité de courant obtenue.

Afin de sélectionner les synthons les plus prometteurs pour les intégrer à des colorants, il convient d'étendre notre recherche bibliographique au domaine des cellules à hétérojonction volumique. En effet, nombre de ces synthons sont aussi largement utilisés dans les structures D-A des polymères à faible largeur de bande interdite « *low band gap* » pour une utilisation en cellule solaire à hétérojonction volumique^{104–108}.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

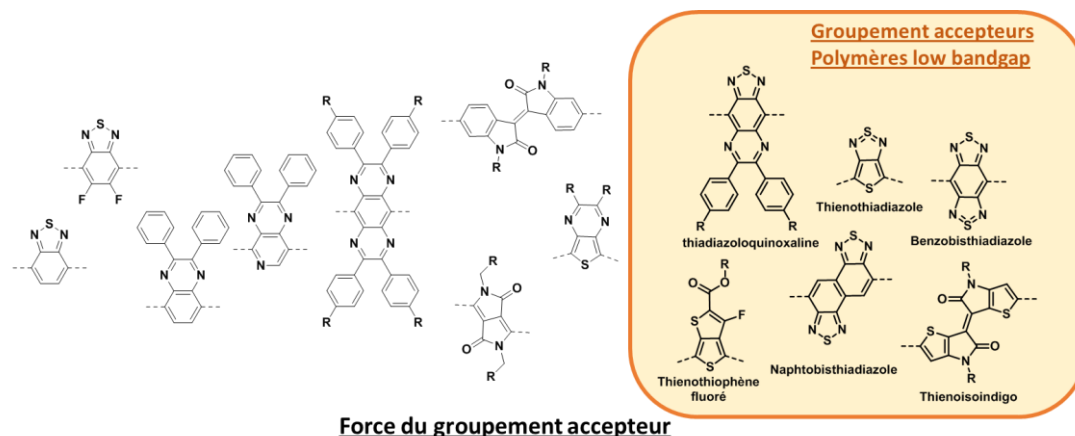


Figure 54– Résumé des structures des motifs électro-déficients présent dans les colorants décrits dans le chapitre 2.

Le domaine des polymères low bandgap possède une grande variété de composés avec une bibliothèque de motifs électro-déficients bien plus étendue qu'en cellule solaire à colorant. Les spectres d'absorption et les niveaux d'énergie présentés par ces matériaux peuvent nous donner une bonne idée des propriétés futures d'un colorant qui serait basé sur ces motifs. Par exemple, la brique thienothiophène fluorée a été intégrée au polymère low bandgap **PTB7** menant à un rendement de conversion de 9.21%¹⁰⁹. Ce polymère possède des niveaux d'énergie compatibles avec notre système (HOMO : - 5,15 eV/LUMO : -3.31 eV) mais avec un pied de bande proche de 780 nm, soit très peu d'absorption dans la gamme proche infrarouge. Sachant que l'absorption d'un polymère est en général plus étendue que celle d'une petite molécule¹¹⁰, on peut raisonnablement écarter cette brique de notre étude.

Le composé benzothiadiazole (**BTD**) est largement utilisé comme brique acceptrice au sein de colorants à haut rendement^{103,111} et différents dérivés¹¹² de ce composé sont présents aux sein de polymères low band gap comme le naphthobisthiadiazole, le benzobisthiadiazole et le thienothiadiazole (Figure 54).

Le naphthobisthiadiazole (**NBTD**) diffère du **BTD** par l'extension de conjugaison du cycle benzénique vers le cycle naphthalène ce qui améliore la mobilité électronique mais aussi étend la gamme d'absorption vers le rouge. Par exemple, la comparaison réalisée par Osaka et al.¹¹³ entre deux polymères à base de **BTD** et de **NBTD** a montré le décalage de la bande à transfert de charge de plus de 100 nm avec le polymère à base de **NBTD** jusqu'à 800 nm. Différentes modifications structurales de polymères à base de **NBTD** par Kawashima et al.^{114,115} ont mené à des rendements de conversion supérieurs à 10% (Figure 55) avec un pied de bande allant jusqu'à 800 nm. D'autres composés ont aussi pu atteindre des rendements élevés (>6 %) en cellule polymère classique¹¹⁶⁻¹¹⁸ mais aussi en architecture inverse¹¹⁹.

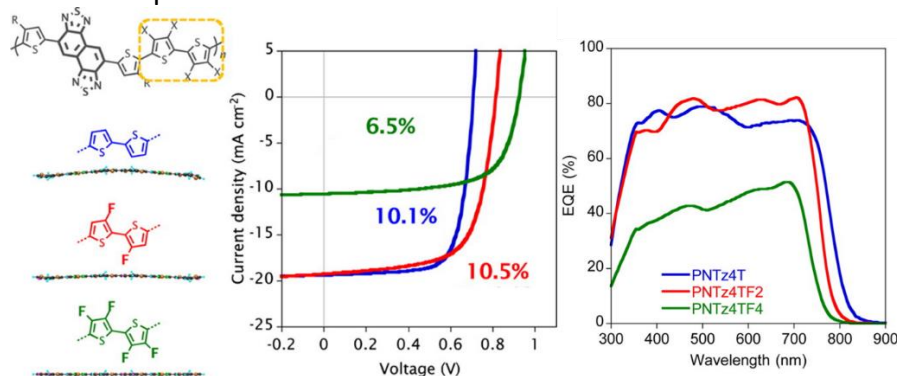


Figure 55 – Différents polymères à base de naphthobisthiadiazole présentant des efficacités supérieures à 10% et une absorption allant jusqu'à 800 nm reproduit et adapté de la publication de Kawashima et al.¹¹⁵

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

Le benzobisthiadiazole (**BBTD**) est un motif symétrique dont le fort caractère électro-déficient provient de sa structure quinoïdale favorisée par la présence d'un soufre hypervalent^{120–122}. Le **BBTD** est très peu utilisé au sein de polymères ou de petites molécules low bandgap pour une application photovoltaïque et il conduit à des matériaux avec des rendements inférieurs à 2%^{123–126}. Par contre, les matériaux contenant ce synthon ont la propriété d'absorber fortement dans la gamme spectrale proche infrarouge (λ_{\max} BBT-2FT > 1200 nm). Cette forte absorption a été utilisée par Hang et al. pour une application de thérapie du cancer photo-thermique de d'imagerie photo-acoustique^{127,128} (Figure 56). Brièvement, le principe de cette méthode est d'infiltrer des nanoparticules jusqu'à la tumeur et de détruire la cellule par augmentation de la température. La chaleur produite localement va induire une dilatation thermique du tissu générant une onde acoustique identifiable.

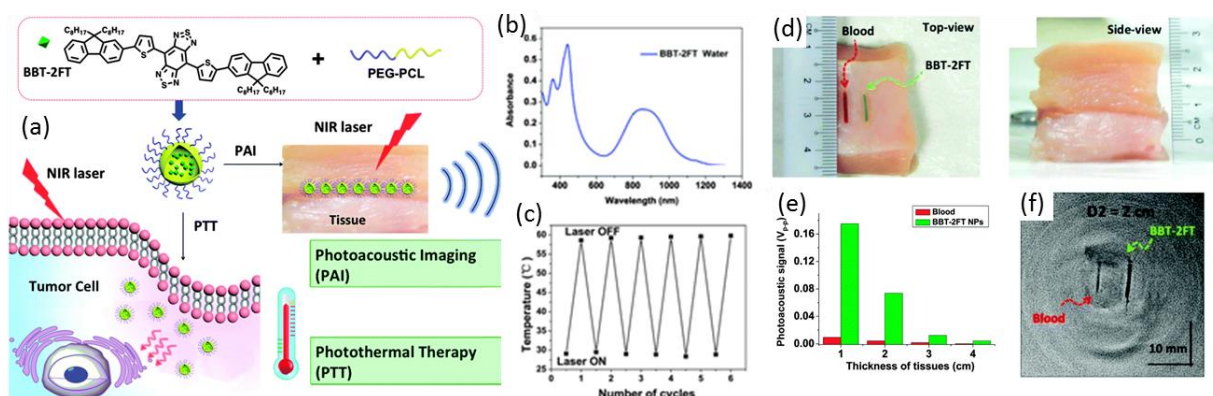


Figure 56 – (a) Illustration de la préparation de nanoparticules à base de molécules de thienothiadiazole et des applications d'imagerie photo-acoustique et de thérapie photo-thermique. (b) Spectre d'absorption de BBT-2FT (c) Augmentation de la température durant 6 cycles d'irradiation laser proche infrarouge ($\lambda=808$ nm). (d) Images de tubes contenant du sang ou BBFT compris entre deux morceaux de tissus de poulet. (e) Signal photo-acoustique des deux échantillons en fonction de la profondeur de pénétration dans les tissus et (f) Image de tomographie photo-acoustique sous illumination. reproduits et adaptés des publications correspondantes^{127,128}.

Outre ces propriétés optiques, différents polymères à base de benzobisthiadiazole montrent des propriétés électroniques intéressantes pour des transistors à effet de champs^{129–131} (ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}=10^5$ - 10^7 et une mobilité en trous de $\mu_h=0,1$ - $3,2$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou plus récemment pour des dispositifs thermoélectriques¹³² avec des facteurs de puissance pouvant aller jusqu'à $14,2$ $\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Le thienothiadiazole (**TTD**) est un autre analogue du benzothiadiazole et a été décrit pour la première fois en 1969 par Bower et al.¹³³. Son caractère électro-accepteur est plus fort que les homologues thienoquinoxaline décrits précédemment. Au début de ces travaux de thèse, très peu de matériaux photoactifs contenant ce motif avaient été décrits. Ce groupement fortement électro-déficient présente lui aussi une structure quinoïdale et permet d'absorber dans la gamme du proche infrarouge. Par exemple, Qi et al.¹³⁴ ont utilisé un copolymère à base de thienothiadiazole absorbant fortement jusqu'à 1200 nm pour atteindre des valeurs de détectivité de 10^{12} Jones soit autant qu'un photo détecteur à base de silicium. La forte absorption de ces composés dans la gamme proche infrarouge a conduit quelques groupes à intégrer ce motif TTD au sein de copolymères D-A ou de petites molécules D-A-D pour les cellules solaires organiques^{124,135–137} (Figure 57).

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

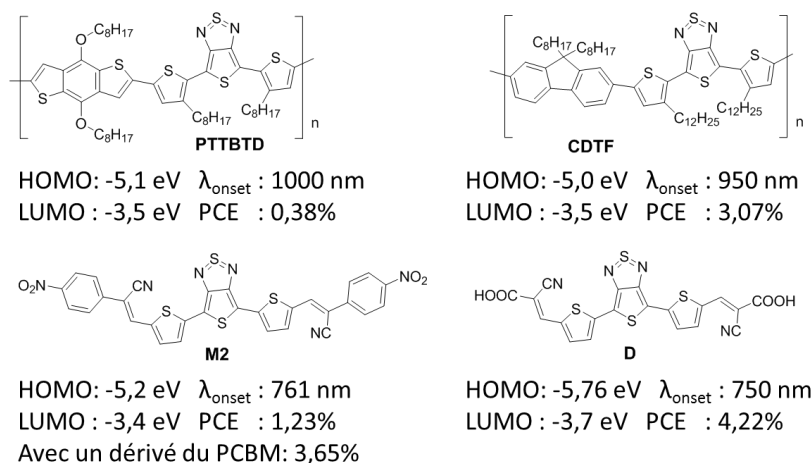


Figure 57 - Structure chimique et résumé des propriétés de différents matériaux comportant un motif thienothiadiazole.

Ces matériaux montrent une forte absorption dans la gamme proche infrarouge et les niveaux d'énergie présentés sont compatibles pour une application en cellule solaire avec les fullerènes. On obtient des rendements de conversion compris entre 0,38% et 3,65% en simple jonction. Il est à noter qu'un seul colorant à base de thienothiadiazole a été décrit dans la littérature par Sharma et al.¹³⁶ et montre une efficacité de conversion de 5,47% avec des niveaux d'énergie compatibles avec le système TiO₂/iode.

Outre la famille des dérivés du benzothiadiazole, le thienoisindigo (**TIIG**) est un motif fortement électro-déficient dérivé de l'isoinidigo. Cette brique a été intégrée dans différents matériaux ayant des applications dans l'électronique organique¹³⁸⁻¹⁴⁰, les photodétecteurs¹⁴¹ ou en cellule solaires organiques à base de polymères^{142,143} ou de petites molécules¹⁴⁴⁻¹⁴⁷. De faibles rendements de conversion sont obtenus (entre 0.5% et 2.5%) en partie à cause du niveau LUMO de ces matériaux trop proches du niveau LUMO du PC₆₁BM (-3,67 eV). En revanche, l'intégration de **TIIG** au sein de ces matériaux permet d'obtenir de très petit gap (≤ 1 eV) absorbant fortement dans le domaine proche infrarouge. Par exemple, Koizumi et al.¹⁴⁸ ont synthétisé trois polymères low bandgap absorbant jusqu'à pratiquement 1400 nm (Figure 58).

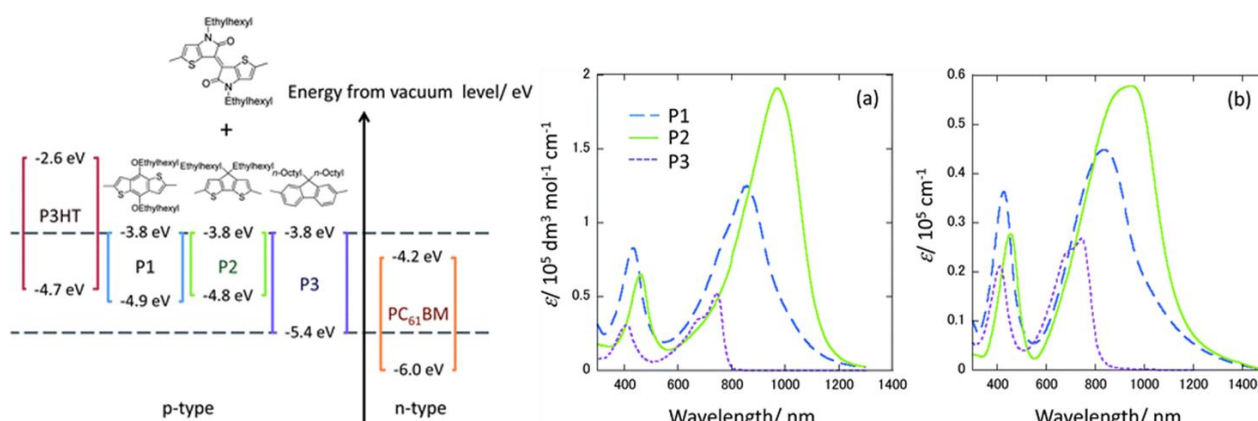


Figure 58 – Niveau d'énergies des polymères P1, P2 et P3 ainsi que les spectres d'absorption des polymères respectifs en solution (a) et en film (b).

V. Objectifs de thèse

Pour faire suite à cette présentation exhaustive des motifs électro-déficients évoqués dans la littérature, il convient de définir les objectifs de ce travail de thèse.

L'intérêt de la présente étude réside dans l'absence de description de ce type de colorant asymétrique inspiré du domaine des polymères et comportant ces synthons. Aussi, l'objectif de cette thèse est d'intégrer certains de ces motifs fortement électro-déficients au sein de colorants asymétriques de structure D-A- π -A. Pour ce faire, ces colorants cibles devront respecter certains critères :

- Tous ces composés électro-déficients sont utilisés au sein de matériaux symétriques et sont accessibles par une chimie assez simple et au final peu décrite. Pour notre application, la désymétrisation du motif électro-déficient est un facteur clé et essentiel dans les voies de synthèses communément appliquées. De ce fait, l'un des principaux objectifs de cette thèse sera de développer de nouvelles voies de synthèse comportant des étapes de désymétrisation simples et efficaces. Les méthodes mises en place devraient nous permettre de synthétiser un colorant D-A- π -A avec une voie de synthèse simple, c'est-à-dire moins de 8 étapes, mais aussi efficace (avec des rendements globaux supérieurs à 20%) et à partir de précurseurs bon marché, afin de disposer de colorants potentiellement intéressants pour une valorisation à plus grande échelle.
- Par ailleurs la récupération des photons infrarouge inutilisés dans la plupart des dispositifs actuels supposera, de décaler la bande à transfert de charge, créée par le motif donneur-accepteur au-delà de 700 nm, soit la limite de la gamme proche infrarouge A. La modification structurale de ces colorants devra donc non seulement améliorer la gamme d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes mais aussi l'absorptivité de la molécule par le biais d'ajout de chromophores.
- S'il a été démontré que le rétrécissement de la largeur de bande interdite va forcément induire une diminution des forces motrices d'injection et/ou de régénération, cette problématique requiert de s'assurer que les niveaux d'énergie des colorants cibles soient compatibles avec le système utilisé TiO₂/iode. Dans le cas contraire, d'autres oxydes ou couples rédox alternatifs existent et pourront être développés.

Afin de répondre à ces trois critères, la première approche de ce travail de thèse sera axée sur les motifs dérivés du benzothiadiazole. Parmi cette famille de quatre motifs électro-déficients, il est apparu primordial d'identifier le ou les motifs potentiellement intéressants vis-à-vis du cahier des charges. Par la suite, nous commencerons par développer trois voies de synthèse différentes dans l'optique de dissymétriser le motif électro-déficient. Nous verrons que ces trois voies nous conduiront à utiliser différents pont π -conjugués menant à la fonction d'ancrage (thiophène ou phényle). L'ajout de plusieurs groupements donneurs, bien connus dans la littérature (thiophène ou triphénylamine), et l'étude de leurs propriétés optoélectroniques par spectroscopie UV-visible et simulation DFT, nous permettront de justifier le choix des colorants cibles. Les colorants formés seront synthétisés et caractérisés par RMN, spectroscopie infrarouge, UV-visible et par voltampérométrie cyclique. Les conclusions de ces études nous permettront d'élucider l'origine des faibles performances

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

observées en cellule solaire de tests. Enfin, nous finirons par conclure sur, d'une part, la pertinence de l'utilisation de ces dérivés et, d'autre part, sur les perspectives envisageables.

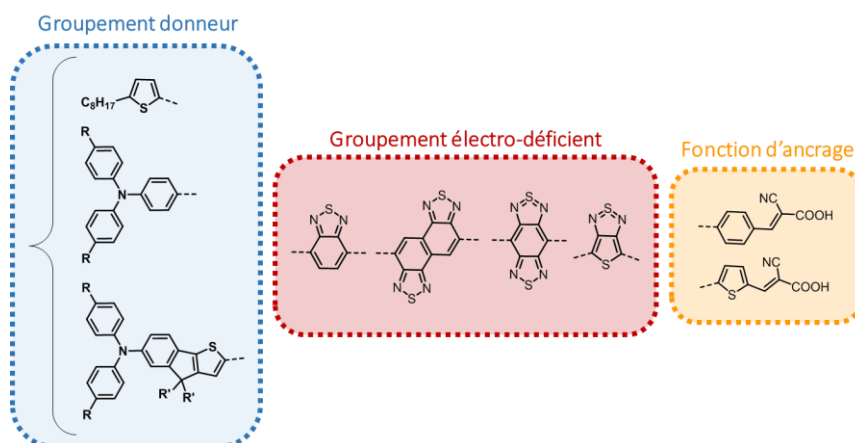


Figure 59 - Stratégies d'intégration des motifs dérivés du benzothiadiazole

Dans le chapitre 4, notre travail se focalisera sur deux stratégies de «HOMO engineering » comportant des composés à base d'isoindigo. La première partie se concentrera sur la modification chimique du cœur isoindigo au moyen d'un ou deux thiophènes et la synthèse dissymétrique de ces composés. Les trois briques acceptrices obtenues seront couplées à deux groupements donneurs à base de triphénylamine ou d'indénothiophène pour obtenir deux séries de colorants comparables entre elles. Dans cette étude, seule la fonction d'accroche phényle cyanoacrylique sera utilisée pour ses bonnes propriétés d'injection¹⁴⁹. Après avoir présenté les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, nous optimiserons les conditions d'imprégnation et la formulation de l'électrolyte pour obtenir de plus hautes performances photovoltaïques. Nous tacherons d'identifier les processus limitant l'efficacité de ces dispositifs en présentant une étude de photophysique réalisée en collaboration avec le laboratoire du Professeur Emilio Palomares, situé à Tarragone en Espagne.

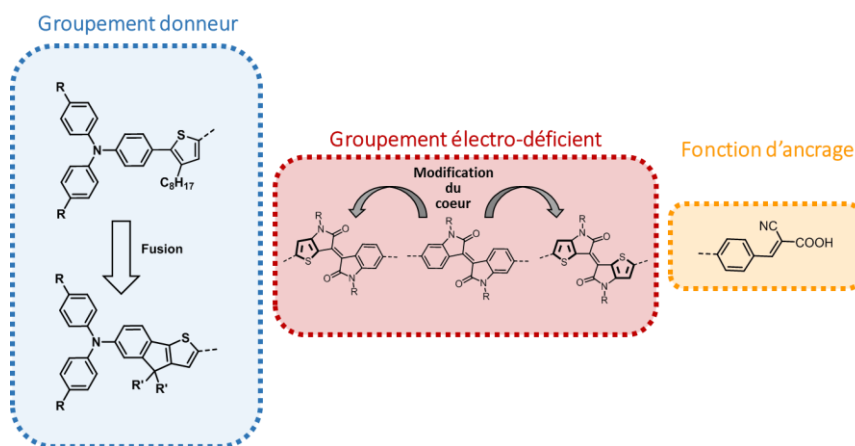


Figure 60 - Stratégies d'intégration de dérivés d'isoindigo au sein d'un colorant

Dans le dernier chapitre, nous chercherons à supprimer les facteurs limitants identifiés lors des précédents chapitres. Pour cela, nous nous appuyerons sur les conclusions réalisés dans cette thèse pour proposer un nouveau colorant bien plus performant et d'envisager différentes voies d'amélioration de ces composés. Nous présenterons aussi les premiers résultats liés au changement des éléments du système TiO_2/I_2 . Ainsi, nous utiliserons différents oxydes semi-conducteur alternatifs au dioxyde de titane (SnO_2 , SnO_2 dopé) au sein de dispositifs solaires puis nous chercherons à remplacer le couple redox I_3^-/I^- par un couple

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

redox purement organique MCMT⁻/BMT. Les premières voies de synthèses ainsi que les premières caractérisations de ces matériaux seront présentées comme perspectives de ces travaux de thèse.

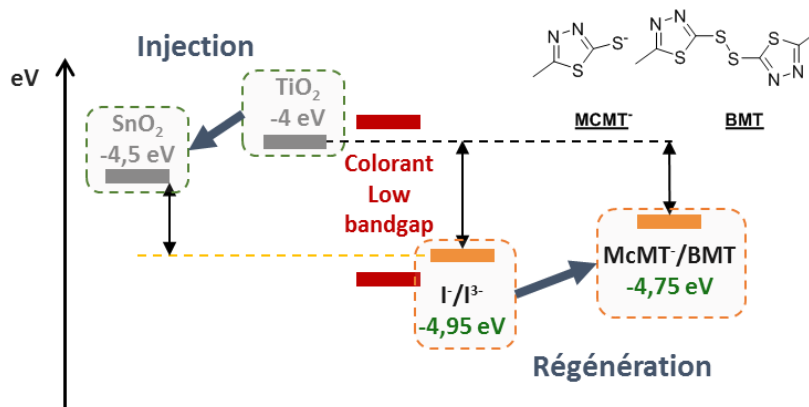


Figure 61 - Stratégies d'amélioration des performances des dispositifs solaires par modification du système utilisé.

VI. Références

- (1) http://www.cie.co.at/div6/cie_134-1999.htm http://www.cie.co.at/div6/cie_134-1999.htm.
- (2) Zhang, S.; Yang, X.; Numata, Y.; Han, L. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Progress and Future Challenges. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1443.
- (3) O'Regan, B. C.; Grätzel, M. A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–739.
- (4) Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157–3171.
- (5) Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Grätzel, M. Efficient Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Black Dye Based on a Trithiocyanato-ruthenium Complex. *Chem. Commun.* **1997**, 1705–1706.
- (6) Kinoshita, T.; Dy, J. T.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H. Wideband Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Phosphine-Coordinated Ruthenium Sensitizer. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 535–539.
- (7) Li, G.; Yella, A.; Brown, D. G.; Gorelsky, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Berlinguette, C. P.; Shatruk, M. Near-IR Photoresponse of Ruthenium Dipyrrinate Terpyridine Sensitizers in the Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5417–5419.
- (8) Chen, B.-S.; Chen, K.; Hong, Y.-H.; Liu, W.-H.; Li, T.-H.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T.; Chi, Y.; Lee, G.-H. Neutral, Panchromatic Ru(II) Terpyridine Sensitizers Bearing Pyridine Pyrazolate Chelates with Superior DSSC Performance. *Chem. Commun.* **2009**, 5844.
- (9) Heimer, T. A.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J. Molecular Level Photovoltaics: The Electrooptical Properties of Metal Cyanide Complexes Anchored to Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11987–11994.
- (10) Sauv e, Genevi ve; Cass, M. E.; Coia, G.; Doig, S. J.; Lauermann, I.; Pomykal, K. E.; Lewis, N. S. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Osmium and Ruthenium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6821–6836.
- (11) Argazzi, R.; Larramona, G.; Contado, C.; Bignozzi, C. A. Preparation and Photoelectrochemical Characterization of a Red Sensitive Osmium Complex Containing 4,4',4''-Tricarboxy-2,2':6',2''-Terpyridine and Cyanide Ligands. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *164*, 15–21.
- (12) Kuciauskas, D.; Freund, M. S.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Lewis, N. S. Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 392–403.
- (13) Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. The Limiting Role of Iodide Oxidation in Cis-Os(Dcb)₂(CN)₂/TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7577–7581.
- (14) Altobello, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Contado, C.; Da Fr e, S.; Rubino, P.; Chon e, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A. Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ with Black Absorbers Based on Os and Ru Polypyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342–15343.
- (15) Kinoshita, T.; Fujisawa, J.; Nakazaki, J.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H. Enhancement of Near-IR Photoelectric Conversion in Dye-Sensitized Solar Cells Using an Osmium Sensitizer with Strong Spin-Forbidden Transition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 394–398.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (16) Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146–4154.
- (17) Wu, K.-L.; Ho, S.-T.; Chou, C.-C.; Chang, Y.-C.; Pan, H.-A.; Chi, Y.; Chou, P.-T. Engineering of Osmium(II)-Based Light Absorbers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5642–5646.
- (18) Verma, S.; Kar, P.; Das, A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N. The Effect of Heavy Atoms on Photoinduced Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States of MII–Polypyridyl (M=Ru/Os) Complexes to Nanoparticulate TiO₂ Surfaces: An Ultrafast Time-Resolved Absorption Study. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 611–619.
- (19) Kinoshita, T.; Nonomura, K.; Joong Jeon, N.; Giordano, F.; Abate, A.; Uchida, S.; Kubo, T.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Hagfeldt, A.; *et al.* Spectral Splitting Photovoltaics Using Perovskite and Wideband Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8834.
- (20) Ross, R. T. Some Thermodynamics of Photochemical Systems. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4590–4593.
- (21) Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809–1818.
- (22) Odobel, F.; Blart, E.; Lagrée, M.; Villieras, M.; Boujtita, H.; Murr, N. E.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. Porphyrin Dyes for TiO₂ Sensitization. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502–510.
- (23) Hayashi, S.; Tanaka, M.; Hayashi, H.; Eu, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. Naphthyl-Fused π -Elongated Porphyrins for Dye-Sensitized TiO₂ Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15576–15585.
- (24) Kira, A.; Matsubara, Y.; Iijima, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Ito, S.; Niemi, M.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. Effects of π -Elongation and the Fused Position of Quinoxaline-Fused Porphyrins as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells on Optical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11293–11304.
- (25) Tsuda, A.; Osuka, A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared. *Science* **2001**, *293*, 79–82.
- (26) Angiolillo, P. J.; Lin, V. S.-Y.; Vanderkooi, J. M.; Therien, M. J. EPR Spectroscopy and Photophysics of the Lowest Photoactivated Triplet State of a Series of Highly Conjugated (Porphinato)Zn Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12514–12527.
- (27) Mai, C.-L.; Huang, W.-K.; Lu, H.-P.; Lee, C.-W.; Chiu, C.-L.; Liang, Y.-R.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. Synthesis and Characterization of Diporphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 809–811.
- (28) Liu, Y.; Lin, H.; Dy, J. T.; Tamaki, K.; Nakazaki, J.; Nakayama, D.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H. N-Fused Carbazole–zinc Porphyrin–free-Base Porphyrin Triad for Efficient near-IR Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4010.
- (29) Calvete, M. J. F.; Dias, L. D.; Henriques, C. A.; Pinto, S. M. A.; Carrilho, R. M. B.; Pereira, M. M. A Cost-Efficient Method for Unsymmetrical Meso-Aryl Porphyrin Synthesis Using NaY Zeolite as an Inorganic Acid Catalyst. *Molecules* **2017**, *22*, 741.
- (30) Löbber, G. Phthalocyanines. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (31) Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75–97.
- (32) Shen, Y.-C.; Wang, L.; Lu, Z.; Wei, Y.; Zhou, Q.; Mao, H.; Xu, H. Fabrication, Characterization and Photovoltaic Study of a TiO₂ Microporous Electrode. *Thin Solid Films* **1995**, *257*, 144–146.
- (33) Yanagi, H.; Chen, S.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Armstrong, N. R.; Fujishima, A. Dye-Sensitizing Effect of TiOPc Thin Film on n-TiO₂ (001) Surface. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5447–5451.
- (34) Deng, H.; Lu, Z.; Mao, H.; Xu, H. The Liquid Junction Cell Based on the Nanostructured TiO₂ Electrode Sensitized with Zinc Tetrasulfonated Phthalocyanine. *Chem. Phys.* **1997**, *221*, 323–331.
- (35) Fang, J.; Wu, J.; Lu, X.; Shen, Y.; Lu, Z. Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Electrode with Quantum Sized CdSe and ZnTCPC Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 145–151.
- (36) He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Grennberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Åkermark, B. Phthalocyanine-Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes Prepared by a Novel Anchoring Method. *Langmuir* **2001**, *17*, 2743–2747.
- (37) Eu, S.; Katoh, T.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. Synthesis of Sterically Hindered Phthalocyanines and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Trans.* **2008**, 5476–5483.
- (38) He, J.; Benkő, G.; Korodi, F.; Polívka, T.; Lomoth, R.; Åkermark, B.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Sundström, V. Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO₂ Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4922–4932.
- (39) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N. Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Zinc and Aluminum Phthalocyanines. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **1999**, *3*, 230–237.
- (40) Reddy, P. Y.; Giribabu, L.; Lyness, C.; Snaith, H. J.; Vijaykumar, C.; Chandrasekharam, M.; Lakshmikantam, M.; Yum, J.-H.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *et al.* Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 373–376.
- (41) Yamamoto, S.; Zhang, A.; Stillman, M. J.; Kobayashi, N.; Kimura, M. Low-Symmetry Ω-Shaped Zinc Phthalocyanine Sensitizers with Panchromatic Light-Harvesting Properties for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 18760–18768.
- (42) Kimura, M.; Nomoto, H.; Suzuki, H.; Ikeuchi, T.; Matsuzaki, H.; Murakami, T. N.; Furube, A.; Masaki, N.; Griffith, M. J.; Mori, S. Molecular Design Rule of Phthalocyanine Dyes for Highly Efficient Near-IR Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 7496–7502.
- (43) Mori, S.; Nagata, M.; Nakahata, Y.; Yasuta, K.; Goto, R.; Kimura, M.; Taya, M. Enhancement of Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency for Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells by 3D Molecular Structuralization. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4054–4055.
- (44) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (45) Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z. Structural Modification Strategies for the Rational Design of Red/NIR Region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (46) Hattori, S.; Ohkubo, K.; Urano, Y.; Sunahara, H.; Nagano, T.; Wada, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Fukuzumi, S. Charge Separation in a Nonfluorescent Donor–Acceptor Dyad Derived from Boron Dipyrromethene Dye, Leading to Photocurrent Generation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15368–15375.
- (47) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299–3302.
- (48) Gräf, K.; Körzdörfer, T.; Kümmel, S.; Thelakkat, M. Synthesis of Donor-Substituted Meso-Phenyl and Meso-Ethynylphenyl BODIPYs with Broad Absorption. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1417.
- (49) Daeneke, T.; Gräf, K.; Watkins, S. E.; Thelakkat, M.; Bach, U. Infrared Sensitizers in Titania-Based Dye-Sensitized Solar Cells Using a Dimethylferrocene Electrolyte. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2056–2060.
- (50) Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Erten-Ela, S.; Altay, Y.; Brendel, J.; Thelakkat, M.; Akkaya, E. U. Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3812–3815.
- (51) Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *et al.* Optimization of Distyryl-Bodipy Chromophores for Efficient Panchromatic Sensitization in Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949–954.
- (52) Çakmak, Y.; Kolemen, S.; Buyuktemiz, M.; Dede, Y.; Erten-Ela, S. Synthesis and Dye Sensitized Solar Cell Applications of Bodipy Derivatives with Bis-Dimethylfluorenyl Amine Donor Groups. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4086–4092.
- (53) Kubo, Y.; Eguchi, D.; Matsumoto, A.; Nishiyabu, R.; Yakushiji, H.; Shigaki, K.; Kaneko, M. Boron–dibenzopyrromethene-Based Organic Dyes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5204.
- (54) Kubo, Y.; Watanabe, K.; Nishiyabu, R.; Hata, R.; Murakami, A.; Shoda, T.; Ota, H. Near-Infrared Absorbing Boron-Dibenzopyrromethenes That Serve As Light-Harvesting Sensitizers for Polymeric Solar Cells. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4574–4577.
- (55) Yasbin, R. E.; Matthews, C. R.; Clarke, M. J. Mutagenic and Toxic Effects of Ruthenium. *Chem. Biol. Interact.* **1980**, *31*, 355–365.
- (56) Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012.
- (57) Patsenker, L. D.; Tatarets, A. L.; Terpetschnig, E. A. Long-Wavelength Probes and Labels Based on Cyanines and Squaraines. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Series on Fluorescence; Springer Berlin Heidelberg, 2010; pp. 65–104.
- (58) Hu, L.; Yan, Z.; Xu, H. Advances in Synthesis and Application of Near-Infrared Absorbing Squaraine Dyes. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7667–7676.
- (59) Chen, G.; Sasabe, H.; Igarashi, T.; Hong, Z.; Kido, J. Squaraine Dyes for Organic Photovoltaic Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14517–14534.
- (60) Jiang, J.-Q.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-F.; Zhang, H.-L. Squaraines as Light-Capturing Materials in Photovoltaic Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32987.
- (61) Guo, M.; Diao, P.; Ren, Y.-J.; Meng, F.; Tian, H.; Cai, S.-M. Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline TiO₂ Co-Sensitized by Novel Cyanine Dyes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 23–35.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (62) Matsui, M.; Hashimoto, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.-Y.; Yoshida, T.; Minoura, H. Application of Near-Infrared Absorbing Heptamethine Cyanine Dyes as Sensitizers for Zinc Oxide Solar Cell. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 147–153.
- (63) Funabiki, K.; Mase, H.; Hibino, A.; Tanaka, N.; Mizuhata, N.; Sakuragi, Y.; Nakashima, A.; Yoshida, T.; Kubota, Y.; Matsui, M. Synthesis of a Novel Heptamethine–cyanine Dye for Use in Near-Infrared Active Dye-Sensitized Solar Cells with Porous Zinc Oxide Prepared at Low Temperature. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2186–2192.
- (64) Song, F.; Peng, X.; Lu, E.; Zhang, R.; Chen, X.; Song, B. Syntheses, Spectral Properties and Photostabilities of Novel Water-Soluble near-Infrared Cyanine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *168*, 53–57.
- (65) Chen, X.; Peng, X.; Cui, A.; Wang, B.; Wang, L.; Zhang, R. Photostabilities of Novel Heptamethine 3H-Indolenine Cyanine Dyes with Different N-Substituents. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2006**, *181*, 79–85.
- (66) Herz, A. H. Aggregation of Sensitizing Dyes in Solution and Their Adsorption onto Silver Halides. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1977**, *8*, 237–298.
- (67) Markova, L. I.; Terpetschnig, E. A.; Patsenker, L. D. Comparison of a Series of Hydrophilic Squaraine and Cyanine Dyes for Use as Biological Labels. *Dyes Pigments* **2013**, *99*, 561–570.
- (68) Paek, S.; Choi, H.; Kim, C.; Cho, N.; So, S.; Song, K.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. Efficient and Stable Panchromatic Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2874.
- (69) Geiger, T.; Kuster, S.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nüesch, F. Molecular Design of Unsymmetrical Squaraine Dyes for High Efficiency Conversion of Low Energy Photons into Electrons Using TiO₂ Nanocrystalline Films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2720–2727.
- (70) Kuster, S.; Sauvage, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nüesch, F. A.; Geiger, T. Unsymmetrical Squaraine Dimer with an Extended π -Electron Framework: An Approach in Harvesting near Infra-Red Photons for Energy Conversion. *Dyes Pigments* **2010**, *87*, 30–38.
- (71) Maeda, T.; Arikawa, S.; Nakao, H.; Yagi, S.; Nakazumi, H. Linearly π -Extended Squaraine Dyes Enable the Spectral Response of Dye-Sensitized Solar Cells in the NIR Region over 800 Nm. *New J Chem* **2013**, *37*, 701–708.
- (72) Joly, D.; Godfroy, M.; Pellejà, L.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; Demadrille, R. Side Chain Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Improve Performances and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6122–6130.
- (73) Li, X.; Zhang, X.; Hua, J.; Tian, H. Molecular Engineering of Organic Sensitizers with o,p-Dialkoxyphenyl-Based Bulky Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**.
- (74) Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Koops, S.; Nazeeruddin, M. K.; Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Alkyl Chain Barriers for Kinetic Optimization in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16376–16383.
- (75) Pandey, S. S.; Inoue, T.; Fujikawa, N.; Yamaguchi, Y.; Hayase, S. Substituent Effect in Direct Ring Functionalized Squaraine Dyes on near Infra-Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ for Molecular Photovoltaics. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2010**, *214*, 269–275.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (76) Burke, A.; Schmidt-Mende, L.; Ito, S.; Grätzel, M. A Novel Blue Dye for Near-IR 'Dye-Sensitized' Solar Cell Applications. *Chem Commun* **2007**, 234–236.
- (77) Jradi, F. M.; Kang, X.; O'Neil, D.; Pajares, G.; Getmanenko, Y. A.; Szymanski, P.; Parker, T. C.; El-Sayed, M. A.; Marder, S. R. Near-Infrared Asymmetrical Squaraine Sensitizers for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells: The Effect of π -Bridges and Anchoring Groups on Solar Cell Performance. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2480–2487.
- (78) Qin, C.; Numata, Y.; Zhang, S.; Yang, X.; Islam, A.; Zhang, K.; Chen, H.; Han, L. Novel Near-Infrared Squaraine Sensitizers for Stable and Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3059–3066.
- (79) Bisht, R.; M. K., M. F.; Singh, A. K.; Nithyanandhan, J. Panchromatic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells: Unsymmetrical Squaraine Dyes Incorporating Benzodithiophene π -Spacer with Alkyl Chains to Extend Conjugation, Control the Dye Assembly on TiO₂, and Retard Charge Recombination. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1920–1930.
- (80) Beverina, L.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Pagani, G. A.; Sassi, M.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Yum, J.-H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Panchromatic Cross-Substituted Squaraines for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 621–624.
- (81) Zhang, W.; Li, W.; Wu, Y.; Liu, J.; Song, X.; Tian, H.; Zhu, W.-H. Novel Squaraine Cosensitization System of Panchromatic Light-Harvesting with Synergistic Effect for Highly Efficient Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3567–3574.
- (82) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (83) Hao, Y.; Yang, X.; Cong, J.; Tian, H.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Efficient near Infrared D- π -A Sensitizers with Lateral Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2009**, 4031.
- (84) Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L. A Metal-Free "Black Dye" for Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 674.
- (85) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.
- (86) Zhu, W.; Wu, Y.; Wang, S.; Li, W.; Li, X.; Chen, J.; Wang, Z.; Tian, H. Organic D-A- π -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756–763.
- (87) Liyanage, N. P.; Yella, A.; Nazeeruddin, M.; Grätzel, M.; Delcamp, J. H. Thieno[3,4-b]Pyrazine as an Electron Deficient π -Bridge in D-A- π -A DSCs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5376–5384.
- (88) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12633–12665.
- (89) Ragoussi, M.-E.; Torres, T. New Generation Solar Cells: Concepts, Trends and Perspectives. *Chem Commun* **2015**, *51*, 3957–3972.
- (90) Yuan, J.; Ouyang, J.; Cimrová, V.; Leclerc, M.; Najari, A.; Zou, Y. Development of Quinoxaline Based Polymers for Photovoltaic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1858–1879.
- (91) Rasmussen, S. C.; Schwiderski, R. L.; Mulholland, M. E. Thieno[3,4-b]Pyrazines and Their Applications to Low Band Gap Organic Materials. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11394–11410.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (92) Lu, X.; Zhou, G.; Wang, H.; Feng, Q.; Wang, Z.-S. Near Infrared Thieno[3,4-b]Pyrazine Sensitizers for Efficient Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4802.
- (93) Lan, T.; Lu, X.; Zhang, L.; Chen, Y.; Zhou, G.; Wang, Z.-S. Enhanced Performance of Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by Tuning the Building Blocks in D-(π)-A'- π -A Featured Organic Dyes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9869–9881.
- (94) Zhang, L.-P.; Jiang, K.-J.; Li, G.; Zhang, Q.-Q.; Yang, L.-M. Pyrazino[2,3-g]Quinoxaline Dyes for Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14852.
- (95) Peddapuram, A.; Cheema, H.; Adams, R. E.; Schmehl, R. H.; Delcamp, J. H. A Stable Panchromatic Green Dual Acceptor, Dual Donor Organic Dye for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8770–8780.
- (96) Godfroy, M.; Aumaitre, C.; Caffy, F.; Kervella, Y.; Cabau, L.; Pellejà, L.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; *et al.* Dithienylpyrazine-Based Photosensitizers: Effect of Swapping a Connecting Unit on Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performances. *Dyes Pigments*.
- (97) Li, S.-G.; Jiang, K.-J.; Huang, J.-H.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L. Molecular Engineering of Panchromatic Isoindigo Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4309.
- (98) Hao, Y.; Saygili, Y.; Cong, J.; Eriksson, A.; Yang, W.; Zhang, J.; Polanski, E.; Nonomura, K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; *et al.* Novel Blue Organic Dye for Dye-Sensitized Solar Cells Achieving High Efficiency in Cobalt-Based Electrolytes and by Co-Sensitization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 32797–32804.
- (99) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, Part 1, 234–246.
- (100) Liang, M.; Chen, J. Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- (101) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (102) Sauvage, F. A Review on Current Status of Stability and Knowledge on Liquid Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1–23.
- (103) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 2010–2018.
- (104) Caffy, F.; Delbosc, N.; Chávez, P.; Lévêque, P.; Faure-Vincent, J.; Travers, J.-P.; Djurado, D.; Pécaut, J.; Grévin, B.; Lemaitre, N.; *et al.* Synthesis, Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performances of Wide Band-Gap Copolymers Based on Dibenzosilole and Quinoxaline Units, Rivals to P3HT. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4160–4175.
- (105) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7 % Efficiency. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995–2998.
- (106) Dou, L.; Chen, C.-C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. Synthesis of 5 H -Dithieno[3,2- b :2',3'- d]Pyran as an Electron-Rich Building Block for Donor–Acceptor Type Low-Bandgap Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3384–3390.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (107) Mondal, R.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Norton, J. E.; Parmer, J.; Mayer, A. C.; Tang, M. L.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. Synthesis of Acenaphthyl and Phenanthrene Based Fused-Aromatic Thienopyrazine Co-Polymers for Photovoltaic and Thin Film Transistor Applications. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3618–3628.
- (108) Zoombelt, A. P.; Fonrodona, M.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Synthesis and Photovoltaic Performance of a Series of Small Band Gap Polymers. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5336.
- (109) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 593–597.
- (110) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. Low Bandgap Semiconducting Polymers for Polymeric Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4825–4846.
- (111) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- (112) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules: 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 228–255.
- (113) Osaka, I.; Shimawaki, M.; Mori, H.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. Synthesis, Characterization, and Transistor and Solar Cell Applications of a Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3498–3507.
- (114) Kawashima, K.; Osaka, I.; Takimiya, K. Effect of Chalcogen Atom on the Properties of Naphthobischalcogenadiazole-Based π -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6558–6570.
- (115) Kawashima, K.; Fukuhara, T.; Suda, Y.; Suzuki, Y.; Koganezawa, T.; Yoshida, H.; Ohkita, H.; Osaka, I.; Takimiya, K. Implication of Fluorine Atom on Electronic Properties, Ordering Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10265–10275.
- (116) Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. Donor–Acceptor Conjugated Polymer Based on Naphtho[1,2-c:5,6-c']Bis[1,2,5]Thiadiazole for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9638–9641.
- (117) Wang, M.; Hu, X.; Liu, L.; Duan, C.; Liu, P.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. Design and Synthesis of Copolymers of Indacenodithiophene and Naphtho[1,2-c:5,6-c']Bis(1,2,5-Thiadiazole) for Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3950–3958.
- (118) Osaka, I.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. Naphthodithiophene–Naphthobisthiadiazole Copolymers for Solar Cells: Alkylation Drives the Polymer Backbone Flat and Promotes Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8834–8837.
- (119) Yang, T.; Wang, M.; Duan, C.; Hu, X.; Huang, L.; Peng, J.; Huang, F.; Gong, X. Inverted Polymer Solar Cells with 8.4% Efficiency by Conjugated Polyelectrolyte. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8208–8214.
- (120) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-Thiadiazole) and Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791–6792.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (121) Steckler, T. T.; Abboud, K. A.; Craps, M.; Rinzler, A. G.; Reynolds, J. R. Low Band Gap EDOT–benzobis(Thiadiazole) Hybrid Polymer Characterized on near-IR Transmissive Single Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Chem. Commun.* **2007**, 4904.
- (122) Yang, Y.; Farley, R. T.; Steckler, T. T.; Eom, S.-H.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S.; Xue, J. Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Devices Based on Low-Gap Fluorescent Oligomers. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 044509.
- (123) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. Large-Area Photovoltaics Based on Low Band Gap Copolymers of Thiophene and Benzothiadiazole or Benzo-Bis(Thiadiazole). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1019–1025.
- (124) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. Low Band Gap Conjugated Small Molecules Containing Benzobisthiadiazole and Thienothiadiazole Central Units: Synthesis and Application for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4679.
- (125) Tam, T. L. D.; Salim, T.; Li, H.; Zhou, F.; Mhaisalkar, S. G.; Su, H.; Lam, Y. M.; Grimsdale, A. C. From Benzobisthiadiazole, Thiadiazoloquinoxaline to Pyrazinoquinoxaline Based Polymers: Effects of Aromatic Substituents on the Performance of Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18528–18534.
- (126) Murali, M. G.; Rao, A. D.; Ramamurthy, P. C. New Low Band Gap 2-(4-(Trifluoromethyl)Phenyl)-1H-Benzo[d]Imidazole and Benzo[1,2-c;4,5-C']Bis[1,2,5]Thiadiazole Based Conjugated Polymers for Organic Photovoltaics. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 44902–44910.
- (127) Huang, S.; Kannadorai, R. K.; Chen, Y.; Liu, Q.; Wang, M. A Narrow-Bandgap Benzobisthiadiazole Derivative with High near-Infrared Photothermal Conversion Efficiency and Robust Photostability for Cancer Therapy. *Chem Commun* **2015**, *51*, 4223–4226.
- (128) Huang, S.; Upputuri, P. K.; Liu, H.; Pramanik, M.; Wang, M. A Dual-Functional Benzobisthiadiazole Derivative as an Effective Theranostic Agent for near-Infrared Photoacoustic Imaging and Photothermal Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 1696–1703.
- (129) Yuen, J. D.; Fan, J.; Seifert, J.; Lim, B.; Hufschmid, R.; Heeger, A. J.; Wudl, F. High Performance Weak Donor–Acceptor Polymers in Thin Film Transistors: Effect of the Acceptor on Electronic Properties, Ambipolar Conductivity, Mobility, and Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20799–20807.
- (130) Wang, Y.; Hasegawa, T.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Michinobu, T. Rational Design of High-Mobility Semicrystalline Conjugated Polymers with Tunable Charge Polarity: Beyond Benzobisthiadiazole-Based Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, n/a-n/a.
- (131) Wang, Y.; Kadoya, T.; Wang, L.; Hayakawa, T.; Tokita, M.; Mori, T.; Michinobu, T. Benzobisthiadiazole-Based Conjugated Donor–acceptor Polymers for Organic Thin Film Transistors: Effects of π -Conjugated Bridges on Ambipolar Transport. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 1196–1207.
- (132) Wang, Y.; Nakano, M.; Michinobu, T.; Kiyota, Y.; Mori, T.; Takimiya, K. Naphthodithiophenediimide–Benzobisthiadiazole-Based Polymers: Versatile n-Type Materials for Field-Effect Transistors and Thermoelectric Devices. *Macromolecules* **2017**, *50*, 857–864.
- (133) Bower, J. D.; Schlessinger, R. H. Synthesis of Two Nonclassical Thienothiadiazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6891–6892.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (134) Qi, J.; Zhou, X.; Yang, D.; Qiao, W.; Ma, D.; Wang, Z. Y. Optimization of Solubility, Film Morphology and Photodetector Performance by Molecular Side-Chain Engineering of Low-Bandgap Thienothiadiazole-Based Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7605–7612.
- (135) Hwang, Y.-J.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. New Thienothiadiazole-Based Conjugated Copolymers for Electronics and Optoelectronics. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3732–3739.
- (136) Sharma, G. D.; Mikroyannidis, J. A.; Roy, M. S.; Thomas, K. R. J.; Ball, R. J.; Kurchania, R. Dithienylthienothiadiazole-Based Organic Dye Containing Two Cyanoacrylic Acid Anchoring Units for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11457.
- (137) Cimrová, V.; Kmínek, I.; Výprachtický, D. Novel Soluble Fluorene–Thienothiadiazole and Fluorene–Carbazole Copolymers for Optoelectronics. *Macromol. Symp.* **2010**, *295*, 65–70.
- (138) Kim, G.; Kang, S.-J.; Dutta, G. K.; Han, Y.-K.; Shin, T. J.; Noh, Y.-Y.; Yang, C. A Thienoisindigo-Naphthalene Polymer with Ultrahigh Mobility of $14.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ That Substantially Exceeds Benchmark Values for Amorphous Silicon Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9477–9483.
- (139) Van Pruissen, G. W. P.; Gholamrezaie, F.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Synthesis and Properties of Small Band Gap Thienoisindigo Based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20387.
- (140) Dutta, G. K.; Han, A.-R.; Lee, J.; Kim, Y.; Oh, J. H.; Yang, C. Visible-Near Infrared Absorbing Polymers Containing Thienoisindigo and Electron-Rich Units for Organic Transistors with Tunable Polarity. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5317–5325.
- (141) Qi, J.; Han, J.; Zhou, X.; Yang, D.; Zhang, J.; Qiao, W.; Ma, D.; Wang, Z. Y. Optimization of Broad-Response and High-Detectivity Polymer Photodetectors by Bandgap Engineering of Weak Donor–Strong Acceptor Polymers. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3941–3948.
- (142) Ide, M.; Koizumi, Y.; Saeki, A.; Izumiya, Y.; Ohkita, H.; Ito, S.; Seki, S. Near-Infrared Absorbing Thienoisindigo-Based Copolymers for Organic Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26859–26870.
- (143) Karakawa, M.; Aso, Y. Near-Infrared Photovoltaic Performance of Conjugated Polymers Containing Thienoisindigo Acceptor Units. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2388–2397.
- (144) Karakawa, M.; Aso, Y. Narrow-Optical-Gap π -Conjugated Small Molecules Based on Terminal Isoindigo and Thienoisindigo Acceptor Units for Photovoltaic Application. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16259.
- (145) Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T. The Impact of Molecular Planarity on Electronic Devices in Thienoisindigo-Based Organic Semiconductors. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 10455–10467.
- (146) Josse, P.; Dalinot, C.; Jiang, Y.; Dabos-Seignon, S.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. Phthalimide End-Capped Thienoisindigo and Diketopyrrolopyrrole as Non-Fullerene Molecular Acceptors for Organic Solar Cells. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 250–256.
- (147) Kang, H.; An, S. Y.; Walker, B.; Song, S.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Yang, C. Thienoisindigo (TIIG)-Based Small Molecules for the Understanding of Structure–property–device Performance Correlations. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 9899–9908.

Chapitre 2 - Etat de l'art des matériaux absorbeurs proche infrarouge pour les cellules solaires à colorants et stratégies d'ingénierie moléculaire.

- (148) Koizumi, Y.; Ide, M.; Saeki, A.; Vijayakumar, C.; Balan, B.; Kawamoto, M.; Seki, S. Thienoisindigo-Based Low-Band Gap Polymers for Organic Electronic Devices. *Polym Chem* **2013**, *4*, 484–494.
- (149) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor-Acceptor Dyes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

Dans ce chapitre, nous allons présenter différents motifs dérivés du benzothiadiazole et apporter des éléments justifiant notre choix de synthons à caractère fortement électro-déficient pour atteindre nos objectifs. Suite à cela, nous chercherons à introduire le motif thienothiadiazole au sein d'un colorant asymétrique par trois voies de synthèse différentes. Après avoir identifié les étapes clés de synthèse, nous présenterons les stratégies et les réactions qui ont été employées et analyserons certains produits déterminants par RMN, spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Nous comparerons les niveaux d'énergie théoriques des orbitales frontières calculés par simulation de la densité fonctionnelle à ceux obtenus expérimentalement par voltampérométrie cyclique. La synthèse et la caractérisation optique et électrochimique de deux colorants organiques à base de thienothiadiazole seront présentées et nous fabriquerons et caractériserons des cellules solaires à colorants contenant ces matériaux. Les performances photovoltaïques de ces dispositifs nous permettront de conclure quant à la pertinence de l'utilisation du motif thienothiadiazole au sein d'un sensibilisateur absorbeur proche infrarouge pour les cellules solaires à colorant.

I. Introduction

Le benzothiadiazole est un hétérocycle à caractère électro-déficient largement utilisé comme synthon pour la préparation de matériaux organiques efficaces en cellules solaires à hétérojonction volumique¹⁻³ et dans les cellules solaires à colorants^{4,5}. Ces matériaux présentent en général de hautes performances de conversion grâce notamment aux bonnes propriétés de conduction électronique de cette brique électro-acceptrice et à sa stabilité.

Lors du chapitre précédent, on a pu voir que différents dérivés du benzothiadiazole (**BTD**) comme le naphthobisthiadiazole (**NBTD**), le thienothiadiazole (**TTD**) et le benzobisthiadiazole (**BBT**) pouvaient mener à des matériaux absorbeurs proche infrarouge. Afin d'orienter notre choix de synthèse vers une de ces différentes briques électro-déficientes, nous avons commencé par comparer les niveaux d'énergie de ces synthons de base disponibles dans la littérature (Figure 62).

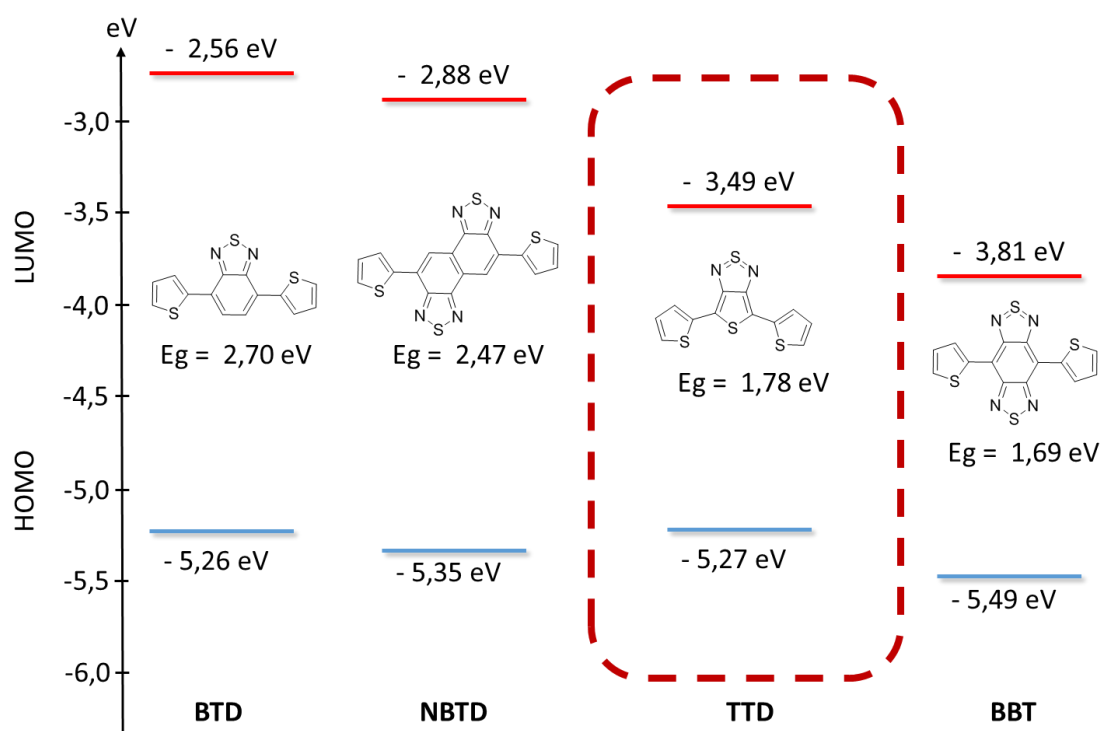


Figure 62 – Schéma et valeurs des niveaux d'énergie et des largeurs de bande interdite des dérivés du benzothiadiazole. Données extraites de différents travaux : pour le benzothiadiazole(BTD) et le naphthobisthiadiazole(NBTD)⁶, pour le thienothiadiazole(TTD)^{7,8} et pour le benzobisthiadiazole (BBT)⁹.

Le **BTD** et **NBTD** présentent une valeur de bandgap supérieure à 2 eV et des niveaux d'énergie compatibles avec le système TiO_2/I_2 que nous avons choisi d'utiliser. Le **NBTD** qui possède un gap similaire au **BTD** ne permettra pas de décaler fortement la bande à transfert de charge pour absorber une grande quantité de photons dans la gamme infrarouge.

Les dérivés **TTD** et **BBT** possèdent tous deux une valeur de bandgap inférieure à 2 eV. Ils présentent non seulement un niveau LUMO nettement plus proche de la bande de conduction du TiO_2 (-4 eV) mais aussi un niveau HOMO compatible avec le couple redox. Le niveau LUMO du **BBT** (-3,81 eV) est situé à 0,19 eV au-dessus de la bande de conduction du TiO_2 , ce qui représente un écart de potentiels très proche de la force motrice minimale (0,15 eV) nécessaire pour obtenir une injection efficace. La modification structurale que l'on vise va forcément diminuer ce niveau et va limiter les performances de notre dispositif. La brique **TTD**

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

présente non seulement un niveau LUMO (-3,49 eV) suffisamment haut pour permettre une bonne injection, mais aussi un niveau HOMO (-5,27 eV) compatible avec le couple redox. De plus, le **TTD** est le seul dérivé du **BTD** à avoir été intégré à un colorant (Figure 63) qui montre un rendement maximal de 5,47% avec un bandgap de 1,86 eV soit une absorption maximale de 750 nm. Le niveau LUMO de ce colorant (-3,7 eV) est suffisamment haut pour permettre une injection efficace ($\Delta_{inj}=0,3$ eV)¹⁰.

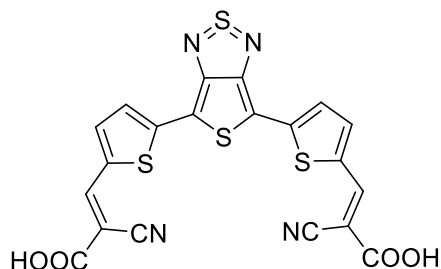


Figure 63 - Structure du colorant **D** à base de thienothiadiazole

En résumé, nous avons choisi d'écarter le naphthobisthiadiazole pour deux principales raisons. La première concerne le faible caractère électro-déficient de la brique qui ne permettra pas un fort décalage de la bande à transfert de charge. La deuxième raison provient de la synthèse de ce composé qui passe par l'utilisation du réactif tétranitruure de tétrasoufre (N_4S_4)¹¹. Ce composé chimique dont la disponibilité commerciale est faible (seulement deux fournisseurs au monde), se révèle être sensible aux frictions et aux chocs avec des risques d'explosion. Lors de mon stage de Master 2, nous avons essayé de réaliser cette réaction de formation du naphthobisthiadiazole avec une solution de N_4S_4 dans le benzène. Malgré plusieurs essais nous n'avons pas pu obtenir le produit final. Outre les difficultés de synthèse, l'utilisation de ce composé potentiellement explosif dilué dans un solvant cancérigène est inadaptée à une utilisation industrielle et donc à notre cahier des charges.

Le benzobisthiadiazole a également été écarté car cette simple brique flanquée de deux cycles thiophènes présente déjà un niveau d'énergie LUMO limite et un caractère électro-déficient bien trop fort pour espérer une injection électronique efficace dans le TiO_2 .

Enfin, nous avons choisi le dérivé thienothiadiazole dont l'utilisation a été décrite seulement une fois en tant que colorant organique¹⁰. Sa structure très simple présente des niveaux d'énergie suffisamment éloignés des limites du système pour permettre une modulation de ces niveaux par modification structurale. En conséquence, l'objectif de ce chapitre de thèse sera d'intégrer le motif thienothiadiazole à un colorant D-A- π -A qui pourrait donc absorber dans la gamme proche-infrarouge.

Une première recherche bibliographique sur la réactivité chimique de ce motif électro-déficient s'est révélée très succincte puisque seuls les exemples du colorant **D** présenté en Figure 63 et de polymères à base d'unité thienothiadiazole utilisé comme brique acceptrice symétrique ont été décrits^{7,12-16}. Afin de proposer de nouvelles structures asymétriques par des nouvelles voies de synthèse, nous nous sommes appuyés sur l'analyse rétro-synthétique du colorant **D** (Figure 64).

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

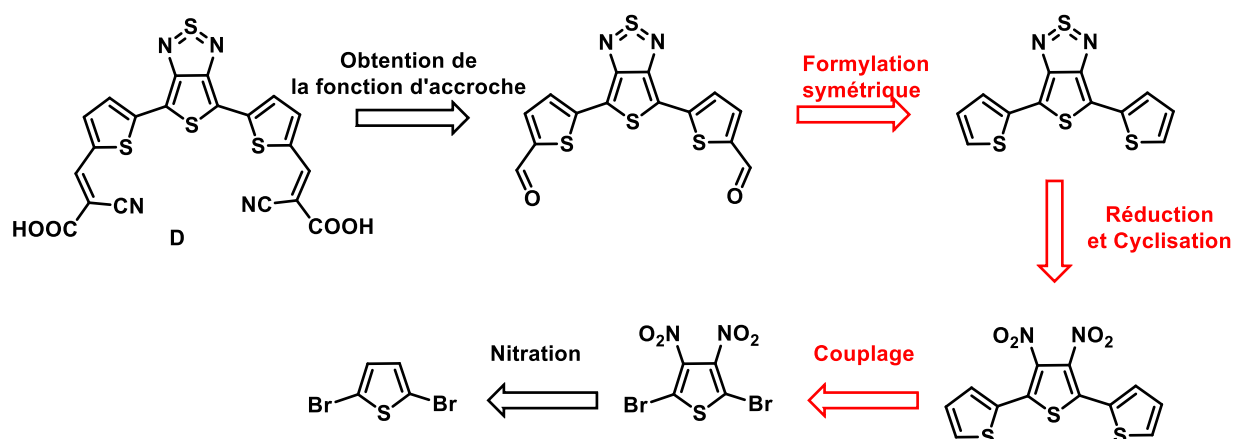


Figure 64 - Analyse rétrosynthétique du colorant D

Sur les cinq étapes nécessaires à l'obtention du composé **D**, trois étapes nous sont apparues cruciales ou possiblement problématiques pour la synthèse d'un colorant dissymétrique. L'étape de formylation symétrique permet d'obtenir un composé bis-aldéhyde menant au colorant à double fonction d'accroche. Dans notre cas, il sera nécessaire de développer une réaction conduisant à une monoformylation. D'une manière intéressante, dans la littérature on trouve des exemples de réactions de formylation qui sont régiosélectives malgré la présence de plusieurs sites réactifs en contrôlant la stœchiométrie de la réaction de Vilsmeier-Haack¹⁷⁻²⁰.

Un autre point critique de la synthèse concerne la formation du cycle thienothiadiazole qui peut se révéler problématique puisqu'elle passe par une réduction en milieu acide et par l'utilisation de composé réactif comme la N-Sulfinylaniline (composé utilisé pour des réactions de cyclo-addition de Diels-Alder²¹) qui peuvent conduire à des réactions parasites.

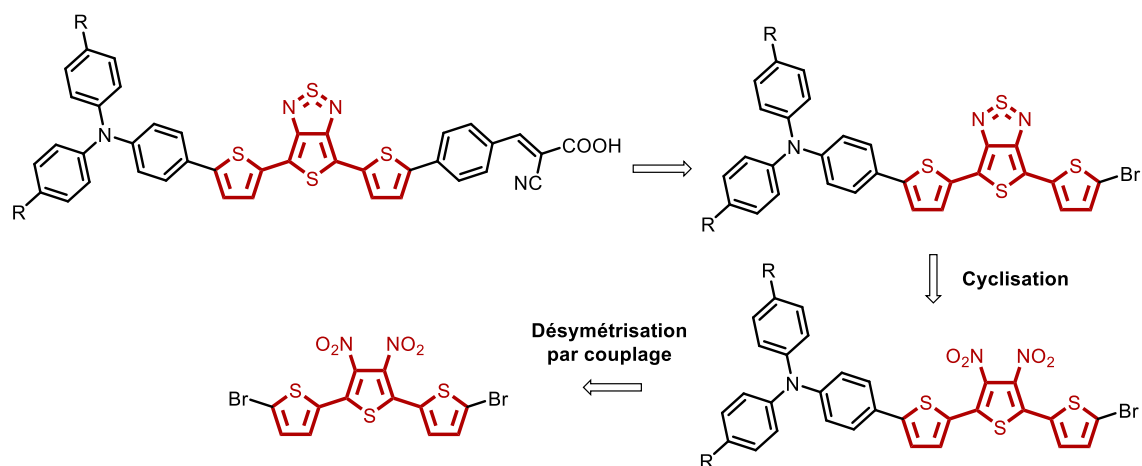
Enfin les étapes de couplage sont aussi un écueil de cette synthèse. On sait de par notre expérience avec des briques électro-déficientes comme la thienopyrazine, que les réactions de couplage asymétrique (notamment celles catalysées par le palladium) avec ces motifs ne sont pas observées et que seul le composé symétrique est obtenu²².

En résumé, les étapes d'obtention du cycle **TTD** et de désymétrisation de la molécule par formylation ou couplage sont des étapes clés de la synthèse de nos colorants. L'ordre de ces réactions se révèle fondamental pour obtenir facilement un colorant asymétrique sans réactions secondaires ni problèmes de régio-sélectivité.

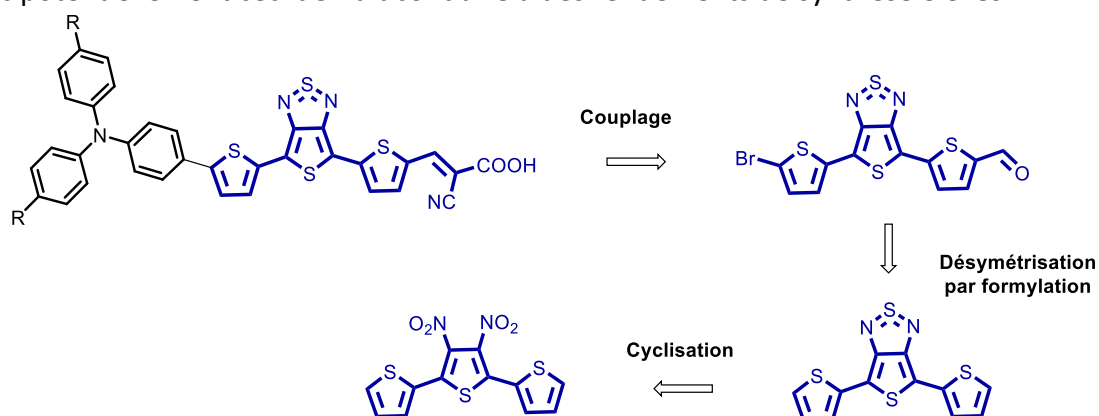
En prenant en compte ces deux étapes critiques, nous avons envisagé trois voies de synthèse différentes permettant d'introduire le motif thienothiadiazole au sein de colorants.

La première voie que l'on développera (Figure 65) sera inspirée de la brique 5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène couramment décrite dans la littérature comme précurseur de polymères à base de thienothiadiazole et de thienopyrazine^{12,23,24}. Dans cette voie, nous débuterons la synthèse par la désymétrisation de ce motif réalisée par couplage avec un groupement électro-donneur à base de triphénylamine. Ces groupements ont l'avantage d'avoir des propriétés redox stables et peuvent être dérivés par des chaînes alkyles ou alkoxyalcane permettant d'augmenter la solubilité de la molécule²⁵. La formation du cycle thiadiazole sera ensuite faite avant d'introduire le pont π -conjugué phényle couplé à la fonction d'ancrage cyanoacrylique. Ce motif a déjà été testé par Joly et al. au sein de notre laboratoire pour obtenir des colorants avec une forte absorption et de très bonnes propriétés optoélectroniques²⁶.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole



Par la suite, nous avons décidé de changer l'ordre des étapes clés et de la mise en œuvre de la désymétrisation du motif central (Figure 66). En effet, pour cette deuxième voie de synthèse, nous allons d'abord chercher à obtenir le cycle thienothiadiazole puis à dissymétriser ce synthon de base par une réaction de formylation. La présence d'un seul site réactif (brome) permettra de réaliser un couplage avec le motif donneur sélectivement et donc potentiellement ceci devrait conduire à des rendements de synthèse élevés.



Enfin la dernière voie envisagée sera orientée vers le contournement du verrou de synthèse apportée par les motifs fortement électro-déficients (Figure 67). On a déjà évoqué que la désymétrisation du synthon central par couplage est non sélective ce qui empêche l'utilisation du thienothiadiazole dans un colorant purement asymétrique comme il est courant de le faire avec la brique benzothiadiazole^{4,27,28}. Dans cette voie de synthèse nous chercherons à valider une nouvelle stratégie en commençant par dissymétriser le composé de départ 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène par débromation nous permettant de coupler ensuite sélectivement le groupement donneur. La fonction d'accroche acide benzoïque protégée par un ester sera intégrée par un couplage par C-H arylation évitant ainsi de former des composés boroniques ou stanniques nécessaires dans les couplages classiques. Enfin l'étape de cyclisation sera réalisée en dernière pour conduire au produit cible.

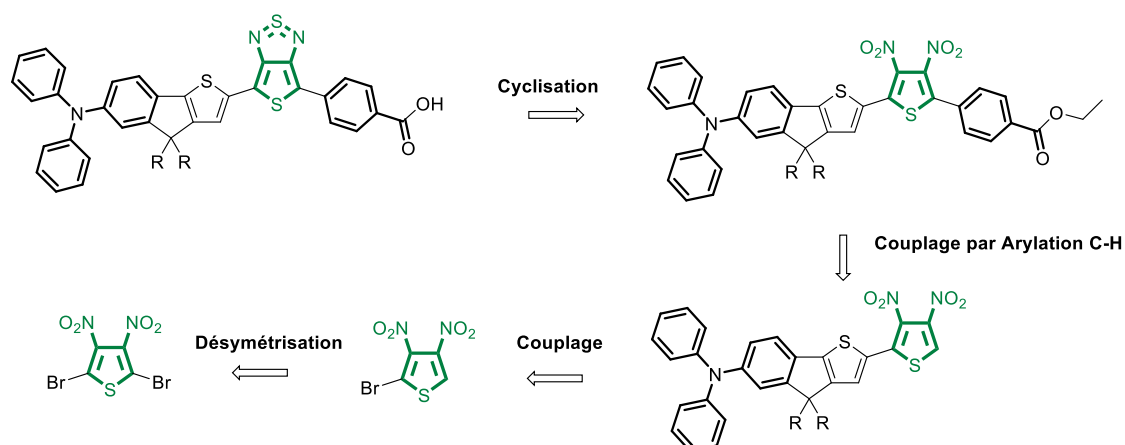


Figure 67 - Schéma de rétrosynthèse de la troisième voie de synthèse envisagée

Dans ce chapitre, la première section sera dédiée à l'exploration de ces différentes voies de synthèse. Dans un deuxième temps, nous modéliserons les composés par simulation DFT, nous caractériserons les matériaux synthétisés par électrochimie et par spectroscopie UV-visible. Les propriétés optoélectroniques obtenues dans cette partie pourront nous aider à mieux appréhender les résultats obtenus en cellules solaires de tests que nous présenterons dans la dernière partie. A la fin de cette étude nous serons amenés à conclure sur l'intérêt de ces matériaux pour les cellules solaires sensibilisées à colorant.

II. Synthèse des matériaux à base de thienothiadiazole

1. Synthèse des briques à base de triphénylamine

a. Préambule

Avant d'évoquer la synthèse des groupements accepteurs, nous allons brièvement présenter la synthèse des groupements donneurs utilisés dans ce chapitre mais aussi tout au long de cette thèse.

Les groupements arylamines sont des motifs généralement riches en électrons et ont largement été utilisés dans des matériaux π -conjugués pour leurs bonnes propriétés optiques^{29,30} et électrochimiques²⁵. En effet, en plus d'être de très bons chromophores, les unités triphénylamine (TPA) sont connues pour la facilité d'oxydation de l'azote central et pour la capacité de ce motif à transporter les charges avec une grande stabilité^{31,32}.

L'autre avantage de ces synthons est qu'on peut facilement substituer la position para des groupements phényles par des chaînes alkyles ou alkoxyalcanes par exemple. Ces substituants vont pouvoir apporter une solubilité supplémentaire à la molécule mais vont également avoir un effet sur les propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques du colorant. En effet, l'effet inductif apporté par les chaînes permet d'une part d'enrichir le groupement TPA en électrons et donc de modifier le niveau HOMO de la molécule et d'autre part de déplacer la bande à transfert de charge par un effet bathochrome^{4,33}. De plus, l'encombrement stérique de ces longues chaînes linéaires permet d'éloigner spatialement les anions I⁻ présents dans l'électrolyte de la surface de l'oxyde ce qui va considérablement diminuer les recombinaisons entre le couple redox et l'oxyde semi-conducteur et donc améliorer la densité de courant et la tension en circuit ouvert³⁴⁻³⁹. Plus récemment, notre groupe a montré que la nature (linéaire ou ramifiée) et la position de ces chaînes sur une molécule présentant strictement le

même squelette π -conjugué, pouvait avoir une forte influence sur les propriétés optoélectroniques intrinsèques du sensibilisateur et au final sur ses propriétés photovoltaïques²⁶. L'utilisation de ces groupements donneurs 4-hexyl-N-(4-hexylphényl)-N-phenylaniline (**6TPA**), 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy) phényl)-N-phenyl aniline (**6OTPA**) (Figure 69) nous est apparue comme une solution efficace pour décaler la bande à transfert de charge tout en augmentant la solubilité du composé par rapport à un groupement TPA classique.

Notre objectif étant de décaler au maximum la bande à transfert de charge, une autre modification structurale du groupement TPA a été envisagée au sein du laboratoire. En effet, il a été montré que la rigidification du pont π -conjugué vers un motif indénothiophène permet non seulement de décaler la bande à transfert de charge vers l'infrarouge mais aussi d'augmenter le coefficient d'extinction molaire de la molécule^{4,19,40,41}. L'autre grande particularité de ce synthon est qu'il possède un carbone spiro non conjugué et substitué généralement par des groupements alkyles. L'approche que l'on a souhaité développer au laboratoire a conduit au remplacement des chaînes alkyles positionnées sur le carbone spiro par des groupements plus encombrés 4-hexylphényle pour obtenir le composé **TPAF** (4,4-bis(4-hexylphényl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine) (Figure 68).

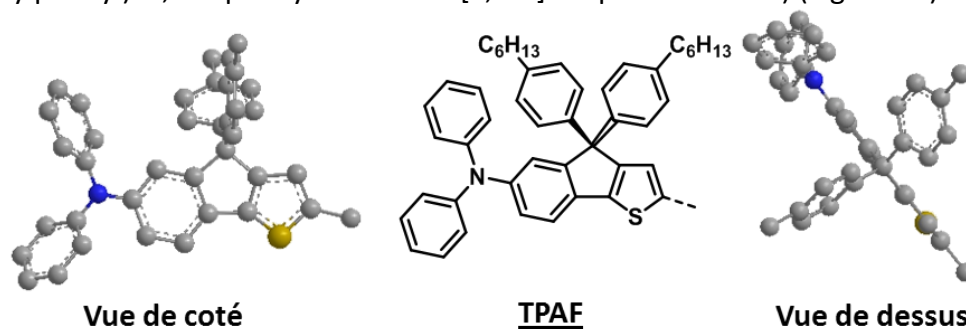


Figure 68 - Représentation en trois dimensions du groupement TPAF avec une vue de côté et de dessus. Ces représentations ont été extraites de la structure optimisée par simulation DFT/B3LYP du colorant TPAF-Iso présenté dans le chapitre 4

L'encombrement stérique apporté par ces groupements permet là aussi d'éloigner les espèces chargées de l'électrolyte de la surface du TiO_2 mais aussi de diminuer les phénomènes d'agrégation des colorants greffés à la surface de l'oxyde. Cette approche menée au sein du laboratoire par Yann Kervella et le Dr. Damien Joly a conduit à la publication d'un brevet sur ces molécules en cours de publication.

Les quatre groupements présentés ci-dessous vont donc composer un panel de groupement donneur que nous pourrons utiliser tout au long de cette thèse afin de faire varier les propriétés optoélectroniques des colorants que nous synthétiserons suivant la force du groupement électro-riche utilisé (Figure 69). La synthèse de ces groupements donneurs sera présentée dans cette partie mais ces groupements seront utilisés dans les différents chapitres de cette thèse.

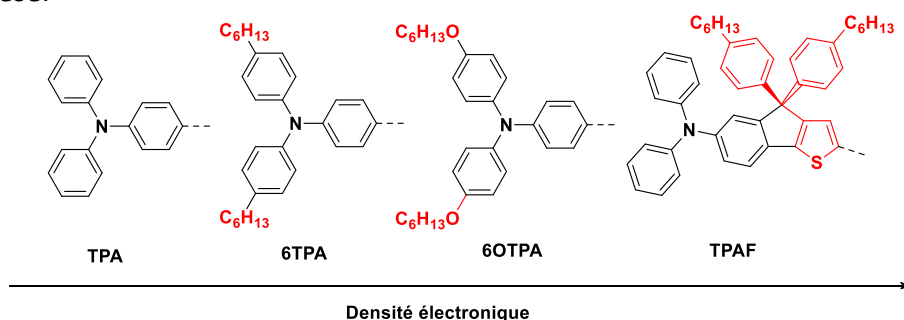


Figure 69 – Structures et classement des différents groupements utilisés dans cette thèse.

b. Synthèse des groupements triphénylamine substitués.

La synthèse du groupement **6TPA** avait déjà été réalisée au sein du laboratoire en se basant sur les travaux de Kamtekar et al.⁴² que nous avons reproduits avec les mêmes conditions de réaction (Figure 70). La formation de la triphénylamine **3.1** est réalisée par une réaction de couplage de Buchwald-Hartwig entre 2 équivalents de 1-bromo-4-hexylbenzène et un équivalent d'aniline fraîchement distillée, le produit est obtenu avec un très bon rendement de 90%. La bromation du composé 4-hexyl-N-(4-hexylphényl)-N-phénylaniline (**3.1**) se déroule en présence de N-bromosuccinimide dans le dichlorométhane à froid et dans le noir. On obtient le composé **3.2** avec un rendement de 93%. Le brome introduit en position *para* de l'amine centrale permet d'obtenir facilement les composés stanniques ou boroniques correspondants.

