



HAL
open science

Modulation des propriétés optoélectroniques de colorants organiques pour des applications en cellules photovoltaïques hybrides

Maxime Godfroy

► **To cite this version:**

Maxime Godfroy. Modulation des propriétés optoélectroniques de colorants organiques pour des applications en cellules photovoltaïques hybrides. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAV031 . tel-02628487

HAL Id: tel-02628487

<https://theses.hal.science/tel-02628487>

Submitted on 26 May 2020

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 : 7 août 2006

Présentée par

Maxime GODFROY

Thèse dirigée par **Jean-Pierre TRAVERS** et
codirigée par **Renaud DEMADRILLE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique Moléculaire
Organique et Hybride, Service de Structure et Propriétés
d'Architecture Moléculaires, CEA Grenoble**
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

Modulation des propriétés optoélectroniques de colorants organiques pour des applications en cellules photovoltaïques hybrides

Thèse soutenue publiquement le **14 octobre 2016**,
devant le jury composé de :

Pr. Jean-Christophe LACROIX

Professeur, Université Paris Diderot (Rapporteur)

Dr. Johann BOUCLE

Maître de Conférences, Université de Limoges (Rapporteur)

Pr. Frédérique LOISEAU

Professeur, Université Grenoble Alpes (Examinateur et Président)

Dr. Frédéric OSWALD

Responsable R&D Solaronix, (Examinateur)

Dr. Jean-Pierre TRAVERS

Directeur de recherche CNRS, SPrAM (Directeur de thèse)

Dr. Renaud DEMADRILLE

Ingénieur chercheur CEA, SPrAM (Co-encadrant de thèse)



Table des matières

Abréviations	1
Motivation et objectifs	3
I. Motivation.....	4
II. Objectifs du doctorat.....	8
III. Références.....	14
Chapitre I : Présentation des cellules solaires à colorants dites de « Grätzel » ..	15
I. Origine.....	16
II. Principe de fonctionnement.....	17
III. Caractérisations d'une cellule solaire	18
IV. Les différents composants des cellules de Grätzel.....	23
a. L'oxyde conducteur transparent.....	23
b. La photoanode : couches compactes et nanostructurées.....	24
c. Le colorant ou sensibilisateur.....	27
d. L'électrolyte.....	42
e. La contre-électrode	47
V. Conclusion et objectifs du doctorat	49
VI. Références.....	50
Chapitre II : Développement de nouvelles fonctions d'ancrage et influence de l'espaceur π-conjugué	55
I. Contextualisation.....	56
II. Nouvelles fonctions d'ancrage sur TiO_2 et sur ZnO	62
a. Synthèse des colorants avec différentes fonctions d'ancrage	62
b. Caractérisation des colorants	64
c. Performances photovoltaïques sur TiO_2	72
d. Performances photovoltaïques sur ZnO	76
e. Conclusion.....	81
III. Influence de l'espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage sur les propriétés optiques, électrochimiques et photovoltaïques.....	82
a. Synthèse.....	82

b. Caractérisation des colorants	83
c. Performances photovoltaïques des colorants sur TiO ₂	89
d. Conclusion	93
IV. Conclusion générale.....	94
V. Références.....	95
Chapitre III : Variation du chromophore central et effet des chaînes solubilisantes.....	99
I. Contextualisation.....	100
II. Remplacement de l'unité électro-déficiente.....	106
a. Synthèse des colorants avec des groupements plus ou moins accepteurs	106
b. Caractérisation des colorants	110
c. Caractéristiques photovoltaïques des colorants avec différents chromophores centraux sur greffés sur TiO ₂	118
d. Conclusion	122
III. Extension du système π-conjugué et influence des chaînes solubilisantes	123
a. Synthèse des colorants avec différentes chaînes solubilisantes	123
b. Caractérisation des colorants	125
c. Performances photovoltaïques sur TiO ₂	130
d. Conclusion	137
IV. Conclusion générale.....	138
V. Références.....	139
Chapitre IV : Variation autour du groupement électro-donneur	143
I. Contextualisation.....	144
II. Rigidification du groupement électro-donneur : vers des efficacités élevées et une excellente stabilité avec une unité indénothiophène	149
a. Synthèse des colorants portant un groupement indénothiophène	149
b. Caractérisation des colorants portant une unité indénothiophène	151
c. Caractéristiques photovoltaïques et stabilité des cellules sensibilisées par les colorants portant une unité indénothiophène	158
d. Conclusion	165

III. Rigidification du groupement électro-donneur : extension du système π-conjugué de l'unité indénothiophène en indénothiénothiophène.....	167
a. Synthèse de la famille des colorants contenant un indénothiénothiophène	167
b. Caractérisation des colorants portant une unité indénothiénothiophène.....	168
c. Caractéristiques photovoltaïques et stabilité des cellules sensibilisées par les colorants portant une unité indénothiénothiophène	172
d. Conclusion.....	178
IV. Premiers tests de co-sensibilisation du TiO_2 par deux colorants.....	179
V. Conclusion générale.....	183
VI. Références.....	185
Chapitre V : Vers des cellules sans élément liquide : Nouveaux transporteurs de trous pour les cellules solides	187
I. Contextualisation.....	188
II. Développement de cellules solaires à l'état solide	194
a. Synthèse des nouveaux transporteurs de trous moléculaires	194
b. Caractérisation des nouveaux transporteurs de trous moléculaires	197
c. Dispositifs photovoltaïques à l'état solide	209
III. Développement de cellules solaires à base de pérovskites.....	216
IV. Conclusion générale.....	219
V. Références.....	220
Conclusion générale et perspectives	223
Experimental part.....	229
I. Materials and methods.....	230
Synthesis procedures.....	237
I. Materials.....	238
II. Synthesis	239

Abréviations

AcOH	Acide acétique
AM	Masse d'Air
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BMI	Iodure de 1-Butyl-3-Méthylimidazolium
CHCl ₃	Chloroforme
CH ₃ CN	Acétonitrile
DMF	N,N-DiMéthylFormamide
DMII	Iodure de 1,3-DiMéthylimidazolium
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DSSC	Cellules Solaires Sensibilisées par des Colorants
E _g	Largeur de bande interdite déterminée optiquement en solution
E _{g CV}	Largeur de bande interdite déterminée par voltammétrie cyclique
E _g TiO ₂	Largeur de bande interdite déterminée optiquement à l'état greffé
EMII	Iodure de 1-Ethyl-3-Méthylimidazolium
EMITCB	TétraCyanoBorate d'1-Ethyl-3-Méthylimidazolium
EQE	Efficacité quantique externe
EtOH	Ethanol
f	Fonction
FF	Facteur de Forme
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor
GuSCN	Thiocyanate de Guanidinium
HOMO	Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée
HTM	Matériau Transporteur de Trous
I ₂	Diode
ICT	Transfert de charge interne
IPCE	Efficacité de conversion des photons incidents en courant
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
J _{sc}	Densité de courant en court-circuit
λ _{abs}	Longueur d'onde du pic de la bande d'absorption
λ _{onset}	Longueur d'onde du pied de la bande d'absorption
LiI	Iodure de Lithium
LiTFSI	Bis(TriFluoromethane)SulfonImide de Lithium
LUMO	Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Me ₃ SnCl	Chlorure de triméthylétain
NBB	n-ButylBenzimidazole

Abréviations

NBS	N-BromoSuccinimide
η	Efficacité de conversion photovoltaïque
n-BuLi	n-Butyllithium
P3HT	Poly(3-HexylThiophène)
PivOH	Acide Pivalique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SCLC	Courant Limité par la Charge d'Espace
t-BuOH	Tert-Butanol
TBP	4-tert-Butylpyridine
THF	TétraHydroFurane
UV	Ultra-Violet
UV-Vis	Ultra-Violet Visible
V_{oc}	Tension en circuit ouvert

Motivation et objectifs

I. Motivation

La consommation énergétique mondiale a plus que doublé ces quarante dernières années pour atteindre 13 gigatonnes équivalent pétrole (Gtep)^a en 2014.¹ La part de production des énergies renouvelables sur la consommation mondiale est d'environ 20 %. Or les réserves en énergies fossiles sont estimées au maximum à 110 ans de production dans le cas du charbon (Tableau 1) et moins de 60 ans pour le pétrole ou le gaz naturel. De plus, le réchauffement climatique nous incite à réduire notre consommation des sources d'énergies fossiles et opérer une transition énergétique vers les technologies renouvelables.

Tableau 1 : Réserves mondiales d'énergies et production annuelle 2014 par sources d'énergie

Source d'énergie	Réserves mondiales [en unité physique]	Réserves mondiales [Gtep]	Réserves mondiales [%]	Production annuelle [Gtep]	Nombre d'années de production à ce rythme
Pétrole	1 700 Gbbl	232	25	4,2	55
Gaz naturel	187 Tm ³	168	18	3,13	54
Charbon	892 Gt	431	46	3,93	110
Uranium	5,9 Mt	52	6	0,56	81
Thorium	6,4 Mt	56	6	ns	ns
Total conventionnel		939	100	11,8	80
Source d'énergie	Potentiel annuel disponible [en unité physique]	Potentiel annuel disponible [Gtep]	Production annuelle [Gtep]	Nombre d'années de production à ce rythme	
Hydroélectrique	8,9 PWh	2	0,83	∞	
Énergie éolienne	39 PWh	8,8	0,12	∞	
Solaire	1 070 000 PWh	92 000	0,02	∞	
Biomasse	3 10 ²¹ J	70	0,098	∞	

^a 1 tep équivaut à environ 42 GJ correspondant au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole

C'est pourquoi, de nombreux pays, dont la France, se sont engagés à augmenter la part des énergies renouvelables dans leur production énergétique nationale (23 % en 2020 dans le cas de la France).² Les ressources mondiales annuelles estimées en énergies renouvelables sont considérables et suffiraient à satisfaire les besoins mondiaux en énergie. L'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) vient d'ailleurs d'émettre un rapport sur la possibilité que la part des énergies renouvelables en France puisse être de 100 % en 2050.³ En effet, la biomasse à elle seule pourrait satisfaire aux besoins énergétiques mondiaux si nous regardons seulement la production annuelle estimée. Mais l'énergie dont la source est inépuisable à l'échelle du temps humain est l'énergie solaire. En effet, en une heure la Terre reçoit en énergie solaire l'équivalent d'une année de consommation énergétique mondiale. C'est pourquoi, les recherches sur le photovoltaïque depuis 40 ans s'accroissent et en conséquence les rendements de conversion des différentes technologies ne cessent de croître (Figure 1).⁴

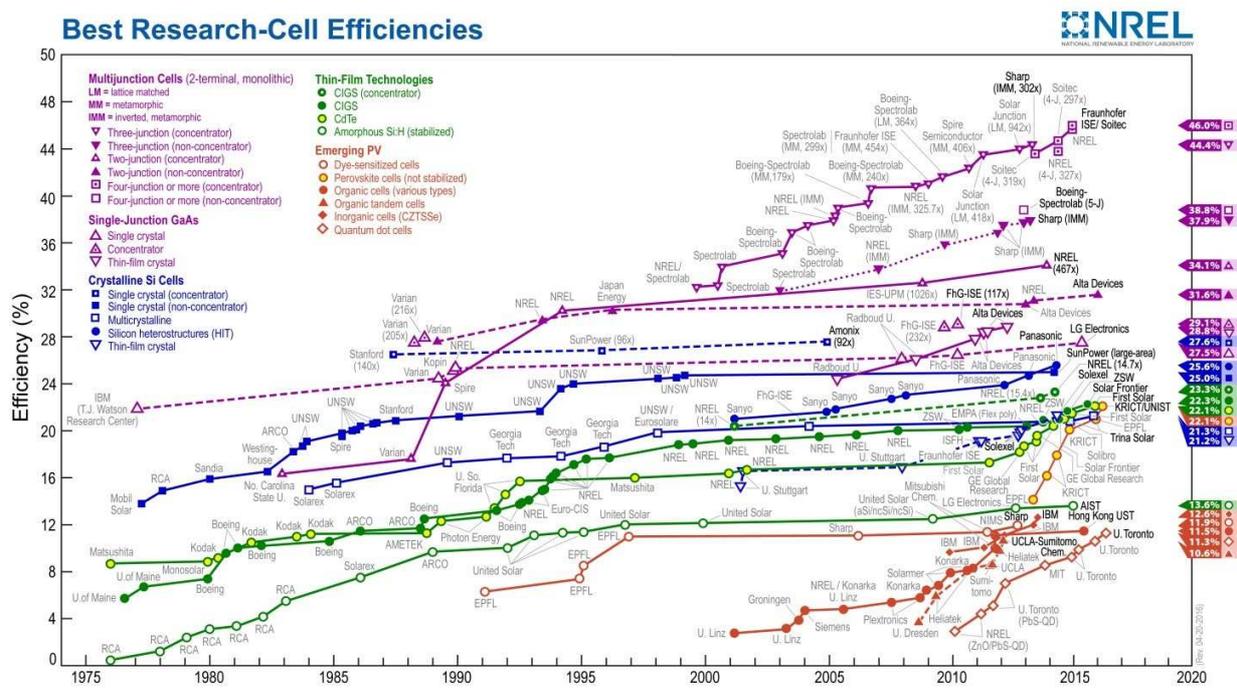


Figure 1 : Records des rendements de photoconversion des différentes technologies photovoltaïques (Mise à jour le 20 avril 2016)⁴

La figure 1 est un graphique qui présente l'évolution des efficacités photovoltaïques de toutes les technologies solaires mesurées par le National Center of Photovoltaics (NCPV) qui fait partie du National Renewable Energy Laboratory (NREL). Le NREL est l'un des quatre laboratoires au monde à posséder la certification en accord avec l'International Electrotechnical Commission (IEC) sur la calibration de cellules photovoltaïques. Ainsi, le NREL peut délivrer aux

Motivations et objectifs

laboratoires de recherche et aux autres organismes, une certification des cellules testées avec une mesure normalisée de l'efficacité photovoltaïque.

Parmi les nombreuses technologies photovoltaïques, à l'heure actuelle la technologie dominante reste celle basée sur le silicium. Les panneaux photovoltaïques au silicium commercialisés aujourd'hui pour les toitures atteignent 25 % en laboratoire. Cependant en condition d'utilisation réelle ces rendements ne sont jamais atteints.

Les panneaux au silicium voient notamment leur rendement décroître rapidement lorsque les conditions d'irradiation ou d'inclinaison ne sont pas optimales.

D'autres technologies sont moins sensibles à ces problèmes et peuvent même conduire à de meilleurs rendements avec une lumière diffuse. Parmi ces technologies, il existe les cellules solaires sensibilisées par des colorants ou cellules dites « de Grätzel » (DSSC en anglais : Dye-sensitized solar cells). Les avantages et inconvénients de cette technologie sont résumés et comparés à ceux de dispositifs à base de deux formes différentes de silicium dans le tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des cellules solaires à colorants et des cellules à silicium

Caractéristiques	Cellules solaires à colorants	Cellules à silicium amorphe	Cellules à silicium multi cristallin
Transparence	oui	non	non
Coût	0,5-0,94 \$/Wc ⁵	1,5-2 €/Wc ⁶	0,7-1,29 \$/Wc ⁵
Rendement en cellules de laboratoire (1 cm ²) ⁷	11,9 %	10,2 %	21,3 %
Rendement en sous-modules (surface active)	8,8 % (400 cm ²) ⁷	10,4 % (NC) ⁶	21,25 % (243 cm ²) ⁷
Temps de retour énergétique	10 mois ⁸	1,8-3,5 ans ⁹	1,5-2,6 ans ⁹
Efficacité selon l'angle ¹⁰	Perte de 50 % à 75°	Perte de 90 % à 75°	Perte de 90 % à 75°
Efficacité selon la luminosité ¹⁰	Perte de 10 à 20 % à 0,1 soleil	Perte de 50 % à 0,1 soleil	Perte de 50 % à 0,1 soleil

NC : non connu.

Les cellules solaires à colorants montrent de nombreux avantages par rapport aux cellules à silicium : leur faible coût de fabrication estimé, la possibilité qu'elles soient transparentes, leurs rendements qui se situent entre ceux du silicium amorphe et du silicium

multi cristallin, leur faible temps de retour énergétique et le fait que leur efficacité reste élevée sous des conditions d'illumination non idéales selon l'angle ou la luminosité. Les cellules solaires à colorants n'ont pas pour vocation de remplacer les cellules à silicium dont les prix chutent depuis ces dernières années mais plutôt de leur être complémentaires. En effet, grâce à leur transparence, elles trouvent un intérêt dans l'intégration aux bâtiments comme façades ou comme fenêtres photovoltaïques (Figure 2). De plus, grâce à leur meilleure efficacité dans des conditions d'irradiation non optimales, elles sont développées pour des applications nomades et en intérieur.

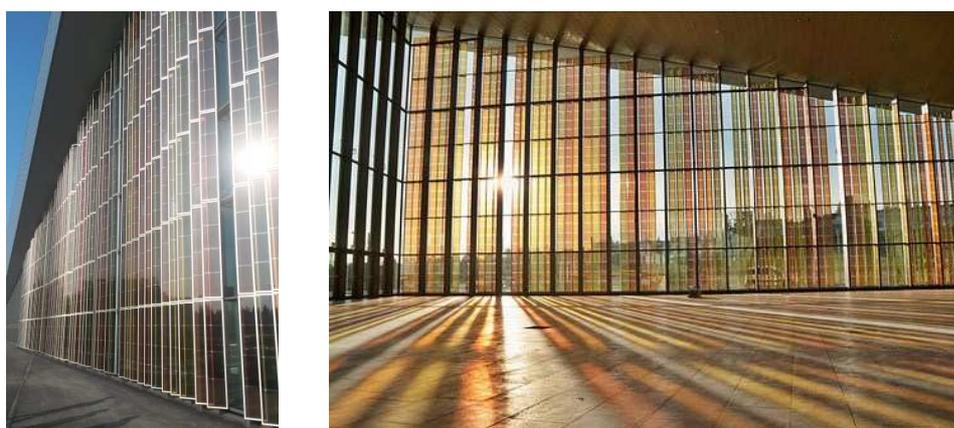


Figure 2 : Façade DSSC réalisée par Solaronix au SwissTech Convention Center à Lausanne

L'état de l'art pour le rendement des cellules solaires à colorants en laboratoire est longtemps resté aux environs de 10 % avec très peu d'augmentation entre 1997 et aujourd'hui. Jusqu'au milieu des années 2000, l'essentiel des colorants employés dans cette technologie contenait du ruthénium, un métal de transition du groupe du platine qui fait partie des 9 métaux les plus rares sur Terre. Vers le milieu des années 2000, les premiers exemples de colorants purement organiques remplaçant avantageusement les complexes de ruthénium dans ces cellules ont été publiés. Ces travaux ont incité notre équipe à diversifier ses activités commencées sur les polymères pour le photovoltaïque organique à hétérojonction volumique. Ainsi, les briques moléculaires utilisées jusqu'alors dans les polymères ont été ordonnées selon une structure de type donneur-système π -conjugué-accepteur avec une fonction d'ancrage sur le groupement accepteur. Le but a toujours été -et est toujours- de développer des colorants avec le moins d'étapes de synthèse possibles tout en utilisant des synthons très bon marché comme le benzothiadiazole et le thiophène. Très rapidement, un des premiers colorants développé au SPrAM, appelé **RK1** (Figure 3), a montré d'excellentes efficacités et a fait l'objet d'un brevet.¹¹ Après optimisation, ce colorant a atteint 10,0 % et 10,2 % d'efficacité de photo-conversion dans deux laboratoires indépendants respectivement chez Solaronix en Suisse et à l'ICIQ en Espagne.¹² A cette période, une stagiaire, Gaëlle Berthoux, un technicien, Yann Kervella et un post-doctorant, Damien Joly, ont travaillé sur la synthèse des premiers colorants

en réalisant de minimes modifications sur le sensibilisateur **RK1**. Le projet de doctorat a commencé en octobre 2013 et avait pour but en s'inspirant des structures des colorants les plus efficaces développés au laboratoire, l'élaboration de nouveaux colorants présentant des propriétés optiques adaptées aux applications dans le bâtiment et des propriétés photovoltaïques améliorées.

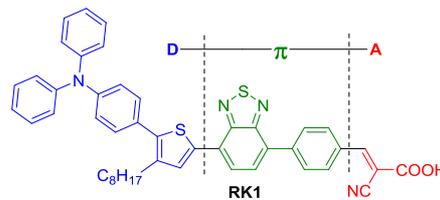


Figure 3 : Structure du colorant **RK1**

II. Objectifs du doctorat

RK1 est l'un des colorants organiques publiés parmi les plus efficaces au monde lorsqu'il est utilisé avec un électrolyte à base d'iode. En effet, il conduit à des cellules avec des efficacités de conversion de l'ordre de 10,2 % (Figure 4) et il montre une stabilité jamais égalée pour un colorant organique avec une perte de seulement 30 % après 9000 heures d'éclairement selon des conditions ISOS-L2. Ces mesures s'effectuent sous un simulateur solaire à 1000 W.m^{-2} à 65°C et sous une humidité relative ambiante avec un filtre UV. Ses performances remarquables lui ont permis d'être intégré dans la première façade mondiale de modules solaires à colorants du SwissTech Convention Center à Lausanne présentée précédemment (Figure 2).

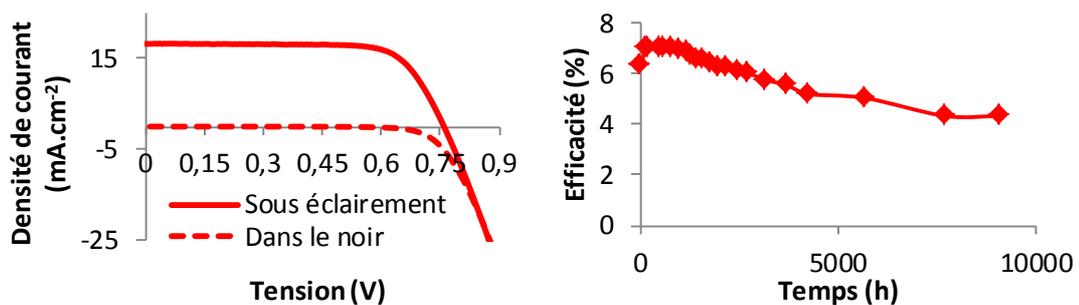


Figure 4 : Caractéristique J-V et stabilité sous des conditions ISOS-L2 d'une cellule sensibilisée avec **RK1**

Les objectifs du doctorat sont de développer de nouveaux colorants basés sur la structure de **RK1** en modifiant un ou plusieurs groupements de la molécule afin d'améliorer son efficacité. Le but est de comprendre comment chaque modification agit sur les différentes propriétés (optiques, électroniques et photovoltaïques) du colorant pour en déduire des relations structure-propriétés. Les colorants synthétisés au cours du doctorat peuvent être

classés en quatre familles qui correspondent à la modification soit du groupement donneur, soit du groupement accepteur central, soit de l'espaceur π -conjugué ou de la fonction d'ancrage acceptrice de **RK1** (Figure 5).