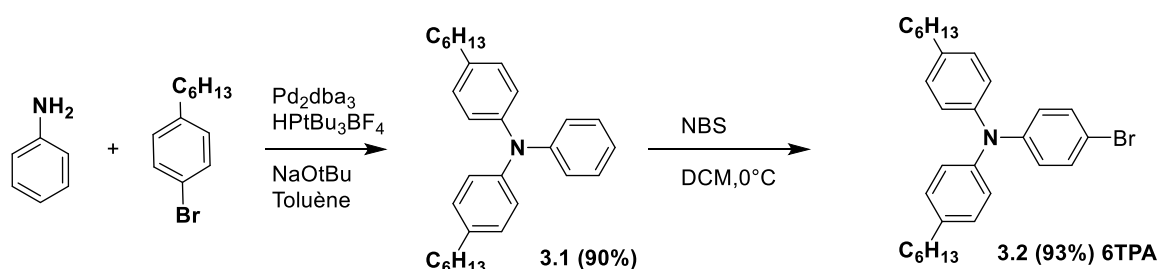


Figure 70 - Schéma de synthèse du motif donneur 6TPA

La synthèse du groupe **6OTPA** (Figure 71) suit la même logique que la voie de synthèse de **6TPA** sauf que le couplage entre l'aniline et le composé halogéné 1-(hexyloxy)-4-iodobenzène est réalisé grâce à une réaction de couplage d'Ullmann. La réaction de couplage de Buchwald-Hartwig est inadaptée pour l'obtention du composé **3.3** à cause du groupement alkoxyalcane qui enrichit fortement le composé halogéné. La forte densité électronique du composé halogéné ralentit l'étape d'élimination réductrice dans le cycle catalytique⁴³ favorisant la β -élimination d'un proton et la formation d'un produit indésirable. C'est pourquoi Yum et al.⁴⁴ ont opté pour cette réaction dans des conditions dures puisqu'il faut chauffer à 190°C pendant 48h avec comme solvant l'aniline elle-même. Après purification, on obtient le composé **3.3** avec un rendement de 56% soit du même ordre de grandeur que dans la littérature (46%). Enfin, l'obtention du composé bromé se fait aussi en présence de N-bromosuccinimide dans le THF à froid et dans le noir. On obtient le produit **3.4** de manière presque quantitative avec un rendement de 94%.

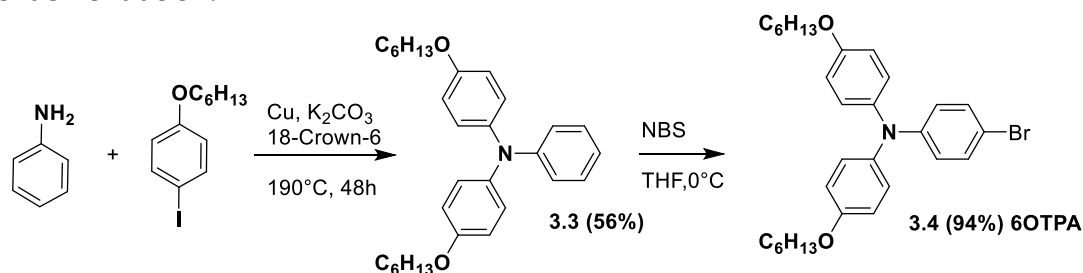


Figure 71 – Voie de synthèse du motif donneur 6OTPA

La synthèse de **TPAF** (Figure 72) a été développée par le technicien du laboratoire, Yann Kervella, que j'ai pu reproduire par la suite. La synthèse est présentée en Figure 72. La première étape consiste à un couplage de Negishi entre le méthyl-5-bromo-2-iodobenzoate et le dérivé organo-zincique du 2-bromothiophène pour obtenir le produit couplé **3.5** avec un rendement quantitatif. L'étape suivante se fait par l'addition du dérivé lithien du

4(hexyl)bromophenyle sur le iodobenzoate **3.5** puis par la cyclisation en milieu acide pour obtenir le composé **3.6** avec un rendement de 73%. Le couplage de la diphenylamine au bromo-indénothiophène se fait par une réaction de couplage de Buchwald-Hartwig pour obtenir le composé **3.7** (TPAF) avec un rendement de 92% ce qui donne un rendement global de 67%.

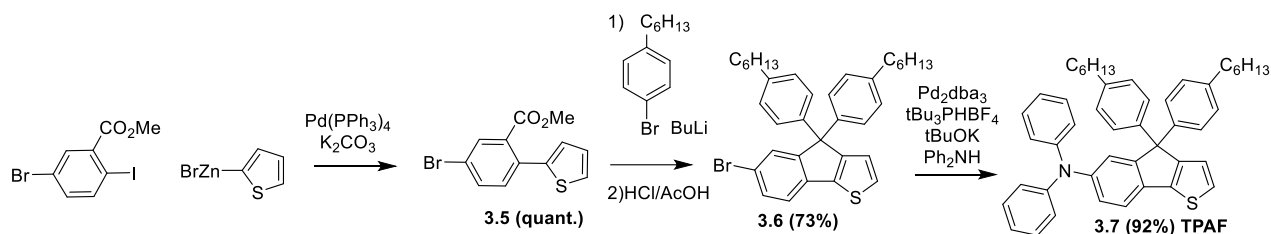


Figure 72 – Synthèse du groupement donneur TPAF.

Ces différentes synthèses nous permettent d'accéder à une palette de groupements donneurs avec une densité électronique croissante ce qui nous permettra de moduler aisément les propriétés du colorant synthétisé tout en conservant une bonne solubilité.

2. Synthèse des aldéhydes précurseurs de colorants

a. Première voie de synthèse de désymétrisation par couplage

La synthèse du précurseur terthiophène (Figure 73) débute par la nitration du 2,5-dibromothiophène de manière classique avec un mélange acide nitrique : acide sulfurique fumant menant au composé cible avec un rendement de 79%. Le composé dinitro **3.8** est ensuite engagé dans un couplage de Stille avec le composé stannique 2-(tributylstannyl) thiophène pour obtenir le produit biscouplé **3.9** avec un rendement de 77%. Enfin, la bromation de ce composé se fait en présence de NBS à chaud dans le DMF en suivant l'avancement de réaction par CCM. Le produit se forme au fur et à mesure de l'avancement de la réaction sous la forme d'un précipité orange fluorescent. On peut purifier ce produit par précipitation et lavages successifs à l'eau et au méthanol. Le suivi réactionnel et la facilité de purification du composé nous permet d'obtenir le produit **3.10** de manière presque quantitative (94%) et le rendement global de la synthèse atteint 57%.

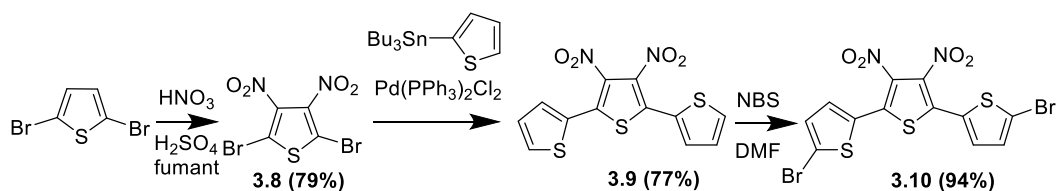
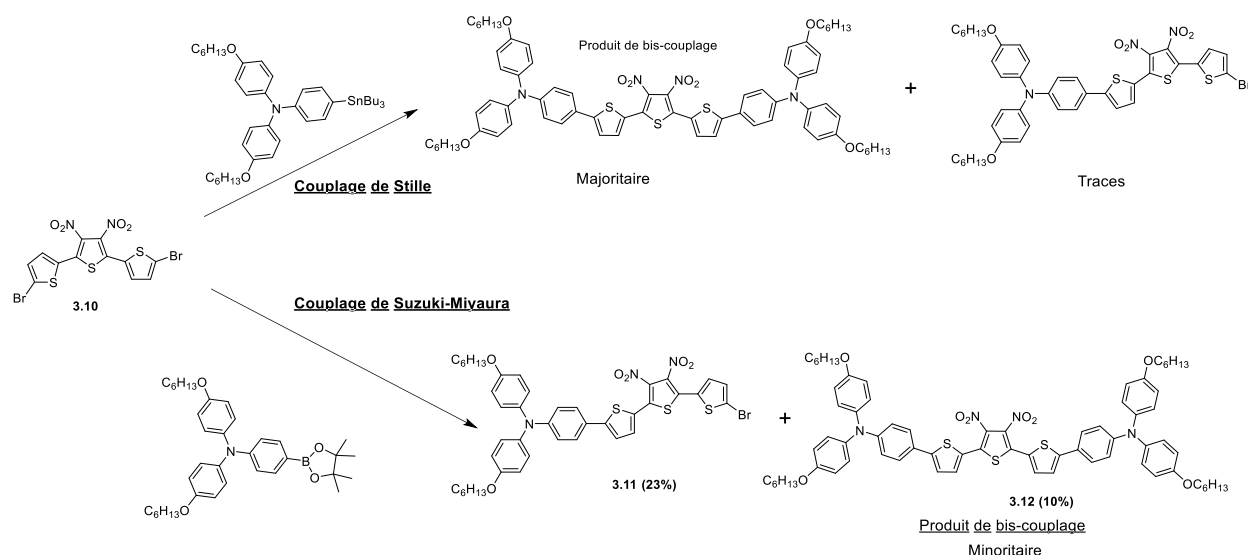


Figure 73 - Synthèse du précurseur 5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène.

Les premiers essais de désymétrisation du composé **3.10** ont été réalisés par réaction de Stille ou de Suzuki-Miyaura. Avec le couplage de Stille faisant appel à des dérivés stanniques connus pour être plus réactifs que leurs homologues boroniques, on observe majoritairement le produit de bis-couplage **3.12** au lieu du produit souhaité **3.11**, ce dernier n'est obtenu qu'à l'état de traces. Avec la réaction de Suzuki et donc l'utilisation des dérivés boroniques moins réactifs, on forme préférentiellement le produit **3.11** en diminuant la quantité de réactif boronique (0,8 pour 1 au lieu de conditions stœchiométriques) et en augmentant le volume de solvant pour diminuer la concentration. Le produit disubstitué est aussi formé ce qui rend la purification plus difficile (R_f de 0,28 pour **3.11** et de 0,20 pour **3.12** avec l'éluant utilisé) et

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

ceci explique que le composé **3.11** soit obtenu avec un rendement modeste de 23%. La désymétrisation difficile d'une unité électro-déficente par couplage organométallique a aussi été observée par Liyanage et al.⁴⁵ sur un colorant à base de thienopyrazine. Le résultat obtenu vient confirmer d'autres expériences du laboratoire qui ont montré que la réaction de Suzuki-Miyaura était bien plus sélective pour désymétriser un synthon électro-déficent.



La deuxième étape clé de cette synthèse concerne la formation du cycle thienothiadiazole. Dans un premier temps, il s'agit de réduire les deux groupements nitro en diamine puis d'engager immédiatement ce composé non stable dans une réaction en présence de thionylaniline et de chlorotriméthylsilane dans la pyridine. Cette réaction a le plus souvent été décrite pour former le cycle thienothiadiazole ou le benzobisthiadiazole^{7,13,14,46} mais aucun mécanisme clair n'a pour le moment été établi.

La réaction de cyclisation, à partir de la diamine obtenue du composé **3.11**, pour former l'unité thienothiadiazole se fait relativement bien et conduit à un composé de couleur verte en solution. Cependant, la RMN du composé (Figure 75) a révélé que le produit obtenu était en réalité le composé non bromé **3.13b** avec un rendement de 61% (Figure 76) et non le composé **3.13a**. Par la suite, d'autres tests que, ont permis de montrer que la débromation du composé **3.11** se produit lors de l'étape de réduction par le chlorure d'étain en milieu acide.

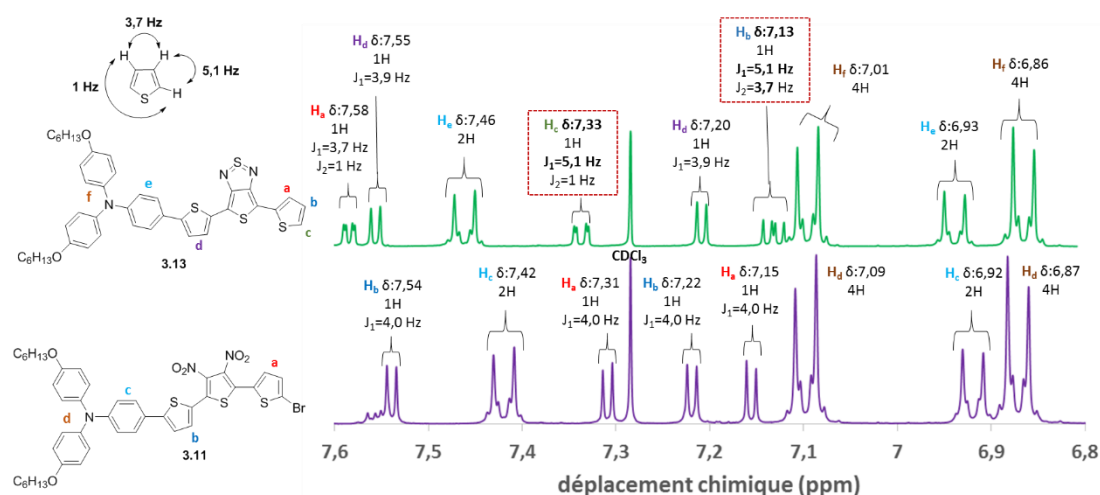


Figure 75- Spectres RMN ¹H du composé 3.11 et 3.13 mettant en évidence la débromation du composé.

Avant de nous lancer dans l'optimisation de cette synthèse en utilisant d'autres méthodes de réduction avec différents métaux (poudre de fer ou de zinc par exemple) qui pourraient potentiellement avoir le même effet, nous avons choisi d'engager le composé **3.13b** dans une réaction de formylation pour obtenir l'aldéhyde précurseur du colorant final. Nous avons pour cela utilisé une réaction de Vilsmeier-Haack¹⁴ plutôt que d'utiliser la méthode basée sur la formation d'un organolithien qui réagit en présence de DMF. Cette méthode à partir du lithien est souvent utilisée pour introduire une fonction aldéhyde sur un thiophène⁴⁷. Mais dans notre cas il est connu que les composés thiadiazoles ou pyrazines sont dégradés en présence de butyllithium, comme j'ai pu le constater en menant la réaction. Ceci a conduit à une multitude de produits dégradés inséparables par chromatographie sur silice. Pour cette réaction, le produit **3.13b** est solubilisé dans le DMF et le trichlorure de phosphoryle est injecté en quantité stœchiométrique à chaud dans le milieu réactionnel. La solution initialement verte vire progressivement vers le rouge pour donner un mélange inséparable de produits qui semblent être dégradés d'après l'analyse RMN du brut.

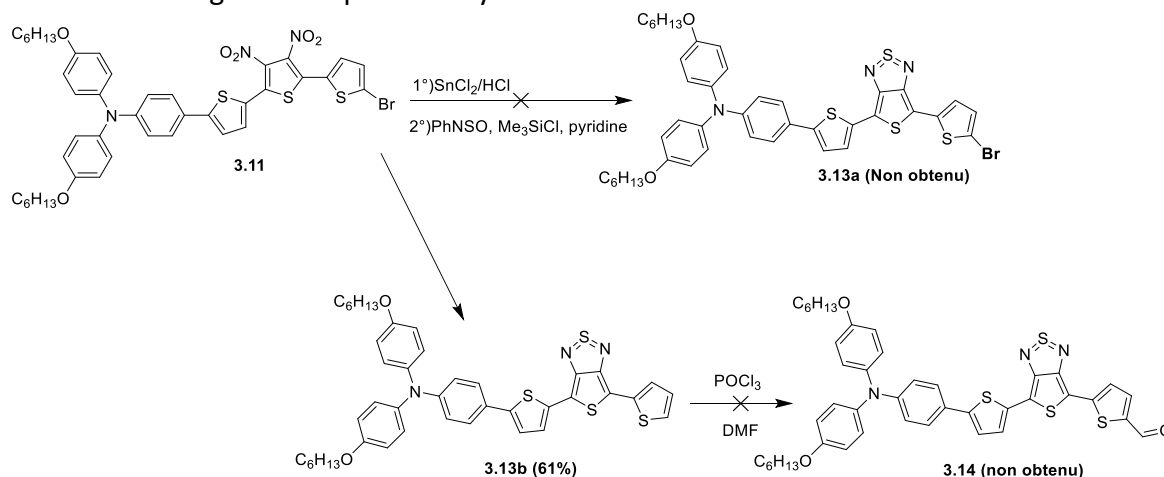


Figure 76 – Synthèse et formation du cycle thiadiazole et essai de réaction de formylation

Bien que cette première voie de synthèse puisse potentiellement être améliorée, nous avons décidé de ne pas poursuivre dans cette direction pour différentes raisons :

- L'étape de désymétrisation du composé terthiophène est non seulement peu efficace mais elle produit aussi le composé symétrique difficile à séparer.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

- On a pu mettre au point la réaction de réduction/cyclisation du composé dinitro avec un rendement appréciable et une procédure fiable. En revanche, le fait de supprimer le brome lors de la réaction de réduction ne permet pas d'obtenir le composé initialement désiré.

De ce fait, nous avons voulu reprendre la synthèse du composé **3.14** en passant par la deuxième voie de synthèse décrite en introduction.

b. Deuxième voie de synthèse de désymétrisation par formylation

Pour cette nouvelle voie de synthèse (Figure 78), la formation du cycle thienothiadiazole (selon les conditions précédemment décrites) est réalisée directement à partir du composé **3.9** pour obtenir le composé **3.15**. Ce composé révèle une couleur bleue marine intense (voir Figure 77) et il est obtenu avec un rendement de 75%.

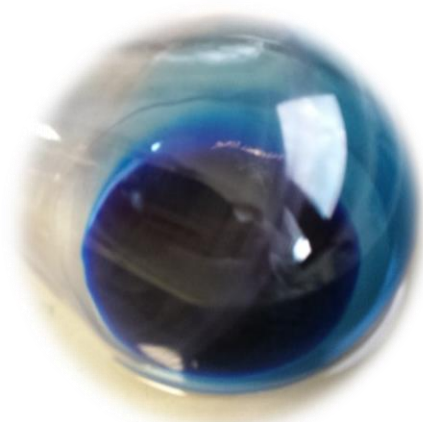


Figure 77 - Composé 3.15 en solution dans le DCM

Les premiers essais sur cette réaction ont montré que le lavage basique de l'intermédiaire diamine et l'élimination de toute trace d'eau sont essentielles pour obtenir de hauts rendements. Suite à l'échec de la réaction de formylation citée plus haut, nous avons modifié le protocole de la réaction de Vilsmeier selon une publication de Yu et al.⁴⁸. Dans ce protocole, on vient former préalablement le cation de chlorure d'imidoyle (réactif de Vilsmeier-Haack) dans le dichloroéthane anhydre, puis on l'injecte dans une solution de **3.15** dans le même solvant. Après réaction, on obtient seulement le composé **3.16** (vert bleu en solution) comportant un seul aldéhyde avec un très bon rendement de 75%. L'analyse RMN confirme la structure de ce produit formylé et dissymétrique (Figure 18).

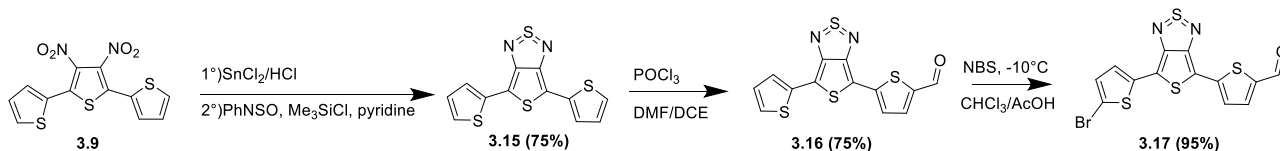
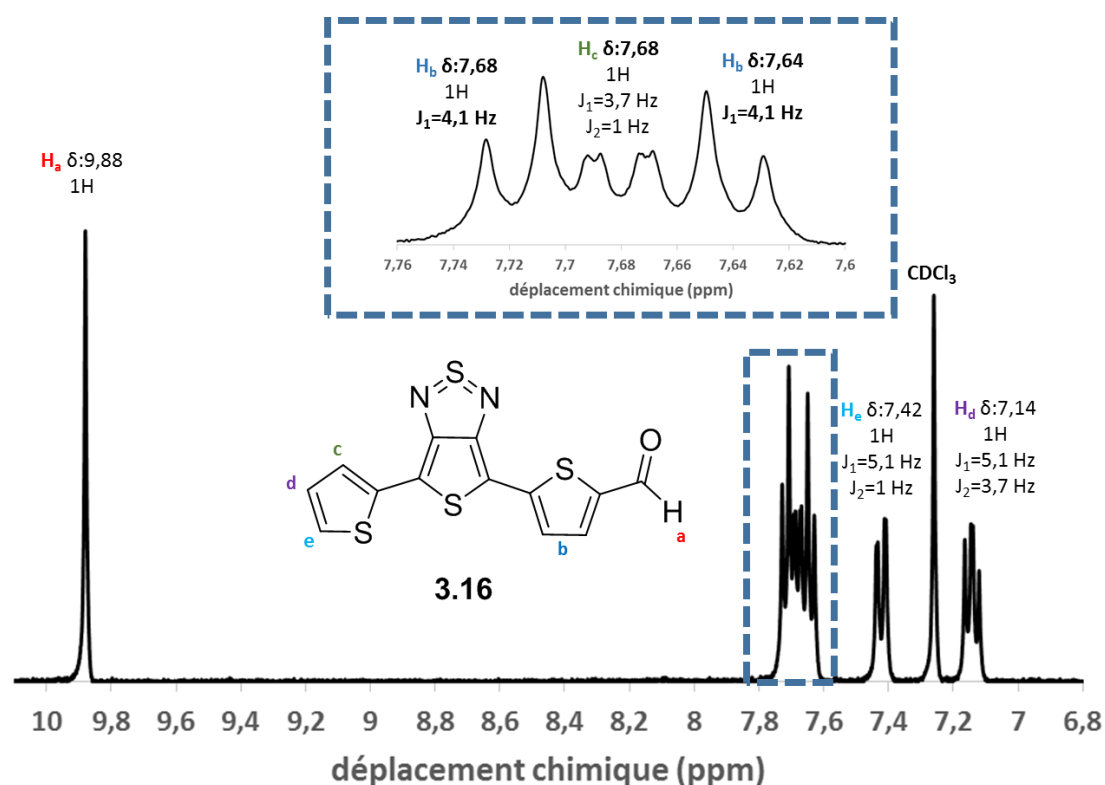


Figure 78 - Voie de désymétrisation par réaction de Vilsmeier-Haack


 Figure 79 - Spectres RMN ^1H du composé 3.16 mettant en évidence la formylation dissymétrique du composé.

Pour la dernière étape de bromation, la présence de l'unité thienothiadiazole diminue la réactivité et nous avons donc testé différentes conditions réactionnelles avec le N-bromosuccinimide, nous permettant d'atteindre le composé cible (Figure 80).

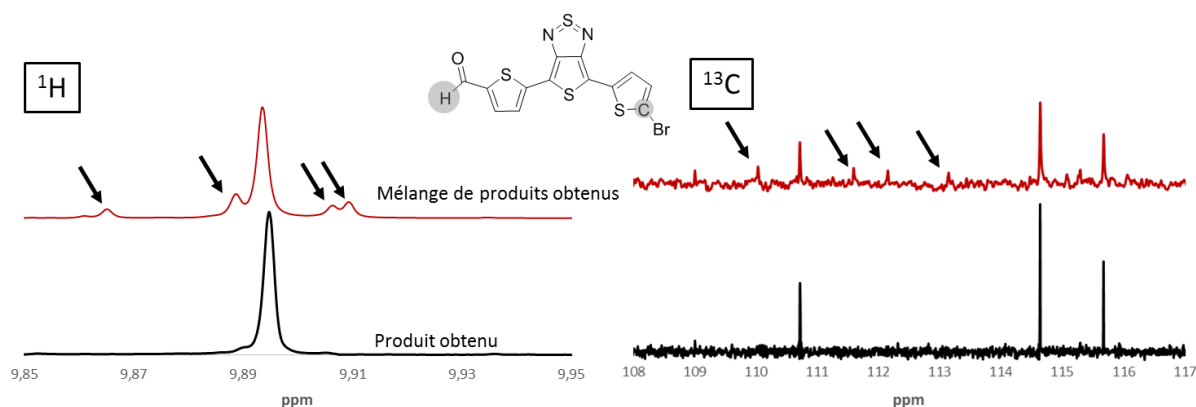
ESSAI	SOLVANT	TEMPERATURE (°C)	TEMPS DE REACTION	RESULTAT
1	DMF	0	10 heures	Pas de réaction
2	DMF	50	1 nuit	Mélange de produits
3	$\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$	0 jusqu'à $T_{\text{amb.}}$	1 nuit	Mélange de produits
4	$\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$	0	30 minutes	Mélange de produits
5	$\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$	-10	40 minutes	Produit cible
6	CF_3COOH	$T_{\text{amb.}}$	1 nuit	Mélange de produits

Figure 80- Tableau récapitulatif des conditions de réaction de bromation du composé 3.18

En premier lieu, nous avons choisi d'utiliser la même procédure de bromation que celle utilisée pour le produit **3.9** mais aucune réaction n'a été observée, c'est pourquoi nous avons décidé de chauffer le milieu réactionnel pendant la nuit à 50°C. Malheureusement dans ces conditions nous avons remarqué la formation d'un mélange de produits inséparables que l'on a pu caractériser par RMN ^1H et ^{13}C (Figure 81). Sur le spectre ^1H , on peut observer plusieurs pics correspondant à un signal de proton caractéristique de la fonction aldéhyde. On voit sur le spectre ^{13}C la présence également de plusieurs pics caractéristiques de la liaison C-Br preuve d'une bromation non sélective. Pour orienter cette bromation sur une seule position, nous avons commencé par ajouter un acide (acide acétique ou acide triflique) dans le but d'augmenter la réactivité du NBS et le caractère électrophile du brome avec un composé électro-déficient^{49,50} comme le nôtre. Malheureusement le même mélange de produits a été obtenu. En gardant ce mélange de solvants, on a réduit successivement le temps de réaction

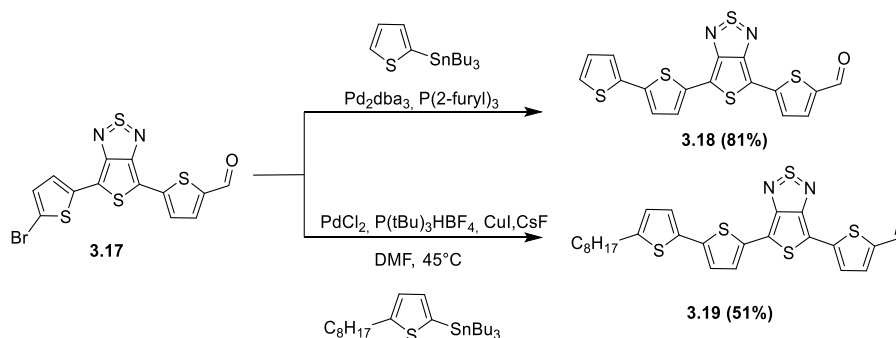
Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

puis la température⁵¹ pour obtenir des conditions menant au composé **3.17** avec un rendement presque quantitatif. Au final, l'optimisation de chaque étape a permis de synthétiser ce précurseur asymétrique avec un rendement global satisfaisant de 53%.



Avant d'utiliser des groupements donneurs forts basés sur le motif triarylamine, nous avons voulu vérifier la validité de notre approche en synthétisant un colorant de structure simple dont le groupe donneur sera constitué d'un oligothiophène.

Plusieurs colorants à base d'oligothiophène ont déjà été publiés et il a été prouvé qu'ils peuvent atteindre des rendements intéressants (>7%) pour des molécules aussi simples⁵²⁻⁵⁵. Le faible encombrement stérique des oligothiophènes permet d'avoir un bon recouvrement de la surface par le colorant et leur facilité de synthèse permet d'envisager ces colorants en voie industrielle à grande échelle. Par exemple, Demeter et al.⁵³ ont utilisé un motif quaterthiophène comme simple colorant obtenant un rendement de conversion de 3,80%. Pour notre étude, la molécule **3.17** a été couplée à un thiophène *via* une réaction de Stille pour obtenir le composé **3.18**. Sa faible solubilité dans les solvants usuels (dichlorométhane, chloroforme, éther éthylique, THF) nous a conduit à synthétiser son homologue **3.19** comportant une chaîne alkyle solubilisante. L'obtention de ces deux aldéhydes précurseurs de colorants de structure simple nous a permis de valider notre approche et donc de reproduire cette voie de synthèse avec des groupements donneurs plus volumineux et plus riches en électrons.



Suite à cela, les groupements triphénylamine comportant des chaînes solubilisantes (**6TPA**, **6OTPA** et **TPAF**) précédemment décrits ont tous été couplés avec la molécule précurseur **3.17**. Pour ces trois réactions, nous avons choisi d'utiliser le catalyseur tetrakis(triphénylphosphine) palladium afin de réduire le nombre de ligands et d'additifs à ajouter pour réaliser la réaction de Stille. Ces trois couplages ont conduit aux précurseurs aldéhydes **3.20**, **3.21** et **3.22** avec

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

des rendements allant de 10% à 63% (Figure 83). Il est supposé que les faibles rendements présentés pour **3.20** et **3.21** proviennent du manque de reproductibilité de la réaction de stannylation et peuvent être améliorés.

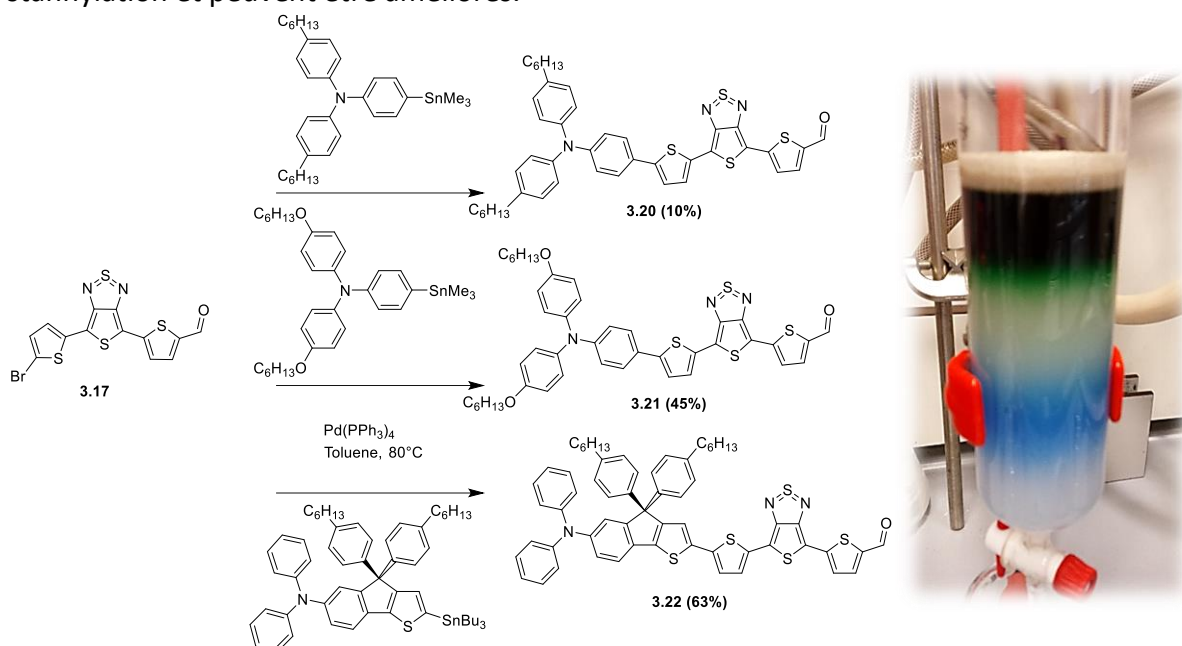


Figure 83 – Synthèses des différents aldéhydes précurseurs comportant un groupement triphénylamine. Photo d'une colonne de chromatographie sur gel de silice contenant le produit **3.17** en bleu et le colorant **3.22** en vert.

Le couplage du groupement donneur sur le composé **3.17** entraîne un fort changement de couleur d'un bleu marine à un vert profond comme on peut le voir sur la photo de la Figure 83. Les cinq aldéhydes synthétisés présentent tous une couleur verte plus ou moins intense selon le groupe introduit. Dans le domaine des colorants pour les cellules sensibilisées, très peu de colorants présentent une couleur verte ou bleue et ils sont généralement à base de porphyrines ou de squaraine. Notre approche permet d'accéder à cette gamme de couleur avec des colorants purement organiques avec une synthèse relativement simple et avec de bons rendements de synthèse.

c. Troisième voie de synthèse de désymétrisation par débromation sélective

Pour rappel, la troisième voie de synthèse vise à contourner le problème de désymétrisation apportée par la symétrie récurrente des dérivés du benzothiadiazole. Cette voie a été développée suite à une première tentative de réaction de couplage (Figure 84) entre le composé dibromé **3.8** et l'acide (4-formyl)phénylboronique. Seul le composé disubstitué **3.23** a été obtenu même en utilisant moins de 1 équivalent de réactif boronique par rapport au nombre de positions réactives (2 équivalents). La haute réactivité de ce composé a déjà été observée lors du développement de la première voie de synthèse.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

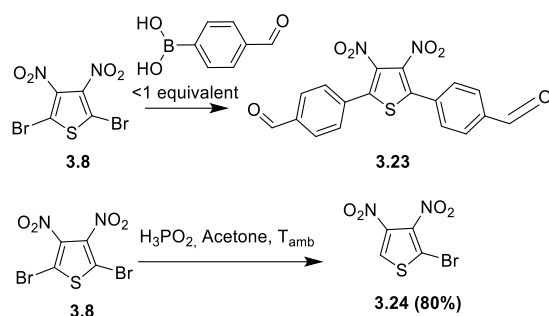


Figure 84 – Réaction de débromation à l'aide d'acide hypophosphoreux permettant une désymétrisation

Par conséquent, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Devasagayaraj et al.⁵⁶ qui ont contourné cette forte réactivité du produit de départ en passant par une voie de synthèse séquentielle. Pour cela, nous avons fait réagir le composé **3.8** avec de l'acide hypophosphoreux dans l'acétone pendant une heure⁵⁷ et avons obtenu le produit monobromé **3.24** en conditions douces et avec un très bon rendement (80%). Cette méthode nous a ensuite permis d'introduire le groupement donneur **TPAF** (Figure 85) sur le composé **3.24** avec un excellent rendement en faisant appel à un couplage de Stille (92%).

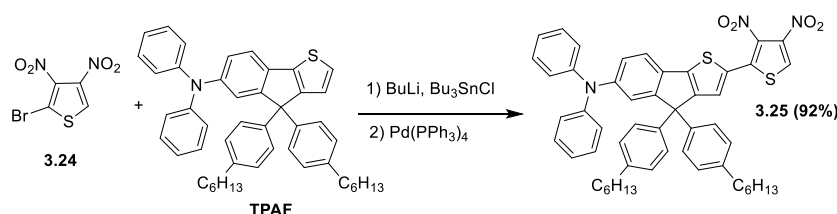


Figure 85 – Réaction de Stille permettant l'introduction sélective d'un groupement donneur

Ultérieurement afin d'éviter des étapes de synthèse et de purification supplémentaires apportées par la voie séquentielle, nous avons choisi d'utiliser une réaction de couplage par activation de liaison C-H appelée aussi C-H arylation. Cette réaction nous permet de coupler directement un composé bromé à une position portant un hydrogène particulièrement réactif. Il a été montré que les composés fortement électro-déficients sont idéaux pour ce type de réaction puisque la liaison C-H est affaiblie par la déficience d'électrons et ceci facilite donc l'insertion du catalyseur sur cette position^{58,59}. De plus, au fur et à mesure de l'avancée de ces travaux de thèse, de nombreux exemples de polymères à base de thienothiadiazole et de thienopyrazines ont été obtenus par cette technique⁶⁰⁻⁶². Il nous est alors apparu évident de tester cette approche.

Pour ce composé, nous avons choisi d'utiliser une simple fonction acide carboxylique protégée par une fonction ester pour éviter toute complication et réaction parasite lors de l'étape de réduction au chlorure d'étain et ainsi valider notre approche. Pour cela nous avons couplé le 4-bromobenzoate d'éthyle au composé **3.25** et obtenu le composé **3.26** avec un très bon rendement de 85% par CH arylation.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

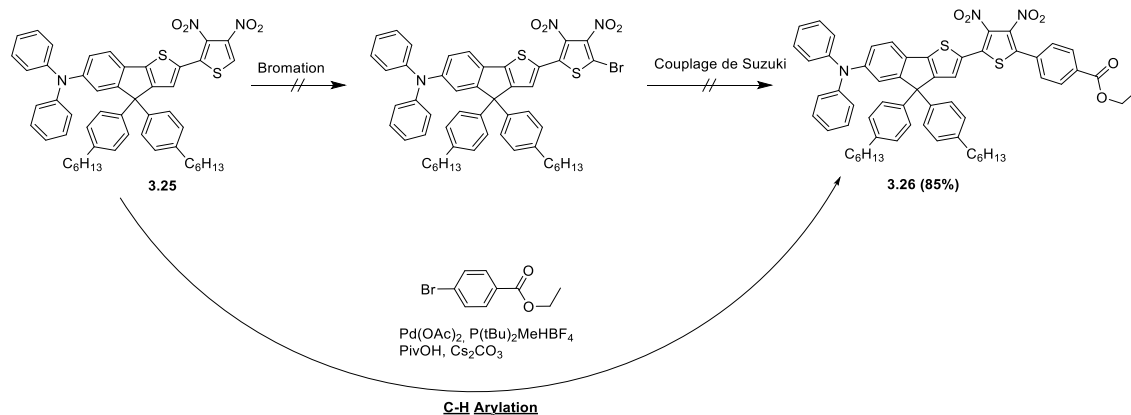


Figure 86 – Réaction de C-H arylation sur le composé 3.25 menant au composé 3.26

La dernière étape clé concernait la formation du cycle thiadiazole. La réduction des groupements nitro se fait sans réaction parasite sur le groupement ester et le cycle thienothiadiazole a été obtenu en utilisant les mêmes conditions que celles développées précédemment pour obtenir le composé **3.27** avec un rendement de 75% (Figure 87).

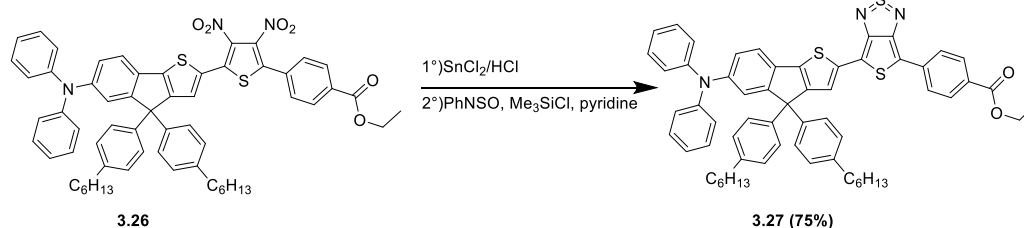


Figure 87 - Réaction de cyclisation sur le composé asymétrique 3.26 menant au composé 3.27

Cette troisième voie de synthèse nous a permis d'accéder au précurseur **3.27** en seulement quatre étapes avec un rendement global de synthèse de 47%. La facilité d'introduction de différents groupements donneurs par la réaction de Stille puis de la fonction d'accroche par C-H arylation font de cette voie de réaction la plus prometteuse pour obtenir facilement un colorant à base de thienothiadiazole. De surcroît, cette voie séquentielle évite les produits de disubstitution indésirables et difficilement séparables par chromatographie en voie liquide.

d. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie dédiée à la synthèse, nous avons présenté la synthèse de trois motifs à base de triphenylamine qui vont nous permettre de moduler les propriétés de nos matériaux finaux en fonction de la densité électronique de chaque groupement donneur. Nous avons aussi pu explorer trois voies de synthèse visant à intégrer le motif thienothiadiazole au sein d'un colorant D-A- π -A. Nous avons considéré une première voie de synthèse (voie de désymétrisation par couplage) non viable car elle mène à des sous-produits difficilement séparables par chromatographie par gel de silice. De plus, on a pu mettre en évidence dans cette séquence la non-compatibilité de l'étape de réduction avec le site réactif bromé. Nous avons donc logiquement abandonné cette voie et focalisé nos travaux sur une deuxième voie de synthèse (voie de désymétrisation par formylation). Après optimisation de chaque réaction, on a pu mettre en place une méthode de désymétrisation par formylation d'un composé à base de thienothiadiazole. Le seul site réactif disponible pour un couplage organométallique de Stille nous a permis d'obtenir cinq aldéhydes précurseurs de colorants. Enfin la troisième voie de synthèse (voie de désymétrisation par débromation) nous a permis

de valider notre approche de désymétrisation de la brique thienothiadiazole. Cette voie semble prometteuse car elle permet d'obtenir un composé dissymétrique en seulement 4 étapes avec un rendement proche de 50%.

3. Propriétés optiques des aldéhydes précurseurs obtenus par la deuxième voie de synthèse

Les composés intermédiaires aldéhydes présentant des couleurs intenses comme cela a été mentionné dans la partie synthèse, il nous est apparu intéressant de les étudier par spectroscopie UV-Visible. Les spectres UV-Visible de chacun des aldéhydes précurseurs de colorants sont présentés sur la Figure 88 et les propriétés optiques de ces aldéhydes ont été résumées dans la Figure 89. Afin de caractériser ce fort décalage vers la gamme spectrale de l'infrarouge nous avons décidé de calculer la gamme d'absorption relative à l'infrarouge de notre colorant avec l'équation décrite ci-dessous. Cette méthode de caractérisation apporte une information complémentaire au λ_{\max} classiquement utilisé. En effet, le λ_{\max} ne prend pas en compte la largeur de la bande à transfert de charge ni l'absorptivité de la molécule. Afin de quantifier réellement la capacité d'absorption de nos composés dans le domaine infrarouge, il nous a paru judicieux de regarder l'absorption relative du composé dans l'infrarouge par rapport à son absorption totale.

Les pourcentages d'absorption dans la partie infrarouge des intermédiaires ont été calculés par intégration des aires des spectres suivant la formule ci-dessous.

$$\%A_{IR} = \frac{\int_{700}^{\max} A(\text{colorant})}{\int_{250}^{\max} A(\text{colorant})}$$

La limite de l'infrarouge a été fixée à 700 nm suivant les normes de la commission internationale de l'éclairage sur la photochimie que l'on a pu évoquer précédemment. Le décalage du λ_{\max} (nm) a été calculé par rapport au précurseur **3.17** pour évaluer l'effet de la substitution du groupement donneur sur les propriétés optiques de nos matériaux.

La molécule **3.19** possède deux bandes $\pi-\pi^*$ centrées à 307 nm et 402 nm et une bande attribuée à un transfert de charge (ICT) centrée à 622 nm⁶³. L'ajout d'un groupement donneur permet surtout de modifier la bande ICT mais va forcément influencer sur les autres bandes d'absorption. Cependant nous pouvons observer que la première bande $\pi-\pi^*$ est très peu modifiée quel que soit le groupement donneur utilisé contrairement à la deuxième bande qui subit un déplacement bathochrome de plus en plus élevé suivant la force du groupement utilisé. En suivant ce raisonnement et, en s'appuyant sur une étude DFT¹³, on peut attribuer la première bande $\pi-\pi^*$ à une transition plutôt localisée sur le groupement thienothiadiazole. La deuxième bande $\pi-\pi^*$ est quant à elle plutôt représentative des transitions des cycles contenus dans la chaîne π -conjuguée du colorant. Comme attendu, la bande à transfert de charge se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque l'on augmente la force du groupement électro-donneur (effet bathochrome).

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

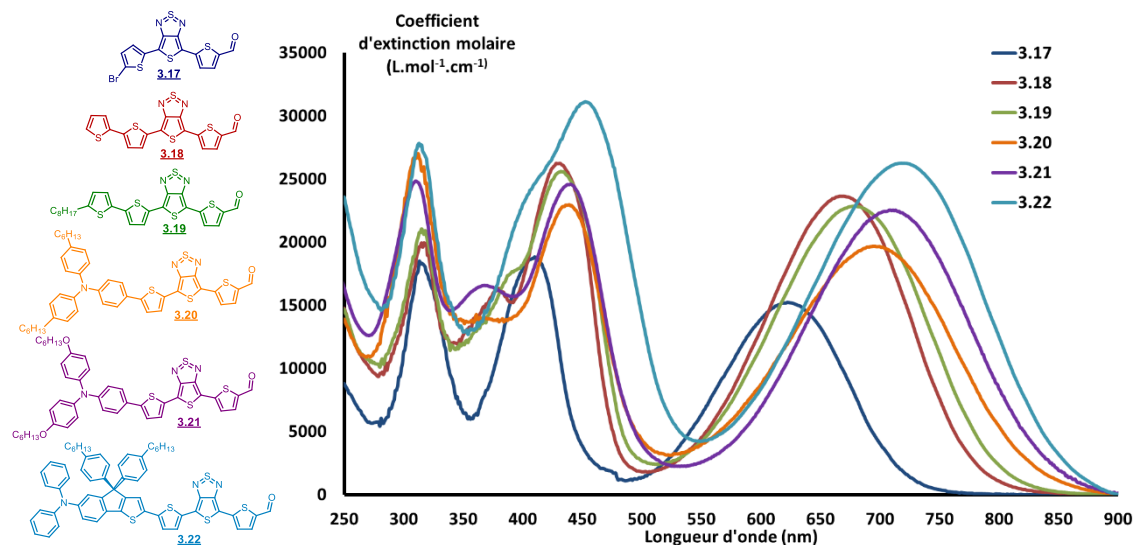


Figure 88 - Spectres d'absorption UV-visible des différents aldéhydes synthétisés

	λ_{\max} (nm) $\pi-\pi^*$	λ_{\max} (nm) ICT	λ_{onset} (nm)	%A _{IR}	Gain λ_{\max} (nm)
3.17	307(18300) 402(18700)	622(15200)	721	2	0
3.18	321(20000) 426(26200)	669 (23600)	781	12	47
3.19	316(20800) 436(25400)	679(22900)	799	16	57
3.20	313(26700) 443(22700)	694(19700)	830	20	72
3.21	312(24700) 443(24400)	713(22500)	845	24	91
3.22	314(27600) 455(31000)	720(26000)	855	25	96

Spectres réalisés en solution avec une concentration de 10^{-5}M dans le DCM, coefficient d'extinction molaire entre parenthèses ξ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), λ_{onset} (nm) mesuré avec la tangente du pied de bande

Figure 89 – Tableau récapitulatif des propriétés optiques des aldéhydes synthétisés

De plus, on remarque un effet hyperchrome permettant d'augmenter les coefficients d'extinction molaire d'environ $15000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le composé de référence **3.17** jusqu'à $26000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le composé **3.22** absorbant jusqu'à 855 nm.

Bien que les motifs bithiophène et bithiophène alkyle des composés **3.18** et **3.19** soit considérés comme de faibles groupements donneurs, on peut noter qu'entre 12% et 16% de leurs absorption est située dans la gamme infrarouge. L'augmentation de la force du groupement donneur permet de dépasser 20% d'absorption relative dans la gamme infrarouge et même jusqu'à 25% pour **3.22** soit tout de même un quart de l'absorption totale. Il est aussi intéressant de noter que la bande ICT de **3.22** est presque décalée de 100 nm par rapport à **3.19** en utilisant le groupement donneur TPAF ce qui est supérieur à l'effet obtenu avec la **6OTPA** (+91 nm).

4. Synthèse des colorants absorbeurs proche infrarouge et caractérisations

Avec les aldéhydes synthétisés et décrits précédemment, l'obtention des colorants finaux se fait par une simple condensation de Knoevenagel entre l'aldéhyde précurseur et l'acide cyanoacétique en présence de pipéridine.

Le colorant **CA01** a été obtenu avec un rendement de synthèse de 90% (Figure 90) sous la forme d'un composé vert. Malgré la chaîne alkyle, ce colorant est peu soluble dans le chloroforme et le dichlorométhane. Il se révèle légèrement plus soluble dans le THF.

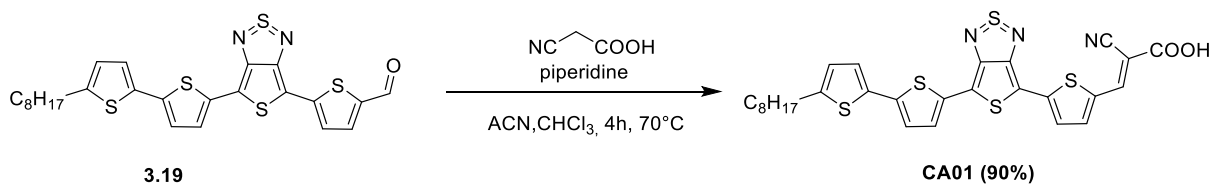


Figure 90 – Condensation de Knoevenagel sur le composé 3.19

Le composé **3.21** a lui aussi été engagé dans une condensation de Knoevenagel suivant les mêmes conditions de réaction. Là encore les rendements sont quasi quantitatifs et le composé est isolé après colonne avec un rendement de 95%.

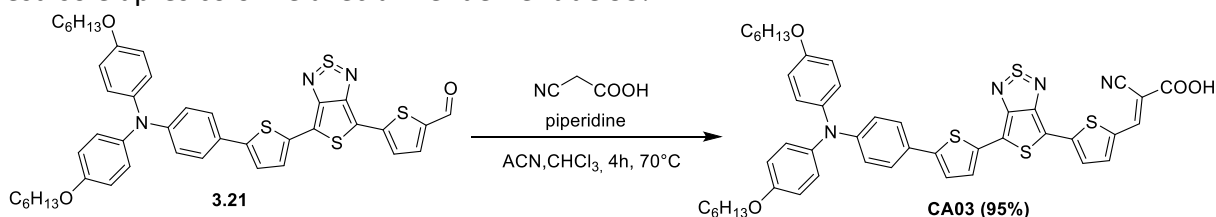


Figure 91 – Condensation de Knoevenagel sur le composé 3.21

Au cours de la réaction nous avons observé un changement de couleur net passant d'un vert intense jusqu'à une couleur marron-rouge (Figure 92). Ce changement de couleur est devenu beaucoup plus évident lors du traitement aqueux post-réaction. Cet important changement de couleur pouvait induire soit un fort décalage du spectre d'absorption de la molécule soit une dégradation du matériau lors de la réaction.

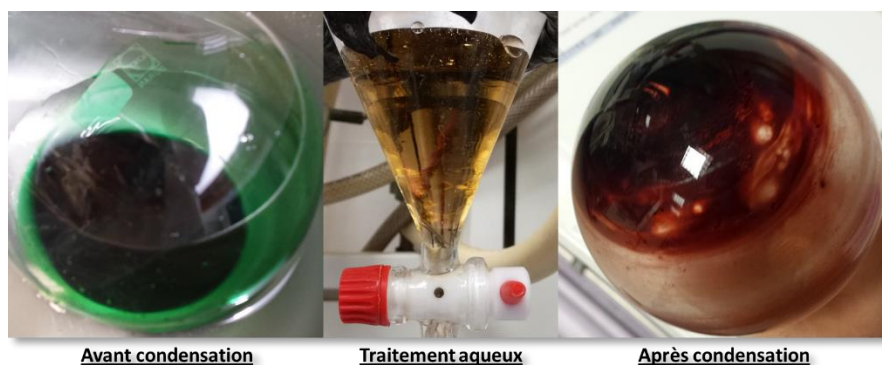


Figure 92 – Photo du milieu réactionnel avant la réaction, pendant l'extraction liquide et après évaporation du solvant.

Afin de vérifier la présence ou non de dégradation, nous avons étudié le composé **CA03** et **3.23** par RMN ^1H , RMN ^{13}C (Figure 93) et spectroscopie infrarouge (Figure 94).

La modification structurale apportée par la réaction de Knoevenagel est nettement visible en RMN ^1H . La disparition du proton H_a de l'aldéhyde à 9,82 ppm et l'apparition d'un pic

caractéristique du proton de l'alcène H_a' à 8,31 ppm montre bien que la réaction de condensation a eu lieu. En RMN ^{13}C on observe aussi la disparition du pic caractéristique du carbone de l'aldéhyde (182,50 ppm) et l'apparition de trois autres pics tous caractéristiques de la fonction d'accroche (164,40, 114,24 et 98,83 ppm) que l'on a pu attribuer grâce à un composé référence⁵⁵ (encadré Figure 93). De plus la RMN du proton indique un faible signal très élargi à environ 2,5 ppm signe de la présence de l'acide carboxylique.

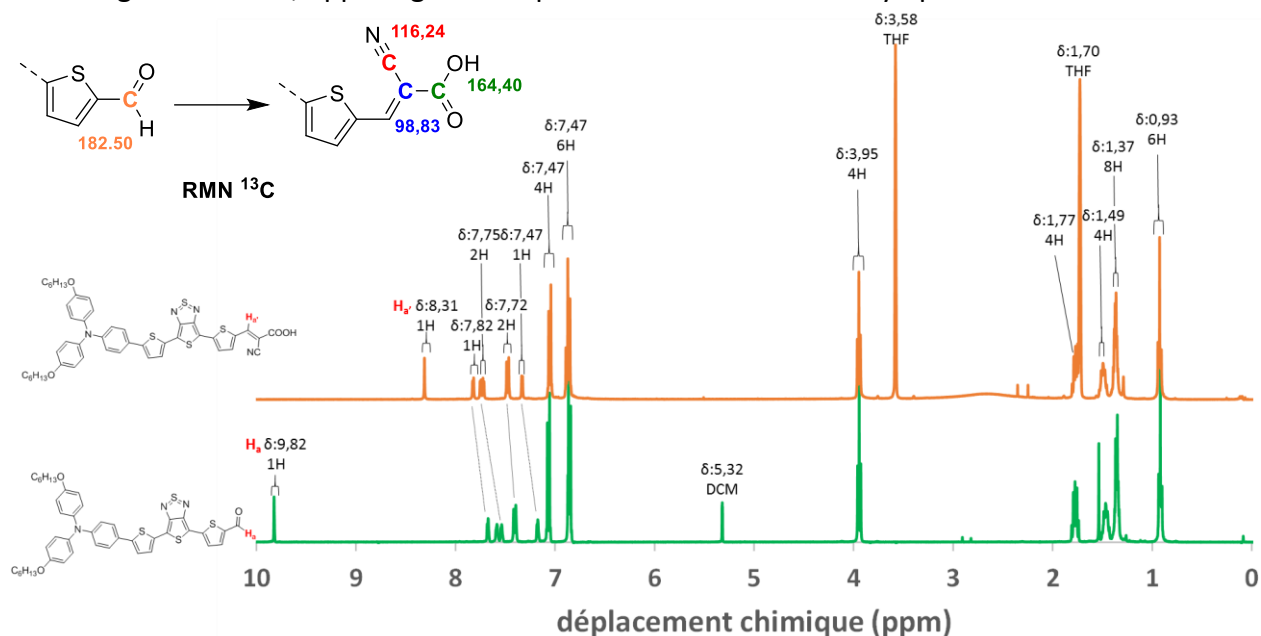
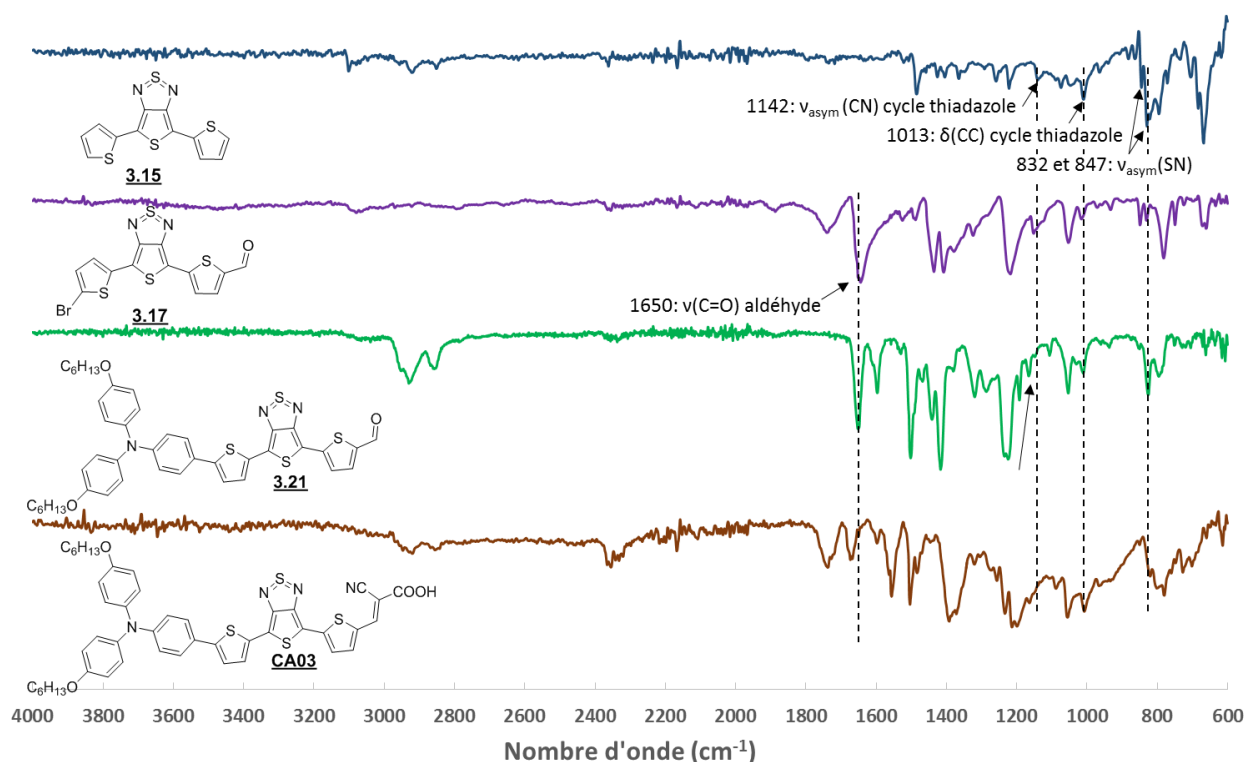


Figure 93 - Spectres RMN 1H de l'aldéhyde **3.21** et du colorant **CA03**, attribution des pics caractéristiques en RMN ^{13}C .

Maintenant que l'on sait que la fonction d'ancrage est bien présente, la seule autre fonction chimique de la molécule susceptible de se dégrader est le cycle thiadiazole. Afin de vérifier si ce cycle n'a pas subi de modification, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge et nous avons étudié le spectre de quatre molécules (**3.15**, **3.17**, **3.21** et **CA03**). La première molécule **3.15**, a déjà été étudiée par spectroscopie infrarouge et par des calculs vibrationnels théoriques (méthode B3LYP/6-31G) par deux groupes différents^{13,62}. Les auteurs ont pu montrer que deux domaines moléculaires différents (forme aromatique et quinoïdale) du composé **3.15** coexistent et compliquent forcément l'attribution du spectre. Cependant, ces travaux nous ont permis d'identifier 4 bandes caractéristiques du cycle thiadiazole nous permettant de comparer les différents précurseurs. Lorsqu'on dissymétrise le composé **3.15** en **3.17**, on garde les pics caractéristiques du cycle mais l'intensité des vibrations est modifiée à cause du motif donneur-accepteur⁶⁴. La bande d'absorption de la fonction aldéhyde apparaît à 1645 cm^{-1} . Ce pic caractéristique est en général plutôt situé vers 1700 cm^{-1} mais la forte conjugaison de ce composé, couplée à une délocalisation électronique plutôt quinoïdale de la chaîne π -conjuguée thiophène augmente la fréquence de résonance de la fonction chimique. La bande d'absorption est déplacée vers les plus faibles valeurs de nombre d'onde. Cette valeur « hors norme » a aussi été observée pour d'autres oligothiophènes⁶⁵.

Lors de la réaction de Knoevenagel, on voit bien la disparition du pic vibrationnel de l'aldéhyde du précurseur **3.21** (1650 cm^{-1}) ce qui nous indique que la réaction a bien eu lieu. De plus, les quatre pics caractéristiques du cycle thiadiazole précédemment observés notamment celui correspondant à la vibration de la liaison S-N sont aussi présents dans le spectre de **CA03**.



En conclusion de cette partie, nous avons synthétisé deux nouveaux colorants absorbant dans le proche infrarouge et **CA03** a été caractérisé par RMN et spectroscopie infrarouge.

Une analyse des structures a permis d'écarter toute hypothèse de dégradation du composé **CA03** et de montrer que la fonction d'accroche est présente.

Un autre point notable mis en évidence par l'étude en spectroscopie infrarouge concerne la coexistence des formes aromatiques et quinoïdales de ces molécules. La présence d'une chaîne terthiophène avec un groupement donneur et un fort groupe accepteur de chaque côté favorise la forme quinoïdale ce qui va forcément avoir une influence sur les niveaux des orbitales frontières, sur la stabilité, sur la conduction électronique et donc sur les performances photovoltaïques de ces composés⁶⁶⁻⁶⁹.

A ce stade il convient de préciser que nous n'avons pas synthétisé les colorants correspondants aux aldéhydes **3.20** et **3.22**. En effet compte tenu de la faible quantité de précurseurs disponible, avant de nous lancer dans ces synthèses nous avons décidé de caractériser complètement les deux premiers colorants obtenus. Les résultats seront discutés plus en détails dans la suite de ce chapitre. A l'issue de ces tests préliminaires nous avons finalement décidé de ne pas synthétiser ces colorants.

III. Caractérisations optiques, électrochimique et photovoltaïques des colorants à base de thienothiadiazole

1. Simulation théorique des niveaux d'énergie par DFT

Nous avons vu dans l'introduction que la position des niveaux d'énergie des composés cibles se révèle cruciale pour atteindre des rendements photovoltaïques satisfaisants. C'est pourquoi, nous avons cherché tout d'abord à estimer les niveaux des orbitales frontières des molécules cibles par simulation numérique par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avant de les comparer à des mesures expérimentales. Cette méthode possède un autre avantage : elle permet aussi de visualiser la localisation des densités électroniques présentes sur chacun des états (fondamental ou excité). Il est maintenant admis qu'un colorant efficace doit présenter un bon alignement des niveaux d'énergie par rapport à l'oxyde et au couple rédox. Par contre, il faut aussi prendre en compte la répartition des densités électroniques des niveaux fondamental et excité qui dans l'idéal doivent être spatialement séparées avec un minimum de recouvrement pour espérer obtenir un colorant efficace. En effet, le recouvrement orbitalaire entre les densités électroniques du niveau HOMO et LUMO doit être la plus faible possible. La séparation des charges dans ce cas va permettre une meilleur injection de l'électron présent sur le niveau excité dans le TiO₂ sans rentrer en contact avec la partie oxydée du colorant, synonyme d'une diminution des recombinaisons⁷⁰. Pour toutes les molécules, l'optimisation de la géométrie a été réalisée suivant des hypothèses de calculs LDA/GGA puis le calcul DFT a été réalisé par une approche hybride B3LYP en prenant le dichlorométhane comme solvant (même solvant que celui utilisé en électrochimie). De plus amples détails sur ces calculs théoriques sont disponibles dans la publication de Burke et al.⁷¹. Ces études ont été réalisées par le Dr. Florent Caffy et Olivier Bardagot, actuellement doctorant au laboratoire.

Précédemment, nous avons pu obtenir quatre aldéhydes avec des groupements donneurs différents qui nous donnent potentiellement accès à quatre colorants D-A- π -A cibles contenant le motif thienothiadiazole (Figure 95). Nous avons donc réalisé l'étude par simulation DFT sur les composés **CA01**, **CA02**, **CA03** et **CA04** (Figure 35).

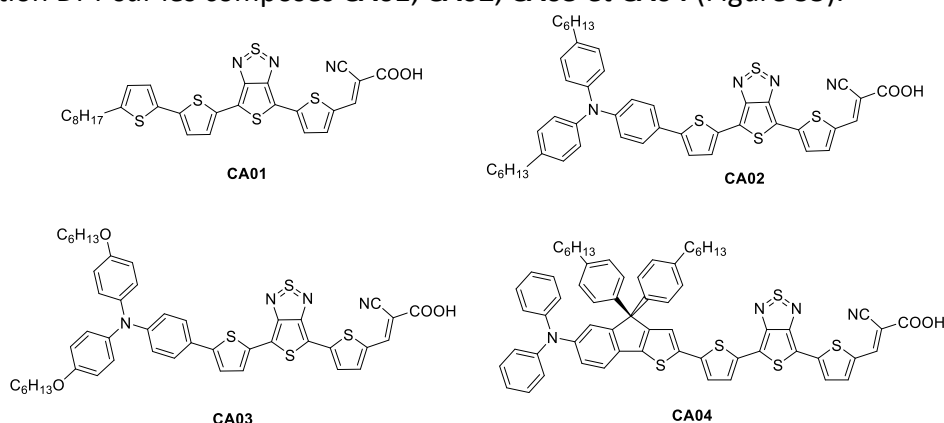


Figure 95 – Structures chimiques des quatre colorants cibles

Premièrement, d'après les calculs on voit bien que les niveaux d'énergie HOMO de ces colorants augmentent en fonction de la force du groupement donneur utilisé. En effet, **CA01** possède un niveau HOMO de -5.2 eV tandis que les composés à base de triphénylamine sont plutôt autour de -5,0 eV ($\text{HOMO}_{\text{CA02}} < \text{HOMO}_{\text{CA03}} \approx \text{HOMO}_{\text{CA04}}$). On peut déjà remarquer que seul

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

le colorant **CA01** montrerait d'après nos calculs une force motrice de régénération suffisante par rapport au potentiel du couple redox I_3^-/I^- (-4,95 eV).

Au contraire, les niveaux d'énergie LUMO sont quasi identiques (-3.5 eV) pour tous les composés. Ceci est logique puisque le motif thienothiadiazole est utilisé comme accepteur secondaire dans tous les colorants avec la structure D-A- π -A.

Ensuite, on peut voir que la densité électronique du niveau HOMO de chaque molécule est délocalisée sur toute la chaîne π -conjuguée en partant du groupement donneur jusqu'à la fonction d'ancrage. Le niveau LUMO est quant à lui majoritairement localisé sur le motif thienothiadiazole mais relativement peu de densité électronique est présente à la fonction d'accroche ce qui laisse supposer que l'efficacité d'injection ne sera pas optimale.

De plus, la superposition des densités électroniques observée du niveau fondamental et excité laisse penser qu'une mauvaise dissociation de l'exciton formé par l'absorption d'un photon peut se produire et ceci contribuera vraisemblablement à limiter l'efficacité d'injection du colorant par un processus de recombinaison^{63,72}.

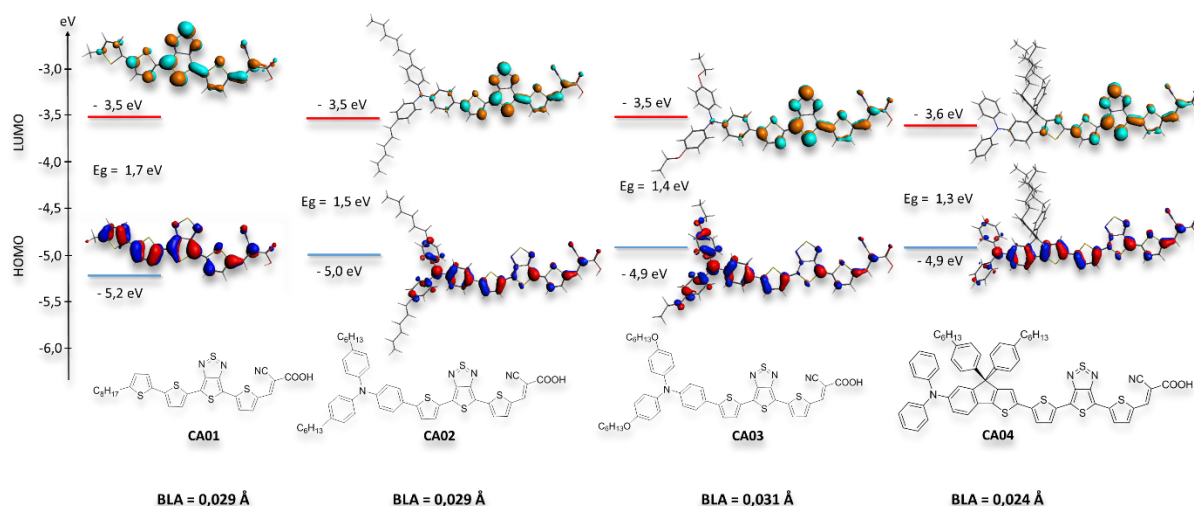


Figure 96 - Niveaux d'énergie simulés par DFT (Optimisation : LDA/GGA et single point : B3LYP hybride dans le dichlorométhane) et représentation des densités électroniques des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des colorants CA01, CA02, CA03 et CA04.

Grâce aux simulations DFT, on peut aussi mesurer l'alternance des longueurs de liaison (BLA en anglais pour « Bond Length Alternation »). Ce paramètre est défini par la différence entre une liaison simple et une liaison double au sein d'un système π -conjugué. Cette valeur peut nous renseigner sur le caractère quinoïdal ou aromatique d'une structure π -conjuguée^{13,64,66,69,73}. Dans de précédents travaux du laboratoire avec le motif thienopyrazine²², nous avons pu montrer que les valeurs de BLA classiquement observée pour un motif pro-aromatique sont de l'ordre de 0,063 Å et de 0,036 pour un composé pro-quinoïdal comme le motif thienopyrazine^{64,66,74}. Pour les colorants **CA01** à **CA04**, on voit très clairement que le motif thienothiadiazole entraîne une forte diminution de la BLA (entre 0,024 et 0,031 Å) et donc la formation d'un motif quinoïdal au sein de la molécule. Comme démontré lors de l'étude précédente, ce type de structure n'est pas favorable à une bonne injection dans le TiO₂ ni à une bonne régénération du colorant.

2. Caractérisation électrochimique

Les caractéristiques électrochimiques des deux nouveaux colorants synthésés ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane à température ambiante et les résultats sont présentés sur la Figure 97.

Les voltampérogrammes des deux colorants nous permettent de calculer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. La méthode des tangentes sur le premier pic d'oxydation et sur le premier pic de réduction nous permet d'obtenir les potentiels d'oxydation et de réduction du colorant par rapport à une électrode Ag/AgCl. Pour obtenir les niveaux d'énergie sur l'échelle du vide, on retranche ces valeurs au potentiel d'oxydoréduction du ferrocène afin d'obtenir ces valeurs par rapport au couple Fc/Fc⁺. Le ferrocène est un composé stable et il est considéré comme une référence en électrochimie ce qui nous permet de passer d'une échelle de potentiel électrochimique à une échelle d'énergie par rapport au vide. Malgré le fait que cette valeur de conversion est souvent controversée⁸, nous avons choisi d'utiliser la valeur de -4.8 eV par rapport au vide comme valeur de conversion⁷⁵ et donc d'utiliser cette formule pour calculer nos niveaux d'énergie : **HOMO/LUMO = -4,8 - (E_{ox/red} - E_{Fc/Fc⁺}) eV**.

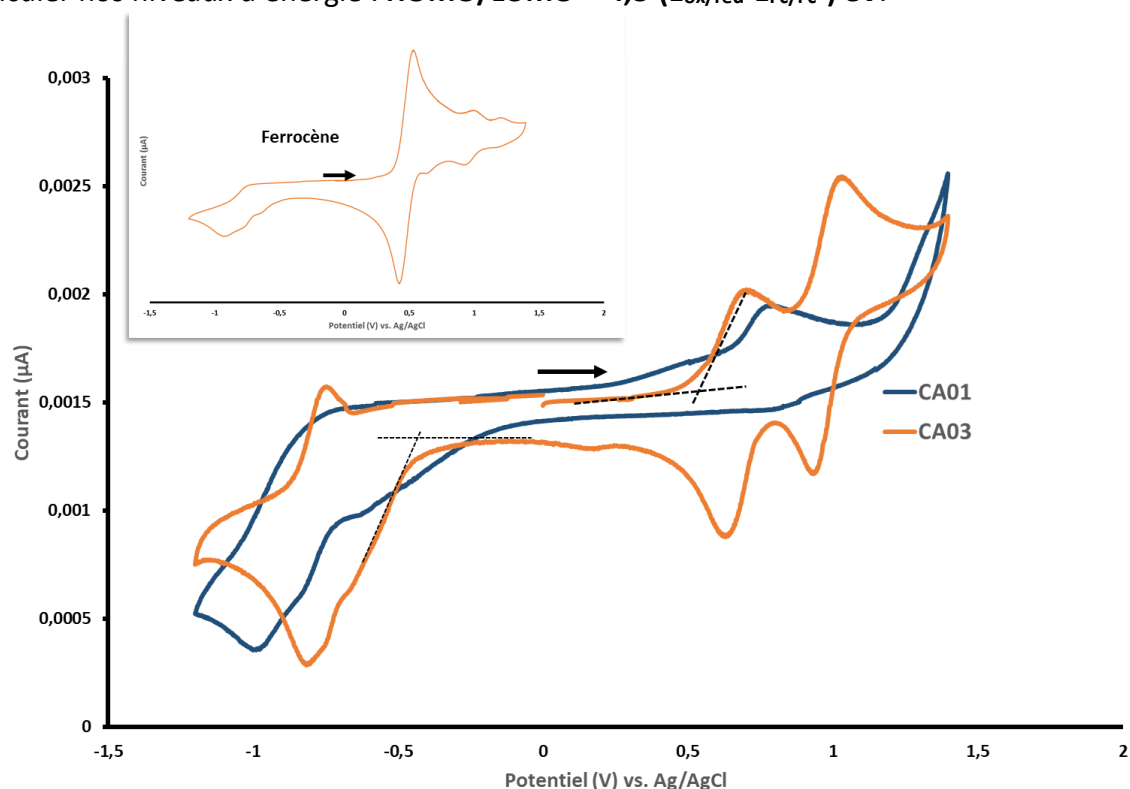


Figure 97 – Voltampérogrammes des colorants CA01 et CA03 dans le DCM. En encadré, Voltampérogramme du composé CA03 avec le ferrocène.

Les valeurs des niveaux d'énergie calculés par voltampérométrie et par simulation DFT ainsi que les valeurs de largeur de bande interdite sont présentées dans la Figure 98. Pour les deux colorants, les niveaux expérimentaux obtenus sont plutôt en accord avec les niveaux théoriques calculés par DFT et la marge d'erreur entre ces deux valeurs reste acceptable. La largeur de bande interdite calculée et expérimentale est aussi similaire à la largeur de bande interdite optique ce qui conforte nos résultats. Les niveaux LUMO de **CA01** (-3,7 eV) et **CA03** (-3,8 eV) sont proches du niveau de la bande de conduction du TiO₂ mais reste au-dessus de la valeur limite minimale assurant une force motrice d'injection suffisante qui est de 0.15 eV⁷⁶.

Cependant on peut noter que le niveau HOMO de **CA01** (-5,0 eV) est très faiblement inférieur au potentiel d'oxydoréduction du couple redox iodé (-4,95 eV). Cette faible force motrice est vraisemblablement insuffisante pour permettre une régénération efficace puisque pour rappel, elle est inférieure à la force motrice minimale de régénération qui est de 0,2 eV⁷⁷. Le même constat est applicable au colorant **CA03** puisque le niveau HOMO calculé et expérimental est cette fois-ci supérieur au potentiel de l'iode. De ce fait, ce colorant ne pourra pas se régénérer, par conséquent ce colorant n'est plus envisageable pour une application en cellule solaire à colorant.

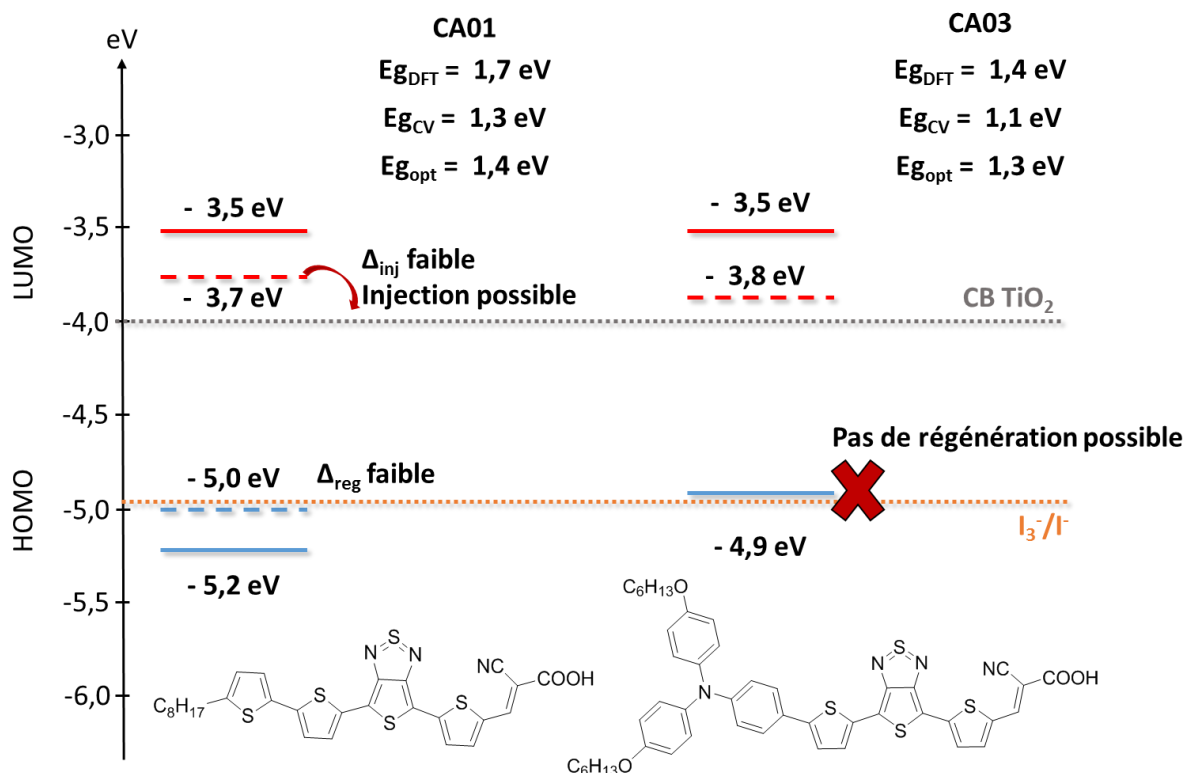


Figure 98 – Schéma récapitulatif des niveaux d'énergie calculés par simulation DFT (trait plein) et par voltampérométrie cyclique (trait en pointillé) ainsi qu'un comparatif des largeurs de bande interdite calculés par simulation DFT, électrochimie et par spectroscopie UV-visible. Le $E_{g_{opt}}$ est calculé suivant la formule suivante : $E_{g_{opt}} = 1241/\lambda_{onset}$

3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés d'absorption de ces deux colorants ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible. Nous avons comparé le spectre d'absorption de l'aldéhyde précurseur et celui du colorant CA03 cible et étudié les effets observés dans différents solvants (Figure 99).

Sur le premier spectre d'absorption, on voit que l'ajout du groupement cyanoacrylique induit un effet bathochrome plus ou moins élevé sur chacune des bandes d'absorption. Mise à part la première bande $\pi-\pi^*$ situé à 312 nm qui est faiblement impactée, les deux autres bandes $\pi-\pi^*$ à 368 nm et 440 nm sont décalées de respectivement 17 nm et 66 nm. Comme attendu, l'ajout du groupement accepteur permet aussi de décaler la bande à transfert de charge de 45 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes. On observe aussi un élargissement du pic caractéristique de la transition ICT de presque 40 nm (largeur à mi-hauteur du pic pour **3.21** = 158 nm et pour **CA03**=195 nm). L'élargissement de la bande à transfert de charge pourrait être dû à la superposition de deux transitions à transfert de charge. La première entre le groupement donneur et le thienothiadiazole et la seconde entre le groupement donneur et l'acide cyano-acrylique. Cette hypothèse reste encore à confirmer par d'autres études ou

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

calculs. Enfin, la gamme d'absorption du colorant **CA03** atteint 925 nm soit 38% d'absorption relative dans l'infrarouge ce qui est la plus haute valeur atteinte avec nos composés.

Par la suite, le colorant **CA03** a été solubilisé dans le dichlorométhane et le tétrahydrofurane. L'augmentation de la polarité du solvant (moment dipolaire du DCM : 1,14 et du THF : 1,75) décale toutes les bandes d'absorption par un effet hypsochrome là aussi plus ou moins marqué. Ce déplacement hypsochrome est caractéristique d'un comportement solvatochrome négatif qui nous confirme qu'une différence de polarité entre le niveau fondamental et le niveau excité est présente. Il est aussi intéressant de voir que ce faible déplacement hypsochrome contribue à faire passer la couleur du colorant en solution de marron à vert.

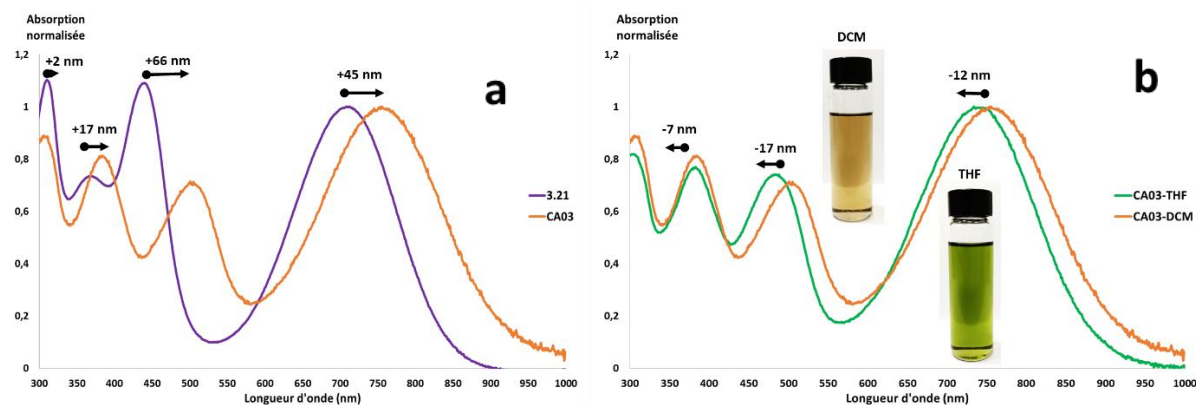
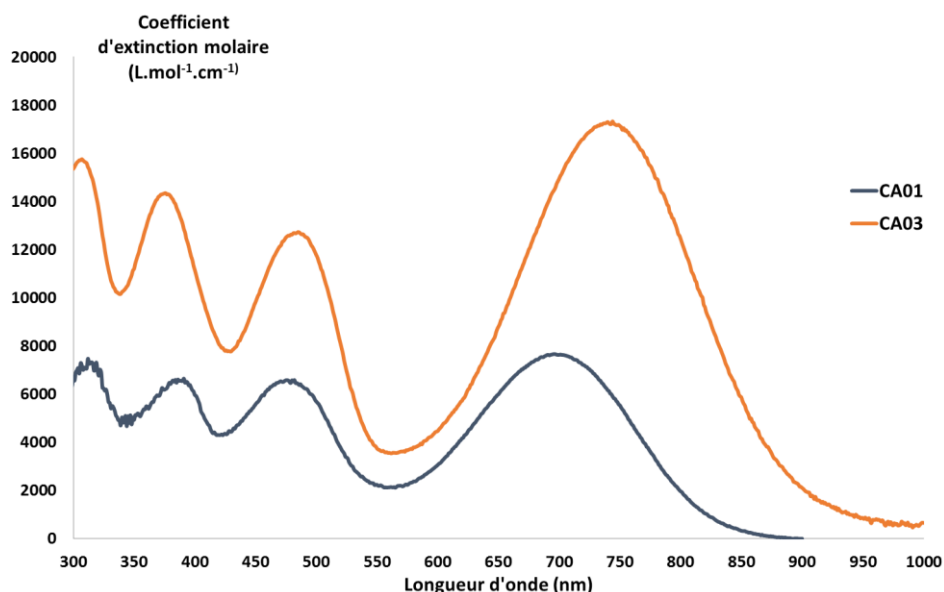


Figure 99 – Spectres UV-visible normalisés (a) de l'aldéhyde 3.23 et CA03 et (b) de CA03 solubilisé dans le dichlorométhane et le tétrahydrofurane

Les spectres UV-visible des colorants **CA01** et **CA03** sont présentés sur la Figure 100. En comparant ces colorants en solution dans le THF à 25°C, on voit peu de changement sur les bandes π - π^* mis à part le coefficient d'extinction molaire qui est doublé sur chaque bande. L'ajout d'un groupement triphénylamine à la place du thiophène ne modifie que très faiblement l'allure du spectre d'absorption dans la gamme 300-550 nm. Par contre, la bande à transfert de charge est fortement influencée et subit un effet bathochrome et hyperchrome. En effet, le maximum d'absorption est décalé à 700 nm pour **CA01** jusqu'à 745 nm pour **CA03** et le pied de bande (λ_{onset}) atteint 925 nm pour **CA03** contre 828 nm pour **CA01**. Ce fort décalage couplé à une plus forte absorptivité pour **CA03** ($\epsilon_{\text{CA03}}=17000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) permet d'atteindre une absorption relative dans la gamme infrarouge de 38% contre seulement 19% pour **CA01**.



	λ_{\max} (nm) π - π^*	λ_{\max} (nm) ICT	λ_{\max} (nm) TiO ₂	λ_{onset} (nm)	%A _{IR}	E _g (TiO ₂) (eV)
CA01	312(7500)	700(7600)	673	828	19	1,36
	388(6500)					
	480(6600)					
CA03	310(15600)	743(17000)	686	925	38	1,32
	377(14300)					
	485(12700)					

Spectres réalisés en solution avec une concentration de 10⁻⁵M dans le THF, coefficient d'extinction molaire entre parenthèses ξ (L.mol⁻¹.cm⁻¹), λ_{onset} (nm) mesuré avec la tangente du pied de bande

Figure 100 – Spectres d'absorption des deux colorants synthétisés et tableau récapitulatif des propriétés optiques de CA01 et CA03.

Sur la Figure 101, deux séries de mesures de spectre d'absorption de **CA01** et **CA03** greffés sur une électrode de TiO₂ ont été réalisées en présence ou non d'acide chenodesoxycholique. Pour rappel cet additif est utilisé dans les cellules à colorant et permet d'éviter l'agrégation entre molécules de colorants greffés et permet de diminuer les recombinaisons inter-colorants⁷⁸.

Par rapport au spectre d'absorption en solution, un effet hypsochrome est observée sur la bande ICT de **CA01** (de 700 nm à 673 nm) et de **CA03** (de 743 nm à 686 nm). Cet effet spectroscopique peut être originaire de plusieurs facteurs :

- Le greffage du colorant à la surface du TiO₂ va changer la répartition électronique de la molécule et donc forcément modifier le spectre d'absorption.
- L'effet solvatochrome constaté précédemment n'agira plus sur le spectre d'absorption du colorant en phase solide.
- La faible solubilité de ces composés dans les solvants organiques utilisés laisse à penser qu'une agrégation des molécules de colorants à la surface du TiO₂ est possible ce qui aurait une influence sur le profil d'absorption.

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons sensibilisé une électrode de TiO₂ avec le colorant et un excès de l'acide chenodesoxycholique (CDCA).

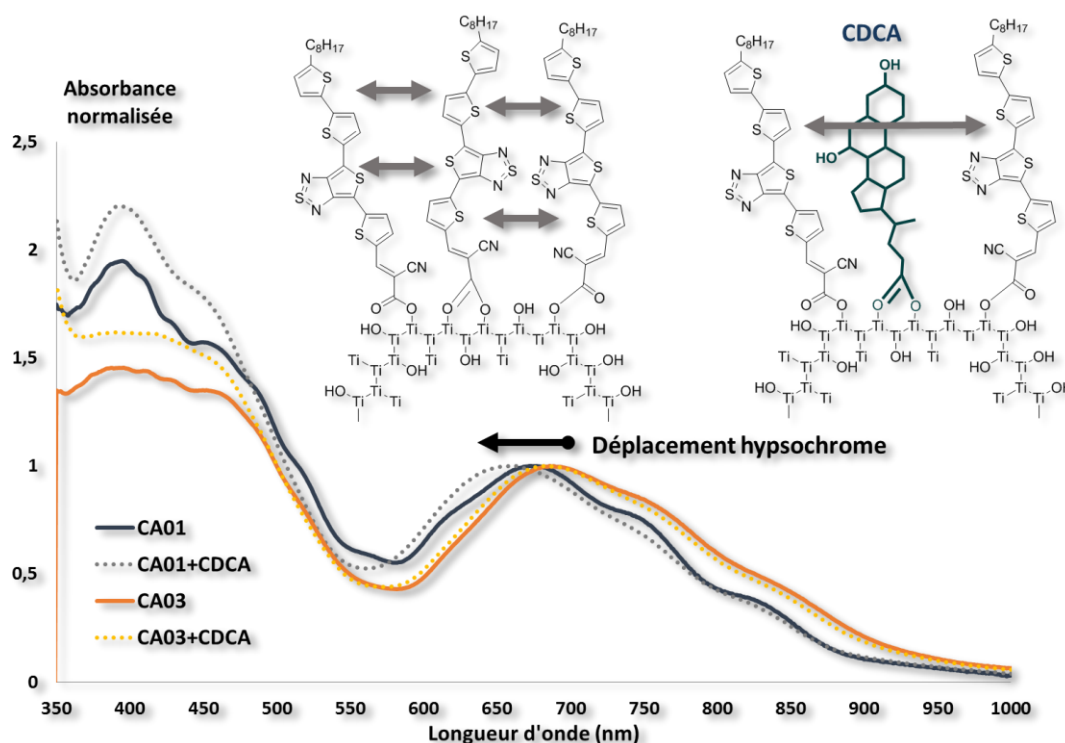


Figure 101 – Spectres UV-visible des colorants CA01 et CA03 greffés sur une électrode de TiO_2 de $2 \mu\text{m}$ avec et sans CDCA dans le bain d'imprégnation. Schéma de l'effet de l'adsorption du CDCA sur la surface de l'oxyde.

Il est clair d'après ces spectres que l'ajout de CDCA entraîne un déplacement hypsochrome de la bande ICT plus ou moins marquée pour les deux colorants. Pour **CA01** le λ_{max} passe de 673 nm à 661 nm et pour **CA03** un décalage très faible de 4 nm est observé. Cet effet hypsochrome est généralement caractéristique des agrégats de type H⁷⁹⁻⁸¹. En effet, la structure simple et plane du colorant **CA01** favorise l'empilement des molécules (π -stacking) contrairement au colorant **CA03** qui possède une triarylamine et de longues chaînes alkyles encombrantes diminuant fortement cet effet. L'effet observé ici est en bonne adéquation avec les données de la littérature. En effet dans le cas du colorant de référence à base de thienothiadiazole présenté en introduction¹⁰, les auteurs ont également remarqué un déplacement hypsochrome du spectre.

4. Essais en dispositifs photovoltaïques

a. Préambule :

La fabrication d'une cellule solaire à colorant est relativement simple dans le principe mais de nombreux paramètres peuvent varier et changer les performances. C'est pourquoi, il nous est apparu important de bien décrire la méthode de fabrication de ces cellules et de préciser l'effet de chaque modification apportée à ces dispositifs.

Afin de bien maîtriser tous les aspects de la fabrication des cellules solaires à colorants, j'ai eu l'occasion d'effectuer un stage de deux mois juste avant le début de ma thèse dans l'entreprise Solaronix S.A. située à Aubonne en Suisse. Cette entreprise spécialisée dans les cellules solaires à colorant est experte dans ce domaine et a par exemple développé et construit la façade solaire du centre des congrès de l'EPFL (Voir chapitre 1) et de nombreuses collaborations ont déjà eu lieu entre nos deux laboratoires. Lors de ce stage, j'ai pu me former à la fabrication de cellules solaires à colorants avec un électrolyte liquide et avec un

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

transporteur de trous solide en réalisant environ 400 dispositifs lors de ces deux mois de stage. Suite à cela, j'ai pu reproduire le processus de fabrication au sein du laboratoire de Grenoble. Les électrodes que nous utiliserons dans cette thèse proviennent toutes de Solaronix et nous pouvons commander à façon, c'est-à-dire que les propriétés de ces électrodes peuvent être adaptées en fonction de nos besoins. Les électrodes utilisées sont généralement composées d'une couche de TiO_2 mésoporeux de 12 μm servant au greffage du colorant, et d'une couche de TiO_2 diffusante de 4 μm permettant une plus grande diffusion des rayons incidents. Les électrodes commerciales sont directement plongées dans une solution aqueuse de TiCl_4 de 0,04 M à 70°C pendant 30 minutes. Après les avoir rincés à l'eau distillée et à l'éthanol, les électrodes sont recuites à 500°C suivant une rampe de température douce évitant ainsi tout craquèlement de l'électrode pendant environ deux heures (Figure 102-Image de gauche). A la sortie du four, les photoanodes sont trempées à chaud (80°C) dans le bain de colorant préalablement préparé et laissé sous agitation pendant un laps de temps défini (Figure 102-Image de gauche).



Figure 102 – Illustrations du processus de fabrication d'une cellule solaire à colorant. Frittage des électrodes sur une plaque chauffante à 500°C. Sensibilisation des électrodes de TiO_2 dans les bains de colorants. Electrodes scellées sans électrolyte à gauche et avec un électrolyte HI30 à droite.

Suite à cela, les contre-électrodes sont rincées à l'acétone et à l'éthanol avant d'appliquer une solution commerciale de précurseur de platine (H_2PtCl_6) qu'on viendra calciner à 500°C pour former une fine couche de platine. La photoanode préalablement rincée avec le solvant d'imprégnation est ensuite scellée avec la contre-électrode à l'aide d'un polymère thermofusible Surlyn[®] de 60 μm d'épaisseur à 105°C. Ce polymère permet de créer une cavité pour le remplissage de l'électrolyte et évite les faux-contacts entre les deux électrodes. Après remplissage de la cavité avec l'électrolyte choisi, le trou de remplissage est scellé avec le même thermofusible et un disque de verre assurant l'étanchéité. Enfin on réalise des contacts métalliques (mélange indium-étain) sur chaque électrode à l'aide d'un fer à souder à ultrasons permettant de souder sur un substrat de verre.

Comme on vient de le voir, la fabrication de ces dispositifs présente de nombreux paramètres que l'on peut faire varier afin d'améliorer les performances. Le fait d'utiliser des colorants absorbeurs proche infrarouge à faible gap entraîne un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO avec les limites du système TiO_2 /Iode ce qui va potentiellement limiter les performances des dispositifs. De nombreux exemples d'optimisation de cellules ont déjà été publiés dans la littérature sans forcément une forte compréhension des mécanismes physiques mis en jeu. Pour ce travail de thèse, il nous a semblé pertinent de présenter les différentes manières d'optimiser les propriétés du dispositif en se focalisant soit sur l'étape d'imprégnation du colorant soit sur la formulation de l'électrolyte. Ces méthodes seront reprises tout au long de ce manuscrit.

De précédentes études au laboratoire ont pu montrer que l'organisation des molécules de colorants à la surface de l'oxyde est fondamentale et que celle-ci a une forte influence sur les performances des dispositifs²⁶. On a pu voir lors de l'étude spectroscopique sur TiO_2 de nos

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

colorants que l'utilisation de l'additif acide chenodesoxycholique (CDCA) permet d'éviter l'agrégation entre molécules de colorants greffés et il est connu dans la littérature que cela permet de diminuer les recombinaisons inter-colorants⁷⁸.

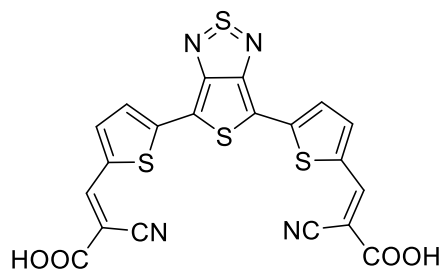


Figure 103 - Structure du colorant de référence D à base de thienothiadiazole

Par exemple, dans le cas du colorant de référence D, l'ajout de CDCA dans le bain d'imprégnation a permis d'augmenter le rendement de conversion de 4,22% jusqu'à 5,47%. Les auteurs ont expliqué cette amélioration grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance permettant de mettre en évidence la diminution des processus de recombinaisons et donc l'amélioration de l'injection conduisant à de meilleures densités de courant. Outre le fait de limiter les agrégats, l'adsorption de l'acide chenodesoxycholique à la surface de l'oxyde entraîne un changement du potentiel de surface de l'électrode et donc un déplacement positif de la bande de conduction du TiO_2 ^{82,83}. En règle générale, on utilise un mélange de solvant permettant de solubiliser le colorant (chloroforme) et l'acide chenodesoxycholique (éthanol). Lors de nos tests, nous pourrions faire varier ce mélange (composition et ratio) suivant la solubilité du colorant. Nous pourrions aussi faire varier le temps d'imprégnation qui influe logiquement sur la quantité de colorant adsorbé comme a pu le montrer le Dr. Maxime Godfroy lors de précédents travaux du laboratoire (Figure 104).

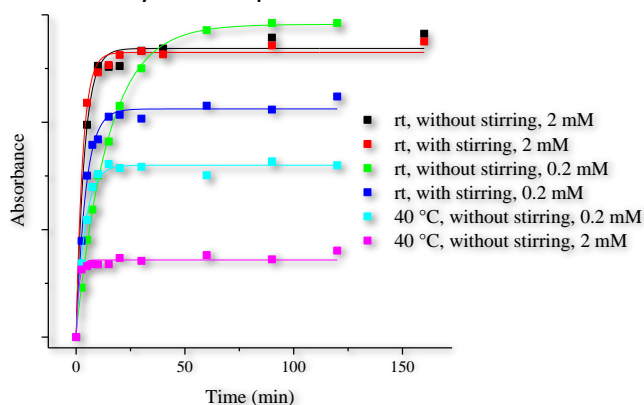


Figure 104 - Cinétiques d'imprégnation d'une cellule de $2\mu\text{m}$ suivant différentes conditions d'imprégnation (agitation, concentration, température) réalisées sur un colorant organique

Ces optimisations présentées en Figure 104 ont été réalisées avec un colorant organique nous ont donc conduit à utiliser un temps de trois heures d'imprégnation sous agitation et à température ambiante pour toutes nos cellules. Dans ces conditions une imprégnation de moins de 3h est déjà suffisante.

Lors du premier chapitre, nous avons pu brièvement présenter les différents composants de l'électrolyte. Dans notre laboratoire, nous utilisons principalement un électrolyte commercial nommé HI-30 permettant d'obtenir de hautes performances avec des colorants usuels⁴ dont voici la composition :

	Composé	BMII	I ₂	Lil	G. Thio.	tBP
Electrolyte HI30	concentration (mol/L)	0,5	0,03	0,5	0,1	0,5
Solvant (Acétonitrile:3-methoxypropionitrile 85:15)						

Il convient de rappeler ici le rôle de différents additifs présents dans l'électrolyte.

L'ajout du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium iodide (BMII) permet de stabiliser les ions iodures en solution ainsi que d'augmenter le point d'ébullition du mélange de solvant diminuant ainsi le risque de fuites⁸⁴. L'iodure de lithium (Lil) est une source de cations Lithium à petit diamètre pouvant s'adsorber facilement sur la surface de l'oxyde. La présence d'un cation positif à la surface du réseau mésoporeux va induire une diminution du niveau de la bande de conduction de l'oxyde par la création d'un dipôle d'interface. Cela favorise une meilleure dissociation de l'exciton et donc une meilleure injection^{85,86}. Le rôle du Thiocyanate de guanidinium (G. Thio.) reste encore sujet à discussion^{87,88}. L'une des hypothèses décrites dans la littérature par Wang et al.⁸⁷ envisagerai que les cations guanidinium se lieraient à la surface du TiO₂ ce qui contribuerai à passiver la surface du TiO₂ contre les sites de recombinaisons. D'autres travaux plus récents⁸⁸ semblent lui faire jouer un rôle dans la formation d'un complexe entre le colorant et l'ion guanidinium diminuant la complexation de l'iode sur la même molécule. Ceci a pour effet de réduire la concentration de complexes colorant-Iode à la surface de l'oxyde, ce qui va diminuer les recombinaisons entre les électrons présents dans l'oxyde et les ions iodures présents dans l'électrolyte et donc améliorer principalement la Jsc.

Enfin la *terbutyl pyridine* (tBP) possède un rôle antagoniste au Lil, puisque le dipôle d'interface crée par l'adsorption de cette molécule entraîne une augmentation de la densité électronique de surface et donc à une augmentation de la bande de conduction de l'oxyde^{85,87,89}. Le deuxième effet bénéfique concerne le groupement *terbutyle* qui, une fois greffé, agit comme un « bouclier » et permet de passiver la surface grâce à un effet stérique. La protection apportée par ce groupement encombrant permet d'éloigner les espèces ioniques en solution de l'électrode et donc de diminuer les phénomènes de recombinaisons⁸⁹.

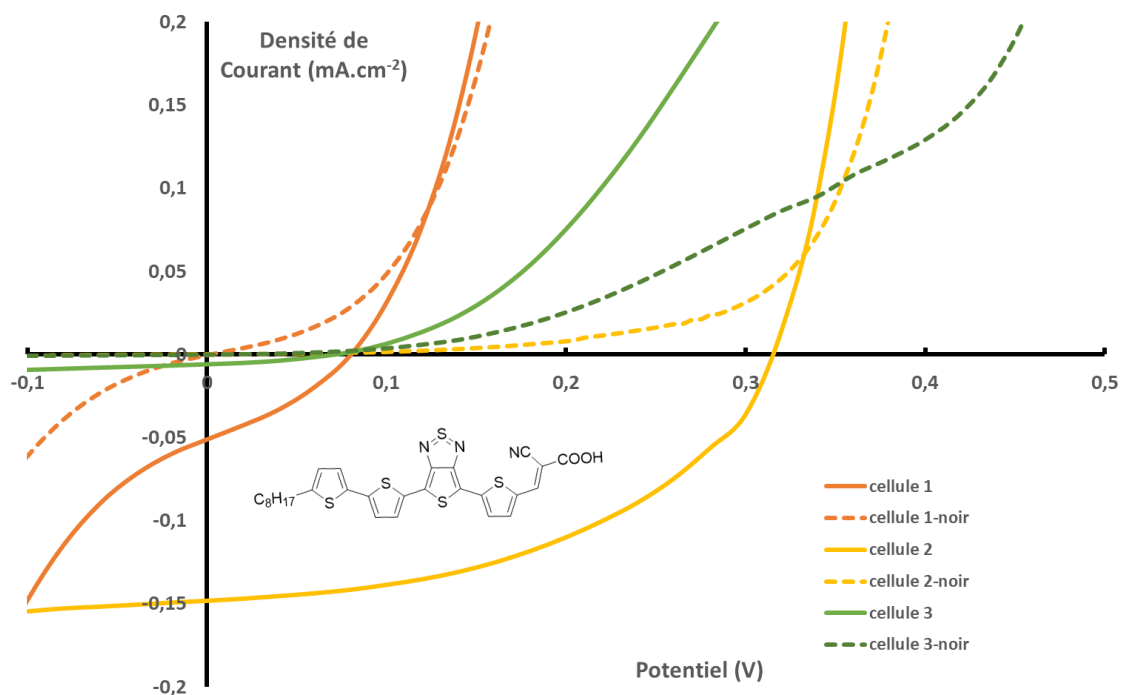
En résumé, nous allons pouvoir faire varier les différents paramètres de fabrication des cellules pour chaque colorant qui va nous permettre d'optimiser les dispositifs en fonction des propriétés de chaque matériau. Pour le bain d'imprégnation, nous pourrons jouer sur la concentration du colorant et du CDCA ainsi que les solvants d'imprégnation et le temps de sensibilisation. Pour la formulation de l'électrolyte qui se révèle plus complexe, nous avons choisi d'adapter seulement la concentration de *terbutyl pyridine* pour nos dispositifs suivant les propriétés électroniques et les niveaux d'énergie de nos matériaux. Le reste de l'électrolyte restera inchangé lors de nos essais.

b. Performances photovoltaïques des colorants CA01 et CA03

Les performances photovoltaïques de ces colorants en dispositifs sont présentées sur la Figure 105 pour **CA01** et sur la Figure 106 pour **CA03**.

La première cellule de test de **CA01** a été réalisée avec une concentration en colorant de 0,2 mM de colorant dans le THF et fermé avec l'électrolyte commercial HI30. Cette cellule montre de très faibles caractéristiques photovoltaïques qui nous indique que l'effet photovoltaïque de ce colorant est bien présent mais qu'un ou plusieurs processus physiques sont fortement limités. Précédemment, on a pu voir que les niveaux d'énergie de **CA01** étaient correctement positionnés mais que la force motrice d'injection était faible, ce qui pouvait limiter le

processus d'injection. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons diminué la concentration de tBP de l'électrolyte de 0,5 M à 0,1 M afin de diminuer son effet sur la bande de conduction de l'oxyde pour la deuxième cellule.



Cellule	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF	η (%)	Conditions
Cellule 1	0,05	0,08	0,32	0,00	0,2 mM CA201 dans THF, Electrolyte HI30, 0,5M tBP electrode 12+4 μm
Cellule 2	0,16	0,32	0,50	0,02	0,2 mM CA201 dans THF, Electrolyte HI30 0,1M tBP , electrode 12+4 μm
Cellule 3	0,01	0,08	0,35	0,00	0,2 mM CA201 + 10mM CDCA dans THF, Electrolyte HI30 0,1M tBP , electrode 12+4 μm

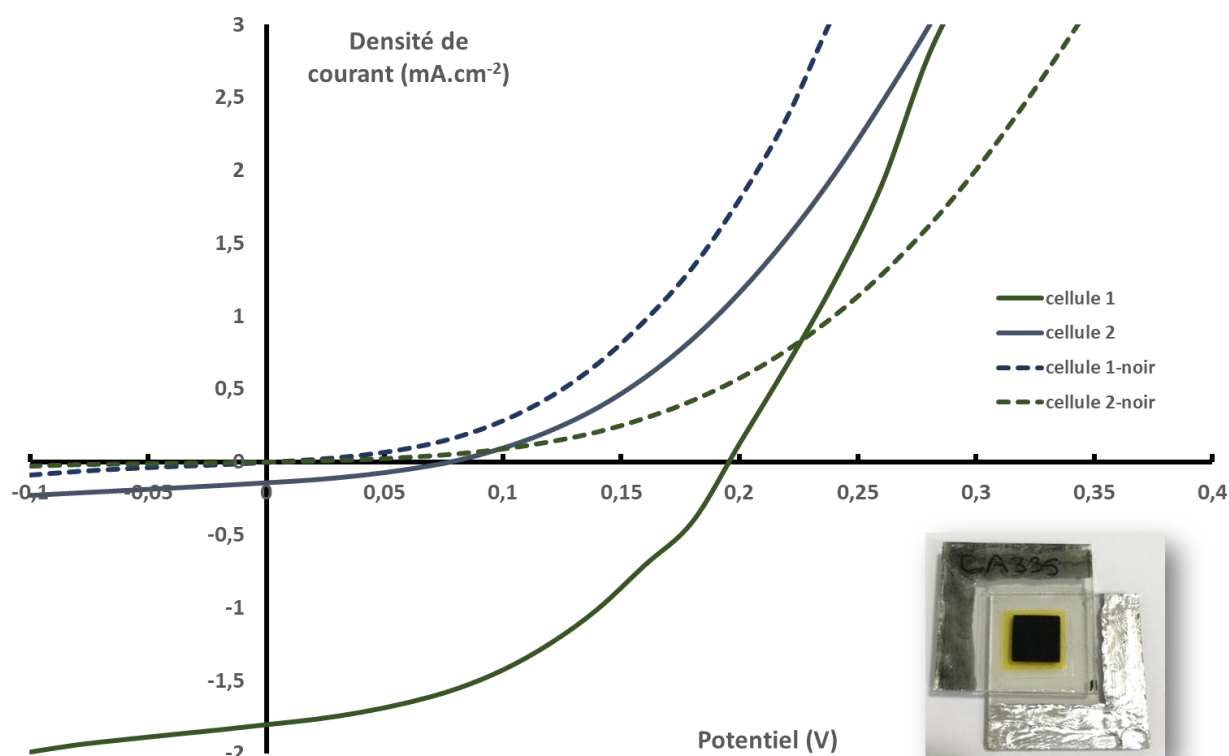
Figure 105 – Courbes I-V des dispositifs à base de CA01 avec un agrandissement de la zone en encadré. Tableau récapitulatif des propriétés électriques des cellules solaires de test réalisées sous différentes conditions.

L'effet de ce changement de formulation d'électrolyte est largement visible puisque tous les paramètres électriques de la cellule 2 ont été améliorés pour obtenir un rendement de 0,02%. Les résultats obtenus avec cette cellule montrent bien que le niveau LUMO est placé à la limite maximale possible pour obtenir une force motrice d'injection suffisante.

Les mesures des spectres d'absorption sur TiO₂ nous ont montré que ce colorant s'agrège à la surface du TiO₂ avec des agrégats de type H ce qui augmente les recombinaisons au sein du dispositif. En se basant sur notre étude préliminaire, nous avons rajouté l'acide chenodesoxycholique dans le bain d'imprégnation pour supprimer ces agrégats et on peut s'attendre à une augmentation du rendement. La troisième cellule a été réalisée avec le même électrolyte modifié. Contrairement à nos attentes, on observe une baisse de toutes les performances jusqu'au même niveau de la première cellule. Avec cette seule modification, on peut en conclure que la force motrice d'injection a été diminuée vraisemblablement par l'effet électronique du CDCA et ceci entraîne la perte des performances. Par conséquent l'ajout du CDCA a mené à un effet inverse à celui escompté. L'addition de ces deux effets entraîne une forte diminution de la force motrice et donc des performances photovoltaïques.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

Les mêmes tendances se dégagent avec les dispositifs de tests de **CA03**. Ces faibles résultats sont attendus à cause du niveau HOMO (-4,9 eV) du colorant incompatible avec le couple redox I_3^-/I^- , et avec son niveau LUMO (-3,8 eV) encore plus faible que celui de **CA01** (3,7 eV). Nous avons conservé l'électrolyte à faible taux de tBP au vu des premiers résultats obtenus avec **CA01**. Il faut tout de même noter qu'un effet photovoltaïque est obtenu notamment avec la première cellule. Bien que nous ayons essayé de jouer sur la position de la bande de conduction de l'oxyde pour améliorer le phénomène d'injection et augmenter les performances photovoltaïques, le facteur limitant semble malgré cela, rester le processus de régénération avec ce niveau HOMO positionné au même niveau que celui du couple redox.



Cellule	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF	η (%)	Conditions
Cellule 1	0,18	0,19	0,42	0,01	0,2 mM CA335 dans THF, Electrolyte HI30 0,1M tBP , électrode 12+4 μm
Cellule 2	0,01	0,08	0,33	0,00	0,2 mM CA335 + 10mM CDCA dans THF, Electrolyte HI30 0,1M tBP , électrode 12+4 μm

Figure 106- Courbes I-V des dispositifs à base de CA03 avec un agrandissement de la zone en encadré. Tableau récapitulatif des propriétés électriques des cellules solaires de test réalisées sous différentes conditions.

IV. Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été menés pendant les dix premiers mois de thèse en grande partie dédiée à la synthèse de ces composés.

Au début de ce chapitre, on a pu identifier le thienothiadiazole comme étant le dérivé du benzothiadiazole ayant le meilleur potentiel pour allier absorption dans l'infrarouge et bonne performance. La désymétrisation de cette brique, habituellement utilisée dans des matériaux à structure symétrique, est passée par trois nouvelles voies de synthèse différentes que nous avons explorées.

La première voie de synthèse nous a montré la difficulté de dissymétriser une brique fortement électro-déficiente à partir d'une réaction de couplage organométallique de Suzuki-Miyaura. Cette voie de synthèse nous a tout de même permis de mettre au point le protocole d'obtention du cycle thiadiazole qui n'avait jamais été réalisé au laboratoire.

La deuxième méthode de désymétrisation par réaction de formylation a abouti à un précurseur de thienothiadiazole dissymétrique permettant d'introduire n'importe quel groupement donneur voulu. Toutes les étapes de cette voie de synthèse ont été optimisées et ont permis d'obtenir cinq aldéhydes précurseurs de colorant pouvant aboutir à une structure D-A- π -A avec de très bons rendements.

La dernière voie de synthèse développée a été possible grâce à la débromation contrôlée du produit de départ. Cette étape clé a abouti à la synthèse d'un précurseur de colorant en quatre étapes avec de très bons rendements de synthèse et un rendement global de près de 50%. L'utilisation de la réaction de Stille suivie de la réaction de CH-arylation ouvre de nombreuses possibilités de design moléculaire et nous permet d'envisager cette voie de synthèse comme la plus valorisable pour une application industrielle.

Les cinq aldéhydes obtenus montrent tous de forte absorption dans la gamme UV-visible et proche infrarouge. Ces matériaux possèdent des coefficients d'extinction molaires tous proches de $20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ainsi qu'un pied de bande allant jusqu'à 855 nm pour le composé **3.24**. De 12% à 25% du spectre d'absorption de ces matériaux absorbent dans la gamme proche infrarouge.

Les simulations DFT réalisées sur les colorants initialement ciblés nous ont conduits à finir la voie de synthèse pour seulement deux aldéhydes menant aux colorants **CA01** et **CA03** par condensation de Knoevenagel.

La caractérisation optique de ces colorants a permis de mettre en évidence un comportement solvatochrome de ces composés mais aussi une forte agrégation de ces colorants à la surface de l'oxyde. Un point remarquable concerne le colorant **CA03** qui présente un très fort décalage de son spectre d'absorption dont le pied de bande atteint même 925 nm soit 38% de son absorption dans la gamme infrarouge.

Les niveaux d'énergie théoriques et les niveaux expérimentaux calculés sont concordants entre eux et nous ont conforté dans notre choix de ne pas réaliser la fin de synthèse pour les composés **3.20**, **3.22** et **3.24**. En effet, les niveaux d'énergie de ces matériaux sont placés à la limite du système pour **CA01** (HOMO : -5 eV, LUMO : -3,7 eV) voir même au-delà pour **CA03** (HOMO : -4,9 eV, LUMO : -3,8 eV).

Les tests en dispositifs de test de ces composés confirment le mauvais alignement des niveaux d'énergie par rapport au TiO_2 et au couple redox à base d'iode. Même en optimisant l'électrolyte et en supprimant les effets de l'agrégation de ces colorants, on remarque que l'injection reste très faible et les performances photovoltaïques quasi-nulles.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

Cette famille de matériaux que nous avons présentés dans ce chapitre possèdent de très bonnes propriétés optiques (forte absorption et fort décalage du spectre vers le proche-infrarouge) mais présentent des propriétés électroniques incompatibles avec le système utilisé en cellule solaire (TiO_2/I_2). Les méthodes de synthèse développées dans ce chapitre permettent facilement d'envisager d'autres structures pouvant présenter de meilleures propriétés électrochimiques.

Une des perspectives que l'on peut évoquer concerne les aldéhydes non convertis en colorants qui peuvent être utile pour la synthèse de petites molécules absorbeurs proche-infrarouge pour les cellules solaires à hétérojonction volumique. L'autre possibilité serait d'utiliser les propriétés de fluorescence de ces composés non étudiées dans ce chapitre mais attendues dans l'infrarouge ¹⁶. En effet à l'image du benzobisthiadiazole^{90,91}, ces composés absorbeur proche infrarouge peuvent être utile pour une application de marquage et de thérapie photothermique.

Ces applications sortent du champ d'étude de cette étude mais peuvent se révéler être une bonne manière de valoriser ces travaux.

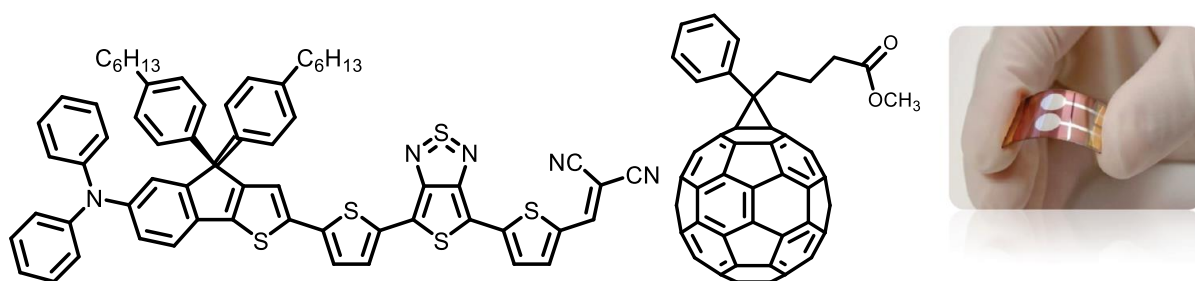


Figure 107 - Structure envisageable pour une application en cellule solaires organiques avec les aldéhydes restants

V. Références

- (1) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules: 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 228–255.
- (2) Chen, S.; Liu, Y.; Zhang, L.; Chow, P. C. Y.; Wang, Z.; Zhang, G.; Ma, W.; Yan, H. A Wide-Bandgap Donor Polymer for Highly Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells with a Small Voltage Loss. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6298–6301.
- (3) Zhang, M.; Gu, Y.; Guo, X.; Liu, F.; Zhang, S.; Huo, L.; Russell, T. P.; Hou, J. Efficient Polymer Solar Cells Based on Benzothiadiazole and Alkylphenyl Substituted Benzodithiophene with a Power Conversion Efficiency over 8%. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4944–4949.
- (4) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 2010–2018.
- (5) Yao, Z.; Zhang, M.; Wu, H.; Yang, L.; Li, R.; Wang, P. Donor/Acceptor Indenoperylene Dye for Highly Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3799–3802.
- (6) Kawashima, K.; Osaka, I.; Takimiya, K. Effect of Chalcogen Atom on the Properties of Naphthobis(chalcogen)adiazole-Based π -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6558–6570.
- (7) Tanaka, S.; Yamashita, Y. Syntheses of Narrow Band Gap Heterocyclic Copolymers of Aromatic-Donor and Quinonoid-Acceptor Units. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 599–600.
- (8) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- (9) Patel, D. G. (Dan); Feng, F.; Ohnishi, Y.; Abboud, K. A.; Hirata, S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. It Takes More Than an Imine: The Role of the Central Atom on the Electron-Accepting Ability of Benzotriazole and Benzothiadiazole Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2599–2612.
- (10) Sharma, G. D.; Mikroyannidis, J. A.; Roy, M. S.; Thomas, K. R. J.; Ball, R. J.; Kurchania, R. Dithienylthienothiadiazole-Based Organic Dye Containing Two Cyanoacrylic Acid Anchoring Units for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11457.
- (11) Mataka, S.; Takahashi, K.; Ikezaki, Y.; Hatta, T.; Tori-i, A.; Tashiro, M. Sulfur Nitride in Organic Chemistry. Part 19. Selective Formation of Benzo- and Benzobis[1,2,5]Thiadiazole Skeleton in the Reaction of Tetrasulfur Tetranitride with Naphthalenols and Related Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 68–73.
- (12) Kmínek, I.; Výprachtický, D.; Kříž, J.; Dybal, J.; Cimrová, V. Low-Band Gap Copolymers Containing Thienothiadiazole Units: Synthesis, Optical, and Electrochemical Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2743–2756.
- (13) Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-Oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and *o*-Quinoid Acceptor Units. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516–2526.

- (14) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. Low Band Gap Conjugated Small Molecules Containing Benzobisthiadiazole and Thienothiadiazole Central Units: Synthesis and Application for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4679.
- (15) Bulut, I.; Lévêque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Méry, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N. LUMO's Modulation by Electron Withdrawing Unit Modification in Amorphous TAT Dumbbell-Shaped Molecules. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 6620–6628.
- (16) Zhang, Y.; Autry, S. A.; McNamara, L. E.; Nguyen, S. T.; Le, N.; Brogdon, P.; Watkins, D. L.; Hammer, N. I.; Delcamp, J. H. Near-Infrared Fluorescent Thienothiadiazole Dyes with Large Stokes Shifts and High Photostability. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5597–5606.
- (17) Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F. New Triphenylamine-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 874–880.
- (18) Kwon, T.-H.; Armel, V.; Nattestad, A.; MacFarlane, D. R.; Bach, U.; Lind, S. J.; Gordon, K. C.; Tang, W.; Jones, D. J.; Holmes, A. B. Dithienothiophene (DTT)-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis of 2,6-Dibromo-DTT. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4088–4093.
- (19) Lim, K.; Kim, C.; Song, J.; Yu, T.; Lim, W.; Song, K.; Wang, P.; Zu, N.; Ko, J. Enhancing the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells via a Slight Structure Modification. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22640–22646.
- (20) Lu, X.; Feng, Q.; Lan, T.; Zhou, G.; Wang, Z.-S. Molecular Engineering of Quinoxaline-Based Organic Sensitizers for Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3179–3187.
- (21) KRESZE, G. N-Sulfinyl Compounds as Dienophiles. *Org. Chem.* **1967**, *8*, 453–471.
- (22) Godfroy, M.; Aumaitre, C.; Caffy, F.; Kervella, Y.; Cabau, L.; Pellejà, L.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; *et al.* Dithienylpyrazine-Based Photosensitizers: Effect of Swapping a Connecting Unit on Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performances. *Dyes Pigments* **2017**, *146*, 352–360.
- (23) Zoombelt, A. P.; Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Effect of Extended Thiophene Segments in Small Band Gap Polymers with Thienopyrazine. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1663–1669.
- (24) Mammo, W.; Admassie, S.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. New Low Band Gap Alternating Polyfluorene Copolymer-Based Photovoltaic Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1010–1018.
- (25) Agarwala, P.; Kabra, D. A Review on Triphenylamine (TPA) Based Organic Hole Transport Materials (HTMs) for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) and Perovskite Solar Cells (PSCs): Evolution and Molecular Engineering. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1348–1373.
- (26) Joly, D.; Godfroy, M.; Pellejà, L.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; Demadrille, R. Side Chain Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Improve Performances and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6122–6130.
- (27) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.

- (28) Wang, J.; Wu, H.; Jin, L.; Zhang, J.; Yuan, Y.; Wang, P. A Perylene-Based Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Electron Donor for a Highly Efficient Solar Cell Dye. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2962–2967.
- (29) Liang, M.; Chen, J. Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- (30) Ning, Z.; Tian, H. Triarylamine: A Promising Core Unit for Efficient Photovoltaic Materials. *Chem. Commun.* **2009**, 5483–5495.
- (31) Lim, B.; Nah, Y.-C.; Hwang, J.-T.; Ghim, J.; Vak, D.; Yun, J.-M.; Kim, D.-Y. Synthesis of Novel Arylamine Containing Perfluorocyclobutane and Its Electrochromic Properties. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2380–2385.
- (32) Thelakkat, M. Star-Shaped, Dendrimeric and Polymeric Triarylmines as Photoconductors and Hole Transport Materials for Electro-Optical Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442–461.
- (33) Ni, J.-S.; Kao, W.-S.; Chou, H.-J.; Lin, J. T. Organic Dyes Incorporating the Dithieno[3,2-*f*:2',3'-*h*]Quinoxaline Moiety for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2932–2939.
- (34) Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Burschka, J.; Moehl, T.; Grätzel, M.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. Molecular Engineering of Organic Dyes for Improved Recombination Lifetime in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1519–1525.
- (35) Chai, Q.; Li, W.; Wu, Y.; Pei, K.; Liu, J.; Geng, Z.; Tian, H.; Zhu, W. Effect of a Long Alkyl Group on Cyclopentadithiophene as a Conjugated Bridge for D–A– π –A Organic Sensitizers: IPCE, Electron Diffusion Length, and Charge Recombination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 14621–14630.
- (36) Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Koops, S.; Nazeeruddin, M. K.; Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Alkyl Chain Barriers for Kinetic Optimization in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16376–16383.
- (37) Jiang, X.; Marinado, T.; Gabrielsson, E.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A. Structural Modification of Organic Dyes for Efficient Coadsorbent-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2799–2805.
- (38) Xu, M.; Li, R.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. Energy-Level and Molecular Engineering of Organic D– π –A Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770–19776.
- (39) Robson, K. C. D.; Hu, K.; Meyer, G. J.; Berlinguette, C. P. Atomic Level Resolution of Dye Regeneration in the Dye-Sensitized Solar Cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1961–1971.
- (40) Lim, K.; Ju, M. J.; Song, J.; Choi, I. T.; Do, K.; Choi, H.; Song, K.; Kim, H. K.; Ko, J. Organic Sensitizers Featuring a Planar Indeno[1,2-*b*]Thiophene for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1425–1431.
- (41) Shen, Z.; Chen, J.; Li, X.; Li, X.; Zhou, Y.; Yu, Y.; Ding, H.; Li, J.; Zhu, L.; Hua, J. Synthesis and Photovoltaic Properties of Powerful Electron-Donating Indeno[1,2-*b*]Thiophene-Based Green D–A– π –A Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3518–3525.
- (42) Kamtekar, K. T.; Dahms, K.; Batsanov, A. S.; Jankus, V.; Vaughan, H. L.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Synthesis and Characterization of Fluorene-Based Oligomers and Polymers Incorporating N-Arylphenothiazine-S,S-Dioxide Units. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1129–1137.
- (43) Hartwig, J. F.; Richards, S.; Barañano, D.; Paul, F. Influences on the Relative Rates for C–N Bond-Forming Reductive Elimination and β -Hydrogen Elimination of Amides. A

- Case Study on the Origins of Competing Reduction in the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626–3633.
- (44) Yum, J.-H.; Hagberg, D. P.; Moon, S.-J.; Karlsson, K. M.; Marinado, T.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. A Light-Resistant Organic Sensitizer for Solar-Cell Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 1576–1580.
- (45) Liyanage, N. P.; Yella, A.; Nazeeruddin, M.; Grätzel, M.; Delcamp, J. H. Thieno[3,4-b]Pyrazine as an Electron Deficient π -Bridge in D–A– π –A DSCs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5376–5384.
- (46) Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Viani, L.; Cornil, J.; Gierschner, J.; Janssen, R. A. J. Electronic Structure of Small Band Gap Oligomers Based on Cyclopentadithiophenes and Acceptor Units. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5343–5350.
- (47) Kan, B.; Feng, H.; Wan, X.; Liu, F.; Ke, X.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Li, C.; Hou, J.; *et al.* Small-Molecule Acceptor Based on the Heptacyclic Benzodi(Cyclopentadithiophene) Unit for Highly Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4929–4934.
- (48) Yu, J.; Shen, T.-L.; Weng, W.-H.; Huang, Y.-C.; Huang, C.-I.; Su, W.-F.; Rwei, S.-P.; Ho, K.-C.; Wang, L. Molecular Design of Interfacial Modifiers for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 245–252.
- (49) Rajesh, K.; Somasundaram, M.; Saiganesh, R.; Balasubramanian, K. K. Bromination of Deactivated Aromatics: A Simple and Efficient Method. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5867–5869.
- (50) Duan, J.; Zhang, L. H.; Jr, W. R. D. A Convenient New Method for the Bromination of Deactivated Aromatic Compounds. *Synlett* **1999**, *1999*, 1245–1246.
- (51) Mondal, R.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Norton, J. E.; Parmer, J.; Mayer, A. C.; Tang, M. L.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. Synthesis of Acenaphthyl and Phenanthrene Based Fused-Aromatic Thienopyrazine Co-Polymers for Photovoltaic and Thin Film Transistor Applications. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3618–3628.
- (52) Demeter, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Po, R.; Roncali, J. A Blue Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Covalently Bridged Oligothiophene Chromophore. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 505–508.
- (53) Demeter, D.; Roncali, J.; Jungsuttiwong, S.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Po, R. Linearly π -Conjugated Oligothiophenes as Simple Metal-Free Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7756–7761.
- (54) Hu, Y.; Ivaturi, A.; Planells, M.; Boldrini, C. L.; Biroli, A. O.; Robertson, N. 'Donor-Free' Oligo(3-Hexylthiophene) Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2509–2516.
- (55) Planells, M.; Abate, A.; Snaith, H. J.; Robertson, N. Oligothiophene Interlayer Effect on Photocurrent Generation for Hybrid TiO₂/P3HT Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17226–17235.
- (56) Devasagayaraj, A.; Tour, J. M. Synthesis of a Conjugated Donor/Acceptor/Passivator (DAP) Polymer. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6425–6430.
- (57) BLATT, A. H.; GROSS, N.; TRISTRAM, E. W. Replacement of Halogen by Hydrogen in Nitro Aryl Halides: Some Applications in the Thiophene Series1. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1588–1590.
- (58) Zhang, J.; Parker, T. C.; Chen, W.; Williams, L.; Khrustalev, V. N.; Jucov, E. V.; Barlow, S.; Timofeeva, T. V.; Marder, S. R. C–H-Activated Direct Arylation of Strong

- Benzothiadiazole and Quinoxaline-Based Electron Acceptors. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 360–370.
- (59) Mercier, L. G.; Leclerc, M. Direct (Hetero)Arylation: A New Tool for Polymer Chemists. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597–1605.
- (60) Abdo, N. I.; El-Shehawy, A. A.; El-Barbary, A. A.; Lee, J.-S. Palladium-Catalyzed Direct C-H Arylation of Thieno[3,4-*b*]Pyrazines: Synthesis of Advanced Oligomeric and Polymeric Materials. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5540–5551.
- (61) Shao, J.; Wang, G.; Wang, K.; Yang, C.; Wang, M. Direct Arylation Polycondensation for Efficient Synthesis of Narrow-Bandgap Alternating D-A Copolymers Consisting of Naphthalene Diimide as an Acceptor. *Polym Chem* **2015**, *6*, 6836–6844.
- (62) Bohra, H.; Tan, S. Y.; Shao, J.; Yang, C.; Efrem, A.; Zhao, Y.; Wang, M. Narrow Bandgap Thienothiadiazole-Based Conjugated Porous Polymers: From Facile Direct Arylation Polymerization to Tunable Porosities and Optoelectronic Properties. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6413–6421.
- (63) Edvinsson, T.; Li, C.; Pschirer, N.; Schöneboom, J.; Eickemeyer, F.; Sens, R.; Boschloo, G.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Hagfeldt, A. Intramolecular Charge-Transfer Tuning of Perylenes: Spectroscopic Features and Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137–15140.
- (64) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amérgo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. Nitro-Functionalized Oligothiophenes as a Novel Type of Electroactive Molecular Material: Spectroscopic, Electrochemical, and Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524–2534.
- (65) Lukeš, V.; Matis, M.; Végh, D.; Štefko, M.; Hrdlovič, P.; Laurinc, V. Structure, Electronic and Optical Characterization of Oligothiophenes Terminated with (9H-Fluoren-9-Ylidene)Methyl Chromophores. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 770–778.
- (66) Casado, J.; Zgierski, M. Z.; Ewbank, P. C.; Burand, M. W.; Janzen, D. E.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Berlin, A.; Pérez-Inestrosa, E.; Ortiz, R. P.; *et al.* Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10134–10144.
- (67) Suzuki, Y.; Shimawaki, M.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. Quinoidal Oligothiophenes with (Acyl)Cyanomethylene Termini: Synthesis, Characterization, Properties, and Solution Processed n-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 795–804.
- (68) Su, M.-J.; Huang, J.-H.; Zhang, L.-P.; Zhang, Q.-Q.; Zhan, C.-L.; Zhou, X.-Q.; Yang, L.-M.; Song, Y.; Jiang, K.-J. Small Molecular Thienoquinoidal Dyes as Electron Donors for Solution Processable Organic Photovoltaic Cells. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76666–76669.
- (69) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J.; Wu, J. Pro-Aromatic and Anti-Aromatic π -Conjugated Molecules: An Irresistible Wish to Be Diradicals. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578–6596.
- (70) Ooyama, Y.; Harima, Y. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2903–2934.
- (71) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 96–101.
- (72) Alex, S.; Santhosh, U.; Das, S. Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂: Enhanced Efficiency of Unsymmetrical versus Symmetrical Squaraine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2005**, *172*, 63–71.

- (73) Surján, P. R.; Németh, K. Quinoid-Aromatic Competition as a Tool for Band Structure Design for Conjugated Polymers. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4260–4265.
- (74) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; *et al.* Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753–759.
- (75) Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bässler, H.; Porsch, M.; Daub, J. Efficient Two Layer Leds on a Polymer Blend Basis. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551–554.
- (76) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- (77) Anderson, A. Y.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C. Quantifying Regeneration in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2439–2447.
- (78) Yum, J. H.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Walter, P.; Geiger, T.; Nüesch, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. d K. Effect of Coadsorbent on the Photovoltaic Performance of Squaraine Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424005.
- (79) Nüesch, F.; Moser, J. E.; Shklover, V.; Grätzel, M. Merocyanine Aggregation in Mesoporous Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5420–5431.
- (80) Sayama, K.; Tsukagoshi, S.; Mori, T.; Hara, K.; Ohga, Y.; Shinpou, A.; Abe, Y.; Suga, S.; Arakawa, H. Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films with Cyanine and Merocyanine Organic Dyes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 47–71.
- (81) Holzmüller, F.; Gräßler, N.; Sedighi, M.; Müller, E.; Knupfer, M.; Zeika, O.; Vandewal, K.; Koerner, C.; Leo, K. H-Aggregated Small Molecular Nanowires as near Infrared Absorbers for Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2017**, *45*, 198–202.
- (82) Sakaguchi, S.; Pandey, S. S.; Okada, K.; Yamaguchi, Y.; Hayase, S. Probing TiO₂/Dye Interface in Dye Sensitized Solar Cells Using Surface Potential Measurement. *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 105001.
- (83) Neale, N. R.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. Effect of a Coadsorbent on the Performance of Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Shielding versus Band-Edge Movement. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183–23189.
- (84) Gorlov, M.; Kloo, L. Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
- (85) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808–4818.
- (86) Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032–6038.
- (87) Wang, Y.; Lu, J.; Yin, J.; Lü, G.; Cui, Y.; Wang, S.; Deng, S.; Shan, D.; Tao, H.; Sun, Y. Influence of 4-Tert-Butylpyridine/Guanidinium Thiocyanate Co-Additives on Band Edge Shift and Recombination of Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Aspects. *Electrochimica Acta* **2015**, *185*, 69–75.
- (88) Jeanbourquin, X. A.; Li, X.; Law, C.; Barnes, P. R. F.; Humphry-Baker, R.; Lund, P.; Asghar, M. I.; O'Regan, B. C. Rediscovering a Key Interface in Dye-Sensitized Solar Cells: Guanidinium and Iodine Competition for Binding Sites at the Dye/Electrolyte Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7286–7294.

Chapitre 3 - Synthèse et étude de colorants dérivés du benzothiadiazole

- (89) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the Effect of 4-Tert-Butylpyridine Addition to I-/I³⁺- Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- (90) Huang, S.; Kannadorai, R. K.; Chen, Y.; Liu, Q.; Wang, M. A Narrow-Bandgap Benzobisthiadiazole Derivative with High near-Infrared Photothermal Conversion Efficiency and Robust Photostability for Cancer Therapy. *Chem Commun* **2015**, *51*, 4223–4226.
- (91) Huang, S.; Upputuri, P. K.; Liu, H.; Pramanik, M.; Wang, M. A Dual-Functional Benzobisthiadiazole Derivative as an Effective Theranostic Agent for near-Infrared Photoacoustic Imaging and Photothermal Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 1696–1703.

Chapitre 4- Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Dans ce chapitre, nous allons présenter des stratégies de synthèse incluant le motif isoindigo et certains de ses dérivés comme le benzothienoisindigo et thienoisindigo. Nous chercherons par ingénierie moléculaire à modifier le niveau d'énergie HOMO des colorants. Tout d'abord, nous présenterons la synthèse des motifs électro-déficients dérivés de l'isoindigo et les analyserons par RMN. Par la suite, nous présenterons les dernières étapes de synthèse menant aux six colorants cibles. Les propriétés optiques et électrochimiques de ces matériaux seront étudiées par spectroscopie UV-visible, électrochimie et simulation DFT. Avant de réaliser des dispositifs solaires, nous chercherons à optimiser les conditions d'imprégnation de ces colorants ainsi que la formulation des additifs de l'électrolyte. Dans le but de comprendre les différents résultats obtenus, nous nous appuyerons sur des études théoriques et photophysiques réalisées en collaboration avec le groupe espagnol du Professeur Emilio Palomares de l'ICIQ. Avant de présenter les résultats, nous décriront brièvement les principes des méthodes utilisées telles que la méthode d'extraction de charge, de photopotential transitoire et de spectroscopie d'absorption transitoire. Ces méthodes photophysiques nous permettront d'identifier les facteurs limitant les performances photovoltaïques de ces colorants.

I. Introduction

Les colorants indigoïques sont une famille de dérivés de l'indigo qui varient par la position de la liaison entre les deux cycles indoles composant ce motif. Si l'utilisation de l'indigo a déjà été évoquée pour l'industrie des colorants textiles, d'autres dérivés ont également attiré l'attention comme anti-cancéreux (Meisoindigo, indirubine, Natura)¹ ou comme brique insérable dans des matériaux π -conjugués (isoindigo).

La première utilisation de l'isoindigo comme motif électro-déficient a été décrite par l'équipe de Reynolds au sein d'une petite molécule d'intérêt pour les cellules solaires organiques². Depuis, cette brique a largement été utilisée dans différents types de polymères (application photovoltaïque ou transistor à effet de champs) et a été introduite dans plusieurs colorants pour les cellules Grätzel (Figure 109). A ce jour, treize colorants à base d'isoindigo ont été présentés dans la littérature.

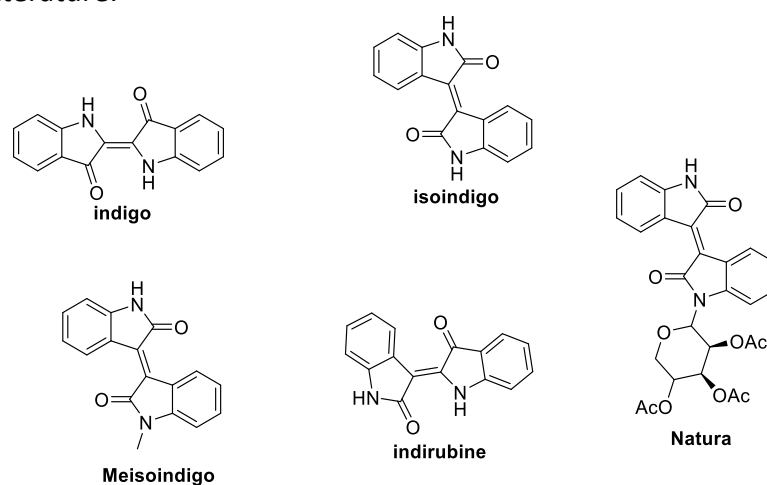


Figure 108 - Structures des régio-isomères de l'indigo les plus courants.

La première intégration de la brique isoindigo dans un colorant organique a été révélée par Ying et al.³ en 2012. Les auteurs ont synthétisé six colorants (**ID1-6**) qui diffèrent soit par le groupement donneur soit par la nature du pont π -conjugué entre l'isoindigo et la fonction d'accroche. Plus tard, la même équipe a publié un complément de trois colorants avec un groupe donneur indoline permettant une comparaison de chaque partie de la molécule. En effet, les colorants à base de triphenylamine substituée se révèlent plus performants que ceux à base d'indoline avec un rendement respectif de 5,98% pour **ID6** et 5,56% pour **ID9**. En outre, le pont π -conjugué benzène a conduit aux colorants les plus efficaces comparativement au motif thiophène et furane sur ces séries de colorants. Des études de spectroscopie d'impédance ont mis en évidence que le groupe méthoxy présent sur le groupement TPA et la présence d'un pont benzène permet de réduire significativement les processus de recombinaison du dispositif. L'angle dièdre important (34°) formé par l'isoindigo et le pont benzène permet de limiter un rétro-transfert de l'électron excité correspondant à une recombinaison⁴. Les colorants **ID1** jusqu'à **ID6** ont aussi montré une forte tendance à l'agrégation en solution. Ceci a contraint les auteurs à fortement augmenter le taux d'acide chenodesoxycholique dans le bain d'imprégnation pour éviter des recombinaisons inter-colorants.

Les meilleures performances publiées pour ce type de colorants ont été obtenues avec le colorant **ICD-3** et **ICD-4** présentant respectivement des rendements de 7,55% et de 6,36%⁵.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Les auteurs ont attribué les performances plus faibles d'**ICD-4** à l'angle de torsion élevé (33°) entre le groupement TPA et le motif isoindigo. En effet ce dernier diminue l'efficacité du transfert de charge. Quant au colorant **T4il-A**, il présente une structure différente puisqu'il est composé de l'isoindigo flanqué de deux thiophènes de chaque côté et d'une fonction d'accroche acide phosphonique⁶. Bien que les propriétés optiques de ce colorant soient intéressantes, il n'en demeure pas moins que l'efficacité de conversion reste assez faible (3,4%). Malgré le fait que les cellules solaires à colorant de type p sortent du contexte de cette thèse, il est intéressant de noter que la brique isoindigo est aussi utilisée dans ces types de dispositifs menant à des rendements de 0,1% avec le colorant **ISO-NDI**⁷.

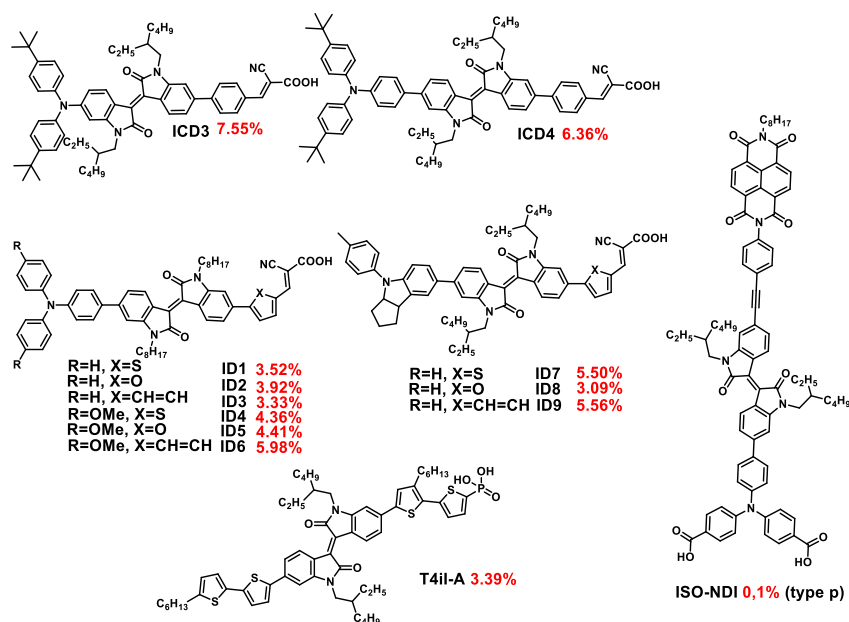


Figure 109- Structures et performances des colorants à base d'isoindigo publiés

Les colorants à base d'isoindigo montrent des efficacités de conversion allant de 3,3% à 7,55% et des propriétés optiques intéressantes, c'est-à-dire un fort coefficient d'extinction molaire et un spectre d'absorption panchromatique. En conséquence, elles font de ce motif une alternative viable comme accepteur secondaire.

Tous les colorants discutés précédemment présentent des spectres d'absorption qui ne dépassent cependant pas 750 nm. Notre but étant d'étendre la gamme d'absorption vers le proche-infrarouge, nous allons jouer sur l'écart HOMO-LUMO afin de réduire le bandgap et de collecter des photons de longueurs d'onde plus grande. Deux stratégies s'offrent à nous : soit celle de diminuer le niveau LUMO soit celle d'augmenter le niveau HOMO. A cet égard, la stratégie abordée dans le chapitre 3 illustre bien que les différents groupements donneurs utilisés ont fortement influencé le niveau HOMO sans toucher au niveau LUMO dont la position était dictée par le groupement accepteur thienothiadiazole. Avec le motif isoindigo, les niveaux d'énergie des colorants présents dans la littérature montrent tous des niveaux LUMO compris entre -3,70 eV et -3,95 eV (Figure 110). Ces niveaux LUMO sont déjà positionnés à la limite acceptable pour obtenir une bonne force motrice d'injection ($\Delta_{inj} \sim 0,15$ eV).

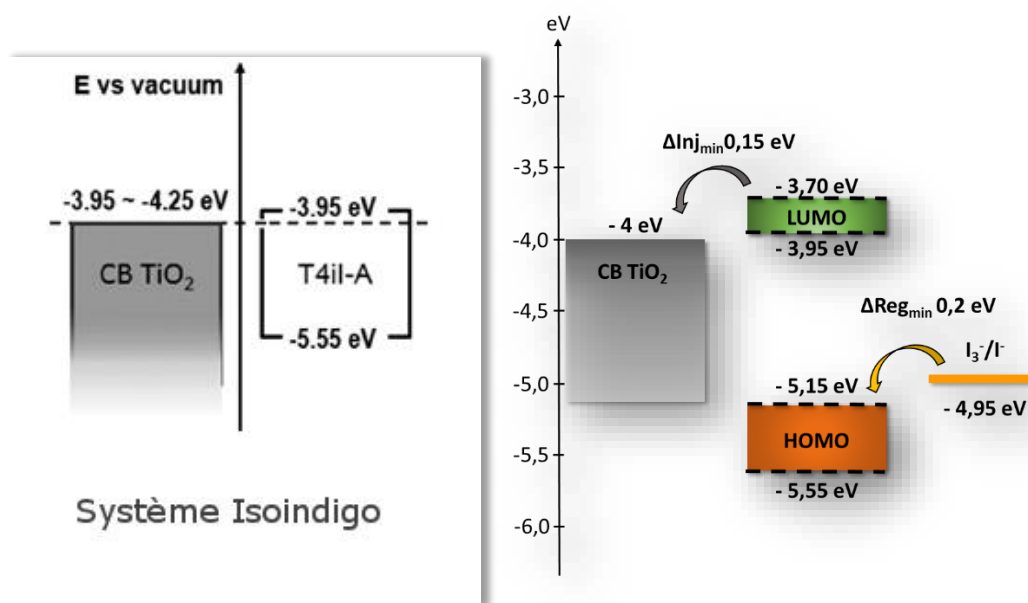


Figure 110 - Image extraite de la publication de Stalder et al.⁶ montrant l'alignement des niveaux d'énergie du colorant T4il-A par rapport à la bande de conduction du TiO₂. Schéma représentant les niveaux d'énergie limites des treize colorants à base d'isoindigo décrits ci-dessus.

De ce fait, la seule méthode nous permettant de diminuer l'écart HOMO-LUMO prévoit de remonter le niveau HOMO. Afin de moduler ce niveau, nous avons opté pour deux stratégies d'ingénierie moléculaire. La première consiste à faire varier le groupement donneur de la structure D-A- π -A dont le niveau HOMO est majoritairement dépendant du groupement riche en électrons. La deuxième stratégie consiste envisage de faire varier la structure interne du motif isoindigo qui a aussi une influence sur les niveaux d'énergie comme l'a montré Estrada et al⁸.

Pour la première stratégie, nous nous sommes appuyés sur les résultats présentés dans le chapitre précédent en conservant le motif TPA comme groupement donneur. Cette brique dont la synthèse est maîtrisée au laboratoire (voir chapitre 3) présente un caractère donneur connu qui nous permettra d'adapter la densité électronique. Pour cette étude, nous avons choisi deux groupements donneurs comparables : le groupement 4-(3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (**TPAT8**) et le groupement 4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (**TPAF**) (Figure 111).

Pour le motif **TPAT8**, nous avons choisi d'ajouter un alkyl-thiophène au groupement triphenylamine pour essayer de diminuer l'angle de torsion défavorable observé dans le cas d'**ICD-4**. L'ajout de la chaîne octyle vise à améliorer la solubilité et la stabilité du composé⁹. Le groupement **TPAF** à base d'indénothiophène possède un carbone spiro et de longues chaînes hexyles perpendiculaires à la chaîne conjuguée. L'utilisation de ce motif nous permet d'augmenter la solubilité et de diminuer l'agrégation de ces composés comportant des motifs conjugués planaires et facilitant le « π -stacking». Ces deux motifs donneurs diffèrent simplement par la fusion du cycle TPA avec le thiophène de la chaîne et pourront être comparés avec les efficacités de colorants obtenus lors de précédentes études¹⁰⁻¹².

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

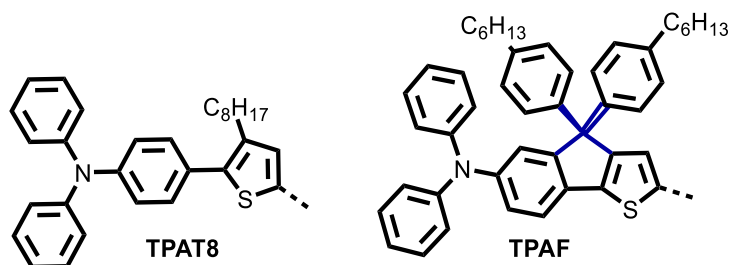


Figure 111 – Structures chimiques des deux groupements donneurs utilisés

La deuxième stratégie envisagée s’est appuyée sur une caractéristique intrinsèque du motif isoindigo. Sur ce point, Estrada et al.⁸ ont montré que le niveau HOMO du motif isoindigo est majoritairement lié au squelette stilbène (Figure 112) tandis que le niveau LUMO est lié au motif dione (fumaraldéhyde) présent au cœur de la molécule. En modifiant chimiquement la structure du motif stilbène, il est possible de remonter le niveau HOMO sans faire varier le niveau LUMO. En définitive, nous avons choisi de remplacer les groupements benzènes inclus dans l’isoindigo par un et deux thiophènes pour obtenir respectivement le motif alterné benzothienoisoindigo et le motif symétrique thienoisoindigo.

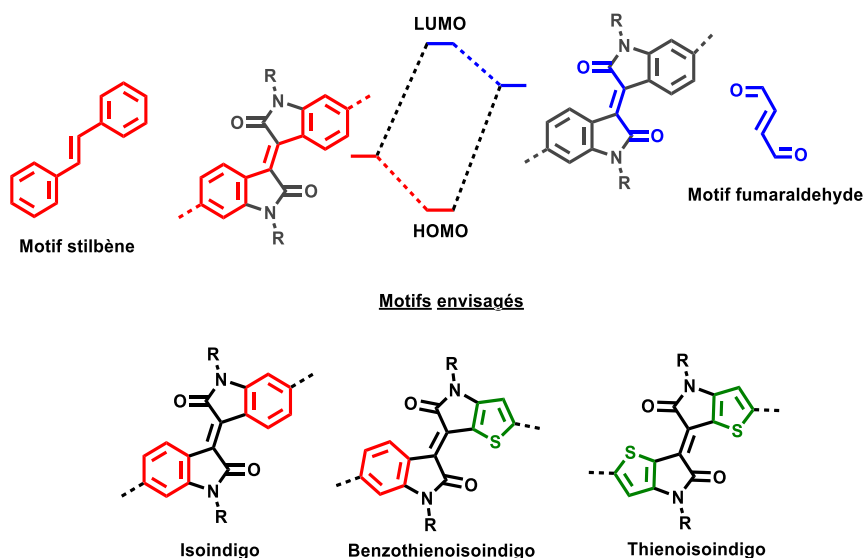


Figure 112 – Schéma de l’influence de la structure du cœur isoindigo sur les niveaux d’énergie et motifs des dérivés isoindigo utilisés dans ce chapitre

Jusqu’à ce jour, il est intéressant de noter que le motif thienoisoindigo et le motif benzothienoisoindigo n’ont jamais été utilisés comme briques électro-déficientes dans un colorant organique. Ces groupements ont montré une forte tendance à l’agrégation^{13,14} ce qui nous a incité à greffer sur le motif pyrrolidone des chaînes ethyle-hexyles montrant un fort encombrement stérique¹⁵.

Ces deux stratégies d’ingénierie moléculaire pour adapter la position du niveau HOMO peuvent se révéler complémentaires, c’est pourquoi nous réaliserons une étude croisée de ces deux stratégies. Cela nous a permis de prévoir six colorants différents en fonction du groupement accepteur ou donneur utilisé (Figure 113).

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

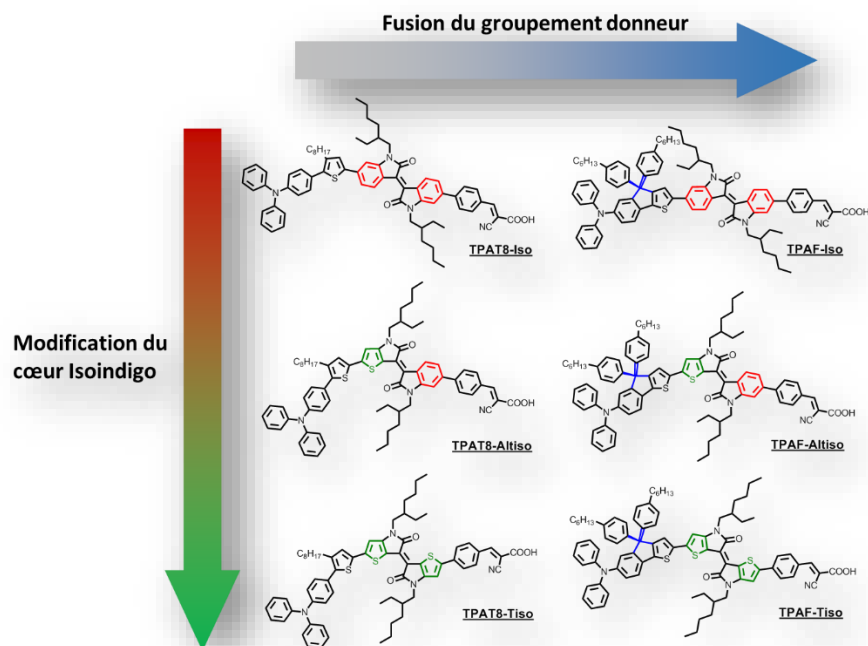


Figure 113 – Stratégie de synthèse des six colorants à base de dérivés d'isoindigo.

L'analyse rétrosynthétique est similaire pour les six colorants. Après avoir formé le motif dérivé de l'isoindigo par condensation d'une isatine et d'une oxindole, la désymétrisation de ce composé sera réalisée par un couplage de Suzuki-Miyaura. Le groupement donneur **TPAT8** ou **TPAF** sera introduit par un couplage de Stille permettant d'accéder à l'aldéhyde précurseur du colorant cible. La dernière étape est plus classique puisqu'il s'agit d'une condensation de Knoevenagel permettant d'introduire la fonction d'accroche cyanoacrylique. Cette méthode de synthèse sera reproduite pour chaque colorant.

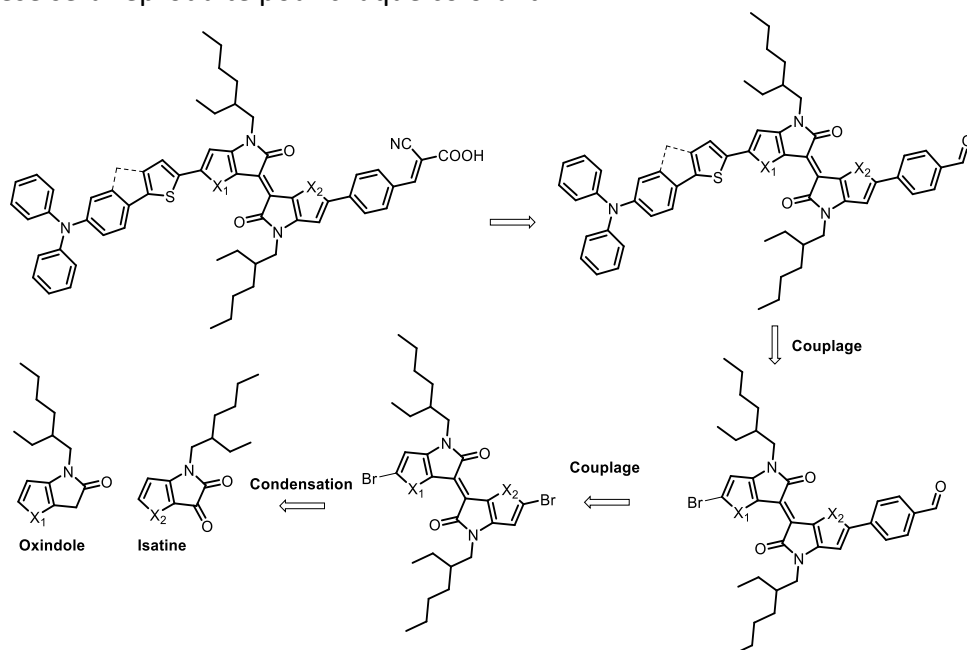


Figure 114 - schéma rétrosynthétique commun pour les six colorants cibles

Dans ce quatrième chapitre, nous aborderons dans un premier temps la synthèse des motifs isoindigo, benzothienoisoindigo et thienoisoindigo et nous décrivons les stratégies pour leur

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

intégration au sein des structures de colorants donneur-accepteur cibles que nous avons détaillés dans cette introduction. Suite à cela, nous discuterons des propriétés optiques et électrochimiques de ces matériaux. L'étude des propriétés optoélectroniques de ces matériaux pourra nous aider à trouver les conditions d'imprégnation et la formulation de l'électrolyte pour obtenir des rendements de conversion photovoltaïques optimisés pour les six colorants synthétisés. Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons différentes méthodes d'études photophysiques qui nous permettront de conclure sur l'origine des différents facteurs limitant les rendements de conversion de certains colorants.

II. Synthèses et études des propriétés intrinsèques des colorants cibles

1. Synthèse des colorants cibles à base de dérivés d'isoindigo

a. Synthèse des briques électro-déficientes

La brique isoindigo a été obtenue en reproduisant le protocole expérimental décrit par Mei et al.². En partant des produits commerciaux 6-bromoisatine et 6-bromooxindole mélangés en milieu acide, on obtient la brique isoindigo par réaction de condensation avec un rendement de 79%. Cet intermédiaire est directement engagé dans une réaction de double alkylation avec le bromure d'éthyl-hexyle par substitution nucléophile. Le composé **4.1** est obtenu avec un rendement de 70% tandis qu'un rendement global de synthèse sur deux étapes de 55% est à noter. La désymétrisation du composé **4.1** a été réalisée avec un bon rendement de 54% suivant une réaction de couplage de Suzuki. La brique électro-acceptrice **4.2** a été obtenue en quantité (de l'ordre de plusieurs grammes) et a été caractérisée par RMN ¹H dont le spectre est présenté sur la Figure 115.

Il est intéressant de noter que les pics caractéristiques des hydrogènes les plus proches spatialement de la fonction cétone sont fortement déblindés (visibles vers les plus grandes valeurs de déplacement chimique) par le cône d'anisotropie de la fonction cétone.

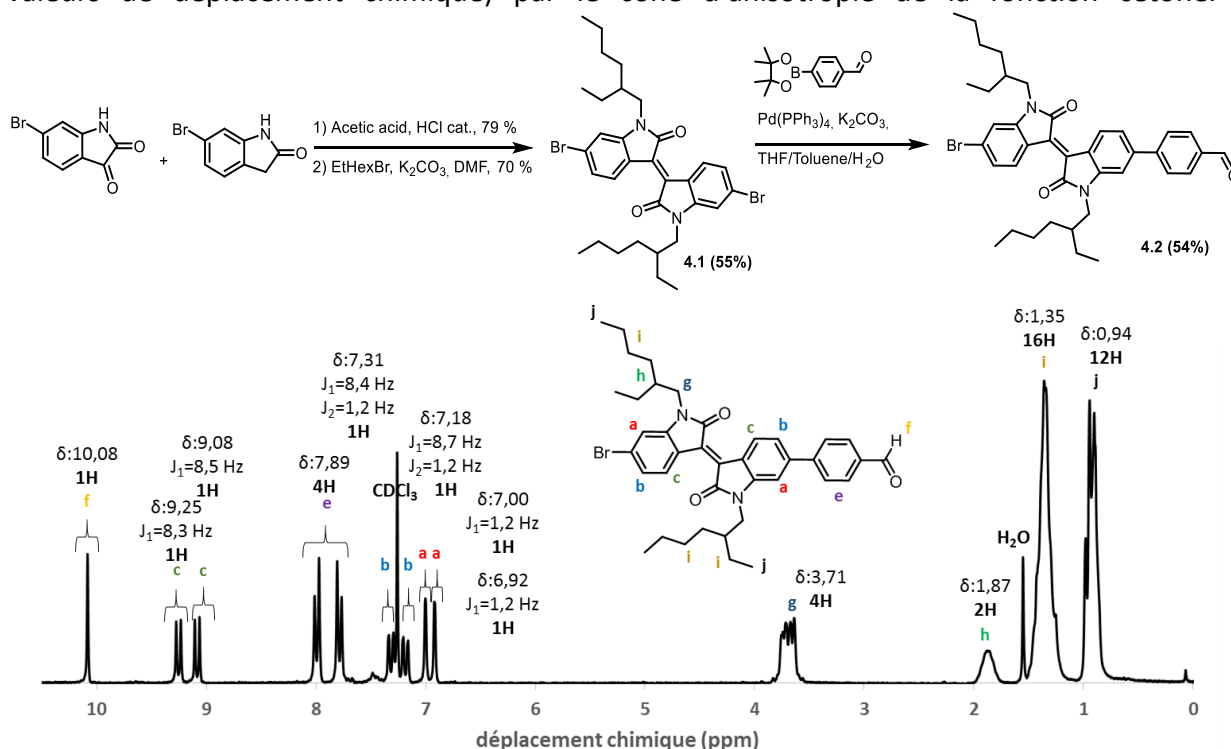


Figure 115 - Synthèse de la brique bromo-isoindigo benzaldehyde et RMN du composé **4.2**

Dans le but d'obtenir les briques thienoisoindigo et benzothienoisoindigo, il est nécessaire de réaliser la synthèse de la molécule thieno-isatine et la thieno-oxindole qui ne sont pas commercialisées (Figure 116). Ces deux précurseurs sont obtenus à partir de produits de départ bon marché (0,01 €·g⁻¹ pour la 2-ethyl-1-hexylamine et 2,8 €·g⁻¹ pour le 3-

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

bromothiophène)^a. Nous avons commencé la synthèse de l'oxindole et l'isatine en reproduisant les protocoles décrits dans la littérature¹⁶. Très vite, la modification de la première étape d'alkylation conduisant au composé **4.3** est apparue nécessaire. Celle-ci s'appuyait sur une réaction de Ullmann utilisant un solvant peu usuel (diméthylaminoéthanol) et conduisant à des rendements peu élevés (35%). De par ce constat, nous avons changé les conditions de réaction en utilisant toujours une réaction de Ullmann mais avec un ligand supplémentaire (L-proline) dans le DMSO¹⁷. Cela nous a permis d'atteindre un rendement de 53% reproductible en grande quantité (~10 g). La thieno-isatine **4.4** a été obtenue à partir du produit **4.3** dissous dans le dichlorométhane à froid et par l'addition goutte à goutte de chlorure d'oxalyle. Le composé **4.4** se forme instantanément sous la forme d'un solide orange avec un rendement de synthèse de 50%. La thieno-oxindole **4.6** a été obtenue en deux étapes décrites en reproduisant le protocole de la littérature^{13,18}. La première réaction de substitution nucléophile de l'amine **4.3** sur un chlorure d'acyle aboutit au composé **4.5** avec un très bon rendement. La formation du cycle oxindole se fait suivant une fonctionnalisation de liaison C-H dérivée de la réaction de Friedel-Crafts décrite par l'équipe de Stephen Buchwald¹⁸. Cette réaction nous a permis d'obtenir la thieno-oxindole **4.6** avec de très bons rendements (80%) conformément à ce qu'il est décrit dans la littérature.