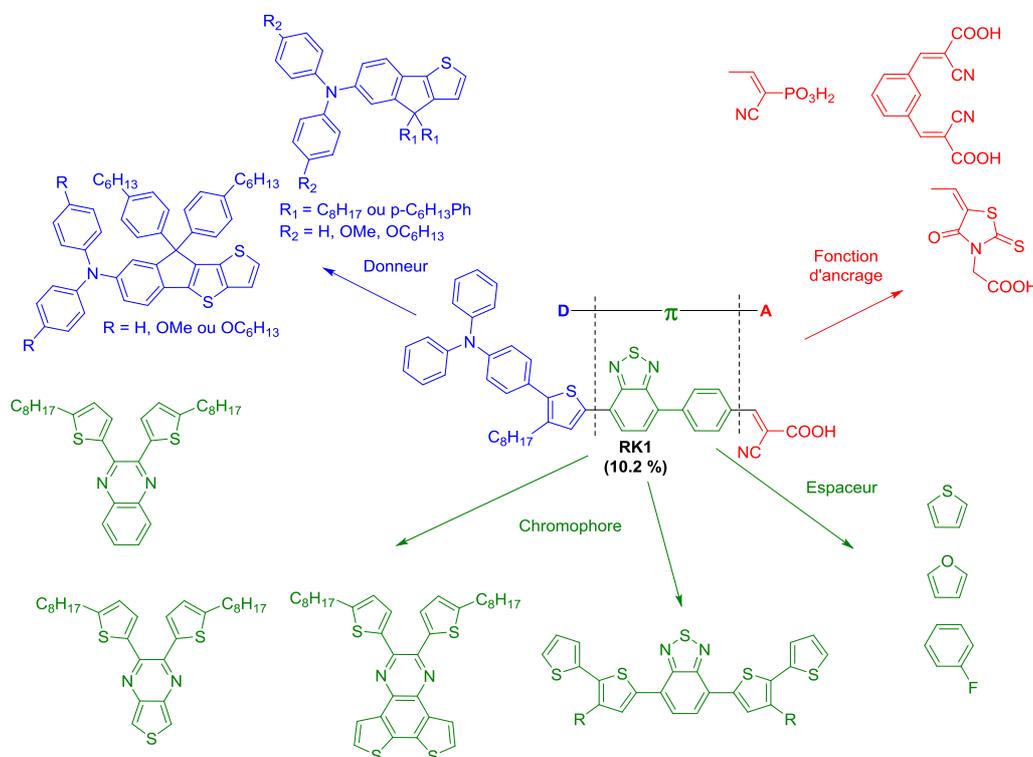


Figure 5 : Stratégie de modification des groupements de **RK1**

Nous étudierons ces familles en partant de la fonction d'ancrage jusqu'au groupement donneur. Ainsi, nous commencerons cette thèse par un chapitre introductif sur les cellules solaires sensibilisées par des colorants où nous présenterons le principe de fonctionnement de ces cellules et ses différents constituants. Nous nous attarderons sur les différentes structures des colorants utilisés et nous expliquerons notre motivation de développer de nouveaux colorants organiques.

Le chapitre II s'intéressera à la première famille de colorants où le groupement d'ancrage de **RK1** a été modifié (Figure 6). Pour des raisons de solubilité, nous avons décidé de partir d'un colorant analogue à **RK1**, **6ORK1**, qui conduit à un rendement photovoltaïque similaire à **RK1** à 10,1 % et porte deux chaînes hexyloxy sur le groupement donneur.¹³ Par la suite, nous avons ajouté une fonction acide cyanoacrylique sur le phényle ou nous avons remplacé l'acide carboxylique par un acide phosphonique ou par une rhodanine. Nous étudierons ces nouveaux colorants associés à deux oxydes différents et nous les comparerons en termes d'efficacité et de stabilité.

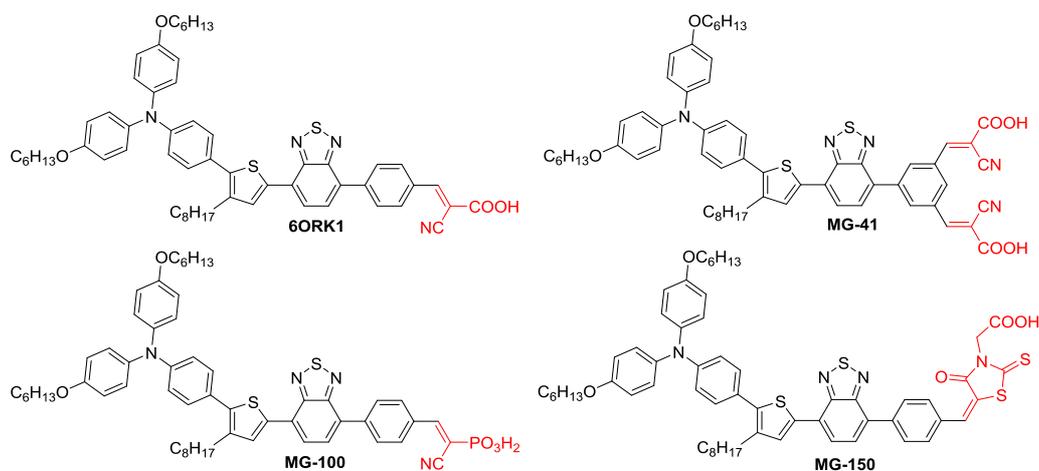


Figure 6 : Structure des colorants avec les différentes fonctions d’ancrage

Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous verrons comment une simple modification de l’espaceur π -conjugué influe sur les différentes propriétés du colorant. Nous avons modifié le phényle situé entre l’accepteur central et la fonction d’ancrage de **RK1** soit en ajoutant un substituant sur ce cycle soit en le remplaçant par un hétérocycle (Figure 7). Nous comparerons les propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques de ces différents colorants ainsi que leurs stabilités.

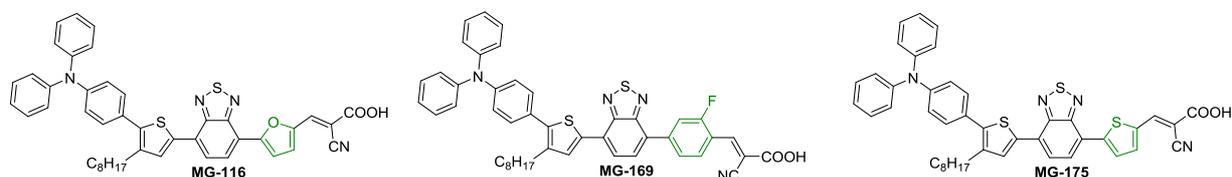


Figure 7 : Structure des colorants avec les différents espaceurs π -conjugués

Une troisième famille de colorants dont le motif accepteur central de **RK1**, le benzothiadiazole, sera remplacé par une unité thiénoypyrazine, une unité quinoxaline ou par un motif dithiénoquinoxaline, sera présentée dans le chapitre III (Figure 8). Nous étudierons les variations du spectre d’absorption importantes observées dans cette famille, les variations des positions des niveaux d’énergie et leurs impacts sur l’efficacité de photo-conversion.

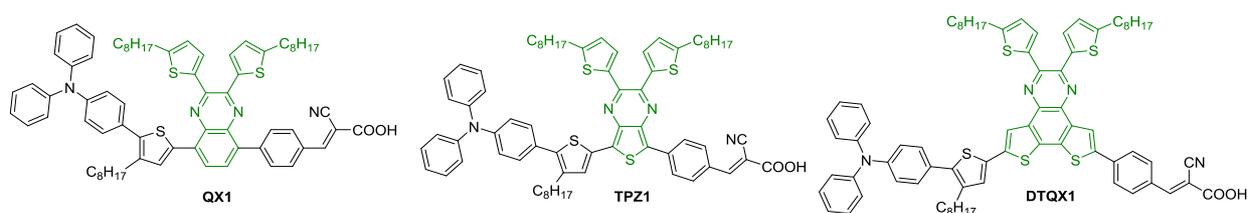


Figure 8 : Structure des différents accepteurs centraux

Dans ce même chapitre, nous étudierons l'effet des chaînes latérales solubilisantes sur un colorant synthétisé précédemment au laboratoire, **PK1**.¹⁴ Nous modifierons uniquement la position et le nombre de chaînes afin d'obtenir trois nouveaux colorants en gardant le même système π -conjugué (Figure 9). Cela nous permettra d'observer les variations des différentes propriétés des colorants juste en jouant sur la solubilité et l'encombrement.

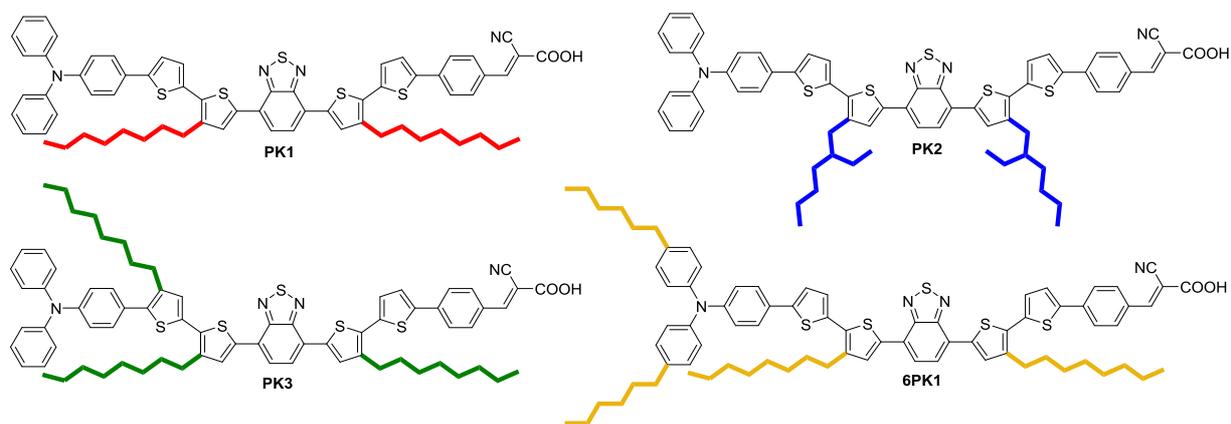


Figure 9 : Structure des colorants avec le même système π -conjugué et des chaînes latérales différentes

Dans le chapitre IV, nous terminerons le projet de synthèse de nouveaux colorants à partir de **RK1** par une famille dont le groupement donneur a été modifié. La fusion de la triphénylamine et du thiophène voisin a donné lieu à une famille de colorants à base d'une unité indénothiophène (Figure 10). Nous ferons varier le caractère donneur en introduisant des groupements plus ou moins donneurs sur la diphenylamine. Nous modulerons les propriétés opto-électroniques en remplaçant à nouveau le phényle utilisé comme espaceur π -conjugué par un furane. Enfin, une dernière modification consistera à étendre le système π -conjugué du groupement donneur en utilisant une unité indénothiophène. Après une complète caractérisation optique et électronique de ces neuf colorants, nous présenterons les efficacités photovoltaïques des dispositifs les contenant ainsi que la stabilité des cellules. Nous développerons une stratégie de co-sensibilisation faisant intervenir des colorants de cette famille afin d'atteindre de plus hautes performances.

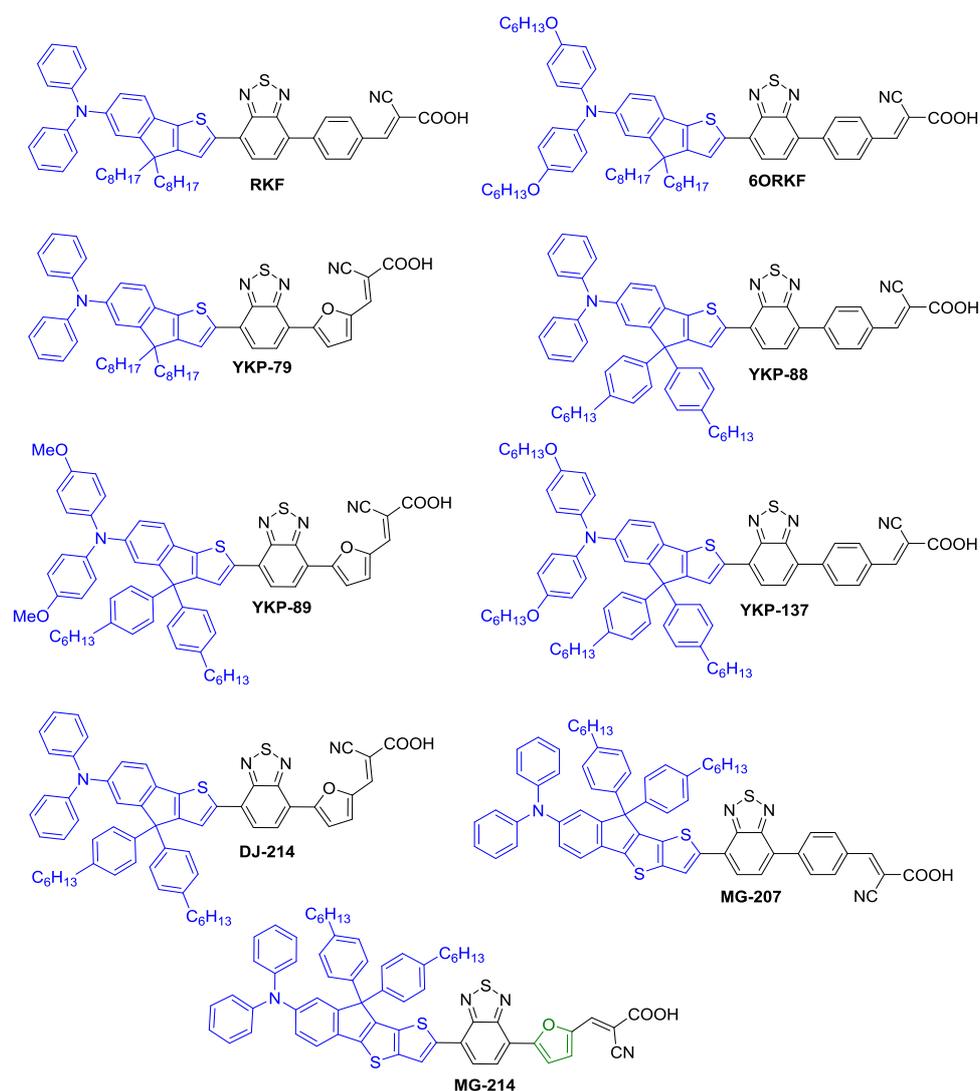


Figure 10 : Structure des colorants modifiés sur le groupement donneur de **RK1**

L'un des objectifs de ce doctorat était d'augmenter la stabilité des dispositifs photovoltaïques. Nous expliquerons dans le dernier chapitre pourquoi il est intéressant de développer des cellules à colorants en phase solide d'un point de vue applicatif. Nous étudierons les propriétés de nouveaux composés synthétisés au laboratoire pour ce type de dispositifs (Figure 11) et commenterons leurs performances en cellules en phase solide et nous montrerons des résultats préliminaires en cellules à base de pérovskites.

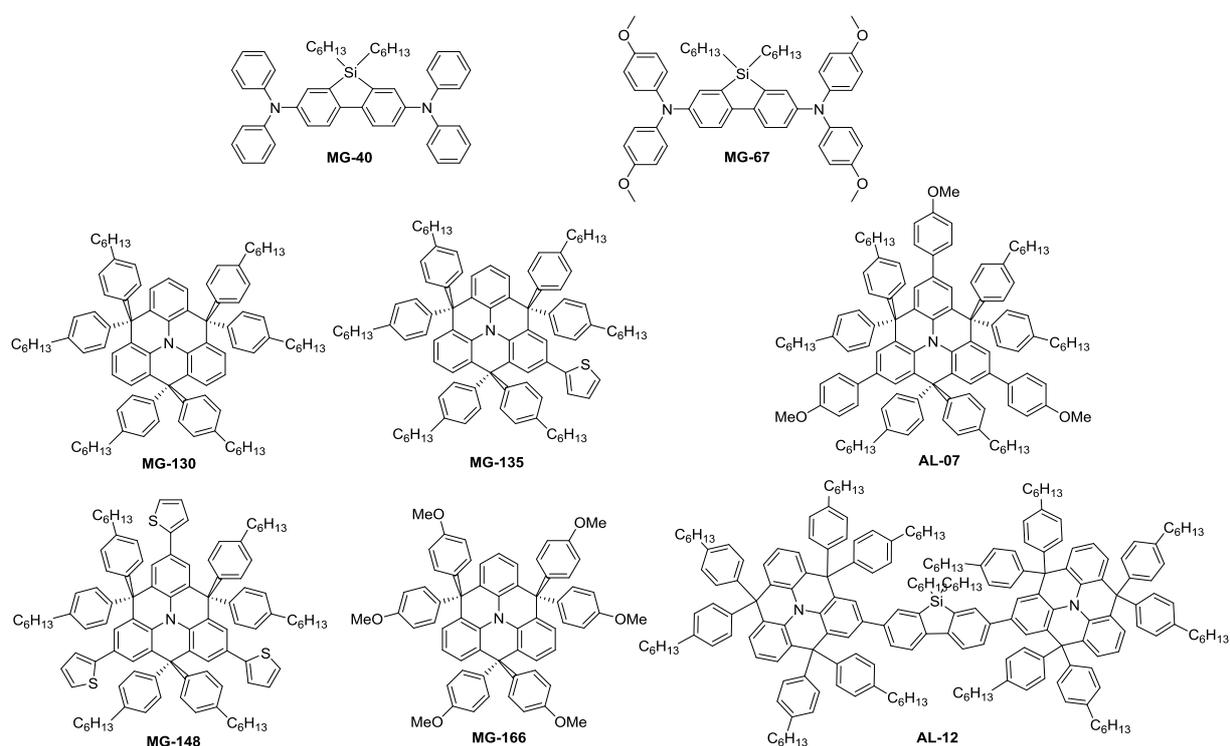


Figure 11 : Structure de transporteurs de trous synthétisés au cours du doctorat

En conclusion, nous résumerons les différents résultats obtenus puis nous donnerons quelques perspectives sur la synthèse de nouveaux composés pour atteindre des propriétés optiques ou électroniques améliorées. Egalement, nous pourrions suggérer de futures optimisations sur les dispositifs photovoltaïques.

Nous achèverons cette thèse avec la partie expérimentale qui résumera les différentes méthodes de caractérisation, d'assemblage de dispositifs utilisés et toutes les synthèses des intermédiaires des différents composés organiques effectuées au cours de ce doctorat.

III. Références

- ¹ Rapport « BP Statistical Review of World Energy June 2015 ». Auteur : BP. Disponible sur : <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>, Publié en juin 2015. Consulté le 20 janvier 2016.
- ² Lien : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-Energies-renouvelables,3733-.html>, « Quels sont les objectifs de la France dans le domaine des énergies renouvelables ? ». Consulté le 29 janvier 2016.
- ³ Rapport « Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations » Auteur : ADEME. Disponible sur : http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/rapport_final.pdf, publié en octobre 2015. Consulté le 20 janvier 2016.
- ⁴ Charte NREL. Auteur : NREL. Lien : http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, Version 20 avril 2016. Consulté le 25 juin 2016.
- ⁵ A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3952–3981
- ⁶ Rapport « Etude du développement de l'énergie solaire en Rhône-Alpes ». Auteurs : Région Rhône-Alpes, Axenne et Ernst & Young. Disponible sur : http://srcae.rhonealpes.fr/static/cms_page_media/24/Rapport_Phase_1.pdf, Publié en décembre 2010. Consulté le 29 janvier 2016.
- ⁷ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2016**, *24*, 3–11
- ⁸ Rapport « Environmental life cycle analysis of dye sensitized solar devices; status and outlook. » Auteurs : M. J. de Wild-Scholten, A. C. Velthkamp, ECN Solar Energy, 2007. Disponible sur : <https://www.ecn.nl/publications/ECN-M-07-081>, consulté le 29 janvier 2016.
- ⁹ S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, W. Maes, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3136-3149
- ¹⁰ C.-P. Lee, C.-A. Lin, T.-C. Wei, M.-L. Tsai, Y. Meng, C.-T. Li, K.-C. Ho, C.-I Wu, S.-P. Lau, Jr-H. He, *Nano Energy*, **2015**, *18*, 109-117
- ¹¹ R. Demadrille, Y. Kervella, Brevet WO 2013/068588 A1.
- ¹² D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033
- ¹³ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2010-2018
- ¹⁴ H. Muguerra, G. Berthoux, W. Z. N. Yahya, Y. Kervella, V. Ivanova, J. Bouclé, R. Demadrille, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 7472--7480

Chapitre I :

Présentation des cellules solaires à colorants dites de « Grätzel »

I. Origine

Quoi de plus simple pour un chercheur que de copier la nature ? En effet, les cellules solaires à colorants reproduisent un phénomène bien connu et développé par les plantes qu'est la photosynthèse. Les plantes utilisent, entre autres, la chlorophylle comme absorbeur de lumière pour la convertir en énergie afin de se développer. Les cellules de Grätzel sont des dispositifs photo-électrochimiques qui s'inspirent de la photosynthèse végétale. Bien que le concept soit connu depuis les années 1970,¹ les premières cellules solaires à colorants efficaces utilisant comme oxyde semi-conducteur, le TiO_2 , sous la forme de nanoparticules sur lesquelles sont greffés les colorants, ont été réalisées en 1991 par le professeur Michael Grätzel et le Dr. Brian O'Regan.²

En modifiant la structure plane du semi-conducteur utilisée à l'origine¹ dans les photovoltaïques à colorants par une structure mésoporeuse de TiO_2 , ces chercheurs ont pu augmenter l'efficacité de photo-conversion des cellules sensibilisées à colorants jusqu'à 7,1 %. C'est à partir de cette publication que les recherches sur ce type de cellules solaires appelées également cellules de Grätzel n'ont cessé d'augmenter (Figure 1). Nous observons une chute du nombre de publications en 2015 car de nombreux groupes qui travaillaient sur les cellules solaires à colorants ont réorienté une partie de leurs recherches sur les cellules à pérovskites, une technologie émergente qui a atteint 22,1 % en seulement sept années. Cette technologie permet d'utiliser des pérovskites à la place des colorants comme absorbeurs de photons.

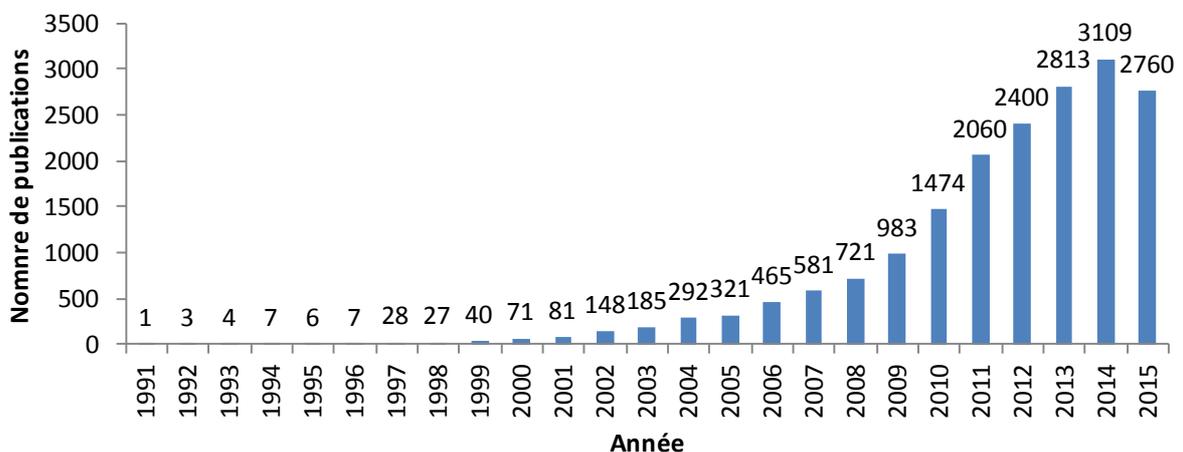


Figure 1 : Evolution du nombre de publications « dye-sensitized solar cells ». Source : ISI Web of Science, Thomson Reuters.

Nous allons donc nous intéresser au principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants avant de commenter les différentes caractérisations d'une cellule photovoltaïque et les évolutions de chaque composant dans ce type de cellules.

II. Principe de fonctionnement

Une représentation schématique d'une cellule solaire à colorants classique et des mécanismes qui y sont mis en jeu sont montrés dans la figure 2.

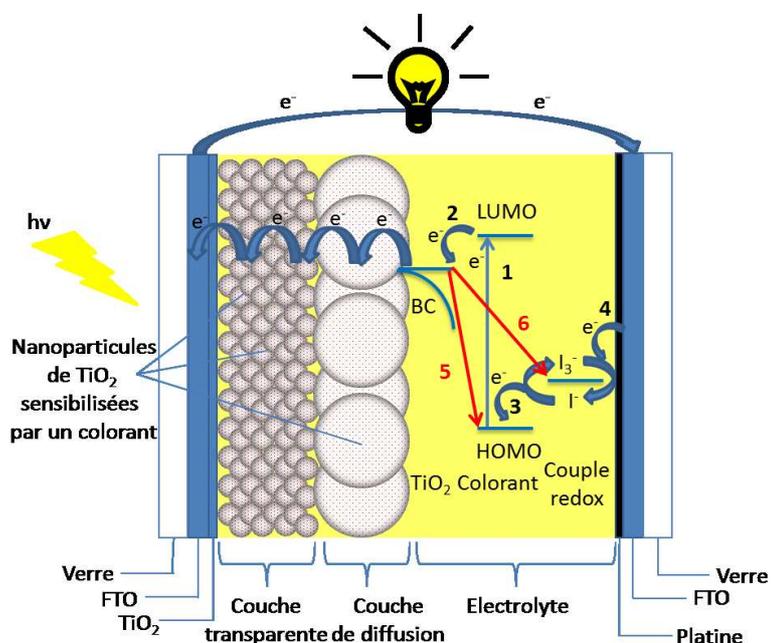


Figure 2 : Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. BC : bande de conduction.