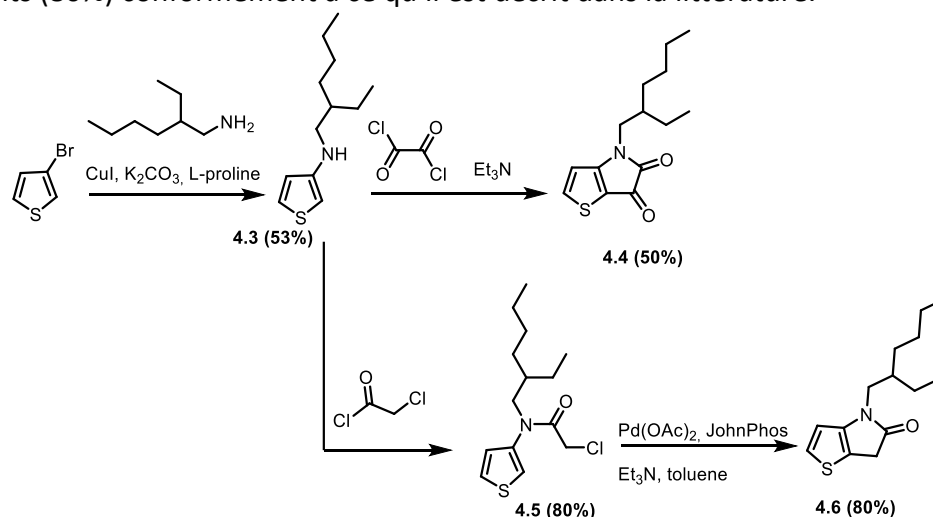


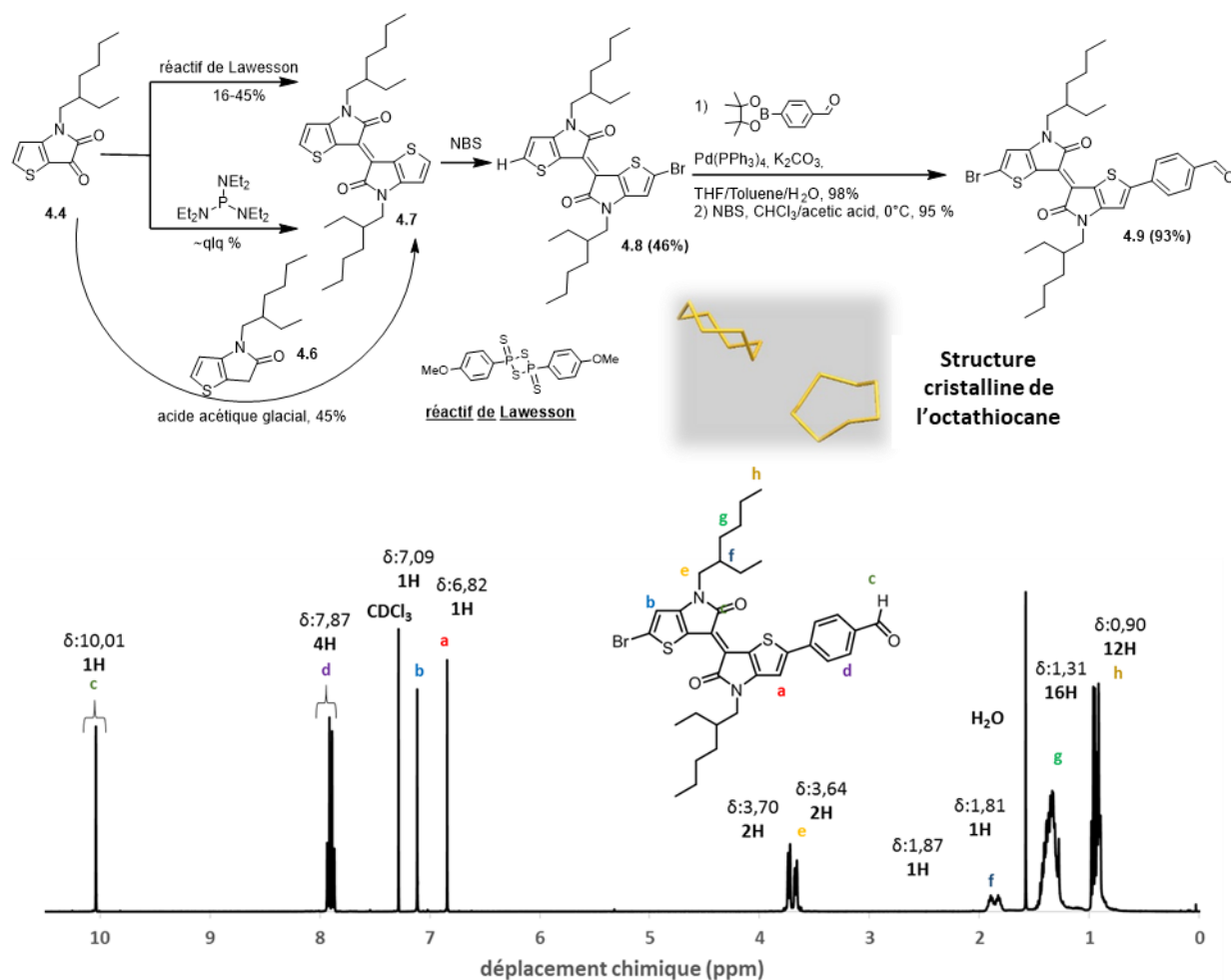
Figure 116 Synthèse de la thieno-isatine et de la thieno-oxindole

Dans l'état de l'art, le motif thienoisindigo a été obtenu selon trois méthodes décrites par Ashraf et al.¹⁹. Afin de choisir la meilleure voie de synthèse nous avons testé chacune des voies de synthèse (Figure 117). Contrairement aux travaux décrits, l'utilisation de la phosphine N,N,N',N'',N''',N'''-hexa-éthylphosphane-triamine comme agent de couplage n'a mené qu'à très peu de produit. Par conséquent, nous avons rapidement choisi d'écarter cette voie. Par ailleurs, nous avons constaté que l'utilisation du réactif de Lawesson mène bien au thienoisindigo **4.7** avec des rendements variant de 16 à 45%. En revanche, l'apparition de nombreux produits secondaires indésirables lors du traitement de la réaction de condensation mais aussi dans les réactions suivantes vient compliquer les étapes de purification et fait chuter les rendements. Par exemple, on a pu isoler un cristal d'octathiocane (voir structure cristalline ci-dessous), sous-produit du réactif de thioniation. Celui-ci a été caractérisé par diffraction des rayons X, par le Dr. Jacques Pécaut. Enfin, une chute des rendements lors de la répétition de cette réaction a pu être observée, ce qui a été attribué à la décomposition du réactif de

^a Calculé à partir des prix affichés par le fournisseur Sigma-Aldrich sur le plus gros contenant disponible.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Lawesson avec le temps. C'est la raison pour laquelle nous avons abandonné l'utilisation de ce composé de thionation au profit de la troisième méthode.



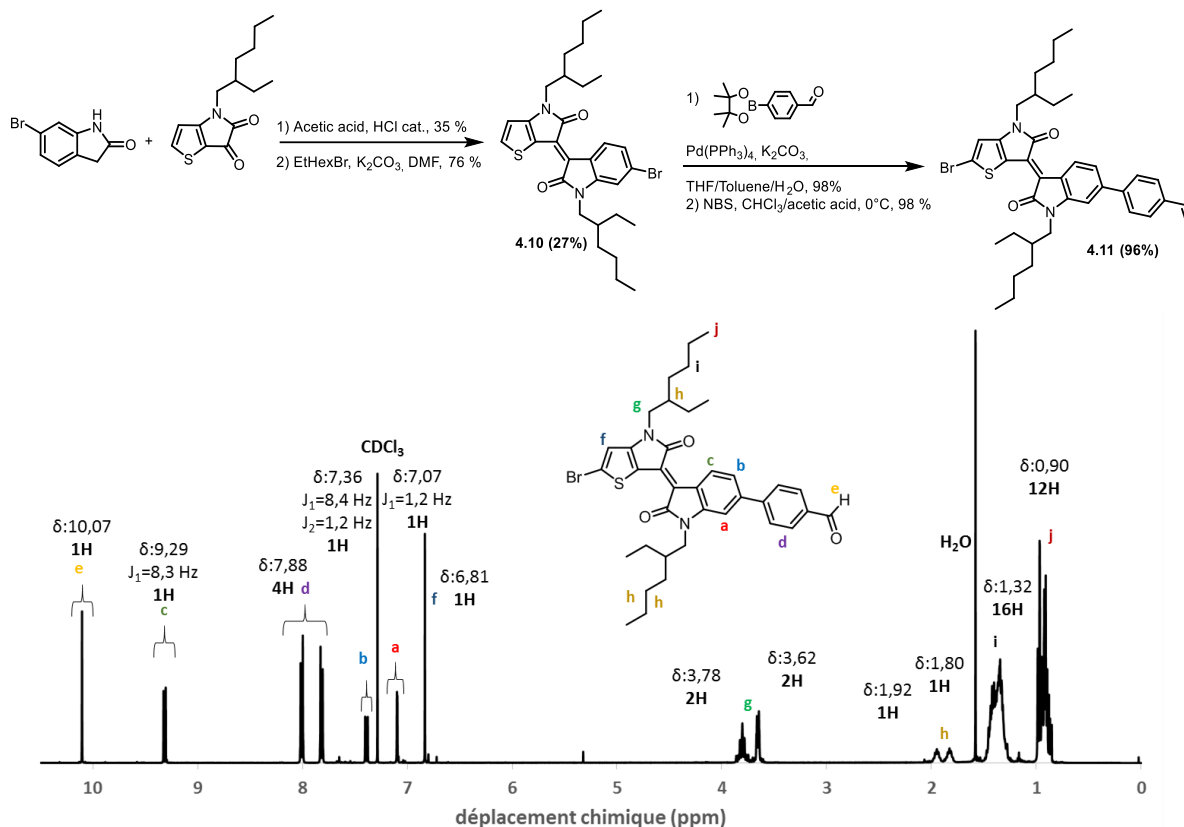
La dernière voie consiste à utiliser la même condensation que celle utilisée pour l'isoindigo mais a été réalisée entre le thienoisatine et le thienooxindole en milieu acide. Le thienoisindigo **4.7** a été obtenu plusieurs fois avec un rendement de 45%.

Suite à cela, la désymétrisation de la brique thienoisindigo a été réalisée par monobromation de la brique de base par un équivalent de N-bromosuccinimide pour obtenir le composé **4.8** avec un rendement de 46%. Auparavant, nous avons essayé de dissymétriser le thienoisindigo dibromé par une réaction de couplage de Suzuki mais nous nous sommes confrontés à une séparation difficile du composé monosubstitué et disubstitué ce qui a fait chuté les rendements. Pour la suite de la synthèse, nous avons introduit le motif benzaldéhyde par une réaction de couplage de Suzuki. Après purification, ce composé a été mis en présence de N-bromosuccinimide pour ajouter un brome en position 2 du thiophène. Le composé **4.9** dont la RMN ^1H est présentée sur la Figure 117, a été obtenu avec un rendement de 93%.

Enfin, la brique asymétrique a été synthétisée par la même méthode que précédemment en utilisant le 6-bromooxindole et la thienoisatine comme produits de départ (Figure 118). Le fait de condenser la 6-bromoioxindole avec la thienoisatine nous permet d'obtenir une seule

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

position réactive pour la réaction de Suzuki. Le composé **4.10** présente alors un rendement de synthèse de 27% sur deux étapes. Malgré la répétition de cette réaction de condensation, l'étape limitante reste la condensation de l'isatine et de l'oxindole. Après avoir couplé le motif benzaldéhyde, la même voie de bromation que le motif thienoisindigo a été utilisée pour mener au produit **4.11** avec un rendement presque quantitatif sur deux étapes.



Pour résumer, dans cette partie nous avons présenté la synthèse des trois motifs électro-déficients isoindigo, benzothienoisindigo et thienoisindigo. La désymétrisation de ces synthons a été réalisée soit par couplage soit par bromation sélective. Les voies de synthèses linéaires présentées permettent d'accéder à trois briques électro-acceptrices disposant d'une seule fonction réactive pour un couplage. Cela facilitera l'utilisation de plusieurs groupements électro-riches pour la synthèse de colorant donneur-accepteur.

b. Couplage des briques électro-déficientes aux groupements électro-riches pour l'obtention des colorants cibles

Après avoir synthétisé les trois briques électro-déficientes à base d'isoindigo, de benzothienoisindigo et de thienoisindigo, nous avons choisi de coupler le groupement donneur **TPAT8** ou **TPAF** par une réaction de Stille. Pour ce faire, nous avons commencé par synthétiser l'intermédiaire **TPAT8** par un couplage de Suzuki en suivant un protocole simple et efficace à mettre en œuvre décrit par Liu et al.²⁰. Le groupement TPAF a été synthétisé suivant le protocole décrit dans le chapitre 3.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

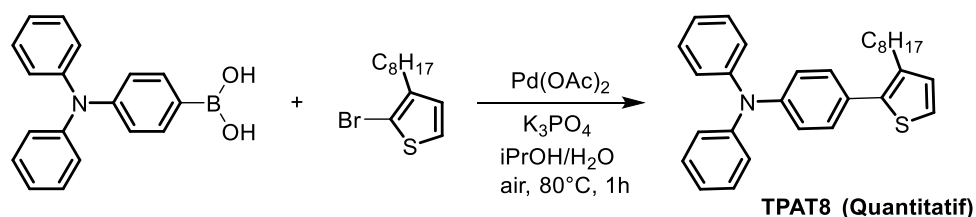


Figure 119 – Schéma de synthèse de l'intermédiaire électro-riche TPAT8

Un couplage entre la partie électro-riche et la partie électro-déficiente pour chaque colorant cible a été réalisé suivant la même voie de synthèse (Figure 120). Tout d'abord, on prépare le dérivé stannique de chaque motif donneur (**TPAF** ou **TPAT8**) par addition de butyllithium à -78°C puis par l'ajout de chlorure de tributyle étain permettant de former le produit stannique souhaité. Cet intermédiaire est directement engagé dans la réaction de Stille sans purification sur colonne mais après un simple dosage par RMN. Le couplage du motif **TPAT8** avec les groupements à base d'isoindigo **4.2**, de benzothienoisindigo **4.9** et de thienoisindigo **4.11** a conduit aux trois aldéhydes précurseurs correspondants (**4.12** pour l'isoindigo, **4.13** pour le motif alterné et **4.14** pour le thienoisindigo) présentant de très bons rendements de synthèse tous supérieurs à 77% (voir Figure 120). Après purification, on a introduit la fonction d'ancrage cyanoacrylique par une réaction de condensation de Knoevenagel conduisant aux colorants **TPAT8-Iso** pour le motif isoindigo, **TPAT8-Altiso** pour le motif alterné benzothienoisindigo et **TPAT8-Tiso** pour le motif thienoisindigo. Ces trois réactions de condensation, nous ont permis d'obtenir trois colorants de la série TPAT8 avec des rendements de synthèse presque quantitatifs.

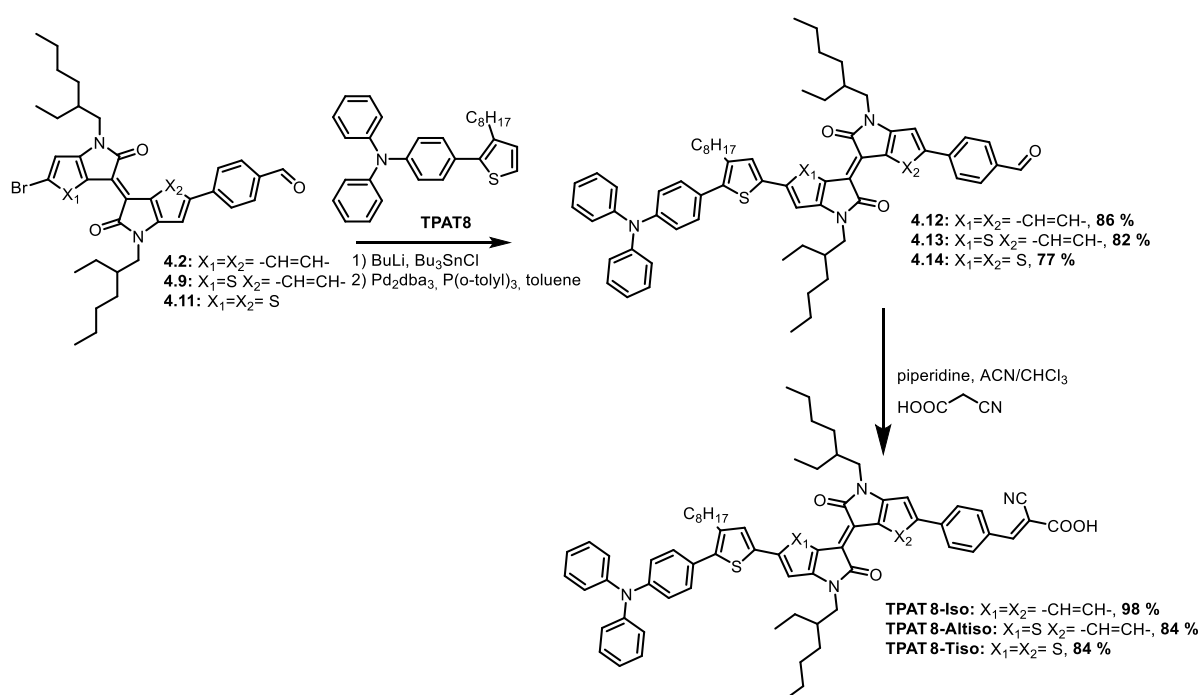


Figure 120 – Schéma de synthèse des colorants de la série TPAT8 : TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso

La même stratégie de synthèse a été adoptée pour le motif électro-riche **TPAF**. Les groupements à base d'isoindigo **4.2**, de benzothienoisindigo **4.9** et de thienoisindigo **4.11** ont été mis en présence du dérivé stannique du motif **TPAF** ce qui a conduit aux trois aldéhydes **4.15**, **4.16** et **4.17** présentés sur la Figure 121. Il est apparu que les rendements de couplage s'avèrent être tous supérieurs à 50% nous permettant d'obtenir une quantité

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

suffisante de ces trois composés pour la suite. Toutes les condensations de Knoevenagel réalisées sur les aldéhydes précurseurs ont mené aux colorants cibles **TPAF-Iso** pour le motif isoindigo, **TPAF-Altiso** pour le motif alterné benzothienioisoindigo et **TPAF-Tiso** pour le motif thienoisindigo. Les rendements de synthèse sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le motif **TPAT8** excepté pour la synthèse de **TPAF-Altiso** qui présente un rendement inférieur à 50%. Après avoir réalisé des tests, nous avons identifié que la propriété hygroscopique et la durée de stockage de l'acide cyanoacétique diminuait l'efficacité de la réaction causant la chute du rendement. Il convient également de noter que certaines réactions et intermédiaires ont été développées en collaboration avec le technicien du laboratoire, Yann Kervella.

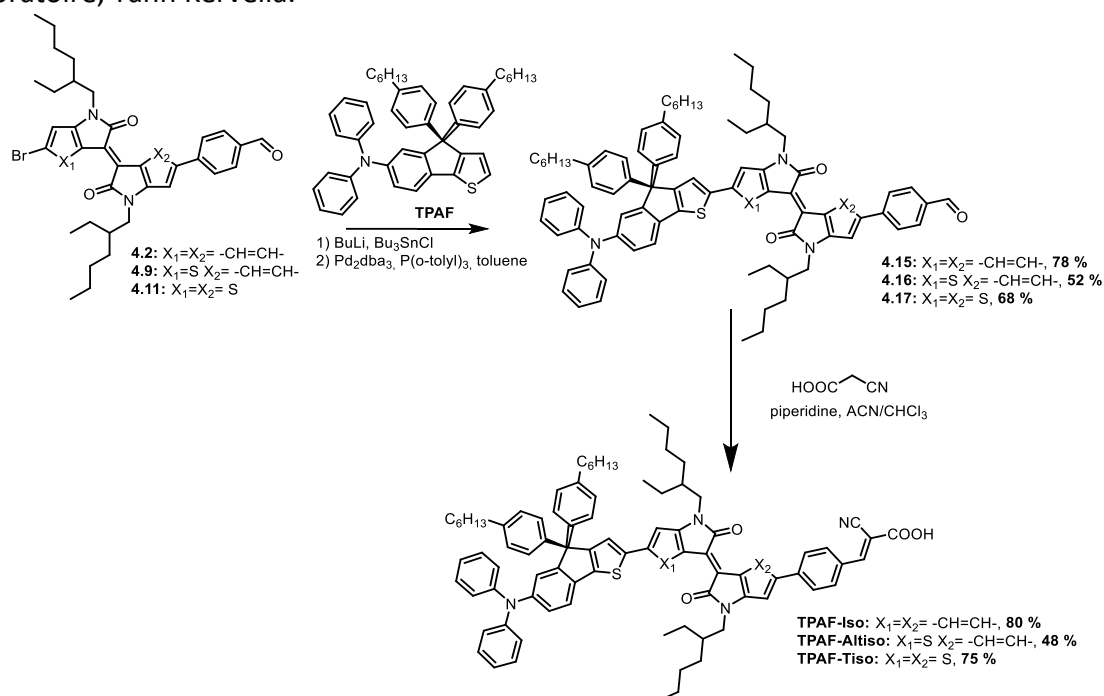


Figure 121 - Synthèse des 6 colorants à base de dérivés d'isoindigo.

En conclusion, nous avons synthétisé six nouveaux colorants comportant trois dérivés d'isoindigo et deux groupements donneurs différents. La première observation que l'on peut faire sur ces six colorants concerne la variation importante de couleur en solution (Figure 122). Que ce soit dû à la modification du groupement donneur ou au changement du cœur isoindigo, l'absorption de ces molécules est profondément modifiée. Ce constat nous a conduit à étudier les propriétés optiques de ces six colorants dans la partie suivante.



Figure 122 - Solutions de gauche à droite de TPAT8-Iso, TPAF-Iso, TPAT8-Altiso, TPAF-Altiso, TPAT8-Tiso et TPAF-Tiso dans le chloroforme

2. Caractérisation Spectroscopique UV-visible-proche infrarouge

Les spectres UV-visibles des colorants **TPAF-Iso**, **TPAF-Altiso**, **TPAF-Tiso**, **TPAT8-Iso**, **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane (Figure 123) et greffés sur une électrode de TiO₂ de 2 μm d'épaisseur dans les mêmes conditions d'imprégnation que celles employées pour les dispositifs de tests (Figure 124). Les propriétés optiques de ces colorants sont résumées dans le Tableau 3.

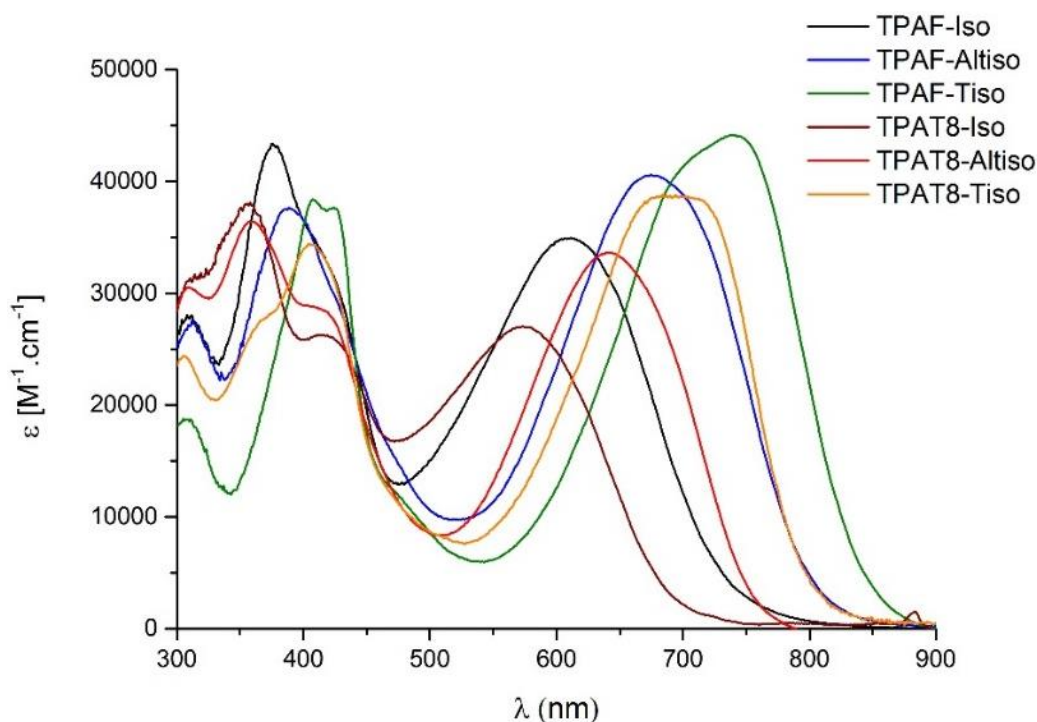


Figure 123 - Spectre d'absorption en solution des six colorants à base de dérivés d'isoindigo

	$\lambda_{\max\text{-UV}}^a$ [nm]	$\lambda_{\max\text{-Vis}}^a$ [nm]	ϵ [M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{onset} [nm]	%A _{IR} (700nm)
TPAF-Iso	376 (355)	611 (586)	35000	736	3
TPAF-Altiso	389 (391)	675 (620)	40000	800	17
TPAF-Tiso	408 (408)	740 (659)	44000	845	35
TPAT8-Iso	358 (355)	574 (546)	27000	686	1
TPAT8-Altiso	361 (369)	645 (590)	33500	757	7
TPAT8-Tiso	405 (405)	700 (635)	38800	815	19

Tableau 3 - Propriétés optiques des colorants synthétisés

Le profil d'absorption de ces six colorants est globalement composé de deux bandes d'absorption qui sont caractéristiques. Si la première est une combinaison des transitions $\pi-\pi^*$ des différents motifs située vers 400 nm, la deuxième est attribuée comme étant la bande à transfert de charge située au-delà de 550 nm. Dans la gamme spectrale des faibles longueurs

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

d'ondes, on remarque que les bandes $\pi\text{-}\pi^*$ se décalent légèrement de manière bathochrome lorsqu'on introduit un thiophène puis deux, dans le cœur isoindigo. Cet effet est logiquement attendu puisqu'on modifie le squelette π -conjugué de la molécule en modifiant le cœur isoindigo ou le groupement électro-riche.

Si on considère la première série de colorant possédant le groupement **TPAT8**, le remplacement d'un cycle benzène du cœur isoindigo par un thiophène puis par deux thiophènes induit un déplacement bathochrome et hyperchrome de la bande ICT. Par exemple, la bande ICT est décalée de 64 nm entre le composé **TPAT8-Iso** et **TPAT8-Altiso**. De plus le coefficient d'extinction molaire est amélioré de $6500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des valeurs similaires de déplacement sont obtenues entre le colorant **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** (65 nm et $5200 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). La même observation est faite sur la série à base de la brique **TPAF**, soit un déplacement d'environ 63 nm et de $4500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ entre les colorants **TPAF-Iso**, **TPAF-Altiso** et **TPAF-Tiso**.

On peut aussi comparer ces deux séries de colorants entre elles afin de regarder l'effet de la fusion de la triphénylamine avec le thiophène sur le spectre d'absorption. En moyenne, la modification du groupement donneur entraîne un déplacement bathochrome de 35 nm et un effet hyperchrome de $6500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces deux effets spectroscopiques ont déjà été observé par Lim et al.^{21,22} qui ont pu montrer que l'amélioration des propriétés optiques des colorants à base d'indénothiophène conduit à l'augmentation de la densité de courant produite par le dispositif ce qui est plutôt encourageant pour notre application.

Le profil d'absorption panchromatique de ces colorants de 300 nm jusqu'à 700 nm pour le plus faible (**TPAT8-Iso**) et jusqu'à 845 nm pour le plus étendu (**TPAF-Tiso**) assure une récupération d'une plus grande quantité de photons que la plupart des colorants que l'on peut trouver dans la littérature. De surcroît, ces molécules présentent un fort coefficient d'extinction molaire (entre 27000 et $45000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui se révèle important pour notre application. L'augmentation de ce coefficient permet d'absorber plus efficacement les photons incidents, ce qui devrait permettre une réduction de l'épaisseur de la couche mésoporeuse de TiO_2 et, en conséquence, une réduction des coûts de production en cas de commercialisation.

La part d'absorption dans la gamme proche infrarouge de ces six colorants s'étend de 1% pour **TPAT8-Iso** jusqu'à 35% pour le sensibilisateur **TPAF-Tiso**. Différentes valeurs intermédiaires sont obtenues en fonction du groupement donneur utilisé ou de la modification du cœur isoindigo. Par exemple, le colorant **TPAT8-Tiso** présente approximativement le même pourcentage d'absorption IR que le colorant **TPAF-Altiso** (respectivement 19% et 17%). Bien sûr, les colorants à base d'isoindigo présentent logiquement le plus faible pourcentage d'absorption IR (1% et 3%) et ils nous serviront de colorants témoins dans la suite de cette étude.

Les spectres d'absorption des colorants greffés sur TiO_2 présentés sur la Figure 124 montrent tous un fort décalage de la bande ICT vers les plus petites longueurs d'onde. Ce déplacement hypsochrome est plus ou moins marqué selon la modification apportée au cœur isoindigo mais se révèle indépendant du groupement donneur utilisé. Les décalages observés augmentent lorsqu'on remplace un cycle phényle par un cycle thiophène. Par exemple, un fort décalage

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

est constaté pour les colorants à base de thienoisoindigo (-65 nm pour **TPAT8-Tiso** et -81 nm pour **TPAF-Tiso**) alors qu'un décalage moindre est remarqué pour les colorants à base d'isoindigo (-25 nm pour **TPAT8-Iso** et -28 nm pour **TPAF-Iso**).

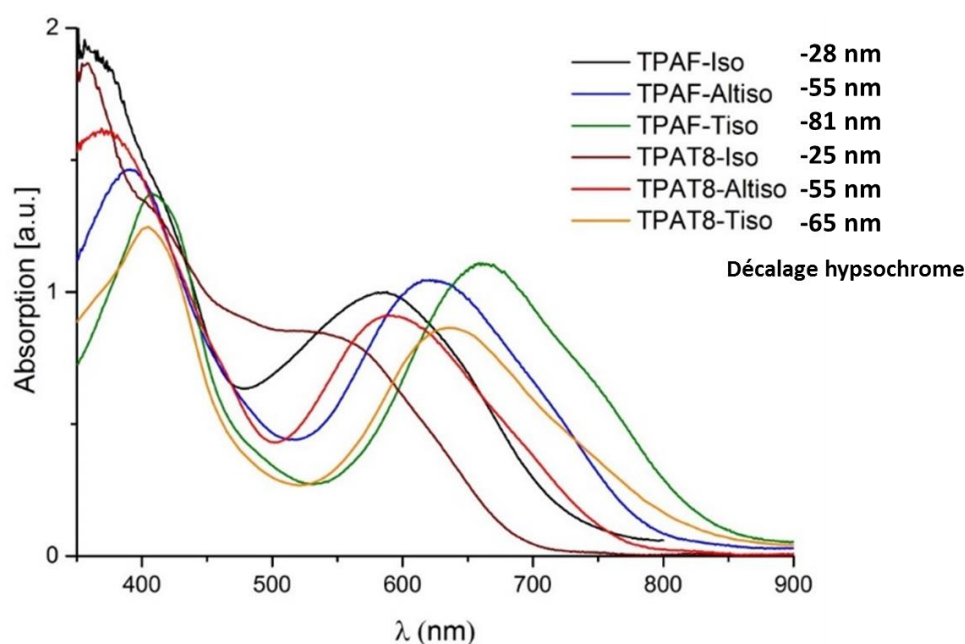


Figure 124 - Spectres d'absorption UV-Visible des six colorants isoindigo sur une électrode de 2 μm de TiO_2 imprégné dans un bain de colorant de concentration 0,2 mM avec 10 mM de CDCA.

En règle générale, le décalage observé entre les spectres d'absorption des colorants en solution et greffés sur TiO_2 est une combinaison de trois facteurs bien connus que nous avons évoqué préalablement dans le cadre du chapitre 3: Le changement de la structure chimique suite au greffage, les phénomènes d'agrégation et l'effet de solvant.

Pour rappel, le fait que le greffage du colorant modifie la densité électronique de la fonction d'ancrage et sa conjugaison associée a été illustré à travers de nombreux exemples. Des articles montrent bien l'effet de la déprotonation de l'acide carboxylique sur le profil d'absorption²³⁻²⁵. Conjointement à cet effet, Ying et al.³ ont pu observer la formation d'agrégats de type H avec la série de colorants à base d'isoindigo **ID1-ID6** (Figure 109). Ces agrégats entraînent un déplacement hypsochrome défavorable aux performances photovoltaïques^{26,27}. De ce fait, l'ajout de l'acide chenodesoxycholique permet de réduire agrégats et les processus de recombinaison associés par passivation de la surface. Suite à une étude de l'influence du taux de cet additif sur les performances de ces colorants que nous présenterons plus tard dans ce chapitre, nous avons choisi une concentration de 10 mM de CDCA pour l'imprégnation de ces électrodes.

Les colorants donneur-accepteur sont le plus souvent soumis à un effet de solvant lorsqu'ils sont étudiés en solution, effet qui est absent lorsque le colorant est greffé sur TiO_2 ce qui décale logiquement le spectre d'absorption de la molécule. Nous avons pu mettre en évidence le solvatochromisme de **TPAF-Iso** et **TPAF-Tiso** (Figure 125) en mesurant le spectre d'absorption de ces colorants dans différents solvants à polarité variable.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

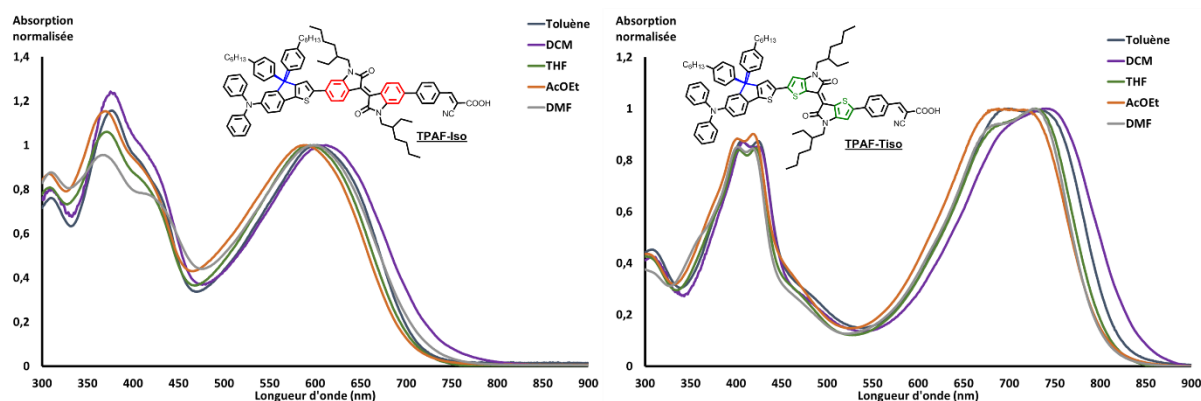


Figure 125 - Spectres d'absorption des colorants TPAF-Iso et TPAF-Tiso dans différents solvants (Toluène, Dichlorométhane, Tétrahydrofurane, Acétate d'éthyle et Diméthylformamide).

Ces deux colorants présentent des profils d'absorption différents en fonction du solvant utilisé, le décalage observé est plus prononcé dans le cas de **TPAF-Tiso** que de **TPAF-Iso**. Effectivement, les maximums d'absorption de la bande ICT de **TPAF-Iso** sont compris entre 590 nm avec l'acétate d'éthyle et 611 nm avec le dichlorométhane. Cet écart se révèle bien plus important dans le cas de **TPAF-Tiso** puisque les λ_{\max} vont de 688 nm avec l'acétate d'éthyle jusqu'à 740 nm avec le dichlorométhane. Le déplacement solvatochrome d'un maximum de 20 nm pour **TPAF-Iso** et de 52 nm pour **TPAF-Tiso** sont du même ordre de grandeur que les déplacements hypsochromes observés avec les spectres des colorants greffés sur TiO_2 .

Cette étude a en outre mis en évidence la présence d'un épaulement sur la bande ICT du composé **TPAF-Tiso** dans le THF et le DMF qui n'avait pas été observée avec le dichlorométhane. La provenance de cet épaulement n'est pas clairement identifiée mais il pourrait s'expliquer soit par la présence de deux bandes à transfert de charge entre le groupement donneur et les deux groupements accepteurs de la molécule (le thienoisoindigo et le groupement acide cyanoacétique) soit par la présence d'agrégats. A cet égard, nous avons écarté la première hypothèse au moyen d'une étude complémentaire de simulation TD-DFT²⁸. Cette technique permet de simuler le spectre d'absorption et d'identifier la participation des différentes transitions qui sont à l'origine de chaque bande d'absorption. Nous avons réalisé cette étude seulement sur le colorant **TPAT8-Tiso** qui montre le même élargissement de bande que le colorant **TPAF-Tiso** présenté sur la Figure 126.

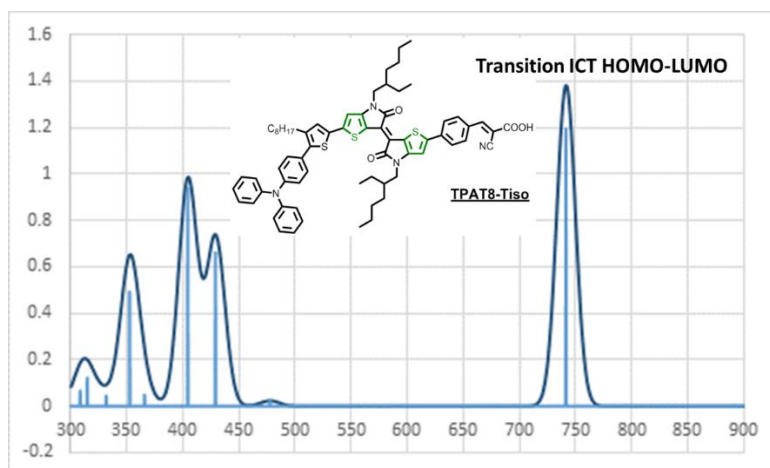


Figure 126 – Spectre d'absorption du colorant TPAT8-Tiso simulé par TD-DFT

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

On remarque très clairement qu'une seule bande d'absorption à transfert de charge est présente et correspond bien à la transition HOMO-LUMO au sein du colorant. Face à ce constat, nous avons écarté cette première hypothèse et en avons conclu que ces colorants avaient une forte tendance à l'agrégation.

En résumé, les six colorants à base d'isoindigo synthétisés présentent un spectre d'absorption panchromatique absorbant entre 300 nm et jusqu'à 845 nm pour **TPAF-Tiso**. Les coefficients d'absorption élevés de ces sensibilisateurs (entre 27000 et 44000 $M^{-1}.cm^{-1}$) permettent d'absorber une grande partie des photons solaires incidents. La combinaison d'une large gamme d'absorption et d'une forte absorptivité montre bien l'intérêt de ces matériaux dont les propriétés optiques répondent favorablement au cahier des charges. De surcroît, la modification structurale de ces colorants entraîne une forte absorption dans la gamme proche infrarouge qui représente jusqu'à 35% de l'absorption totale.

Les propriétés solvatochromes de ces composés ont été brièvement discutées et on a remarqué un effet plus important pour les composés à base de thienoisindigo. L'intensité du solvatochromisme se trouve directement connectée aux moments dipolaires des états fondamentaux et excités de la molécule. Suivant les propriétés physiques du solvant utilisé (moment dipolaire, constante diélectrique, proticité du solvant), l'effet apparait amplifié ou réduit. Dans notre cas, on a remarqué un fort déplacement de la bande ICT et l'apparition d'un épaulement sur les spectres d'absorption de **TPAF-Tiso**. Nous avons corrélé ce phénomène au fort décalage hypsochrome observé pour ce type de colorants greffé sur TiO_2 . Nous avons également montré que l'élargissement de la bande ICT des composés à base de thienoisindigo provient principalement de la forte tendance à l'agrégation de ces molécules.

3. Détermination des niveaux d'énergie par électrochimie et simulation DFT

Après avoir observé le rétrécissement de la largeur de bande interdite par des mesures optiques, nous avons cherché à vérifier que les niveaux d'énergie étaient toujours compatibles avec notre système d'étude TiO_2 (CB = -4,0 eV) et I_3^-/I^- ($E_{redox} = -4.95$ eV). Pour cela nous avons effectué des mesures électrochimiques de voltampérométrie cyclique (CV) et de voltampérométrie à impulsions différentielles (DPV) (Figure 127). Les propriétés électrochimiques des six colorants synthétisés sont résumées sur la Figure 128 et dans le Tableau 4. Ces niveaux expérimentaux sont comparés aux niveaux théoriques calculés par simulation DFT par le Dr. Florent Caffy.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

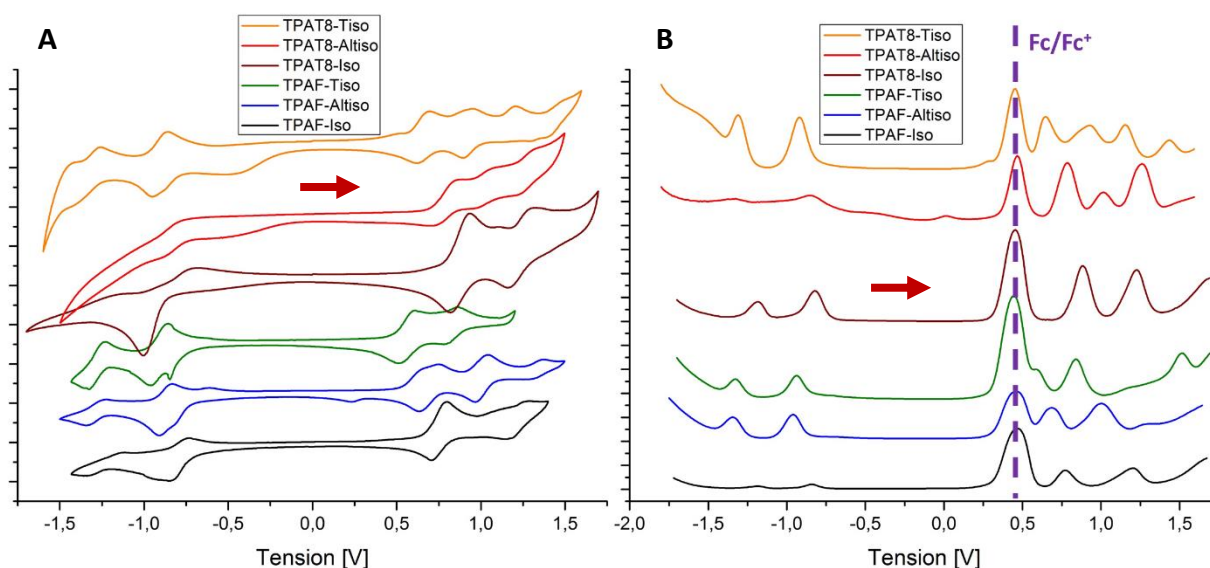


Figure 127 - Voltampérogrammes des colorants obtenus par Voltampérométrie cyclique (A) et par voltampérométrie à pulsations différentielles (B) (électrolyte NBu_4PF_6 0,2 M, DCM anhydre, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.)

Les voltampérogrammes de CV de ces 6 colorants présentent tous des vagues d'oxydation et de réduction réversibles. Ce caractère réversible est aussi visible par l'aspect symétrique des pics d'oxydation et de réduction sur les mesures DPV. Les valeurs des niveaux d'énergie présentées dans le tableau 2 sont une moyenne des valeurs obtenues par DPV et par voltampérométrie cyclique. Un faible écart est observé entre les valeurs des niveaux d'énergie obtenues par ces deux méthodes ce qui nous conforte dans nos résultats. Pour comparaison, les résultats des différentes méthodes de mesure des largeurs de bande interdite sont également présentés.

	HOMO _{moy} ^a [eV]	LUMO _{moy} ^a [eV]	ΔE_{opt} ^b [eV]	ΔE_{elec} ^c [eV]	ΔE_{sim} ^d [eV]
TPAF-Iso	-5,1	-3,8	1,7	1,3	1,9
TPAF-Altiso	-5,0	-3,7	1,6	1,3	1,8
TPAF-Tiso	-4,9	-3,7	1,5	1,2	1,6
TPAT8-Iso	-5,2	-3,7	1,8	1,5	1,9
TPAT8-Altiso	-5,1	-3,8	1,6	1,3	1,8
TPAT8-Tiso	-5,0	-3,7	1,5	1,3	1,7

^a Moyenne des valeurs obtenus à partir de HOMO/LUMO = $-4,8 - (E_{\text{ox/red}} - E_{\text{Fc/Fc}^+})$ eV. ^b Calculé à partir de $\Delta E_{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$. ^c différences HOMO-LUMO obtenues par électrochimie. ^d différences HOMO-LUMO obtenues par simulation DFT.

Tableau 4 - Données électrochimiques des colorants à base d'isoindigo et largeurs de bande interdite optique, électrochimique et théorique.

La première remarque sur ces résultats concerne la position des niveaux LUMO de chaque colorant qui se révèle assez constante ($\sim -3,8$ eV) quelle que soit la structure chimique du colorant. Pour rappel, le motif fumaraldéhyde interne au motif isoindigo est commun à toutes les molécules et nous avons vu en introduction du chapitre (Figure 112) qu'il contribue largement à positionner le niveau LUMO. En dépit de toutes les modifications structurales apportées, le niveau LUMO a été très peu impacté ce qui est conforme à notre stratégie initiale.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

La diminution du bandgap est exclusivement apportée par la modification des niveaux HOMO. Le fait de remplacer le cycle phényle par un cycle thiophène riche en électron dans le motif central electro-déficient remonte le niveau HOMO du sensibilisateur (incrément de 0,1 eV par thiophène supplémentaire). De la même manière, les niveaux HOMO mesurés avec les colorants à base de **TPAF** sont supérieurs de 0,1 eV en comparaison des colorants à base de **TPAT8**. Cette augmentation peut être directement corrélée au fait que le groupement fusionné à base d'indénothiophène **TPAF** apporte une densité électronique plus forte (car plus plan) que le motif non fusionné **TPAT8** ce qui joue sur le niveau HOMO de la molécule. Cette stratégie nous a donc permis d'obtenir six colorants montrant des largeurs de bande interdite décroissantes toutes inférieures à 1,6 eV. Les valeurs obtenues expérimentalement restent inférieures à celles obtenues par simulation mais on observe la même tendance pour les valeurs optiques, électrochimiques et théoriques.

L'alignement de ces niveaux d'énergie par rapport à ceux du TiO₂ et du couple rédox I₃⁻/I⁻ est représenté sur la Figure 128.

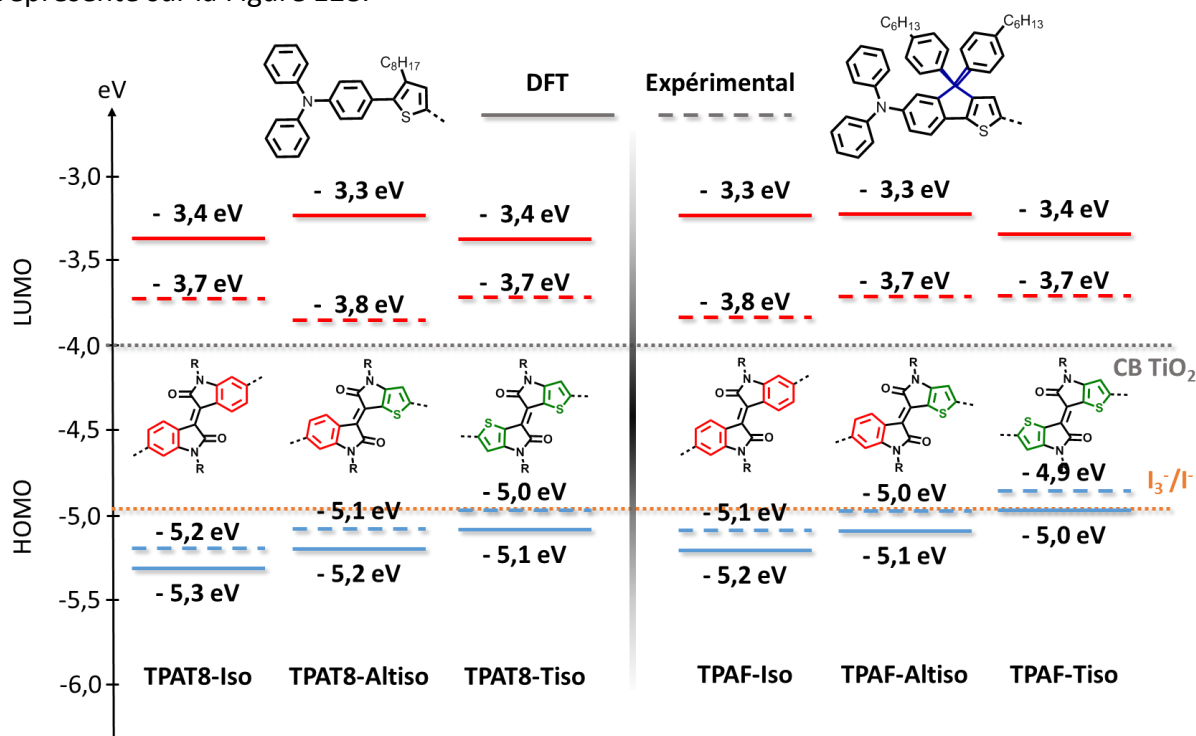


Figure 128 – Schéma représentant les niveaux d'énergie HOMO et LUMO expérimentaux et simulés par DFT des colorants TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso, TPAT8-Tiso, TPAF-Iso, TPAF-Altiso et TPAF-Tiso.

Les niveaux HOMO obtenus expérimentalement sont en accord avec ceux obtenus par simulation DFT. Une différence de 0,1 eV est observée entre les deux valeurs mais elle reste comprise dans l'erreur de mesure. La différence observée pour les niveaux LUMO est plus importante (0,3-0,5 eV) mais conserve des valeurs acceptables. Effectivement, il faut non seulement prendre en compte l'erreur de mesure expérimentale mais aussi l'approximation réalisée lors du calcul d'un niveau inoccupé par simulation DFT/B3LYP^{29,30}. Une simulation des niveaux LUMO par TDDFT aurait permis de décrire les niveaux inoccupés de manière plus précise, cependant ces calculs plus consommateurs en temps nécessitent aussi une plus grande expertise pour aboutir à des résultats fiables. Ces calculs n'étant pas au cœur de nos investigations et venant en confirmation des résultats expérimentaux, nous nous sommes restreints à une étude par DFT.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Dans la perspective de permettre l'injection de l'électron photo-excité dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur, une différence d'énergie ou « driving force » est nécessaire entre le niveau LUMO du colorant et la bande de conduction du TiO₂ (ΔG_{inj}). De même, la régénération du colorant oxydé n'est favorable qu'en présence d'une différence d'énergie suffisante entre le niveau HOMO du colorant et le potentiel d'oxydation du couple redox (ΔG_{reg}). Dans notre cas, ΔG_{inj} est comprise entre 0,2 et 0,3 eV ce qui est déjà la limite minimale pour obtenir une injection efficace (~ 0.2 eV)³¹.

En considérant que la différence de potentiel minimale pour avoir une régénération efficace est de l'ordre de 0,2-0,3 eV^{32,33} on peut s'attendre à des problèmes de régénération sur les dispositifs comprenant nos colorants. En effet, les niveaux HOMO se trouvent eux aussi à la limite basse de régénération puisqu'ils sont tous compris entre -5,2 eV et -4,9 eV soit une ΔG_{reg} égale ou inférieure à 0,25 eV. Un colorant (**TPAF-Tiso**) montre un niveau HOMO supérieur au potentiel du couple à base d'iode. Pour le reste, un classement dégressif des colorants peut être établi avec un processus de régénération toujours favorable **TPAT8-Iso**>**TPAT8-Altiso**=**TPAF-Iso**>**TPAT8-Tiso**=**TPAF-Altiso**>**TPAF-Tiso**.

Excepté le calcul des niveaux d'énergie, la simulation DFT nous éclaire sur la conformation des molécules. En effet le calcul se base sur la conformation de plus basse énergie à savoir la conformation la plus stable et donc la plus probable en conditions réelles.

En conséquence, les angles de torsion entre chaque groupement (angles dièdres) peuvent être mesurés mais aussi l'alternance des longueurs de liaison (BLA en anglais pour « Bond Length Alternation »). Ce paramètre est défini par la différence entre une liaison simple et une liaison double au sein d'un système π -conjugué. Cette valeur nous renseigne sur le caractère quinoïdale ou aromatique d'une structure π -conjuguée³⁴⁻³⁸. Les valeurs de ces deux paramètres mesurés sur les structures optimisées de chaque colorant sont compilées dans le tableau de la Figure 129.

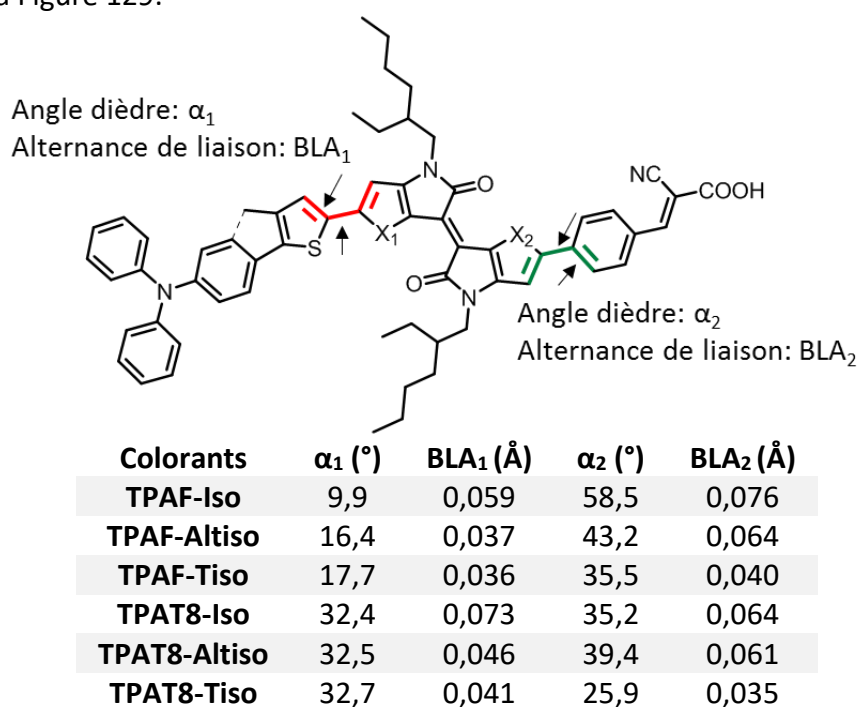


Figure 129 – Tableau récapitulatif des différents angles dièdres et des mesures de BLA (Bond Length Alternation) des 6 colorants synthétisés.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Tout d'abord, on s'aperçoit que l'angle de torsion entre le groupement donneur et le motif isoindigo présente des valeurs moins élevées avec le groupe fusionné **TPAF** que le groupe **TPAT8**. La rigidification du groupement **TPAF** entraîne donc une planarisation du système π -conjugué même avec l'unité centrale. Contrairement aux angles dièdres formés par le thiophène libre avec les différentes variantes d'isoindigo ($\sim 32^\circ$), l'angle dièdre formé entre le groupement **TPAF** et le motif benzène de l'isoindigo ($9,9^\circ$) se révèle être inférieur à celui formé avec le thiophène des groupements Altiso ($16,4^\circ$) et Tiso ($17,7^\circ$). On peut aussi remarquer que l'angle de torsion α_2 est aussi affecté par le remplacement d'un benzène par un thiophène puisque l'angle dièdre α_2 de **TPAF-Tiso** ($35,5^\circ$) et de **TPAT8-Tiso** ($25,9^\circ$) est à chaque fois inférieure à celui des autres colorants. Ceci tend à prouver une meilleure délocalisation électronique induite par la présence du groupe **TPAF** plus electro-donneur.

Dans la littérature, il a été montré que les valeurs de BLA classiquement observées pour un motif pro-aromatique sont de l'ordre de 0,063 Å et de 0,036 pour un composé avec une structure pro-quinoidale^{35,36,39}. Dans notre étude, on observe très clairement que l'ajout un thiophène d'un côté ou de l'autre du cœur isoindigo entraîne une forte diminution de la BLA et donc la formation d'un motif plutôt quinoidale au sein de la molécule.

Ces deux paramètres indépendants mais indissociables se révèlent être précieux pour expliquer les différentes propriétés de ces matériaux⁴⁰. Par exemple, les angles dièdres plus élevés, observés pour la série à base de **TPAT8**, peuvent expliquer les plus faibles coefficients d'extinction molaires obtenus avec cette série par rapport à celle du groupement **TPAF**⁴¹.

De la même manière, les faibles angles de torsion couplés à la forme quinoidale adoptée par le groupement thienoisindigo ou benzothienoisindigo entraînent une augmentation significative de la conjugaison au sein de la molécule. Cet effet est visible sur les spectres d'absorption ainsi que sur la Figure 130 qui montre les densités électroniques des niveaux HOMO et LUMO des six colorants. Pour le niveau HOMO, on observe bien une délocalisation plus étendue sur la molécule en fonction du nombre de thiophène compris dans le motif central. L'extension de la conjugaison mène alors à une superposition de cette densité du niveau fondamental à celui du niveau excité. Le chevauchement de ces deux densités impliquera vraisemblablement une mauvaise dissociation de l'exciton formé ce qui est connu pour être une potentielle source de recombinaison^{42,43}.

En résumé, nous avons déterminé les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de nos six colorants par deux méthodes électrochimiques concordantes entre elles. Nous avons constaté que les valeurs expérimentales étaient en accord avec les valeurs théoriques simulées par DFT. Notre stratégie initiale de diminution du bandgap par modulation de la position du niveau HOMO a été validée puisqu'on a pu obtenir différents colorants où seuls les niveaux HOMO varient significativement en fonction de la modification structurale apportée. En revanche, concernant la force motrice de régénération, celle-ci risque de se révéler insuffisante pour les colorants à base de benzothienoisindigo et de thienoisindigo (**TPAT8-Altiso**, **TPAT8-Tiso**, **TPAF-Altiso** et **TPAF-Tiso**). La modification du cœur isoindigo entraîne également le changement de comportement de la molécule qui passe d'un caractère plutôt aromatique pour **TPAF-Iso** et **TPAT8-Iso** à un caractère plus quinoidale pour les autres colorants. Ceci devrait avoir des répercussions importantes sur les performances photovoltaïques et c'est ce dont nous discuterons dans la partie suivante.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

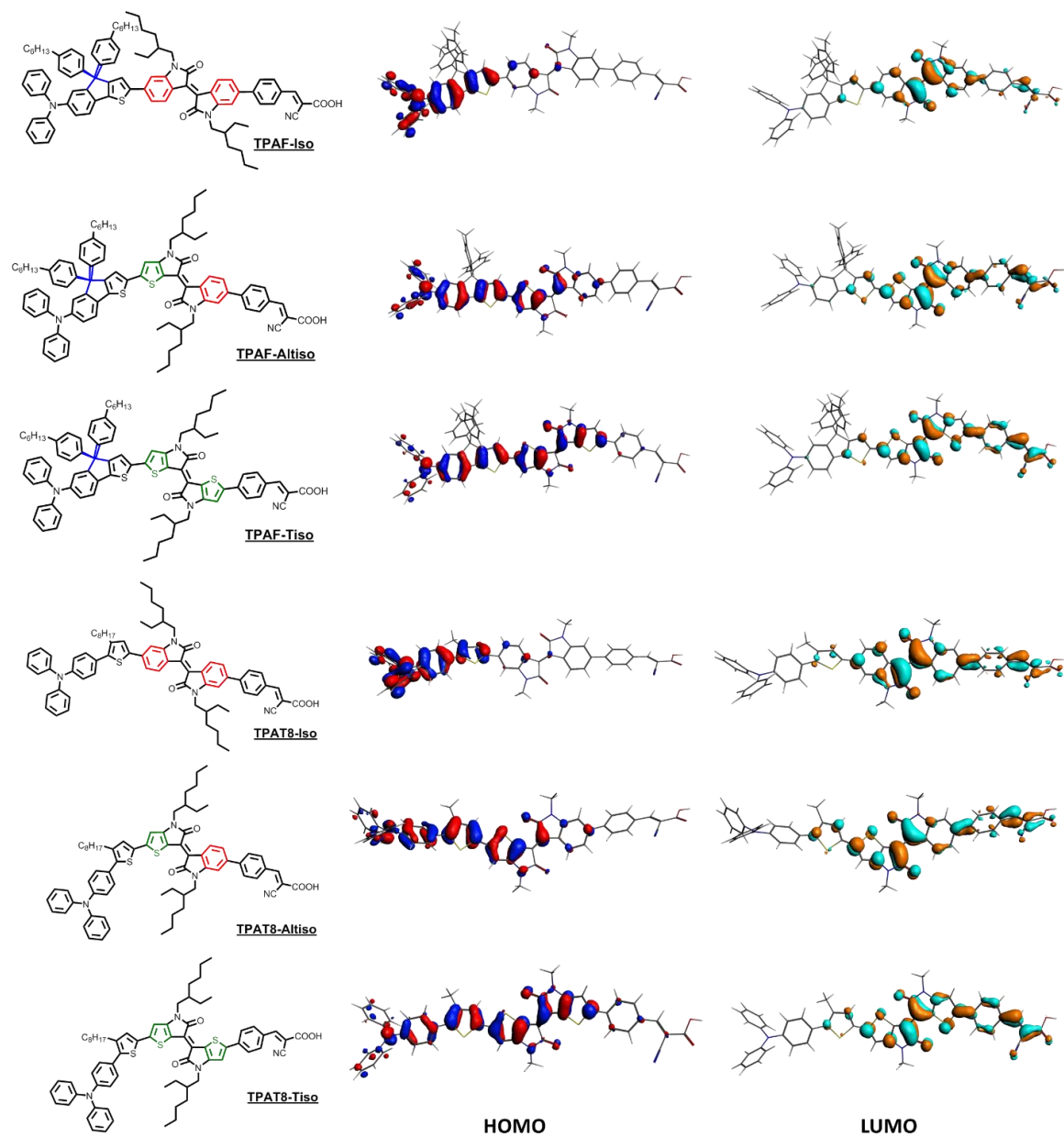


Figure 130 – Représentation des densités électroniques des niveaux HOMO et LUMO de chaque colorant obtenus par simulation DFT

III. Réalisation de cellules solaires

1. Optimisation des paramètres de fabrication des cellules

Pour commencer l'étude nous avons étudié les composés comportant un motif isoindigo. Le premier dispositif de test a été obtenu par sensibilisation d'une électrode de TiO₂ de 12 μm d'épaisseur avec le colorant **TPAF-Iso** et l'électrolyte HI30. Les dispositifs ont été réalisés sur la base du protocole expérimental décrit dans le chapitre 3. La caractéristique I-V, mesurée avec ce dispositif, est présentée en Figure 131.

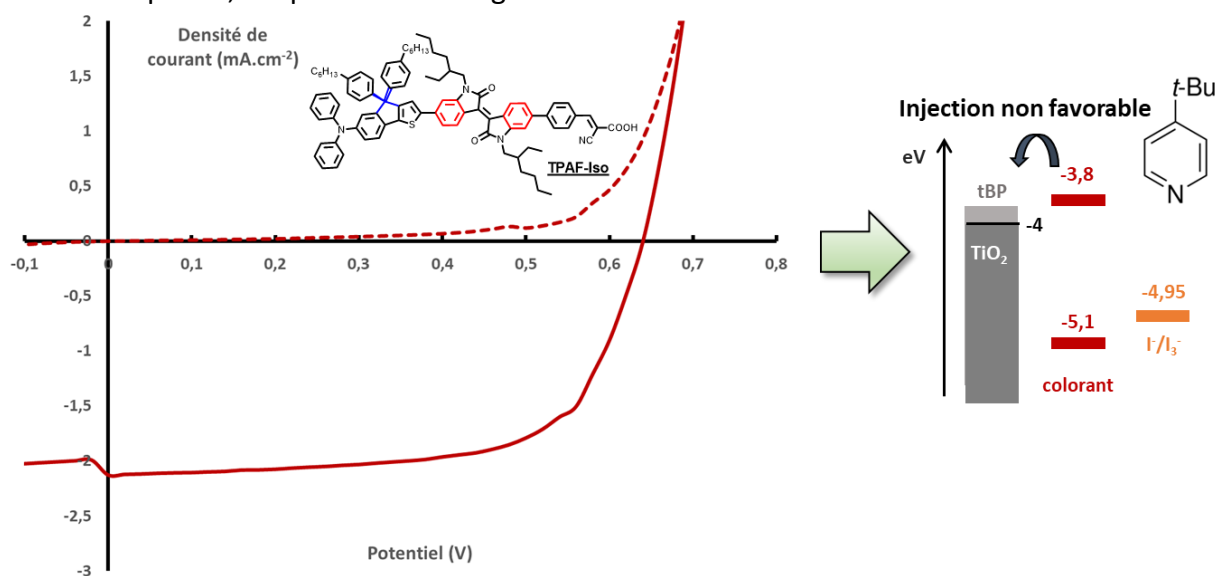


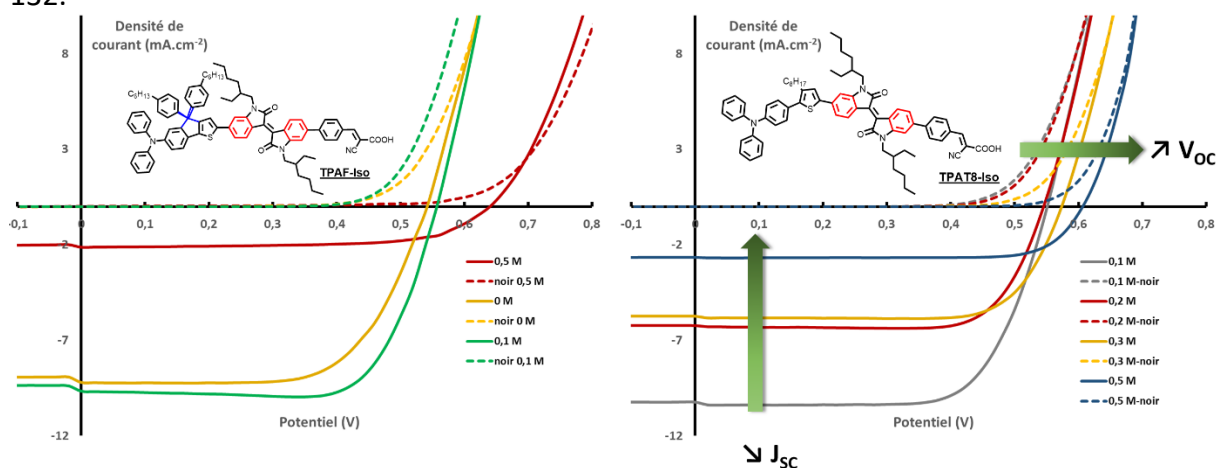
Figure 131 – Caractéristique I-V d'un dispositif de test avec le colorant TPAF-Iso et l'électrolyte HI30 (trait plein sous illumination, pointillé pour le noir). Schéma explicatif de l'influence de l'additif *ter-butyl* pyridine sur l'efficacité d'injection.

Les faibles caractéristiques photovoltaïques obtenues ($V_{oc}=0,64$ V, $J_{sc}=2,11$ mA.cm⁻², $FF=0,65$, $\eta=0,88$ %) apparaissent très éloignées de celles obtenues dans la littérature qui, pour rappel, peuvent atteindre 7,55% pour les composés contenant le motif isoindigo (voir Figure 109). Le paramètre impacté de manière majeure est la J_{sc} . Ceci peut être lié comme montré dans le schéma soit à une faible injection soit à une faible régénération, l'absorption n'étant pas à remettre en cause. Partant de ce constat, nous avons regardé plus en détails les différentes conditions de fabrication des dispositifs rapportés dans la littérature.

Comme nous l'avons constaté, la plupart de ces groupes^{3,6,44} n'utilisait pas d'additif *ter-butyl* pyridine dans la formulation de leurs électrolytes contrairement à l'électrolyte utilisé dans notre dispositif. A titre d'exemple, l'équipe de Reynolds a synthétisé le colorant **T4li-A** dont le niveau LUMO est positionné à -3,95 eV, soit 0,15 eV en dessous du niveau LUMO de notre colorant **TPAF-Iso**. En réalisant des dispositifs avec et sans *tBP* dans l'électrolyte, une densité de courant sept fois plus élevée est obtenue (de 1,42 à 9,89 mA.cm⁻²), permettant d'atteindre un rendement de conversion de 3,30 %. Cet effet bénéfique sur la densité de courant provient principalement de la diminution du niveau d'énergie de la bande de conduction liée à la suppression de la *tBP* de l'électrolyte. L'influence de la *tBP* a déjà été décrite par ailleurs (voir chapitre 3 et Figure 131).

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Afin de ne pas avoir à reproduire ces optimisations pour chaque colorant, nous avons décidé de garder le colorant **TPAF-Iso** montrant le niveau LUMO le plus bas (-3,8 eV), et donc étant le plus sensible aux variations de concentration d'additif, et le colorant **TPAT8-Iso** présentant le niveau LUMO le plus haut, normalement moins sensible à ces modifications de formulation pour réaliser une étude plus complète. Pour le colorant **TPAF-Iso**, nous avons testé trois concentrations différentes 0, 0,1 et 0,5 M qui correspondent aux paramètres optimisés par l'équipe de Reynolds (0 et 0,1 M) ainsi que la concentration de référence en tBP dans l'électrolyte HI30 (0,5 M) (Figure 132). Pour le colorant **TPAT8-Iso**, nous avons testé les concentrations intermédiaires entre 0,1 M et 0,5 M afin de chercher un optimum. Les performances photovoltaïques de ces dispositifs sont présentées ci-dessous dans la Figure 132.



Colorant	[tBP] (mol.L ⁻¹)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
TPAF-Iso	0	0,54	9,22	0,65	3,24
	0,1	0,56	9,67	0,74	3,94
	0,5	0,64	2,11	0,65	0,88
TPAT8-Iso	0,1	0,55	10,23	0,71	3,99
	0,2	0,54	6,23	0,75	2,55
	0,3	0,57	5,75	0,75	2,48
	0,5	0,61	2,65	0,79	1,27

Conditions : colorant/CDCA 0,2/2mM, EtOH :CHCl₃ 4 :1, 12+4 μm.

Electrolyte : BMII=0,5M, I₂=0,03M, LiI=0,5M, Gthio=0,5M, tBP=X M

Figure 132 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests à différents ratio de terButyl Pyridine et courbes I-V correspondantes sous illumination (traits plein) et dans le noir (pointillés)

Pour le colorant **TPAF-Iso**, la suppression de la tBP entraîne une forte amélioration de la densité de courant (multipliée par 4) et une diminution de la V_{oc} de 0,1 V ce qui nous assure l'obtention d'un rendement de conversion de 3,24%. Le rajout d'une faible quantité de tBP améliore légèrement les caractéristiques électriques (V_{oc}, J_{sc} et FF) de la cellule ce qui permet d'obtenir une efficacité proche de 4% avec ce colorant (3,94%). Avec le colorant **TPAT8-Iso**, l'augmentation de la concentration d'additif entraîne également des effets sur la densité de courant et la tension en circuit ouvert. Comme attendu, le dispositif contenant la plus faible concentration de tBP présente la V_{oc} la plus basse (0,55 V) mais la densité de courant la plus haute (10,23 mA.cm⁻²). A l'inverse, le dispositif à base de HI30 présente la V_{oc} la plus haute (0,61 V) mais la densité de courant la plus faible (2,65 mA.cm⁻²). La forte augmentation de la

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

densité de courant permet de compenser la diminution de tension et d'atteindre un rendement de 4% avec le colorant **TPAT8-Iso**.

La forte influence de la concentration de ter-butyl pyridine sur les performances photovoltaïques montre bien que pour ces colorants la force motrice ΔG_{inj} est à la limite de la valeur minimale requise pour une injection efficace (0,2 eV)⁴³. Les mêmes effets sont observés pour **TPAF-Iso** et le colorant **TPAT8-Iso** possédant ses niveaux d'énergie plus favorables (HOMO= -5,2 eV, LUMO= -3,7 eV), (Figure 132).

Bien qu'on puisse s'attendre à de meilleures performances en utilisant un électrolyte sans tBP, cet additif se révèle indispensable même à faible ratio. Outre son effet sur la position de la bande de conduction, cet additif apporte un encombrement sur la surface au niveau des espaces non occupés par le colorant et il assure un éloignement des espèces ioniques présentes en solution de l'électrode et donc une diminution des phénomènes de recombinaisons⁴⁵. En se basant sur cette étude, nous avons décidé de garder une concentration de 0,1 M de terbutyl pyridine dans notre électrolyte pour la suite de nos investigations.

2. Optimisation de la quantité d'additif acide chenodesoxycholique

Précédemment, nous avons évoqué la propension à l'agrégation des colorants à base d'isoindigo. Pour rappel, Ying et al. ont montré que les colorants à base d'isoindigo ont tendance à former des agrégats de type H ce qui favorise les recombinaisons entre les colorants³. Cette observation nous a conduits à utiliser des chaînes ethylhexyle à fort encombrement stérique sur nos colorants en lieu et place de chaînes octyle linéaires, décrites dans les travaux de Ying. En dépit de ces précautions, l'étude de nos molécules par spectroscopie UV-Vis montre une tendance à l'agrégation qui se manifeste par un effet hypochromique sur les spectres à l'état solide. Pour pallier à ce problème, nous avons cherché à optimiser la concentration d'acide chenodesoxycholique en réalisant différents dispositifs avec une concentration de CDCA croissante (Figure 134).

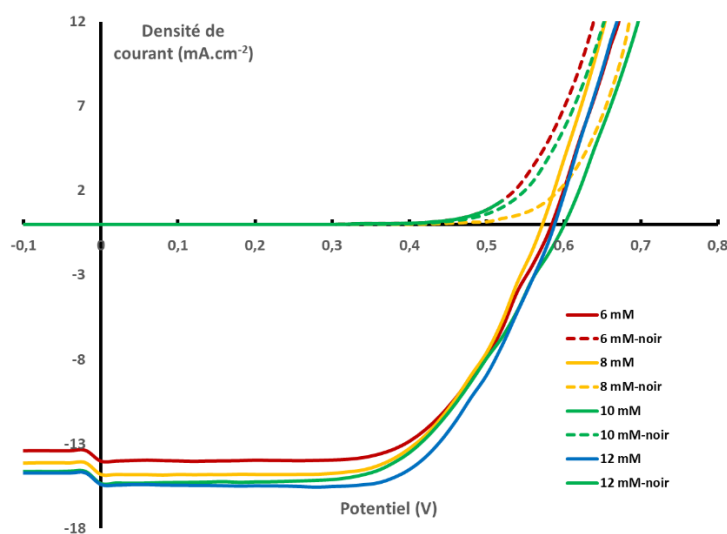


Figure 133 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests à différentes concentration d'acide chenodesoxycholique et courbes I-V correspondantes sous illumination et dans le noir

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

Colorant	[CDCA] (mmol.L ⁻¹)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
TPAT8-Iso	6	0,58	14,01	0,63	5,13
	8	0,57	14,13	0,66	5,31
	10	0,59	15,98	0,61	5,76
	12	0,59	15,41	0,64	5,80

Conditions : colorant/CDCA 0,2/1mM, EtOH :CHCl₃ 4 :1, 14+4 μm. Electrolyte : BMII 0,5M, I₂ 0,03M, Lil 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,1M

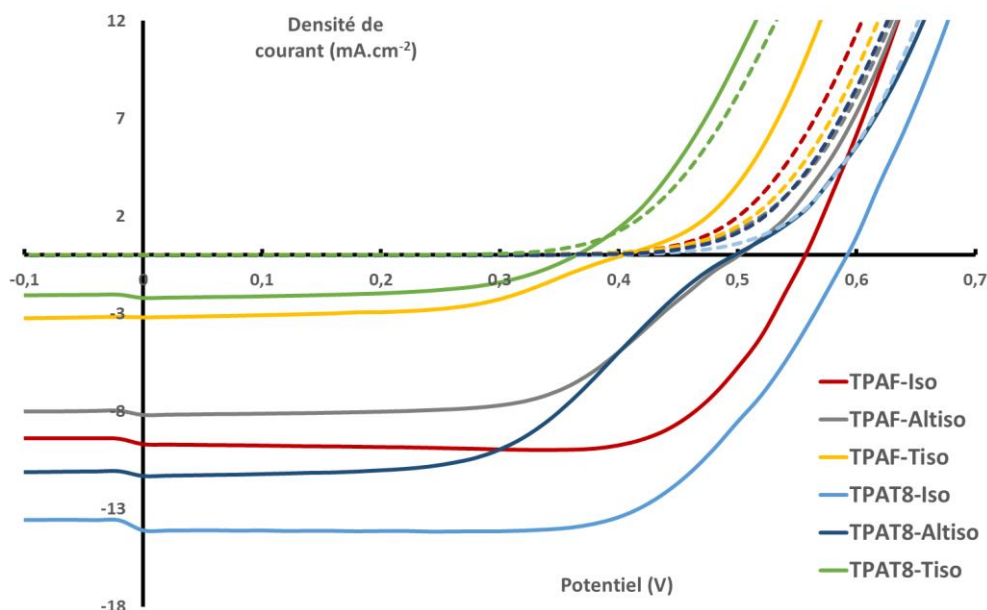
Figure 134 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests à différents concentration d'acide chenodesoxycholique et courbes I-V correspondantes sous illumination

Il apparait que l'augmentation de la concentration de CDCA entraîne une amélioration de la densité de courant de 14,01 mA.cm⁻² pour 6 mmol.L⁻¹ jusqu'à 15,98 mA.cm⁻² pour une concentration de 10 mmol.L⁻¹. Ceci peut paraître paradoxal, car plus on greffe de CDCA, moins on dispose de molécules sensibilisatrices sur la surface. Mais l'effet qui prédomine ici est vraisemblablement la suppression des phénomènes d'aggrégation. Ce n'est que lorsqu'on ajoute 12mmol de CDCA, qu'une faible diminution de la densité de courant à V_{OC} constant est observée. Cette baisse de courant est maintenant logique puisque une fois le nombre d'agrégats diminués, le fait de remplacer des molécules de colorants par des molécules de CDCA non absorbantes réduit la quantité de photons absorbés et donc la densité de courant. De ce fait, la diminution des agrégats à l'origine des processus de recombinaisons entraîne une meilleure évacuation des charges et donc une meilleure densité de courant observable pour une concentration de 10 mmol.L⁻¹. Nous avons décidé de conserver cette concentration pour la suite de nos essais ce qui nous permet de comparer les colorants dans les mêmes conditions.