Une cellule de Grätzel est composée d'une première électrode, la photoanode, constituée d'une plaque de verre sur laquelle a été déposé un oxyde transparent conducteur à base d'étain dopé au fluor (FTO en anglais : Fluorine-doped Tin Oxide) puis une couche compacte de dioxyde de titane TiO_2 . Des nanoparticules de TiO_2 de petits diamètres d'environ 20 nm sont réparties sur la surface de l'électrode au sein de laquelle la majorité du colorant sera absorbé. Une couche de nanoparticules beaucoup plus grosses avec des diamètres de l'ordre de 400 nm vient compléter cette électrode et va permettre de réfléchir la lumière qui n'aura pas été absorbée. De l'autre côté de la cellule, à la cathode, nous retrouvons une plaque de verre avec l'oxyde transparent conducteur sur laquelle une couche de platine est déposée (nanoparticules). Les deux électrodes sont ensuite scellées ensemble et la cellule est remplie d'un électrolyte contenant un couple oxydant-réducteur.

Lorsque la cellule est placée sous flux de photons, ceux-ci sont absorbés par le colorant situé à la surface des nanoparticules de TiO_2 selon le mécanisme 1 excitant un électron de l'état fondamental vers un état excité. En 2, l'électron photo-excité est rapidement injecté avec des temps caractéristiques de l'ordre de la picoseconde dans la bande de conduction du TiO_2 (BC) et

va ensuite migrer lentement avec des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde jusqu'à l'électrode de FTO avant d'être collecté dans un circuit externe.³ La diffusion des électrons est lente à cause de la structure de la photo-anode qui est basée sur des nanoparticules, ce qui est très différent en termes de mobilité en porteurs de charges par rapport au TiO₂ compact. Ainsi, les nanoparticules présentent de nombreux pièges qui obligent les électrons à se déplacer par saut. Dans le même temps, le colorant qui est sous une forme oxydée est régénéré en environ une microseconde par le réducteur du couple oxydant-réducteur en **3**, soit l'ion iodure dans le couple I₃⁻/I⁻ généralement utilisé. Enfin, la contre-électrode, qui est le plus souvent du platine, réduit à son tour l'oxydant du couple redox en **4**, soit l'ion triiodure pour obtenir l'ion iodure. La faible vitesse de diffusion des électrons dans le TiO₂ permet à des phénomènes de recombinaison d'être en compétition avec l'injection dans le FTO. Le mécanisme **5**, qui correspond à la recombinaison entre un électron injecté dans la bande de conduction de l'oxyde et l'état fondamental du colorant, est présent avec un temps caractéristique entre une microseconde et une milliseconde qui dépend de la concentration en électrons dans le semi-conducteur. Un autre mécanisme de recombinaison **6** peut se dérouler en environ une dizaine de millisecondes entre les électrons présents dans la photo-anode et les accepteurs d'électrons contenus dans l'électrolyte que nous détaillerons plus tard.³

Avant de préciser les différents composants de la cellule solaire à colorants qui ont été développés dans la littérature, nous allons voir comment est caractérisée une cellule photovoltaïque en général et expliquer la notion de rendement photovoltaïque. Nous présenterons également les techniques de caractérisation pour obtenir des informations sur les phénomènes de recombinaison en dispositifs.

III. Caractérisations d'une cellule solaire

Le soleil émet un large spectre de 300 à 4000 nm dont les bandes de 300 à 400 nm correspondent à l'ultraviolet (UV), d'environ 400 à 700 nm à l'UV-visible (UV-Vis) par l'œil humain et de 700 à 4000 nm à l'infra-rouge (IR) (Figure 3).

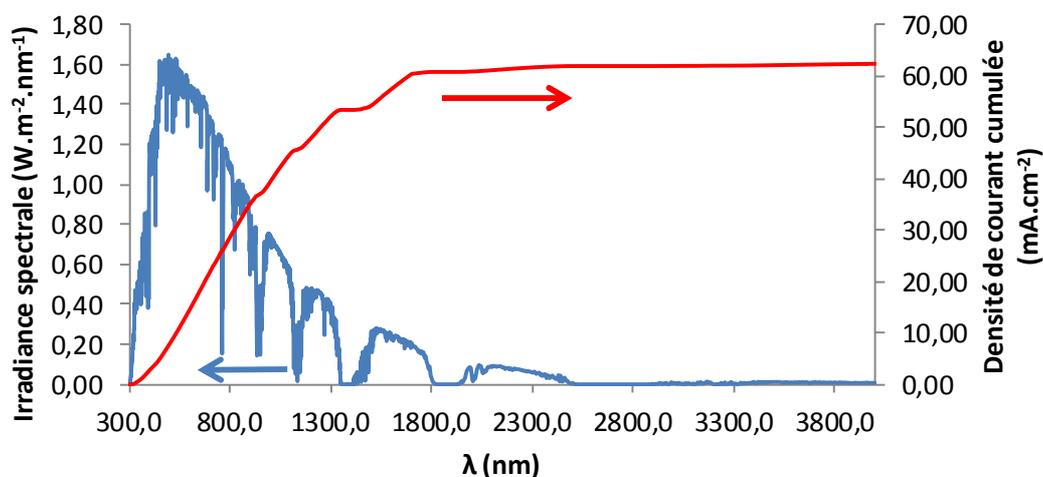


Figure 3 : Spectre solaire AM 1.5 G à 1000 W.m^{-2} (ASTM G173-03) et densité de courant accumulée calculée

Le spectre d'émission présenté ici est celui qui est mesurable à la surface de la Terre après absorption de certaines longueurs d'onde par les composants de l'atmosphère tels que l'ozone, l'eau et le CO_2 . Le standard pour les mesures photovoltaïques est le spectre qui traverse une épaisseur d'air sans nuages correspondant à 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère (appelé en anglais « Air Mass » : AM) qui est obtenue lorsque le soleil se trouve à une hauteur de 42° au-dessus de l'horizon et pour lequel le spectre est normalisé pour que l'irradiance totale intégrée soit de 1000 W.m^{-2} . Nous avons indiqué également sur ce spectre la densité de courant en dispositif obtenue lorsqu'un matériau absorbe tous les photons en-dessous de son pied de bande d'absorption. Par exemple, pour le silicium qui a une limite d'absorption à 709 nm , la densité de courant maximale théorique pouvant être obtenue en dispositif si tous les photons sont convertis en électrons est de $22,47 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Une cellule est caractérisée par la mesure de la densité de courant en fonction de la tension sous un simulateur solaire calibré AM 1.5 G avec une puissance de 1000 W.m^{-2} . La caractéristique courant-tension (J-V) est alors obtenue (Figure 4).

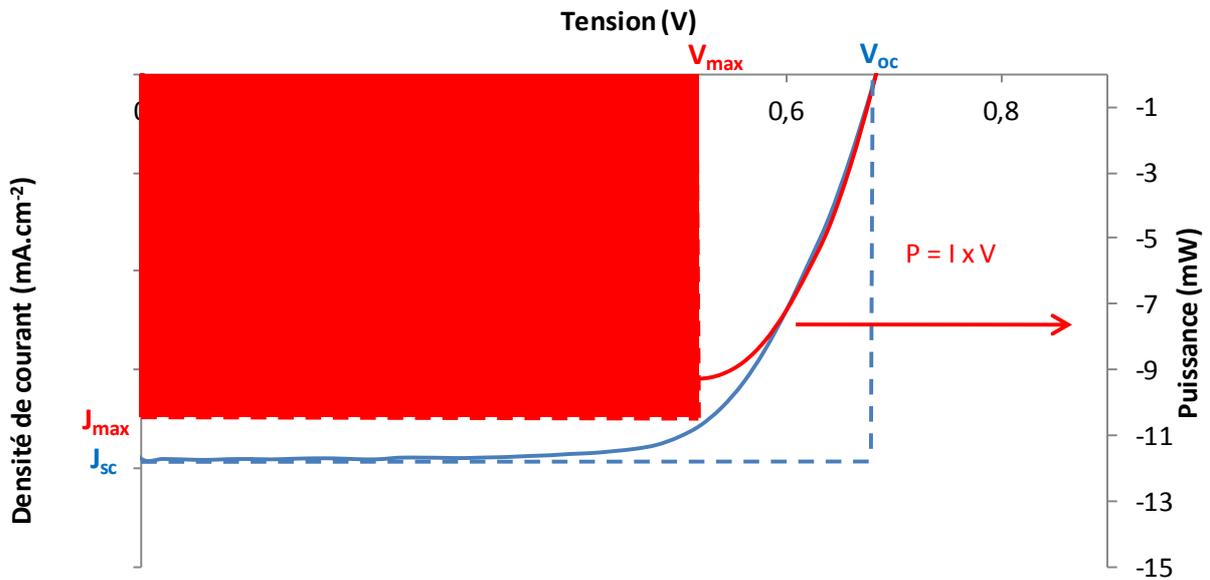


Figure 4 : Caractéristiques J-V et P-V

L'efficacité de conversion globale de l'énergie solaire en électricité, η , pour une cellule solaire est donnée en fonction de la densité de courant mesurée à court-circuit J_{sc} (mA.cm⁻²), de la tension en circuit ouvert V_{oc} (V), du facteur de forme FF (%), et de l'intensité de la lumière incidente P_{in} (mW.cm⁻²) par l'expression suivante :

$$\eta = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}}$$

Dans les cellules solaires à colorants, la tension en circuit ouvert est essentiellement déterminée par la différence entre le quasi-niveau de Fermi du TiO₂ et le potentiel standard du couple redox. Le facteur de forme FF est une valeur comprise entre 0 et 1, généralement exprimée en pourcentage, et est défini par le ratio de la puissance maximale P_{max} (mW.cm⁻²) = V_{max} (V) * J_{max} (mA.cm⁻²) de la cellule solaire divisée par le produit de la densité de courant en court-circuit J_{sc} et de la tension en circuit ouvert V_{oc} :

$$FF = \frac{V_{max} * J_{max}}{V_{oc} * J_{sc}}$$

Cette valeur du facteur de forme est influencée par les résistances internes qui apparaissent aux différentes interfaces, des résistances intrinsèques aux matériaux ou des défauts présents dans la cellule.

La densité de courant en court-circuit peut être déterminée *via* l'équation suivante :

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_0(\lambda) IPCE(\lambda) d\lambda$$

où l'IPCE (%) (Figure 5) est l'efficacité de conversion de photon en électron (IPCE en anglais : Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency), qui est défini par le nombre d'électrons générés dans la cellule solaire par rapport au nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée :

$$IPCE = 1240 * \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda * P_{in}}$$

où $J_{sc}(\lambda)$ est la densité de courant en court-circuit à une longueur d'onde donnée (mA.cm^{-2}), λ (nm) est la longueur d'onde de la lumière incidente, P_{in} (W.m^{-2}) est la puissance de la lumière incidente et 1240 est un facteur de conversion.

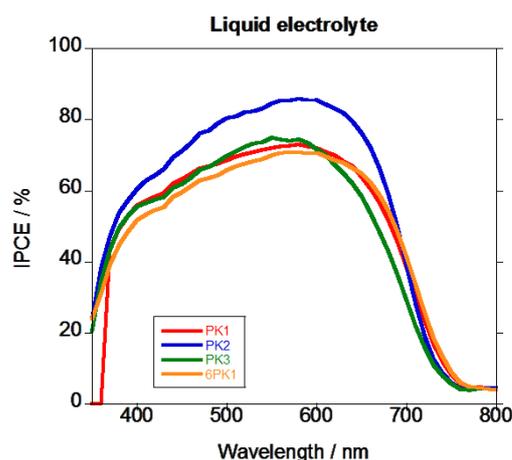


Figure 5 : Exemples de spectres IPCE mesurés pour quatre dispositifs contenant des colorants différents

L'IPCE dépend de l'efficacité de trois processus différents qui déterminent la conversion électrique dans une cellule solaire à colorants :

$$IPCE(\lambda) = \eta_{lh}(\lambda)\eta_g(\lambda)\eta_{col}(\lambda)$$

où η_{lh} est l'efficacité d'absorption de la lumière, η_g est l'efficacité de génération des électrons sous illumination du soleil (incluant la régénération du colorant) et η_{col} est l'efficacité de collecte des charges du dispositif vers le circuit externe. Les spectres IPCE présentés dans cette thèse ont été obtenus à partir de tous les photons incidents arrivant sur la cellule mais une partie de ces

derniers peuvent être notamment réfléchis par le verre à hauteur de 10 % et il est estimé que l'efficacité de conversion de photons en électron ne peut pas dépasser 90 %.

Afin de gagner en informations sur le transport des électrons et les phénomènes de recombinaison dans les dispositifs photovoltaïques, nous avons pu avoir accès à deux techniques de caractérisation dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du professeur Emilio Palomares de l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) de Tarragone.

La technique d'extraction de charges consiste à éclairer le dispositif à l'aide de LEDs blanches pendant plusieurs secondes dans des conditions de circuit ouvert jusqu'à saturation de la tension mesurée. Dès l'extinction des LEDs, le circuit est fermé afin de pouvoir extraire les charges ce qui permet de calculer la densité d'électrons présents dans la cellule en intégrant le courant mesuré. En changeant l'intensité des LEDs donc l'éclairement, la densité d'électrons peut être obtenue en fonction de la tension de la cellule. Les charges accumulées dans le TiO_2 en conditions de circuit ouvert peuvent ainsi être obtenues. Les différences observées entre tensions en circuit ouvert sur différentes cellules peuvent être expliquées soit par le déplacement de la bande de conduction du TiO_2 soit par des taux de recombinaison différents entre les électrons photo-excités et l'électrolyte. Ce taux peut être mesuré par la technique du photo-potentiel transitoire.

Dans cette méthode, un éclairement constant est appliqué sur le dispositif en circuit-ouvert et un équilibre est alors atteint au sein de la cellule avec une tension V_{oc} . Une impulsion de lumière est alors superposée à l'éclairement continu. Cette petite perturbation induit un surplus d'électrons injectés dans le TiO_2 qui se recombinent alors avec l'électrolyte à cause des conditions en circuit ouvert. La cinétique du retour à l'équilibre est contrôlée par le temps de recombinaison des électrons au temps de vie. En faisant varier l'intensité de l'éclairement continu, cette méthode permet de remonter au temps de vie des électrons en fonction de la V_{oc} et en la couplant avec la méthode d'extraction des charges, en fonction de la densité des électrons photo-excités dans la cellule. Deux exemples de graphiques obtenus par ces deux méthodes sont présentés dans la figure 6.

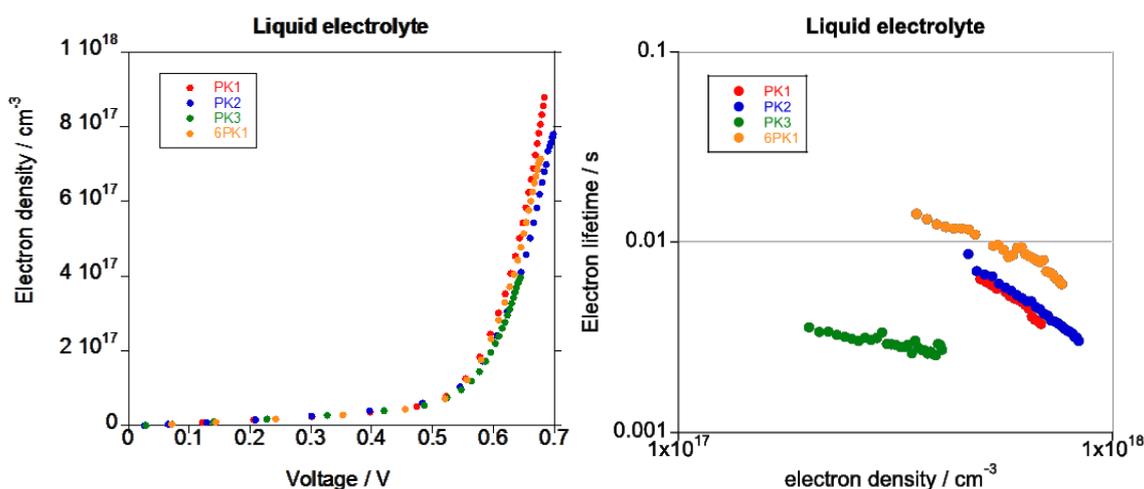


Figure 6 : Exemples de courbes obtenues après calcul à partir des techniques d'extraction de charge et de photo-potentiel transitoire

Après avoir vu les différentes caractérisations d'une cellule solaire sensibilisée par des colorants, nous allons maintenant revenir sur ses différents constituants.

IV. Les différents composants des cellules de Grätzel

Dans ce paragraphe, nous allons revenir sur les différentes parties et matériaux qui composent les cellules solaires à colorants en commençant par la photo-anode pour aller jusqu'à la contre-électrode en passant par le colorant et l'électrolyte.

a. L'oxyde conducteur transparent

Il existe un oxyde conducteur transparent principalement employé pour les applications électroniques telles que les écrans à cristaux liquides,⁴ les diodes électroluminescentes organiques⁵ et dans le domaine du photovoltaïque,⁶ l'ITO (Indium-Tin-Oxide). L'ITO est un oxyde d'indium dopé à l'étain de formule $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ dans une proportion de 90 % d' In_2O_3 et 10 % de SnO_2 . Il possède une faible résistivité électrique d'environ $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ et une transparence d'environ 90 %.⁷ Cet oxyde n'est cependant pas compatible avec le procédé de fabrication des cellules solaires à colorants dont la préparation des photo-anodes nécessite une étape de calcination à 500 °C. En effet, la conductivité électrique de l'ITO diminue fortement après un recuit de plus de 300 °C à l'air.⁸ Dans le cas des cellules solaires à colorants, nous utilisons par conséquent un autre type d'oxyde, l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ nommé FTO (Fluorine-doped Tin Oxide). Cet oxyde montre une résistivité similaire de $2\cdot 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ et une transparence de l'ordre de 85 %.⁹ De plus, l'étain utilisé est un métal beaucoup plus abondant que l'indium et moins cher. Ainsi, une épaisseur d'environ 500 nm de FTO est généralement utilisée sur un substrat de verre pour la fabrication de cellules photovoltaïques à colorants.

b. La photoanode : couches compactes et nanostructurées

Avant de déposer la couche d'oxyde qui va permettre d'absorber les colorants, une couche compacte bloquante d'un oxyde doit être déposée entre le FTO et l'oxyde nanostructuré afin de retarder la recombinaison entre l'électron injecté dans le FTO et les espèces redox comme indiqué dans la figure 7.

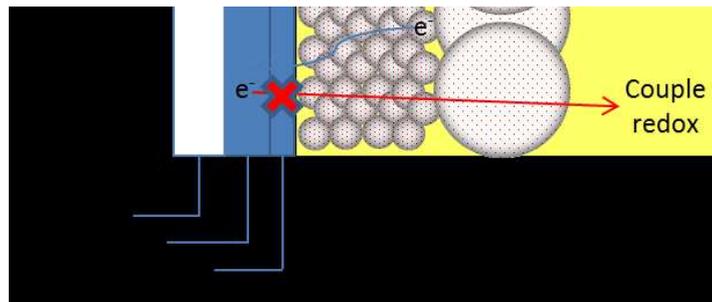


Figure 7 : Rôle de la couche compacte de TiO_2 : retarder la recombinaison

Différentes techniques permettent de déposer cette couche compacte bloquante. Dans le cas du TiO_2 , elle peut être formée en solution,¹⁰ par sérigraphie,¹¹ par électrodéposition,¹² par pulvérisation cathodique radio-fréquence,¹³ ou par pulvérisation par faisceau d'ions.¹⁰

Les techniques en solution et par impression sont probablement les plus employées. La première consiste à plonger le substrat de verre avec le FTO dans une solution aqueuse de TiCl_4 pendant un temps d'environ 20 min pour déposer une couche de d'oxyde de titane TiO_x . Ensuite, la photoanode est chauffée à 500 °C pendant 30 min à l'air pour améliorer la cristallinité et convertir l'oxyde de titane non défini TiO_x en TiO_2 par oxydation thermique. Ceci permet d'obtenir une couche de 100 à 300 nm environ de TiO_2 . La seconde façon de déposer une plus fine couche de 50 à 100 nm de TiO_2 est d'imprimer à travers un pochoir, une pâte contenant des nanoparticules de TiO_2 sur le FTO avant le recuit thermique. D'autres oxydes ont été utilisés comme couche bloquante dans les cellules solaires à colorants : le ZnO ,¹³ le Nb_2O_5 ¹³ et le HfO_2 .¹⁴ L'utilisation de couches bloquantes de ZnO ou de Nb_2O_5 semble être intéressante. Elle permet d'augmenter de 45 % et de 61 % respectivement le rendement photovoltaïque par rapport au TiO_2 .

Pour notre part, nous avons décidé pour des raisons de reproductibilité de commander nos photo-anodes par une source commerciale, Solaronix, qui réalise la couche compacte bloquante et le film mésoporeux à base de TiO_2 .

Comme nous l'avons vu précédemment, le matériau historique utilisé comme photo-anode sensibilisatrice nanostructurée est le TiO_2 . A ce jour, c'est avec cet oxyde que les meilleurs rendements sont obtenus à 13,0 %¹⁵⁻¹⁶ en utilisant un seul colorant et à 14,5 %¹⁷ en

co-sensibilisant le TiO_2 par deux colorants combinés à de nombreux additifs dans les cellules solaires de type Grätzel. Le TiO_2 a les avantages d'être stable, peu cher, et non toxique. Il existe trois structures cristallines pour le TiO_2 , les formes rutile, anatase et brookite. La plus stable thermodynamiquement est la forme rutile mais pour les applications en cellules solaires à colorants, la structure anatase est la plus intéressante car elle possède la plus large bande interdite et un bas de bande de conduction à une énergie plus élevée, ce qui permet d'avoir une plus grande tension en circuit ouvert en dispositifs finaux.

Il existe également de nombreuses nanostructures de TiO_2 telles que des nanofils, des nanotubes, des nano-bâtonnets, des nanotiges, des nanoparticules et des nano-sphères. Les nanoparticules qui ont été utilisées dès l'origine des cellules solaires à colorants permettent d'obtenir les meilleures efficacités comparées aux autres nanostructures lorsqu'elles sont utilisées comme couche active dans ces dispositifs.¹⁵⁻¹⁷ Elles ont une surface spécifique d'environ 70 à 80 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des particules de 20 nm de diamètre¹⁸⁻¹⁹ qui permet une bonne adsorption de colorants et ainsi une bonne injection d'électrons. Il est important d'optimiser l'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO_2 afin d'atteindre de hautes performances, typiquement de l'ordre de 12 μm (cf. partie expérimentale).²⁰

Les autres nanostructures qui peuvent avoir dans certains cas des valeurs de surface spécifique plus importantes, d'environ 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des nanotubes,²¹ souffrent généralement de problèmes liés à l'agrégation entre ces nanostructures. La compacité de cet empilement diminue l'adsorption des colorants et le petit diamètre interne des nanotubes de 8 nm ne laisse pas pénétrer l'électrolyte profondément dans les pores et il en résulte une plus faible efficacité photovoltaïque. L'amélioration de la fabrication des nanotubes a permis d'augmenter la longueur des nanofils permettant une meilleure adsorption des colorants, ce qui a permis de dépasser les 9 % d'efficacité de photo-conversion.²²⁻²³

Au laboratoire, nous avons décidé de travailler avec la nanostructure la plus communément utilisée qui reste la plus simple à synthétiser et donne les meilleures efficacités de photo-conversion, c'est-à-dire une couche mésoporeuse de nanoparticules de 20 nm de diamètre de TiO_2 . Nous rappelons ici que pour des raisons techniques et de reproductibilité, nous obtenons des photo-anodes prêtes à la sensibilisation par les colorants auprès de Solaronix utilisant ces nanoparticules avec une épaisseur comprise entre 12 et 14 μm .

Après avoir optimisé la première couche de nanostructures de TiO_2 , il a été démontré qu'une couche supplémentaire de particules de diamètre plus important permettait de réfléchir à nouveau les rayons lumineux qui n'ont pas été absorbés par le substrat ou par la couche de TiO_2 greffée par le colorant. Ceci permet d'accroître l'absorption dans le film.²⁴ La première méthode de fabrication de couches réfléchissantes, bien qu'elle ne soit pas complètement détaillée, semble avoir utilisé une couche de 10 μm d'un mélange de 85 % de nanoparticules

de 20 nm de diamètre et de 15 % de particules de 300-400 nm de diamètre. Cette amélioration de la couche mésoporeuse en 1997 par Barbé et al.²⁴ a permis d'égaliser le record précédent de 10 %²⁵ en utilisant un nouveau colorant, un complexe de ruthénium appelé **N719**, qui est devenu un colorant de référence. En augmentant l'épaisseur de la couche à 18 μm et en utilisant un autre colorant, le **N749** nommé également « **Black dye** », le rendement a été amélioré à 10,4 %.²⁶ L'architecture de la couche active a été améliorée et détaillée plus tardivement : 12 μm d'une couche de nanoparticules de 20 nm de diamètre + 4 μm d'une couche de particules de 400 nm de diamètre.²⁷

Un peu plus tôt, des travaux de Z.-S. Wang et al. ont permis d'optimiser la superposition des couches transparentes et des couches réfléchives et ont conduit à l'amélioration du record précédemment obtenu avec le colorant **N719** à 10,23 %.²⁸ L'une des limites de l'utilisation des particules de plus gros diamètres pour réfléchir la lumière est leur faible surface spécifique ne permettant pas d'adsorber une grande quantité de colorants. Or, une meilleure sensibilisation de ces particules permettrait d'augmenter la collecte de photons et ainsi l'injection d'électrons dans le TiO_2 .

H.-J. Koo et al. ont trouvé un moyen d'utiliser une nanostructure qui permet de réunir les avantages des fines nanoparticules à grande surface spécifique et des particules de large diamètre réfléchissant les rayons lumineux.²⁹ Ils ont synthétisé des sphères creuses de 1 à 3 μm de diamètre et ayant des parois de 250 nm d'épaisseur faites de nanoparticules de 18 nm de diamètre. Leur surface spécifique atteint $58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et elle est proche des 70 à 80 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ cités précédemment pour des nanoparticules de 20 nm de diamètre. Après optimisation des épaisseurs des couches transparentes à base de nanoparticules et des couches réfléchives à base de microsphères, une efficacité de 10,34 % a été obtenue.

Nous avons vu qu'il existait plusieurs structures permettant la réflexion de la lumière qui n'a pas d'abord été absorbée par la photo-anode sensibilisée par les colorants. L'utilisation d'une couche réfléchive de particules de 400 nm de diamètre reste une structure à l'état de l'art lorsqu'elle est utilisée en dispositifs. Dans notre cas, nous avons donc choisi de travailler avec cette couche réfléchive dont l'épaisseur optimisée est comprise entre 3 et 4 μm .

Nous avons détaillé ainsi quelques améliorations des couches et des nanostructures de TiO_2 mais d'autres oxydes ont été également étudiés pour leurs propriétés d'accepteurs d'électrons. En effet, l'oxyde de zinc ZnO a fait l'objet de nombreux travaux parce qu'il possède une mobilité de porteurs de charges en volume plus élevée ($100\text{-}200 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) de plus de deux ordres de grandeur que celle du TiO_2 ($1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ainsi qu'une plus grande variété de nanostructures.³⁰ De plus, il présente une énergie du bas de la bande de conduction similaire en énergie à celle du TiO_2 .³ Malgré ces propriétés à priori favorables, la meilleure efficacité photovoltaïque atteinte par des cellules utilisant des agrégats hiérarchisés de ZnO avec le

colorant **N719** est de 7,5 %.³¹ L'inconvénient de cet oxyde est son instabilité vis-à-vis des fonctions acides des colorants qui détériorent les électrodes et forment des complexes avec des ions Zn^{2+} qui ne participent plus au transport des charges.³²

Le dioxyde d'étain SnO_2 est un autre oxyde intéressant possédant un bas de bande de conduction situé à une énergie inférieure de 0,3 V à celle du TiO_2 qui permet une plus grande injection des électrons provenant de la LUMO du colorant. Il possède également une mobilité de porteurs de charge en volume supérieure ($250 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) à celle du ZnO et une plus grande stabilité sous UV comparée au TiO_2 et au ZnO due à sa plus large bande interdite. Le record en dispositif avec cet oxyde est de 9,53 % en utilisant une structure de 5 sphères contenues les unes dans les autres.³³ L'inconvénient du SnO_2 est due à sa plus faible bande de conduction qui conduit à des tensions en circuit ouvert inférieures à 600 mV qui obligent l'utilisation d'un grand nombre de cellules pour augmenter la V_{oc} si l'on veut charger une batterie par exemple. D'autres oxydes comme $BaSnO_3$,³⁴ Zn_2SnO_4 ,³⁵⁻³⁶ In_2O_3 ,³⁷ $SrTiO_3$,³⁸ Nb_2O_5 ³⁹ ont été utilisés comme photoanodes sensibilisatrices mais n'ont donné que des performances moins élevées que le ZnO .

Pendant le doctorat, nous avons choisi de réaliser nos cellules tout d'abord avec des photo-anodes de TiO_2 qui sont les plus largement représentées dans le domaine, qui détiennent les meilleurs rendements photovoltaïques lorsqu'elles sont utilisées en dispositifs et qui nous permettent de nous situer par rapport à l'état de l'art. Comme nous en avons discuté précédemment, nous avons choisi de nous procurer les électrodes de TiO_2 chez Solaronix qui peuvent réaliser des séries d'électrodes de même épaisseur et qui nous permettent de garantir une bonne reproductibilité de nos expériences.

Ensuite, nous avons collaboré avec le professeur Juan Antonio Anta de l'Université Pablo de Olavide à Séville pour tester nos colorants avec de nouvelles fonctions d'ancrage sur des photo-anodes de ZnO que nous détaillerons par la suite.

c. Le colorant ou sensibilisateur

Le colorant est l'élément sur lequel nous avons le plus travaillé dans le cadre de ce travail afin d'améliorer les propriétés photovoltaïques des cellules. Le colorant a pour rôle d'absorber les photons, ce qui va exciter un électron de l'état fondamental vers un état excité puis cet électron photo-excité va être injecté dans la bande de conduction de l'oxyde. Il doit ainsi avoir le plus large spectre d'absorption possible pour favoriser l'absorption des photons et induire une grande injection de charges. Cependant, il faut rester attentif au fait qu'il doit posséder des niveaux d'énergie compatibles avec ceux de l'oxyde et du couple redox choisis (Figure 8).

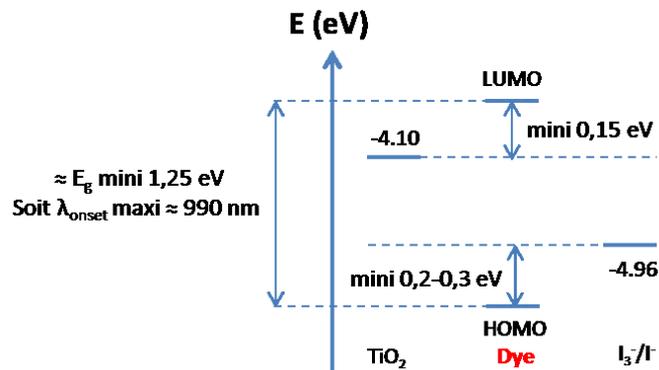


Figure 8 : Niveaux d'énergie à prendre en compte dans les cellules solaires à colorants

En comparant l'efficacité de dispositifs contenant des colorants avec des niveaux énergétiques différents, M. Grätzel a reporté qu'une différence entre la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante) du colorant et le bas de la bande de conduction du TiO_2 ($-4,10 \pm 0,1 \text{ eV}$)⁴⁰ d'au moins $0,15 \text{ eV}$ était suffisante pour une bonne injection des électrons photo-excités vers le TiO_2 pour des complexes de ruthénium.⁴¹ En outre, une bonne régénération du colorant serait obtenue avec une différence entre le potentiel standard du couple redox I_3^-/I^- ($-4,96 \pm 0,10 \text{ eV}$ calculé expérimentalement : cf. partie expérimentale) et la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) du colorant d'au moins $0,2-0,3 \text{ eV}$. Cependant, une autre étude a montré que cette différence pouvait être beaucoup plus importante dans le cas de complexes de ruthénium et de leur niveau HOMO.⁴² Il a été démontré qu'un colorant qui possède un niveau HOMO situé $0,46 \text{ eV}$ sous le potentiel standard du couple I_3^-/I^- conduit à une valeur maximale de conversion IPCE en dispositif de 48% . Au contraire un colorant ayant un niveau HOMO situé $0,75 \text{ eV}$ sous le potentiel standard du couple I_3^-/I^- conduit à une meilleure régénération et l'IPCE de la cellule peut atteindre 90% .

Par ailleurs, le colorant idéal aurait un large spectre d'absorption allant de 300 nm jusqu'à un pied de bande environ à 990 nm , ce qui permettrait en théorie d'atteindre une densité de courant de près de 39 mA.cm^{-2} (Figure 9).

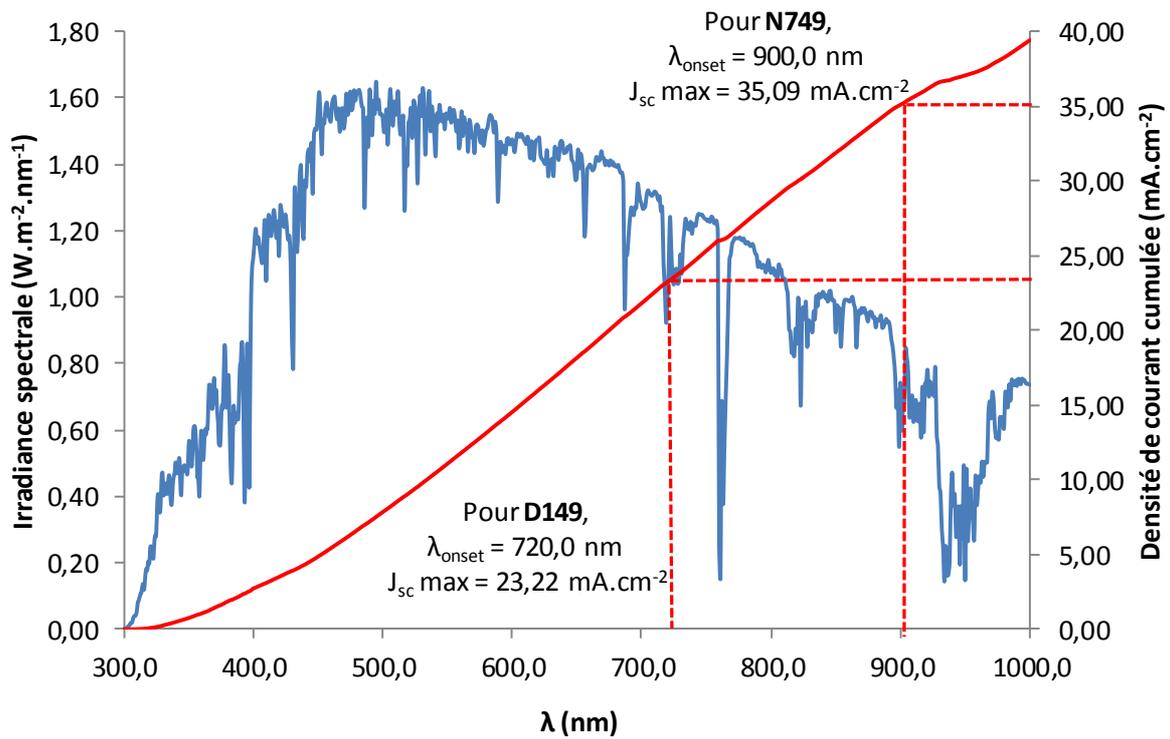


Figure 9 : Densité de courant maximale obtenue en fonction de l'absorbance du colorant

La figure 10 présente l'évolution des efficacités de photo-conversion des cellules à colorants à base de TiO_2 de 7,1 % à l'origine en 1991² à 13,0 % en 2014 et 2015 en fonction du type de colorant utilisé : les complexes de ruthénium, les porphyrines souvent complexées au zinc et les colorants purement organiques.

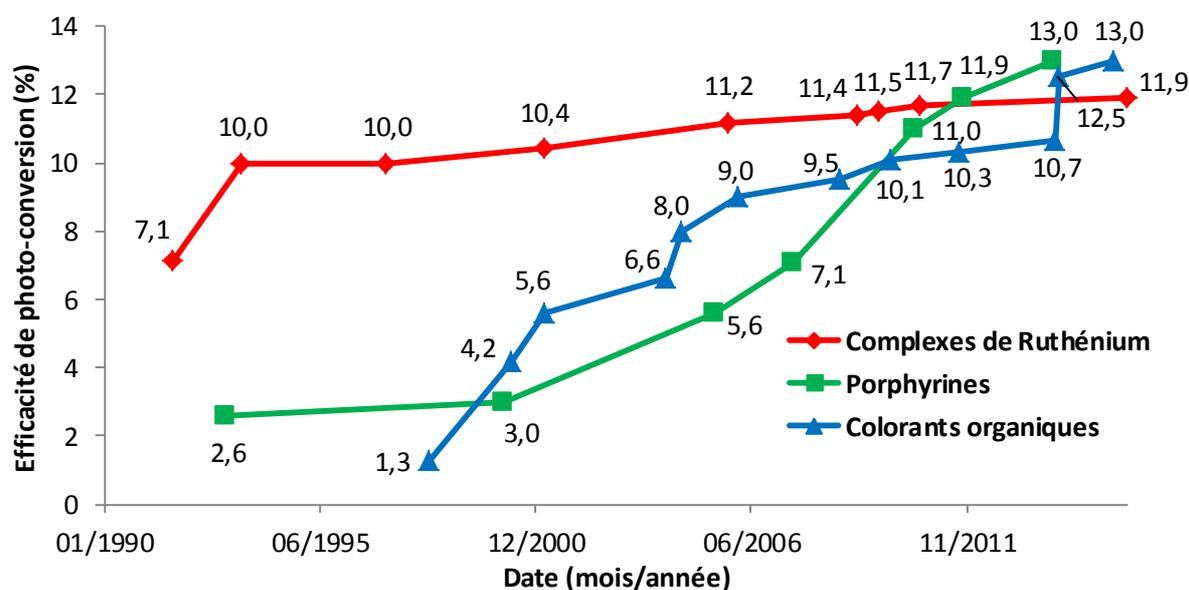


Figure 10 : Evolution des performances photovoltaïques obtenues à partir de différents types de colorants

Le tableau 1 détaille les conditions de chaque nouveau record reporté dans la figure 10.

Tableau 1 : Récapitulatif des efficacités photovoltaïques présentées dans la figure 10

Date (mois/année)	Type de colorant	Nom	Couple redox	Efficacité (%)	Référence
Octobre 1991	Complexe de ruthénium	Trimeric complex	I_3^-/I^-	7,1	2
Février 1993	Porphyrine de cuivre	Cu-2-α-oxymesoisochlorin	I_3^-/I^-	2,6	43
Juillet 1993	Complexe de ruthénium	N3	I_3^-/I^-	10,0	25
Mars 1997	Complexe de ruthénium	N719	I_3^-/I^-	10,0	24
Avril 1998	Colorant organique	Eosin-Y	I_3^-/I^-	1,3	44
Mars 2000	Porphyrine	TCP	I_3^-/I^-	3,0	45
Mai 2000	Colorant organique	Mb(18)-N	I_3^-/I^-	4,2	46
Mars 2001	Complexe de ruthénium	N749 ou « Black dye »	I_3^-/I^-	10,4	26
Mars 2001	Colorant organique	Coumarin dye 2	I_3^-/I^-	5,6	47

Avril 2004	Colorant organique	Oligoene 3d	I_3^-/I^-	6,6	48
Septembre 2004	Colorant organique	D149	I_3^-/I^-	8,0	49
Mai 2005	Porphyrine de zinc	Zn-3	I_3^-/I^-	5,6	50
Novembre 2005	Complexe de ruthénium	N719	I_3^-/I^-	11,2	27
Février 2006	Colorant organique	D149	I_3^-/I^-	9,0	20
Juillet 2007	Porphyrine de zinc	ZnTPMA-2	I_3^-/I^-	7,1	51
Septembre 2008	Colorant organique	D205	I_3^-/I^-	9,5	52
Mars 2009	Complexe de ruthénium	C106	I_3^-/I^-	11,4	53
Septembre 2009	Complexe de ruthénium	CYC-B11	I_3^-/I^-	11,5	54
Janvier 2010	Colorant organique	C219	I_3^-/I^-	10,1	55
Août 2010	Porphyrine de zinc	YD2	I_3^-/I^-	11,0	56
Octobre 2010	Complexe de ruthénium	C106	I_3^-/I^-	11,7	57
Octobre 2011	Colorant organique	Y123	Co^{III}/Co^{II}	10,3	58
Novembre 2011	Porphyrine de zinc	YD2-o-C8	Co^{III}/Co^{II}	11,9	59
Février 2014	Porphyrine de zinc	SM315	Co^{III}/Co^{II}	13,0	15
Mars 2014	Colorant organique	YA422	Co^{III}/Co^{II}	10,7	60
Avril 2014	Colorant organique	ADEKA-1	Co^{III}/Co^{II}	12,5	61
Septembre 2015	Colorant organique	C281	Co^{III}/Co^{II}	13,0	16
Janvier 2016	Complexe de ruthénium	TUS-38	I_3^-/I^-	11,9	62

Le premier colorant utilisé en 1991 était un trimère de complexes de ruthénium (Figure 11) qui conduit à une efficacité photovoltaïque atteinte est de 7,1 %.²

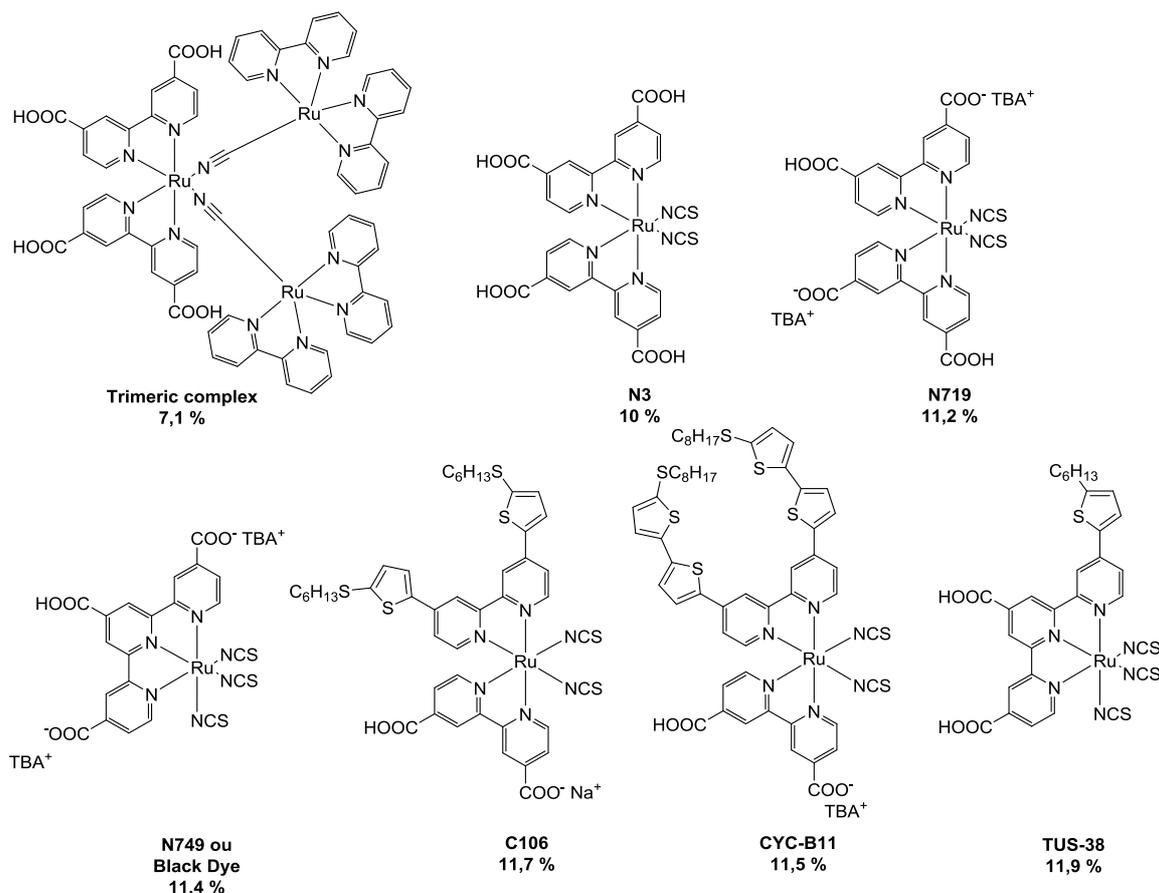


Figure 11 : Evolution de la structure des différents complexes de ruthénium par ordre chronologique d'apparition

Les complexes de ruthénium ont été choisis à l'origine pour leur large spectre d'absorption (jusque 750 nm pour le premier trimère) qui leur permet d'obtenir de fortes densités de courant. Leur encombrement stérique leur permet de bien couvrir toute la surface du TiO_2 , ce qui a pour effet d'éloigner les espèces redox contenues dans l'électrolyte du TiO_2 avec lesquelles les électrons présents dans le TiO_2 peuvent se recombinaison. Les phénomènes de recombinaison diminués contribuent à la forte tension en circuit ouvert obtenue dans les dispositifs.

La structure du deuxième complexe **N3** de ruthénium décrit dans la littérature est simplifiée par rapport à celle du trimère.²⁴ Ses deux ligands thiocyanate lui permettent de conduire à un spectre IPCE du dispositif plus élevé grâce à un large spectre d'absorption et un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de $15000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui induit une forte densité de courant de $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Couplé à une bonne tension en circuit ouvert de 720 mV et d'un facteur de forme de 73 %, les cellules avec **N3** comme colorant ont atteint le seuil des 10 % de rendement de photo-conversion. **N719** qui n'est autre que le dérivé dicarboxylate du colorant

N3 a donné également 10 % dans une configuration de la photo-anode que nous avons décrite précédemment en utilisant une couche permettant de mieux réfléchir la lumière.²⁴

Par la suite, Nazeeruddin et al. ont synthétisé le **N749** appelé « **Black dye** » à cause de sa très large absorption dont le pied de bande se situe à 900 nm qui lui permet de dépasser 20 mA.cm⁻² en densité de courant lorsqu'il est utilisé en cellules.²⁵ L'efficacité atteinte est ainsi de 10,4 %. Nazeeruddin et al. ont ensuite étudié l'effet du nombre de sites protonés sur le **N719**.²⁶ Ils ont découvert que le dérivé monoprotone permettait d'avoir une très large bande d'absorption tout en ayant une LUMO bien située par rapport au niveau du TiO₂ pour permettre une bonne injection. En effet, comparé au **N3** tétraprotone et au **N719** diprotone qui conduisent respectivement à 10,0 % et 10,2 % d'efficacité en cellules (qui ont tous deux une LUMO très proche de la bande de conduction du TiO₂) le **N719** qui est monoprotone permet d'atteindre 11,2 % en cellule. L'inconvénient de ces complexes de ruthénium est leur faible coefficient d'extinction molaire d'environ 7 000 M⁻¹.cm⁻¹ à 600 nm pour le **N749**, ce qui oblige à utiliser d'épaisses couches de TiO₂ de 18 µm pour atteindre une efficacité élevée de 10,4 %.

Pour augmenter le coefficient d'extinction molaire d'un complexe de ruthénium, une méthode consiste à introduire des chromophores sur les ligands qui vont servir d'antennes et vont permettre d'augmenter l'absorption de photons.

Cao et al. ont réalisé ces substitutions et ont synthétisé un nouveau complexe de ruthénium avec des substituants thiényl sur un groupement bipyridine qui ont permis d'atteindre un coefficient d'extinction molaire de 19 000 M⁻¹.cm⁻¹ à 550 nm.⁵³ Ainsi, en utilisant un empilement d'une couche transparente plus une couche réfléchive d'épaisseur 10 + 5 µm, ils ont obtenu 11,4 % en utilisant **C106** en dispositif photovoltaïque.

En ajoutant un thiophène supplémentaire pour obtenir le **CYC-B11**, Chen et al. ont augmenté le coefficient d'extinction molaire à 24 200 M⁻¹.cm⁻¹ comparé à 19 000 M⁻¹.cm⁻¹ obtenu précédemment.⁵⁴ Ceci a permis de dépasser le record précédent de 11,4 à 11,5 % en diminuant l'épaisseur de la couche transparente de 10 à 8 µm tout en gardant 5 µm de couche réfléchive.