3. Réalisation des cellules solaires à colorants optimisés

Après avoir optimisé nos conditions d'imprégnation et la formulation de l'électrolyte, nous avons testé chaque colorant conformément aux conditions optimisées du protocole mis en place lors du chapitre 3. Afin de confirmer et de comparer nos résultats, nous avons collaboré avec le groupe du professeur Emilio Palomares de l'ICIQ (Institut Català d'Investigació Química) situé à Tarragone en Espagne. Certaines cellules ont été réalisées par le Dr. Lydia Cabau et Cristina Rodriguez. Les courbes I-V des dispositifs obtenus au laboratoire et les performances photovoltaïques des meilleurs dispositifs obtenus à Grenoble ainsi qu'à l'ICIQ sont résumées dans le tableau de la Figure 135. Il convient de rappeler que les paramètres de fabrication sont identiques à l'exception de la pâte de TiO₂ utilisée à l'ICIQ (origine Dyesol) et de la taille de l'électrode (0,16cm²).

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo



Colorant	Laboratoire de Grenoble ^b				Laboratoire de l'ICIQ ^b			
	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
TPAF-Iso	0,56	9,66	0,74	3,95	0,63	4,83	0,55	1,68
TPAF-Altiso	0,47	9,69	0,59	2,66	0,56	5,11	0,78	2,58
TPAF-Tiso	0,40	3,17	0,55	0,70	0,56	1,23	0,61	0,42
TPAT8-Iso	0,59	15,98	0,61	5,76	0,67	11,04	0,69	5,09
TPAT8-Altiso	0,50	11,28	0,53	2,99	0,51	2,41	0,41	0,50
TPAT8-Tiso	0,36	2,22	0,56	0,45	0,51	0,50	0,62	0,16
RK1	0,71	19,50	0,72	10,00 ^a	0,76	18,26	0,74	10,20 ^a
N719	0,72	20,21	0,70	10,25 ^a	0,80	17,91	0,71	10,19 ^a

Conditions : colorant/CDCA 0,2/10mM, EtOH:CHCl₃ 4 :1, 12+4 μm, Electrolyte : BMII 0,5M, I₂ 0,03M, LiI 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,1M. ^a Cellules de référence optimisées par Solaronix et l'ICIQ¹² ^b Notre laboratoire utilise des électrodes à base de pâte Solaronix acide avec une surface active de 0,36 cm² et le laboratoire de l'ICIQ utilise des électrodes à base de pâte Dyesol basique avec une surface active de 0,16 cm².

Figure 135 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests avec des conditions optimisées et courbes I-V correspondantes sous illumination et dans le noir mesurées à Grenoble

Les cellules réalisées en laboratoire affichent à des rendements allant de 0,45% pour **TPAT8-Tiso** à 5,76% pour **TPAT8-Iso**. Ce colorant produit une densité de courant de 15,98 mA.cm⁻², une V_{oc} de 0,59 V et un facteur de forme de 0,61. On remarque une tendance qui se dégage entre les deux séries puisque les meilleures performances sont observées avec les colorants à base d'isoindigo et les moins bonnes avec les colorants à base de thienoindigo. De plus, les colorants comportant le groupement donneur **TPAF** présentent des rendements de conversion moins élevés que les colorants à base de **TPAT8** principalement en raison d'une densité de courant moins importante. Ceci est moins vrai pour **TPAF-Tiso** et **TPAT8-Tiso** mais dans ce cas les performances inférieures à 1% rendent plus difficile la comparaison.

Les dispositifs réalisés à l'ICIQ qui pour d'autres familles de colorants synthétisés au SyMMES sont en général très cohérents avec ceux obtenus au laboratoire, montrent pour nos molécules à base de dérivés isoindigo des efficacités qui diffèrent grandement des résultats obtenus à Grenoble. En effet, ces dispositifs montrent des tensions en circuit ouvert plus

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

élevées et des densités de courant plus faibles que nos propres dispositifs. La différence entre les mesures produites au laboratoire et les mesures faites à l'ICIQ provient de la pâte de TiO₂ utilisée. En effet, nous utilisons des électrodes fournies par Solaronix et fabriquées avec leur propre pâte tandis que l'ICIQ utilise une pâte provenant de l'entreprise Dyesol. Cette caractéristique a déjà été observée dans des travaux précédents mais avec un impact beaucoup plus faible sur les performances des colorants organiques ou organométalliques dont les niveaux d'énergie sont plus favorablement positionnés comme pour **RK1** et **N719** (Tableau de la Figure 135).

L'origine de cette différence provient de la préparation des nanoparticules de TiO₂ qui peut se faire en milieu aqueux acide comme pour les électrodes de Solaronix, ou en milieu basique, comme pour les électrodes provenant de Dyesol ce qui va impacter les propriétés électroniques de l'électrode. Avec une pâte de TiO₂ basique, l'état de surface plus électronégatif entraîne une augmentation de la bande de conduction de l'oxyde et une diminution des recombinaisons entre la surface de l'oxyde et l'électrolyte par répulsion électrostatique^{46,47}. Ces deux effets sont bénéfiques pour la tension en circuit ouvert puisque celle-ci dépend de la différence d'énergie entre la bande de conduction de l'oxyde et le niveau. Par contre, le pH basique de la surface de l'électrode abaisse la quantité de colorant greffé sur cette dernière ce qui diminue la densité de courant généré. Le fait d'avoir de si grandes différences de performances illustre encore que le positionnement des niveaux d'énergie LUMO des colorants est à la limite du système.

Afin d'avoir une meilleure compréhension des différences de densité de courant observées entre les six colorants présentés ci-dessus, nous avons réalisé une deuxième série de cellules solaires dans les mêmes conditions d'imprégnation et d'électrolyte. Ces cellules ont été mesurées une première fois à Grenoble et envoyées dans la foulée au laboratoire de l'ICIQ pour effectuer des mesures d'efficacité de conversion d'un photon en électron (IPCE) sur chacun des dispositifs. Ceux-ci ont été remesurés à leur arrivée pour vérifier la stabilité des efficacités après une semaine. Les performances de ces six cellules sont compilées dans le tableau de la Figure 136 et on notera dans ce cas une meilleure concordance des résultats obtenus entre les deux laboratoires. Cela nous indique que les cellules sont stables sur la durée de l'expérience et que notre protocole de mesure est analogue à un autre laboratoire et donc comparable à la littérature.

Nous avons aussi calculé la quantité de colorant greffé sur l'électrode (dye loading) pour comparer l'efficacité de conversion en fonction de ce paramètre. Pour calculer cette quantité, nous désorbons le colorant après imprégnation, à l'aide d'un mélange de solvant basique (NaOH 0,1 M/THF 1:1). Le colorant est extrait avec du dichlorométhane après avoir acidifié la solution aqueuse avec une solution de HCl 2 M. Après évaporation de la phase organique, le colorant est dissous dans un volume connu de dichlorométhane pour mesurer le spectre UV-Visible de cette solution. Nous déterminons la concentration en colorant de cette solution d'après la loi de Beer-Lambert et nous calculons ensuite le nombre de moles de colorant par unité de surface. Les valeurs de dye loading sont aussi présentées dans le tableau de la Figure 136.

Colorant	Mesurée à Grenoble				Mesurée à l'ICIQ				dye loading 10 ⁻⁸ mol.cm ⁻²
	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	
TPAF-Iso	0,52	10,64	0,69	3,87	0,53	12,13	0,61	3,96	3,3
TPAF-Altiso	0,51	8,26	0,60	2,58	0,51	7,21	0,56	2,05	7,0
TPAF-Tiso	0,36	1,70	0,52	0,32	0,34	1,38	0,53	0,25	8,2
TPAT8-Iso	0,56	10,70	0,67	4,03	0,54	14,41	0,60	4,71	4,3
TPAT8-Altiso	0,51	7,25	0,60	2,22	0,49	7,36	0,54	1,97	9,9
TPAT8-Tiso	0,38	3,34	0,55	0,70	0,37	2,90	0,55	0,61	13,0

Conditions : colorant/CDCA 0,2/10mM, EtOH :CHCl₃ 4 :1, 12+4 μm, Electrolyte : BMII 0,5M, I₂ 0,03M, Lil 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,1M

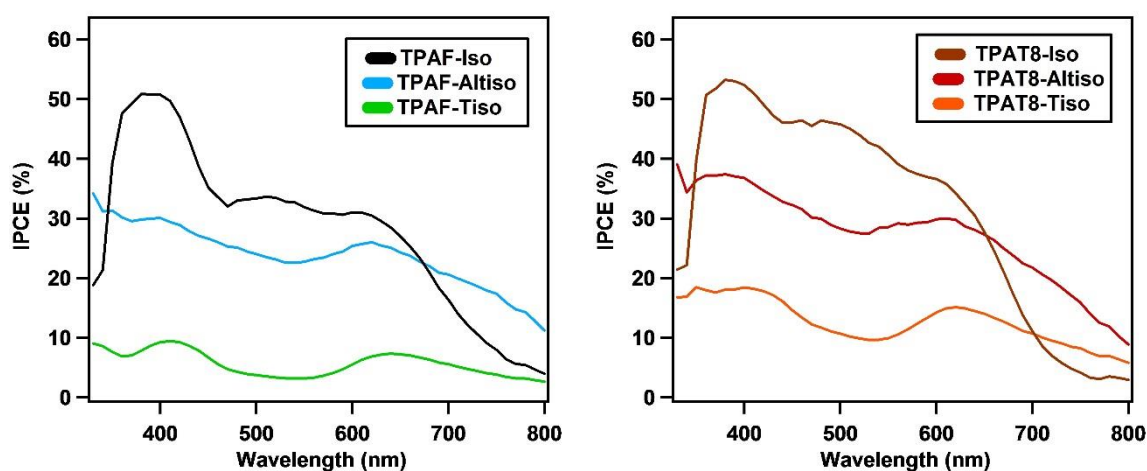


Figure 136 – Paramètres photovoltaïques et spectres IPCE correspondants des colorants TPAF-Iso, TPAF-Altiso, TPAF-Tiso, TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso.

A partir de ces mesures et de la détermination de la quantité de colorant greffé sur l'électrode on peut déjà calculer que pour les colorants à base d'isoindigo chaque nanomole conduit à la génération d'un courant d'environ 3 mA, cette valeur chute à environ 1 mA pour une nanomole des composés à base de **Altiso** et dans le cas des composés à base de **Tiso** la génération de courant ne dépasse plus 0,2 mA par nanomole. De plus, on peut noter que la quantité de colorant nécessaire à un dispositif pour cette série est d'environ 0,3 g.m⁻². A titre de comparaison, c'est une quantité de colorant deux fois plus faible que celle estimée dans l'introduction (voir Chapitre 1-II-3-b. Le colorant). Ceci nous indique l'utilisation de ce genre de colorant pourrait nous permettre de faire baisser les coûts de production d'un module solaire.

Ce simple calcul confirme que les colorants à base d'isoindigo **TPAT8-Iso** et **TPAF-Iso** sont les plus performants suivi par les colorants à base de benzothienoisindigo **TPAT8-Altiso** et **TPAF-Tiso** et enfin par les colorants à base de thienoisindigo **TPAT8-Tiso** et **TPAF-Tiso**. Les spectres IPCE corroborent ces données, les colorants à base d'isoindigo montrent la meilleure efficacité de conversion parmi ces six colorants dépassant les 30% de conversion entre 350 nm et 700 nm pour **TPAF-Iso** et plus de 40% pour **TPAT8-Iso** dans la même gamme spectrale ce qui explique leur densité de courant élevée (>10 mA.cm⁻²). Pour les colorants à base de Benzothienoisindigo et de thienoisindigo, l'efficacité de conversion est plus faible mais

s'étend sur une large gamme spectrale plus large de 350 nm à 800 nm et au-delà (limite de l'appareil à 800 nm). Ces mesures IPCE confirment que les colorants **TPAF-Altiso**, **TPAF-Tiso**, **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** absorbent et convertissent les photons de la gamme proche-infrarouge.

Les colorants **TPAF-Iso** et **TPAT8-Iso** qui présentent les meilleures performances montrent une quantité de colorant greffé (respectivement $3,3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ et $4,3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$) deux fois moins élevée que leurs homologues avec un cœur indigo comportant un ou deux thiophènes ($7,0 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **TPAF-Altiso**, $8,2 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **TPAF-Tiso**, $9,9 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **TPAT8-Altiso** et $10,3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **TPAT8-Tiso**). Ceci semble indiquer que les colorants à base de benzothienoindigo et de thienoindigo s'agrègent vraisemblablement plus sur la surface de l'oxyde malgré l'emploi de CDCA.

Enfin, lorsqu'on s'intéresse aux caractéristiques tension-courant des six colorants, seules les courbes des colorants **TPAT8-Iso** et **TPAF-Iso** montrent un comportement de diode idéale, les autres colorants présentent tous une courbe I-V présentant une allure différente en forme de «S» dont la différence est montrée sur la Figure 137.

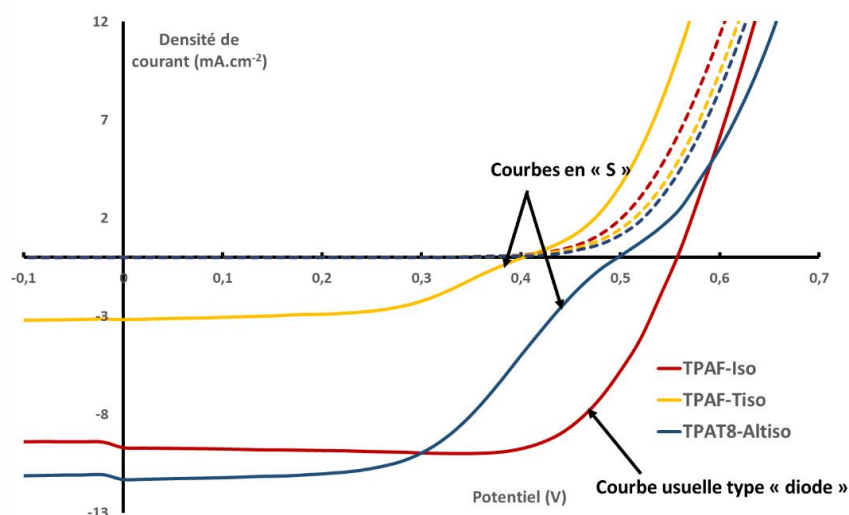


Figure 137 – Représentation des courbes I-V en forme de « S » par rapport à une caractéristique I-V de type diode.

Dans le domaine des cellules solaires à colorants, ce phénomène est très peu observé et surtout peu étudié. En revanche, cette forme de courbe a souvent été étudiée dans le domaine des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique et s'explique par la formation d'un dipôle à une des interfaces ce qui crée une barrière à l'extraction des charges⁴⁸⁻⁵¹.

En faisant l'analogie avec les cellules solaires à colorants, la barrière de potentiel peut provenir soit de l'interface entre l'oxyde semi-conducteur et le colorant correspondant au processus d'injection soit à l'interface entre l'électrolyte et le colorant correspondant au processus de régénération (Schéma Figure 137). L'élucidation de ce problème se révèle complexe, c'est pourquoi nous avons réalisé une étude complémentaire dans le cadre de notre collaboration avec le groupe de l'ICIQ qui est spécialisé dans l'étude des processus physiques des dispositifs solaires. Pour cela, j'ai eu l'opportunité d'obtenir une bourse de mobilité internationale de l'école doctorale me permettant de rencontrer le groupe du Professeur Emilio Palomares de l'ICIQ afin de réaliser une étude photophysique complète sur mes colorants. Cette étude sera présentée plus en profondeur dans la partie suivante.

IV. Etude photophysique en dispositifs : compréhension des facteurs limitants

Afin de mieux comprendre l'origine de la disparité des performances photovoltaïques obtenues entre nos six colorants, nous avons eu l'opportunité de collaborer avec le groupe du professeur Emilio Palomares à l'ICIQ, spécialisé dans l'étude des processus d'injection et de recombinaisons par différentes méthodes théoriques et expérimentales.

Dans cette partie, nous commencerons par nous intéresser aux propriétés intrinsèques des états oxydés de ces colorants à l'aide d'une étude computationnelle par simulation DFT. L'analyse des propriétés électrostatiques de ces colorants permet de dégager plusieurs hypothèses que nous allons vérifier expérimentalement par des méthodes de photophysique expérimentale. Avant de discuter des résultats issus de ces expérimentations, il est opportun de présenter ces différentes techniques et les phénomènes physiques que l'on peut étudier à travers elles. Afin de conclure quant à l'origine des phénomènes limitant l'efficacité de nos dispositifs, nous nous appuyerons sur les mesures d'extraction de charge, de photo-potentiel transitoire et de spectroscopie d'absorption transitoire.

1. Etude computationnelle des propriétés électrostatiques des six colorants synthétisés

Les colorants **TPAF-Iso**, **TPAF-Altiso**, **TPAF-Tiso**, **TPAT8-Iso**, **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** ont fait l'objet d'une étude computationnelle de simulation DFT par la fonctionnelle M062X(D3), cette étude a été réalisée par Jesús Jover and Núria López, étudiants à l'ICIQ. Après avoir optimisé les structures neutres, l'état oxydé (le radical cation) et les surfaces de potentiel électrostatique de chaque colorant ont été calculés et modélisés. Ils sont présentés sur la Figure 138. Sur ces représentations, les surfaces bleues correspondent aux régions chargées positivement qui sont les sites d'interactions préférentielles avec les anions iodure permettant le processus de régénération.

On remarque que les régions chargées positivement pour les colorants à base d'isoindigo (**TPAF-Iso** et **TPAT8-Iso**) sont situées exclusivement sur le groupement riche en électron triphenylamine. L'ion iodure va donc avoir tendance à venir préférentiellement interagir avec le colorant oxydé sur le groupement triphenylamine qui est le groupement le plus éloigné de la surface du TiO_2 (30 Å). Sur les colorants à base de benzothienoindigo (**TPAF-Altiso** et **TPAT8-Altiso**), la surface de charges positives est plus diffuse mais centrée sur le motif indénothiophène pour **TPAF-Altiso** et sur son équivalent non fusionné **TPAT8-Altiso**. Pour ces deux colorants, le site préférentiel d'interaction avec l'iode se retrouve donc plus proche de la surface du TiO_2 (entre 20 et 26 Å) qu'avec les colorants à base d'isoindigo. Enfin, les colorants à base de thienoindigo (**TPAF-Tiso** et **TPAT8-Tiso**) montrent des surfaces chargées positivement directement sur le cœur indigo qui se retrouve alors presque en contact direct avec la surface du TiO_2 (12 Å).

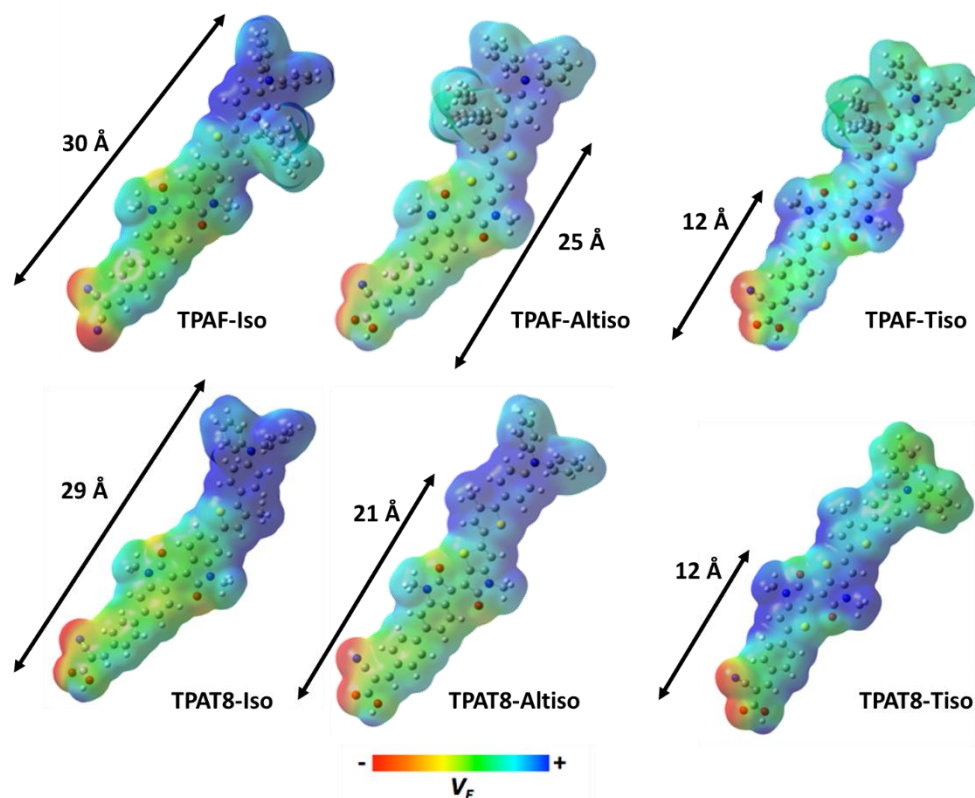


Figure 138 Potentiels électrostatiques obtenus (V_E) par étude computationnelle pour les colorants TPAF-Iso, TPAF-Altiso, TPAF-Tiso, TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso. Le potentiel varie de $-0,02$ Hartree (rouge) à $+0,10$ Hartree (bleu) avec un potentiel absolu d'isovaleure de $0,02$.

Le rapprochement de la zone positive du colorant oxydé vers la surface du TiO_2 tend à nous faire penser que les recombinaisons entre les électrons injectés dans le TiO_2 et le couple rédox présent dans l'électrolyte sont plus probables dans ce cas et qu'elles représentent une source de recombinaison potentielle qui pourrait expliquer la baisse de la densité de courant observée. Ceci a été également montré par simulation pour d'autres colorants par Pastore et al⁵². D'autres travaux indiquent également que les atomes d'oxygène et de soufre sont les sites d'interactions préférentiels de l'ion iodure⁵³. Le changement du cœur isoindigo avec un ou deux thiophènes à la place d'un cycle phényle augmente forcément la probabilité d'interaction entre l'atome d'iode et les atomes d'oxygène du groupement cétone et des atomes de soufre du cycle thienothiadiazole.

Les calculs théoriques nous ont aussi renseignés sur le moment dipolaire de chaque molécule. Par définition, le moment dipolaire est la grandeur reflétant la polarité d'une molécule. Il peut s'exprimer suivant l'équation suivante :

$$\vec{\mu} = q \times \vec{d}$$

Le vecteur du moment dipolaire est défini comme le produit de la séparation de charge et du vecteur orienté du barycentre des charges négatives vers le barycentre des charges positives. Les modules des moments dipolaires sont représentés sur la Figure 139.

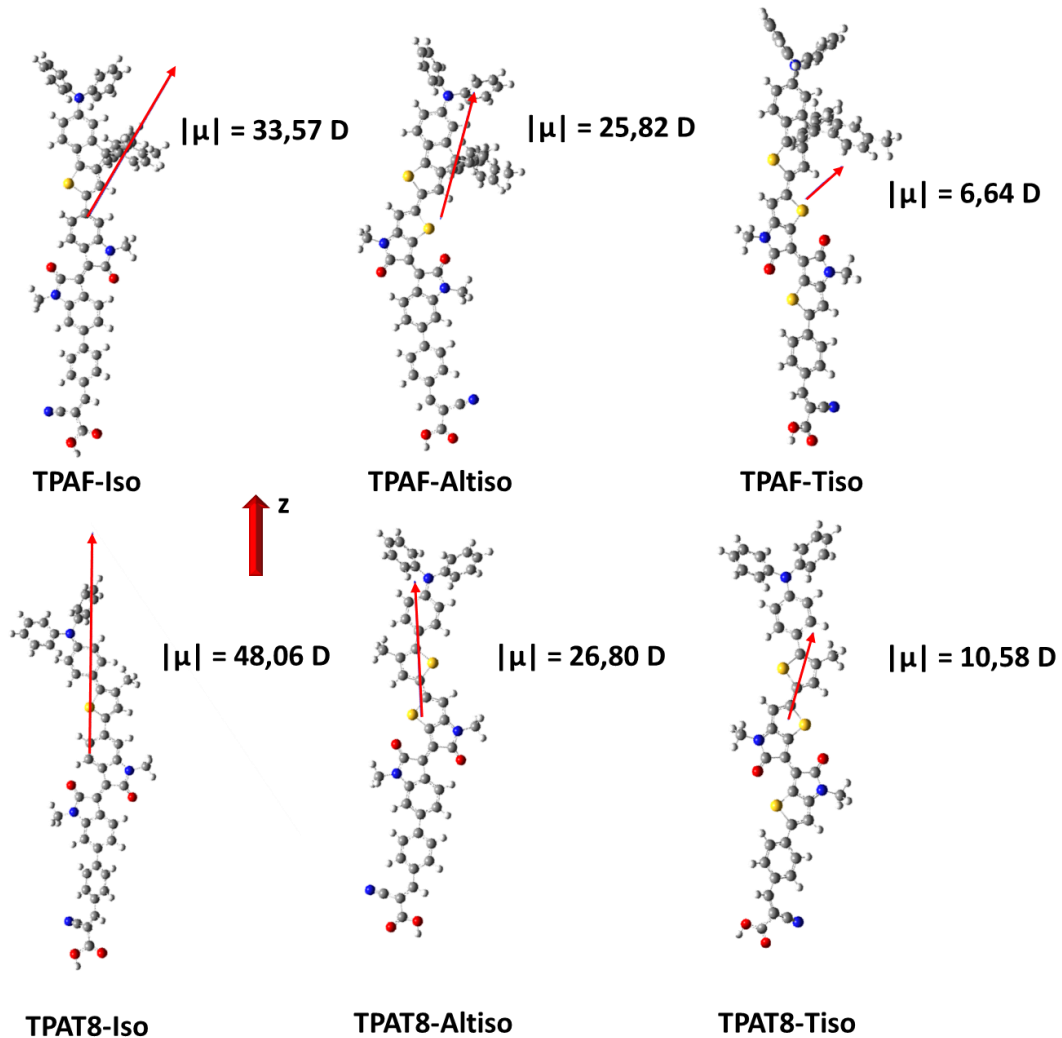


Figure 139 – Représentation des vecteurs de moment dipolaire pour les colorants TPAF-Iso, TPAF-Altiso, TPAF-Tiso, TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso. La flèche rouge représente le vecteur du moment dipolaire multiplié par un facteur de 0,4.

Sur ces représentations, on remarque que les vecteurs du moment dipolaire des colorants **TPAT8-Iso** et **TPAT8-Altiso** sont orientés parallèlement à l'axe Z qui correspond au vecteur normal de la surface du TiO₂. Tous les autres colorants montrent aussi un moment dipolaire s'éloignant de la surface du TiO₂ mais avec une direction s'écartant de la normale. Il a été montré dans la littérature par Preat et al.⁴² que la bande de conduction du TiO₂ est plus ou moins déplacée en fonction du moment dipolaire suivant cette équation :

$$\Delta CB = \frac{q \times \vec{\mu}_z \times \gamma}{\epsilon_0 \epsilon}$$

Où q est la charge de l'électron, γ mesure la concentration de colorant à la surface et μ_z représente le vecteur du module dipolaire selon l'axe de la normale. Les facteurs ϵ et ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique de la mono couche de colorant et la permittivité du vide. Au vu de cette équation, il est tout à fait logique de penser que les colorants présentant un fort moment dipolaire induisent une forte variation de la bande de conduction du TiO₂ et donc de la V_{oc}.

De plus, la direction du moment dipolaire influence également le sens de la variation de la bande de conduction. En effet, Rühle et al.⁵⁴ ont montré que des additifs présentant des

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

dipôles d'interface (positif vers négatif) pointés à l'opposé de la surface du TiO_2 font diminuer la bande de conduction alors que les dipôles pointés vers la surface font remonter la bande de conduction du TiO_2 influençant par la même occasion la V_{oc} du dispositif (voir Figure 140).

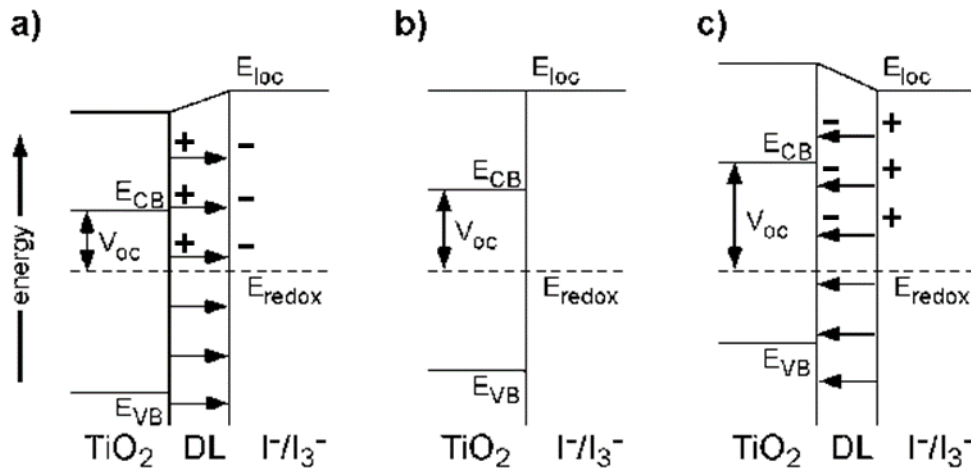


Figure 140 – Schéma explicatif de l'effet de la direction du moment dipolaire sur la bande de conduction du TiO_2 , adapté de Rühle et al⁵⁴.

En partant de ce principe, nous avons voulu vérifier si une corrélation entre le moment dipolaire et le rendement de conversion pouvait exister. C'est pourquoi nous avons reporté les valeurs de rendement de conversion photovoltaïque en fonction du module du moment dipolaire des colorants étudiés (Figure 141).

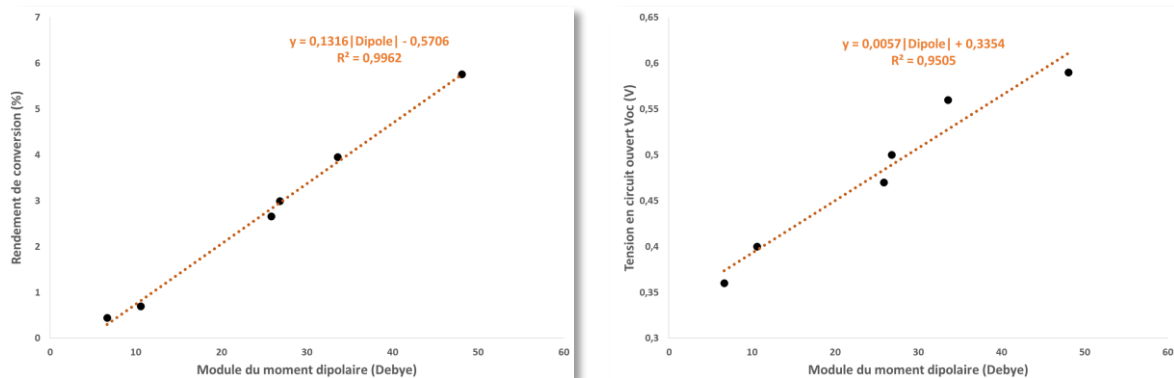


Figure 141 – Représentation graphique du rendement de conversion photovoltaïque et de la tension en circuit ouvert en fonction du moment dipolaire.

On observe très clairement une corrélation entre ces deux paramètres et une relation de type linéaire. De ce fait, les colorants les plus efficaces présentent aussi le plus grand moment dipolaire. A l'inverse les colorants montrant un faible moment dipolaire conduisent à de faibles rendements de conversion. Nous avons alors regardé plus en détails le paramètre électrique qui est directement influencé par le moment dipolaire à savoir le V_{oc} . Si on trace la V_{oc} obtenue en dispositif en fonction du dipôle (Figure 141), on s'aperçoit les valeurs augmentent également lorsque le moment dipolaire augmente. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Rühle précédemment décrites. En effet, les moments dipolaires de nos molécules (du pôle négatif vers le pôle positif) sont orientés perpendiculairement et pointe à l'opposé de la surface du TiO_2 . Le greffage de ces molécules aura donc tendance à faire remonter vers les valeurs plus positives la bande de conduction de l'oxyde et donc la V_{oc} du dispositif. Plus le moment dipolaire sera important plus l'effet sera marqué. On observe donc avec nos molécules le même phénomène que celui qui a été observé avec la terbutyle pyridine (dans la littérature et également présenté dans ce chapitre).

2. Préambule à la photophysique : présentation des techniques

La collaboration menée avec le groupe de l'ICIQ du professeur Palomares, spécialisé dans l'étude des processus photovoltaïques par des méthodes photophysiques, devrait permettre de mieux comprendre le fonctionnement des cellules contenant nos matériaux.

L'objectif de ces travaux est d'étudier les trois interfaces présentes dans un dispositif de cellule solaires à colorants, présentées sur la Figure 142, de déterminer l'efficacité de chaque processus physique, et d'identifier l'origine de la limitation des performances de ces dispositifs.

A ce titre, nous avons pu avoir accès à trois techniques spécifiques permettant d'étudier les processus physiques se déroulant à chacune des trois interfaces du dispositif. Tandis que les mesures d'extraction de charges (CE) permettent de regarder l'efficacité d'injection du colorant, les mesures de photo-potential transitoire (TPV) sont plutôt dédiées à l'étude du processus de recombinaison entre l'oxyde et le couple rédox présent en solution dans l'électrolyte. Enfin, la spectroscopie d'absorption transitoire (TAS) donne lieu à une étude, d'une part, des dynamiques de recombinaison entre l'oxyde et le colorant oxydé et, d'autre part, de la dynamique de régénération du colorant oxydé par le couple rédox. Avant d'aborder les résultats obtenus pour les colorants à base d'isoindigo, il convient de détailler ces techniques photophysiques.

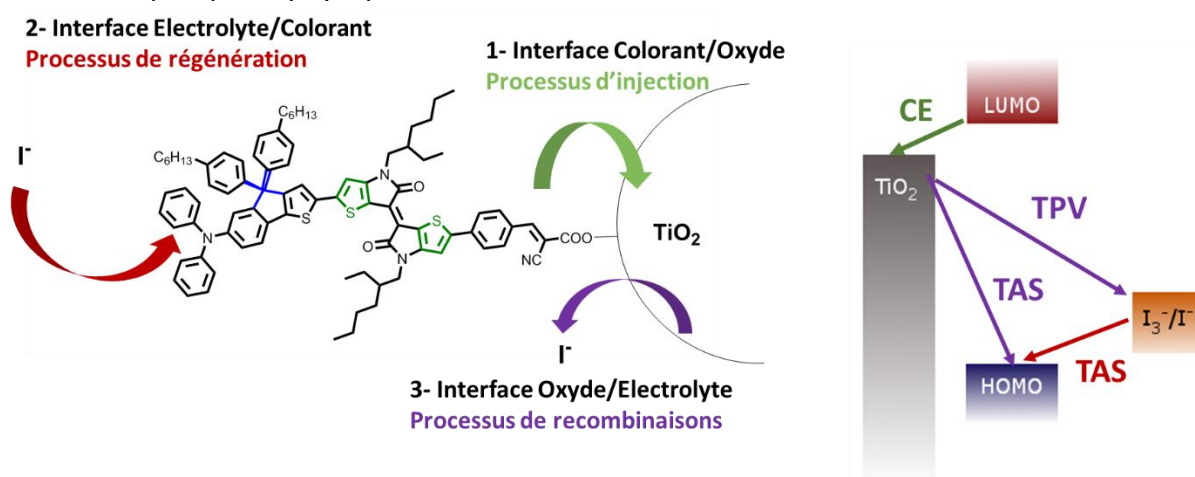
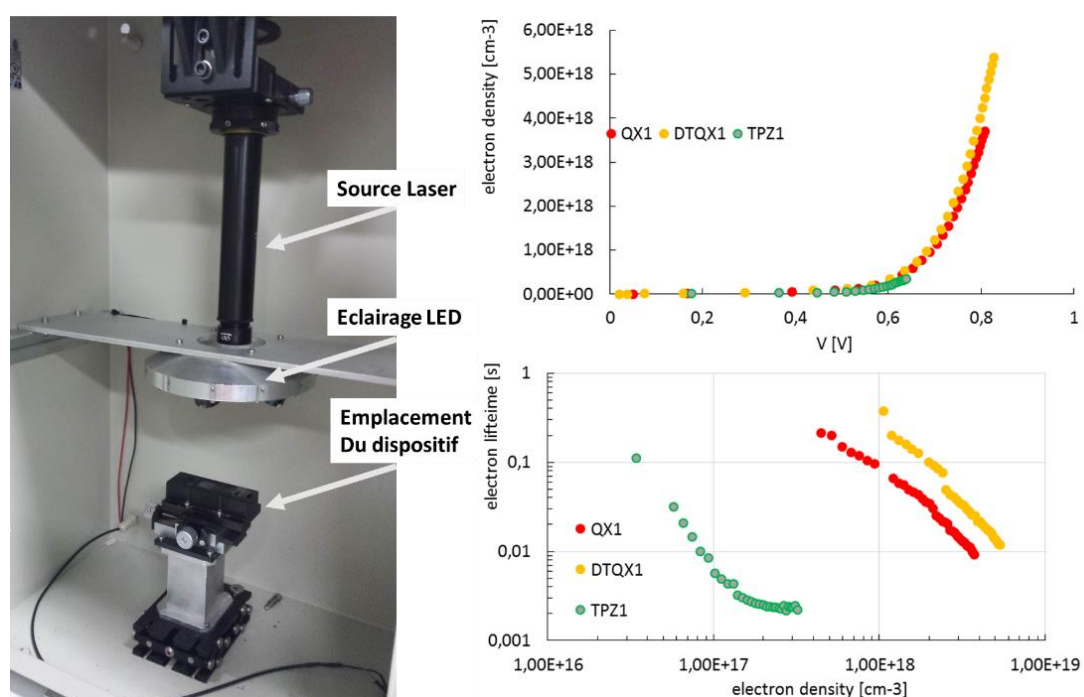


Figure 142 – Schéma représentatif illustrant les différentes sources de recombinaisons possibles présentes dans un dispositif et des différentes techniques photophysiques.

La mesure d'extraction de charge est une technique qui permet de mesurer la densité d'électrons que l'on peut injecter dans l'oxyde semi-conducteur. Pour cela, on maintient le dispositif sous illumination à l'aide de LED jusqu'à atteindre un état stationnaire, puis simultanément on coupe la source lumineuse et on place le dispositif en court-circuit (Figure 143). On mesure la décharge des électrons contenus dans l'électrode à chaque tension (contrôlée par l'intensité lumineuse) pour ensuite déterminer la densité de porteurs de charges en fonction de la tension. Cette technique fournit des informations sur l'efficacité d'injection du colorant en regardant la quantité de charges injectées dans l'oxyde, et sur la différence de V_{OC} , dont les variations peuvent généralement être expliquée par le déplacement de la bande de conduction de l'oxyde, et par les recombinaisons mesurées en photopotential transitoire.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

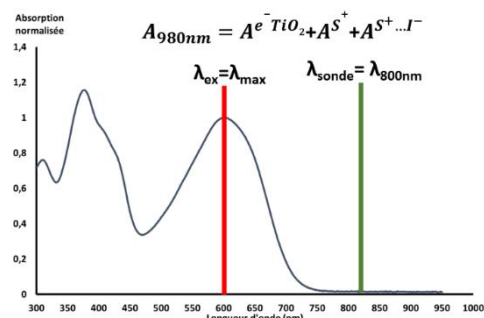
Les mesures de photopotential transitoire permettent de mesurer le temps de vie des électrons (electron lifetime) injectés dans le semi-conducteur en condition opérationnelle et d'étudier les recombinaisons entre ces électrons et les espèces rédox présentes dans l'électrolyte. De manière générale, un temps de vie de l'électron long correspondra à un faible taux de recombinaison et un temps de vie court équivaut à un fort taux de recombinaison. Pour la mesure, on place le dispositif en circuit ouvert sous illumination continue pour saturer l'électrode et on vient perturber le système par une impulsion laser qui induit un excès de porteurs de charges. Ceux-ci ne pouvant être évacués, ils se recombinent avec l'électrolyte. Le temps de vie des porteurs de charges est extrait en utilisant des fonctions modèles sur les courbes de décroissances (Figure 143). La meilleure façon de comparer différents colorants entre eux consiste à tracer les temps de vie de l'électron en fonction de la densité des porteurs de charge obtenus avec l'extraction de charge. Récemment, ces deux techniques ont été très bien décrites par le professeur Emilio Palomares^{55,56}.



Le fonctionnement de la spectroscopie d'absorption transitoire nécessite de faire un bref rappel sur le mécanisme de régénération. En effet, la régénération du colorant dans son état oxydé par le médiateur rédox Iodure/triiodure se déroule en deux étapes mono-électroniques successives dont les équations d'oxydo-réduction sont présentées sur la Figure 144. L'approche de l'anion iodure vers le colorant oxydé conduit à la réduction du colorant excité par l'anion iodure et à la formation d'un complexe $[S^+ \dots I^-]$ ^{58,59} **(2)**. Ce dernier se dissocie à l'approche d'un deuxième anion iodure pour régénérer le colorant et former un radical $I_2^{\cdot -}$ instable **(3)** qui va se dismuter pour reformer le couple I_3^- / I^- **(4)**. Parmi les deux étapes du processus de régénération, la formation du complexe $[S^+ \dots I^-]$ lors de la première étape **(2)** montre une cinétique rapide alors que la deuxième réduction du complexe pour former l'espèce instable $I_2^{\cdot -}$ **(3)** reste l'étape cinétiquement limitante du processus de régénération⁶⁰. Ce sont les deux réactions que nous allons étudier avec les mesures TAS.

- (1) $S^* \rightleftharpoons S^+ + e^- (TiO_2)$
- (2) $S^+ + I^- \rightleftharpoons [S^+ \dots I^-]$ cinétique rapide
- (3) $[S^+ \dots I^-] + I^- \rightleftharpoons S^0 + I_2^-$ cinétique lente
- (4) $I_2^- + I_2^- \rightleftharpoons I_3^- + I^-$

Figure 144 – Différentes réactions d'oxydo-réduction composant processus de régénération. Schéma représentant le choix des longueurs d'onde de la pompe et de la sonde utilisée pour les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire.



La spectroscopie d'absorption transitoire est utilisée pour sonder la formation du colorant oxydé qui apparaît après l'injection de l'électron du niveau LUMO dans l'oxyde. Cette méthode permet de déterminer les dynamiques de recombinaison entre les charges injectées dans l'oxyde avec le niveau oxydé du colorant et la dynamique de régénération du colorant oxydé par le couple redox utilisé (I_3^-/I^-). Cette technique consiste à irradier l'échantillon avec une pulsation de lumière laser, appelée la pulsation d'excitation ou pompe, et de mesurer la différence de densité optique résultante. Cette densité optique est déterminée par le suivi de la transmission d'un second faisceau de lumière moins intense qui passe à travers l'échantillon, appelée sonde (Figure 144 et Figure 145). On peut modifier la valeur de longueur d'onde de la sonde de 400 nm à 1000 nm suivant la gamme observée. En général, la longueur d'excitation correspond au λ_{max} du colorant et la longueur d'onde choisie pour la sonde est centrée vers 800 nm car elle est caractéristique de l'absorption du colorant oxydé, du complexe colorant-iodure et des électrons présents dans le TiO_2 ^{58,61,62}. Deux expériences distinctes sont réalisées pour comparer les dynamiques de recombinaisons et de régénération. La première consiste à mesurer les dynamiques de recombinaisons entre les électrons photo-injectés dans la bande de conduction et les molécules oxydées présentes à la surface de l'oxyde (Figure 145 – Courbe noire). Pour cela, on réalise un premier dispositif rempli d'un électrolyte sans couple redox puis on mesure la décroissance de la densité optique de l'espèce cationique du colorant en fonction du temps. La seconde expérience suit le même procédé sauf qu'on ajoute le couple redox dans l'électrolyte ce qui donne lieu à une mesure des dynamiques de régénération du colorant oxydé par le couple redox en fonction du temps (Figure 145 – Courbe rouge).

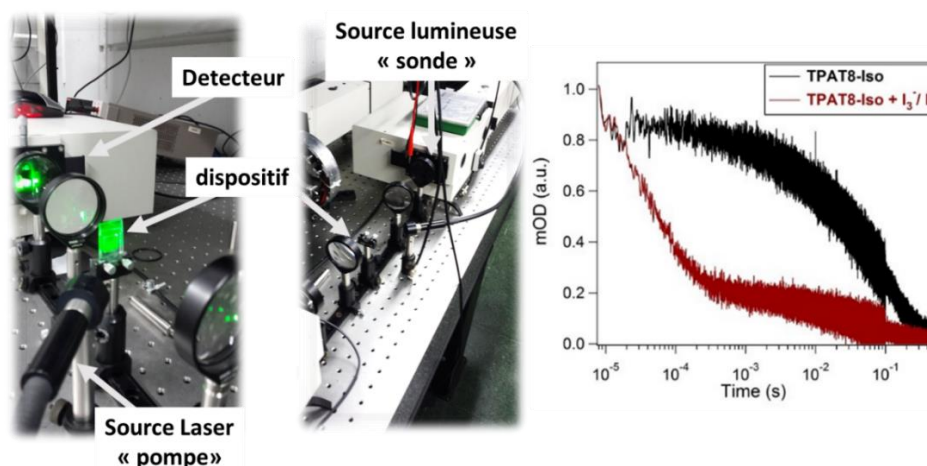


Figure 145 - Photographie de l'appareillage utilisée pour les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire (à gauche). Graphique de la différence de densité optique en fonction du temps obtenu par la méthode de spectroscopie d'absorption transitoire (à droite).

3. Mesures d'extraction de charge et de photopotential transitoire : étude du processus d'injection et de la recombinaison TiO₂/Iode

Afin de comparer les molécules contenant les différents cœurs isoindigo entre elles, nous avons réalisé des études d'extraction de charge et de photopotential transitoire sur la série de colorant à base de TPAT8 (**TPAT8-Iso**, **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso**) indiquant des rendements plus élevés que la série de colorant à base de TPAF. Ces résultats sont présentés sur la Figure 146.

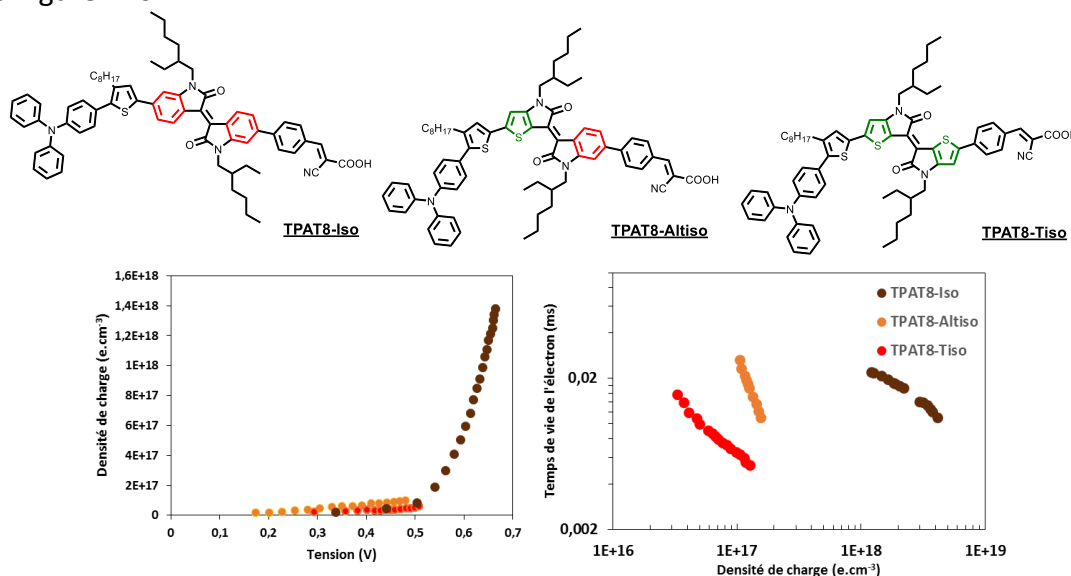


Figure 146 – Mesures d'extraction de charges (à gauche) et de photopotential transitoire (à droite) des colorants TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso.

Logiquement, on peut voir sur les courbes d'extraction de charge que le colorant **TPAT8-Iso**, qui montre la meilleure performance en dispositif, extrait dix fois plus de charges que les colorants **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** montrant des performances photovoltaïques plus faibles. Ces deux colorants présentent également une tension en circuit ouvert moins élevée. Cette observation peut être attribuée à la différence de moment dipolaire discutée précédemment. La faible quantité de charge injectée illustre bien l'inefficacité du processus d'injection, qui est en partie due à la faible différence de potentiel entre la LUMO des colorants et la bande de conduction de l'oxyde conduisant à une force motrice d'injection faible. Sur les courbes de photopotential transitoire, on remarque que le temps de vie des électrons le plus faible, qui correspond au taux de recombinaison le plus haut, est obtenu avec le colorant **TPAT8-Tiso**. A l'opposé, le colorant **TPAT8-Iso** présente un temps de vie des électrons plus élevé que celui du colorant **TPAT8-Tiso** et une forte densité de porteurs de charges, ce qui implique que le colorant **TPAT8-Iso** montre très peu de recombinaisons entre l'oxyde et l'iode. Bien que le colorant **TPAT8-Altiso** présente un temps de vie des électrons du même ordre de grandeur que celui de **TPAT8-Iso**, la densité des porteurs des charges bien plus faibles diminue fortement la probabilité de rencontre entre les électrons photo-injectés et les ions iodure présents à proximité de la surface de l'oxyde, mais ceci montre tout de même que le colorant **TPAT8-Altiso** présente un fort taux de recombinaison.

En conséquence, la forte occurrence de processus de recombinaison avec les colorants **TPAT8-Altiso** et **TPAT8-Tiso** participe à la réduction de la densité de courant générée par le colorant. Ces observations viennent confirmer l'hypothèse évoquée grâce à l'étude du potentiel

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

électrostatique de ces colorants. Nous rappelons que Le site d'interaction pour les colorants **TPAT8-Tiso** et **TPAT8-Altiso** avec l'iode a été déterminé comme étant le cœur. Ceci va permettre donc à l'iode de plus en plus se rapprocher de la surface du TiO_2 et ainsi d'augmenter la probabilité de recombinaison entre l'iode et les électrons injectés dans l'oxyde, ceci est représenté sur la Figure 147. En résumé la modification de la brique isoindigo nous a bien permis de modifier les niveaux d'énergie et le spectre optique mais le remplacement d'un benzène par un thiophène crée un centre de coordination de l'iode (entre l'oxygène du cycle pyrrolidone et le soufre du cycle thiophène) qui a pour conséquence de favoriser les processus de recombinaison.

Ce constat est potentiellement extensible à la seconde famille de molécules à base de motif **TPAF** puisque l'étude computationnelle nous a révélé que la distance entre les sites d'interaction et la surface de l'oxyde ne dépend que du cœur isoindigo mais pas du groupement électro-riche. Ceci doit être confirmé par de nouvelles mesures de TPV.

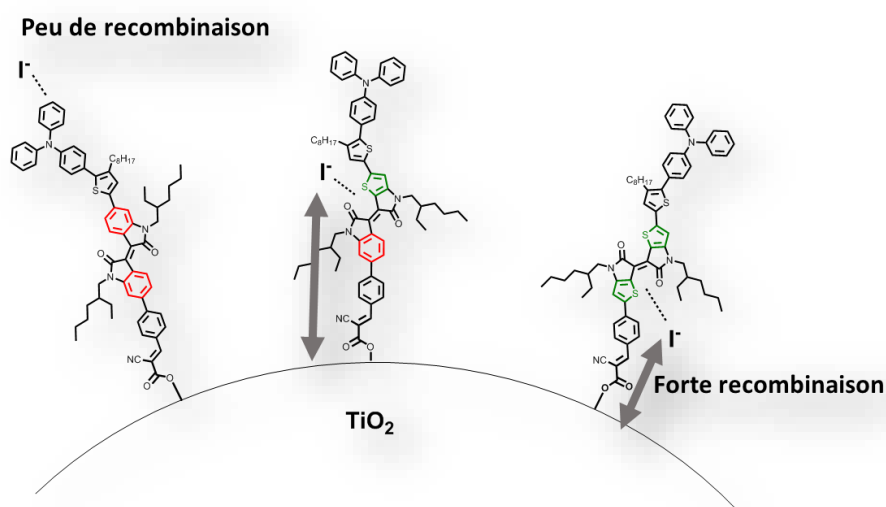


Figure 147 – Illustration de l'effet de la distance entre les anions I^- et la surface du TiO_2 sur la quantité de recombinaisons.

4. Mesures de spectroscopie d'absorption transitoire : étude du processus de régénération

Nous avons étudié le processus d'injection précédemment, mais un autre phénomène physique impacte fortement la génération du courant ces cellules: la régénération du colorants par l'électrolyte. Afin de vérifier l'efficacité de régénération de chaque colorant, nous avons réalisé une étude de spectroscopie d'absorption transitoire pour chacun des six colorants synthétisés dont les courbes sont présentées sur la Figure 148. Les mesures de TAS en absence d'électrolyte sont présentées sur les courbes en noir et les mesures de TAS réalisées en présence d'électrolyte sont présentées en rouge sur ces graphiques.

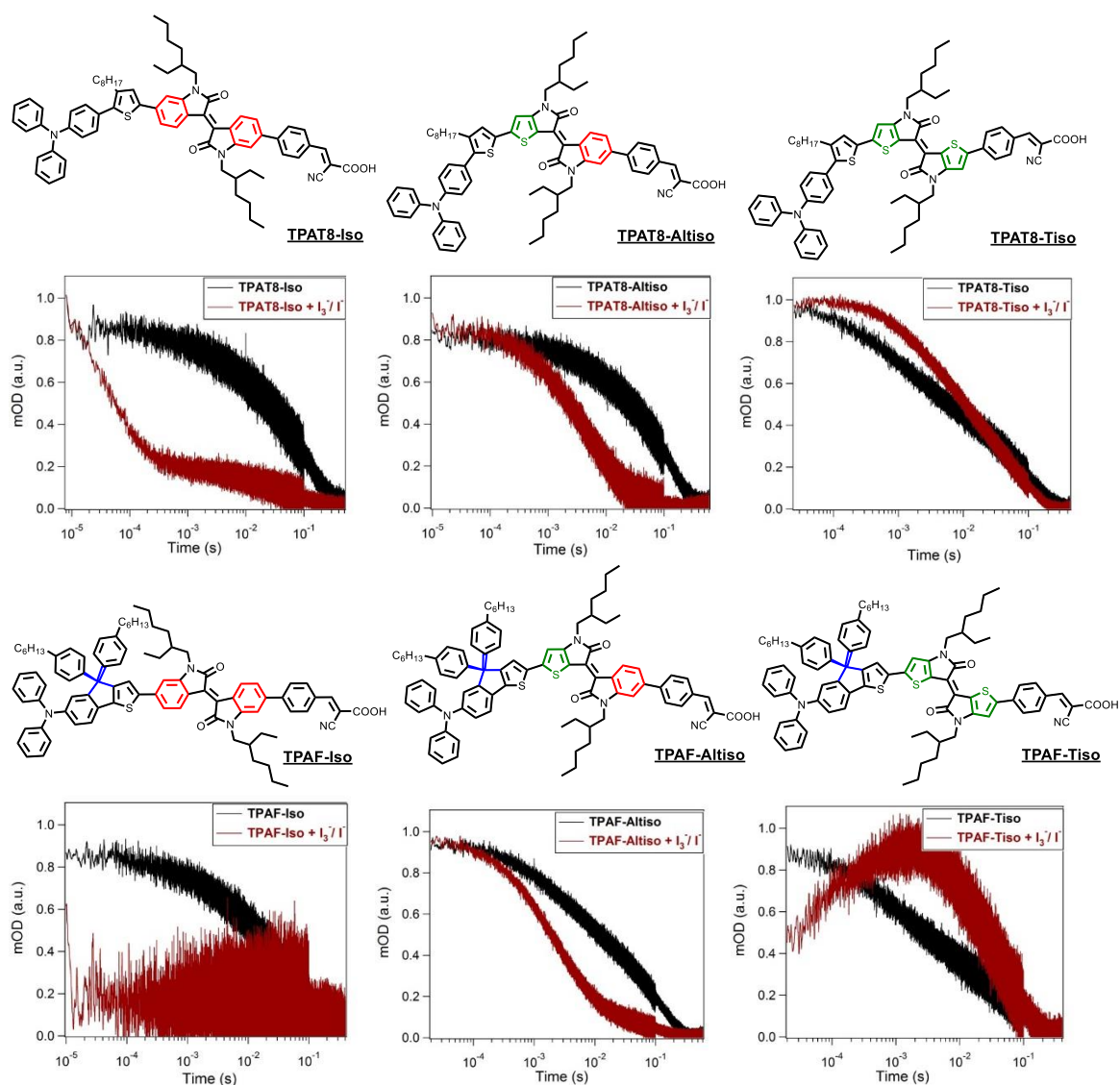


Figure 148 - courbes de spectroscopie d'absorption transitoire pour les colorants TPAF-Iso, TPAF-Altiso, TPAF-Tiso, TPAT8-Iso, TPAT8-Altiso et TPAT8-Tiso

Pour les colorants **TPAT8-Iso** et **TPAF-Iso** qui présentent la force motrice la plus élevée, on observe que la dynamique de recombinaison entre les électrons photo-injectés et le colorant oxydé est de l'ordre de la seconde ce qui est, bien plus lent que la dynamique de régénération du colorant par l'iode, qui se situe dans la gamme de la milliseconde. Cette différence significative nous indique que la force motrice de régénération est suffisante pour avoir une régénération cinétiquement favorable du colorant. Cela est en accord avec l'alignement du niveau HOMO de ces colorants par rapport au potentiel d'oxydoréduction du médiateur redox. Concernant les colorants **TPAT8-Altiso** et **TPAF-Altiso**, le processus de régénération est plus lent que les deux colorants précédents (facteur 10) lorsqu'on remplace l'isoindigo par le benzothienoindigo. Le processus demeure toujours favorable tandis que sa dynamique de régénération reste plus rapide que les phénomènes de recombinaison. En revanche, les derniers colorants à base de thienoindigo **TPAT8-Tiso** et **TPAF-Tiso** qui montrent la plus faible force motrice de régénération, présentent aussi une dynamique de régénération qui est du même ordre de grandeur que celle du processus de recombinaison

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

entre l'oxyde et le colorant oxydé. Dans ce cas il y a une forte probabilité que les processus de recombinaison se produisent avant régénération du colorant.

Si on résume ces observations, on confirme par des mesures photophysiques que dans chaque série **TPAT8** et **TPAF** on a bien une diminution de la dynamique de régénération lorsque la force motrice de régénération Δ_{reg} du colorant baisse, conduisant à une augmentation des processus de recombinaison. On peut établir un classement valable sur les deux séries. Les colorants à base d'isoindigo se régénèrent plus rapidement que les colorants à base de benzothienoisindigo et que les colorants à base de thienoisindigo.

- **TPAT8-Iso**>**TPAT8-Altiso**>**TPAT8-Tiso**

- **TPAF-Iso**>**TPAF-Altiso**>**TPAF-Tiso**

La résistance à la régénération du colorant apportée par la dynamique défavorable observée pour les colorants à base de benzothienoisindigo et de thienoisindigo semble donc expliquer la formation des « S-shape » présentes sur les courbes I-V des colorants **TPAT8-Altiso**, **TPAF-Altiso**, **TPAT8-Tiso** et **TPAF-Tiso**.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que le motif la brique isoindigo présente des propriétés optoélectroniques intéressantes dans le but de concevoir des matériaux capables d'absorber dans la gamme proche-IR. Fort de ce constat, nous avons opté pour une stratégie de design moléculaire permettant d'obtenir des colorants dont le niveau d'énergie HOMO peut être modulé, mais sans modifier la position du niveau LUMO.

Pour cela nous avons choisi deux stratégies différentes mais complémentaires en faisant varier soit le groupement électro-riche (TPA) au sein de la structure donneur-accepteur du colorant, soit en modifiant la structure chimique du cœur isoindigo. Nous avons donc ciblé six colorants comportant les motifs électro-déficients isoindigo, benzothienoisoindigo et thienoisoindigo combinés à deux motifs électro-riches à base de triphénylamine **TPAF** et **TPAT8**.

Nous avons commencé par présenter la synthèse des trois briques électro-déficientes choisies. Puis sur la base des travaux de synthèse du chapitre 3, nous avons réalisé la réaction de désymétrisation grâce à un couplage de Suzuki-Miyaura qui nous a mené à la brique isoindigo benzaldéhyde **4.2** avec un rendement global de synthèse de 30%. L'obtention de la brique thienoisoindigo a nécessité la synthèse des précurseurs thienooxindole et thienoisatine à partir de composés simples et bon marché. La brique thienoisoindigo a été dissymétrisée par une réaction de bromation sélective ce qui a permis d'aboutir au composé thienoisoindigo benzaldéhyde **4.9** avec un rendement global de synthèse de 43% en partant du thienoisoindigo et de 20% en partant des précurseurs isatine et oxindole obtenus en quantité. Le choix d'une stratégie alternative pour l'obtention du composé benzothienoisoindigo benzaldéhyde **4.11** nous a évité une étape de désymétrisation et a permis d'obtenir un rendement de synthèse de 26% en partant de la brique de base.

Suite au couplage des deux groupements électro-riches avec les trois briques électro-déficientes, nous avons obtenu les six colorants ciblés avec de très bons rendements de synthèse. Ces composés montrent des couleurs variées et relativement rares dans le domaine des cellules à colorant comme le mauve, le bleu ou le vert comme on peut le voir sur la Figure 149.



Figure 149 - Solutions de gauche à droite de TPAT8-Iso, TPAF-Iso, TPAT8-Altiso, TPAF-Altiso, TPAT8-Tiso et TPAF-Tiso dans le chloroforme

La modification chimique de ces composés entraîne une modification du spectre d'absorption dans le domaine visible mais surtout dans le domaine proche-infrarouge. En effet, le pourcentage d'absorption dans le proche infrarouge des colorants à base d'isoindigo est faible mais il est très augmenté pour les colorants à base de thienoisoindigo. Le colorant **TPAF-Tiso** présente une absorption relative de 35% avec une absorption panchromatique allant jusqu'à 845 nm. Le fort décalage du spectre d'absorption des colorants greffé sur TiO₂ a été attribué

principalement à un phénomène d'agrégation des colorants à la surface de l'oxyde grâce à l'étude de solvatochromie et de TD-DFT. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été mesurés par voltampérométrie cyclique et voltampérométrie différentielle pulsatoire. Comme attendu, les niveaux d'énergie LUMO mesurés sont tous correctement alignés par rapport à la bande de conduction de l'oxyde conduisant à une force motrice d'injection théoriquement suffisante pour une sensibilisation efficace. Par contre le niveau d'énergie HOMO est assez différent pour chaque colorant ce qui montre que notre stratégie a été efficace pour moduler ce niveau. Les niveaux HOMO de ces colorants apparaissent proches du potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox à base d'iode et la faible force motrice de régénération observée conduit à une régénération partielle ou insuffisante.

La simulation DFT de ces colorants nous a montré que le motif thienoisindigo et benzothienoisindigo présentent un caractère quinoïdal qui aplanit la molécule. La structure quinoïdale plane de la molécule va amener un recouvrement orbitalaire entre les densités électroniques des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, induisant une mauvaise dissociation de l'exciton et donc une mauvaise injection.

Avec des premiers dispositifs solaires de tests, on a pu remarquer que la moindre modification du système étudié, comme le changement de la concentration d'additif terbutyle pyridine, le ratio d'acide chenodesoxycholique ou le changement de la source commerciale de la pâte de TiO₂ conduit à une variation très forte des paramètres photovoltaïques de la cellule. Même avec de faibles modifications, l'efficacité de conversion est grandement impactée ce qui met bien en évidence le placement limite des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par rapport au système TiO₂/iode utilisé.

Après avoir optimisé les conditions de fabrication des cellules, des rendements de conversion photovoltaïques de 0,45% à 5,76% ont été obtenus. Le colorant **TPAT8-Iso** qui présente la plus faible gamme d'absorption (inférieure ou égale à 700 nm) montre le meilleur rendement de conversion de ces six colorants avec une efficacité de 5,76%. Les mesures des spectres IPCE nous ont confirmé l'absorption et la conversion des photons de la gamme proche infrarouge ce qui place ces colorants dans les quelques exemples des colorants absorbants au-dessus de 750 nm⁶³⁻⁶⁵.

Dès lors qu'on modifie le cœur isoindigo par l'introduction d'un thiophène ou de deux thiophènes, on diminue fortement les performances photovoltaïques et on remarque l'apparition de caractéristiques I-V en forme de S (« S-shape »).

Afin de déterminer l'origine de cette courbe « S-shape » et l'origine des facteurs limitant l'efficacité de ces colorants en dispositifs, nous avons collaboré avec l'équipe espagnole du professeur Emilio Palomares. Une étude computationnelle et les mesures photophysiques ont permis d'élucider les trois principales causes à la limitation des efficacités de conversion lors de la modification de la structure du cœur isoindigo :

-L'étude computationnelle nous a montré que les sites d'interactions avec l'iode menant à la régénération du colorant sont situés proche de la surface de l'oxyde pour les colorants à base de benzothienoisindigo et de thienoisindigo. Cette proximité induit une augmentation des recombinaisons entre l'iode présent dans l'électrolyte et la surface du TiO₂ que nous avons pu confirmer par les mesures de photopotential transitoire.

- Nous avons mis en évidence une corrélation directe entre le moment dipolaire des molécules et la tension en circuit ouvert générée en cellules. Ce phénomène provient d'un déplacement de la bande de conduction du TiO₂ par l'effet d'un dipôle d'interface créé par le colorant greffé à la surface de l'oxyde. Nous avons démontré que le faible moment dipolaire des colorants **TPAT8-Altiso**, **TPAT8-Tiso**, **TPAF-Altiso** et **TPAF-Tiso** couplé au caractère quinoïdal (observé

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

par DFT) du système pi-conjugué induit une faible dissociation de l'exciton et donc un processus d'injection partiellement efficace. Cette observation est intéressante car elle pourrait être à l'avenir être utilisée de manière prédictive. La détermination des moments dipolaires pour des familles de molécules par des calculs préliminaires pourrait nous aider à identifier les structures pouvant mener potentiellement aux Voc les plus élevés en cellules.

- Les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire ont révélé que le principal facteur limitant l'efficacité pour ces colorants reste le niveau d'énergie HOMO situé trop proche du potentiel d'oxydoréduction du couple rédox. La dissociation du complexe colorant oxydé-iode pour les composés à base de Altiso et Tiso ne peut pas se produire rapidement et ceci a pour conséquence d'empêcher la régénération efficace du colorant. Cette résistance interne peut expliquer les formes « S-shape » des courbes I-V des colorants à base d'isoindigo modifié et les faibles densités de courant obtenues avec ces photo-sensibilisateurs malgré une absorption panchromatique.

VI. Références

- (1) Advances in the Synthesis and Application of Isoindigo Derivatives. *Arkivoc* **2015**, 2015, 362.
- (2) Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. Synthesis of Isoindigo-Based Oligothiophenes for Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660–663.
- (3) Ying, W.; Guo, F.; Li, J.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H.; Hua, J. Series of New D-A- π -A Organic Broadly Absorbing Sensitizers Containing Isoindigo Unit for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4215–4224.
- (4) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor-Acceptor Dyes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.
- (5) Li, S.-G.; Jiang, K.-J.; Huang, J.-H.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L. Molecular Engineering of Panchromatic Isoindigo Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4309.
- (6) Stalder, R.; Xie, D.; Islam, A.; Han, L.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Panchromatic Donor–Acceptor–Donor Conjugated Oligomers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8715–8722.
- (7) Ameline, D.; Diring, S.; Farre, Y.; Pellegrin, Y.; Naponiello, G.; Blart, E.; Charrier, B.; Dini, D.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Isoindigo Derivatives for Application in P-Type Dye Sensitized Solar Cells. *RSC Adv* **2015**, *5*, 85530–85539.
- (8) Estrada, L. A.; Stalder, R.; Abboud, K. A.; Risko, C.; Brédas, J.-L.; Reynolds, J. R. Understanding the Electronic Structure of Isoindigo in Conjugated Systems: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8832–8844.
- (9) Katoh, R.; Furube, A.; Mori, S.; Miyashita, M.; Sunahara, K.; Koumura, N.; Hara, K. Highly Stable Sensitizer Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Role of the Oligothiophene Moiety. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 542.
- (10) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (11) Shen, Z.; Chen, J.; Li, X.; Li, X.; Zhou, Y.; Yu, Y.; Ding, H.; Li, J.; Zhu, L.; Hua, J. Synthesis and Photovoltaic Properties of Powerful Electron-Donating Indeno[1, 2-b]Thiophene-Based Green D–A– π –A Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3518–3525.
- (12) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2010–2018.
- (13) Chen, M. S.; Niskala, J. R.; Unruh, D. A.; Chu, C. K.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. J. Control of Polymer-Packing Orientation in Thin Films through Synthetic Tailoring of Backbone Coplanarity. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4088–4096.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

- (14) Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T. The Impact of Molecular Planarity on Electronic Devices in Thienoisindigo-Based Organic Semiconductors. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 10455–10467.
- (15) Qu, S.; Qin, C.; Islam, A.; Wu, Y.; Zhu, W.; Hua, J.; Tian, H.; Han, L. A Novel D–A– π –A Organic Sensitizer Containing a Diketopyrrolopyrrole Unit with a Branched Alkyl Chain for Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6972.
- (16) Van Pruissen, G. W. P.; Gholamrezaie, F.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Synthesis and Properties of Small Band Gap Thienoisindigo Based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20387.
- (17) Wang, Z.; Bao, W.; Jiang, Y. L-Proline Promoted Ullmann-Type Reaction of Vinyl Bromides with Imidazoles in Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 2849–2851.
- (18) Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. Synthesis of Substituted Oxindoles from α -Chloroacetanilides via Palladium-Catalyzed C–H Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12084–12085.
- (19) Ashraf, R. S.; Kronemeijer, A. J.; James, D. I.; Siringhaus, H.; McCulloch, I. A New Thiophene Substituted Isoindigo Based Copolymer for High Performance Ambipolar Transistors. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3939.
- (20) Liu, C.; Ni, Q.; Qiu, J. Very Fast, Ligand-Free and Aerobic Protocol for the Synthesis of 4-Aryl-Substituted Triphenylamine Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3009–3015.
- (21) Lim, K.; Ju, M. J.; Song, J.; Choi, I. T.; Do, K.; Choi, H.; Song, K.; Kim, H. K.; Ko, J. Organic Sensitizers Featuring a Planar Indeno[1,2-b]-Thiophene for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1425–1431.
- (22) Lim, K.; Kim, C.; Song, J.; Yu, T.; Lim, W.; Song, K.; Wang, P.; Zu, N.; Ko, J. Enhancing the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells via a Slight Structure Modification. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22640–22646.
- (23) Yang, J.; Ganesan, P.; Teuscher, J.; Moehl, T.; Kim, Y. J.; Yi, C.; Comte, P.; Pei, K.; Holcombe, T. W.; Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Influence of the Donor Size in D– π –A Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5722–5730.
- (24) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; *et al.* Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- (25) Wang, Z.-S.; Sugihara, H. N₃-Sensitized TiO₂ Films: In Situ Proton Exchange toward Open-Circuit Photovoltage Enhancement. *Langmuir* **2006**, *22*, 9718–9722.
- (26) Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224–7230.
- (27) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993–4003.
- (28) Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U. Time-Dependent Density Functional Theory. In *A Primer in Density Functional Theory*; Fiolhais, C.; Nogueira, F.; Marques, M. A. L., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2003; pp. 144–184.

- (29) Nogueira, F.; Castro, A.; Marques, M. A. L. A Tutorial on Density Functional Theory. In *A Primer in Density Functional Theory*; Fiolhais, C.; Nogueira, F.; Marques, M. A. L., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2003; pp. 218–256.
- (30) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 96–101.
- (31) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- (32) Daeneke, T.; Mozer, A. J.; Uemura, Y.; Makuta, S.; Fekete, M.; Tachibana, Y.; Koutura, N.; Bach, U.; Spiccia, L. Dye Regeneration Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16925–16928.
- (33) Li, F.; Jennings, J. R.; Wang, Q. Determination of Sensitizer Regeneration Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8233–8242.
- (34) Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-Oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and *o*-Quinoid Acceptor Units. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516–2526.
- (35) Casado, J.; Zgierski, M. Z.; Ewbank, P. C.; Burand, M. W.; Janzen, D. E.; Mann, K. R.; Pappenfus, T. M.; Berlin, A.; Pérez-Inestrosa, E.; Ortiz, R. P.; *et al.* Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid *S,S*-Dioxide Terthiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10134–10144.
- (36) Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amérigo, R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T. Nitro-Functionalized Oligothiophenes as a Novel Type of Electroactive Molecular Material: Spectroscopic, Electrochemical, and Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2524–2534.
- (37) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J.; Wu, J. Pro-Aromatic and Anti-Aromatic π -Conjugated Molecules: An Irresistible Wish to Be Diradicals. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578–6596.
- (38) Surján, P. R.; Németh, K. Quinoid-Aromatic Competition as a Tool for Band Structure Design for Conjugated Polymers. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4260–4265.
- (39) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; *et al.* Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753–759.
- (40) Singh, S. P.; Sharma, G. D. Near Infrared Organic Semiconducting Materials for Bulk Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells: Near-IR Organic Semiconducting Materials for Solar Cells. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 419–481.
- (41) Joly, D.; Godfroy, M.; Pellejà, L.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; Demadrille, R. Side Chain Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Improve Performances and Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6122–6130.
- (42) Preat, J.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. Towards New Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 891–904.
- (43) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (44) Wang, D.; Ying, W.; Zhang, X.; Hu, Y.; Wu, W.; Hua, J. Near-Infrared Absorbing Isoindigo Sensitizers: Synthesis and Performance for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments* **2015**, *112*, 327–334.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

- (45) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the Effect of 4-Tert-Butylpyridine Addition to I-/I³⁺- Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- (46) Hore, S.; Palomares, E.; Smit, H.; Bakker, N. J.; Comte, P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Kroon, J. M.; Hinsch, A.; Durrant, J. R. Acid versus Base Peptization of Mesoporous Nanocrystalline TiO₂ Films: Functional Studies in Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 412–418.
- (47) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808–4818.
- (48) Kumar, A.; Sista, S.; Yang, Y. Dipole Induced Anomalous S-Shape I-V Curves in Polymer Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 094512.
- (49) Lechêne, B.; Leroy, J.; Tosoni, O.; de Bettignies, R.; Perrier, G. Origin of the S-Shape upon Aging in Standard Organic Solar Cells with Zinc Oxide as Transport Layer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20132–20136.
- (50) Tress, W.; Corvers, S.; Leo, K.; Riede, M. Investigation of Driving Forces for Charge Extraction in Organic Solar Cells: Transient Photocurrent Measurements on Solar Cells Showing S-Shaped Current–Voltage Characteristics. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 873–880.
- (51) Wang, J. C.; Ren, X. C.; Shi, S. Q.; Leung, C. W.; Chan, P. K. L. Charge Accumulation Induced S-Shape J–V Curves in Bilayer Heterojunction Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 880–885.
- (52) Pastore, M.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Computational Investigation of Dye–Iodine Interactions in Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5965–5973.
- (53) Planells, M.; Pellejà, L.; Clifford, J. N.; Pastore, M.; De Angelis, F.; López, N.; Marder, S. R.; Palomares, E. Energy Levels, Charge Injection, Charge Recombination and Dye Regeneration Dynamics for Donor–acceptor π -Conjugated Organic Dyes in Mesoscopic TiO₂ Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1820.
- (54) Rühle, S.; Greenshtein, M.; Chen, S.-G.; Merson, A.; Pizem, H.; Sukenik, C. S.; Cahen, D.; Zaban, A. Molecular Adjustment of the Electronic Properties of Nanoporous Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18907–18913.
- (55) Ryan, J. W.; Palomares, E. Photo-Induced Charge Carrier Recombination Kinetics in Small Molecule Organic Solar Cells and the Influence of Film Nanomorphology. *Adv. Energy Mater.* **2016**, n/a-n/a.
- (56) Pazoki, M.; Cappel, U. B.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Characterization Techniques for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 672–709.
- (57) Godfroy, M.; Aumaitre, C.; Caffy, F.; Kervella, Y.; Cabau, L.; Pellejà, L.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; *et al.* Dithienylpyrazine-Based Photosensitizers: Effect of Swapping a Connecting Unit on Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performances. *Dyes Pigments* **2017**, *146*, 352–360.
- (58) Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Dye Dependent Regeneration Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Evidence for the Formation of a Ruthenium Bipyridyl Cation/Iodide Intermediate. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561–6567.

Chapitre 4 - Synthèse et étude de colorants dérivés du motif isoindigo

- (59) Lobello, M. G.; Fantacci, S.; De Angelis, F. Computational Spectroscopy Characterization of the Species Involved in Dye Oxidation and Regeneration Processes in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18863–18872.
- (60) Privalov, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Svensson, P. H.; Kloo, L. A Study of the Interactions between I⁻/I₃⁻ Redox Mediators and Organometallic Sensitizing Dyes in Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 783–790.
- (61) Green, A. N. M.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525–12533.
- (62) O'Regan, B. C.; Walley, K.; Juozapavicius, M.; Anderson, A.; Matar, F.; Ghaddar, T.; Zakeeruddin, S. M.; Klein, C.; Durrant, J. R. Structure/Function Relationships in Dyes for Solar Energy Conversion: A Two-Atom Change in Dye Structure and the Mechanism for Its Effect on Cell Voltage. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3541–3548.
- (63) Lan, T.; Lu, X.; Zhang, L.; Chen, Y.; Zhou, G.; Wang, Z.-S. Enhanced Performance of Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by Tuning the Building Blocks in D-(π)-A'- π -A Featured Organic Dyes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9869–9881.
- (64) Liyanage, N. P.; Yella, A.; Nazeeruddin, M.; Grätzel, M.; Delcamp, J. H. Thieno[3,4-b]Pyrazine as an Electron Deficient π -Bridge in D-A- π -A DSCs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5376–5384.
- (65) Lu, X.; Zhou, G.; Wang, H.; Feng, Q.; Wang, Z.-S. Near Infrared Thieno[3,4-b]Pyrazine Sensitizers for Efficient Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4802.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes perspectives d'évolution de nos cellules dans le but d'aboutir à un système plus efficace.

Nous chercherons dans un premier temps à diminuer les processus de recombinaison, identifiés comme étant un facteur impactant fortement nos performances, en proposant une amélioration au niveau d'un des colorants présentés dans le chapitre précédent. La synthèse et la caractérisation de ce nouveau photosensibilisateur seront présentées.

Suite à cela, nous chercherons à optimiser des paramètres de fabrication des cellules solaires en nous intéressant à l'électrolyte et aux conditions d'imprégnation puis nous discuterons les effets sur les rendements de conversion.

Après avoir évoqué les différentes hypothèses d'amélioration du système, nous choisirons de remplacer l'oxyde de titane par des oxydes alternatifs montrant des propriétés électroniques différentes. De la même manière, nous présenterons aussi une piste de recherche visant à trouver une alternative au médiateur rédox à base d'iode nous permettant de jouer sur le processus de régénération.

Les différents rendements de conversion obtenus pour chaque changement d'un composant du dispositif seront présentés et discutés. La comparaison de ces différentes stratégies nous amènera à conclure sur la pertinence de ces alternatives et les meilleures options envisageables pour obtenir un système absorbeur proche infrarouge efficaces.

I. Introduction

Au fil des travaux de cette thèse, nous avons pu observer que la stratégie de la réduction du gap par modification des niveaux d'énergie du colorant conduit effectivement à des colorants absorbant dans le proche infrarouge. Toutefois, leur efficacité apparaît relativement limitée, en fonction des processus d'interface (injection, régénération et recombinaisons) (Figure 150) qui se produisent dans le système TiO_2 /Iode étudié. Fort de ce constat, il est apparu essentiel de modifier certains paramètres du système afin d'améliorer chacun des processus d'interface. La perspective finale consistant à élaborer un système absorbeur proche infrarouge plus efficace.

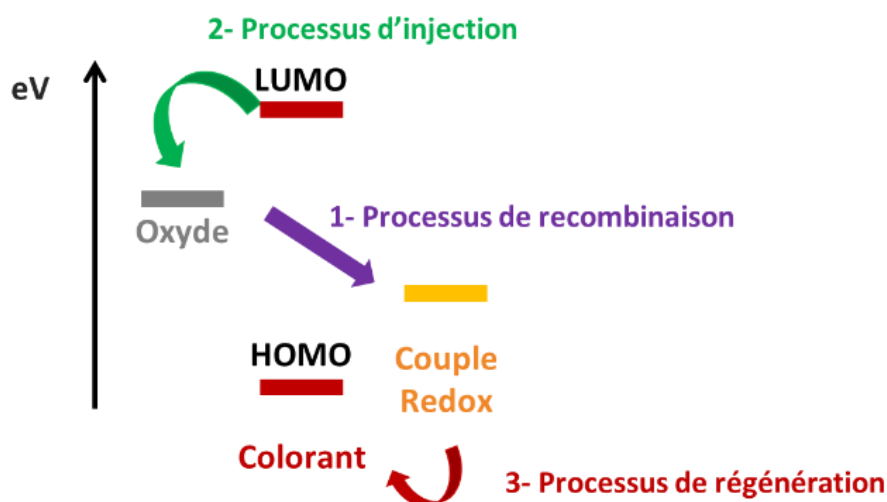


Figure 150 - Schéma représentant les différents processus d'interface

Lors du chapitre précédent, nous avons montré que la présence de molécules d'iode proche de la surface contribuait aux processus de recombinaison entre la surface de l'oxyde et le médiateur rédox en solution. Le colorant **TPAT8-Iso** s'est révélé être le plus efficace, principalement grâce à un niveau HOMO situé plus bas et un taux de recombinaison plus faible. Nous avons montré que l'ajout de chaînes alkyles ou alkoxyalcane avait un effet bénéfique sur la gamme d'absorption du colorant et permettait de diminuer les recombinaisons Oxyde/Electrolyte par encombrement stérique¹⁻⁶ (voir chapitre 3). C'est pourquoi notre première stratégie pour améliorer les performances de ces dispositifs consiste à modifier chimiquement la structure du colorant pour corriger certains paramètres de fonctionnement du dispositif. Nous avons donc choisi de modifier la structure du colorant **TPAT8-Iso** par fonctionnalisation du groupe électro-riche triphénylamine dans le but d'obtenir un colorant cible panchromatique, absorbant efficacement sur une grande gamme spectrale et présentant une meilleure protection de la surface vis-à-vis des espèces redox de l'électrolyte.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbants proche infrarouge

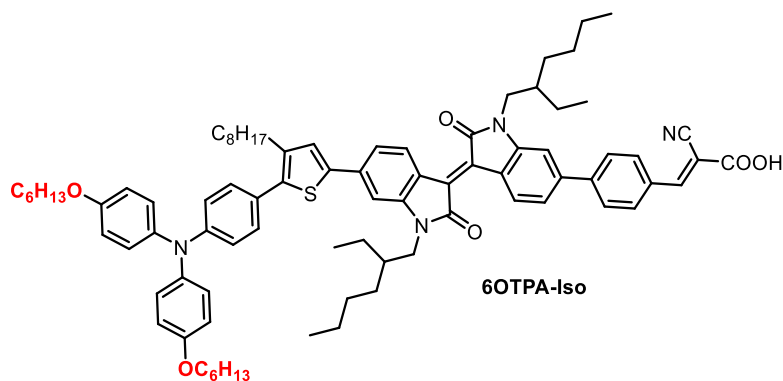


Figure 151 - Structure du nouveau colorant cible envisagé

Dans une deuxième partie, nous nous focaliserons sur les composants du système utilisé. Pour des colorants à grand gap, le système TiO₂/Iode se révèle être performant et montre des forces motrices d'injection et de régénération suffisantes pour produire des processus efficaces. Concernant les colorants absorbants proche infrarouge, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO se trouvent positionnés à la limite du système, ce qui génère des processus de régénération et d'injection incomplets ou moins favorables. De par ce constat, il apparaît logique d'envisager le remplacement de chaque élément par des matériaux montrant des propriétés différentes, par soucis d'amélioration des processus d'injection et de régénération. Dans le cadre de nos travaux, nous avons débuté l'étude d'oxydes alternatifs au TiO₂ à partir de deux collaborations. Dans un premier temps, nous avons collaboré avec le groupe du Professeur Juan Antonio Anta de l'université Pablo de Olavide à Seville en Espagne et le groupe du professeur Gerko Oskam de l'université de Merida au Mexique pour la réalisation d'une étude de nos colorants sur oxyde de zinc. Dans un second temps, une deuxième collaboration avec le Dr. Sara Cavaliere de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier nous a permis de travailler sur des nanostructures de dioxyde d'étain formées par électrospinning.

L'oxyde de zinc et le dioxyde d'étain sont d'autres oxydes alternatifs au TiO₂, présentés plus en détails dans le chapitre 1, qui ont dévoilé des propriétés électroniques prometteuses en termes d'efficacité. En effet, la mobilité électronique de l'oxyde de zinc est 100 fois plus élevée que celle du TiO₂ et peut ainsi potentiellement améliorer l'évacuation des charges et conduire à moins de phénomènes de recombinaison. Les niveaux d'énergie de la bande de conduction de cet oxyde sont similaires à ceux du TiO₂ ce qui permet d'envisager cet oxyde comme une alternative intéressante. Le niveau de la bande de conduction du dioxyde d'étain (-4,5 eV) se positionne quant à lui plus bas que celui du TiO₂ (-4 eV) ce qui fait de lui une alternative viable comme oxyde pour des sensibilisateurs possédant un niveau d'énergie LUMO proche de la bande de conduction du TiO₂.

Enfin, le processus de régénération s'est révélé être le phénomène le plus limitant pour les efficacités des colorants à base de thienothiazole et d'isoindigo à cause du niveau HOMO élevé de ces colorants, proche du potentiel d'oxydation du couple rédox à base d'iode. De ce fait, un médiateur alternatif à potentiel d'oxydoréduction plus haut pourrait éventuellement améliorer le processus de régénération grâce à une force motrice plus favorable. Dans la littérature, la plupart des nouveaux médiateurs rédox à base de cuivre^{7,8} ou de cobalt^{9,10} affichent des potentiels d'oxydoréduction bien plus bas que celui de l'iode dans le but de fortement augmenter la V_{OC} du dispositif. Le cas contraire a été très peu étudié et seuls quelques couples rédox présentent des potentiels d'oxydoréduction plus élevés que celui de

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

l'iode¹¹, le couple McMT⁻/BMT fait partie de ceux-là. Il a été présenté par Tian et al.¹² et a mené à un rendement de 4,0% avec un colorant organique. Ce couple rédox possède un potentiel d'oxydoréduction plus haut que l'iode (-4,75 eV contre -4,95 eV) et présente la particularité d'être moins absorbant que l'iode dans le domaine visible. Cette particularité permet d'envisager la suppression de la couleur jaune de l'électrolyte à base d'iode ce qui favoriserait une conservation des couleurs pures des colorants utilisés, dans un module par exemple. De ce fait, il nous est apparu pertinent d'utiliser ce médiateur rédox, composé d'un thiolate et d'un disulfide. Ceci pourrait permettre d'améliorer l'efficacité du processus de régénération et de conserver les couleurs bleues et vertes après infiltration de l'électrolyte obtenues avec certains colorants.

Ce chapitre consistera à présenter les premières perspectives sur l'utilisation d'alternatives au système classiquement utilisé représentées sur la Figure 152.

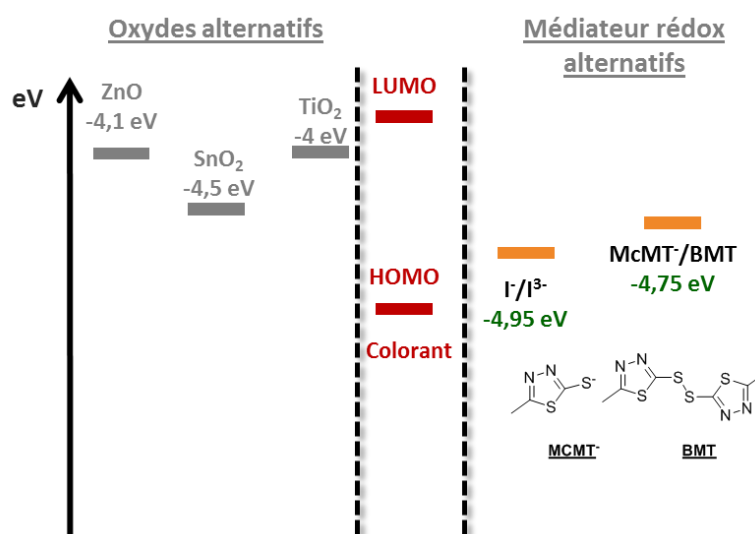


Figure 152 - Présentation des différentes alternatives au système TiO₂/Iode

II. Adaptation d'un colorant isoindigo panchromatique

1. Synthèse du nouveau colorant 6OTPA-Iso

La synthèse du motif électro-riche **6OTAT8** présentée sur la Figure 153 a permis l'obtention de ce nouveau colorant. La première étape consiste à préparer le dérivé boronique **5.1** par une réaction de couplage de Suzuki entre l'intermédiaire **3.4** et le 4,4',4',5,5',5'-octaméthyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) dans le DMF. Un deuxième couplage entre le dérivé **5.1** et le 2-bromo-3-octylthiophène est nécessaire pour obtenir le motif **6OTPAT8** avec un rendement global de synthèse de 34%.

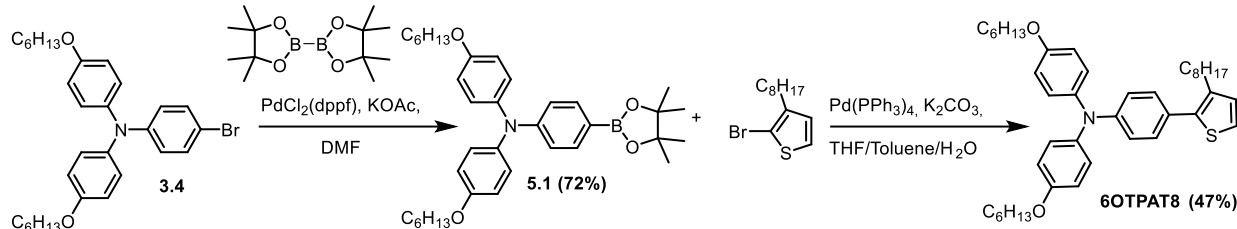


Figure 153- Voie de synthèse du motif 6OTPAT8

La brique électro-déficiente **4.2** à base d'isoindigo est couplée au groupement donneur **6OTPAT8** suivant le protocole de la réaction de couplage de Stille développé dans le chapitre 4. L'aldéhyde **5.2** précurseur du colorant est obtenu efficacement avec un rendement de 93% (Figure 154). Enfin, la fonction d'accroche est introduite par la condensation de Knoevenagel menant au colorant **6OTPA-Iso** avec un rendement de 87% sur la condensation et de 81% sur ces deux étapes.

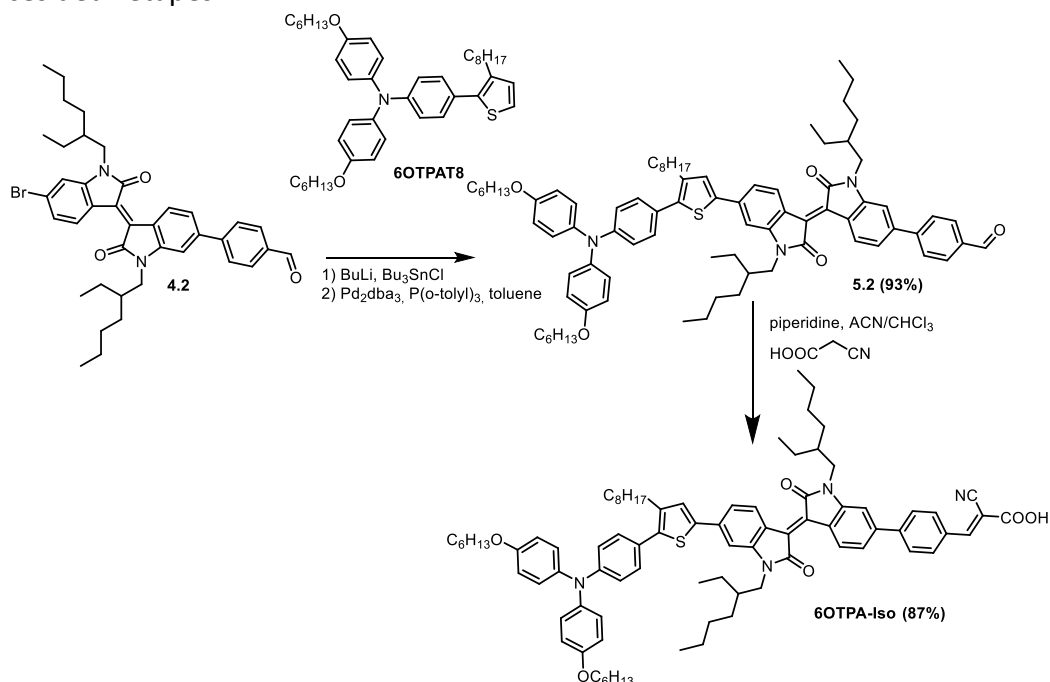


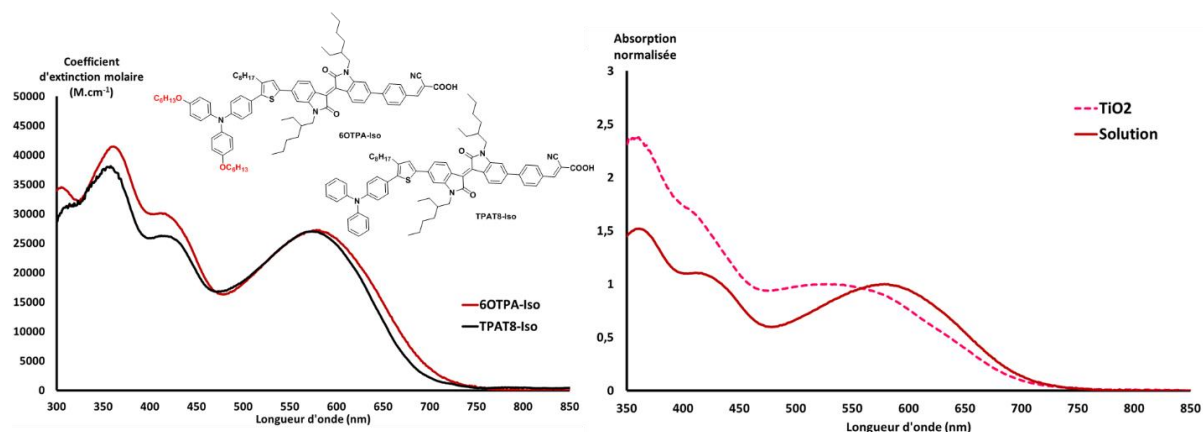
Figure 154 - Voie de synthèse du colorant 6OTPA-Iso et illustration du colorant en solution dans le chloroforme

2. Etudes des propriétés opto-électroniques du colorant 6OTPA-Iso

a. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption du colorant **6OTPA-Iso** de couleur gris-bleu ont été réalisés en solution dans le dichlorométhane et greffés sur une électrode de TiO₂ de 2 μm d'épaisseur, ils sont présentés sur la Figure 155.

L'allure du spectre d'absorption du colorant **6OTPA-Iso** en solution se révèle similaire à celui du colorant **TPAT8-Iso** avec plusieurs bandes caractéristiques des transitions π-π* dans la gamme 300-450 nm ainsi qu'une large bande à transfert de charge (ICT) entre 450 nm et 750 nm. La comparaison de ces deux colorants montre bien l'effet de l'ajout de chaînes alkoxyalcanes sur le spectre d'absorption. On remarque un faible déplacement bathochrome de 5 nm du λ_{max} de la bande ICT mais un plus grand déplacement du λ_{onset} de l'ordre de 26 nm. Ce décalage permet d'augmenter le pourcentage d'absorption du colorant **6OTPA-Iso** dans la gamme proche infrarouge jusqu'à 4%. Ces faibles pourcentages d'absorption dans l'infrarouge sont compensés par l'absorption panchromatique du colorant. Celle-ci s'étend sur une large gamme spectrale de 300 nm jusqu'à 712 nm avec un coefficient d'extinction molaire minimal de 17000 M⁻¹.cm⁻¹. On constate aussi que l'absorptivité de ce nouveau colorant est du même ordre de grandeur que le colorant **TPAT8-Iso** avec un coefficient d'extinction molaire de 27000 M⁻¹.cm⁻¹ pour ces deux colorants. Seul un léger effet hyperchrome est observé au niveau des bandes d'absorption situées dans la gamme 300-450 nm.



	λ _{max} -UV ^a [nm]	λ _{max} -Vis ^a [nm]	ε [M ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ _{onset} [nm]	%A _{IR} (700nm)
TPAT8-Iso	358 (355)	574 (546)	27000	686	1
6OTPA-Iso	363 (358)	579 (527)	27300	712	4

Figure 155 - Spectres d'absorption du colorant 6OTPA-Iso et TPAT8 en solution et à l'état solide. Tableau des propriétés optiques de ces deux colorants.

Le spectre d'absorption du colorant **6OTPA-Iso** greffé sur TiO₂ met en évidence le même décalage hypsochrome que celui observé précédemment pour les autres composés par rapport au spectre en solution. Avec la présence de cinq chaînes alkyles sur le squelette carboné, il apparaît peu probable qu'une forte agrégation existe pour ce colorant. De ce fait, on peut raisonnablement attribuer un décalage au greffage du colorant sur la surface de l'oxyde que l'on a pu mettre en évidence dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

b. Détermination des niveaux d'énergie par électrochimie et simulation DFT

Au même titre que le chapitre précédent, les niveaux d'énergie du colorant **6OTPA-Iso** ont été mesurés par voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie à différentielle pulsée dont les spectres sont présentés sur la Figure 156. Ces deux méthodes nous permettent d'obtenir une valeur moyenne pour le niveau HOMO et LUMO que l'on peut comparer aux valeurs obtenues avec le colorant **TPAT8-Iso** sur la Figure 157.

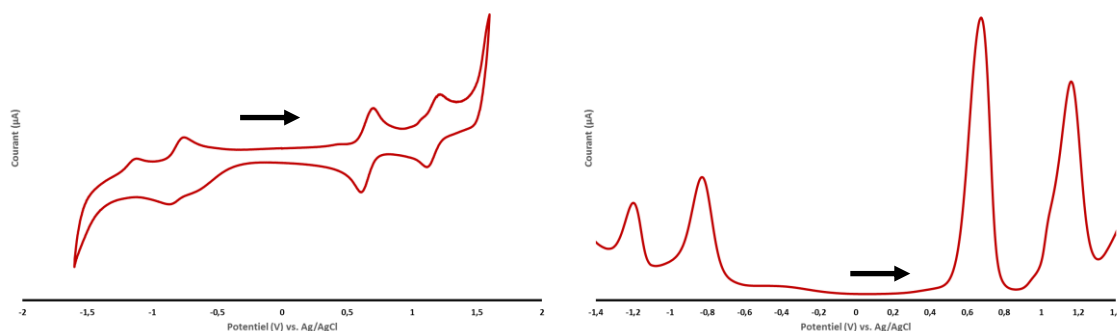


Figure 156 - Voltampérogrammes du colorant 6OTPA-Iso obtenus par Voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie à pulsations différentielles (électrolyte NBu_4PF_6 0,2 M, DCM anhydre, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.)

Pour ce colorant, deux vagues d'oxydation réversibles sont clairement observables sur les voltampérogrammes de CV et de DPV ce qui indique une stabilité de ce composé à l'état oxydé. Sur le spectre DPV on peut aussi remarquer deux vagues de réduction. Grâce aux études de voltampérométrie cyclique, on s'est aperçu que la deuxième vague de réduction disparaissait avec le temps, connotant une dégradation du matériau. Par contre, le premier pic de réduction reste stable même après plusieurs cycles. La même observation a été faite par Bialas et al.¹³ sur des petites molécules comportant le motif isoindigo.

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO obtenus correspondent à la moyenne des valeurs de CV et DPV. Les niveaux HOMO et LUMO théoriques ont aussi pu être calculés par simulation DFT et sont représentés avec les niveaux d'énergie du colorant **TPAT8-Iso** pour comparaison sur la Figure 157.

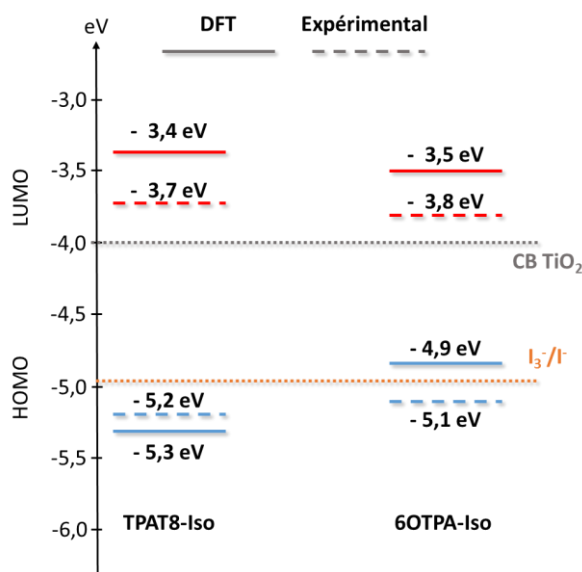


Figure 157- Schéma représentant les niveaux d'énergie HOMO et LUMO expérimentaux et simulés par DFT des colorants TPAT8-Iso et 6OTPA-Iso.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

Sans changement du cœur isoindigo, le niveau LUMO est logiquement du même ordre de grandeur pour ces deux colorants. L'effet inductif apporté par la fonctionnalisation du groupement triphénylamine par des chaînes alkoxyalcanes contribue à faire remonter le niveau HOMO de 0,1 eV par rapport au colorant **TPAT8-Iso**. Les niveaux HOMO et LUMO expérimentaux du colorant **6OTPA-Iso** restent proches des valeurs théoriques obtenues par DFT. Il faut tout de même noter que la différence entre l'expérience et la théorie sur le niveau HOMO est plus importante que celle observée avec le colorant **TPAT8-Iso** mais reste dans la marge d'erreur des calculs théoriques¹⁴.

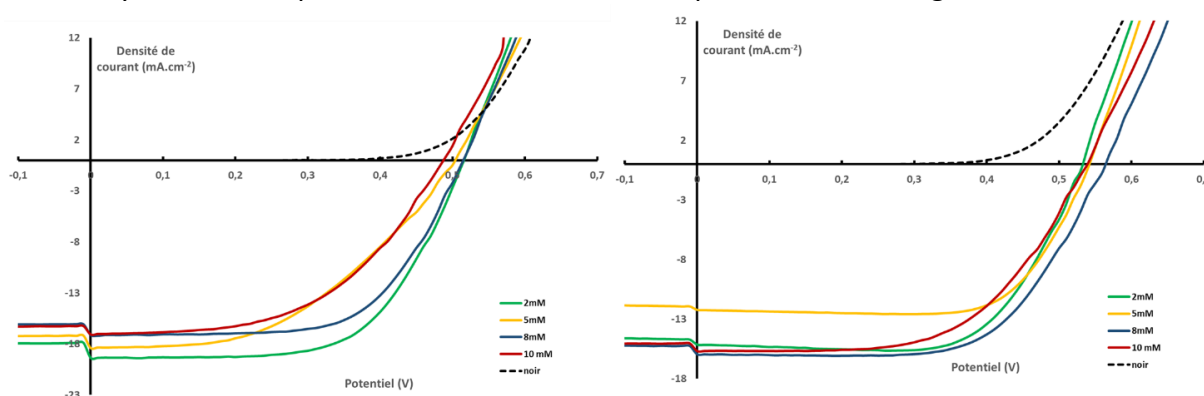
Avec des niveaux d'énergie très peu modifiés par rapport au colorant de référence, le colorant **6OTPA-Iso** montre une force motrice d'injection favorable entre le niveau LUMO et la bande de conduction du TiO₂ de 0,2 eV. Le niveau HOMO semble un peu haut mais garde tout de même une force motrice de régénération de 0,15 eV, soit légèrement inférieure à la force motrice de régénération habituellement considérée comme la plus basse (0,2 eV)¹⁵.

En conséquence, ce colorant présente des niveaux d'énergie HOMO et LUMO situés à la limite du système TiO₂/iode permettant d'avoir une injection et une régénération efficace.

3. Réalisation et optimisation des cellules solaires

a. Optimisation des dispositifs solaires

Après avoir caractérisé les propriétés intrinsèques de ce nouveau colorant, il nous a semblé opportun de refaire une optimisation des conditions d'imprégnation et de formulation de l'électrolyte. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs cellules avec le colorant **6OTPA-Iso** suivant différentes conditions d'optimisation que nous présenterons dans cette partie. Nous avons une nouvelle fois souhaité faire varier la concentration d'acide chenodesoxycholique (CDCA) dans le bain d'imprégnation et la concentration de la terbutylpyridine (tBP) dans l'électrolyte de nos dispositifs dont les résultats sont présentés sur la Figure 158.



Colorant	[tBP] (mol.L ⁻¹)	[CDCA] (mmol.L ⁻¹)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
6OTPA-Iso	Electrolyte A 0	2	0,51	19,37	0,62	6,21
		5	0,50	18,41	0,46	4,30
		8	0,51	17,11	0,62	5,52
		10	0,49	17,04	0,52	4,28
	Electrolyte B 0,1	2	0,53	15,15	0,67	5,43
		5	0,54	12,22	0,71	4,74
		8	0,56	15,94	0,63	5,71
		10	0,54	15,70	0,58	4,91

Conditions : colorant/CDCA 0,2/XmM, EtOH :CHCl₃ 1:1, 12+4 μm. Electrolyte : BMII 0,5M, I₂ 0,03M, LiI 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,X M

Figure 158 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests à différents ratio d'acide chenodesoxycholique et courbes I-V sans tBP dans l'électrolyte (Haut gauche) et avec tBP (Haut droite) sous illumination.

Pour cette étude, nous avons décidé de garder des électrodes de TiO₂ avec une épaisseur de de 12+4 μm, nous permettant d'obtenir de bonnes densités de courant. Nous avons aussi choisi d'utiliser un mélange chloroforme : éthanol (1 :1 en volume) pour le solvant d'imprégnation qui est un mélange simple solubilisant généralement correctement le colorant et le CDCA dans le bain.

Pour choisir les différentes valeurs de concentration, nous nous sommes appuyés sur les optimisations déjà réalisées avec les colorants à base d'isoindigo dans le chapitre 4. Nous avons remarqué que les dispositifs contenant un électrolyte avec une concentration en tBP supérieure à 0,1M ne conduisaient pas à des rendements plus élevés à cause d'une densité de courant trop faible. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier deux concentrations de tBP (0 M nommé électrolyte A et 0,1 M nommé électrolyte B) afin d'obtenir un compromis suffisant entre une haute V_{OC} et une haute J_{SC}. De la même manière, l'ajout des chaînes alkoxyalcane

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

sur le colorant **6OTPA-Iso** va fortement modifier son comportement vis-à-vis de l'agrégation à la surface du TiO_2 . De ce fait, il nous a semblé important de vérifier ce paramètre puisque la diminution de la concentration de CDCA peut mener à une plus grande quantité de colorant greffé et donc à une plus grande génération de courant.

Tout d'abord, on remarque sur la Figure 158 que les densités de courant obtenues avec les dispositifs contenant l'électrolyte sans tBP sont toutes plus élevées que celles des dispositifs contenant l'électrolyte 0,1 M. Avec l'électrolyte A, on atteint une densité de courant élevée de $19,37 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour une concentration en CDCA de 2 mM alors qu'on atteint seulement $15,15 \text{ mA.cm}^{-2}$ dans les mêmes conditions avec l'électrolyte B. Cette différence de photocourant générée illustre bien l'effet de la tBP sur la position de la bande de conduction de l'oxyde et par conséquent sur la force motrice d'injection de ce colorant.

Le changement de concentration de l'additif CDCA est bien visible sur les dispositifs contenant l'électrolyte A. L'augmentation de la concentration d'additif dans le bain d'imprégnation a tendance à diminuer la densité de courant générée de $19,37 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour 2 mM jusqu'à $17,04 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour une concentration de 10 mM. Ce résultat est cohérent avec le fait que la diminution du nombre de molécules d'additif sur la surface libre des sites de greffage et augmente donc la quantité de colorants à la surface et donc potentiellement la densité de courant générée. Cet effet est beaucoup moins visible pour les dispositifs contenant l'électrolyte B puisque les densités de courant sont toutes comprises entre 15,15 et $15,94 \text{ mA.cm}^{-2}$ ce qui représente un écart difficilement comparable.

Le dernier paramètre clé optimisé est le solvant d'imprégnation utilisé. Différents travaux du laboratoire¹⁶ et de Tian et al.¹⁷ ont montré que le solvant d'imprégnation avait un fort impact sur les rendements de conversion. L'auteur a révélé que pour un même colorant on obtenait un rendement de conversion de 5,33% avec le dichlorométhane comme solvant d'imprégnation et un rendement de 2,00% avec le DMF comme solvant. Cette différence a été expliquée par la quantité de colorant absorbée à la surface et par le mode d'ancrage du colorant à la surface du TiO_2 grâce à une étude de spectroscopie FTIR. L'expérience du laboratoire nous a montré que de meilleurs rendements de conversion sont obtenus avec un mélange d'acétonitrile et de *ter*-butanol (ratio 1 :1). Notre colorant n'étant pas soluble dans l'acétonitrile, nous avons modifié la composition de ce solvant d'imprégnation en utilisant le chloroforme pour solubiliser aussi bien le colorant que le CDCA (soluble dans l'éthanol). On a donc réalisé une cellule dans ce nouveau solvant d'imprégnation tout en gardant les paramètres ayant donné le meilleur rendement de conversion dans l'étude précédente (0,2/2 mM et électrolyte A). Les caractéristiques I-V et les paramètres photovoltaïques de cette étude sont résumés dans la Figure 159.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

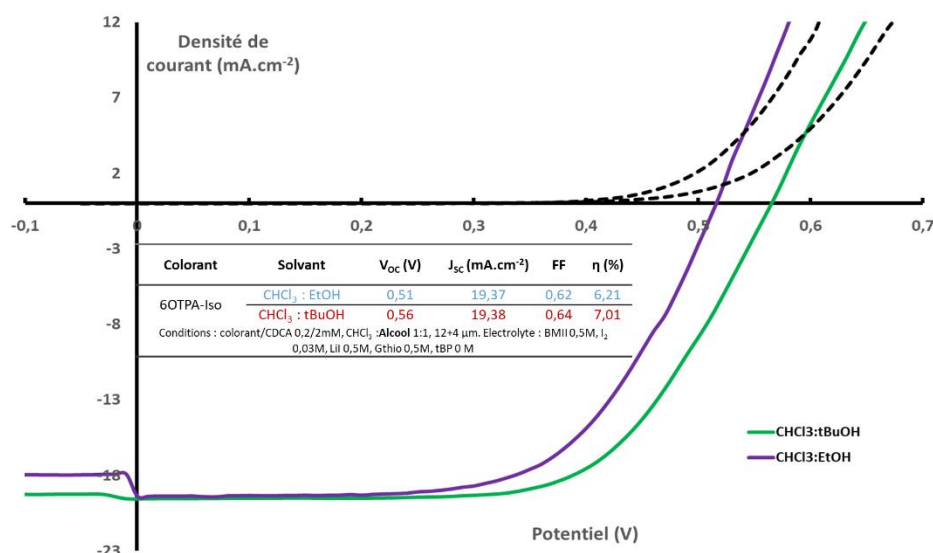


Figure 159 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests imprégnées avec différents solvants et courbes I-V correspondantes sous illumination

Le remplacement de l'éthanol par le *ter*-butanol a un effet bénéfique sur le rendement de conversion puisqu'il passe de 6,21% à 7,01%. Ces deux dispositifs montrent la même densité de courant ($19,38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), un facteur de forme similaire (0,62 et 0,64) mais surtout une V_{oc} augmentée dans le cas du *ter*-butanol (0,51 V pour le dispositif à base d'éthanol et 0,56 V pour le *ter*-butanol). Cette différence n'est pas clairement expliquée mais on pourrait penser que le *ter*-butanol aurait un effet de passivation de surface ou alors qu'il peut créer un dipôle d'interface permettant de faire remonter la bande de conduction du TiO_2 un peu comme la tBP. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des mesures de TPV sont prévues.

b. Caractérisation de l'efficacité de conversion photovoltaïque

En parallèle de cette étude, nous avons envoyé un dispositif contenant le colorant **GOTPA-Iso** dans le groupe de l'ICIQ afin de réaliser une mesure IPCE avec ce colorant. Les conditions d'imprégnation et de l'électrolyte sont celles de départ puisque ces deux études ont été réalisées en même temps. Suivant le même procédé, nous avons fabriqué et mesuré une cellule à Grenoble et l'avons envoyée directement à l'ICIQ pour enregistrer le spectre IPCE. Les caractéristiques I-V, le spectre IPCE et les paramètres photovoltaïques de la cellule à base de **GOTPA-Iso** et d'une cellule référence de **TPAT8-Iso** sont présentés dans la Figure 160.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

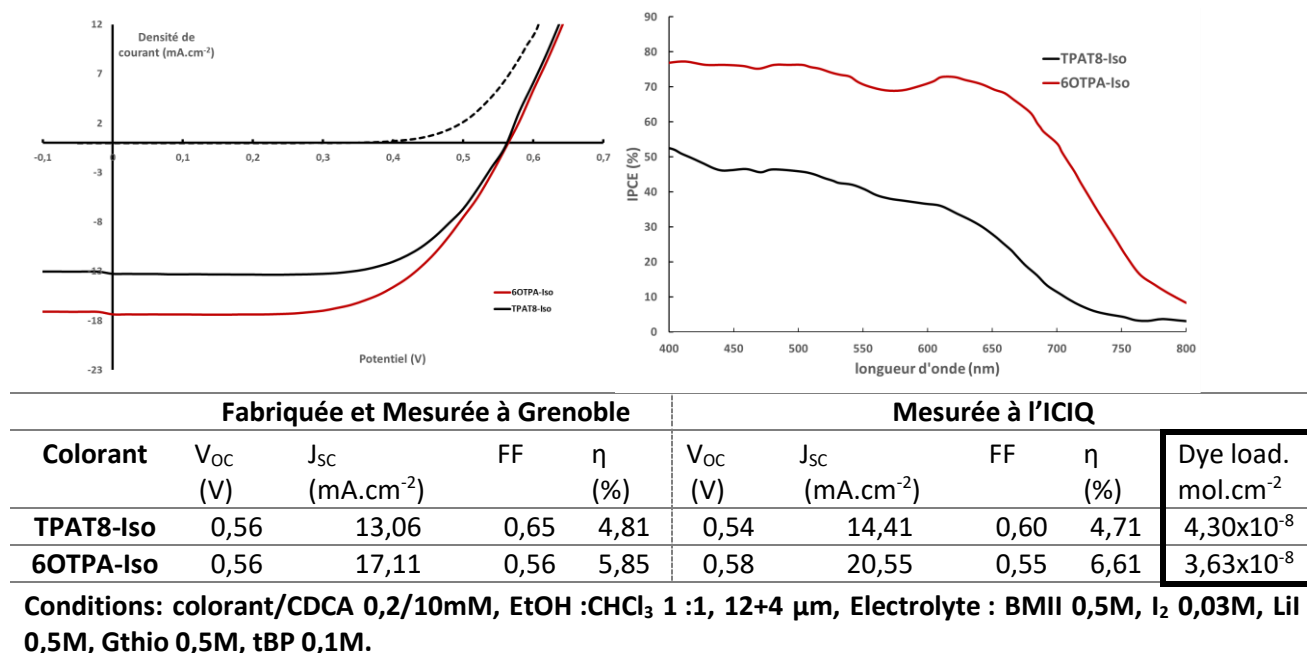


Figure 160 - Paramètres photovoltaïques des cellules solaires de tests des colorants TPAT8-Iso et 6OTPA-Iso et spectre IPCE et courbes I-V correspondantes sous illumination.

Le dispositif à base du colorant **6OTPA-Iso** montre un rendement de conversion de 5,85% supérieur à celui obtenu avec le colorant **TPAT8-Iso** (4,81%). Cette différence de performance provient majoritairement de la plus grande densité de courant obtenue avec le colorant **6OTPA-Iso** (17,11 mA.cm⁻¹) qu'avec le colorant de référence (13,06 mA.cm⁻¹). Après quelques jours, les cellules mesurées une deuxième fois en à l'ICIQ se sont « bonifiées » et atteignent des densités de courant plus hautes pouvant atteindre 20,55 mA.cm⁻¹ pour **6OTPA-Iso** et 14,41 mA.cm⁻¹ pour **TPAT8-Iso**. Le spectre IPCE présenté sur la Figure 160 montre que l'efficacité de conversion d'un photon en électron est plus élevée pour une quantité de colorant greffé quasi équivalente sur l'électrode dans le cas du colorant **6OTPA-Iso** et que la gamme spectrale de conversion du colorant **6OTPA-Iso** est plus étendue que celle du colorant de référence. Le spectre IPCE du colorant **6OTPA-Iso** s'étend de 300 nm à presque 800 nm avec un IPCE oscillant entre 70% et 80%, contrairement au colorant **TPAT8-Iso** montrant un spectre IPCE compris entre 50% et 30% de 300 nm à presque 750 nm.

L'augmentation de la densité de courant entre ces deux colorants semble provenir de l'effet complémentaire du faible décalage de la bande ICT, permettant d'absorber une quantité supplémentaire de photon infrarouge, mais surtout une meilleure conversion des photons en électrons comme cela est clairement mis en évidence par le spectre IPCE. Ce résultat semble indiquer une diminution des phénomènes de recombinaison et donc une meilleure évacuation des charges. Bien que ce résultat soit cohérent avec notre approche, des études photo-physiques (CE, TPV et TAS) sont en cours pour confirmer indubitablement l'origine de l'augmentation de ces performances.

4. Conclusion sur la première partie

Dans cette première partie, Nous nous sommes basé sur les résultats obtenus avec la série de colorants à base de dérivés d'isoindigo du chapitre précédent pour proposer un nouveau colorant à base d'isoindigo, **6OTPA-Iso**. Ce nouveau colorant a été obtenu en deux étapes en partant des briques **4.2** et **6OTPAT8** avec un rendement global de synthèse de 81%. En partant de la brique isoindigo **4.1** et du groupement TPA donneur **3.4**, on obtient tout de même un rendement de synthèse global de 15% en cinq étapes. L'ajout de chaînes alkoxyalcane sur le groupement électro-riche n'a que très peu modifié les propriétés optoélectroniques du colorant **6OTPA-Iso** mais a permis d'atteindre des rendements de conversion supérieur à 6%. L'optimisation des conditions d'imprégnation et de formulation d'électrolyte nous ont conduits à un dispositif atteignant un rendement de 7% mais surtout une densité de courant proche de 20 mA.cm⁻². L'augmentation des performances photovoltaïque du colorant **6OTPA-Iso** par rapport au colorant **TPAT8-Iso** n'est pas encore totalement élucidée mais il semble pertinent d'attribuer cette amélioration à la diminution des recombinaisons grâce à l'encombrement stérique des chaînes alkoxyalcanes, comme cela a été démontré pour d'autres familles de photo-sensibilisateurs^{4,5}. Des mesures de TPV et CE sont en cours afin d'éclaircir ce point.

III. Perspectives sur les alternatives au système TiO₂/Iode

1. Changement de l'oxyde semiconducteur

Le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont deux oxydes qui présentent des niveaux de bandes de conduction similaires (-4,0 eV pour le TiO₂ et -4,1 eV pour le ZnO) mais diffèrent principalement du fait d'une mobilité électronique supérieure pour le ZnO (100-300 cm²V⁻¹s⁻¹) par rapport au TiO₂ (0,1-1 cm²V⁻¹s⁻¹)¹⁸. A ce jour, le meilleur rendement de conversion obtenu avec une électrode d'oxyde de zinc a été présenté par Memarian et al.¹⁹ en 2011 avec 7,5%, en utilisant une couche mésoporeuse constituée de nano cristaux de ZnO. Bien que cet oxyde montre de bonnes propriétés électroniques, il montre aussi une faible stabilité chimique principalement due aux propriétés basiques de l'oxyde (pH=9). En effet, la sensibilisation par un colorant avec une fonction d'accroche acide dégrade la surface de l'électrode en formant un complexe avec les ions Zn²⁺^{20,21}. Des travaux du laboratoire ont pu mettre en évidence ce phénomène d'instabilité lié à la dégradation de l'électrode par les fonctions acides des colorants et montrer que cela peut être évité avec un temps d'imprégnation court²².

Le dioxyde d'étain possède une mobilité électronique similaire à celle du ZnO (100-200 cm²V⁻¹s⁻¹) et possède un niveau de bande de conduction bien inférieur (-4,5 eV) à celui du TiO₂ (-4 eV) et au ZnO (-4,1 eV). Cette propriété peut toutefois être valorisée notamment dans le cas où les matériaux photo-sensibilisateurs présentent un niveau d'énergie LUMO proche de la bande de conduction du TiO₂. En effet la position de la bande de conduction plus basse peut éventuellement augmenter l'écart entre les deux potentiels et améliorer le processus d'injection. Par exemple, Ferrere et al.²³ a montré que des colorants à base de pérylène possédant des niveaux LUMO proches de la bande de conduction du TiO₂ génère 30 fois plus de courant avec une électrode de SnO₂ que les dispositifs de référence à base de TiO₂. L'autre avantage du dioxyde d'étain est qu'il peut être mis en forme avec méthodes de synthèse variées pour mener à différentes nanostructures²⁴⁻²⁶. Le meilleur rendement obtenu avec une électrode de dioxyde d'étain a été obtenu par Dong et al. avec une structure de particules en « oignon » comportant 5 coquilles successives permettant d'atteindre une densité de courant de 17,62 mA.cm⁻² et un rendement de 9,53%²⁷. Le facteur le plus limitant pour ces dispositifs à base de dioxyde d'étain reste les V_{OC} réduites obtenues qui limitent les performances à de faibles rendements. C'est pourquoi différents groupes ont dopé le matériau brut avec des éléments comme le Gallium²⁸, le Magnésium²⁹ ou le Zinc³⁰, ce qui peut contribuer à faire remonter de manière plus ou moins contrôlée la bande de conduction et donc la V_{OC}.

Au vu des propriétés de ces deux oxydes, il nous a semblé intéressant de tester le colorant nouvellement synthétisé **6OTPA-Iso** greffé sur l'oxyde de zinc et le dioxyde d'étain et de le comparer au TiO₂.

Pour l'oxyde de zinc, nous avons envoyé les colorants **6OTPA-Iso** et **TPAT8-Iso** au groupe du professeur Juan Antonio Anta de l'université de Séville en Espagne pour que celui-ci réalise des cellules solaires à base de ZnO. Ce groupe est également spécialisé dans les méthodes électrochimiques appliquées aux interfaces, c'est pourquoi les cellules ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Les électrodes utilisées pour cette étude ont été fabriquées selon la procédure précédemment décrite par le groupe de Juan Antonio Anta^{22,31}. Pour ces tests préliminaires, la couche active est composée de nanoparticules d'oxyde de zinc formant un réseau poreux présentant une surface active de 4 m².g⁻¹ et d'une épaisseur de 4,5 μm (voir Figure 161).

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

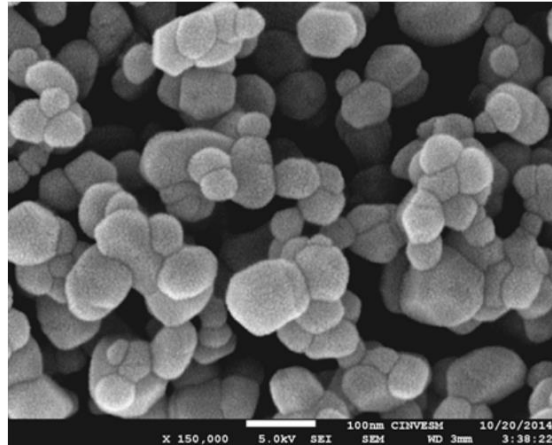


Figure 161 – Image de l'électrode d'oxyde de zinc utilisée pour cette étude obtenue par microscopie électronique à balayage. Reproduite de la publication de Idigoras et al.²²

Dans le cas du dioxyde d'étain, nous avons obtenu des échantillons de poudre de nanotubes de SnO_2 et de SnO_2 dopé au Niobium de la part du Dr. Sara Cavaliere de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier. Ces nanotubes ont été préparés au moyen d'une méthode d'électrospinning^{32,33} qui a déjà été utilisée par Wali et al.³⁴. Ce type de matériaux obtenus par la méthode électrospinning a déjà conduit dans la littérature à une efficacité de 7,4% lorsque les nanotubes de SnO_2 sont recouverts d'une fine couche de TiO_2 . A l'origine, ces matériaux ont été développés pour être utilisés dans les piles à combustible à membrane d'échange de protons mais leurs grandes surfaces actives (de l'ordre de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le SnO_2 pur et $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le SnO_2 dopé à 5% de Niobium) en font des matériaux intéressants pour une utilisation en cellule solaire à colorants. La structure tubulaire poreuse de ces nano-objets (Figure 162) permet de conjuguer une grande surface active à des propriétés de diffusion de la lumière incidente. Ceci pourrait conduire à greffer un maximum de colorants et à obtenir des électrodes présentant une forte absorption des photons incidents.

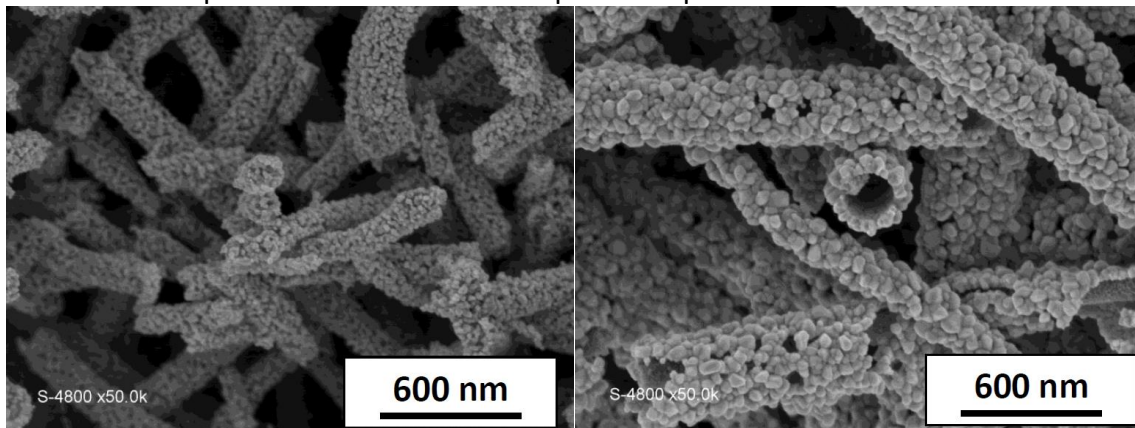


Figure 162 – Image MEB des nanotubes poreux de SnO_2 pur (à gauche) et SnO_2 dopé au Niobium à 5% (à droite) utilisées pour cette étude obtenue par microscopie électronique à balayage. Images fournies par le Dr. Sara Cavalière.

Dans cette partie, nous allons présenter les premiers résultats obtenus avec des photoanodes composées d'oxyde de zinc et de dioxyde d'étain sensibilisées par le colorant **60TPA-Iso**.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

a. Cellules à base d'oxyde de zinc

Dans le cas de l'oxyde de zinc, toute cette étude a été réalisée par l'étudiant Carlos Antonio González Flores de l'Université de Merida lors d'une visite dans le groupe du professeur Anta. Cette étude a commencée par l'optimisation du temps d'imprégnation de l'électrode. En effet, nous avons évoqué le fait que les électrodes de ZnO se dégradent à des temps d'imprégnation longs. Nous avons donc réalisé plusieurs dispositifs avec différents temps d'imprégnation et tracé l'évolution de chaque paramètre photovoltaïque en fonction du temps (Figure 163).

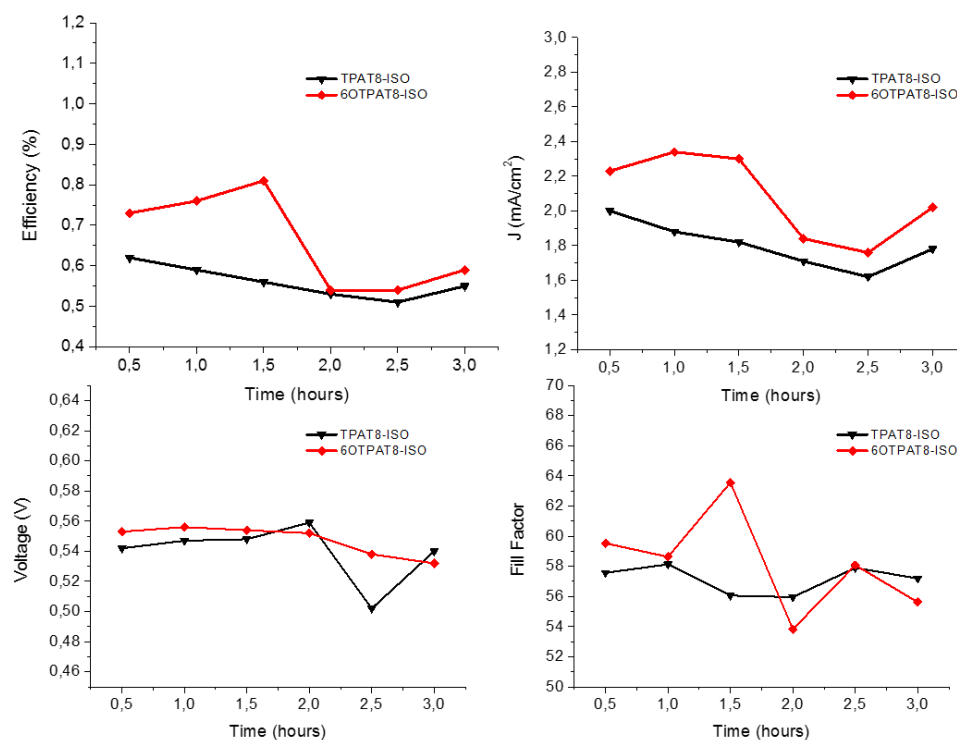


Figure 163 – Evolution des différents paramètres photovoltaïques en fonction du temps d'imprégnation.

Colorant	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
TPAT8-Iso	0,56	1,93	0,64	0,69
6OTPA-Iso	0,58	2,23	0,63	0,82

Conditions : Electrodes de 4,5 μm et de 0,16 cm^2 de surface. Ratio colorant/CDCA 0,2/10mM, CHCl_3 :EtOH 1:1, 12+4 μm . Electrolyte : BMII 0,5M, I_2 0,03M, LiI 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,5 M

Tableau 5 - Paramètres photovoltaïques de la meilleure cellule solaire à base de ZnO pour le colorant TPAT8-Iso et 6OTPA-Iso.

On peut observer que les performances obtenues pour ces colorants sont assez faibles (voir Tableau 5) en partie à cause de la faible épaisseur de l'électrode de ZnO (4,5 μm) mais également de la présence d'un fort taux de tBP dans l'électrolyte (0,5 M). Par ailleurs, nous remarquons également que ces deux colorants se comportent différemment suivant le temps d'imprégnation. Pour le colorant **TPAT8-Iso**, la densité de courant et la tension en circuit ouvert diminuent dès que l'on allonge le temps d'imprégnation au-dessus de 30 minutes. A l'inverse, le prolongement du temps de sensibilisation du colorant **6OTPA-Iso** conduit à une augmentation de la J_{sc} tout en conservant une V_{oc} stable jusqu'à 90 minutes, probablement

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

grâce à l'augmentation de la quantité de colorant greffé sur l'électrode. A partir de deux heures, l'ajout de colorant à la surface ne suffit plus pour compenser la dissolution de l'électrode par l'acidité de la solution et induit une diminution de tous les paramètres photovoltaïques de la cellule.

Pour ces deux colorants, la meilleure cellule a été obtenue avec un temps d'imprégnation de 90 minutes menant à un rendement de 0,69% pour **TPAT8-Iso** et 0,82% pour **6OTPA-Iso**. Le colorant **6OTPA-Iso** ($V_{OC} = 0,58$ V et $J_{SC} = 2,23$ mA.cm⁻²) présente une V_{OC} légèrement plus élevée mais surtout une plus forte densité de courant que le colorant **TPAT8-Iso** ($V_{OC} = 0,56$ V et $J_{SC} = 1,93$ mA.cm⁻²). Afin d'expliquer ces différences de paramètres de cellules, des mesures de spectre d'absorption des colorants greffés sur l'électrode par la méthode de Kubelka-Munk et des mesures du temps de vie de l'électron par spectroscopie électrochimique d'impédance (Figure 164) ont été réalisées. La première technique spectroscopique permet de mesurer l'efficacité d'absorption du colorant greffé sur l'oxyde en prenant en compte les phénomènes de diffusion et de réflexion à l'aide d'une sphère intégrante^{22,35}. La deuxième technique relative à la spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée dans le domaine qui permet d'obtenir les mêmes informations de temps de vie de l'électron produites par la méthode de photopotential transitoire³⁶. Le résultat obtenu permet de discuter de la recombinaison entre l'électrolyte et la surface de l'oxyde.

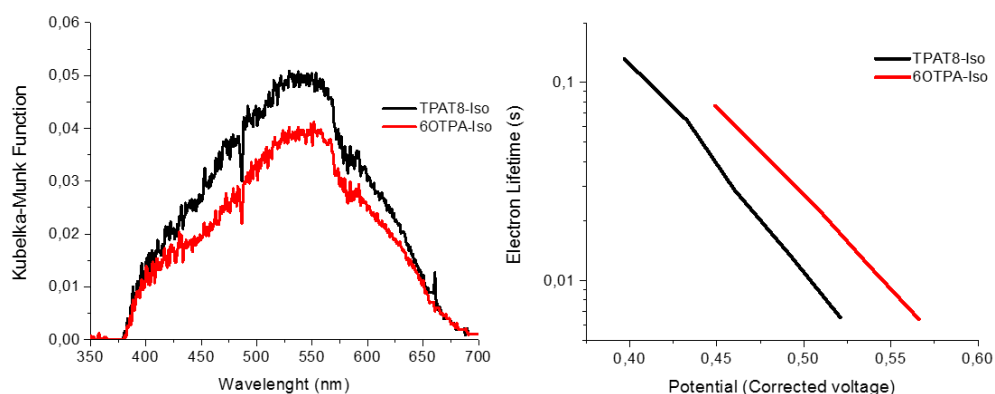


Figure 164- Spectre d'absorption des colorants TPAT8-Iso et 6OTPA-Iso greffés sur ZnO et mesure de temps de vie de l'électron en fonction du potentiel appliqué.

Etonnamment, le colorant **TPAT8-Iso**, qui montre une J_{SC} plus faible, absorbe plus efficacement chaque photon que le colorant **6OTPA-Iso**, illustrant la plus forte densité de courant. Pour pouvoir réellement conclure sur ce résultat, des mesures de la quantité de colorants greffés doivent encore être réalisées. Avec la spectroscopie d'impédance, les mesures de temps de vie de l'électron nous montrent que le colorant **6OTPA-Iso** recombine moins que le colorant **TPAT8-Iso**, ce qui semble logique au vu de la structure adoptée pour ce nouveau colorant. Ces deux résultats tendent à montrer que le colorant **6OTPA-Iso** affiche une densité de courant plus élevée grâce à un taux de recombinaison plus faible que le colorant **TPAT8-Iso**. Ce qui est parfaitement cohérent avec nos observations sur TiO₂.

b. Cellules à base de dioxyde d'étain

Pour cette étude, nous avons reçu les deux matériaux à base de SnO₂ et SnO₂ dopés au Niobium sous la forme de poudre (voir illustration Figure 165). Ces matériaux ont été préparés selon la méthode d'électrospinning. Avec l'aide du Dr. Lin Xu, nous avons préparé une dispersion de chacune de ces nanostructures dans un mélange d'éthyle cellulose et d' α -terpineol, suivant la même méthode de préparation que celle décrite par Ito et al.³⁷. La pâte

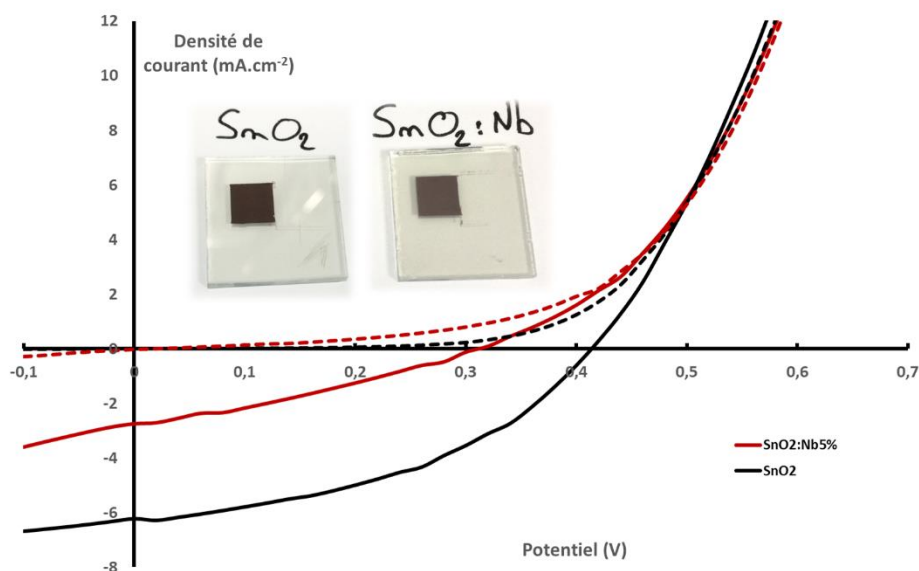
Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

d'oxyde visqueuse obtenue est étalée à deux reprises sur un substrat de verre conducteur (Verre/FTO) par la méthode d'enduction par lame de raclage (doctor blade). Enfin, l'électrode est chauffée lentement jusqu'à 500°C pour obtenir une couche d'oxyde opaque d'environ 8-10 µm.



Figure 165 – Illustration des étapes de préparation des électrodes de SnO_2 et SnO_2 dopés.

Les électrodes à base de ces deux oxydes ont été sensibilisées par le colorant **6OTPA-Iso** et fermées en utilisant l'électrolyte avec 0,1 M de tBP. Les performances des meilleures cellules obtenues pour ces deux oxydes sont présentées sur la Figure 166.



Colorant	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF	η (%)
SnO_2	0,41	6,22	0,44	1,13
$\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 5%	0,31	2,74	0,31	0,26

Conditions : Electrodes de 8-10 µm et de 0,36 cm² de surface. Ratio 6OTPA-Iso/CDCA 0,2/10mM, CHCl_3 :tBuOH 1:1, Electrolyte : BMII 0,5M, I_2 0,03M, LiI 0,5M, Gthio 0,5M, tBP 0,1 M

Figure 166 - Paramètres photovoltaïques des meilleurs dispositifs à base de dioxyde d'étain dopé et non dopé.

Au même titre que l'oxyde de zinc, les premiers essais avec les cellules à base de dioxyde d'étain ont conduit à de faibles performances de 1,13% avec l'électrode de SnO_2 pure et 0,26% avec le SnO_2 dopé au Niobium. Une première observation visuelle des électrodes nous indique qu'une quantité moins importante de colorants est greffée à la surface de l'électrode de $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ que sur l'électrode de SnO_2 pure. Pourtant, la surface active du SnO_2 dopé est deux fois plus grande ($50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) que celle des nanostructures à base d'oxyde pur ($20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). L'origine de cette différence pourrait provenir de la modification du point isoélectrique de la surface de l'oxyde par le dopage au niobium. Le dioxyde d'étain possède déjà un point

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

isoélectrique ($\text{pH} = 4\text{-}5$)³⁸ plus acide que celui du TiO_2 ($\text{pH} = 6\text{-}7$)³⁹ ce qui est défavorable à l'accroche de la fonction acide du colorant à la surface de l'oxyde. Or, il a été montré par Sabate et al.⁴⁰ que le TiO_2 dopé niobium présente un point isoélectrique plus bas ($\text{pH} = 5,4$) que le matériau pur. On peut donc rationnellement penser que le point isoélectrique des nanostructures de $\text{SnO}_2\text{:Nb}$ est encore plus bas que le SnO_2 pur ce qui peut potentiellement diminuer la quantité de colorant greffé sur l'électrode et donc la densité de courant générée. Une autre hypothèse concerne la morphologie tubulaire de ces nanostructures. Sara Cavaliere et al.³² ont montré que la taille des grains d'oxydes est plus petite à l'intérieur du tube qu'à l'extérieur. Ce résultat implique qu'une plus grande quantité de colorant est greffé dans le tube qu'à l'extérieur. De ce fait, on peut penser qu'il sera plus difficile pour les espèces redox dans l'électrolyte de pénétrer dans les tubes pour régénérer les colorants d'où un plus faible courant. La dernière remarque sur ce système concerne la faible V_{OC} observée. Il est prouvé dans la littérature que le dopage du TiO_2 par le niobium entraîne un abaissement de la bande de conduction^{41,42}. Si le même phénomène se produit avec les nanotubes de SnO_2 dopés, on peut être amené à penser que l'abaissement de la bande de conduction de l'oxyde pourrait expliquer la plus faible V_{OC} observée avec le dispositif à base de dioxyde d'étain dopé.

2. Changement du médiateur rédox dans l'électrolyte : Premiers essais d'un couple purement organique

L'une des limitations des matériaux développés dans cette thèse a été le faible écart entre le niveau HOMO du colorant et le potentiel d'oxydoréduction du couple I_3^-/I^- . Afin de mieux correspondre au niveau d'énergie HOMO des colorants synthétisés au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux dérivés du 2-mercapto-5-méthyl-1,3,4-thiadiazole (McMT) qui ont surtout été étudiés pour leurs propriétés intéressantes de transfert électronique électrochimique⁴³⁻⁴⁵ et leur utilisation prometteuse en cellule solaire à colorants^{12,46,47}. Le couple rédox McMT⁻/BMT possède un potentiel d'oxydoréduction plus élevé en énergie ($-4,75$ eV⁴⁸) que celui du couple à base d'iode ($-4,95$ eV) ce qui permettrait d'augmenter l'écart entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox et le niveau HOMO du colorant et donc de rendre le processus de régénération plus favorable.

Le couple rédox McMT⁻/BMT est composé de deux composés dérivés du motif **MCMT** dont la synthèse a été décrite par Tian et al.¹² et que nous avons reproduite à l'identique pour obtenir le produit **MCMT⁻** et **BMT** (Figure 167). Le premier produit **MCMT⁻** a été obtenu grâce à la réaction entre l'hydroxyde de tetrabutylammonium et le précurseur **MCMT** à reflux, pendant 3 heures. Après évaporation du solvant, le produit souhaité a été recueilli de manière quantitative comme dans la publication de Tian. Le deuxième composé **BMT** a été obtenu par une réaction d'oxydation à l'iode⁴⁹ du thiolate de potassium du composé **MCMT** préalablement formé. Après quelques lavages aqueux, le composé **BMT** est obtenu avec un rendement de 60%. Ces deux composés ont été séchés plusieurs jours à 40°C sous vide. Contrairement à la littérature, nous avons recristallisé le composé **BMT** dans l'éthanol, pour obtenir des cristaux de couleur jaune pâle caractérisés par rayons X par le Dr. Jacques Pécaut (Voir illustration sur la Figure 167).

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

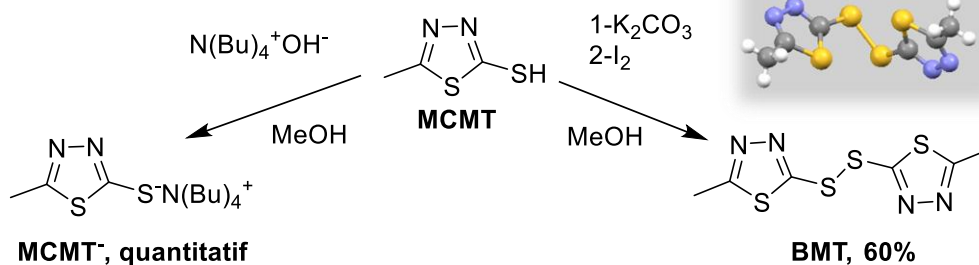


Figure 167 – Synthèse des composés MCMT et BMT pour leurs utilisations comme médiateur rédox.

Une fois ces deux précurseurs synthétisés, nous avons décidé de réaliser les premiers essais avec ce médiateur rédox sur deux colorants. Il nous a semblé pertinent d'utiliser le colorant **6OTPA-Iso** comme colorant de référence et le colorant **TPAT8-Altiso** qui présente un processus de régénération partiel, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 4. Pour cette première étude, nous avons choisi de préparer trois électrolytes contenant différentes concentrations du couple McMT⁻/BMT en conservant les mêmes conditions de préparation d'électrodes et d'imprégnation utilisées précédemment. Les caractéristiques I-V et les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs sont présentés sur la Figure 168.

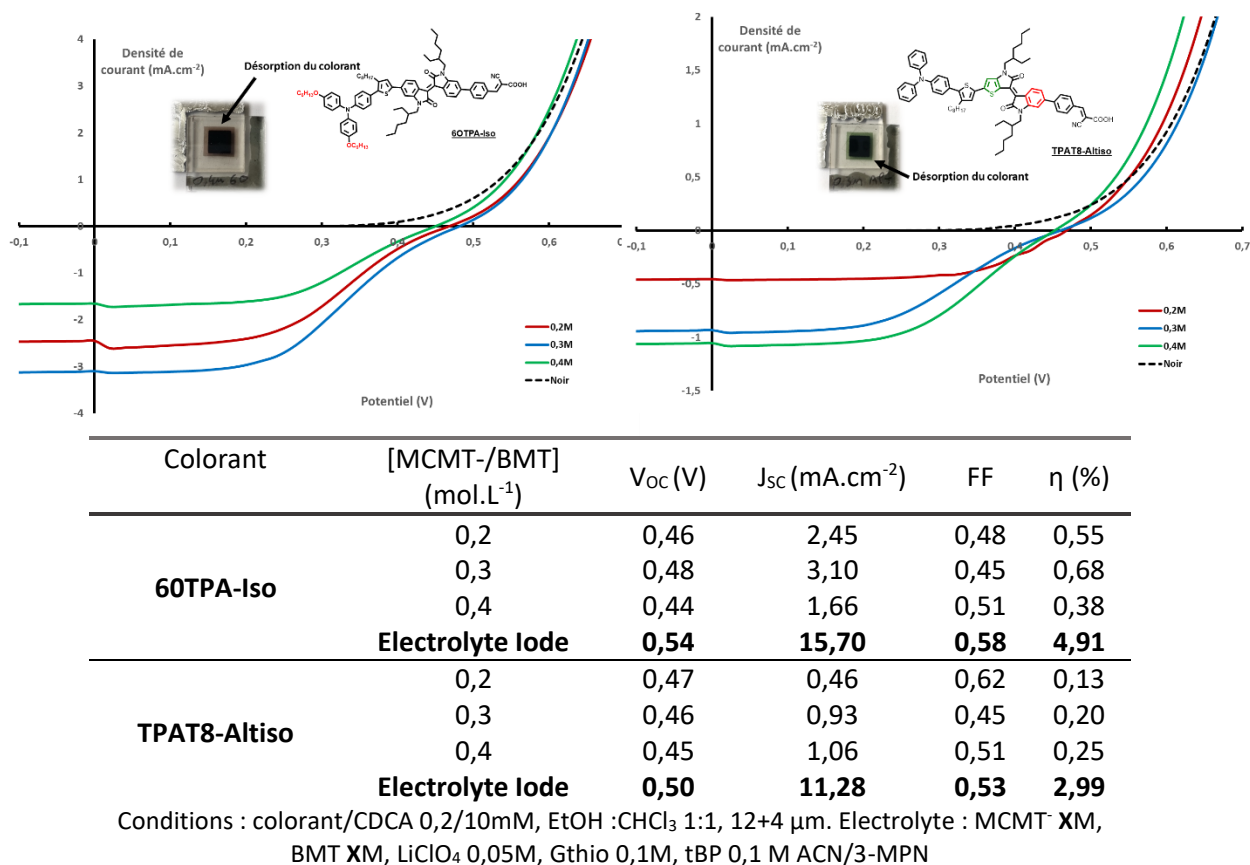


Figure 168 – Caractéristiques I-V et performances photovoltaïques des dispositifs solaires contenant le médiateur MCMT-/BMT avec les colorants 6OTPA et TPAT8-Altiso

Les dispositifs à base du médiateur McMT⁻/BMT présentent tous de plus faibles performances que les cellules de référence à base d'iode. Comme attendu, le fait de remonter le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox implique une diminution des V_{oc} obtenues avec les dispositifs à base de McMT⁻/BMT. Pour ces deux colorants, nous pouvons attribuer ces efficacités moins élevées principalement à la densité de courant générée qui apparaît bien plus faible avec le médiateur rédox organique qu'avec le médiateur iodé. En effet, on constate

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

que la densité de courant maximale avec le colorant **6OTPA-Iso** ($3,10 \text{ mA.cm}^{-2}$) a été obtenue à une concentration de $0,3\text{M}$ de McMT/BMT et à une concentration de $0,4\text{M}$ pour le colorant **TPAT8-Altiso** ($1,06 \text{ mA.cm}^{-2}$). Bien que l'origine de ces faibles J_{SC} ne soit pas clairement identifiée, nous avons pu observer plusieurs phénomènes indésirables avec cet électrolyte qui ont forcément un impact sur la densité de courant générée. Par exemple, dès la préparation de l'électrolyte, nous avons constaté une cristallisation du médiateur rédox au cours du temps ce qui indique une faible solubilité du médiateur rédox dans l'électrolyte. De surcroît, pour les deux colorants étudiés, nous avons aussi observé de manière très claire la désorption du colorant de la surface de l'électrode qui se manifeste par une coloration de l'électrolyte présent dans la cavité de la cellule (voir illustration Figure 168). Ces deux phénomènes ne sont pas clairement interprétés mais la formulation de l'électrolyte et notamment le choix du solvant est à revoir pour obtenir de meilleures performances.

Enfin, on peut noter la présence de caractéristiques I-V en « S-shape » pour ces deux colorants. Ce phénomène a déjà été observé de nombreuses fois et a été attribué à la mauvaise régénération à l'interface Electrolyte/Contre-électrode par des études de spectroscopie d'impédance^{46,47,50,51}. Ce problème a d'ailleurs été résolu en employant des contre-électrodes à base de PEDOT électro polymérisé à la surface du verre conducteur^{47,52}. En conclusion ces résultats préliminaires montrent la possibilité de remplacer l'iode dans les électrolytes mais de nombreux tests restent à faire pour conduire à des performances acceptables.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué plusieurs pistes d'amélioration des cellules à base de colorants à motifs isoindigo développés dans le cadre de cette thèse. La limitation des efficacités de conversion par le système TiO_2 /Iode nous a conduits à développer trois approches pour améliorer certains processus limitants.

Afin de réduire les processus de recombinaisons entre l'oxyde et l'électrolyte, nous avons modifié chimiquement le colorant **TPAT8-Iso** présentant les meilleures performances. L'introduction de chaînes alkoxyalcanes sur le groupement électro-riche a conduit au colorant **6OTPA-Iso** présentant des propriétés optoélectroniques relativement similaires au colorant de référence **TPAT8-Iso**. Ce colorant a conduit à une forte amélioration des performances photovoltaïques en dispositif et notamment de la densité de courant. L'optimisation des conditions d'imprégnation et de la formulation de l'électrolyte a permis d'atteindre un rendement de conversion de 7,01% et une densité de courant maximale de $20,55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette densité de courant est la plus élevée obtenue avec un colorant à base d'isoindigo dépassant le photocourant généré par le colorant de référence dans la littérature, **ICD-3** ($17,80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'amélioration de ces performances a été attribuée à une efficacité de conversion des photons en électrons bien plus haute dans le cas de **6OTPA-Iso** qu'avec **TPAT8-Iso**. En effet, les spectres IPCE obtenus ont montré une conversion de près de 80% sur une large gamme spectrale jusqu'à plus de 800 nm. A ce jour, l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette forte hausse des performances est d'attribuer cette amélioration à l'encombrement stérique des chaînes alkoxyalcanes permettant de tenir éloigné les anions du médiateur rédox afin de diminuer les recombinaisons Oxyde/Electrolyte comme illustré sur la Figure 169.

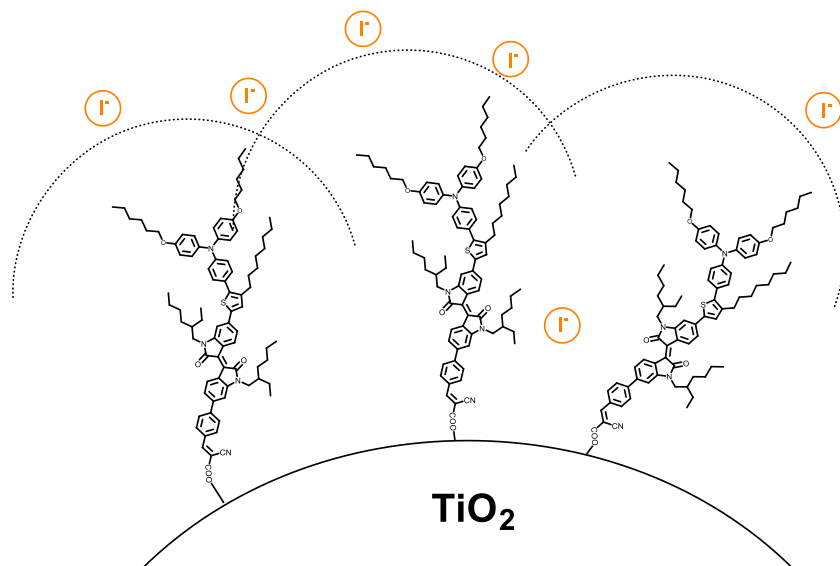


Figure 169 – Illustration de l'effet de l'encombrement stérique des chaînes alkoxyalcanes présentes sur le colorant 6OTPA-Iso

Deux autres stratégies plus exploratoires ont été développées pour essayer d'améliorer le processus d'injection. Le remplacement du TiO_2 par d'autres oxydes semi-conducteur est un sujet récurrent dans le domaine et a mené à de nombreuses études⁵³⁻⁵⁵. Pour des sensibilisateurs absorbeurs proche-infrarouge possédant des niveaux d'énergie HOMO et LUMO à la limite du système actuel, le remplacement du TiO_2 par l'oxyde de zinc ou le dioxyde d'étain peut potentiellement mener à une amélioration du processus d'injection.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

Les essais réalisés en ce sens dans le cadre de plusieurs collaborations nous ont conduits à de faibles performances aussi bien avec le ZnO (0,82%) qu'avec le SnO₂ (1,13%).

L'oxyde de zinc possède une V_{OC} similaire à celle du dispositif à base de TiO₂ mais, le faible temps d'imprégnation limite fortement la densité de courant générée. Pour le dioxyde d'étain, la densité de courant est plus élevée mais ces dispositifs souffrent d'une faible V_{OC} à cause du niveau de la bande de conduction plus bas de cet oxyde qui limite l'efficacité de ces dispositifs. Pour ces oxydes, l'amélioration du processus d'injection ne suffit pas à compenser ni la perte de V_{OC} ni l'augmentation des processus de recombinaisons bien connus de ces oxydes⁵⁶⁻⁵⁸.

La dernière stratégie adoptée concernait l'amélioration du processus de régénération par le remplacement du couple I₃⁻/I⁻ par un médiateur rédox organique, le couple MCMT⁻/BMT. Les dispositifs de tests réalisés avec ce couple ont malheureusement aussi conduit à de faibles rendements de conversion. Nous avons constaté l'apparition de plusieurs phénomènes indésirables qui n'étaient pas observés avec l'électrolyte à base d'iode. Premièrement ce médiateur rédox se trouve être peu soluble dans le mélange de solvants utilisé mais se révèle surtout être corrosif, ce qui engendre la désorption du colorant de l'électrode comme on peut le voir sur la Figure 170. De plus, la caractéristique I-V prend une forme de « S-shape » à cause de la régénération de l'iode à la contre électrode. Ce phénomène implique donc de changer la contre électrode à base de platine pour une contre électrode à base de polymères conducteurs.



Figure 170 - photo de deux cellules contenant l'électrolyte organique

Pour conclure, malgré plusieurs alternatives existantes, le système TiO₂/iode reste le système le plus efficace (voir Figure 171). La stratégie d'amélioration des performances par une modification chimique raisonnée à partir d'une structure type reste la piste la plus prometteuse pour atteindre une meilleure efficacité avec un colorant à absorption panchromatique.