En augmentant à nouveau l'épaisseur de la couche transparente à 15 µm avec une couche réfléchive de 5 µm et en utilisant le complexe de ruthénium précédent, le **C106**, Yu et al. ont obtenu une efficacité en cellule de 11,7 %.⁵⁷

Enfin, Ozawa et al. ont optimisé la structure du **N749** en substituant la terpyridine par un hexylthiophène pour obtenir le **TUS-38** et qui a un coefficient d'extinction molaire supérieur au black dye grâce à l'effet d'antenne apporté par le thiophène. En utilisant une épaisseur de TiO₂ de 40 µm et en optimisant les conditions d'imprégnation et la composition de l'électrolyte, ils

détiennent le record en cellules solaires à colorants utilisant un complexe de ruthénium à 11,9 %.

On voit bien ici que l'amélioration des performances est lié à un travail d'ingénierie moléculaire des complexes mais également à une optimisation des épaisseurs de couche de TiO_2 .

L'utilisation d'épaisseurs couches de TiO_2 diminue la transparence des cellules solaires à colorants à cause de la grande absorption par le colorant, or la transparence peut être un critère demandée lors de la construction de façades photovoltaïques par exemple. Mais le plus gros inconvénient des cellules épaisses est le coût de la cellule qui provient majoritairement du TiO_2 et du colorant qui représentent à eux deux plus de 80 % du prix de fabrication du dispositif.⁶³ De plus, le ruthénium est un des métaux les plus rares sur Terre, son prix est très volatil et les réserves sont détenues par peu de pays. C'est pourquoi, des équipes ont développé de nouveaux colorants alternatifs à base de porphyrines qui sont similaires par leur structure avec la chlorophylle que nous trouvons dans les plantes.

Les porphyrines possèdent un large spectre d'absorption comprenant deux bandes, une bande de Soret qui correspond à la région de 400 à 450 nm et les bandes Q correspondant à la région de 500 à 700 nm. De plus, les porphyrines ont des coefficients d'extinction molaire beaucoup plus élevés que les complexes de ruthénium et notamment d'au moins $100\,000\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans la région de l'UV entre 400 et 500 nm comme pour **Zn-3**⁵⁰ et **ZnTPMA-2**⁵¹ (Figure 12).

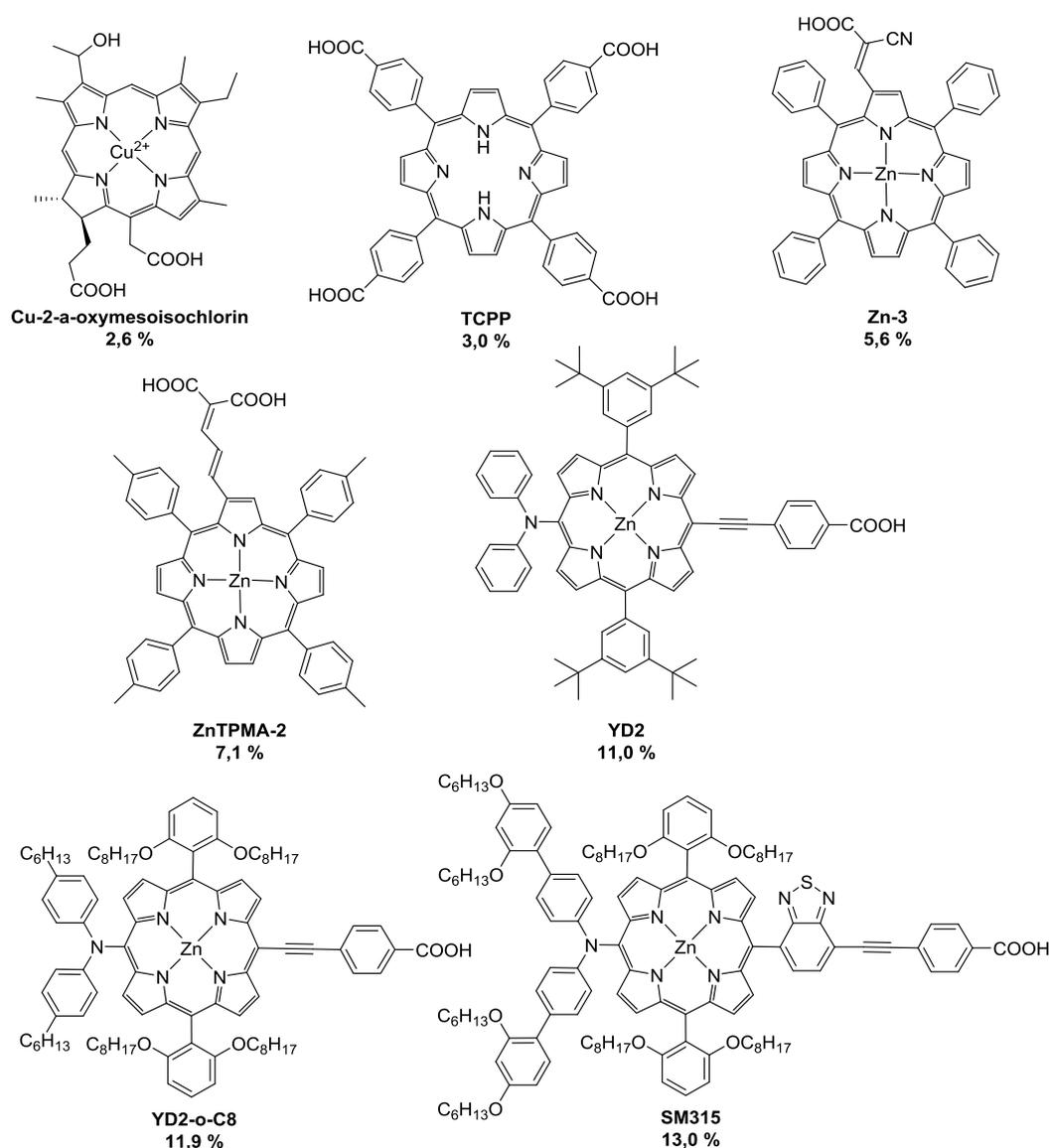


Figure 12 : Evolution de la structure des colorants à base de porphyrines métalliques ou non

Malgré leur large spectre d'absorption, les premiers colorants à base de porphyrines ont conduit à de faibles efficacités photovoltaïques de 2,6 % pour le **Cu-2- α -oxymesoisochlorin**⁴³ et de 3,0 % pour le **TCPP**.⁴⁵ Lorsque la fonction d'ancrage a été introduite en position β sur un des cycles pyrroles dans le cas de **Zn-3**⁵⁰ et **ZnTPMA-2**,⁵¹ ceci a permis de décaler les bandes Q vers le rouge et d'atteindre des efficacités de 5,6 % et 7,1 % respectivement.

De nouvelles structures moléculaires basées sur un enchaînement groupement donneur-système π -conjugué-groupement accepteur (D- π -A), le système π -conjugué étant le cycle porphyrine, permettent une meilleure séparation des charges au sein du colorant à l'état excité, soit la charge positive sur le groupement donneur et l'électron sur le groupement accepteur. La

structure de type D- π -A permet également de décaler les bandes Q vers les plus grandes longueurs d'onde tout en augmentant leurs coefficients d'extinction molaire. **YD2** présente une telle structure avec des groupements encombrés pour empêcher l'agrégation et l'approche des espèces redox à la surface du TiO₂.⁶⁴ **YD2** présente une longueur d'onde d'absorption maximale dans sa bande Q à 644 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 31 200 M⁻¹.cm⁻¹. Après optimisation des dispositifs photovoltaïques, il est devenu le colorant sans ruthénium le plus efficace en cellules avec un rendement de 11,0 % en 2010.⁵⁶

Pour atteindre de plus hautes efficacités de photo-conversion, Yella et al. ont remplacé le couple redox I₃⁻/I⁻ par un couple de complexes de cobalt tris(bipyridyl), Co(bpy)₃^{III}/Co(bpy)₃^{II} afin de pouvoir augmenter la tension en circuit ouvert.⁵⁹ Comme nous l'avons vu précédemment, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) dans une cellule solaire à colorants est essentiellement définie par la différence entre le quasi-niveau de Fermi du TiO₂ et le potentiel standard du couple redox utilisé. Or les réactions d'oxydoréduction des complexes de cobalt échangent un seul électron et souffrent d'une plus grande recombinaison aux interfaces avec le TiO₂. Pour garder éloignés les complexes de cobalt de la surface de l'oxyde, Yella et al. ont introduit sur **YD2** de longues chaînes octyloxy sur les positions latérales. Grâce à une densité de courant déjà élevée précédemment avec le couple I₃⁻/I⁻,⁵⁶ l'utilisation de complexes de cobalt en dispositifs a permis d'accroître la V_{oc} de 770 mV à 965 mV et d'atteindre une efficacité élevée de 11,9 %.

Enfin, l'introduction d'une unité benzothiadiazole dans **SM315** permet d'étendre la conjugaison et a pour effet d'élargir et de décaler les bandes de Soret et les bandes Q vers les plus grandes longueurs d'onde.¹⁵ Le spectre d'absorption plus large de ce colorant permet, en dispositif photovoltaïque, d'atteindre une densité de courant de 18,1 mA.cm⁻² supérieure à celle de 15,9 mA.cm⁻² de **SM371** qui est un analogue de **YD2** mais avec le même groupement donneur que **SM315**. Alliant une V_{oc} de 910 mV et un excellent facteur de forme de 78 %, les cellules sensibilisées avec **SM315** ont une efficacité de photo-conversion de 13,0 % parmi les meilleures à ce jour. L'inconvénient des porphyrines est le faible rendement de synthèse du cycle porphyrine lui-même qui diminue fortement le rendement global de synthèse du colorant souvent inférieur à 1 %, ce qui rend difficile, voire impossible leur commercialisation. Par exemple, il faut dix étapes de synthèse pour obtenir **SM315** avec un rendement global de 2,9 %. De plus, aucune étude de stabilité de plus de 1000 heures n'a été reportée dans la littérature pour les dispositifs contenant des colorants à base de porphyrine. En effet, les tests de stabilité montrent une perte de 20 % en 500 heures pour des dispositifs contenant **SM315** sous des conditions ISOS-L1, soit sous irradiation continue AM 1.5G à température ambiante. Les auteurs attribuent cette perte d'efficacité à la désorption du colorant de la surface du TiO₂.¹⁵

D'autres colorants ont été étudiés pour leur synthèse plus aisée, leurs bons coefficients d'extinction molaire et la facilité de moduler leurs propriétés optoélectroniques, ce sont les colorants organiques. Généralement, les colorants organiques ont une structure de type D- π -A qui leur permet d'avoir une bonne absorption dans le domaine visible et une bonne séparation de charges à l'état excité. Les groupements donneurs généralement utilisés peuvent être une triarylamine substituée ou non, une tétrahydroquinoline, une indoline ou une phénothiazine présentés dans la figure 13. Nous pouvons trouver comme système π -conjugué des groupements simples comme un pont vinylique, un pont acétylène ou un cycle aromatique ou hétéroaromatique ou des groupements plus élaborés comme le cyclopentadithiophène, le diketopyrrolopyrole ou le benzothiadiazole. Enfin, le groupement accepteur qui sert dans le même temps de fonction d'ancrage peut être un acide cyanoacétique, une double rhodanine, une pyridine ou une rhodanine contenant une double fonction nitrile.

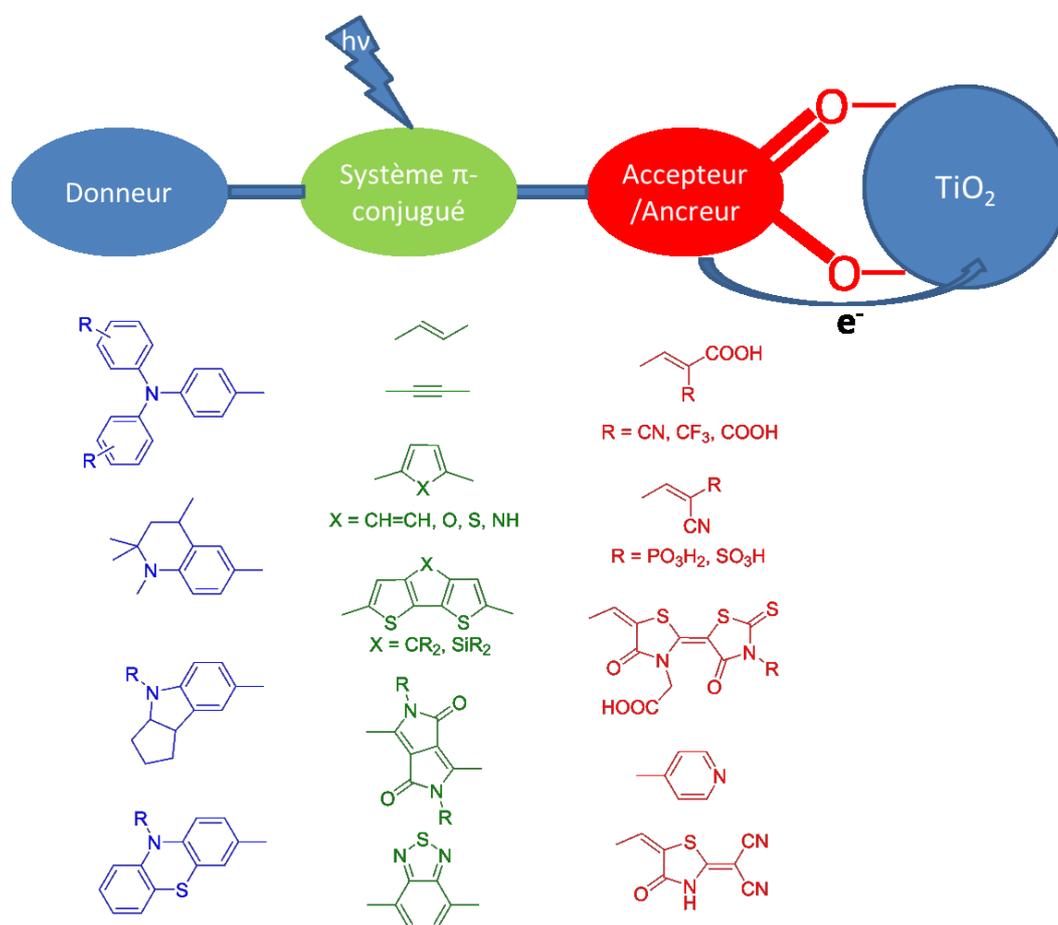


Figure 13 : Stratégie de la structure des colorants organiques

Le premier colorant organique utilisé dans les cellules de Grätzel est l'**Eosine-Y** qui a conduit à une efficacité photovoltaïque de 1,3 % (Figure 14).⁴⁴

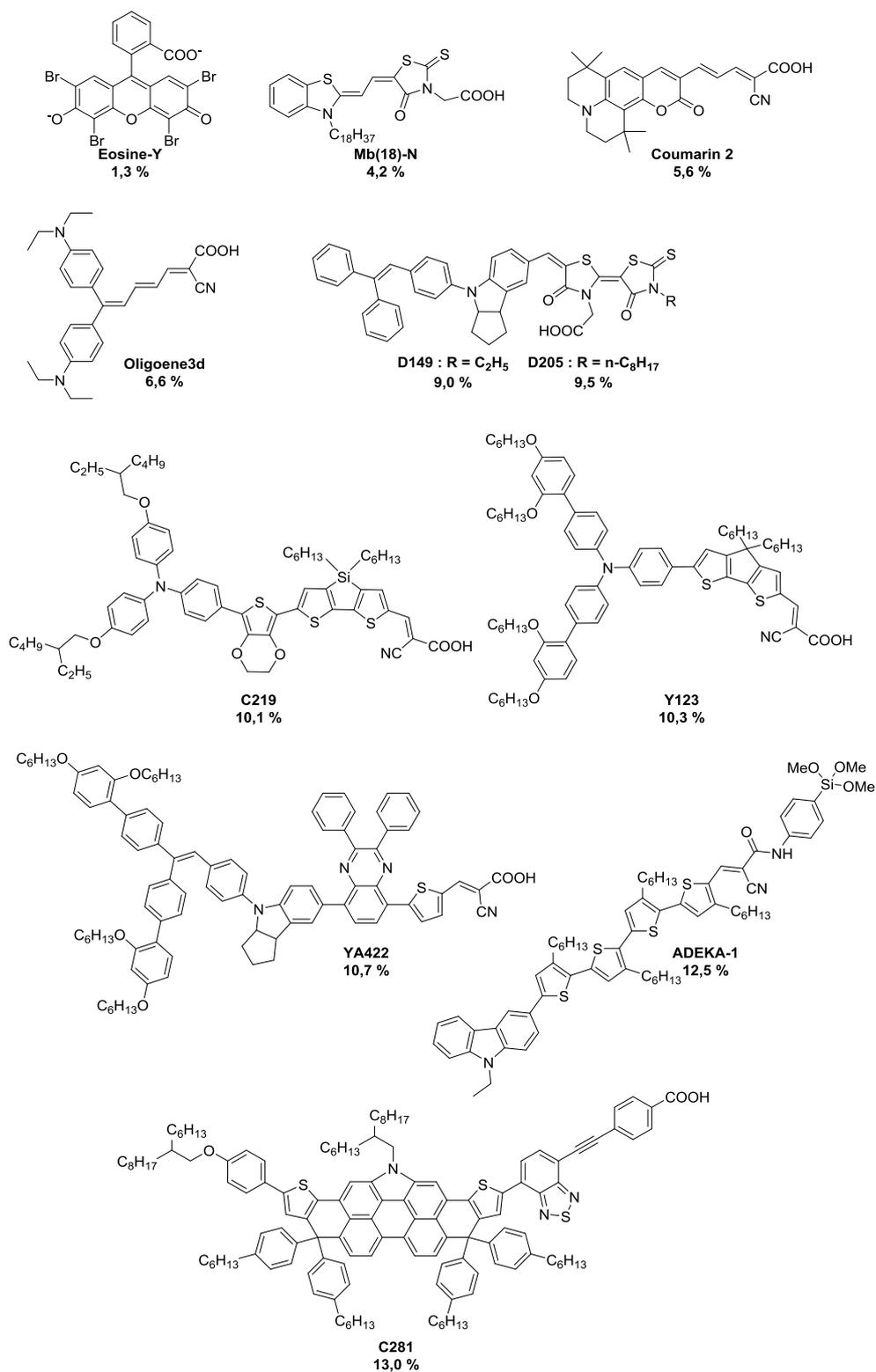


Figure 14 : Structure des différents colorants organiques utilisés dans les cellules de Grätzel

Par la suite, Samaya et al. ont introduit des colorants à base de mérocyanine présentant une bande d'absorption entre 450 et 550 nm et **Mb(18)-N** conduit à une efficacité de 4,2 % en dispositif.⁴⁶ Le même laboratoire a ensuite étudié les propriétés de coumarines qui présentent une bande d'absorption plus large entre 400 et 600 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 50 000 M⁻¹.cm⁻¹ à 504 nm.⁴⁷ En utilisant une épaisseur entre 10 et 13 μm de nanoparticules de TiO₂, l'équipe a obtenu un rendement de photo-conversion de 5,6 % avec la **coumarine 2**. Des oligoènes ayant une longueur d'absorption maximale de 470 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 41 500 M⁻¹.cm⁻¹ ont été synthétisés par Kitamura et al.⁴⁸ L'**oligoène 3d** conduit à un excellent IPCE de 80 % en dispositif de entre 400 et 600 nm. Le pied de bande qui atteint 750 nm, lui permet d'avoir une excellente densité de courant de 16,4 mA.cm⁻² et il en résulte une efficacité photovoltaïque de 6,6 %.

Les indolines sont des groupements donneurs forts. Une indoline couplée à un accepteur fort, une double rhodanine, pour obtenir le **D149** engendre ainsi une large bande d'absorption entre 350 et 650 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 68 700 M⁻¹.cm⁻¹ à 526 nm.⁴⁹ Ce coefficient est presque 5 fois plus élevé que le coefficient d'extinction molaire du complexe de ruthénium **N3** de 13 900 M⁻¹.cm⁻¹ à 541 nm. Avec le **D149**, les cellules affichent un IPCE d'environ 90 % entre 500 et 700 nm qui entraîne une densité de courant de 18,50 mA.cm⁻². Ainsi, un nouveau record avec un colorant organique est établi en 2004 à 8,0 %. En optimisant les couches de nanoparticules de TiO₂, la composition de l'électrolyte et en ajoutant un film anti-réflexion devant la cellule pour éviter la réflexion de la lumière par le verre, Ito et al. ont amélioré l'efficacité obtenue avec **D149**, la portant à 9,0 % avec une densité de courant de 19,96 mA.cm⁻².¹⁸

Ensuite, en changeant simplement la longueur de la chaîne alkyle proche du TiO₂, le **D205** est obtenu. Cette modification a pour effet de diminuer l'agrégation des colorants et l'approche des espèces redox de la surface du TiO₂, ce qui permet d'augmenter la V_{oc} de 644 mV à 710 mV. L'efficacité atteinte est alors de 9,52 % lorsque le **D205** est utilisé comme sensibilisateur en cellule solaire à colorants.⁵²

Zeng et al. ont synthétisé un autre colorant, le **C219**, avec un groupement donneur fort tel que l'ÉthylèneDiOxyThiophène (EDOT) avec un groupement dithiénosilole qui a une structure très plane qui lui permet d'avoir une large bande d'absorption entre 400 et 600 nm et un coefficient d'extinction molaire de 57 500 M⁻¹.cm⁻¹ à 493 nm dans le diméthylformamide.⁵⁵ En dispositif, ce colorant permet d'atteindre 95 % d'IPCE en utilisant un film anti-réflexion entre 500 et 600 nm, conduisant à une densité de courant de 17,94 mA.cm⁻² et une efficacité de 10,1 %. Nous noterons que la présence de chaînes à la périphérie du colorant et en position latérale permet une forte V_{oc} de 770 mV. De l'encombrement supplémentaire a été apporté sur **Y123** pour son utilisation avec des complexes de cobalt comme couple redox.⁵⁸ Comme nous l'avons

vu dans le cas des porphyrines, les colorants doivent être encombrés pour ce nouveau couple redox pour minimiser les phénomènes de recombinaison. De plus, Tsao et al. ont modifié la contre-électrode qui habituellement, était du platine et ils l'ont remplacé par du PEDOT (PolyEthylèneDiOxyThiophène), un polymère organique présentant une mobilité en porteurs de charges élevée, qui se montre un meilleur matériau utilisé avec les complexes de cobalt.⁵⁸ Toutes ces modifications ont permis d'atteindre 10,3 % en utilisant **Y123** dans un dispositif.

La diminution de la résistance en améliorant la contre-électrode a permis au colorant **YA422** utilisé dans ce dispositif d'atteindre une efficacité de 10,65 %.⁶⁰ Nous avons vu précédemment et il a été reporté dans la littérature⁶⁵⁻⁶⁶ que l'acide carboxylique, malgré les bonnes performances obtenues en dispositifs à base de colorants comportant une fonction de ce type, n'était pas la fonction d'ancrage idéale pour obtenir une longue stabilité, à cause de la désorption du sensibilisateur et de la dégradation de la fonction acide cyanoacrylique.

Kakiage et al. ont proposé de remplacer la fonction acide carboxylique de l'acide cyanoacrylique par une fonction amide en para d'un phényltriméthoxysilane jouant le rôle de fonction d'ancrage.⁶¹ Ces auteurs ont comparé la stabilité de leur nouveau colorant **ADEKA-1** avec des dizaines d'autres colorants en trempant les électrodes sensibilisées dans un mélange 3-méthoxypropionitrile/eau (1:1) à 85 °C pendant 30 heures. Ils ont montré que le taux de greffage diminue de plus de 50 % pour tous les colorants, excepté **ADEKA-1** qui conduit à seulement 5 % de taux de désorption du TiO₂ après 30 heures. De plus, ces auteurs prouvent que leur colorant **ADEKA-1** est le meilleur lorsqu'il est utilisé en dispositifs (10,4 %) dans les mêmes conditions qu'un colorant analogue portant l'acide cyanoacrylique, **MK-2** (9,7 %) et qu'un colorant avec une fonction acide en para de l'amide, **ADEKA-2** (9,3 %) (Figure 15).