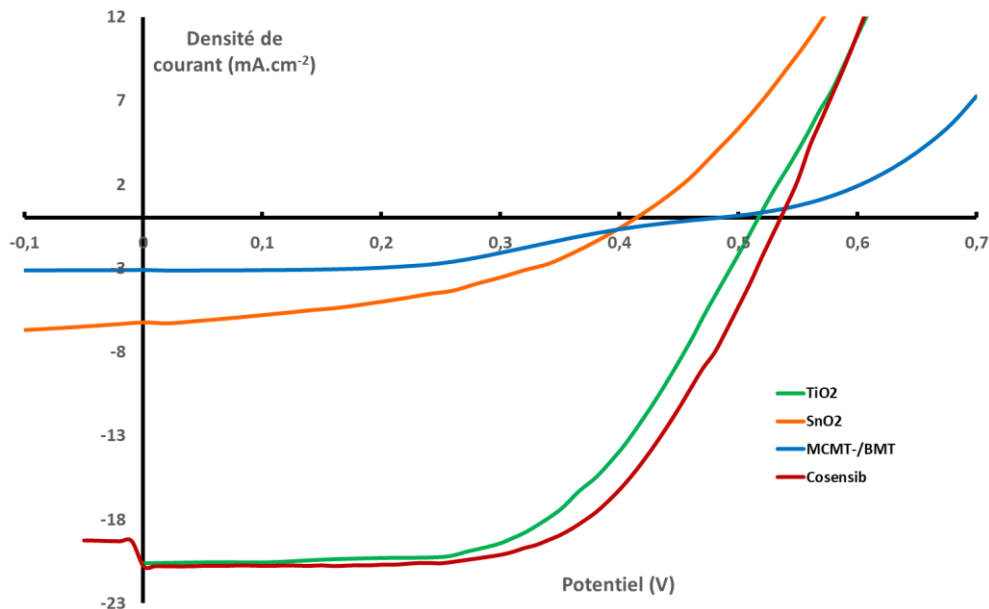


Figure 171 – Récapitulatif des performances photovoltaïques obtenus avec le colorant GOTPA-Iso et les différentes voies alternatives

V. Références

- (1) Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Burschka, J.; Moehl, T.; Grätzel, M.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. Molecular Engineering of Organic Dyes for Improved Recombination Lifetime in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1519–1525.
- (2) Chai, Q.; Li, W.; Wu, Y.; Pei, K.; Liu, J.; Geng, Z.; Tian, H.; Zhu, W. Effect of a Long Alkyl Group on Cyclopentadithiophene as a Conjugated Bridge for D–A– π –A Organic Sensitizers: IPCE, Electron Diffusion Length, and Charge Recombination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 14621–14630.
- (3) Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Koops, S.; Nazeeruddin, M. K.; Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Alkyl Chain Barriers for Kinetic Optimization in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16376–16383.
- (4) Jiang, X.; Marinado, T.; Gabrielsson, E.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A. Structural Modification of Organic Dyes for Efficient Coadsorbent-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2799–2805.
- (5) Xu, M.; Li, R.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. Energy-Level and Molecular Engineering of Organic D– π –A Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770–19776.
- (6) Robson, K. C. D.; Hu, K.; Meyer, G. J.; Berlinguette, C. P. Atomic Level Resolution of Dye Regeneration in the Dye-Sensitized Solar Cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1961–1971.
- (7) Freitag, M.; Giordano, F.; Yang, W.; Pazoki, M.; Hao, Y.; Zietz, B.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Copper Phenanthroline as a Fast and High-Performance Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9595–9603.
- (8) Freitag, M.; Teuscher, J.; Saygili, Y.; Zhang, X.; Giordano, F.; Liska, P.; Hua, J.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells for Efficient Power Generation under Ambient Lighting. *Nat. Photonics* **2017**, *11*, 372–378.
- (9) Hamann, T. W. The End of Iodide? Cobalt Complex Redox Shuttles in DSSCs. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3111.
- (10) Shen, Z.; Chen, J.; Li, X.; Li, X.; Zhou, Y.; Yu, Y.; Ding, H.; Li, J.; Zhu, L.; Hua, J. Synthesis and Photovoltaic Properties of Powerful Electron-Donating Indeno[1, 2-b]Thiophene-Based Green D–A– π –A Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3518–3525.
- (11) Cong, J.; Yang, X.; Kloo, L.; Sun, L. Iodine/Iodide-Free Redox Shuttles for Liquid Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9180–9194.
- (12) Tian, H.; Jiang, X.; Yu, Z.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Based on an Iodine-Free Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7328–7331.
- (13) Bialas, D.; Suraru, S.-L.; Schmidt, R.; Würthner, F. Thiophene-Functionalized Isoindigo Dyes Bearing Electron Donor Substituents with Absorptions Approaching the near Infrared Region. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6127.
- (14) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 96–101.
- (15) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (16) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2010–2018.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

- (17) Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Effect of Different Dye Baths and Dye-Structures on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Triphenylamine Dyes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023–11033.
- (18) Bouclé, J.; Ackermann, J. Solid-State Dye-Sensitized and Bulk Heterojunction Solar Cells Using TiO₂ and ZnO Nanostructures: Recent Progress and New Concepts at the Borderline. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 355–373.
- (19) Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S. M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12321–12325.
- (20) Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688–4694.
- (21) Lamberti, A.; Gazia, R.; Sacco, A.; Bianco, S.; Quaglio, M.; Chiodoni, A.; Tresso, E.; Pirri, C. F. Coral-Shaped ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanodes. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22*, 189–197.
- (22) Idígoras, J.; Godfroy, M.; Joly, D.; Todinova, A.; Maldivi, P.; Oskam, G.; Demadrille, R.; Anta, J. A. Organic Dyes for the Sensitization of Nanostructured ZnO Photoanodes: Effect of the Anchoring Functions. *RSC Adv* **2015**, *5*, 68929–68938.
- (23) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490–4493.
- (24) Das, S.; Jayaraman, V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *66*, 112–255.
- (25) Wang, H.; Rogach, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 123–133.
- (26) Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Jose, R. Tin Oxide as a Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells: Current Progress and Future Challenges. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 1039–1052.
- (27) Dong, Z.; Ren, H.; Hessel, C. M.; Wang, J.; Yu, R.; Jin, Q.; Yang, M.; Hu, Z.; Chen, Y.; Tang, Z.; *et al.* Quintuple-Shelled SnO₂ Hollow Microspheres with Superior Light Scattering for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 905–909.
- (28) Teh, J. J.; Ting, S. L.; Leong, K. C.; Li, J.; Chen, P. Gallium-Doped Tin Oxide Nano-Cuboids for Improved Dye Sensitized Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11377–11382.
- (29) Pang, H.; Yang, H.; Guo, C. X.; Li, C. M. Functionalization of SnO₂ Photoanode through Mg-Doping and TiO₂-Coating to Synergically Boost Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6261–6265.
- (30) Li, X.; Yu, Q.; Yu, C.; Huang, Y.; Li, R.; Wang, J.; Guo, F.; Zhang, Y.; Gao, S.; Zhao, L. Zinc-Doped SnO₂ Nanocrystals as Photoanode Materials for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 8076–8082.
- (31) Vega-Poot, A. G.; Macías-Montero, M.; Idígoras, J.; Borrás, A.; Barranco, A.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Lizama-Tzec, F. I.; Oskam, G.; Anta, J. A. Mechanisms of Electron Transport and Recombination in ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1088–1097.
- (32) Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Tillard, M.; Jones, D. J.; Rozière, J. Dopant-Driven Nanostructured Loose-Tube SnO₂ Architectures: Alternative Electrocatalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18298–18307.
- (33) Savych, I.; Subianto, S.; Nabil, Y.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J. Negligible Degradation upon in Situ Voltage Cycling of a PEMFC Using an Electrospun Niobium-

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

- Doped Tin Oxide Supported Pt Cathode. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 16970–16976.
- (34) Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Ahmed, I.; Ab Rahim, M. H.; Ismail, J.; Jose, R. Multiporous Nanofibers of SnO₂ by Electrospinning for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 17427–17434.
- (35) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 333–341.
- (36) Pazoki, M.; Cappel, U. B.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Characterization Techniques for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 672–709.
- (37) Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. Fabrication of Screen-Printing Pastes from TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15*, 603–612.
- (38) Basu, K.; Benetti, D.; Zhao, H.; Jin, L.; Vetrone, F.; Vomiero, A.; Rosei, F. Enhanced Photovoltaic Properties in Dye Sensitized Solar Cells by Surface Treatment of SnO₂ Photoanodes. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23312.
- (39) Kay, A.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930–2935.
- (40) Sabate, J.; Anderson, M. A.; Kikkawa, H.; Xu, Q.; Cervera-March, S.; Hill, C. G. Nature and Properties of Pure and Nb-Doped TiO₂ Ceramic Membranes Affecting the Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid as a Model of Halogenated Organic Compounds. *J. Catal.* **1992**, *134*, 36–46.
- (41) Lü, X.; Mou, X.; Wu, J.; Zhang, D.; Zhang, L.; Huang, F.; Xu, F.; Huang, S. Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO₂ Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 509–515.
- (42) Yang, M.; Ding, B.; Lee, J.-K. Surface Electrochemical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide Nanorods and Their Effect on Carrier Collection Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2014**, *245*, 301–307.
- (43) Shouji, E.; Matsui, H.; Oyama, N. Examination of Reactivity of Protonated and Deprotonated 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole and Its Derivatives by Electrochemical Experiment and Semiempirical MO Calculation. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417*, 17–24.
- (44) Shouji, E.; Buttry, D. A. A Mechanistic Study of the Influence of Proton Transfer Processes on the Behavior of Thiol/Disulfide Redox Couples. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2239–2247.
- (45) Tatsuma, T.; Matsui, H.; Shouji, E.; Oyama, N. Reversible Electron Transfer Reaction between Polyaniline and Thiol/Disulfide Couples. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14016–14021.
- (46) Tian, H.; Gabrielsson, E.; Yu, Z.; Hagfeldt, A.; Kloo, L.; Sun, L. A Thiolate/Disulfide Ionic Liquid Electrolyte for Organic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Pt-Free Counter Electrodes. *Chem Commun* **2011**, *47*, 10124–10126.
- (47) Tian, H.; Yu, Z.; Hagfeldt, A.; Kloo, L.; Sun, L. Organic Redox Couples and Organic Counter Electrode for Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9413–9422.
- (48) Tian, H.; Sun, L. Iodine-Free Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10592.

Chapitre 5 - Vers des approches alternatives pour l'utilisation des matériaux absorbeurs proche infrarouge

- (49) Danehy, J. P.; Doherty, B. T.; Egan, C. P. Oxidation of Organic Divalent Sulfur by Iodine. II. Equilibrating Thiol-Iodine-Disulfide-Hydrogen Iodide System in Acetic Acid and Evidence for Sulfenyl Iodide Intermediates. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2525–2530.
- (50) Burschka, J.; Brault, V.; Ahmad, S.; Breau, L.; Nazeeruddin, M. K.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Influence of the Counter Electrode on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using a Disulfide/Thiolate Redox Electrolyte. *Energy Env. Sci* **2012**, *5*, 6089–6097.
- (51) Xu, X.; Cao, K.; Huang, D.; Shen, Y.; Wang, M. Disulfide/Thiolate Based Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells: An Impedance Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25233–25241.
- (52) Theerthagiri, J.; Senthil, A. R.; Madhavan, J.; Maiyalagan, T. Recent Progress in Non-Platinum Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 928–945.
- (53) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, Part 1, 234–246.
- (54) Kumar, R.; Umar, A.; Kumar, G.; Nalwa, H. S.; Kumar, A.; Akhtar, M. S. Zinc Oxide Nanostructure-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 4743–4795.
- (55) Joly, D.; Jung, J.-W.; Kim, I.-D.; Demadrille, R. Electrospun Materials for Solar Energy Conversion: Innovations and Trends. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10173–10197.
- (56) Green, A. N. M.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525–12533.
- (57) Anta, J. A.; Guillén, E.; Tena-Zaera, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11413–11425.
- (58) Son, D.-Y.; Lee, C.-R.; Shin, H.-W.; Jang, I.-H.; Jung, H. S.; Ahn, T. K.; Park, N.-G. Understanding the Role of the Dye/Oxide Interface via SnO₂-Based MK-2 Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 15193–15200.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont consisté à développer de nouveaux matériaux absorbeurs visible-proche infrarouge pour une application en cellules solaires organiques et plus particulièrement dans le domaine des cellules solaires à colorant.

Cette technologie alternative aux panneaux à base de silicium se pose comme une variante intéressante pour des projets d'intégration de panneaux photovoltaïques dans un bâtiment. L'utilisation de panneaux colorés et semi-transparents peut contribuer à l'élaboration de projets plus esthétiques et venir en complément de l'utilisation de panneaux à base de silicium. Les propriétés de diffusion de la couche d'oxyde permettent d'utiliser ces modules en position verticale. De plus, cette technologie permet aussi de continuer à convertir des photons même en conditions non idéales (météo nuageuse ou faible éclairage) à l'inverse des panneaux inorganiques. Cette technologie ne se pose pas comme une concurrente aux panneaux à base de silicium mais bien comme une technologie complémentaire pour la génération d'énergie photovoltaïque au sein d'un bâtiment. Le faible coût de production et la facilité de mise en œuvre de ces panneaux en font des candidats idéaux pour augmenter la part des énergies vertes dans le mix énergétique des pays signataires de la COP21.

Dans le domaine des cellules solaires à colorant, l'optimisation de chaque composant constitutif de la cellule a conduit à la maturation de cette technologie qui se traduit par des rendements supérieurs à 10%, des durées de vie supérieures à 10 ans et des procédés de fabrications de modules de grande taille. Les améliorations des dix dernières années dans le domaine ont permis d'atteindre des rendements de conversion de 14 %, et ont posé les bases du développement des cellules perovskites qui en s'inspirant des cellules à colorant ont vu progresser les rendements au-delà de 20 %.

Dans les cellules à colorants, les photo-sensibilisateurs n'absorbent généralement qu'une faible portion du spectre solaire dans la gamme UV-Visible très souvent inférieure à 700 nm. Passer d'une limite d'absorption de 700 nm à 900 nm permettrait d'absorber presque deux fois plus de photons (de 28% à 49%) et donc de potentiellement augmenter la densité de courant générée.

Cette stratégie d'amélioration par l'élargissement de la gamme d'absorption a déjà fait l'objet de nombreuses études et dans le chapitre 2, nous avons identifié deux catégories de molécules, les colorants de type organométallique et les colorants purement organiques.

Les complexes organométalliques peuvent mener à de fortes densités de courant (jusqu'à 30 mA.cm⁻² pour le composé **DX3**) mais ils utilisent des métaux rares et potentiellement toxiques (Ruthénium et Osmium). De même, les complexes à base de métaux moins nobles (Zinc ou Bore) présentent des propriétés optiques d'absorption dans le domaine proche infrarouge intéressantes mais conduisent seulement à de faibles rendements de conversion. De plus, la synthèse et la purification de ces complexes peuvent se révéler difficiles.

Les colorants purement organiques peuvent présenter des propriétés d'absorption proche infrarouge importantes mais les motifs ioniques tels que les polyméthines et les squaraines limitent leurs stabilités dans le temps et donc leurs utilisations en cellules solaires. Avec les colorants de type « donneur-accepteur », chaque synthon électro-riche ou électro-déficient utilisé influence les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule. Ceci nous permet de moduler aisément les propriétés optoélectroniques de ces matériaux pour aller absorber dans le domaine proche-infrarouge.

L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 2 nous a mené à proposer un cahier des charges pour définir les objectifs de cette thèse :

Conclusion générale

- L'objectif premier était de synthétiser des colorants asymétriques de structure D-A- π -A comportant de nouveaux motifs électro-déficients.
- Les voies de synthèse mises en place devaient rester simples et comporter moins de 8 étapes pour aboutir au colorant cible avec un rendement global de synthèse supérieur à 20%.
- Les colorants synthétisés devaient présenter une forte absorption dans le domaine proche infrarouge A (au-dessus de 700 nm) afin de récupérer des photons généralement inutilisés pour augmenter la densité de courant générée.
- Il était nécessaire de contrôler les niveaux d'énergie pour qu'ils soient compatibles avec le système oxyde/médiateur rédox utilisé (TiO₂/Iode). Ce point était fondamental puisqu'il impliquait que les processus d'injection et de régénération restent favorables.

Pour répondre à cette problématique, nous avons identifié le motif benzothiadiazole et plusieurs de ses dérivés comme motifs électro-déficients intégrables au sein d'un colorant organique. Parmi les quatre dérivés présentés, nous avons choisi d'étudier le motif thienothiadiazole et différentes triphénylaminés substituées utilisées comme groupement électro-riches.

Sur le plan synthétique, tout d'abord, la principale difficulté a été de dissymétriser ce motif habituellement utilisé de manière symétrique. Nous avons conçu trois voies de synthèse présentant une méthode de désymétrisation différente dans chacune des stratégies envisagées. Sur des motifs fortement électro-déficients, les méthodes de couplage organométallique se révèlent très peu sélectives et conduisent presque exclusivement aux produits di-couplés. La réaction de formylation de Vilsmeier-Haack a permis de synthétiser cinq nouveaux aldéhydes précurseurs de colorants dissymétriques. Toutes les étapes de synthèse ont été optimisées jusqu'à obtenir des rendements supérieurs à 70 %. Enfin la dernière méthode de désymétrisation du thienothiadiazole a conduit à la synthèse d'un précurseur de colorant en quatre étapes, avec un rendement global de synthèse de 50% ce qui est bien supérieur au prérequis de 20 % fixé dans le cahier des charges. Pour conclure sur la synthèse, la méthode de désymétrisation par débromation développée dans ce chapitre 3 se révèle être la plus valorisable pour une synthèse des produits à grande échelle.

Les cinq aldéhydes obtenus montrent tous une forte absorption dans la gamme UV-visible et proche infrarouge. Les coefficients d'extinction molaire sont supérieurs à 20000 M⁻¹.cm⁻¹ y compris dans la région proche infrarouge. L'absorption de ces matériaux précurseurs s'étend jusqu'à 855 nm pour l'aldéhyde **3.24** et présentent de 12 % à 25 % d'absorption dans la gamme proche infrarouge. Le constat est valable pour les deux colorants **CA01** et **CA03** dont le pied de bande atteint 925 nm soit un fort pourcentage de 38% d'absorption dans la gamme spectrale voulue. Ces matériaux présentent tous des propriétés optiques conformes à nos attentes.

Par contre, les propriétés électroniques de ces colorants montrent des niveaux d'énergie HOMO très proches du potentiel d'oxydoréduction de l'iode ce qui nous a amené à penser que ces matériaux seraient peu efficaces en dispositifs de test.

Conclusion générale

Comme attendu, les essais en cellules solaires de tests ont conduit à de très faibles rendements de conversion confirmant que les niveaux d'énergie ne sont pas favorables pour une utilisation avec le système redox retenu. Malgré des essais d'optimisation des conditions de fabrication des cellules, les rendements de conversion restent faibles en partie à cause d'une force motrice de régénération très faible.

Ce premier chapitre nous a montré qu'une forte absorption dans la gamme proche infrarouge est réalisable mais qu'elle se fait au détriment de l'alignement des niveaux d'énergie par rapport au système utilisé. Ces deux paramètres indissociables sont fondamentaux pour obtenir des performances photovoltaïques intéressantes.

En parallèle de cette thèse des travaux à l'Université de Strasbourg par Bulut et al.¹ avec de petites molécules à base de thienothiadiazole ont été réalisés pour les cellules solaires organiques. Malgré des domaines d'absorption intéressants (Figure 172), les faibles résultats de ces molécules en dispositifs nous ont confortés dans l'idée de changer de voie et d'envisager l'utilisation de nouvelles briques électro-déficientes.

Suite à cela, la réorientation du sujet vers la synthèse de composés à base d'isoindigo a été décidée en proposant deux stratégies complémentaires visant à mieux adapter la position du niveau d'énergie HOMO sans pour autant modifier le niveau d'énergie LUMO. La première a utilisé le concept de structure « donneur-accepteur » du colorant pour introduire deux motifs électro-riches **TPAT8** et **TPAF**. La deuxième stratégie a consisté à modifier la structure chimique interne du motif isoindigo. Nous avons envisagé six colorants cibles grâce à ces deux stratégies.

Le début de ces travaux a commencé par la synthèse des trois briques électro-déficientes dérivé du motif isoindigo. Les travaux de synthèse ont mené aux trois synthons de base isoindigo, benzothienoisoindigo et thienoisoindigo. La désymétrisation de ces motifs a été réalisée grâce à un couplage de Suzuki-Miyaura et par une mono-bromation sélective. Les rendements de synthèse des trois briques de bases **4.2**, **4.9** et **4.11** sont tous supérieur à 20% ce qui permet d'envisager ces briques à plus grande échelle.

Le couplage des trois synthons électro-déficients aux deux groupes électro-riches ont été réalisés grâce à un couple de Stille avec des rendements de synthèse supérieurs à 70 % sauf dans le cas du composé **4.16** à cause d'une formation limitée du composé organostannique. La conversion des six aldéhydes obtenus en fonction d'accroche acide cyanoacrylique a permis d'obtenir six colorants avec de très bons rendements de synthèse présentant des couleurs variées et relativement rares dans le domaine des cellules à colorant comme le mauve, le bleu ou le vert visible sur la Figure 149.



Figure 172 - Composé à base de thienothiadiazole en solution

Conclusion générale



Figure 173 - Solutions de gauche à droite de TPAT8-Iso, TPAF-Iso, TPAT8-Altiso, TPAF-Altiso, TPAT8-Tiso et TPAF-Tiso dans le chloroforme

La modification du spectre d'absorption dans le domaine visible mais surtout dans le domaine proche-infrarouge de ces composés a été étudiée par spectroscopie UV-visible. En effet, le pourcentage d'absorption dans le proche infrarouge des colorants à base d'isoindigo est faible mais il est très augmenté pour les colorants à base de thienoisoindigo. Le colorant **TPAF-Iso** présente une absorption relative de 35% avec une absorption panchromatique allant jusqu'à 845 nm. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été mesurés par électrochimie et comme attendu, les niveaux d'énergie LUMO mesurés sont tous correctement alignés par rapport à la bande de conduction de l'oxyde conduisant à une force motrice d'injection théoriquement suffisante pour une injection efficace. Par contre le niveau d'énergie HOMO varie pour chaque colorant ce qui montre que notre stratégie a été efficace pour moduler ce niveau.

Les premiers dispositifs solaires de tests ont montré que la moindre modification du système étudié (telle que l'origine commerciale des électrodes) conduit à une variation très forte des paramètres photovoltaïques. Même avec de faibles modifications, l'efficacité de conversion est grandement impactée ce qui souligne le placement limite des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par rapport au système TiO₂/iode utilisé.

Après avoir optimisé les conditions de fabrication des cellules, des rendements de conversion photovoltaïques variant de 0,45% à 5,76% ont été obtenus. Le colorant **TPAT8-Iso** qui présente la plus faible gamme d'absorption (inférieure ou égale à 700 nm) montre le meilleur rendement de conversion de ces six colorants avec une efficacité de 5,76%. Les mesures des spectres IPCE nous ont confirmé l'absorption et la conversion des photons de la gamme proche infrarouge ce qui est conforme à notre cahier des charges.

Il convient de noter l'apparition de caractéristiques I-V en forme de S (« S-shape ») pour les motifs benzothienoisoindigo et thienoisoindigo ce qui diminue fortement les performances photovoltaïques.

L'origine de cette courbe « S-shape » qui limite les efficacités de ces colorants a été déterminé par notre collaboration avec l'équipe espagnole du professeur Emilio Palomares. Trois principales raisons à la limitation des efficacités de conversion lors de la modification de la structure du cœur isoindigo ont été identifiées et parfaitement comprises grâce à une étude par modélisation complétée par des mesures photophysiques:

- Une étude computationnelle nous a montré que les sites d'interactions avec l'iode menant à la régénération du colorant sont situés proche de la surface de l'oxyde pour les colorants à base de benzothienoisoindigo et de thienoisoindigo. Cette proximité induit une augmentation des recombinaisons entre l'iode présent dans l'électrolyte et la surface du TiO₂. Ce constat théorique a été confirmé par les mesures de photopotential transitoire réalisées sur les dispositifs.

Conclusion générale

- Cette étude théorique nous a mené à établir une corrélation directe entre le moment dipolaire des molécules et la tension en circuit ouvert générée en cellules. Nous avons attribué ce phénomène au déplacement de la bande de conduction du TiO_2 par l'effet d'un dipôle d'interface créé par le colorant greffé à la surface de l'oxyde. Nous avons démontré que le faible moment dipolaire des colorants **TPAT8-Altiso**, **TPAT8-Tiso**, **TPAF-Altiso** et **TPAF-Tiso** couplé au caractère quinoïdal (observé par DFT) du système pi-conjugué induit une faible dissociation de l'exciton et donc un processus d'injection partiellement efficace. La détermination des moments dipolaires par des calculs pourrait nous aider à identifier les structures pouvant mener potentiellement aux V_{oc} les plus élevés en cellules. Cette observation est intéressante car elle pourrait, à l'avenir, être utilisée de manière prédictive.
- Les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire ont révélé que le principal facteur limitant l'efficacité pour ces colorants reste le niveau d'énergie HOMO situé trop proche du potentiel d'oxydoréduction du couple rédox. Cette résistance interne attribué au processus de régénération, peut expliquer les formes « S-shape » des courbes I-V des colorants à base d'isoindigo modifié ainsi que les faibles densités de courant obtenues avec ces photo-sensibilisateurs malgré une absorption panchromatique.

Les conclusions tirées de cette étude nous ont conduit à aborder trois nouvelles perspectives d'amélioration du système absorbeur proche infrarouge. La première approche a consisté à améliorer la structure chimique du colorant **TPAT8-Iso** par l'ajout de chaînes alkoxyalcanes sur le motif électro-riche de la molécule conduisant au colorant **GOTPA-Iso** avec de très bons rendements de synthèse. Les propriétés optoélectroniques de ces deux colorants sont similaires mais le colorant **GOTPA-Iso** montre un rendement de conversion de 7,01% et une densité de courant maximale de $20,55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette densité de courant est la plus élevée obtenue avec un colorant à base d'isoindigo dépassant le photocourant généré par le colorant de référence dans la littérature, **ICD-3** ($17,80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Elle égale même la densité de courant obtenue avec le colorant **N749 « black dye »** à base de ruthénium ce qui place le colorant **GOTPA-Iso** parmi les meilleurs colorants panchromatiques de la littérature. A ce jour, l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette forte hausse des performances est liée à l'encombrement stérique des chaînes alkoxyalcanes permettant de maintenir éloigné de la surface les anions du médiateur rédox ce qui contribue à diminuer les processus de recombinaison entre l'oxyde et l'électrolyte.

Lors de tests préliminaires, le remplacement du TiO_2 par l'oxyde de zinc ou le dioxyde d'étain avait pour objectif d'améliorer le processus d'injection des colorants montrant un niveau LUMO proche de la bande de conduction de l'oxyde. Deux collaborations nous ont permis de tester trois oxydes (ZnO , SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Nb}$).

Les dispositifs à base d'oxyde de zinc ont présenté une V_{oc} plus élevée que ceux à base d'oxyde de titane mais ont conduit à des faibles densités de courant. Ces performances sont fortement limitées par le faible temps d'imprégnation de ces électrodes et une bande de conduction au même niveau que le dioxyde de titane.

Lorsque l'on utilise le dioxyde d'étain pure ou dopé au niobium on observe de faibles V_{oc} et densités de courants. La position des bandes de conduction plus basse que celle du TiO_2 aurait pu favoriser le processus d'injection et améliorer la densité de courant générée. Ce n'est pas ce qui a été observé et ceci pourrait provenir du point isoélectrique de ces oxydes d'étain plus

Conclusion générale

bas que celui du TiO₂. En effet l'acidité de la surface peut limiter le greffage du colorant à la surface, ce qui influe fortement sur la densité de courant générée.

En définitif, aucun de ces oxydes n'atteint les performances obtenues avec l'oxyde de titane car l'amélioration du processus d'injection ne suffit pas à compenser ni la perte en V_{oc}, ni l'augmentation des processus de recombinaisons.

La dernière stratégie adoptée visait à améliorer le processus de régénération par le remplacement du couple I₃⁻/I⁻ par un médiateur rédox organique, le couple MCMT⁻/BMT. Les cellules solaires réalisées avec ce couple ont malheureusement aussi conduit à de faibles rendements de conversion. Nous avons constaté l'apparition de plusieurs phénomènes indésirables qui n'étaient pas observés avec l'électrolyte à base d'iode. Premièrement ce médiateur rédox se trouve être peu soluble dans le mélange de solvants utilisés mais se révèle surtout corrosif ce qui engendre la désorption du colorant de l'électrode. De plus, la caractéristique I-V prend une forme de « S-shape » notamment à cause de la contre électrode de platine incompatible avec ce couple rédox.

Pour conclure, malgré plusieurs alternatives existantes, le système TiO₂/iode reste le système le plus efficace. La stratégie d'amélioration des performances par design moléculaire raisonné appuyé par la modélisation reste la piste la plus prometteuse pour atteindre une meilleure efficacité avec un colorant à absorption panchromatique.

Afin de replacer ce travail dans un contexte international, nous avons placé les performances des colorants synthétisés par rapport aux colorants présentés dans le chapitre bibliographique dans la Figure 174.

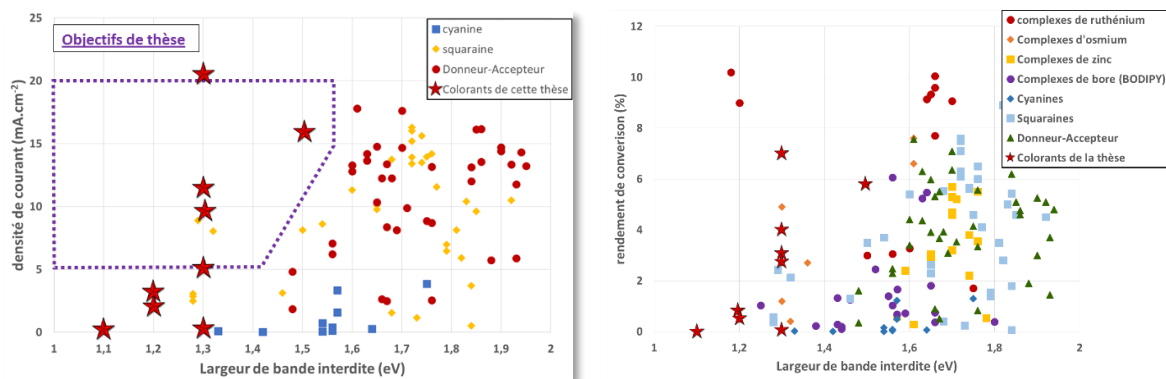


Figure 174 - Densité de courant de dispositifs DSSC en fonction de la largeur de bande interdite pour les colorants organiques absorbeurs proche infrarouge.

Pour rappel, le bandgap limite théorique a été calculé en prenant en compte les forces motrices d'injection et de régénération dans la formule ci-dessous :

$$E_{g \max} = (-4 + 0,15) - (-4,95 - 0,2) = 1,3 \text{ eV}$$

Les colorants synthétisés dans ces travaux de thèse ont tous des largeurs de bande interdite inférieures à 1,5 eV comme attendu. Ceux présentant un bandgap inférieur à 1,3 eV produisent très peu de courant et sont limités par les faibles forces motrices d'injection et de régénération. Au contraire les colorants se rapprochant de 1,3 eV peuvent arriver à générer de fortes densités de courant et même mener à des rendements appréciables. Le colorant **6OTPA-Iso** atteint même une forte densité de courant pour un colorant organique et un rendement de conversion de 7% avec un bandgap inférieur à 1,6 eV.

Ces nouveaux colorants panchromatiques montrent bien qu'il est possible d'obtenir des colorants montrant une forte absorption, des niveaux d'énergie correctement positionnés et un structure chimique limitant les phénomènes de recombinaison.

Conclusion générale

En perspective de ce travail, on peut envisager d'utiliser le colorant **6OTPA-Iso** en cosensibilisation avec un autre colorant montrant une forte efficacité de conversion dans le domaine UV-visible. Cette cosensibilisation permettrait de combler les gammes spectrales moins absorbantes de chaque colorants et ainsi d'augmenter encore la densité de courant générée. C'est cette stratégie qui a conduit au rendement de conversion record de 14,64% par Eom et al.² présenté au début de cette thèse.

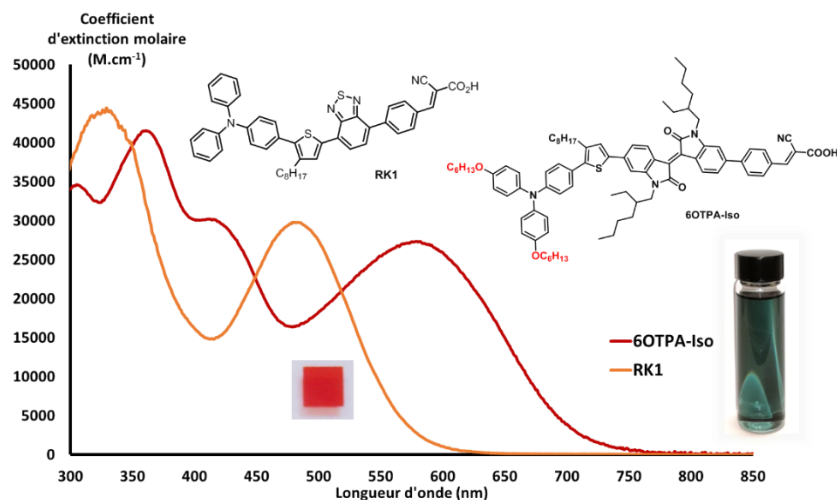


Figure 175 - Spectre d'absorption des colorants RK1 et 6OTPA-Iso

Une des perspectives que l'on peut évoquer concerne les aldéhydes non convertis en colorants qui peuvent être utiles pour la synthèse de petites molécules absorbeurs proche-infrarouge pour les cellules solaires à hétérojonction volumique. Elles peuvent aussi être utiles comme photo-détecteur infrarouge à base de matériaux organiques.

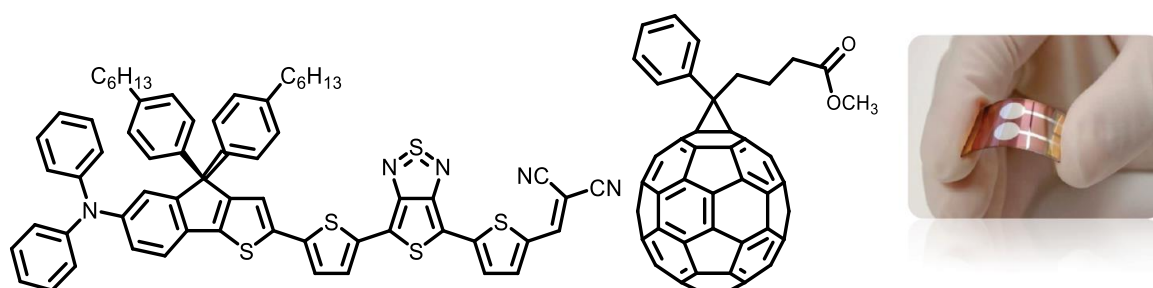


Figure 176 - Structure envisageable pour une application en cellule solaires organiques avec les aldéhydes à base de thienothiadiazole

Ces travaux de thèse se situent dans un domaine très concurrentiel avec des matériaux déjà très performants. La difficulté de ce projet a surtout été de trouver un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électrochimiques de nos matériaux. Ces travaux de synthèse et d'étude des matériaux ont permis d'établir des relations structures-propriétés fondamentales sur ces molécules présentant un comportement à la limite du système.

Ce travail pluridisciplinaire a nécessité de maîtriser de nombreuses techniques à la fois en synthèse, en caractérisation, et de nombreux aspects de la fabrication d'une cellule solaire à colorant. Bien que ces molécules présentent des performances qui ne sont pas à l'état de l'art, la compréhension fine des processus limitant l'efficacité est un point critique développé dans cette thèse qui nous permettra à l'avenir de proposer des structures de colorants plus efficaces.

Conclusion générale

Chimiste organicien de formation, ces travaux de thèse m'ont permis d'élargir considérablement mes connaissances sur les concepts physiques parfois complexes de ces cellules et sur le fonctionnement des cellules solaires à colorant.

- (1) Bulut, I.; Lévêque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Méry, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N. LUMO's Modulation by Electron Withdrawing Unit Modification in Amorphous TAT Dumbbell-Shaped Molecules. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 6620–6628.
- (2) Eom, Y. K.; Kang, S. H.; Choi, I. T.; Yoo, Y.; Kim, J.; Kim, H. K. Significant Light Absorption Enhancement by a Single Heterocyclic Unit Change in the π -Bridge Moiety from Thieno[3,2-b]Benzothiophene to Thieno[3,2-b]Indole for High Performance Dye-Sensitized and Tandem Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2297–2308.

Experimental part

I. Instrumentation

The thin layer chromatography (TLC) were carried out on Alugram® Macherey Nagel sheets. The purification by column chromatography was carried out on silica gel Geduran® Si₆₀ Merck (0.063-0.2 mm)

NMR spectra were recorded on Bruker AC 200 MHz and Bruker AC 400 MHz spectrometers. The deuterated solvents used were chloroform-*d* (¹H, δ: 7.26 ppm, ¹³C, δ: 77.16 ppm), DMSO-*d* (¹H δ: 2.50 ppm, ¹³C, δ: 39.52 ppm), tetrahydrofuran-*d* (¹H, δ: 3.58 ppm, ¹³C, δ: 67.21 ppm) and dichloromethane-*d* (¹H, δ: 5.32 ppm, ¹³C, δ: 53.84 ppm). The follow abbreviations were used: s for singlet, d for doublet, t for triplet, m for multiplet. All synthesis intermediates and final products were characterized by ¹H and ¹³C NMR to confirm their structures.

Elementary analysis and high resolution mass spectrometry were carried by elementary analysis and high resolution mass spectrometry at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) in Rennes. EI-HRMS were carried out on a Bruker MaXis 4G (Upgrade of MicroTOF- Q2) and elemental analysis on a Microanalyseur Flash EA1112.

UV-vis absorption spectra of all dyes were recorded from solutions 5.10⁻⁵ M and 10⁻⁵ M in dichloromethane and anchored on transparent TiO₂ electrode of 2 μm thickness. The spectrometer used is from Agilent technologies Cary 60 spectrometer (wavelength range: 180-1100 nm; resolution: 1 nm).

Electrochemical studies of the dyes molecules were carried out in a 5mL three-electrode electrochemical cell equipped with a planar platinum working electrode (6 mm), a Ag wire counter electrode, and a Ag/AgCl mesh quasi-reference electrode. DPV and CV measurements were carried out on an Autolab potentiostat. All the solvents used for these measurements were distilled and freeze pumped by the Freeze-pump-thaw method. The potential was calibrated using the Fc/Fc⁺ couple as an internal standard. The HOMO and LUMO energy levels were obtained with this formulae by taking -4.8 eV as reference in vacuum for the ferrocene¹
= HOMO/LUMO= -4,8-(E_{ox/red}-E_{Fc/Fc⁺}) eV.

X-ray diffractogram on single crystal were recorded using a Siemens D5000 X-ray diffractometer with a $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation source ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). The operation power was 40 kV, 30 mA and the collimator was 0.8 mm in diameter.

Density functional theory calculations were performed using ADF modeling suite software. The lowest energy conformation were chosen using MM2 with Chem3D software. Then a more accurate geometry optimization was carried out with VWN and PBE functional corrected for dispersion using Grimme 3 methodology with basis sets TZ2P (triple zeta + 2 polarization functions), all in a solvent phase modelled through the COSMO model set for dichloromethane. Single-point B3LYP + dispersion (Grimme 3) calculations with TZ2P sets in a solvent phase were then performed to examine the HOMO and LUMO energies and their spatial localizations.

The solar cell devices were prepared as followed: the different electrodes are received from Solaronix. The electrode total active area was 0.36 cm^2 and the thickness can be adjusted according to our needs. In order to optimize adhesion, titania layer porosity and specific area a 0.04 M TiCl_4 treatment was performed during 30 minutes at 70°C . The electrodes were sintered following a temperature ramp (Figure 177) and cooling down to 80°C , the sintered electrodes were sensitized by immersion in a solution of the dye in indicated solvent with or without chenodeoxycholic acid (CDCA) for 3 hours or overnight. The device was assembled using a thermally platinized FTO/glass (TCO 22-7, Solaronix) counter electrode. The working and counter electrodes were separated by a $60 \text{ }\mu\text{m}$ thick hot melt gasket (Meltonix 1170-25, Solaronix) and sealed by heating. The heating time was minimized to avoid dye thermal degradation. The cell was then filled with the selected electrolyte through a pre-drilled hole using a vacuum pump. The electrolyte injection hole on the thermally platinized FTO glass counter electrode was finally sealed with a thin glass cover. The metallic contacts were welded on each electrode using an ultrasonic iron welder. The devices were characterized using an Oriel SP94023A (Xe lamp) solar simulator previously calibrated with a Silicon solar cell. The current–voltage characteristics of the cell measured under AM 1.5G, 100% sun, were obtained by applying external potential bias to the cell and by measuring the generated photocurrent with a Keithley model 2400 digital source meter (Keithley, USA). The devices were masked prior to measurement according to a procedure previously described² to attain an illuminated active area of 0.64 cm^2 .

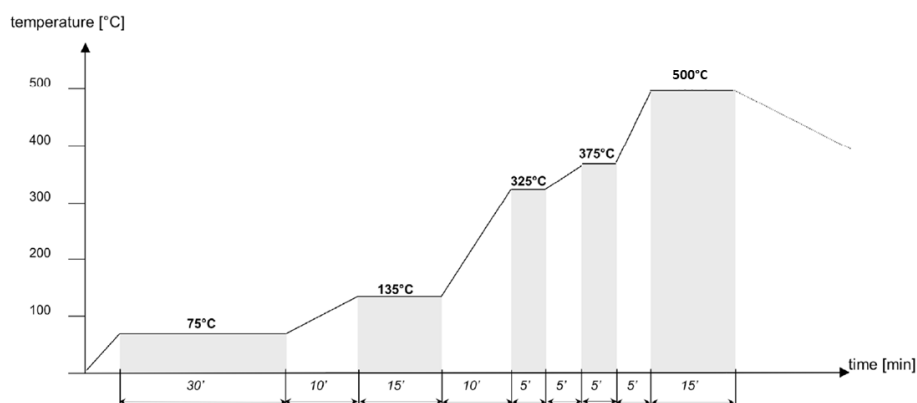


Figure 177 - Temperature ramp for the sintering process

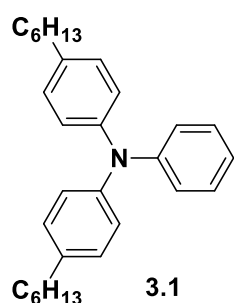
Oxyde Paste preparation: In a typical process, 0.5 g of different SnO₂ structure was firstly added into 2 mL ethanol solution and stirred for 10 min, then the suspension was put into the ultrasonic bath to treat for 3 s and rest for 3 s (repeated for 5 times) to make sure the SnO₂ structures well dispersed in ethanol. Then, 0.25 g 10 wt% ethyl cellulose was added and subsequently adding with 17 μL of acetic acid, and 80 mg of terpeneol. Finally, the solution was stirred and concentrated on a hot plate until desired viscosity was obtained. After the paste was deposited on the FTO glass electrode, the thickness of the SnO₂ film was controlled by the doctor-blade technique. The thickness of all the different films was about 5.0 μm on a 0.6 cm×0.6 cm area. After dried in room temperature, the SnO₂ films were subsequently annealed at 500 °C for 2 hours with an increasing rate of 12 °C.min⁻¹ in air to improve the interconnection between the SnO₂ nanostructures and the contact between the composite film and the FTO substrate, as well as to remove any residual solvents or organic compounds.

II. Synthesis

All the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Acros organics, Strem Chemicals, Alfa Aesar, AK scientific or TCI chemicals and used without further purification. N-bromosuccinimide (NBS) was purchased from Aldrich and recrystallized from water prior to use and dried. Solvent tetrahydrofuran was distilled over sodium-benzophenone under argon atmosphere prior to use. The molecules already described in the literature are specified and the new molecules have been characterized by elemental analysis for the intermediates and high resolution mass spectroscopy for the final products.

1. Synthesis from Chapter 3

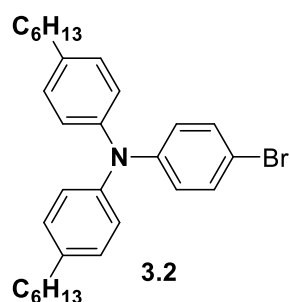
Synthesis of 4-hexyl-N-(4-hexylphenyl)-N-phenylaniline :



Under Argon, Pd₂dba₃ (177 mg, 0.19 mmol, 0.01 eq) and HPtBuBF₄ (110 mg, 0.39 mmol, 0.02 eq) were dissolved in anhydrous toluene. 4-n-hexylbromobenzene (11.67 g, 48.38 mmol, 2.5 eq) and aniline (1.80 g, 19.35 mmol, 1 eq) were added. After 30 min, tBuOK (3.72 g, 38.71 mmol, 2 eq) was added and the mixture was refluxed for 48 hours. Solids were filtered off on celite. The organic phase was washed in HCl (2M), water and brine, dried on Na₂SO₄. The crude product was purified on silica gel chromatography using dichloromethane:hexane 2:8 as eluent to obtain the final product **3.1** (7.25 g, 90%) as a transparent oil.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.19 (t, 2H, J=7.2Hz), 7.04-6.97 (m, 10H), 6.92 (t, 1H, J=7.2Hz), 2.54 (t, 4H, J=6.8 Hz), 1.59 (m, 4H), 1.27-1.31 (m, 12H), 0.88 (t, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 148.3, 145.5, 137.4, 129.1, 129.0, 124.3, 123.1, 121.7, 35.4, 31.9, 31.5, 29.6, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1. This product has already been described by Kamtekar et al.³

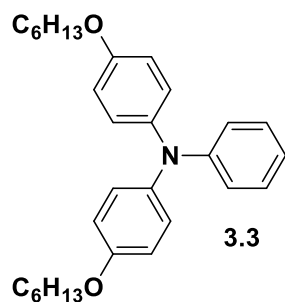
Synthesis of 4-bromo-N,N-bis(4-hexylphenyl)aniline :



4-hexyl-N-(4-hexylphenyl)-N-phenylaniline (5 g, 12.09 mmol) was dissolved in CHCl₃ and NBS (2.15 g, 12.09 mmol, 1 eq) was added by portion at 0°C. The solution was stirred overnight in the dark. Mixture was filtered on celite and the crude product was purified on silica gel chromatography using hexane as eluent to obtain **3.2** as a transparent oil (5.55 g, 93%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.29 (m, 2H), 7.08 (m, 4H), 7.00 (m, 4H), 6.91 (m, 2H) 2.57 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.27-1.32 (m, 12H), 0.88 (t, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 147.6, 145.1, 138.1, 132.0, 129.4, 124.7, 124.2, 113.8, 35.5, 31.9, 31.6, 29.2, 22.8, 14.2. This product has already been described by Kamtekar et al.³

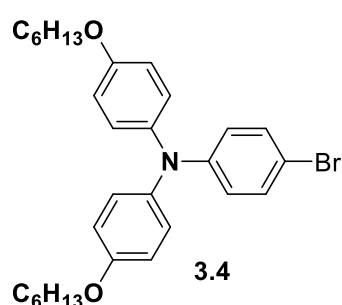
Synthesis of 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy)phenyl)-N-phenylaniline :



Aniline (1.02 g, 10.4 mmol), copper powder (0.919 g, 10 mmol), K_2CO_3 (16.36 g, 118 mmol), 18-crown-6 (50 mg), and 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene (18.0 g, 303.9 mmol) was heated to reflux at 190°C with stirring under a nitrogen atmosphere for 48 h. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature and was dissolved in CH_2Cl_2 . The solution was washed with distilled water the organic phase was dried with MgSO_4 and concentrated by evaporation. Column chromatography using petroleum ether/DCM 9:1 gave compound **3.3** as a pale yellow oil (2.05 g, 46%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.13 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.82 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 3.90 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.78–1.73 (m, 2H), 1.47–1.44 (m, 4H), 1.34–1.33 (m, 8H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 6H) ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 155.4, 148.9, 141.1, 128.9, 126.5, 120.9, 117.0, 115.3, 68.3, 31.7, 29.4, 25.8, 22.7, 14.1. This product has already been described by Yum et al.⁴

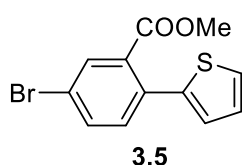
Synthesis of 4-bromo-N,N-bis(4-(hexyloxy)phenyl)aniline :



A solution of N,N-bis(4-hexyloxyphenyl)aniline (1.485 g, 3.34 mmol) in THF (20 mL) was cooled to 0°C . NBS (562 mg, 3.34 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was stirred at 0°C for 3 h. The reaction was quenched by addition of water and extracted with DCM. The combined organic extract was dried over anhydrous MgSO_4 and filtered. Solvent removal by rotary evaporation followed by column chromatography over silica gel using petroleum ether/DCM 8:1 yielded **3.4** as a pale yellow oil (1.7 g, 96%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.22 (d, J =8.6 Hz, 2H), 7.00 (d, J =8.0 Hz, 4H), 6.81 (d, J =8.8 Hz, 4H), 6.78 (d, J =9.4 Hz, 2H), 3.92 (t, J =6.4 Hz, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.34 (m, 8H), 0.91 ppm (t, J =7.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 157.5, 150.9, 142.7, 130.7, 128.3, 122.3, 122.2, 117.1, 69.7, 33.3, 31.1, 27.5, 24.3, 15.3. This product has already been described by Yum et al.⁴

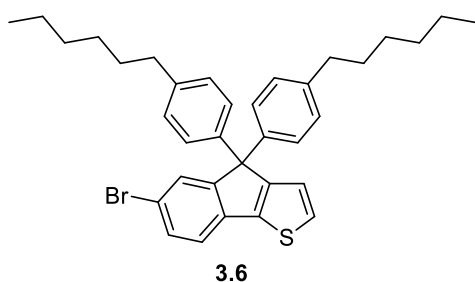
Synthesis of methyl 5-bromo-2-(thiophen-2-yl)benzoate :



Under argon methyl 5-bromo-2-iodobenzoate (2.50 g, 7.33 mmol) and Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (423 mg, 5% mol) were dissolved in THF (30 mL). At room temperature we added dropwise 2-thienyl zinc bromide (1.67 g, 7.33 mmol) and the solution was vigorously stirred and heated at 70°C overnight. The reaction was quenched with HCl solution (2M) and the organic phase was extracted with diethyl ether and washed with water and brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude was chromatographed on silica gel using n-hexane/DCM: 9/1, then 7/3 as eluent to afford colorless oil **3.5** (2.15 g, 7.24 mmol, 98.7%).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 7.86 (dd, 1H, $J=4.8\text{Hz}$, $J=0.3\text{Hz}$, H_{ar}), 7.61 (dd, 1H, $J=2.1\text{Hz}$, $J=8.3\text{Hz}$, H_{ar}), 7.35 (m, 2H, H_{ar}), 7.04 (m, 2H, H_{ar}), 3.75 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 167.3, 141.1, 134.2, 134.1, 133.3, 133.0, 132.5, 127.7, 127.1, 136.6, 121.9, 62.1, 14.3. This product has already been described by Lim et al.⁵

Synthesis of 6-bromo-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophene :



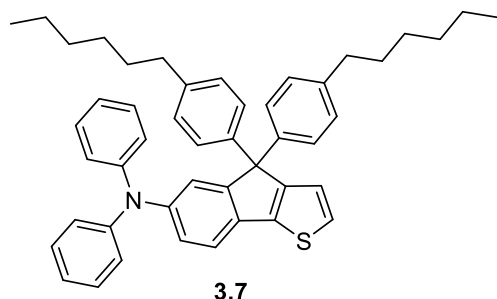
Under argon, (4-hexylphenyl)magnesium bromide was prepared from 1(4-bromophenyl)hexane (2.0 g, 8.29 mmol) and magnesium (202 mg, 8.29 mmol, 1eq) in 10 mL freshly distilled THF. This reaction mixture was stirred at reflux for 1h. In a second flask, we solubilized methyl 5-bromo-2-(thiophen-2-yl)benzoate (1.0 g, 3.37 mmol) in 15 mL THF. Then the Grignard reagent was added dropwise and the solution was heated to reflux for 5h. After cooling to room temperature, the crude mixture was poured into water. The organic layer was extracted twice with ethyl acetate and washed by water and brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum overnight. The crude was dissolved in glacial acetic acid (40 mL). After 30 min, we added dropwise 4 mL concentrated HCl and was refluxed at 120°C for 5h. After back to room temperature, the acetic acid was removed by rotary evaporation, and the crude was extracted by pentane. The organic layer was washed several times by water and dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude was chromatographed on silica gel using n-hexane as eluent to afford colorless oil **3.6** (1.40 g, 2.45 mmol, 72.8%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.47 (d, 1H, $J=1.7\text{Hz}$), 7.40 (dd, 1H, $J=1.8\text{Hz}$, $J=8.0\text{Hz}$, H_{ar}), 7.31 (d, 1H, $J=4.9\text{Hz}$, H_{ar}), 7.30 (d, 1H, $J=8.0\text{Hz}$, H_{ar}), 7.05 (ABq, 8H, $\Delta_{\text{vab}}=13.3\text{Hz}$, $J=8.38\text{Hz}$, H_{ar}), 6.99 (d, 1H, $J=4.9\text{Hz}$, H_{ar}), 2.54 (t, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.29 (m, 12H), 0.87 (t, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 156.17, 155.54,

141.42, 414.00, 139.69, 136.06, 130.54, 129.32, 128.44, 128.16, 127.44, 122.91, 120.25, 118.94, 35.33, 31.50, 31.11, 28.91, 22.38, 13.87.

HRMS (ESI): $[M+H]^+ =$

Synthesis of 4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine :



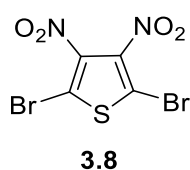
Under argon, Pd_2dba_3 (4 mg, 4.37 μ mol) and tri-*tert*-butylphosphine tetrafluoroborate (2.54 mg, 8.75 μ mol) were dissolved with anhydrous toluene (5 mL). After stirred for 15min, a solution of 6-bromo-4,4'-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophene (250 mg, 437.3 μ mol) and diphenylamine (81.4 mg, 481.0 μ mol) in anhydrous toluene (10 mL) was added. Before refluxed

for 48h, we added potassium *tert*-butoxide (161.94 mg, 1.44 mmol, 3.3 eq) and the resulting mixture was stirred for 30min at room temperature. The melt was filtered through celite and poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM: 9/1 as eluent to afford pale yellow oil **3.7** (266 mg, 403 μ mol, 92.2%)

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.28 (d, 1H, $J=8.2$ Hz, H_{ar}), 7.22 (d, 1H, $J=8.2$ Hz, H_{ar}), 7.22 (s, 1H, H_{ar}), 7.18 (m, 4H, H_{ar}), 7.04 (m, 7H, H_{ar}), 6.98 (m, 7H, H_{ar}), 6.95(m, 1H, H_{ar}), 6.93 (d, 1H, $J=2.1$ Hz, H_{ar}), 2.53 (t, 4H, CH_2) 1.55 (m, 4H, CH_2), 1.28 (m, 12H, CH_2), 0.87 (t, 6H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ =154.99, 147.50, 145.37, 141.69, 140.98, 131.91, 128.87, 127.92, 127.53, 126.74, 123.69, 123.01, 122.95, 122.53, 119.56, 62.62, 35.31, 31.52, 31.16, 29.49, 28.89, 22.39, 13.88.

HRMS (ESI): $[M+H]^+ = 659.3579$ (0 ppm) (calcd. for $C_{47}H_{49}NS$: 659.3580).

Synthesis of 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophene :



Fuming sulfuric acid (26.44 ml, 12 eq), concentrated sulfuric acid (19.83 ml, 9 eq), and fuming nitric acid (10.35 mL, 6 eq) were combined in a flask and cooled with an ice bath. 2,5- Dibromothiophene (8.545 g, 41.33 mmol, 1 eq) was added dropwise to maintain a temperature of 20-30 $^{\circ}C$. The mixture was

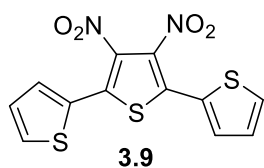
allowed to react for a total of 3 hours and then poured over ice. Upon the melting of the ice, the solid residue was recovered by vacuum filtration and recrystallized via hot ethanol to give product **3.8** (9.311 g, 79 %).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): δ = 113.7, 159.7. This product has already been described by Sharma et al.⁶

Note: Particular care should be taken because the acids employed are very toxic by inhalation.

Corrosive to metals and tissue, quickly causing severe burns

Synthesis of 3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene :

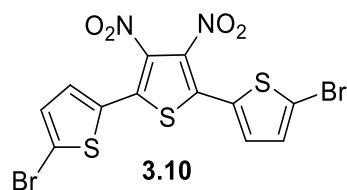


Under inert atmosphere, of 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophene (680 mg, 2.05 mmol, 1 eq), 2-tributylstannyl thiophene (1.91 g, 5.12 mmol, 2.5 eq) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (57.52 mg, 81.95 μmol, 0.04 eq) were dissolved in 10 ml of THF and 5 ml of toluene. The reaction mixture was heated for 18 h at 80 °C. Then the solution was concentrated and precipitated into 200 ml of pentane. The precipitate was filtrated to give product **3.9** (648 mg, 93 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.61 (dd, 2H, J₁=5.1Hz, J₂=0.9Hz), 7.54 (dd, 2H, J₁=3.6Hz, J₂=0.9Hz), 7.18 (dd, 2H, J₁=5.1Hz, J₂=3.6Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 133.85, 131.27, 131.16, 128.42, 128.05.

This product has already been described by Sharma et al.⁶

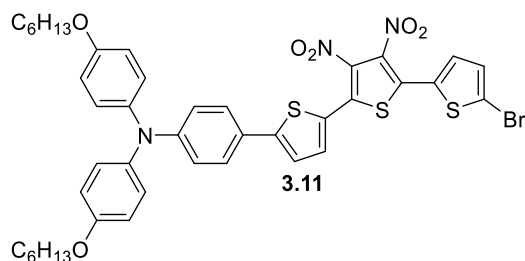
Synthesis of 5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene :



2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-dinitrothiophene (200 mg, 591 μmol, 1eq) was dissolved in DMF (20 ml) and N-bromosuccinimide (210.4 mg, 1.18 mmol, 2eq) was added in portion. After one day the solution was precipitated in water and filtrated. The orange solid was washed with water and methanol to give the desired product (276 mg, 94%)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.30 (d, 2H, J = 4.1Hz), 7.15 (d, 2H, J = 4.0Hz) ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 135.90, 132.95, 131.67, 131.19, 129.10, 119.62. This product has already been described by Lai et al.⁷

Synthesis of 4-(5''-bromo-3',4'-dinitro-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)-N,N-bis(4-hexyloxy)phenyl)aniline

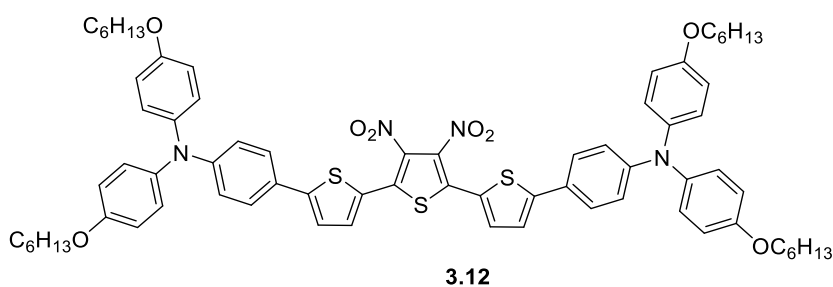


Under argon, 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy)phenyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)aniline (278.8 mg, 488 μmol, 1 eq), 5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene (242 mg, 488 μmol, 1eq) , Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (22.55 mg, 0.04 eq), potassium carbonate (202 mg, 1.46 mmol, 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL), water (3.7 mL) and THF (20 mL). The solution was vigorously stirred and heated at 80°C overnight. The reaction was quenched with water and the organic phase was extracted with diethyl ether and dried over sodium sulphate. The crude solid was

chromatographed on silica gel using n-hexane/dichloromethane (6/4) as eluent to afford a red solid (96 mg, 23%).

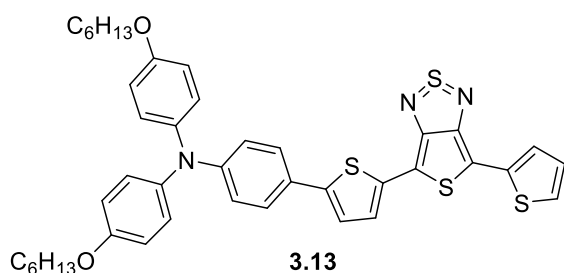
^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 7.54 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.42 (m, 2H), 7.31 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.22 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.16 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.07 (m, 4H), 6.92 (m, 2H), 6.87 (m, 4H), 3.97 (t, 4H, $J_1=6.5\text{Hz}$), 1.81 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.39-1.35 (m, 8H), 0.94 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 156.24, 151.64, 149.91, 139.93, 135.00, 132.70, 131.74, 131.51, 131.22, 131.01, 129.71, 128.95, 127.29, 127.00, 125.25, 124.04, 122.79, 119.55, 119.25, 115.57, 68.45, 31.75, 29.46, 25.90, 22.76, 14.18, 1.17. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of 4,4'-(3',4'-dinitro-[2,2':5',2''-terthiophene]-5,5''-diyl)bis(N,N-bis(4-(hexyloxy)phenyl)aniline) as a undesirable product :



^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 7.50 (d, 2H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.39 (m, 4H), 7.18 (d, 2H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.07 (m, 8H), 6.92-6.82 (m, 12H), 3.95 (t, 8H, $J_1=6.5\text{Hz}$), 1.78 (m, 8H), 1.57-1.26 (m, 24H), 0.91 (m, 12H).

Synthesis of compound 3.13 :



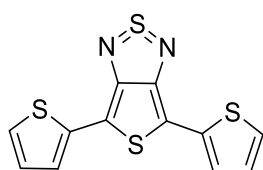
Tin chloride (198.2 mg, 1.05 mmol, 10 eq) was dissolved in 10 ml of concentrated HCl. 4-(5''-bromo-3',4'-dinitro-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)-N,N-bis(4-hexyloxy)phenyl)aniline (90 mg, 104.5 μmol , 1 eq) was dissolved in 30 ml of ethanol. Alcoholic solution was added in the acidic solution

and heated at 90°C for 4h. After cooling, the solution was quenched in NaOH 2M then extracted two times with chloroform. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The residue was directly dissolved in 30 ml of dry pyridine and thionylaniline (47 μl , 418 μmol , 4 eq) was injected. 10 minutes later, chloride trimethylsilane (159 μl , 1.25 mmol, 12 eq) was added and the solution turn to dark green. After cooling, the solution was quenched with HCl 2M, extracted with chloroform and washed with HCl and brine. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The crude product was purified by chromatography with 30:70 dichloromethane:hexane eluent to give 53 mg of the desired product (61%).

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 200 MHz): δ = 7.51 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.39 (m, 2H), 7.28 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.28 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.19 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.13 (d, 1H, $J_1=4\text{Hz}$), 7.07 (d, 4H), 6.89 (m, 2H), 6.85 (m, 4H), 3.94 (t, 4H, $J_1=6.5\text{Hz}$), 1.79 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.70-1.30 (m, 8H), 0.92 (m, 6H). ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 50 MHz): δ = 156.10, 151.51, 149.77, 139.78, 136.09, 134.87, 132.59, 131.69, 131.62, 131.40, 131.09, 129.57, 127.17, 126.85, 125.10, 123.89, 122.65, 119.40, 119.14, 115.43, 68.31, 31.63, 29.33, 25.78, 22.64, 14.07.

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 749.2235$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_4$: 749.22327).

Synthesis of compound 2,5-Bis(2-thienyl)-Thienothiadiazole:

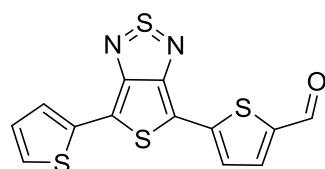


3.15

Tin chloride (2.80 g, 14.78 mmol, 10 eq) was dissolved in 10 ml of concentrated HCl. 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-dinitrothiophene (500 mg, 1.48 mmol, 1 eq) was dissolved in 30 ml of ethanol. Alcoholic solution was added in the acidic solution and heated at 90°C for 4h. After cooling, the solution was quenched in NaOH 2M then extracted two times with chloroform. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The residue was directly dissolved in 30 ml of dry pyridine and thionylaniline (822.60 mg, 5.91 mmol, 4 eq) was injected. 10 minutes later chloride trimethylsilane (1.93 g, 17.73 mmol, 12 eq) was added and the solution turn to dark blue. After cooling, the solution was quenched with HCl 2M, extracted with chloroform and washed with HCl and brine. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The crude product was purified by chromatography with 30:70 dichloromethane: hexane eluent to give product **3.15** (273 mg, 60%).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 7.55 (d, J 3.7 Hz, 2H), 7.32 (d, J 4.9 Hz, 2H), 7.09 (dd, J 4.9, 3.7 Hz, 2H)
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 156.2, 134.9, 128.2, 125.4, 124.3, 112.4. This product has already been described by Sharma et al.⁶

Synthesis of compound 3.16:



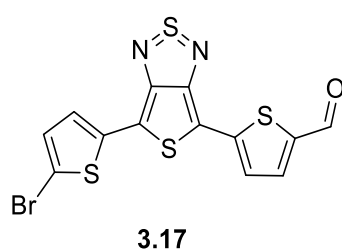
3.16

Dimethylformamide (155.29 mg, 2.12 mmol, 1.5 eq) was dissolved in dichloroethane (8 mL) and POCl_3 (282.29 mg, 1.84 mmol, 1.3 eq) was added. 30 minutes later, the Vilsmeier reactant solution was added in a solution of 2,5-Bis(2-thienyl)-Thienothiadiazole (434 mg, 1.42 mmol, 1 eq) dissolved in anhydrous dichloroethane (20 mL). The mixture was heated 7 hours at 90°C . After cooling, saturated sodium acetate solution (30 mL) was added and stirred overnight. The crude product was extracted with dichloromethane and washed with

water. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The crude product was purified by chromatography with 70:30 dichloromethane:hexane eluent to give product **3.16** (359 mg, 76 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 9.86(s, 1H), 7.63 (dd, 1H, $J_1=3.7$ Hz, $J_2=0.9$ Hz), 7.63(ABQ, 2H, $J_1=4.1$ Hz, $\Delta\nu_{AB}= 39.76$ Hz), 7.40 (dd, 1H, $J_1=5.1$ Hz, $J_2=0.9$ Hz), 7.18 (dd, 1H, $J_1=3.7$ Hz, $J_2=5.1$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 182.07, 157.48, 156.47, 144.08, 141.51, 137.29, 134.35, 128.56, 127.20, 126.00, 124.30, 117.31, 110.09. Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}_4$: C, 46.69; H, 1.81; N, 8.38; O, 4.78; S, 38.35. Found: C, 46.51; H, 1.81; N, 8.01; S, 39.61.

Synthesis of compound 3.17:



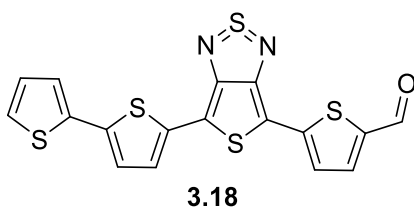
Compound **3.16** (216 mg, 645.85 μmol , 1eq) was dissolved in chloroform (20 ml) at -10°C . A solution of N-bromosuccinimide (115 mg, 645.85 μmol , 1eq) in acetic acid/chloroform mixture (1:1 8 ml) was added dropwise. After 40 minutes the solution was quenched with water and extracted with chloroform. The organic

phase was washed with water, dried with sodium sulphate and evaporated at reduced pressure. The solid was washed with pentane to give product **3.17** as a dark solid (248 mg, 93%)

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 200 MHz): δ = 9.89 (s, 1H), 7.69 (ABQ, 2H, $J_1=4.1$ Hz, $\Delta\nu_{AB}= 32.15$ Hz), 7.40 (d, 1H, $J_1=4.1$ Hz), 7.12 (d, 1H, $J_1=4.1$ Hz). ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 MHz): δ = 181.95, 157.27, 156.38, 143.60, 141.79, 137.10, 135.72, 131.33, 125.57, 124.60, 115.68, 114.64, 110.72.

Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{BrN}_2\text{OS}_4$: C, 37.77; H, 1.22; N, 6.78; O, 3.87; S, 31.03. Found: C, 37.77; H, 1.22; N, 5.74; S, 28.97.

Synthesis of compound 3.18 :

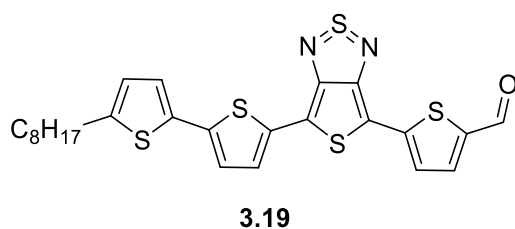


Under argon, tributyl(thiophen-2-yl)stannane (54 mg, 145 μmol , 1.2 eq), Compound **3.17** (50 mg, 121 μmol , 1 eq), Pd_2dba_3 (5.54 mg, 6.05 μmol , 0.05 eq) and $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ (11.23 mg, 48.4 μmol , 0.4 eq) were solubilized in anhydrous THF

(6 ml) and heated at 60°C overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using dichloromethane/n-hexane : 5/5 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (41 mg, 81%).

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 200 MHz, 50°C): δ = 9.87(s, 1H), 7.76 (d, 1H, $J_1=4.1\text{Hz}$), 7.63 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.24 (d, 1H, $J_1=4.1\text{Hz}$), 7.1 (m, 1H). ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 50 MHz, 50°C): δ = 182.23, 148.82, 143.99, 141.20, 139.18, 137.66, 136.33, 132.92, 128.24, 126.93, 125.62, 125.09, 124.57, 124.19, 123.51, 123.29, 117.23. Compound currently analyzed in CRMPO.

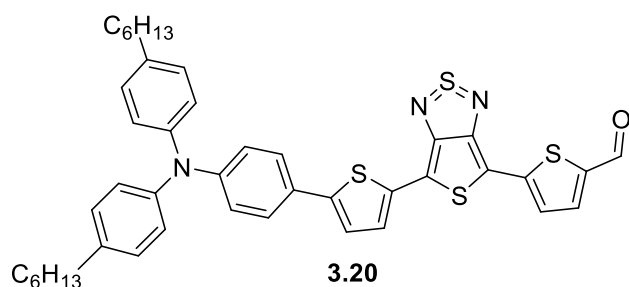
Synthesis of compound 3.19:



Under argon, 2-octyl thiophene (300 mg, 1.53 mmol) was dissolved in distilled THF (15 mL) then *n*-BuLi (2.5M, 734 μL , 1.83 mmol, 1.2 eq) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -78°C before adding tributyltin chloride (621 μL , 2.29 mmol, 1.5 eq) at -78°C . The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, washed with water and dried on Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with compound **3.17** (200 mg, 484 μmol , 1 eq), PdCl_2 (3.43 mg, 19.3 μmol , 0.04 eq), CuI (3.69 mg, 19.3 μmol , 0.04 eq), CsF (147 mg, 968 μmol , 2 eq) and $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$ (11.23 mg, 38.71 μmol , 0.08 eq) in anhydrous DMF (15 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using Diethyl ether/*n*-hexane : 2/8 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (117 mg, 46%).

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 200 MHz): δ = 9.84 (s, 1H), 7.72 (m, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.75 (m, 1H), 2.81 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.90 (m, 3H). ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$, 50 MHz): δ = 182.13, 157.43, 156.26, 147.01, 144.06, 140.97, 139.90, 137.63, 133.64, 132.19, 127.03, 125.22, 124.37, 124.21, 123.94, 117.56, 109.21, 31.74, 31.40, 30.13, 29.21, 29.10, 29.01, 22.59, 14.13. Compound currently analyzed in CRMPO.

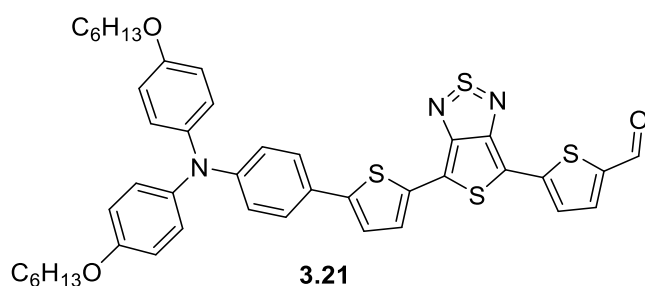
Synthesis of compound 3.20 :



Under argon, **3.2** (200 mg, 406 μ mol) was dissolved in distilled THF (20 mL) then n-BuLi (2.5M, 195 μ L, 487 μ mol, 1.2 eq) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding trimethyltin chloride solution (1M, 609 μ L, 609 μ mol, 1.5 eq) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with the compound **3.17** (100 mg, 242 μ mol, 1 eq), Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (8.55 mg, 9.33 μ mol, 0.02 eq) in anhydrous DMF (20 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M) and brine. The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using Diethyl ether/n-hexane : 2/8 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (18 mg, 10%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.86 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, J₁ = 4.1 Hz), 7.65 (d, 1H, J₁ = 4.1 Hz), 7.62 (d, 1H, J₁ = 4.1 Hz), 7.47 (m, 2H), 7.22 (d, 1H, J₁ = 4.1 Hz), 7.12-7.09 (m, 4H), 7.05-7.03 (m, 4H), 7.01 (m, 2H), 2.58 (t, 4H, J₁ = 7.6 Hz), 1.65-1.58 (m, 4H), 1.39-1.28 (m, 12H), 0.90 (t, 3H, J₁ = 6.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 182.01, 148.55, 146.82, 144.72, 144.43, 141.09, 138.43, 137.44, 132.43, 129.38, 129.33, 129.28, 127.54, 126.39, 125.98, 125.40, 125.17, 125.01, 123.96, 123.30, 121.78, 35.42, 31.73, 31.47, 29.07, 22.62, 14.10. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of compound 3.21:

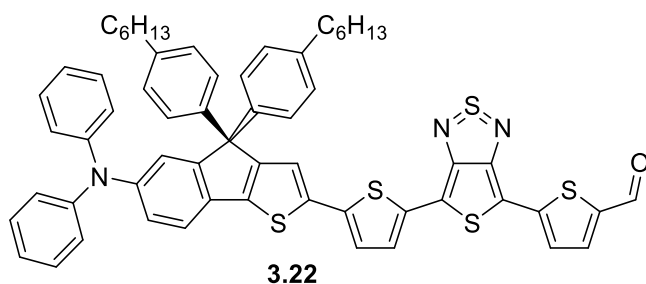


Under argon, **3.4** (200 mg, 381 μ mol) was dissolved in distilled THF (20 mL) then n-BuLi (2.5M, 183 μ L, 457 μ mol, 1.2 eq) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding tributyltin chloride (186 mg, 572 μ mol, 1.5 eq) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic

phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with the compound **3.17** (100 mg, 242 μmol, 1 eq), Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (11 mg, 9.68 μmol, 0.04 eq) in anhydrous toluene (20 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M) and brine. The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using Diethyl ether/n-hexane : 2/8 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (85 mg, 45%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 9.82 (s, 1H), 7.67 (d, 1H, J₁= 3.8 Hz), 7.58 (d, 1H, J₁= 4.1 Hz), 7.54 (d, 1H, J₁= 4.1 Hz), 7.40 (d, 1H, J₁= 4.1 Hz), 7.17 (d, 2H, J₁ = 8.6 Hz), 7.17 (d, 1H, J₁= 3.3 Hz), 7.06 (m, 4H), 6.85 (m, 6H), 3.94 (t, 4H, J₁= 6.6 Hz), 1.77 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.38-1.34 (m, 8H), 0.91 (t, 3H, J₁= 6.9 Hz).
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 182.50, 158.27, 157.02, 156.69, 149.74, 147.41, 144.68, 141.76, 140.43, 138.02, 132.73, 128.06, 127.69, 126.82, 125.26, 124.35, 123.54, 119.92, 118.65, 115.88, 109.41, 68.88, 32.18, 29.86, 26.28, 23.19, 14.38. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of compound 3.22:

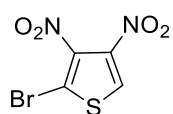


Under argon, 4,4-dioctyl,N-N'-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (180 mg, 273 μmol) was dissolved in distilled THF (20 mL) then n-BuLi (2.5M, 131 μL, 327 μmol, 1.15 eq) was added at -78 °C.

The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding tributyltin chloride (111 μL, 409 μmol, 1.5 eq) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with **3.17** (47 mg, 114 μmol, 1 eq), Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (6.6 mg, 5.7 μmol, 0.05 eq) in anhydrous toluene (20 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using Diethyl ether/n-hexane : 1/9 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (71 mg, 63%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.87 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.64 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.57 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.28 (s, 1H), 7.23-7.20 (m, 3H), 7.19-7.18 (m, 2H), 7.17 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.09-7.6.98 (m, 15H), 6.94 (dd, 1H, J_1 = 8.2 Hz, J_2 = 2.0 Hz), 2.55 (t, 4H, J_1 = 7.6 Hz), 1.60-1.58 (m, 4H), 1.36-1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, J_1 = 6.7 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 182.06, 156.58, 155.96, 155.00, 147.49, 146.30, 144.26, 141.48, 141.40, 141.30, 141.19, 140.52, 138.75, 138.18, 137.43, 132.54, 131.15, 129.16, 128.29, 127.73, 126.89, 124.19, 122.89, 122.85, 121.99, 120.62, 119.92, 119.29, 117.66, 117.62, 117.40, 35.53, 31.73, 31.39, 29.10, 22.60, 14.10. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of 2-bromo-3,4-dinitrothiophene :



3.24

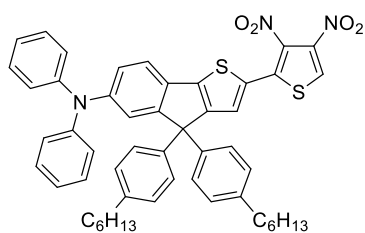
To a solution of 2,5-Dibromo-3,4-dinitrothiophene (1.0 g, 3 mmol) in acetone (20 mL) was added hypophosphorous acid (1.65 mL, 50% solution in water) at 0 °C, and the solution was stirred for 15 min. The ice bath was removed, and the mixture was stirred for 3 h at room temperature and poured into ice. The

white solid was filtered, washed with water and dried to give the desired product (610 mg, 80%).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.28 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 141.2, 139.9, 128.9, 113.1.

This product has already been described by Devasagayaraj et al.⁸

Synthesis of 2-(3,4-dinitrothiophen-2-yl)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine :



3.25

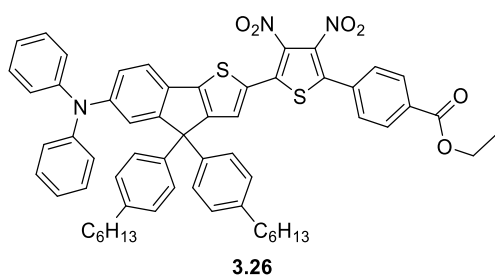
Under argon, 4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (300 mg, 454.56 μmol , 1 eq) was dissolved in distilled THF (20 mL) then n-BuLi (1.4M, 373 μL , 523 μmol , 1.15 eq) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding trimethyltin chloride

solution (1M, 682 μL , 682 μmol , 1.5 eq) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with 2-bromo-3,4-dinitrothiophene (103 mg, 407 μmol , 0.8 eq), Pd_2dba_3 (8.33 mg, 9.09 μmol , 0.02 eq) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (5.52 mg, 18.18 μmol , 0.04 eq) in anhydrous toluene (20 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water,

dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using dichloromethane/n-hexane : 4/6 as eluent to afford corresponding orange solid **3.25** (315 mg, 93%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.07 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.31 (d, 1H, J₁ = 8.3 Hz), 7.24-7.19 (m, 4H), 7.15 (d, 1H, J₁ = 2Hz), 7.06 (m, 2H), 7.04-7.02 (m, 2H), 7.02 (m, 8H), 6.94 (dd, 1H, J₁ = 8.2 Hz, J₂ = 2.0 Hz), 2.55 (t, 4H, J₁ = 7.7 Hz), 1.57 (m, 4H), 1.36-1.25 (m, 12H), 0.83 (t, 6H, J₁ = 6.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 155.56, 155.33, 147.45, 147.24, 146.66, 141.74, 140.91, 136.42, 129.56, 129.24, 128.68, 128.38, 127.59, 126.32, 124.89, 124.54, 123.29, 122.35, 121.30, 120.88, 63.31, 35.510 31.71, 31.35, 29.10, 22.59, 14.09. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of ethyl 4-(5-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-3,4-dinitrothiophen-2-yl)benzoate :

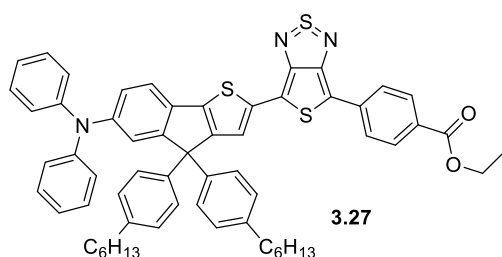


Under argon, 2-(3,4-dinitrothiophen-2-yl)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (200 mg, 240.36 μmol, 1 eq), ethyl 4-bromobenzoate (71.58 mg, 312.47 μmol, 1.3 eq), pivalic acid (9.82 mg, 312.47 μmol, 0.4 eq), Di-tert-butyl(methyl)phosphonium tetrafluoroborate

(9.54 mg, 38.46 μmol, 0.16 eq), palladium acetate (4.32 mg, 19.23 μmol, 0.08 eq) and cesium carbonate (156.63 mg, 480.72 μmol, 2 eq) was dissolved in anhydrous toluene (20 mL) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using dichloromethane/n-hexane : 1/1 as eluent to afford corresponding red solid **3.26** (200 mg, 85%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.36 (td, 2H, J₁ = 8.5Hz, J₂ = 1.8Hz), 7.76 (td, 2H, J₁ = 8.5Hz, J₂ = 1.8Hz), 7.74 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, J₁ = 8.3Hz), 7.48 (s, 2H), 7.46-7.43 (m, 4H), 7.39 (d, 1H, J₁ = 2Hz), 7.29 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 10H), 7.18 (dd, 1H, J₁ = 8.3Hz, J₂ = 2Hz), 4.64 (q, 2H, J₁ = 7.1Hz), 2.77 (t, 4H, J₁ = 7.9Hz), 1.80 (m, 4H), 1.64 (t, 3H, J₁ = 7.1Hz), 1.52 (m, 10H), 1.09 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 165.46, 155.65, 155.59, 148.20, 147.74, 147.24, 141.78, 140.97, 137.48, 136.07, 132.48, 132.00, 130.36, 129.57, 129.29, 128.91, 128.78, 128.42, 127.85, 127.63, 124.66, 123.42, 122.33, 121.20, 121.15, 100.00, 61.51, 35.53, 31.73, 31.36, 29.11, 22.61, 14.30, 14.10. Compound currently analyzed in CRMPO.

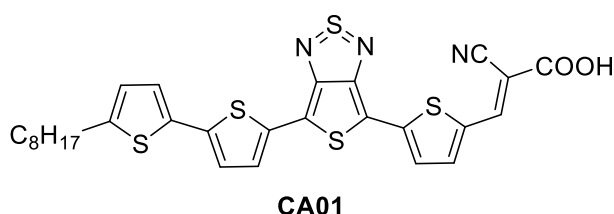
Synthesis of 3.27:



Tin chloride (208.90 mg, 1.1 mmol, 10 eq) was dissolved in 10 ml of concentrated HCl. Compound **3.26** (108 mg, 110.18 μ mol, 1 eq) was dissolved in 30 ml of ethanol. Alcoholic solution was added in the acidic solution and heated at 90°C for 4h. After cooling, the solution was quenched in NaOH 2M then extracted two times with chloroform. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The residue was directly dissolved in 30 ml of dry pyridine and thionylaniline (61.10 mg, 439 μ mol, 4 eq) was injected. 10 minutes later, chloride trimethylsilane (143.08 mg, 1.32 mmol, 12 eq) was added and the solution turn to dark green. After cooling, the solution was quenched with HCl 2M, extracted with chloroform and washed with HCl and brine. The organic phase was dried with sodium sulphate and evaporated. The crude product was purified by chromatography with 20:80 dichloromethane:hexane eluent to give the desired product (78 mg, 75%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.08 (m, 4H), 7.54 (s, 1H), 7.30 (d, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$), 7.21 (m, 4H), 7.18 (d, 1H, $J_1=1.9\text{Hz}$), 7.13 (m, 4H), 7.08-6.99 (m, 10H), 6.96 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_1=1.9\text{Hz}$), 4.40 (q, 2H, $J_1=7.1\text{Hz}$), 2.56 (t, 4H, $J_1=7.9\text{Hz}$), 1.56 (m, 4H), 1.42 (t, 3H, $J_1=7.1\text{Hz}$), 1.30 (m, 10H), 0.87 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 165.87, 157.27, 156.65, 156.08, 154.95, 147.13, 146.26, 142.53, 141.21, 141.07, 136.54, 136.45, 130.66, 130.04, 128.87, 128.00, 127.83, 127.47, 124.48, 124.00, 122.69, 122.51, 121.49, 120.81, 119.84, 117.61, 113.90, 62.90, 60.63, 35.22, 31.40, 31.05, 28.79, 22.28, 14.06, 13.76, 0.69. HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 947.3606$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$: 947.36074).

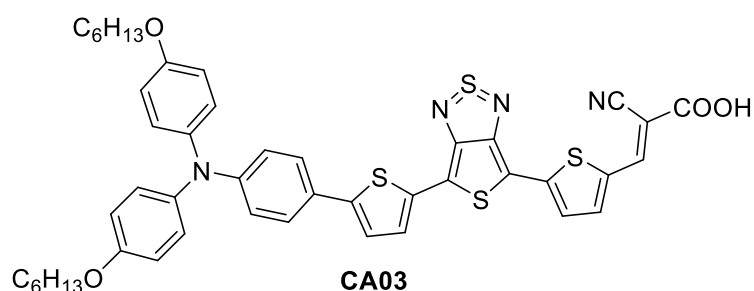
Synthesis of CA01:



Under argon **3.19** (80 mg, 151 μ mol, 1 eq), cyanoacetic acid (52 mg, 605 μ mol, 5eq), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM first then DCM/MeOH : 90/5 and then DCM/MeOH/Acetic acid : 90/5/5 as eluent to afford the corresponding dye as a dark black solid (80 mg, 90 %).

^1H NMR (DMSO, 60°C, 400 MHz): δ = 8.26 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.72 (d, 1H, J_1 = 3.4 Hz), 7.66 (d, 1H, J_1 = 3.4 Hz), 7.63 (d, 1H, J_1 = 3.8 Hz), 7.30 (d, 1H, J_1 = 3.8 Hz), 7.22 (d, 1H, J_1 = 3.3 Hz), 6.84 (d, 1H, J_1 = 3.3 Hz), 1.65 (m, 2H), 1.34-1.25 (m, 12H), 0.86 (m, 3H). ^{13}C NMR was made in THF at 50°C and in DMSO at 60°C but no exploitable data were obtained due to a lack of solubility. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of CA03:



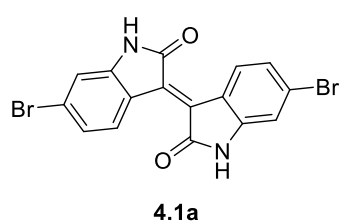
Under argon, **3.21** (40 mg, 51 μmol , 1 eq), cyanoacetic acid (22 mg, 257 μmol , 5eq), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL). A catalytic

amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM first then DCM/MeOH : 90/5 and then DCM/MeOH/Acetic acid : 90/5/5 as eluent to afford the corresponding dye as a dark black solid (40 mg, 95 %).

^1H NMR (THF, 400 MHz): δ = 8.30 (s, 1H), 7.80 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.73 (d, 1H, J_1 = 3.9 Hz), 7.70 (d, 1H, J_1 = 4.1 Hz), 7.46 (d, 2H, J_1 = 8.7 Hz), 7.32 (d, 1H, J_1 = 3.9 Hz), 7.05 (m, 4H), 6.87 (m, 6H), 3.95 (t, 2H, J_1 = 6.4 Hz), 1.77 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.37 (m, 8H), 0.92 (t, 6H, J_1 = 6.9 Hz). ^{13}C NMR (THF, 100 MHz): 163.26, 157.83, 156.62, 156.22, 149.22, 146.96, 144.80, 143.95, 139.99, 139.39, 134.62, 132.26, 127.76, 126.89, 126.11, 125.02, 124.14, 123.17, 119.51, 118.11, 115.94, 115.11, 108.81, 97.69, 67.80, 31.64, 29.35, 25.79, 22.58, 13.43. Compound currently analyzed in CRMPO.

2. Synthesis from Chapter 4

Synthesis of 6,6'-dibromo-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione:



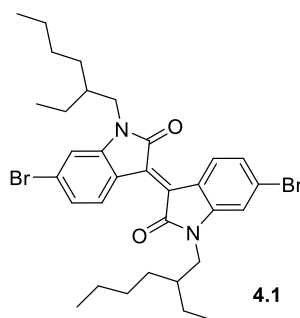
To a suspension of 6-bromooxindole (4.69 g, 22.12 mmol, 1 eq) and 6-bromoisatin (5 g, 22.12 mmol, 1 eq) in acetic acid (150 mL), conc. HCl solution (0.1 mL) was added and heated under reflux for 48h. The mixture was allowed to cool at room temperature and was precipitated in water (1L) then filtrated. The solid material was washed with water,

methanol and ethyl acetate and provide 6,6'-dibromoisoidigo (7.383 g, 79%) as a brown solid.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 11.07 (s, 1H), 8.91 (d, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$), 7.15 (d, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$), 6.97 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 170.3, 147.2, 134.0, 132.3, 127.0, 125.3, 122.6, 113.9.

This product has already been described by Ying et al.⁹

Synthesis of 6,6'-dibromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione:

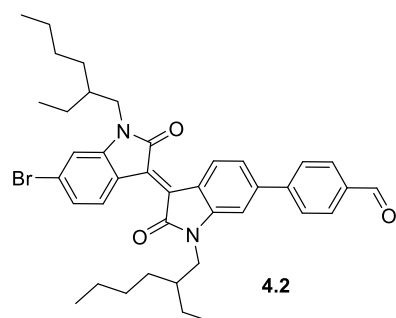


To a suspension of 6,6'-dibromoisoidigo (3 g, 7.14 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (4.94 g, 35.71 mmol, 5 eq) in anhydrous dimethylformaldehyde (DMF) (150 mL), 1-bromo-2-ethylhexyl (4.14 g, 3.81 ml, 21.43 mmol, 3 eq) was injected through a septum under nitrogen. The mixture was stirred overnight at 100°C and then poured into water (200 mL). The organic phase was extracted

with dichloromethane, washed with brine and dried over MgSO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the deep-red solids were purified by silica chromatography, eluting with (CH_2Cl_2 : Hexane = 1:1) to give 6,6'-dibromo-N,N'-(2-ethylhexyl)-isoidigo (3.1 g, 70 %)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.13 (dd, J_1 = 8.7 Hz, J_2 = 1.5 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 3.60-3.48 (m, 4H), 1.90-1.72 (m, 2H), 1.43-1.20 (m, 16H), 0.95-0.82 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 168.1, 146.2, 132.6, 131.2, 126.8, 125.2, 120.5, 111.6, 44.5, 37.6, 30.7, 28.7, 24.1, 23.2, 14.2, 10.8. This product has already been described by Ying et al.⁹

Synthesis of 4-(6'-bromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde:

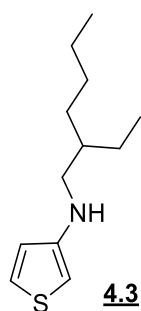


Under argon, 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (162 mg, 698 μmol , 0.75 eq), (E)-6,6'-dibromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (600 mg, 931 μmol , 1eq), Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (48 mg, 5% mol), potassium carbonate (257 mg, 1.86 mmol, 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL),

water (3.7 mL) and THF (20 mL). The solution was vigorously stirred and heated at 80°C overnight. The reaction was quenched with HCL solution (2M) and the organic phase was extracted with Chloroform and washed with water and brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude solid was chromatographed on silica gel using n-hexane/diethyl ether (9/1) as eluent to afford a red solid (266 mg, 57%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.12 (s, 1H), 9.30 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 9.13 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.89 (ABQ, 4H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}=73\text{ Hz}$), 7.37 (dd, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=1.7\text{Hz}$), 7.24 (dd, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=1.7\text{Hz}$), 7.04 (d, 1H, $J_1=1.5\text{Hz}$), 6.96 (d, 1H, $J_1=1.5\text{Hz}$), 3.84-3.61 (m, 4H), 1.91 (m, 2H), 1.50-1.25 (m, 16H), 1.00-0.92 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.68, 168.44, 168.17, 146.31, 146.23, 145.98, 143.62, 135.82, 133.05, 132.53, 131.04, 130.36, 127.60, 126.63, 125.11, 121.79, 121.32, 120.50, 111.55, 106.81, 44.41, 44.30, 40.83, 37.71, 37.47, 30.74, 30.61, 28.76, 28.60, 24.17, 24.02, 23.81, 23.06, 20.77, 17.48, 17.28, 14.63, 14.06, 10.76, 10.65. This product has already been described by Wang et al.¹⁰

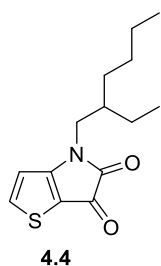
Synthesis of N-(2-ethylhexyl) thiophene-3-amine:



3-bromothiophene (5.75 ml, 61.34 mmol), ethylhexylamine (11.05 ml, 67.47 mmol), copper(I) iodide (1.17 g, 6.13 mmol), potassium carbonate (1.17 g, 6.13 mmol) and L-proline (1.17 g, 6.13 mmol) were stirred in 20 ml of DMSO at 80°C overnight. The mixture was quenched with water and extracted with diethyl ether, dried on Na_2SO_4 , filtered, and concentrated via rotary evaporation. The crude product was purified with silica gel chromatography (Hexane) to give N-(2-ethylhexyl) thiophene-3-amine (8.45 g, 65%) as a brownish oil that turns red quickly on exposure to air and light.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.14 (dd, 1H, $J_1=5.3\text{Hz}$, $J_2=3.2\text{Hz}$), 6.62 (dd, 1H, $J_1=5.3\text{Hz}$, $J_2=3.2\text{Hz}$), 5.92 (dd, 1H, $J_1=3\text{Hz}$, $J_2=1.6\text{Hz}$), 3.57 (m, 1H), 2.98 (d, 2H), 1.55 (m, 1H), 1.27-1.44(m, 8H), 0.86-0.94 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 149.14, 124.98, 119.93, 94.79, 53.41, 49.47, 39.24, 31.42, 29.05, 24.58, 23.10, 14.09, 10.97. This product has already been described by Kang et al.¹¹

Synthesis of 4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione:

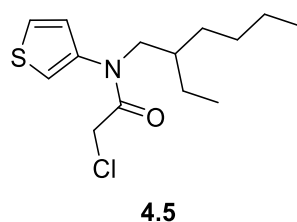


A dry round bottom flask was charged with oxalyl chloride (6.09 g, 47.97 mmol, 4.11 mL, 1.2 equiv.) in dichloromethane (30 mL) and a stir bar and cooled to 0°C. To this flask, a solution of N-(2-ethylhexyl)thiophene-3-amine (8.45 g, 39.98 mmol, 1.0 equiv.) in dry dichloromethane (20 mL) was added dropwise over 15 min via addition funnel. After addition was complete, the reaction mixture was allowed to stir for 30 min at room temperature before dropwise addition of a solution of triethylamine (4 mL) in dichloromethane (10 mL). The mixture was allowed to stir at room temperature for 12 h, after which it was poured into water, extracted three times with dichloromethane, dried on Na_2SO_4 , filtered, and concentrated via rotary evaporation. The residue was purified via flash silica gel chromatography (15% EtOAc/hexanes) to provide 4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (5.37 g, 61% yield) of a bright orange oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.98 (d, 1H, $J_1=4.9\text{Hz}$), 6.75 (d, 1H, $J_1=4.9\text{Hz}$), 3.53 (d, 2H, $J_1=2\text{Hz}$), 1.73 (m, 1H), 1.29-1.30 (m, 8H), 0.89-0.92 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 172.94, 165.46, 161.71, 143.74, 113.1, 111.04, 46.05, 38.27, 30.454, 28.54, 23.82, 22.92, 13.69, 10.49.

Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C, 63.36; H, 7.22; N, 5.28; O, 12.06; S, 12.08. Found: C, 63.56; H, 7.12; N, 5.21; S, 12.02%. This product has already been described by Kang et al.¹¹

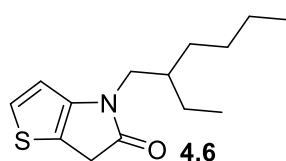
Synthesis of 2-chloro-N-(2-ethylhexyl)-N-(thiophen-3-yl)acetamide:



A dry round bottom flask was charged with N-(2-ethylhexyl)thiophene-3-amine (7.13 g, 33.73 mmol, 1.0 equiv.) and distilled dichloromethane (80 mL), and set to stir at 0 °C. To this flask, a solution of chloroacetyl chloride (4.19 g, 37.11 mmol, 2.96 mL, 1.1 equiv.) in dichloromethane (20 mL) was added dropwise over 15 min via addition funnel. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stir overnight. Upon completion, the reaction mixture was concentrated by rotary evaporation and purified via flash silica gel chromatography (10% EtOAc/hexanes) to provide 2-chloro-N-(2-ethylhexyl)-N-(thiophen-3-yl)acetamide (7.795 g, 80%) of dark red oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.38 (dd, $J_1=5.2\text{Hz}$, $J_2=3.2\text{ Hz}$, 1H), 7.19 (dd, $J_1=3.2\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{ Hz}$, 1H), 6.95 (dd, $J_1=5.2\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{ Hz}$, 1H), 3.88 (s, 2H), 3.60 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 1.54-1.48 (m, 1H), 1.29-1.15 (m, 8H), 0.89-0.84 (m, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 166.9, 140.1, 126.9, 126.1, 122.0, 53.3, 42.2, 36.4, 26.45, 22.90, 22.86, 14.34, 14.31. This product has already been described by Koizumi et al.¹²

Synthesis of 4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one:

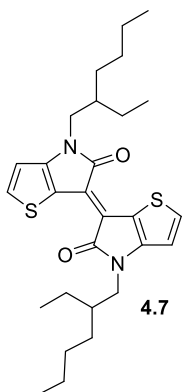


A Schlenk tube was charged with palladium (II) acetate (163.79 mg, 730 μmol , 6 mol %), 2-(di-tert-butylphosphino)biphenyl (JohnPhos, 435 mg, 1.46 mmol, 12 mol%) and 2-chloro-N-(2-ethylhexyl)-N-(thiophen-3-yl)acetamide (3.5 g, 12.16 mmol, 1 equiv.). The tube was evacuated and backfilled with nitrogen three times, and dry triethylamine (1.85 mg, 18.24 mmol, 2.55 mL, 1.5 equiv.) and degassed (freeze-pump-thaw) toluene (20 ml) were added. The reaction mixture was allowed to stir at 100 °C for 3 h. Upon completion, it was diluted with ethyl acetate, filtered through a Celite plug and concentrated by rotary evaporation. The residue was purified by flash silica gel chromatography (10% EtOAc/hexanes) to provide 4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (2.437 g, 80%) of a brown oil.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.24 (d, 1H, $J_1=5.1\text{Hz}$), 6.74 (d, 1H, $J_1=5.1\text{Hz}$), 3.58 (s, 2H), 3.55 (dd, 2H, $J_1=7.4\text{Hz}$, $J_2=2.2\text{Hz}$), 1.73 (m, 1H), 1.38-1.26 (m, 8H), 0.89-0.92 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ =

177.65, 147.25, 126.29, 114.03, 111.90, 111.78, 45.73, 38.27, 36.24, 30.54, 28.67, 23.89, 23.02, 14.07, 10.61. This product has already been described by Koizumi et al.¹²

Synthesis of 1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione:



- **Lawesson method :**

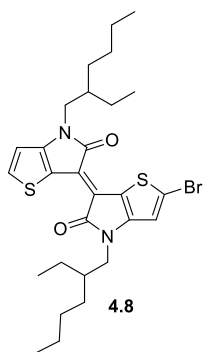
Lawesson's reagent (0.533 g, 1.32 mmol) was dissolved in dry Toluene (10 ml) and heated at 100°C. Then, a solution of 4-(2-hexyldecyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (0.700 g, 2.64 mmol) in dry toluene (20 ml) was added. The reaction was heated to 100°C and stirred 4 hours. After cooling, water was added and the product was extracted with diethyl ether, washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent the crude product was subjected to silica column chromatography (Hexane/diethyl ether 90/10) as eluent to give 0.248 g of the title compound in 45 % yield.

- **Acidic Method:**

A dry flask was charged with 4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (384 mg, 1.53 mmol, 1.0 equiv.), 4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (405 mg, 1.53 mmol, 1.0 equiv.) in glacial acetic acid (20 mL). The reaction mixture was allowed to stir at 110°C overnight. Upon cooling, the mixture was poured into water, extracted three times with chloroform, dried on Na₂SO₄, filtered, and concentrated via rotary evaporation. The residue was purified via flash silica gel chromatography (10% diethyl ether/hexanes) to provide 280 mg (51% yield) of dark purple solid.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.52 (d, 2H, J₁=5.2Hz), 6.79 (d, 2H, J₁=5.2Hz), 3.69 (m, 4H), 1.85 (m, 2H), 1.42-1.28 (m, 16H), 0.93-0.86 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ =171.31, 151.55, 134.21, 121.07, 114.22, 111.35, 45.82, 38.50, 30.57, 28.65, 23.95, 23.01, 14.03, 10.66. This product has already been described by Koizumi et al.¹²

Synthesis of (E)-2-bromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-5,5'(4H,4'H)-dione:

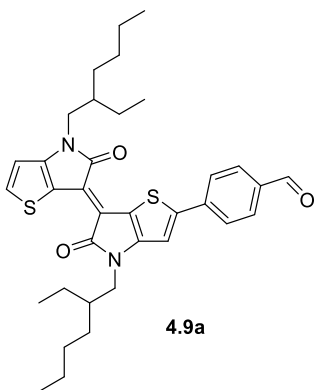


To a solution of (E)-4,40-bis(2-hexyldecyl)-[6,60-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-5,50(4H,40 H)-dione (280 mg, 561 μmol) in chloroform (25 ml) was added N-bromosuccimide (99 mg, 0.56 mmol, 1.0 eq) at 0°C overnight. Upon completion the reaction mixture was washed with HCl 2M and water and dried over Na_2SO_4 before it was purified over a silica column with a Hexane/diethyl ether 90/10 eluant to give the desired product **4.8** (366 mg, 46% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.54 (d, 2H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 6.82 (s, 1H), 6.77 (d, 2H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 3.64 (m, 4H), 1.78 (m, 2H), 1.40-1.24 (m, 16H), 0.93-0.86 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 170.81, 170.39, 152.14, 150.44, 150.29, 139.82, 123.66, 120.38, 119.84, 115.87, 114.95, 108.66, 45.90, 38.53, 31.58, 30.52, 28.62, 28.59, 23.91, 23.04, 22.64, 14.10, 14.03, 10.62.

Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 58.22; H, 6.46; N, 4.84; O, 5.54; S, 11.10. Found: C, 61.94; H, 7.09; N, 4.44; S, 10.49.

Synthesis of (E)-4-(4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde:



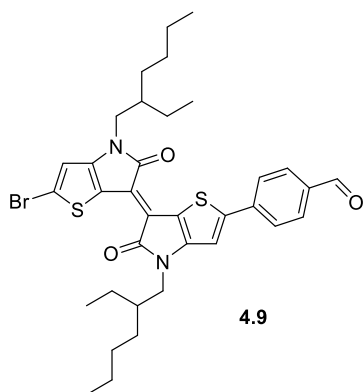
Under argon, 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (166.9 mg, 719 μmol , 1.5 eq), (E)-2-bromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-5,5'(4H,4'H)-dione (277 mg, 479 μmol , 1eq), Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (23 mg, 5% mol), potassium carbonate (132.5 mg, 1.86 mmol, 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL), water (3.7 mL) and THF (20 mL). The solution was vigorously stirred and heated at 80°C

overnight. The reaction was quenched with HCL solution (2M) and the organic phase was extracted with Chloroform and washed with water and brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude solid was chromatographed on silica gel using n-hexane/DCM (9/1) as eluent to afford a red solid (288 mg, 98%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.01 (s, 1H), 7.88 (m, 4H), 7.51 (d, 2H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 6.86 (s, 1H), 6.74 (d, 2H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 3.71 (d, 2H, $J=7.4\text{Hz}$), 3.64 (d, 2H, $J=7.4\text{Hz}$), 1.87-1.81 (m, 2H), 1.42-1.26 (m, 16H), 0.96-0.86 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.16, 170.81, 170.39, 152.14, 150.44, 150.29, 139.82, 135.75, 130.46, 125.87, 123.66, 120.38, 119.84, 115.87, 114.95, 108.66, 45.90, 38.53, 31.58, 30.52, 28.62, 28.59, 23.91, 23.04, 22.64, 14.10, 14.03, 10.62.

Anal. calcd for C₃₅H₄₂N₂O₃S₂: C, 69.73; H, 7.02; N, 4.65; O, 7.96; S, 10.64. Found: C, 69.86; H, 6.81; N, 4.55; S, 10.41.

Synthesis of 4-(2'-bromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde:

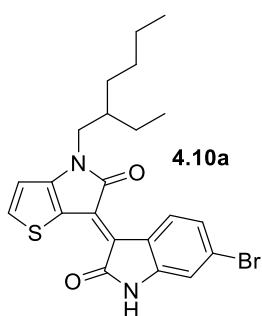


To a solution of (E)-4-(4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde (288 mg, 477 μ mol) in chloroform (25 ml) was added N-bromosuccinimide (85 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq) at 0°C overnight. Upon completion the reaction mixture was washed with HCl 2M and water and dried over Na₂SO₄ before it was purified over a silica column with a Hexane/DCM 60/40 eluant to give the desired monomer (309 mg, 95% yield).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10.01 (s, 1H), 7.88 (m, 4H), 7.09 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 3.71 (d, 2H, J=7.4Hz), 3.64 (d, 2H, J=7.4Hz), 1.87-1.81 (m, 2H), 1.42-1.26 (m, 16H), 0.96-0.86 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 191.16, 170.81, 170.39, 152.14, 150.44, 150.29, 139.82, 135.75, 130.46, 125.87, 123.66, 120.38, 119.84, 115.87, 114.95, 108.66, 45.90, 38.53, 31.58, 30.52, 28.62, 28.59, 23.91, 23.04, 22.64, 14.10, 14.03, 10.62.

Anal. calcd for C₃₅H₄₁BrN₂O₃S₂: C, 61.66; H, 6.06; N, 4.11; O, 7.04; S, 9.41. Found: C, 61.20; H, 5.89; N, 3.96; S, 9.19.

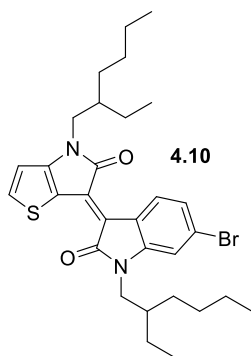
Synthesis of 6-(6-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one:



A dry round bottom flask was charged with 4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (1.25 g, 4.72 mmol, 1.0 equiv.), 6-bromooxindole (1 g, 4.72 mmol, 1 equiv.), glacial acetic acid (25 mL), a stir bar and 3 drops of conc. HCl. The reaction mixture was allowed to stir at reflux (125 °C), until all of the starting dione was consumed. Upon cooling to room temperature, the mixture was poured into water, extracted three times with chloroform, dried on Na₂SO₄, filtered, and concentrated via rotary evaporation. The residue was purified via flash silica gel chromatography (10% ethyl acetate/hexanes) to provide (Z)-6-(6-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (633 mg, 56% yield) as a dark red solid.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.57 (s, 1H), 8.79 (d, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$), 7.5 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 6.93 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 6.80 (d, 1H, $J_1=1.8\text{Hz}$), 6.62 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 3.57 (d, 2H, $J_1=2\text{Hz}$), 1.79 (m, 1H), 1.34-1.26 (m, 8H), 0.89-0.95 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 171.25, 170.24, 153.55, 142.85, 137.20, 129.95, 129.55, 124.75, 124.58, 121.15, 120.45, 114.69, 112.81, 110.99, 45.73, 38.57, 31.55, 30.627, 28.73, 23.99, 2261, 14.06. This product has already been described by Karakawa et al.¹³

Synthesis of (Z)-6-(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one:

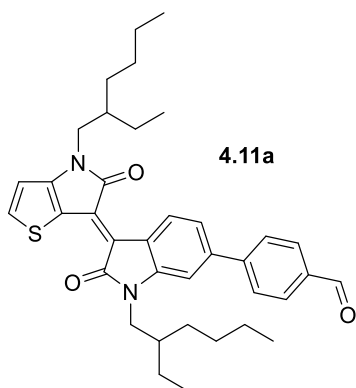


A dry round bottom flask was charged with (Z)-6-(6-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (633 mg, 1.38 mmol, 1.0 equiv.), 2-ethylhexylbromide (798 mg, 4.13 mmol, 3 equiv.), DMF (20 mL) and a stir bar. The flask was stirred at 100 °C for 5 min to ensure all of the starting material was solubilized. Lastly potassium carbonate (952 mg, 6.89 mmol, 5 equiv.) was added in portion, and the reaction mixture was allowed to stir at 100 °C for 2 h

until all starting material was consumed. Upon cooling to room temperature, the mixture was poured into water, extracted three times with chloroform, dried on Na_2SO_4 , filtered, and concentrated via rotary evaporation. The residue was purified via flash silica gel chromatography (10% dichloromethane/hexanes) to provide (Z)-6-(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (852 mg, 62% yield) of a pink solid.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.14 (d, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$), 7.59 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 7.22 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 6.97 (d, 1H, $J_1=1.8\text{Hz}$), 6.75 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 3.71-3.64 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.41-1.29 (m, 16H), 0.89-0.95 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 170.80, 169.25, 153.28, 145.20, 136.84, 130.172, 129.85, 125.11, 124.90, 121.73, 120.09, 114.78, 111.52, 111.07, 45.88, 44.40, 38.51, 37.51, 30.64, 30.58, 28.71, 28.69, 24.03, 24.01, 23.08, 23.04, 10.71, 10.66. This product has already been described by Karakawa et al.¹³

Synthesis of 4-(1-(2-ethylhexyl)-3-(4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde :



Under argon, 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (170 mg, 735 μmol , 1.5 eq), (Z)-6-(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one (280 mg, 490 μmol , 1eq) , Tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (28 mg, 5% mol), potassium carbonate (135 mg, 980 μmol , 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL), water (0.5 mL) and THF (15 mL). The solution was vigorously

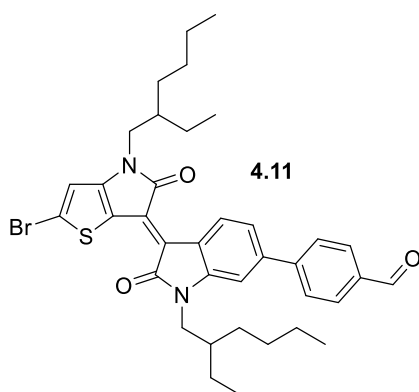
stirred and heated at 80°C overnight. The reaction was quenched with HCL solution (2M) and the organic phase was extracted with Chloroform and washed with water and brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude solid was chromatographed on silica gel using n-hexane/ethyl acetate (9/1) as eluent to afford a pink solid (286 mg, 98%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.34 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.89 (ABQ, 4H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}=73$ Hz), 7.60 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 7.37 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 7.08 (d, 1H, $J_1=1.8\text{Hz}$), 6.76 (d, 1H, $J_1=5.2\text{Hz}$), 3.79 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.41-1.29 (m, 16H), 0.89-0.95 (m, 12H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.74, 170.81, 169.52, 153.24, 146.70, 144.92, 141.98, 136.82, 135.62, 130.35, 129.21, 127.64, 121.48, 121.37, 111.05, 106.78, 45.87, 44.29, 38.52, 37.76, 30.71, 30.65, 28.72, 24.18, 24.02, 23.09, 23.05, 14.09, 10.83, 10.68.

Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 74.46; H, 7.43; N, 4.69; O, 8.04; S, 5.37. Found: C, 71.99; H, 7.38; N, 4.12; S, 4.87.

Synthesis of 4-(3-(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde:



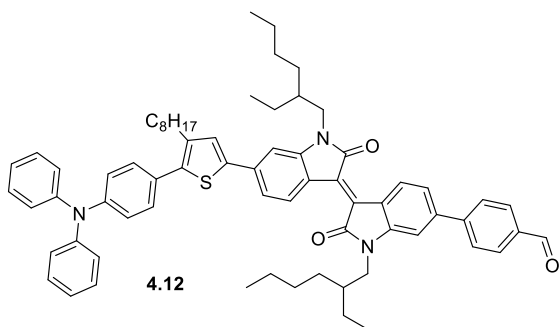
Under argon, (Z)-4-(1-(2-ethylhexyl)-3-(4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (150 mg, 251.3 μmol , 1 eq) was solubilized in chloroform (20 ml) at 0°C. N-bromosuccinimide (49.2 mg, 276.5 μmol , 1.1 eq) was added in three portions over 15 min. The reaction mixture was allowed to stir overnight at ambient temperature. The mixture was extracted with chloroform and washed with

HCl 2M, dried over sodium sulphate and concentrated by rotary evaporation. The crude product was purified via silica gel chromatography (1:1 dichloromethane/hexane) to provide (Z)-4-(3-(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde as a purple solid (317 mg, 98%)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.27 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.88 (ABQ, 4H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}=73\text{ Hz}$), 7.35 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 7.06 (d, 1H, $J_1=1.8\text{Hz}$), 6.79 (s, 1H), 3.77 (m, 2H), 3.62 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.46-1.25 (m, 16H), 0.89-0.95 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.68, 169.89, 169.56, 151.79, 146.57, 144.89, 142.10, 135.67, 130.35, 130.07, 129.50, 129.18, 129.07, 127.59, 126.15, 121.67, 121.47, 121.38, 115.27, 114.54, 106.89, 45.89, 44.37, 38.53, 37.78, 30.73, 30.60, 28.74, 28.67, 24.18, 23.98, 23.08, 14.08, 10.80, 10.64.

Anal. calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 65.77; H, 6.41; N, 4.15; O, 7.10; S, 4.75; Br, 11.82. Found: C, 64.91; H, 6.28; N, 3.95; S, 4.58.

Synthesis of (E)-4-(6'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde:

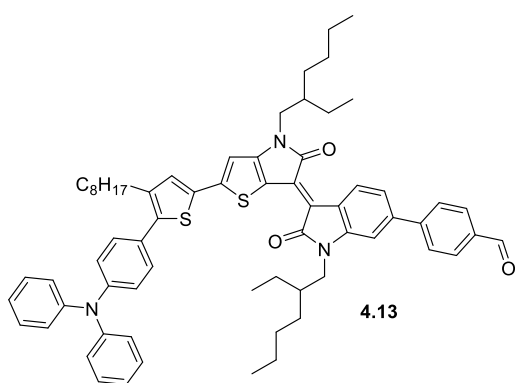


Under argon, 4-(3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (200 mg, 909.8 μmol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (2.5M, 218 μL , 545 μmol) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -60°C before adding Bu_3SnCl (185 μL , 682.3 μmol) at -78°C .

The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling reaction with (E)-4-(6'-bromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde (200 mg, 298.6 μmol), Pd_2dba_3 (10.9 mg, 11.9 μmol) and $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ (7.27 mg, 23.9 μmol) dissolved in anhydrous toluene (15 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with CHCl_3 , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using diethyl ether/*n*-hexane 3:7 as eluent to afford the desired product as a greenish solid. (263 mg, 255 μmol , 86%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.22 (ABQ, 2H, $J_1=8.3\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}= 25.02$ Hz), 7.89 (ABQ, 4H, $J_1=8.3\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}= 77.14$ Hz), 7.35-7.27 (m, 9H), 7.16 (m, 4H), 7.10 (m, 2H), 7.08-7.04 (m, 2H), 7.00 (dd, 2H, $J_1=9\text{Hz}$, $J_2=1.6\text{Hz}$), 3.75 (m, 4H), 2.70 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.71-1.60 (m, 5H), 1.48-1.26 (m, 23H), 0.99-0.86 (m, 15H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.68, 168.66, 168.56, 147.47, 147.44, 146.48, 145.99, 145.66, 143.32, 142.86, 140.94, 139.77, 139.40, 138.39, 135.74, 133.27, 131.25, 130.49, 130.35, 130.09, 129.92, 129.78, 129.38, 128.98, 128.40, 127.85, 127.56, 127.13, 124.82, 123.33, 122.87, 122.13, 121.11, 120.68, 118.84, 106.60, 104.65, 44.26, 44.18, 37.81, 37.78, 31.91, 31.03, 30.88, 30.81, 29.57, 29.43, 29.28, 29.01, 28.94, 28.84, 24.34, 24.23, 23.10, 22.69, 14.13, 14.11, 10.86, 10.81. Anal. calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C, 80.58; H, 7.55; N, 4.09; O, 4.67; S, 3.12. Found: C, 80.31; H, 7.42; N, 4.01; S, 2.96.

Synthesis of 2-cyano-3-(4-((E)-6'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)phenyl)acrylic acid:



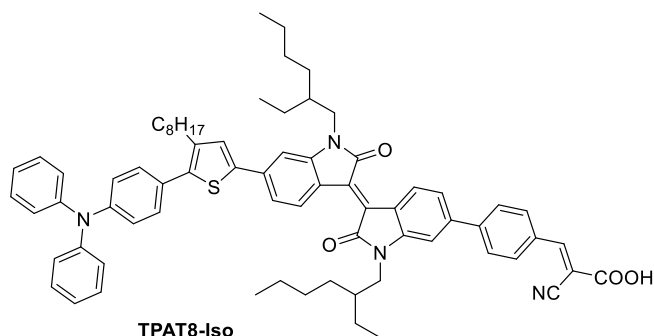
Under argon, (E)-4-(6'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde (175 mg, 170.16 μmol), cyanoacetic acid (144.74 mg, 1.70 mmol), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure

and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using DCM, DCM/MeOH 98:2 and DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford (E)-2-cyano-3-(4-((E)-6'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)phenyl)acrylic acid as black solid (185 mg, 169 μmol , 98%).

^1H NMR (THF d8, 400 MHz): δ = 9.39 (dd, 2H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2= 22.4$ Hz), 8.29 (s, 1H), 8.03 (ABQ, 4H, $J_1=8.3\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}= 101.95$ Hz), 7.45 (s, 1H), 7.45-7.35 (m, 3H), 7.31-7.26 (m, 5H), 7.21 (s, 1H), 7.14-7.02 (m, 9H), 3.78 (m, 4H), 2.70 (m, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.51-1.25 (m, 30H), 1.01-0.86 (m, 15H). ^{13}C NMR (THF d8, 100 MHz): δ = 169.24, 169.16, 153.74, 148.60, 147.15, 146.95, 145.32, 143.44, 142.04, 140.59, 140.03, 139.03, 133.47, 132.76, 132.36, 131.99, 131.82, 131.46, 130.64, 130.25, 128.97, 128.27, 128.16, 125.72, 124.22, 123.72, 123.15, 121.85, 121.15, 119.05, 107.03, 105.07, 44.61, 44.50, 38.86, 38.71, 32.93, 31.94, 31.81, 31.66, 30.54, 30.46, 30.31, 29.86, 29.77, 29.61, 24.07, 23.62, 14.51, 11.17, 11.06.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1094.5741$ (0 ppm) (calcd. for $C_{72}H_{78}N_4O_4S$: 1094.57383).

Synthesis of (Z)-4-(3-(2-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde :

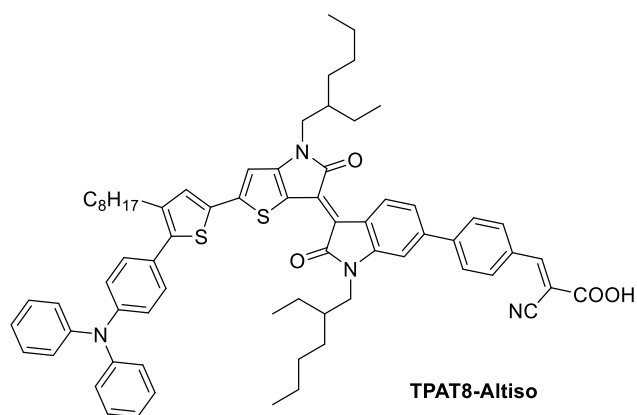


Under argon, 4-(3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (200 mg, 909.8 μ mol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (2.5M, 218 μ L, 545 μ mol) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -60°C before adding Bu_3SnCl (185 μ L, 682.3 μ mol) at -78°C . The solution was allowed to reach room

temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling reaction with (Z)-4-(3-(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (200 mg, 296 μ mol), Pd_2dba_3 (10.9 mg, 11.9 μ mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (7.27 mg, 23.9 μ mol) dissolved in anhydrous toluene (15 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with CHCl_3 , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using diethyl ether/n-hexane 3:7 as eluent to afford the desired product as a greenish solid. (250 mg, 241 μ mol, 82%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 10.08$ (s, 1H), 9.29 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 8.57 (ABQ, 4H, $J_1=8.3\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}=71.58$ Hz), 7.39-7.26 (m, 8H), 7.17-7.03 (m, 9H), 6.78 (s, 1H), 3.81 (m, 2H), 3.68 (m, 2H), 2.66 (t, 2H, $J_1=7.3\text{Hz}$), 1.97 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.72-1.63 (m, 5H), 1.53-1.26 (m, 23H), 0.99-0.89 (m, 15H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 191.73, 170.73, 169.74, 153.92, 148.69, 147.58, 147.40, 146.80, 144.45, 141.26, 139.86, 139.73, 135.54, 134.47, 130.34, 129.70, 129.57, 129.40, 128.69, 128.21, 127.57, 127.39, 124.91, 123.43, 122.71, 121.85, 121.29, 119.94, 113.76, 106.71, 106.58, 45.84, 44.35, 38.55, 37.83, 31.91, 30.88, 30.78, 30.60, 29.71, 29.55, 29.42, 29.25, 28.97, 28.82, 28.65, 24.00, 23.08, 22.69, 14.14, 14.09, 10.92, 10.68$. Compound currently analyzed in CRMPO.

Synthesis of (E)-2-cyano-3-(4-((Z)-3-(2-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)phenyl)acrylic acid:



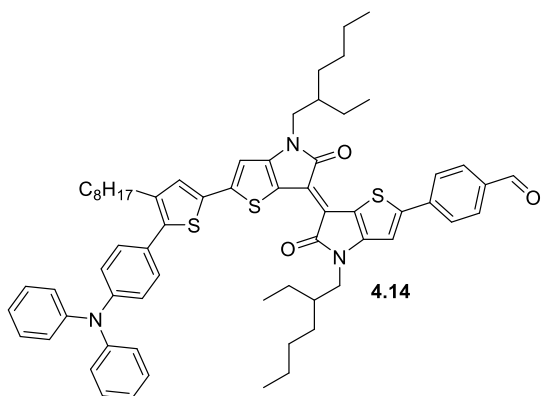
Under argon, (Z)-4-(3-(2-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (230 mg, 222.3 μ mol), cyanoacetic acid (94.6 mg, 1.11 mmol), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL).

A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using DCM, DCM/MeOH 98:2 and DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford (E)-2-cyano-3-(4-((Z)-3-(2-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)phenyl)acrylic acid as greenish solid (204 mg, 185 μ mol, 84%).

^1H NMR (THF-d, 400 MHz): δ = 9.31 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 8.29 (s, 1H), 8.03 (ABQ, 4H, $J_1=8.3\text{Hz}$, $\Delta\nu_{AB}=101.03\text{ Hz}$), 7.44 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.30-7.26 (m, 5H), 7.13-7.02 (m, 8H), 7.00 (s, 1H), 3.84 (m, 2H), 3.72 (m, 2H), 2.71 (t, 2H, $J_1=7.3\text{Hz}$), 2.02 (m, 1H), 1.93 (m, 1H), 1.50-1.26 (m, 28H), 0.99-0.87 (m, 15H). ^{13}C NMR (THF-d, 100 MHz): δ = 171.02, 169.92, 163.65, 154.79, 153.62, 148.95, 148.48, 148.28, 145.58, 145.54, 141.69, 140.46, 139.98, 135.60, 132.14, 130.28, 130.02, 129.73, 129.41, 128.68, 128.24, 128.02, 125.59, 124.08, 123.28, 122.54, 121.12, 120.32, 116.21, 114.56, 107.34, 106.93, 104.33, 46.01, 44.49, 39.30, 38.53, 32.68, 31.58, 31.40, 31.27, 30.53, 30.44, 30.30, 30.18, 30.04, 29.59, 29.33, 29.30, 23.85, 23.79, 23.36, 14.25, 10.85, 10.74.

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 1100.5306$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{70}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$: 1100.53025).

Synthesis of (E)-4-(2'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4'-(2-ethylbutyl)-4-(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde:



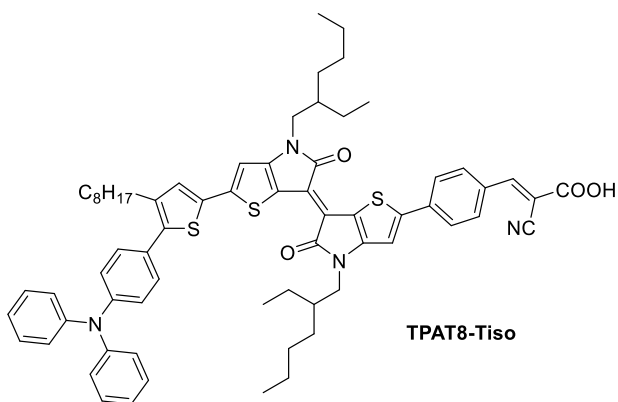
Under argon, 4-(3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (93 mg, 211.53 μmol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (1.5 M, 152 μL , 243.26 μmol) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -60°C before adding Bu_3SnCl (69.2 μL , 317.3 μmol) at -78°C . The solution was allowed to reach room temperature

and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling reaction with (E)-4-(2'-bromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde (115 mg, 168.7 μmol), Pd_2dba_3 (3.9 mg, 4.23 μmol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (2.58 mg, 8.46 μmol) dissolved in anhydrous toluene (15 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with CHCl_3 , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using diethyl ether/n-hexane 3:7 as eluent to afford the desired product as a greenish solid. (135 mg, 129.7 μmol , 77%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.96 (s, 1H), 7.82 (q, 4H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.31-7.26 (m, 7H), 7.15 (m, 4H), 7.09-7.04 (m, 4H), 7.02 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 3.69-3.63 (m, 4H), 2.64 (t, 2H, $J_1=7.3\text{Hz}$), 1.85 (m, 2H), 1.68-1.60 (m, 5H), 1.42-1.23 (m, 23H), 0.94-0.87 (m, 15H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.20, 171.12, 170.80, 152.66, 151.19, 148.94, 147.60, 147.48, 147.09, 140.09, 139.81, 139.33, 135.51, 134.82, 130.98, 130.48, 129.71, 129.50, 128.91, 127.84, 127.50, 125.68, 124.99, 123.51, 122.80, 120.87, 118.36, 116.62, 113.54, 108.54, 106.96, 45.96, 45.90, 38.64, 32.02, 30.98, 30.66, 29.69, 29.54, 29.38, 29.11, 28.76, 28.71, 27.96, 26.96, 24.04, 23.19, 22.80, 17.64, 14.25, 14.19, 13.72, 10.79.

Anal. calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$: C, 75.03; H, 7.07; N, 4.04; O, 4.61; S, 9.24. Found: C, 71.85; H, 7.06; N, 3.58; S, 8.25.

Synthesis of (E)-2-cyano-3-(4-((E)-2'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)phenyl)acrylic acid:



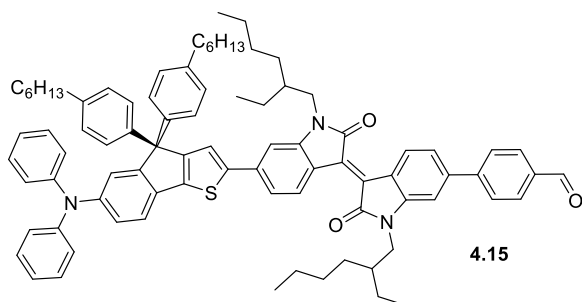
Under argon, (E)-4-(2'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4'-(2-ethylbutyl)-4-(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde (120 mg, 115.3 μ mol), cyanoacetic acid (98 mg, 1.15 mmol), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL). A

catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using DCM, DCM/MeOH 98:2 and DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford (E)-2-cyano-3-(4-((E)-2'-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)phenyl)acrylic acid as greenish solid (113 mg, 102 μ mol, 84%).

^1H NMR (THF-d, 400 MHz): δ = 8.20 (s, 1H), 8.07 (m, 2H), 7.96-7.86 (m, 2H), 7.40-7.25 (m, 8H), 7.13-7.03 (m, 8H), 3.75 (m, 4H), 2.70 (t, 2H, $J_1=7.3\text{Hz}$), 1.92 (m, 2H), 1.69 (m, 5H), 1.41-1.26 (m, 23H), 0.99-0.89 (m, 15H). ^{13}C NMR (THF-d, 100 MHz): δ = 153.98, 153.12, 152.77, 150.72, 148.95, 148.90, 148.81, 147.63, 140.88, 140.82, 140.06, 139.66, 136.36, 132.49, 130.74, 130.37, 128.89, 128.66, 126.68, 126.00, 124.45, 123.80, 121.44, 121.36, 119.58, 119.47, 117.56, 117.53, 116.94, 114.85, 109.71, 108.11, 46.70, 46.62, 39.92, 39.84, 33.00, 31.86, 30.60, 30.50, 30.34, 29.97, 29.76, 29.11, 28.98, 28.86, 27.87, 24.11, 23.67, 18.41, 14.53, 14.49, 14.02, 11.14.

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 1106.4863$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$: 1106.48667).

Synthesis of 4-(6'-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde:



Under argon, 4,4-dioctyl,N-N'-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (308 mg, 467 μ mol) was dissolved in distilled THF (20 mL) then n-BuLi (1.5M, 383 μ L, 537 μ mol, 1.15 eq) was added at -78 $^{\circ}$ C. The solution was stirred for an hour at -60 $^{\circ}$ C before adding trimethyltin

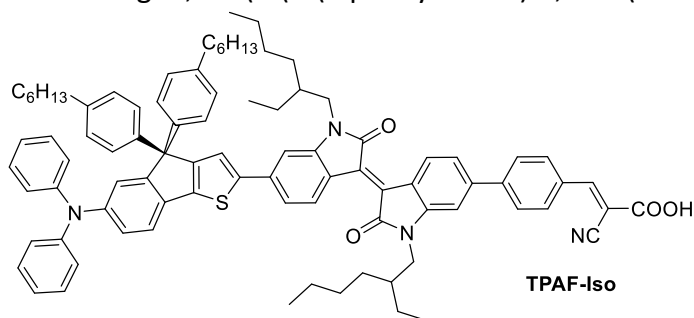
chloride solution (1M, 700 μ L, 700 μ mol, 1.5 eq) at -78 $^{\circ}$ C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with (Z)-4-(3-(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (250 mg, 373 μ mol, 0.8 eq), Pd₂dba₃ (8.55 mg, 9.33 μ mol, 0.02 eq) and P(o-tolyl)₃ (5.68 mg, 18.66 μ mol, 0.04 eq) in anhydrous toluene (20 ml) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using Diethyl ether/*n*-hexane: 3/7 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (366 mg, 78.6%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.21 (ABQ, 2H, $J_1=8.3$ Hz, $\Delta\nu_{AB}= 26.83$ Hz), 7.89 (ABQ, 4H, $J_1=8.3$ Hz, $\Delta\nu_{AB}= 76.74$ Hz), 7.33-7.27 (m, 4H), 7.23-7.18 (m, 5H), 7.11-6.95 (m, 17H), 3.75 (m, 4H), 2.56 (m, 4H), 1.90 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.45-1.29 (m, 22H), 0.98-0.86 (m, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 191.70, 168.72, 168.59, 156.17, 155.15, 147.54, 146.54, 146.40, 146.00, 145.85, 145.67, 142.88, 142.13, 141.55, 141.50, 139.03, 135.73, 133.18, 131.32, 131.14, 130.48, 130.35, 130.02, 129.18, 128.303 127.79, 127.59, 124.24, 122.92, 122.88, 122.17, 122.03, 121.14, 120.72, 120.62, 120.07, 118.71, 106.63, 104.39, 63.33, 44.26, 44.14, 37.79, 35.56, 31.75, 31.40, 30.89, 30.80, 30.35, 29.14, 28.90, 28.82, 24.31, 24.22, 23.09, 22.62, 14.10, 10.87, 10.80.

Anal. calcd for C₈₆H₉₃N₃O₃S: C, 82.72; H, 7.51; N, 3.36; O, 3.84; S, 2.57. Found: C, 82.70; H, 7.54; N, 3.35; S, 2.42.

Synthesis of 2-cyano-3-(4-((E)-6'-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)phenyl)acrylic acid:

Under argon, 4-(7-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-



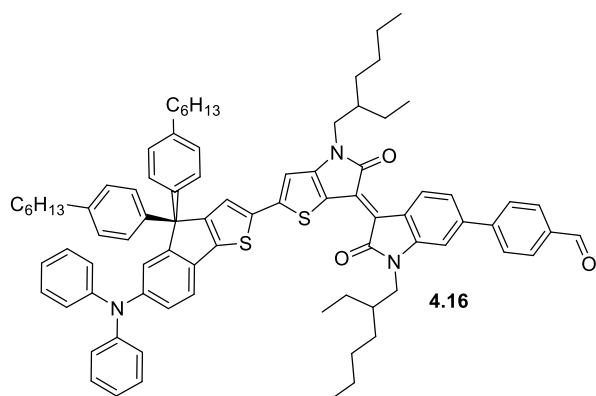
yl)benzaldehyde (230 mg, 184 μ mol, 1 eq), cyanoacetic acid (157 mg, 1.84 mmol, 5eq), were dissolved in a mixture of acetonitrile (12 mL) and chloroform (8 mL). A catalytic amount

of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM first then DCM/MeOH : 90/5 and then DCM/MeOH/Acetic acid : 90/5/5 as eluent. to afford the corresponding dye as a dark black solid (162.5 mg, 67 %).

^1H NMR (THF d8, 400 MHz): 8.03 (dd, 2H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=11.3\text{Hz}$), 8.30 (s, 1H), 8.03 (ABQ, 4H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $\Delta\nu_{AB}=50.8\text{ Hz}$), 7.59 (s, 1H), 7.40-7.30 (m, 3H), 7.20-6.95 (m, 21H), 3.80 (m, 4H), 2.55 (m, 4H), 1.62-1.29 (m, 34H), 0.98-0.86 (m, 18H). ^{13}C NMR (THF d8, 100 MHz): $\delta = 169.49, 157.80, 156.46, 153.59, 148.91, 147.71, 147.24, 147.20, 145.49, 143.73, 142.95, 142.40, 139.90, 132.50, 131.95, 131.61, 130.25, 129.28, 128.98, 128.49, 124.01, 123.35, 123.30, 122.13, 121.38, 121.19, 119.22, 107.26, 105.12, 44.81, 44.67, 44.63, 39.04, 38.92, 36.64, 32.97, 32.81, 32.01, 31.84, 30.34, 29.93, 29.79, 24.26, 23.75, 14.68, 11.37, 11.25$.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1314.6986$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{89}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: 1314.69903).

Synthesis of 4-(3-(2-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde:

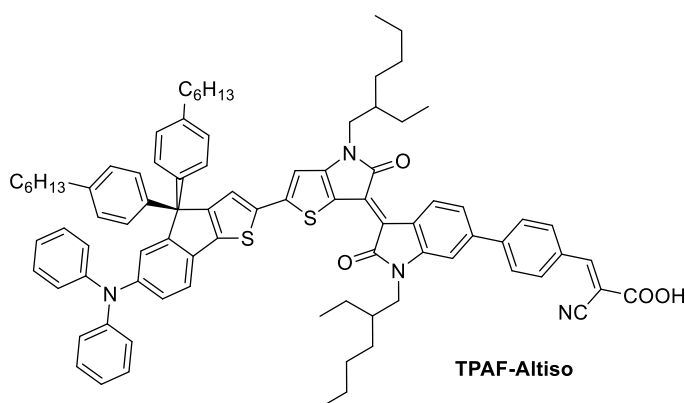


Under argon, 4,4-dioctyl,N-N'-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (200 mg, 303 μmol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (2.5M, 151 μL , 364 μmol , 1.2eq) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -60°C before adding tributyltin chloride (123 μL , 455 μmol , 1.5 eq) at -78°C .

The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with pentane, washed with water and dried on Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with (Z)-4-(3-(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (150 mg, 222 μmol , 1 eq) and $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (11.45 mg, 11 μmol , 5% mol). The products were dissolved in anhydrous toluene (20mL) and refluxed overnight. The mixture was then poured into HCl (2M). The organic phase was extracted with chloroform, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/n-hexane : 3/7 and then 1/1 as eluent to afford corresponding aldehyde greenish solid (145 mg, 52%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.28 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.89 (ABQ, 4H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $\Delta\nu_{\text{AB}}=73\text{ Hz}$), 7.39 (s, 1H), 7.37 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 7.28 (d, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$), 7.24 (s, 1H), 7.21 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.09-7.01 (m, 15H), 6.95 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=1.8\text{Hz}$), 6.76 (s, 1H), 3.79 (m, 2H), 3.67 (d, 2H, $J_1=7.7\text{Hz}$), 2.56 (t, 4H, $J_1=7.7\text{Hz}$), 1.94 (m, 1H), 1.87 (m, 1H), 1.59(m, 4H), 1.48-1.26 (m, 28H), 0.89-0.95 (m, 18H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.76, 170.79, 169.78, 156.31, 155.28, 153.91, 149.33, 147.47, 146.84, 146.68, 144.38, 142.61, 141.55, 141.34, 141.21, 138.93, 135.53, 130.92, 130.36, 129.40, 129.22, 128.61, 128.35, 127.77, 127.58, 124.36, 123.06, 122.74, 121.88, 121.84, 121.67, 121.32, 120.17, 119.66, 106.73, 106.11, 63.23, 45.84, 44.36, 38.51, 37.82, 35.57, 31.76, 31.41, 30.77, 30.57, 29.11, 28.81, 28.63, 27.87, 26.87, 24.22, 23.98, 23.10, 22.63, 17.55, 14.12, 13.62, 10.93, 10.67. Anal. calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$: C, 80.41; H, 7.31; N, 3.35; O, 3.83; S, 5.11. Found: C, 79.19; H, 7.37; N, 3.12; S, 4.71.

Synthesis of (E)-2-cyano-3-(4-((Z)-3-(2-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)phenyl)acrylic acid:



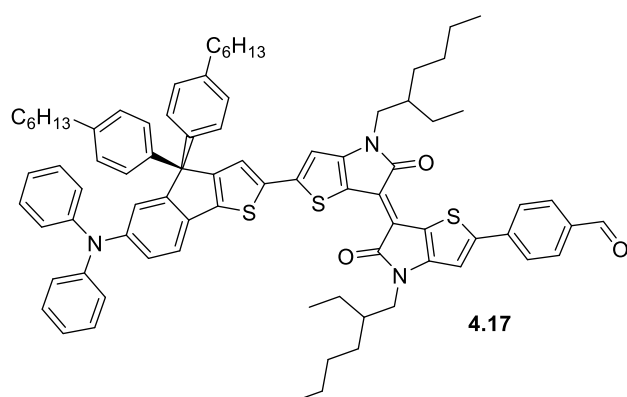
Under argon, (Z)-4-(3-(2-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-5-oxo-4,5-dihydro-6H-thieno[3,2-b]pyrrol-6-ylidene)-1-(2-ethylhexyl)-2-oxoindolin-6-yl)benzaldehyde (138 mg, 109.98 μmol), cyanoacetic acid (46.77

mg, 1mmol, 5eq), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6mL) and chloroform (4mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid redissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM, DCM/MeOH 98:2 and then DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford the corresponding dye as a green solid (70 mg, 48%).

^1H NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 9.31 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 8.29 (s, 1H), 8.14 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.43 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.35 (d, 1H, $J_1=8.3\text{Hz}$), 7.27 (s, 1H), 7.22-7.18 (m, 4H), 7.16 (m, 1H), 7.13-7.10 (m, 4H), 7.06-7.04 (m, 9H), 6.99-6.93 (m, 3H), 3.83 (m, 2H), 3.72 (d, 2H, $J_1=7.7\text{Hz}$), 2.56 (t, 4H, $J_1=7.7\text{Hz}$), 2.01 (m, 1H), 1.94 (m, 1H), 1.59(m, 4H), 1.48-1.29 (m, 28H), 0.98-0.86 (m, 18H). ^{13}C NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 168.41, 167.30, 154.72, 153.48, 152.14, 146.95, 145.74, 144.82, 142.89, 140.17, 139.68, 139.37, 138.98, 137.63, 129.55, 129.46, 129.14, 127.18, 126.95, 126.68, 126.24, 125.91, 125.36, 122.30, 121.01, 120.92, 120.08, 119.92, 119.43, 118.45, 118.19, 117.42, 111.94, 104.41, 104.26, 61.47, 43.43, 41.89, 36.59, 35.90, 33.56, 29.88, 29.73, 28.77, 28.61, 27.80, 27.25, 26.70, 26.65, 21.89, 21.21, 21.17, 20.66, 11.61, 8.23, 8.10.

HRMS (ESI): $[M]^+$ = 1320.6554 (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{87}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$: 1320.65545).

Synthesis of 4-(2'-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde:



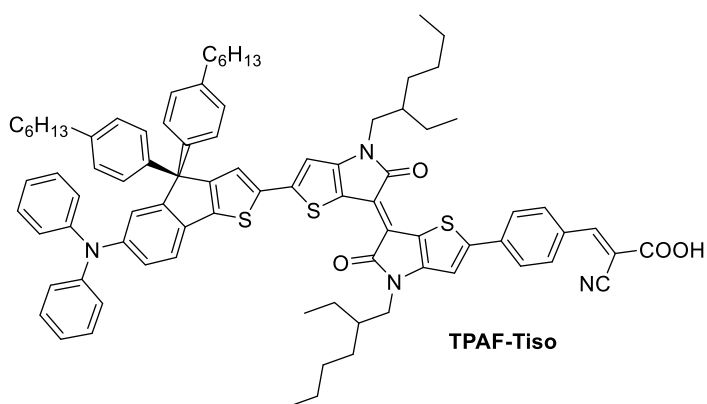
Under argon, 4,4-dioctyl,N-N'-diphenyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine (151 mg, 228.8 μmol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (1.5 M, 241 μL , 263.12 μmol) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -60°C before adding Bu_3SnCl (74 μL , 343.19 μmol) at -78°C . The solution was allowed to reach room

temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling reaction with (E)-4-(2'-bromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde (125 mg, 183.04 μmol), Pd_2dba_3 (4.2 mg, 4.58 μmol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (2.8 mg, 9.15 μmol) dissolved in anhydrous toluene (15 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with CHCl_3 , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using DCM/n-hexane 2:8 as eluent to afford the desired product as a greenish solid. (157 mg, 124.5 μmol , 68%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 9.99 (s, 1H), 7.86 (m, 4H), 7.36 (s, 1H), 7.33 (d, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$), 7.25 (m, 1H), 7.16 (d, 1H, $J_1=2\text{Hz}$), 7.13 (s, 1H), 7.11-7.02 (m, 14H), 6.98 (dd, 1H, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=2\text{Hz}$), 6.85 (s, 1H), 3.71-3.66 (m, 4H), 2.58 (t, 4H, $J=7.6\text{Hz}$), 1.86 (m, 2H), 1.60 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 22H), 0.97-0.87 (m, 18H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = 191.43, 171.41, 171.10, 156.56, 155.52, 153.17, 151.91, 149.33, 147.91, 147.52, 147.12, 142.50, 142.23, 141.79, 140.32, 139.88, 136.07, 131.25, 130.70, 129.65, 128.79, 128.09, 126.05, 124.81, 123.55, 123.06, 122.07, 121.29, 120.92, 120.59, 118.63, 116.70, 113.78, 109.18, 107.19, 63.65, 46.20, 39.06, 39.01, 35.88, 32.16, 31.90, 31.02, 30.95, 29.50, 29.12, 29.04, 24.39, 23.51, 23.04, 14.28, 10.85.

Anal. calcd for $\text{C}_{82}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$: C, 78.12; H, 7.12; N, 3.33; O, 3.81; S, 7.63. Found: C, 77.05; H, 6.97; N, 3.25; S, 7.65.

Synthesis of (E)-2-cyano-3-(4-((E)-2'-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)phenyl)acrylic acid:



Under argon, (E)-4-(2'-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-2-yl)benzaldehyde (150 mg, 119 μ mol), cyanoacetic acid

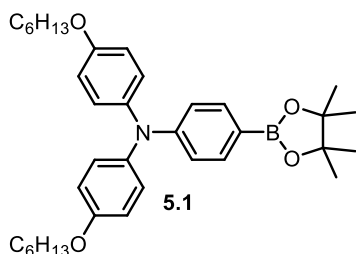
(101 mg, 1.19 mmol), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6mL) and chloroform (4mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid redissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM, DCM/MeOH 98:2 and then DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford the corresponding dye as a green solid (118 mg, 75 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz): δ = 8.17 (s, 1H), 7.94 (m, 2H), 7.69 (m, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.20 (m, 5H), 7.14 (m, 5H), 7.06 (m, 8H), 6.99-6.92 (m, 4H), 3.71 (m, 4H), 2.58 (t, 4H, $J=7.6\text{Hz}$), 1.94 (m, 2H), 1.60 (m, 4H), 1.40-1.31 (m, 22H), 0.97-0.87 (m, 18H). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ = 168.65, 168.42, 154.49, 153.25, 150.88, 149.83, 147.22, 145.78, 144.74, 139.79, 139.39, 138.04, 136.68, 129.61, 129.43, 129.19, 127.17, 126.25, 125.97, 123.31, 122.31, 120.94, 120.19, 118.86, 118.10, 115.96, 114.54, 111.71, 106.57, 104.62, 61.41, 43.68, 43.48, 36.71, 36.65, 33.56, 29.88, 29.75, 28.71, 28.64, 27.24, 26.75, 26.69, 21.92, 21.89, 21.19, 20.66, 11.64, 11.62, 8.10.

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 1326.6125$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{85}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$: 1326.61187).

3. Synthesis from Chapter 5

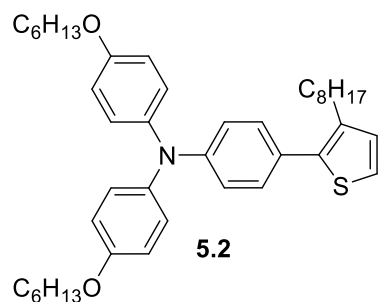
Synthesis of 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy)phenyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)aniline:



A mixture of 4-bromo-N,N-bis(4-(hexyloxy)phenyl)aniline (2.00 g, 3.50 mmol), 4,4,4',4',5,5,5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (0.93 g, 3.67 mmol), potassium acetate (0.88 g, 10.50 mmol), and Pd(dppf)Cl₂ (0.07 g, 0.105 mmol) in anhydrous dimethyl sulfoxide (25 mL) was stirred at room temperature under argon for 48 h and then water (20 mL) added. The crude product was extracted into ethyl acetate, washed with water, and dried over anhydrous sodium sulfate. After removing solvent under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography (ethyl acetate/petroleum ether 2%) on silica gel to yield a white powder (1.440 g, 72% yield).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.44 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.03 (d, J=8.8 Hz, 4H), 6.91 (d, J=8.8 Hz, 4H), 6.66 (d, J=8.4 Hz, 2H), 3.93 (t, J=6.4 Hz, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.30 (m, 8H), 1.25 (m, 12H), 0.88 (t, J=6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ= 155.67, 151.13, 139.18, 135.56, 127.38, 116.88, 115.45, 83.06, 67.57, 30.94, 28.65, 25.14, 24.58, 22.01, 13.83. This product has already been described by Yum et al.⁴

Synthesis of 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy)phenyl)-N-(4-(3-octylthiophen-2-yl)phenyl)aniline :

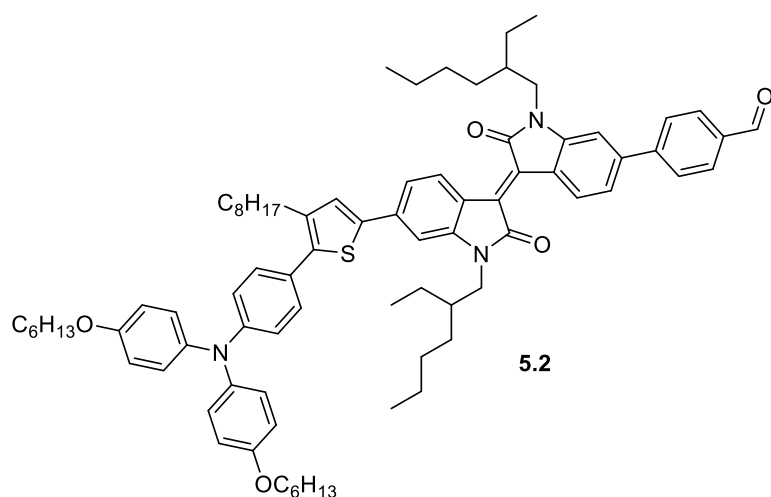


Under argon, 4-(N,N-di((4-hexyloxy)phenyl)amine)phenyl-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxo)-borolane (1.75 g, 3.05 mmol), 2-bromo-3-octylthiophene (746 mg, 2.78 mmol), Pd(PPh₃)₄ (128 mg, 0.11 mmol) were dissolved in degassed toluene, aqueous solution of K₂CO₃ (4.16 mL, 8.32 mmol) was added and the mixture was heated at 100°C overnight before being poured into water. The organic phase was extracted with Et₂O, dried on Na₂SO₄ and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM 8:2 as eluent to afford pale yellow oil 6 (750 mg, 1.17 mmol, 47 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.10 (AB_q, 4H, Δ_{vab}=114.0Hz, J=8.5Hz), 7.07 (AB_q, 2H, Δ_{vab}=80.3Hz, J=5.0Hz), 6.99 (AB_q, 8H, Δ_{vab}=98.4Hz, J=8.8Hz), 3.97 (t, 4H, J=6.5Hz), 2.67 (t, 2H, J=7.8Hz), 1.90-1.70 (m, 4H), 1.64-1.20 (m, 24H), 0.99-0.83 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 155.60, 148.01, 140.57, 138.08, 137.86, 129.79, 129.45, 126.81, 126.357, 122.69, 119.78,

115.31, 68.28, 31.91, 31.63, 31.08, 29.54, 29.43, 29.35, 29.27, 28.71, 25.781, 22.69, 22.63, 14.13, 14.06. This product has already been described by Yum et al.⁴

Synthesis of (E)-4-(6'-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde:



Under argon, 4-(hexyloxy)-N-(4-(hexyloxy)phenyl)-N-(4-(3-octylthiophen-2-yl)phenyl)aniline (300 mg, 468.76 μmol) was dissolved in distilled THF (10 mL) then n-BuLi (1.6M, 352 μL , 563 μmol) was added at -78°C . The solution was stirred for an hour at -78°C

before adding Bu_3SnCl (191 μL , 703 μmol) at -78°C . The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated solution of ammonium chloride and the organic phase was extracted with diethyl ether, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling reaction with (E)-4-(6'-bromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde (200 mg, 298.6 μmol), Pd_2dba_3 (10.9 mg, 11.9 μmol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (7.27 mg, 23.9 μmol) dissolved in anhydrous toluene (15 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with CHCl_3 , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using diethyl ether/n-hexane 3:7 as eluent to afford the desired product as a black solid. (340 mg, 298.54 μmol , 93%).

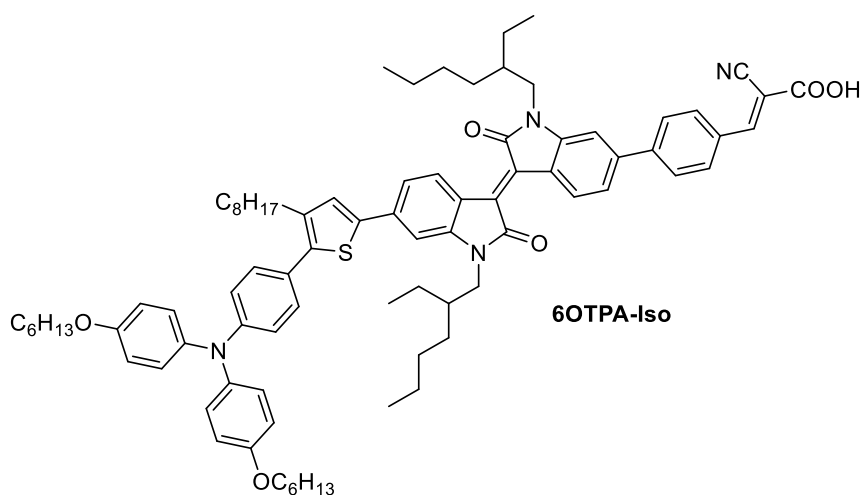
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 10.08 (s, 1H), 9.24 (d, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$), 9.17 (d, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$), 7.99 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.32 (dd, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=1.7\text{Hz}$), 7.29 (s, 1H), 7.28 (dd, 1H, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=1.7\text{Hz}$), 7.27 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.10 (m, 4H), 7.0 (d, 1H, $J_1=1.6\text{Hz}$), 6.97 (d, 1H, $J_1=1.6\text{Hz}$), 6.94 (m, 2H), 6.85 (m, 2H), 3.95 (t, 4H, $J_1=6.5\text{Hz}$), 1.90 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.66 (m, 2H), 1.49-1.26 (m, 44H), 0.99-0.86 (m, 21H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 191.66, 168.68, 168.56, 155.77, 148.42, 146.50, 145.98, 145.62, 143.29, 142.83, 140.50, 140.30, 139.91, 139.38, 138.52, 135.70, 133.32, 131.12, 130.43, 130.32, 130.01, 129.54, 128.95, 128.37, 127.55, 127.11, 126.96, 125.57, 125.43, 122.13, 121.10, 120.55, 119.48,

118.79, 115.34, 106.59, 104.62, 68.28, 44.25, 44.15, 37.79, 37.75, 31.89, 31.60, 31.02, 30.86, 30.78, 29.56, 29.41, 29.32, 29.26, 29.12, 28.98, 28.90, 28.81, 25.76, 24.30, 24.20, 23.07, 22.66, 22.61, 14.12, 14.10, 14.07, 14.02, 10.84, 10.78.

Anal. calcd for $C_{81}H_{101}N_3O_5S$: C, 79.18; H, 8.29; N, 3.42; O, 6.51; S, 2.61. Found: C, 77.14; H, 8.54; N, 2.75; S, 2.27.

Synthesis of (E)-3-(4-((E)-6'-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid:



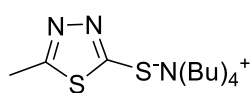
Under argon, (E)-4-(6'-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-dioxo-[3,3'-biindolinylidene]-6-yl)benzaldehyde (180 mg, 146.43 μ mol), cyanoacetic acid (62.30 mg, 733 μ mol, 5 eq), were dissolved in a mixture of

acetonitrile (6 mL) and chloroform (4 mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), dried on Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was purified by chromatography on silica gel using DCM, DCM/MeOH 98:2 and DCM/MeOH/Acetic acid 90:5:5 as eluent to afford the desired product as black solid (166 mg, 87%).

1H NMR (THF d_8 , 400 MHz): δ = 9.32 (m, 2H), 8.35 (m, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.24-7.17 (m, 4H), 7.09-7.06 (m, 5H), 6.91 (m, 2H), 6.87 (m, 5H), 3.97 (t, 4H, $J_1=6.4$ Hz), 1.98-1.92 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.67 (m, 2H), 1.55-1.33 (m, 44H), 1.04-0.90 (m, 21H). ^{13}C NMR (THF d_8 , 100 MHz): δ = 168.17, 168.12, 156.07, 148.50, 145.98, 145.77, 142.21, 140.66, 140.34, 139.36, 138.98, 137.85, 132.21, 130.95, 130.76, 130.41, 129.30, 126.81, 125.76, 121.96, 120.72, 119.83, 119.33, 117.77, 115.16, 105.64, 103.78, 67.87, 43.64, 43.54, 37.89, 37.80, 31.90, 31.61, 30.90, 30.74, 29.63, 29.57, 29.44, 29.35, 29.27, 28.89, 28.84, 28.69, 25.76, 23.02, 22.57, 22.53, 13.55, 13.50, 13.47, 13.37, 10.22, 10.15.

HRMS (ESI): $[M]^+$ = 1294.7511 (0 ppm) (calcd. for $C_{84}H_{102}N_4O_6S$: 1294.75146).

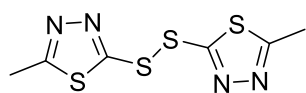
Synthesis of [nBu₄N]McMT:



McMT⁻

2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (1.32 g, 10 mmol) was neutralized with 1M solution of tetrabutylammonium hydroxide in methanol (10 mL, 10 mmol). The reaction was required to proceed under Argon atmosphere protection. After refluxing for 3 h, the solvent was evaporated and the resulting residue was dried under vacuum at 40°C for 12 h and placed at room temperature for 12 h to give [nBu₄N]McMT. The yield is quantitative. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.37 (t, J= 8.5 Hz, 8H), 2.45 (s, 3H), 1.62–1.69 (m, 8H), 1.39–1.44 (m, 8H), 0.97 ppm (t, J= 7.5 Hz, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ=13.8, 15.8, 19.9, 24.3, 59.1, 160.6, 183.0. This product has already been described by Tian et al.¹⁴

Synthesis of BMT:



BMT

McMT (1.32 g, 10 mmol) was deprotonated with potassium carbonate K₂CO₃ (0.69 g, 5 mmol) in 20 mL methanol. The mixture was placed in an ultrasonic bath until K₂CO₃ disappeared (about 2 h), and then iodine (1.25 g, 4.92 mmol) was added to the solution and the reaction was sonicated for 10 min until the iodine disappeared completely. The solvent was removed under vacuum and the residue was dissolved in 20 mL CH₂Cl₂. The solution was washed with water (three times 30 mL), and finally the organic phase was collected and dried with anhydrous Na₂SO₄. After removing the solvent, the white solid was dried under vacuum at 40°C for 12 h to give 0.8 g BMT compound (yield, 61%). ¹H NMR (DMSO, 400 MHz): δ = 2.78 ppm (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 16.1, 166.2, 169.0.

This product has already been described by Tian et al.¹⁴

Identification code	BMT
Empirical formula	C ₆ H ₆ N ₄ S ₄
Formula weight	262.39
Temperature/K	149.95(10)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	8.39900(15)
b/Å	6.96355(12)
c/Å	17.9298(3)
α/°	90
β/°	99.5538(17)
γ/°	90
Volume/Å ³	1034.11(3)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.685
μ/mm ⁻¹	0.882
F(000)	536.0
Crystal size/mm ³	0.279 × 0.219 × 0.113
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.608 to 61.014
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	7851
Independent reflections	1570 [R _{int} = 0.0251, R _{sigma} = 0.0168]
Data/restraints/parameters	1570/0/76
Goodness-of-fit on F ²	1.180
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0228, wR ₂ = 0.0595
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0602
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.41/-0.21

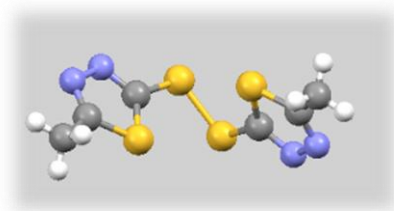


Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) for BMT.

Atom	x	y	z
S2	6120.4(3)	1531.2(4)	7356.3(2)
S1	4545.4(3)	5073.2(4)	6471.3(2)
N1	7253.2(12)	3574.6(14)	6319.9(5)
N2	7075.4(12)	5177.3(14)	5855.4(6)
C1	6028.8(12)	3360.6(14)	6669.6(6)
C2	5743.1(13)	6102.9(15)	5877.2(6)
C3	5295.7(15)	7902.7(17)	5444.3(6)

4. References

- 1 J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch and J. Daub, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 551–554.
- 2 S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2006, **14**, 589–601.
- 3 K. T. Kamtekar, K. Dahms, A. S. Batsanov, V. Jankus, H. L. Vaughan, A. P. Monkman and M. R. Bryce, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2011, **49**, 1129–1137.
- 4 J.-H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **48**, 1576–1580.
- 5 K. Lim, C. Kim, J. Song, T. Yu, W. Lim, K. Song, P. Wang, N. Zu and J. Ko, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 22640–22646.
- 6 G. D. Sharma, J. A. Mikroyannidis, M. S. Roy, K. R. J. Thomas, R. J. Ball and R. Kurchania, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 11457.
- 7 Y.-Y. Lai, Y.-J. Cheng, C.-H. Chen, S.-W. Cheng, F.-Y. Cao and C.-S. Hsu, *Polym Chem*, 2013, **4**, 3333–3344.
- 8 A. Devasagayaraj and J. M. Tour, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6425–6430.
- 9 W. Ying, F. Guo, J. Li, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian and J. Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 4215–4224.
- 10 D. Wang, W. Ying, X. Zhang, Y. Hu, W. Wu and J. Hua, *Dyes Pigments*, 2015, **112**, 327–334.
- 11 H. Kang, S. Y. An, B. Walker, S. Song, T. Kim, J. Y. Kim and C. Yang, *J Mater Chem A*, 2015, **3**, 9899–9908.
- 12 Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamoto and S. Seki, *Polym Chem*, 2013, **4**, 484–494.
- 13 M. Karakawa and Y. Aso, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16259.
- 14 H. Tian, X. Jiang, Z. Yu, L. Kloo, A. Hagfeldt and L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7328–7331.

Résumé

A l'échelle mondiale, la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique est de plus en plus importante. Basées sur le principe de la photosynthèse, les cellules solaires à colorant sont une des technologies émergentes viables pour une intégration en bâtiment. Ces cellules hybrides utilisent un oxyde semi-conducteur inorganique dont la surface est recouverte d'un colorant organique. L'absorption de la lumière incidente par ce colorant va provoquer l'injection d'un électron de l'état photo-excité de la molécule dans la bande de conduction de l'oxyde. Un médiateur rédox présent dans l'électrolyte va venir régénérer le colorant oxydé et générer un courant sous illumination. Les colorants déjà décrits dans la littérature présentent déjà des rendements de conversion pouvant atteindre 14 % mais très peu de ces matériaux peuvent absorber jusque dans la gamme proche infrarouge (700-1000 nm). Pourtant l'absorption des photons de cette gamme spectrale pourrait mener à une plus grande densité de courant générée et à de meilleures performances globales. Dans ce contexte, ce travail présente une étude complète de nouveaux colorants absorbeurs panchromatiques capable de collecter des photons jusque dans la gamme proche infrarouge. Pour cela, l'approche « donneur-accepteur » a été utilisée afin d'obtenir les propriétés optoélectroniques désirées. Une première famille à base de dérivés du benzothiadiazole a été développée conduisant à de très bonnes propriétés d'absorption dans la gamme proche infrarouge (absorption jusqu'à 925 nm). Les propriétés optiques, électrochimiques et photovoltaïques de ces matériaux ont été étudiées afin de comprendre les limitations de ces matériaux pour une application en cellules solaires. Suite à cela, une nouvelle famille de colorant à base de dérivés de l'isoindigo a été synthétisée et étudiée par spectroscopie UV-Visible, électrochimie et simulation DFT. Ces composés absorbent fortement dans la gamme UV-visible et proche infrarouge jusqu'à 848 nm. Après avoir optimisé les conditions d'imprégnation et de formulation de l'électrolyte, nous avons atteint un rendement de conversion en dispositif de 5,76%. Des mesures photophysiques nous ont permis d'avoir une compréhension fine des facteurs limitant l'efficacité de conversion de ces colorants. Fort de ce constat, nous avons amélioré la structure d'une des molécules pour atteindre un rendement de 7,0 %. Nous avons aussi de manière prospective testé différents matériaux alternatifs au système TiO_2 /iode classiquement utilisé.

Abstract

On a global scale, the share of renewable energies in the energy mix is constantly increasing. Based on the principle of photosynthesis, Dye-Sensitized Solar Cells are an emerging technology for Building Integration Photovoltaic (BIPV). These hybrid cells use an inorganic semiconductor oxide whose surface is covered with an organic dye. The absorption of the incident light by this dye will cause the injection of an electron from the photo-excited state of the molecule into the conduction band of the oxide. A redox mediator present in the electrolyte will regenerate the oxidized dye and generate a current under illumination. The dyes already described in the literature shows efficiencies reaching 14%. On the other hand, very few of these materials can absorb up to the near infrared range (NIR) (700-1000 nm). Thereby, the absorption of the NIR spectral range could lead to a greater photo-generated current density. In this context, this work presents a complete study of new panchromatic dyes extending into the near infrared range. For this study, the "donor-acceptor" approach was used to obtain the desired optoelectronic properties. A first family based on benzothiadiazole derivatives has been developed leading to very good absorption properties in the NIR region (absorption up to 925 nm). The optical, electrochemical and photovoltaic properties of these materials have been studied in order to understand the limitations for solar cell applications. Following this, a new dye family based on isoindigo derivatives was synthesized and studied by UV-Visible spectroscopy, electrochemistry and DFT simulation. These compounds strongly absorbs in the UV-visible and NIR spectral range up to 848 nm. The dyeing bath composition and the electrolyte formulation were optimized in order to obtain a device conversion efficiency of 5.76%. Photophysical measurements have allowed us to have a fine understanding of the limiting factors of these dyes. On the basis of this observation, we improved the structure of one of the dye and with this new molecule we reached a power conversion efficiency of 7.0% with a UV-Visible and near infrared absorption for the solar cell. In the last part of this work we have also obtained preliminary results employing various alternative materials to the TiO_2 /iodine system.