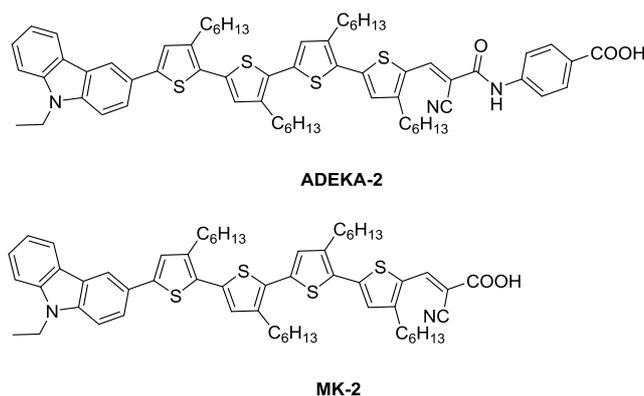


Figure 15 : Structure des analogues d'**ADEKA-1** : **ADEKA-2** et **MK-2**

Pour cette comparaison, ils ont utilisé un couple de complexes de cobalt [Co(bpy)₃]^{3+/2+} et par la suite, ils ont remplacé ce couple par un autre couple de complexes de cobalt [Co(Cl-phen)₃]^{3+/2+} qui a un potentiel standard plus négatif par rapport au vide de 160 meV, ce qui a

permis d'augmenter la V_{oc} de 848 mV à 897 mV et l'efficacité photovoltaïque à 10,7 %. Après optimisation des électrodes, le développement de nouveaux électrolytes, et l'utilisation d'un film anti-réflexion, les cellules sensibilisées par **ADEKA-1** conduisent à une efficacité de 12,5 %.

Enfin, un colorant très encombré stériquement a été développé par Yao et al. : le **C281**.¹⁶ Il est si fortement encombré qu'il n'a pas besoin d'être utilisé avec un co-adsorbant comme l'acide chénodésoxycholique (Figure 16) pour diminuer l'agrégation des colorants.⁶⁷ Ce co-adsorbant sature généralement les espaces vides entre colorants et permet de diminuer la recombinaison entre les électrons présents dans le TiO_2 et le couple redox et donc d'augmenter la V_{oc} .

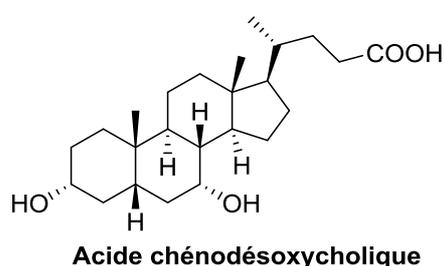


Figure 16 : Structure de l'acide chénodésoxycholique utilisé comme co-adsorbant

La structure fusionnée de **C281** lui permet d'avoir une structure très plane, ce qui crée une large bande d'absorption entre 400 et 700 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $58\,900\,M^{-1}.cm^{-1}$ à 609 nm. Ce colorant conduit également en dispositif à un excellent IPCE de plus de 80 % entre 500 et 720 nm, ce qui induit une forte densité de courant de $21,7\,mA.cm^{-2}$. Couplé avec une tension en circuit ouvert élevée de 815 mV, la cellule contenant **C281** atteint 13,0 % d'efficacité photovoltaïque.

En résumé, les complexes de ruthénium ont permis d'atteindre rapidement des efficacités élevées lors de leur utilisation en dispositifs grâce à un large spectre d'absorption et des niveaux énergétiques adaptés avec le bas de la bande de conduction du TiO_2 et le potentiel standard du couple redox. L'inconvénient de ces molécules est leur faible coefficient d'extinction molaire malgré l'augmentation de ce coefficient par ingénierie moléculaire au fil des années, ces complexes nécessitent le dépôt d'épaisses couches de TiO_2 et ceci se répercute sur le coût des cellules.

Une nouvelle classe de molécules directement inspirées de la nature, les porphyrines, a ensuite été étudiée pour leur large spectre d'absorption et des coefficients d'extinction molaire qui dépassent aisément $100\,000\,M^{-1}.cm^{-1}$. Elles ont également, après optimisation de leur structure, atteint rapidement 13,0 % d'efficacité photovoltaïque. Cependant, la difficulté de

synthèse est leur plus gros inconvénient et ceci explique qu'il n'existe pas de source commerciale de ce type de colorant.

Enfin, les colorants organiques ont intéressé la communauté des cellules solaires à colorants pour leurs propriétés optoélectroniques facilement ajustables en modifiant la structure de type groupement donneur-système π -conjugué-groupement accepteur. Ils ont rapidement au début de leur utilisation, obtenu des efficacités de photo-conversion plus élevées que les porphyrines en dispositifs. Ils atteignent aujourd'hui un rendement photovoltaïque similaire à celui des porphyrines en cellules de 13,0 %.

La facilité de synthèse des colorants organiques de type D- π -A et l'expérience du laboratoire sur les polymères π -conjugués pour les cellules organiques à hétérojonction volumique nous ont poussé à développer des sensibilisateurs organiques pour les cellules de Grätzel.

Nous allons maintenant décrire l'électrolyte et ses différents constituants.

d. L'électrolyte

L'électrolyte est un solvant, généralement l'acétonitrile, contenant le couple redox et d'autres additifs. Il permet de transférer les électrons de la contre-électrode vers le colorant photo-excité. Le solvant utilisé pour l'électrolyte doit remplir de nombreuses conditions⁶⁸ :

- Avoir un point de fusion en-dessous de -20 °C et une température d'ébullition au-dessus de 100 °C pour éviter son évaporation pendant les conditions de fonctionnement.
- Avoir une bonne stabilité chimique dans le noir et sous illumination ainsi qu'une large fenêtre électrochimique pour ne pas que l'électrolyte soit dégradé dans les conditions d'utilisation
- Posséder une forte constante diélectrique pour que les sels y soient suffisamment solubles et complètement dissociés
- Avoir une faible viscosité afin de permettre une meilleure diffusion des espèces redox au sein de la cellule
- Avoir une faible absorption dans le domaine visible pour éviter de concurrencer l'absorption de la lumière par le colorant
- Ne pas interagir avec le colorant greffé sur le TiO₂ et causer sa dégradation
- Ne pas solubiliser le matériau utilisé pour sceller la cellule
- Être faiblement toxique et être bon marché

Aucun solvant ne remplit toutes ces conditions mais ceux dont les propriétés s'en rapprochent le plus sont les solvants organiques polaires et les liquides ioniques. Dans le cadre

des solvants organiques, l'acétonitrile est considéré comme le meilleur pour être utilisé comme électrolyte grâce à sa faible viscosité, sa bonne solubilité et une excellente stabilité chimique. En revanche, son point d'ébullition bas à 82 °C et sa relative toxicité ne permettent pas son utilisation d'un point de vue commercial. Mais il est satisfaisant pour les tests en laboratoire et c'est celui qui est utilisé dans les records à 13,0 %.¹⁶⁻¹⁷ Nous trouvons aussi habituellement le 3-méthoxypropionitrile et également des mélanges de solvants dont le plus connu est acétonitrile/valéronitrile, 50:50 ou 85:15. Comme nous le disions, l'inconvénient des solvants liquides est : i) leur possible évaporation et ii) les fuites qu'ils peuvent causer dans les dispositifs. Ils sont excellents pour atteindre des performances élevées en laboratoire mais ils ont besoin d'être remplacés pour réaliser des cellules stables dans le temps. C'est à ce moment que les liquides ioniques interviennent grâce à leur forte stabilité et leur faible tension de vapeur qui permet moins d'évaporation et de fuites.⁶⁶

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est suffisamment basse pour qu'ils soient à l'état liquide dans la plage de température où ils sont utilisés. Ils sont constitués d'anions et de cations avec en général des cations encombrés. Les anions peuvent être de deux types, les anions halogénés ou pseudo-halogénés et les anions plus complexes comme des ions borates ou triflates (Figure 17).

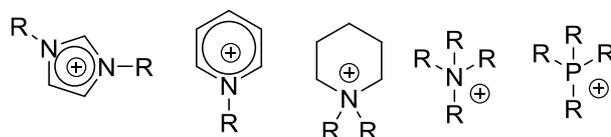


Figure 17 : Exemples de cations et d'anions utilisés en liquides ioniques

Cependant, l'utilisation de ces liquides ioniques présente également des inconvénients. A cause de leur plus grande viscosité, la diffusion des espèces redox est beaucoup plus lente que dans les solvants volatils, ce qui diminue la vitesse de régénération du colorant. Or une plus faible vitesse de régénération engendre une plus faible injection et diminue la densité de courant de la cellule. Le record obtenu en utilisant un liquide ionique comme électrolyte est de 8,5 % avec un complexe de ruthénium alors que l'efficacité en utilisant un solvant volatil et le même colorant était de 9,6 %.⁶⁹ Nous noterons cependant que ce record établi depuis plus de 8 ans n'a jamais été reproduit.

L'électrolyte ou le liquide ionique contiennent le couple redox qui est souvent le couple I_3^-/I^- car la petite taille des deux anions leur confère une vitesse de diffusion élevée et une capacité à traverser les pores rapidement et de plus, les transferts d'électrons entre les espèces réductrices et oxydantes sont très rapides. La fonction du couple redox est de régénérer le

colorant photo-excité. Avec le couple I_3^-/I^- dont le potentiel standard est à -4,96 eV par rapport au vide et le TiO_2 dont le bas de la bande de conduction est située à -4,10 eV, la tension en circuit ouvert, définie dans les cellules solaires à colorants par la différence entre le potentiel d' I_3^-/I^- et le niveau de quasi-Fermi du TiO_2 situé légèrement en-dessous de la bande de conduction, peut être d'au maximum de 0,86 V (Figure 18). Nous avons vu que le record en utilisant un seul type de colorant a été obtenu en utilisant le complexe de ruthénium **TUS-38** dont le dispositif photovoltaïque obtenait 11,9 % d'efficacité de photoconversion avec une V_{oc} de 702 mV.

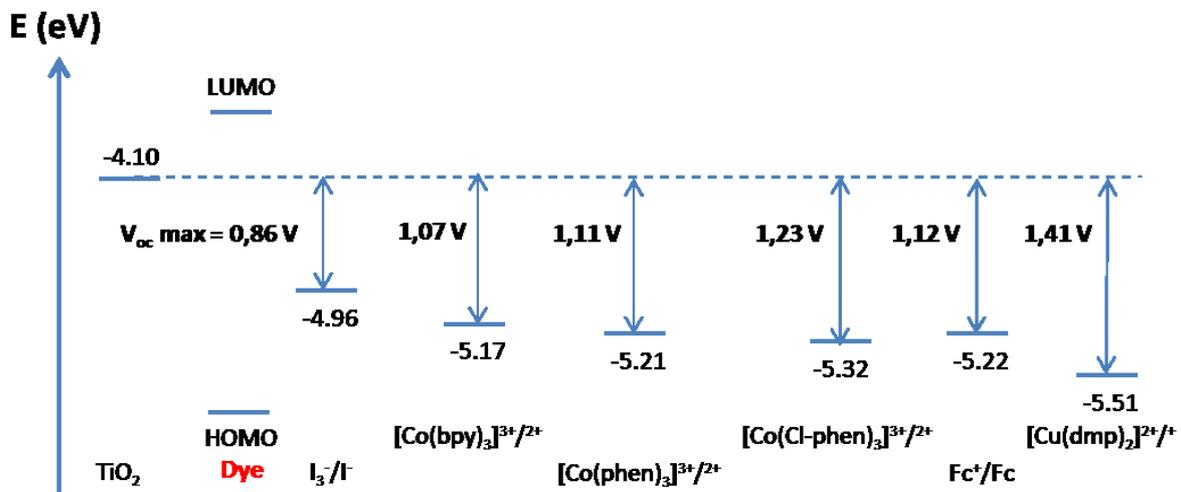


Figure 18 : Couples redox les plus utilisés dans les électrolytes

Nous avons discuté sur le fait qu'il était possible d'augmenter la tension en circuit ouvert en remplaçant le couple redox I_3^-/I^- par un couple d'espèces redox ayant un potentiel standard plus négatif. Le couple que nous avons déjà vu précédemment et l'un des plus utilisés, est une paire de complexes de cobalt, le couple $[Co(bpy)_3]^{3+}/2+$ qui a un potentiel standard situé à -5,17 eV. En théorie, un gain sur la V_{oc} de 0,22 V peut ainsi être espéré. Il est important de noter que l'utilisation de complexes de cobalt beaucoup plus encombrants que les ions iodure ont nécessité quelques modifications des dispositifs.

En effet, à l'origine, l'utilisation de couples à base de cobalt ne conduisait qu'à une faible efficacité de photo-conversion de 2,2 %.⁷⁰ Du fait de leur encombrement important et d'une plus grande viscosité de l'électrolyte, les complexes de cobalt ont une vitesse de diffusion limitée et sont soumis à de plus forts taux de recombinaison comparés aux ions iodure. L'augmentation de la taille des nanoparticules de TiO_2 de 13 nm à 37 nm a permis de doubler le coefficient de diffusion des complexes de cobalt en élargissant la taille des pores.⁷¹ Pour diminuer le taux de recombinaison, de plus fines épaisseurs d'électrodes de TiO_2 ainsi qu'un

colorant organique portant des longues chaînes alkyles ont été utilisés, ce qui a permis d'atteindre 6,6 % de rendement photovoltaïque.⁷²

Après optimisation des colorants, c'est avec le couple redox $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/2+$ que les deux records de 13,0 % avec une porphyrine métallée¹⁵ et avec un colorant organique¹⁶ ont été obtenus avec des tensions en circuit ouvert de 910 mV et de 815 mV respectivement. En utilisant le couple $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/2+$ qui a un potentiel standard encore moins élevé que $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/2+$, Kakiage et al. ont établi le record en cellules solaires à colorants en co-sensibilisant le TiO_2 par deux colorants à 14,5 % avec une tension en circuit ouvert de 1,014 V.¹⁷

D'autres complexes ont été également utilisés pour augmenter la V_{oc} comme le couple ferrocénium/ferrocène dont le potentiel standard est à -5,22 eV par rapport au vide. Lorsqu'il est utilisé en dispositifs en combinaison d'un colorant organique avec un niveau HOMO adapté, l'efficacité maximale atteinte a été de 7,5 % comparée à celle obtenue avec le couple I_3^-/I^- de 6,1 % grâce notamment à l'amélioration de la V_{oc} de 100 mV entre les deux systèmes redox.⁷³ En revanche, son utilisation n'est pas pratique puisqu'elle nécessite de réaliser les cellules et l'électrolyte en boîte à gants car ce couple est susceptible de s'oxyder à l'air et de devenir inerte.⁷⁴

Enfin, une efficacité de 8,3 % avec une tension en circuit ouvert de 1020 mV a été reportée très récemment avec le couple $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{2+}/+$ en combinaison avec l'utilisation d'un colorant organique.⁷⁵ Enfin, la tension en circuit ouvert la plus élevée en cellules solaires à colorants de 1,21 V a été obtenue en utilisant le couple $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ ayant un potentiel standard à -5,30 eV et en dopant l'électrode de TiO_2 , ce qui a permis de décaler de 0,1 eV le bas de la bande de conduction vers les plus hautes énergies.⁷⁶

Pour atteindre des hautes performances, les électrolytes contiennent en plus du couple redox, des additifs. Le premier additif utilisé, la tert-butylpyridine (TBP) par Nazeeruddin et al. dès 1993 a entraîné une augmentation de la V_{oc} .²⁴ Huang et al. ont trouvé que l'addition de TBP réduisait le taux de recombinaison des électrons d'un à deux ordres de grandeur.⁷⁷ Ensuite, Schlichthorl et al. ont suggéré que la hausse de V_{oc} observée en utilisant de la TBP provenait d'une hausse du bas de la bande de conduction du TiO_2 vers des valeurs plus positives par rapport au vide.⁷⁸

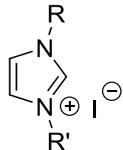
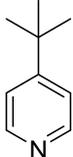
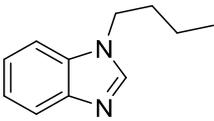
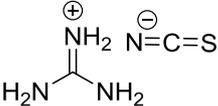
Généralement, l'ajout de cations dans l'électrolyte tels que des ions lithium Li^+ ou des ions guanidinium permet d'augmenter l'efficacité des dispositifs. L'ajout d'ions lithium par le biais d'iodure de lithium (LiI) abaisse la bande de conduction du TiO_2 par effet électrostatique, ce qui favorise l'injection des électrons photo-excités à partir de la LUMO du colorant.⁷⁹ Ainsi, la présence d'ions lithium dans l'électrolyte devrait diminuer la V_{oc} dans un dispositif en comparaison avec une cellule n'en contenant pas. Or, son addition permet effectivement

d'augmenter l'efficacité finale du dispositif car le gain sur la densité de courant expliquée par la meilleure injection des électrons compense la faible perte de V_{oc} . Cette optimisation de l'électrolyte a été étudiée dans plusieurs articles scientifiques.^{57,80} L'interaction électrostatique entre le TiO_2 et les ions guanidinium forme une couche passive qui bloque la recombinaison des électrons du TiO_2 vers le couple redox.⁸¹

Nous venons de voir que la TBP décalait la bande de conduction du TiO_2 vers les plus hautes énergies alors que les ions Li^+ la décalaient en sens inverse. Même si ces deux additifs entraînent des effets opposés, ils sont le plus souvent utilisés ensemble pour avoir les bénéfices des deux composés : un décalage de la bande de conduction vers les plus hautes énergies tout en réduisant les phénomènes de recombinaison avec la TBP et une meilleure injection des électrons en présence des ions lithium. Haque et al. ont ainsi montré qu'une combinaison des deux additifs conduisait à de meilleures performances que l'utilisation d'un électrolyte avec seulement l'un ou l'autre des additifs.⁸² En ajoutant également le guanidinium qui vient s'adsorber à la surface du TiO_2 comme la TBP, les performances peuvent être encore améliorées.⁸¹ Ainsi, les électrolytes liquides les plus utilisés ont pour formules celles reportées dans le tableau 2.

Dans le cadre de la réalisation de nos cellules solaires au laboratoire, nous avons utilisé majoritairement l'électrolyte commercial HI-30 vendu chez Solaronix qui a été optimisé dans cette entreprise pour conduire aux efficacités les plus élevées. Les différents constituants de cet électrolyte sont l'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le diiode, la 4-tertbutylpyridine, l'iodure de lithium et le thiocyanate de guanidinium. Les concentrations des différents composés de l'HI-30 sont d'ailleurs proches de celles que nous retrouvons dans le tableau 2 que nous détaillerons plus tard. Nous verrons dans le chapitre III comment nous avons modifié la concentration d'un des constituants de cet électrolyte afin d'augmenter l'efficacité photovoltaïque pour un colorant utilisé dans un dispositif.

Tableau 2 : Composition des électrolytes les plus couramment utilisés

Nom	Structure	Electrolyte pour de hautes efficacités (concentration)	Electrolyte pour une haute stabilité (concentration)
Acetonitrile	CH ₃ CN	Solvant	-
3-methoxypropionitrile	MeO-(CH ₂) ₂ -CN	-	Solvant
Iodure de 1,3-dialkylimidazolium		1 M	1 M
Diode	I ₂	0,03 M	0,15 M
Tert-Butylpyridine		0,5 M	-
N-Butyl benzimidazole		-	0,5 M
Guanidinium thiocyanate		0,1 M	0,1 M

e. La contre-électrode

Nous allons maintenant discuter de la contre-électrode. La contre-électrode de référence qui est utilisée largement dans les cellules solaires à colorants est le platine. En effet, le FTO a une trop grande résistance de transfert de charge de plus de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour être utilisé comme contre-électrode avec un électrolyte à base d'iode.⁸³ Le platine peut être déposé de plusieurs manières : par électrodéposition, par décomposition thermique, par pyrolyse en spray, par pulvérisation ou par déposition en phase gaz. Selon la méthode, des contre-électrodes avec plus ou moins de résistance sont obtenues.⁸⁴ Les meilleures performances et stabilités ont été obtenues dans des dispositifs utilisant des contre-électrodes réalisées par décomposition thermique de dérivés chlorés du platine comme H_2PtCl_6 avec des résistances de transfert de charge de moins de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$.⁸⁵

Récemment, Yang et al. ont remplacé la contre-électrode de platine par des nanoplaquettes de graphène déposées sur un substrat de FTO recouvert d'une couche de 50 nm d'or.⁶⁰ L'or est utilisé ici afin de réfléchir la lumière, ce qui permet d'augmenter la densité de courant mais l'or diminue également la résistance de transfert de charge, améliorant ainsi le facteur de forme. Ainsi, la densité de courant est augmentée de 15,26 à 16,25 mA.cm⁻², la V_{oc} reste similaire de 876 à 890 mV, le facteur de forme augmente de 68,9 à 73,7 % et l'efficacité de photo-conversion s'accroît de 9,22 à 10,65 %. Or les métaux nobles comme le platine, l'or et l'argent qui sont utilisés comme contre-électrode sont coûteux et des solutions à plus faible coût ont fait leur apparition avec des matériaux abondants sur Terre.

Nous venons de citer le graphène en nanoplaquettes qui, utilisé seul, permet de dépasser les performances des dispositifs utilisant le platine (9,3 % contre 8,1 % respectivement) en présence de complexes de cobalt.⁸⁶ Le PEDOT, très utilisé comme photoanode dans le domaine du photovoltaïque organique utilisant des polymères ou des petites molécules, a également permis d'obtenir des performances plus élevées (10,3 %) que le platine (7,9 %) comme contre-électrode avec des complexes de cobalt.⁵⁸ Il existe enfin de nombreux autres matériaux qui ont été testés comme contre-électrode tels que le Cu₂ZnSnS₄, le CoS, le NiS ou le FeS₂.⁸⁷

Nous avons vu quelques modifications de la contre-électrode mais qui demandent un développement chronophage afin de reproduire les résultats de la littérature. Au cours du doctorat, nous avons choisi de travailler avec une contre-électrode de platine pour nous situer par rapport à l'état de l'art puisque c'est ce matériau qui reste le plus utilisé et qui est le plus facile à mettre en œuvre.

Nous venons de détailler chaque constituant d'une cellule solaire sensibilisée par des colorants en commençant par le premier substrat de verre conducteur grâce au FTO sur lequel est déposé plusieurs couches de semi-conducteur accepteur d'électrons. Un colorant est sensibilisé sur ce dernier avant de sceller la cellule en utilisant un polymère thermocollant avec un autre substrat de verre conducteur sur lequel a été déposé préalablement le platine qui joue le rôle de cathode. La cellule est remplie d'un électrolyte avec plus ou moins de constituants et est fermée.

Dans le cadre de nos tests en dispositifs photovoltaïques, nous avons choisi de nous fournir auprès de Solaronix pour les photo-anodes avec des épaisseurs moyennes de 12 µm de couche mésoporeuse et 3 µm de couche réfléchive. Ceci nous permet d'obtenir des résultats reproductibles même entre deux séries de tests différentes comme nous le verrons par la suite. Nous achetons également dans cette même entreprise la contre-électrode transparente conductrice trouée ainsi que l'électrolyte « hautes performances » HI-30, le polymère thermocollant et les lames de verre.

V. Conclusion et objectifs du doctorat

Dans ce chapitre, nous avons exposé le fonctionnement d'une cellule de type Grätzel et les paramètres qui permettent de caractériser une cellule. Ensuite, nous avons détaillé les différents composants de la cellule en nous attardant notamment sur les différents types de colorants utilisés comme absorbeurs de photons. Dans le cadre du doctorat, nous avons choisi de développer de nouveaux sensibilisateurs organiques à partir d'un colorant de référence synthétisé précédemment au laboratoire, **RK1** (Figure 19).⁸⁸ Ainsi, les prochains chapitres traiteront de la synthèse de ces nouveaux colorants, de leurs propriétés optiques et électroniques et de leurs performances en cellules photovoltaïques. Nous tenterons d'établir des relations structure-propriétés afin de nous aider au développement de futurs colorants.

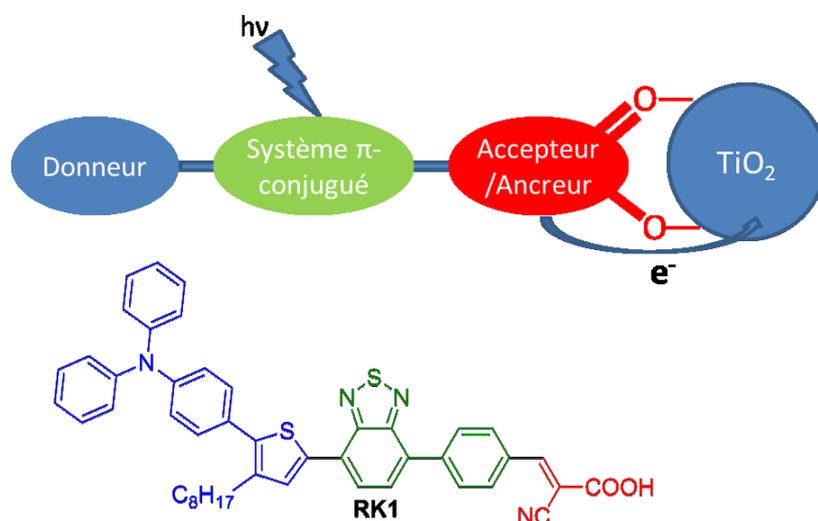


Figure 19 : Structure de **RK1** de type D- π -A

Pour le développement des nouveaux colorants (Figure 20), nous garderons une structure de type donneur- π -accepteur. Nous commencerons par remplacer le système d'accroche des colorants (A) en modifiant soit la fonction d'ancrage acide carboxylique par d'autres groupements soit le nombre de groupements d'accroche. Nous modifierons l'espaceur π -conjugué (π) qui porte la fonction d'ancrage, le cycle phényle dans **RK1**, soit en le remplaçant par d'autres cycles aromatiques soit en le substituant. Nous modifierons également le chromophore central (π) pauvre en électrons afin de modifier les propriétés optoélectroniques de ces colorants. Enfin, le groupement donneur de nos colorants sera composé majoritairement d'une succession triphénylamine-thiophène qui pourra être rigidifié. Le benzothiadiazole et le thiophène avaient notamment été choisis à l'origine en raison du faible nombre d'étapes de synthèse et du coût de fabrication de ces deux briques moléculaires permettant ainsi de remplir le cahier des charges des partenaires industriels. Ainsi, les colorants avaient de plus grandes

chances d'être commercialisés. Nous avons gardé à l'esprit cette exigence de développer les synthèses de nouveaux colorants avec le moins d'étapes possible toujours en vue d'une possible production à grande échelle. L'un des objectifs également était d'offrir une palette de couleurs avec les différents colorants synthétisés pour l'intégration dans des façades d'architecte. Nous espérons ainsi que les cellules solaires à colorants pourront se développer et pourquoi pas, un jour, être dans nos habitations ?

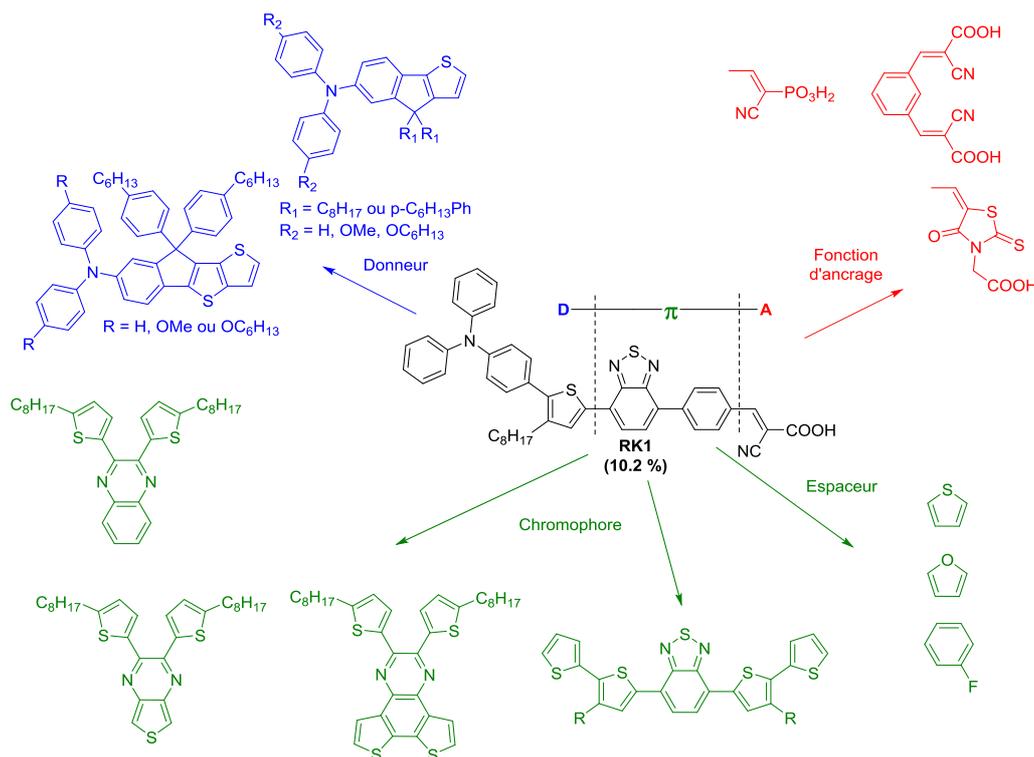


Figure 20 : Stratégie de modification des différents groupements de RK1

VI. Références

- ¹ H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **1976**, 261, 402-403
- ² B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737
- ³ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663
- ⁴ M. Gaillet, L. Yan, E. Teboul, *Thin Solid Films*, **2007**, 516, 170-174
- ⁵ M. Eritt, C. May, K. Leo, M. Toerker, C. Radehaus, *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 3042-3045
- ⁶ C. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**, 93, 273-292
- ⁷ Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, H. Cheng, *Langmuir*, **2013**, 29, 13836-13842
- ⁸ T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid Films*, **2003**, 445, 241-244
- ⁹ B. Russo, G. Z. Cao, *Appl. Phys. A*, **2008**, 90, 311-315

- ¹⁰ Y. Zheng, S. Klankowski, Y. Yang, J. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 10679-10686
- ¹¹ Technique présentée sur : <http://shop.solaronix.com/titania-pastes/ti-nanoxide-bl-sp.html>, Consulté le 4 février 2016.
- ¹² K.-I. Jang, E. Hong, J. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **2012**, 29, 356-361
- ¹³ J.-S. Woo, G.-E. Jang, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **2013**, 14, 312-316
- ¹⁴ L. Li, C. Xu, Y. Zhao, S. Chen, K. J. Ziegler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 12824-12831
- ¹⁵ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242-247
- ¹⁶ Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Guo, P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 3192-3197
- ¹⁷ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-I. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15894-15897
- ¹⁸ Z. Zhang, S. Brown, J. B. M. Goodall, X. Weng, K. Thompson, K. Gong, S. Kellici, R. J. H. Clark, J. R. G. Evans, J. A. Darr, *J. Alloy. Compd.*, **2009**, 476, 451-456
- ¹⁹ K. J. Hwang, S. J. Yoo, S. H. Jung, D. W. Park, S. Kim, J. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 172-176
- ²⁰ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Conte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1202-1205
- ²¹ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **1998**, 14, 3160-3163
- ²² C.-J. Lin, W.-Y. Yu, S.-H. Chien, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1073-1077
- ²³ M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14943-14949
- ²⁴ C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80, 3157-3171
- ²⁵ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382-6390
- ²⁶ M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613-1624
- ²⁷ M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16835-16847
- ²⁸ Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordin. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1381-1389
- ²⁹ H.-J. Koo, Y.-J. Kim, Y. H. Lee, W. I. Lee, K. Kim, N.-G. Park, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 195-199
- ³⁰ Q. Wali, A. Fakharuddin, R. Jose, *J. Power Sources*, **2015**, 293, 1039-1052
- ³¹ N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12321-12325
- ³² J. A. Anta, E. Guillén, R. Tena-Zaera, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 11413-11425
- ³³ Z. Dong, H. Ren, C. M. Hessel, J. Wang, R. Yu, Q. Jin, M. Yang, Z. Hu, Y. Chen, Z. Tang, H. Zhao, D. Wang, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 905-909

- ³⁴ S. S. Shin, J. S. Kim, J. H. Suk, K. D. Lee, D. W. Kim, J. H. Park, I. S. Cho, K. S. Hong, J. Y. Kim, *ACS Nano*, **2013**, 7, 1027-1035
- ³⁵ S.-H. Choi, D. Hwang, D.-Y. Kim, Y. Kervella, P. Maldivi, S.-Y. Jang, R. Demadrille, I.-D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 3146-3155
- ³⁶ D. Hwang, J.-S. Jin, H. Lee, H.-J. Kim, H. Chung, D. Y. Kim, S.-Y. Jang, D. Kim, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 7353
- ³⁷ K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 64, 115-134
- ³⁸ S. Burnside, J.-E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9328-9332
- ³⁹ P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **1999**, 351, 290-294
- ⁴⁰ M. Ye, X. Hong, F. Zhang, X. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 6755-6771
- ⁴¹ M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1788-1798
- ⁴² J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6561-6567
- ⁴³ A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6272-6277
- ⁴⁴ K. Sayama, M. Sugino, H. Sugihara, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 753-754
- ⁴⁵ S. Cherian, C. C. Wamser, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3624-3629
- ⁴⁶ K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2000**, 1173-1174
- ⁴⁷ K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 569-570
- ⁴⁸ T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1806-1812
- ⁴⁹ T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12218-12219
- ⁵⁰ Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 15397-15409
- ⁵¹ W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2007**, 111, 11760-11762
- ⁵² S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **2008**, 5194-5196
- ⁵³ Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6290-6297
- ⁵⁴ C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3103-3109
- ⁵⁵ W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 1915-1925
- ⁵⁶ T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. Wei-Guang Diao, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6646-6649
- ⁵⁷ Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, *ACS Nano*, **2010**, 4, 6032-6038
- ⁵⁸ H. N. Tsao, J. Burschka, C. Yi, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 4921-4924

- ⁵⁹ A. Yella ; H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. Wei-Guang Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, 334, 629-634
- ⁶⁰ J. Yang, P. Ganesan, J. Teuscher, T. Moehl, Y. J. Kim, C. Yi, P. Comte, K. Pei, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, H. Tian, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5722-5730
- ⁶¹ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, T. Otsuka, T. Kyomen, M. Unno, M. Hanaya, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6379-6381
- ⁶² H. Ozawa, T. Suqiura, T. Kuroda, K. Nozawa, H. Arakawa, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 1762-1770
- ⁶³ G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3244-3294
- ⁶⁴ H.-P. Lu, C.-Y. Tsai, W.-N. Yen, C.-P. Hsieh, C.-W. Lee, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diao, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 20990-20997
- ⁶⁵ C. Chen, X. Yang, M. Cheng, F. Zhang, L. Sun, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1270-1275
- ⁶⁶ B. Zietz, E. Gabrielsson, V. Johansson, A. M. El-Zohry, L. Sun, L. Kloo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 2251-2255
- ⁶⁷ J. H. Yum, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, M. Grätzel, M. L. Nazeeruddin, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 424005
- ⁶⁸ J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 2136-2173
- ⁶⁹ D. Shi, N. Pootrakulchote, R. Li, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2008**, 112, 17046-17050
- ⁷⁰ H. Nusbauer, J. Moser, S. Zakeeruddin, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10461-10464
- ⁷¹ J. Nelson, T. Amick, C. Elliott, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 18255-18263
- ⁷² S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16714-16724
- ⁷³ T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 211-215
- ⁷⁴ J. Cong, X. Yang, L. Kloo, L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9180-9194
- ⁷⁵ M. Freitag, F. Giordano, W. Yang, M. Pazoki, Y. Hao, B. Zietz, M. Grätzel, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 9595-9603
- ⁷⁶ K. Kakiage, T. Tokutome, S. Iwamoto, T. Kyomen, M. Hanaya, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 179-180
- ⁷⁷ S. Huang, G. Schlichthorl, A. Nozik, M. Grätzel, A. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 2576-2582
- ⁷⁸ G. Schlichthorl, S. Huang, J. Sprague, A. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8141-8155
- ⁷⁹ Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, 55, 267-281
- ⁸⁰ S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4808-4818
- ⁸¹ Y. Wang, J. Lu, J. Yin, G. Lü, Y. Cui, S. Wang, S. Deng, D. Shan, H. Tao, Y. Sun, *Electrochim. Acta*, **2015**, 185, 69-75
- ⁸² S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3456-3462
- ⁸³ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663
- ⁸⁴ S. Yun, P. D. Lund, A. Hinsch, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 3495-3514

⁸⁵ N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 876-884

⁸⁶ L. Kavan, J.-H. Yum, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano*, **2011**, 5, 9171-9178

⁸⁷ J. Briscoe, S. Dunn, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 3802-3813

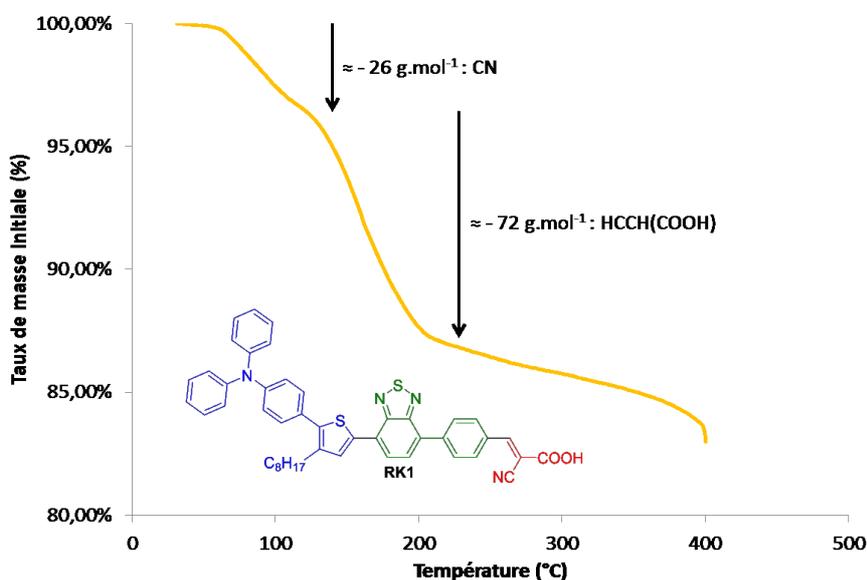
⁸⁸ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4033

Chapitre II :

Développement de nouvelles fonctions d'ancrage et influence de l'espaceur π -conjugué

I. Contextualisation

Comme nous l'avons exposé précédemment, le colorant organique **RK1** a montré une excellente stabilité en dispositif sous des conditions ISOS-L2, c'est-à-dire à 65 °C sous 1000 W.m⁻² et une humidité relative ambiante. En effet, les cellules contenant **RK1** perdent en moyenne seulement 25 % de l'efficacité initiale après 5000 heures dans ces conditions. En revanche, lorsqu'elles sont soumises à des tests d'ensoleillement et maintenues à 85 °C, les performances des cellules sont nettement dégradées avant 1000 heures d'éclairement. Il est connu dans la littérature que l'augmentation de la température dégrade rapidement les performances.¹ Cette perte d'efficacité est généralement dépendante de la composition de l'électrolyte, du traitement de surface du TiO₂, de la dégradation ou la désorption du colorant ou de la décomposition de la contre-électrode de platine.² Dans le cas de **RK1**, il a été observé qu'à 85 °C, les électrodes de TiO₂ sensibilisées se décoloraient et qu'à l'inverse l'électrolyte se colorait laissant penser à un phénomène de désorption du colorant. Il a été démontré que la fonction acide cyanoacrylique identique à celle que porte **RK1** et la plupart des meilleurs colorants de la littérature, se dégrade sous éclairage ou par stress thermique.³ Pour tenter de confirmer ces résultats, nous avons étudié la molécule **RK1** non greffée en analyse thermogravimétrique (ATG) et nous avons obtenu le graphique présenté en figure 1.



Nous avons observé une perte de masse de notre échantillon dès 68 °C qui pourrait correspondre à la perte de la fonction nitrile. Une deuxième perte de masse a lieu à partir de 130 °C qui correspondrait à la perte du reste de la fonction d'ancrage, l'acide acrylique. Nous noterons que cette analyse ne montre seulement qu'une instabilité du colorant non greffé et

que nous ne pouvons conclure sur un effet similaire lorsque le colorant est greffé sur TiO_2 . Néanmoins, cette analyse nous montre que la fonction acide cyanoacrylique peut se dégrader sous l'effet de la température et être l'une des hypothèses pour expliquer l'instabilité des cellules contenant **RK1** sous chauffage à 85 °C.

Dans ce contexte, nous avons décidé de développer de nouveaux colorants basés sur la structure de **RK1** mais possédant des fonctions d'ancrage plus robustes. Peu d'exemples ont été reportés sur des colorants avec une double fonction d'ancrage acide cyanoacrylique.⁴⁻⁵ Ainsi, des tests préliminaires visant à l'introduction de cette double fonction sur le phényle existant dans **RK1** ont été réalisés précédemment au laboratoire notamment par Yann Kevella, technicien au laboratoire. Mais le colorant correspondant s'est montré insoluble dans les solvants organiques usuels. Nous avons donc introduit les nouvelles fonctions d'ancrage sur un analogue de **RK1** qui porte deux chaînes solubilisantes supplémentaires. Ce colorant préalablement synthétisé au laboratoire se nomme **6ORK1** et montre une efficacité de photo-conversion lorsqu'il est utilisé dans une cellule qui conduit à un rendement de 10,1 % similaire à celui de la cellule à base de **RK1**.⁶

Nous avons donc choisi de synthétiser trois colorants avec des fonctions d'ancrage différentes : **MG-41** avec une double fonction acide cyanoacrylique, **MG-100** avec un acide cyanovinylphosphonique et **MG-150** avec une rhodanine (Figure 2).

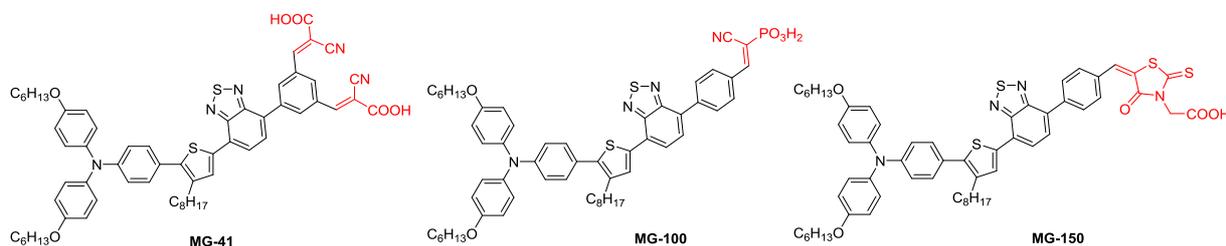


Figure 2 : Structure des colorants avec différentes fonctions d'ancrage

Dans la première partie de ce chapitre, nous développerons la synthèse de ces colorants, nous étudierons leurs propriétés optiques et électroniques, les simulations des orbitales moléculaires frontières, leurs stabilités et leurs performances photovoltaïques.

Ces colorants seront étudiés dans deux configurations de dispositifs différentes. En effet nous nous intéresserons à la sensibilisation de deux oxydes différents, le TiO_2 et le ZnO . Nous avons vu précédemment que le ZnO pouvait être un matériau permettant la préparation de photo-anodes intéressantes pour les cellules solaires car il possède une plus riche famille de nanostructures et une plus grande mobilité des porteurs de charges que le TiO_2 . Cependant nous savons également que le ZnO est relativement peu stable en présence d'acides.⁷⁻⁸

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur Juan Antonio Anta de l'Université Pablo de Olavide, nous avons décidé d'étudier ces colorants et la compatibilité de leurs fonctions d'ancrage avec le ZnO. Nous discuterons des performances et de la stabilité de ces dispositifs. Ce travail a été publié en août 2015 dans RSC Advances.⁹

Un autre groupe peut influencer la stabilité thermique du colorant et donc *in fine* la stabilité des dispositifs. Il s'agit de l'espaceur π -conjugué qui porte la fonction d'ancrage. Ce groupe est généralement un petit groupement aromatique ou hétéroaromatique tel qu'un phényle ou un thiophène. Un simple changement de ce cycle peut conférer au colorant des propriétés complètement différentes. Haid et al. ont tout d'abord montré l'importance du phényle comme espaceur entre une unité benzothiadiazole et la fonction d'ancrage sur les propriétés de la molécule **B** par rapport à la molécule **A** (Figure 3).¹⁰

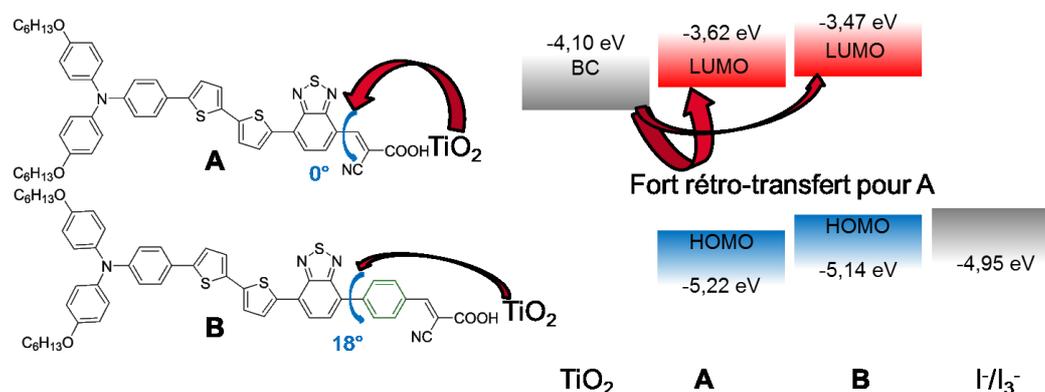


Figure 3 : Dépendance de l'efficacité d'injection des électrons en fonction de la présence ou non de l'espaceur π -conjugué¹⁰

Il a été démontré que le phénomène de recombinaison des électrons du TiO₂ vers le colorant est cinq fois moins élevé en présence de cet espaceur, ce qui influe fortement sur l'efficacité de photo-conversion. En effet, sans espaceur, la molécule est plus plane et le niveau énergétique LUMO du colorant se rapproche du bas de la bande de conduction de l'oxyde, ce qui favorise le rétro-transfert de l'électron injecté dans le TiO₂ vers le colorant. Ainsi, l'efficacité maximale de l'injection des électrons dans le TiO₂ mesurée par IPCE est de 90 % pour la molécule **B** alors qu'elle n'est que de 20 % pour la molécule **A**. Dans ce cas, la plupart des électrons injectés dans le TiO₂ sont rétro-transférés au colorant. Cette hypothèse est confortée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées sur les cellules solaires dans le noir. Celles-ci montrent que la résistance de transfert de charge de l'interface TiO₂/électrolyte est beaucoup plus faible dans la cellule avec la molécule **A** que dans la cellule avec la molécule **B**. Il en résulte que la densité de courant en court-circuit dans la cellule avec la molécule **B** est environ cinq fois plus élevée à 18,47 mA.cm⁻², que celle mesurée dans la cellule

avec la molécule **A** à $3,40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. De plus, le plus fort taux de recombinaison dans les dispositifs contenant la molécule **A** induit un plus grand courant de fuite, ce qui diminue la tension en circuit ouvert de 150 mV par rapport aux cellules contenant la molécule **B**. La conséquence directe de ce phénomène est une efficacité élevée de 8,21 % avec la cellule sensibilisée par la molécule **B** et une faible efficacité de 1,24 % dans le cas de la molécule **A**. Cet effet a également été reporté sur des colorants basés sur une unité porphyrine dont les performances en dispositifs passent de 2,5 % avec le colorant sans phényle à 12,75 % avec le colorant comportant un espaceur phényle.¹¹

Il existe dans la littérature des travaux visant à l'amélioration des performances en adaptant l'espaceur π -conjugué du colorant. Par exemple, en remplaçant le motif phényle par un thiophène dans la structure de colorants (**BT-III** et **BT-I**), il a été observé que l'efficacité photovoltaïque de la cellule peut être augmentée de 6,01 à 7,51 % (Figure 4).¹²

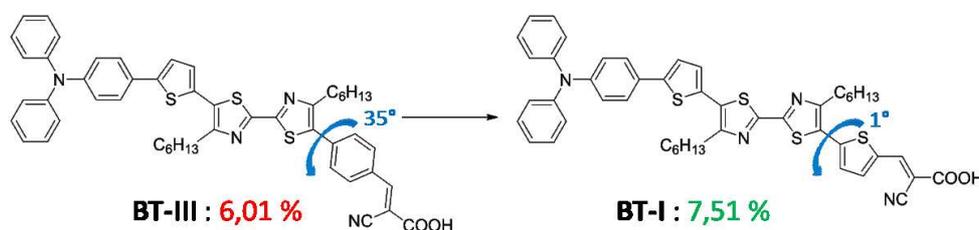


Figure 4 : Remplacement du phényle par un thiophène¹²

Cette élévation a pour origine une plus forte densité de courant obtenue dans la cellule contenant le colorant **BT-I** avec le thiophène, ($15,69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre $12,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans le cas du dispositif avec le colorant **BT-III** avec un phényle). Ceci s'explique par un spectre d'absorption plus large qui trouve son origine dans une meilleure délocalisation électronique pour la molécule **BT-I**. En effet, l'angle dièdre entre le thiophène et le benzothiadiazole, plus faible qu'entre le phényle et le benzothiadiazole semble être à l'origine de ce phénomène. Le pic d'absorption maximal de la bande ICT est décalé de 455 nm avec le phényle, à 497 nm avec le thiophène. Cet élargissement de l'absorption permet également de décaler le spectre IPCE vers les plus grandes longueurs d'onde entre les cellules contenant **BT-III** et **BT-I**. Ce qui induit une augmentation de la densité de courant en court-circuit entre le dispositif avec dans le cas de **BT-I**. D'autres articles ont également fait état de l'augmentation des performances photovoltaïques de dispositifs sensibilisés par des colorants dont le phényle utilisé en espaceur π -conjugué a été remplacé par un thiophène.¹³⁻¹⁴

Dans l'étude que nous venons de présenter,¹² un effet similaire est obtenu en substituant le phényle de **BT-III** par un furane dans **BT-II** (Figure 5). Ceci a permis d'augmenter le rendement photovoltaïque de 6,01 % dans les cellules contenant **BT-III** à 7,11 % dans les dispositifs sensibilisés par **BT-II**.

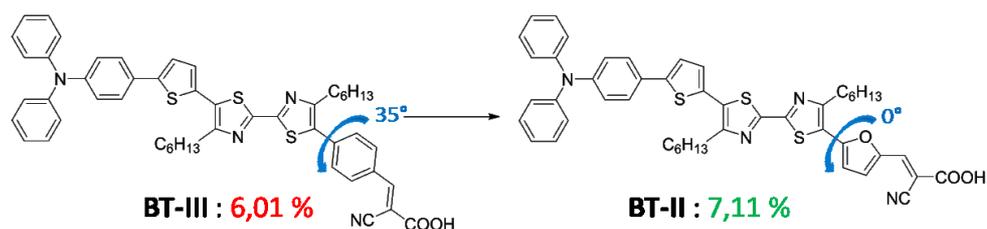


Figure 5 : Remplacement du phényle par un furane¹¹

Dans une autre étude, cette modification a conduit à un effet encore plus marqué entre les performances photovoltaïques des dispositifs avec le colorant contenant un phényle **WD-6** à 4,90 % et celles des dispositifs avec le colorant qui porte un furane **WD-8** à 6,79 % (Figure 6).¹⁴

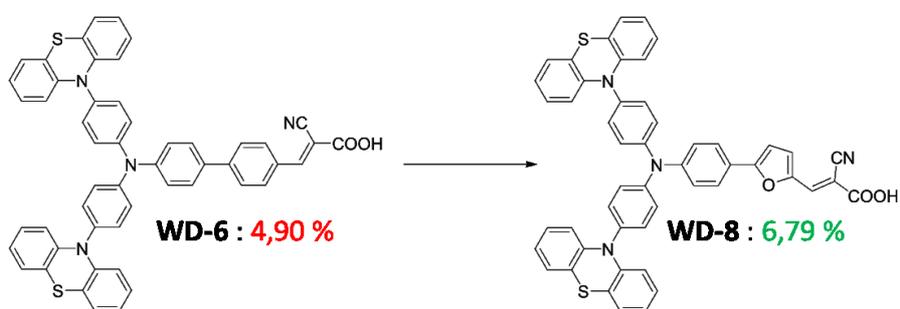


Figure 6 : Deuxième exemple du remplacement du phényle par un furane¹⁴

Dans ce nouvel exemple, la meilleure planéité du colorant contenant un furane **WD-8** conduit à un accroissement de 36 nm de la longueur d'onde d'absorption maximale ainsi qu'à une augmentation du coefficient d'extinction molaire de 21 100 à 22 890 $M^{-1}.cm^{-1}$ par rapport à **WD-6** contenant un phényle. Cet élargissement du spectre d'absorption induit une meilleure absorption des photons par la cellule, ce qui se traduit par une augmentation de la densité de courant respectivement de 10,86 à 14,43 $mA.cm^{-2}$. Le gain sur le rendement photovoltaïque est proche de 2 %.

Il existe d'autres études qui ont montré l'effet positif du remplacement de l'espaceur phényle par un furane sur le rendement des cellules.¹⁵⁻¹⁶ He et al.¹² par ailleurs ont montré que sous illumination continue pendant 1000 heures, les dispositifs avec les colorants à base de furane, **BT-II**, et de thiophène, **BT-I**, montraient une plus faible perte de leur efficacité initiale en moyenne de 9 % comparée à celle de 13 % observée pour les cellules sensibilisées avec **BT-III** portant le phényle.

Enfin, nous allons discuter d'une dernière modification que nous envisageons qui concerne l'addition d'un fluor en ortho de la fonction d'ancrage et dont un exemple est reporté (Figure 7).¹⁷

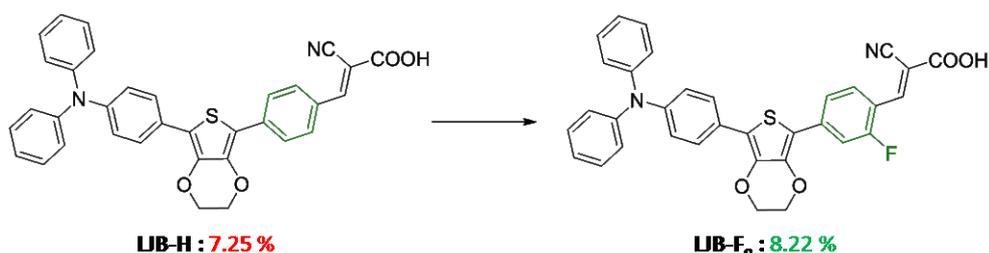


Figure 7 : Addition d'un fluor en ortho de la fonction d'ancrage sur le phényle de **LJB-H**

Cette substitution d'un atome d'hydrogène du groupement phényle par un atome de fluor n'a aucun effet sur les propriétés optiques et électrochimiques du colorant. D'après les auteurs, le fluor augmenterait le moment dipolaire de la molécule par effet mésomère sur la fonction d'ancrage. Or, il a été démontré que le moment dipolaire des colorants affectaient localement le niveau de la bande de conduction du TiO_2 .¹⁸⁻¹⁹ Dans le cas de colorants où le pôle négatif du moment dipolaire est le plus proche de la surface, le niveau de la bande de conduction est augmenté vers des valeurs plus positives.

La tension en circuit ouvert étant essentiellement définie par la différence entre le quasi-niveau de Fermi et le potentiel standard du couple redox dans l'électrolyte, l'introduction d'un fluor sur le phényle permettrait d'augmenter la charge négative à l'extrémité du colorant situé à proximité de la surface et permettrait ainsi par déplacement positif de la bande de conduction du TiO_2 d'augmenter la V_{oc} de la cellule. Dans l'exemple présenté, la V_{oc} est augmentée de 33 mV et passe de 754 mV pour la cellule sensibilisée par **LJB-H** à 787 mV pour le dispositif contenant **LJB-F_o**. L'effet mésomère augmenterait également la réactivité de la fonction d'ancrage et permettrait une meilleure sensibilisation par le colorant des nanoparticules de TiO_2 , ce qui expliquerait l'accroissement de la densité de courant de 14,73 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec **LJB-H** à 15,58 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec **LJB-F_o**. La combinaison de ces deux effets positifs permet de gagner près de 1 % d'efficacité en dispositifs. D'autres colorants avec des systèmes π -conjugués différents ont également montré de meilleures performances en dispositifs lorsque le phényle utilisé comme espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage était substitué en ortho de cette dernière par un fluor.²⁰⁻²¹

Alors que nous avons, comme point de départ, un colorant présentant l'une des meilleures efficacités publiées pour un colorant organique en cellule photovoltaïque avec un électrolyte à base d'iode, nous avons procédé à différentes modifications de l'espaceur π -conjugué sur **RK1** dans le but d'augmenter ses performances photovoltaïques en cellule. Ainsi, nous avons synthétisé les analogues de **RK1** en remplaçant le phényle, par un furane (**MG-116**), par un phényle fluoré (**MG-169**) et par un thiophène (**MG-175**). Les structures de ces molécules sont présentées dans la figure 8.

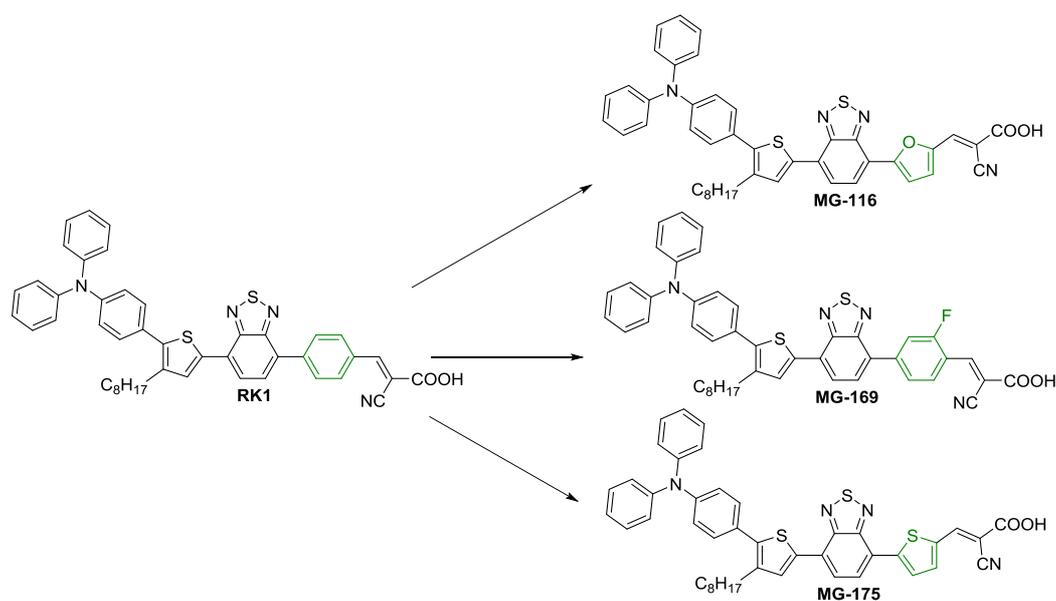


Figure 8 : Structure des colorants modifiés selon leur espaceur π -conjugué

Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre l'importance de l'espaceur π -conjugué et en particulier son influence sur les propriétés optiques, électroniques et sur les performances finales des dispositifs photovoltaïques.

II. Nouvelles fonctions d'ancrage sur TiO_2 et sur ZnO

a. Synthèse des colorants avec différentes fonctions d'ancrage

Nous avons utilisé des briques moléculaires qui avaient servi d'intermédiaires dans la synthèse de **6ORK1**, notamment les intermédiaires **1** et **4** (Schéma 1) ainsi que le 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-yl)benzaldéhyde dont les synthèses ont été réalisées selon la littérature.⁶

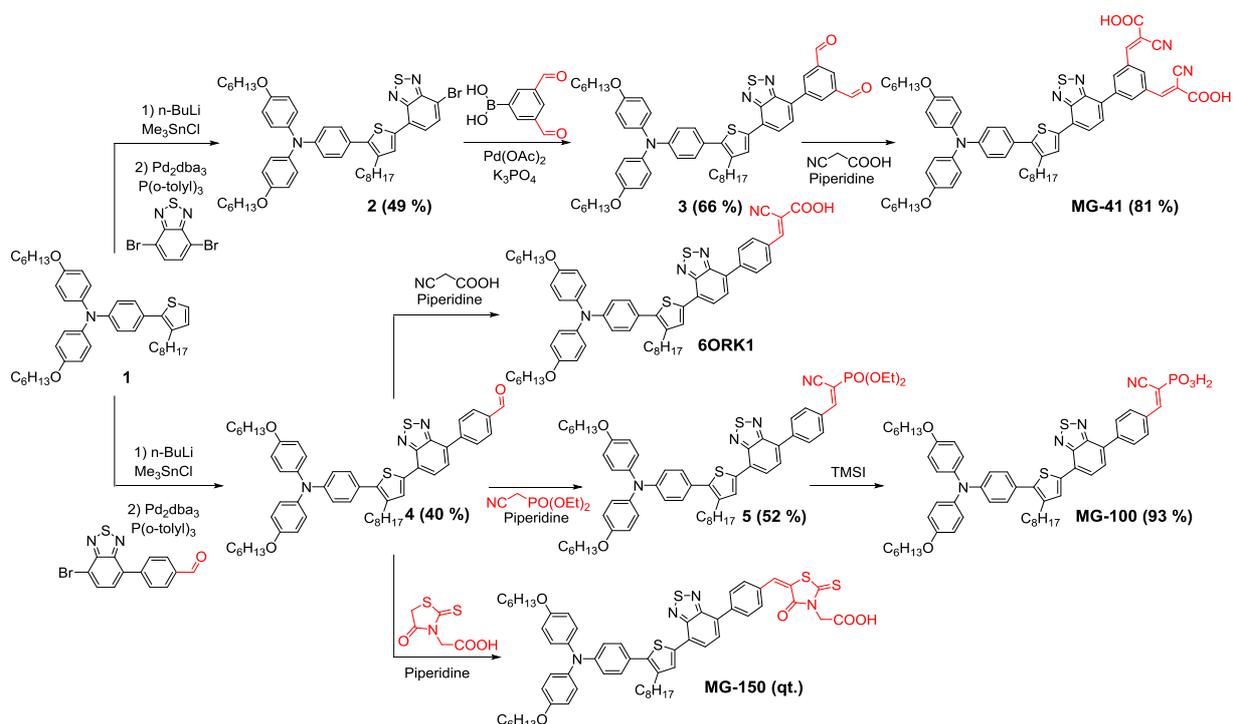


Schéma 1 : Synthèse des colorants portant différentes fonctions d'ancrage

Les synthèses de ces trois nouveaux colorants comportent seulement entre deux et trois étapes de synthèse à partir du composé **1**. Pour le premier colorant **MG-41**, nous avons réalisé un couplage de Stille entre l'intermédiaire **1** et le 4,7-dibromobenzothiadiazole commercial avec un rendement moyen de 49 %. Ensuite, nous avons continué avec un couplage de Suzuki avec l'acide 3,5-diformylphénylboronique commercial qui a conduit au produit de couplage attendu avec un bon rendement de 66 %. Enfin, nous obtenons le colorant **MG-41** en accomplissant une condensation de Knoevenagel entre l'aldéhyde **3** et l'acide cyanoacétique catalysée par la pipéridine avec un rendement satisfaisant de 81 %.

La synthèse des deux autres colorants démarre à partir du composé **4**, précurseur de **6ORK1**, qui a été synthétisé par couplage de Stille entre **1** et le 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-yl)benzaldéhyde. Le composé **5** est obtenu par condensation de Knoevenagel du (cyanométhyl)phosphonate de diéthyle en présence de pipéridine sur l'intermédiaire **4** avec un rendement de 52 %. Le groupement phosphonate de diéthyle est ensuite clivé en présence d'iodure de triméthylsilyle comme reporté dans la littérature²² avec un excellent rendement de 93 % pour isoler le colorant **MG-100**. Le dernier colorant **MG-150** avec une rhodanine est obtenu de façon quantitative par condensation de Knoevenagel de l'acide rhodanine-3-acétique sur le synthon **4**.

Toutes les nouvelles briques moléculaires synthétisées, que ce soient les intermédiaires ou que ce soient les colorants finaux, ont été caractérisées par RMN en ^1H et en ^{13}C , ainsi qu'en analyse élémentaire ou par spectrométrie de masse haute résolution (voir partie expérimentale). Nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés optiques, aux niveaux des orbitales frontières déterminés expérimentalement par voltammétrie cyclique et théoriquement par simulations théoriques et enfin à leur stabilité thermique étudiée par analyse thermogravimétrique.

b. Caractérisation des colorants

i. Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des colorants ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible dans le dichlorométhane (Figure 9).

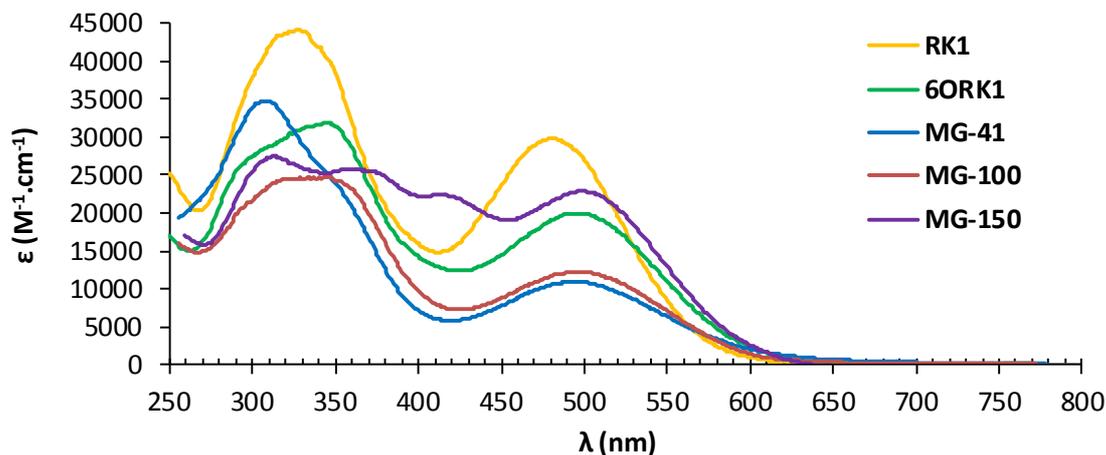


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-Vis des solutions 10^{-5} M des colorants dans le dichlorométhane

Les colorants **RK1**, **6ORK1**, **MG-41** et **MG-100** présentent un spectre d'absorption similaire comportant deux bandes. La première bande dans l'UV entre 250 nm et 400 nm correspond à une transition π - π^* qui est dépendante de la délocalisation des électrons sur le système π -conjugué. La deuxième bande de plus basse énergie localisée entre 400 et 600 nm correspond à un transfert de charge interne (ICT) qui est la délocalisation de la charge photo-générée entre le groupement donneur et le groupement accepteur. Le pied de bande de l'ICT correspond à la plus basse transition énergétique permise, c'est-à-dire, en parlant des niveaux d'énergie, à l'écart HOMO-LUMO du colorant. Nous remarquons que le colorant qui porte une rhodanine, **MG-150**, présente une bande supplémentaire entre 400 et 450 nm. Celle-ci pourrait être attribuée à des transitions π - π^* de basse énergie entre la HOMO-1 et la LUMO ou la HOMO

et la LUMO+1 comme cela a déjà été reporté dans la littérature.²³ Les caractéristiques optiques des différents colorants sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés optiques des colorants avec différentes fonctions d'ancrage

Colorant	λ_{\max}^a (ϵ) (nm) ($(M^{-1}.cm^{-1})$)	λ_{onset}^a (nm)	E_g^b (eV)	$\lambda_{\max} TiO_2^c$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} TiO_2^c$ (nm)	$E_g TiO_2^b$ (eV)
RK1	329 (44500), 481 (29800)	572	2,17	370, 476	591	2,10
6ORK1	348 (32500), 500 (20100)	600	2,07	363, 494	619	2,00
MG-41	302 (35600), 492 (11200)	605	2,05	357, 490	609	2,04
MG-100	330 (24500), 492 (12300)	600	2,07	363, 480	606	2,05
MG-150	312 (27900), 353 (26000), 410 (22400), 494 (23000)	596	2,08	363, 493	613	2,02

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de 2 μm de TiO_2 .

6ORK1 présente un pic d'absorption de la bande ICT décalé de 19 nm par rapport à celui de **RK1**. Ce décalage est expliqué par l'augmentation du caractère donneur de la triphénylamine substituée par des chaînes hexyloxy. Lorsque nous remplaçons la fonction d'ancrage acide cyanoacrylique située en position para sur l'espaceur par rapport au reste de la molécule dans le cas de **6ORK1** par deux fonctions acide cyanoacrylique situées en positions méta dans le cas de **MG-41**, nous observons un décalage vers le bleu de la bande. L'effet est encore plus important entre les bandes π - π^* de ces deux colorants avec un décalage de 46 nm de cette bande pour **6ORK1** par rapport à **MG-41**. Ceci peut être expliqué par la diminution de la conjugaison entre les fonctions d'ancrage et le reste de la molécule. Cette perte de conjugaison induit également une diminution de moitié du coefficient d'extinction molaire (ϵ) de la bande ICT entre **6ORK1** et **MG-41**.

Lorsque l'acide carboxylique de **6ORK1** est remplacé par un acide phosphonique également en position para (**MG-100**), nous obtenons un résultat similaire : la bande d'absorption ICT est décalée de 8 nm vers le bleu et le coefficient d'extinction molaire est fortement diminué. Ici, il semble que cela provienne du caractère accepteur moins fort de l'acide phosphonique comparativement à l'acide carboxylique. De plus, nous verrons par la suite grâce aux calculs théoriques que l'acide phosphonique de **MG-100** ne contribue pas à la LUMO de ce colorant contrairement à l'acide carboxylique de **6ORK1**.

Enfin, le remplacement de l'acide cyanoacrylique de **6ORK1** par une rhodanine dans **MG-150** élargit le spectre d'absorption et accroît le coefficient d'extinction molaire, ϵ , qui vaut en moyenne $25000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ entre 300 et 500 nm. Nous pourrions nous attendre à obtenir en dispositif une densité de courant plus élevée avec **MG-150** qu'avec **6ORK1**, grâce à cette absorption renforcée. En résumé, le changement de fonction d'ancrage n'a pas d'impact important sur la position de la bande ICT et les écarts HOMO-LUMO (E_g) des nouveaux colorants sont voisins de celui de **6ORK1**, et inférieurs d'environ 0,1 eV par rapport à celui de **RK1**.

Nous retrouvons la même tendance au niveau des spectres d'absorption lorsque les colorants sont greffés sur TiO_2 . Les propriétés optiques obtenues sont présentées dans la figure 10 et résumées dans le tableau 1.

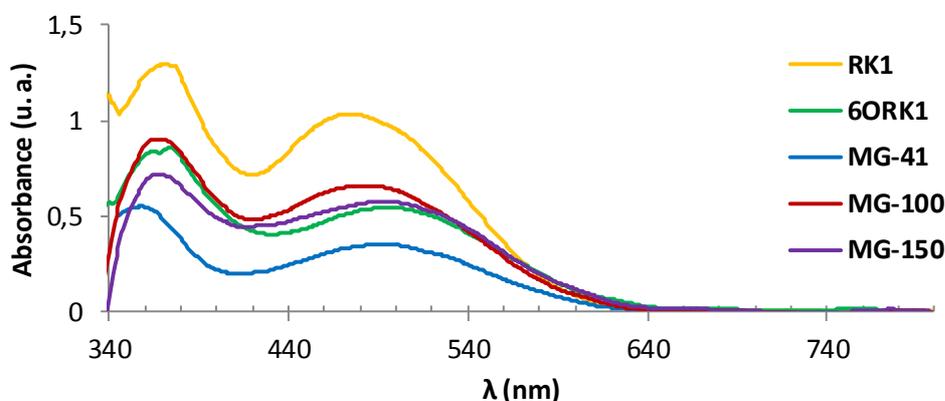


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-Visible des colorants greffés sur TiO_2 (2 μm)

L'ordre des positions des pics d'absorption maximale de la bande ICT des colorants sur TiO_2 reste le même que celui des pics des colorants en solution, soit des plus faibles aux plus grandes longueurs d'onde : **RK1** < **MG-100** < **MG-41** < **MG-150** < **6ORK1**.

Ce que nous observons, en revanche, est le décalage des pics d'absorption de la bande ICT de chaque colorant vers le bleu entre ceux mesurés sur TiO_2 et ceux en solution. Une explication concernant le décalage vers le bleu entre le spectre d'absorption en phase solide et en solution qui est donnée dans la littérature est la déprotonation de l'acide carboxylique du colorant pour permettre le greffage ou une agrégation des colorants de type H que nous détaillerons plus loin dans ce chapitre.²⁴⁻²⁵

Enfin, la même tendance est observée concernant la largeur de bande interdite de **RK1** en solution et sur TiO_2 qui est d'environ 0,1 eV supérieur aux autres colorants.

ii. Voltammétrie cyclique des colorants portant différentes fonctions d'ancrage

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des colorants synthétisés ont été déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane. Les voltampérogrammes sont présentés dans la figure 11.

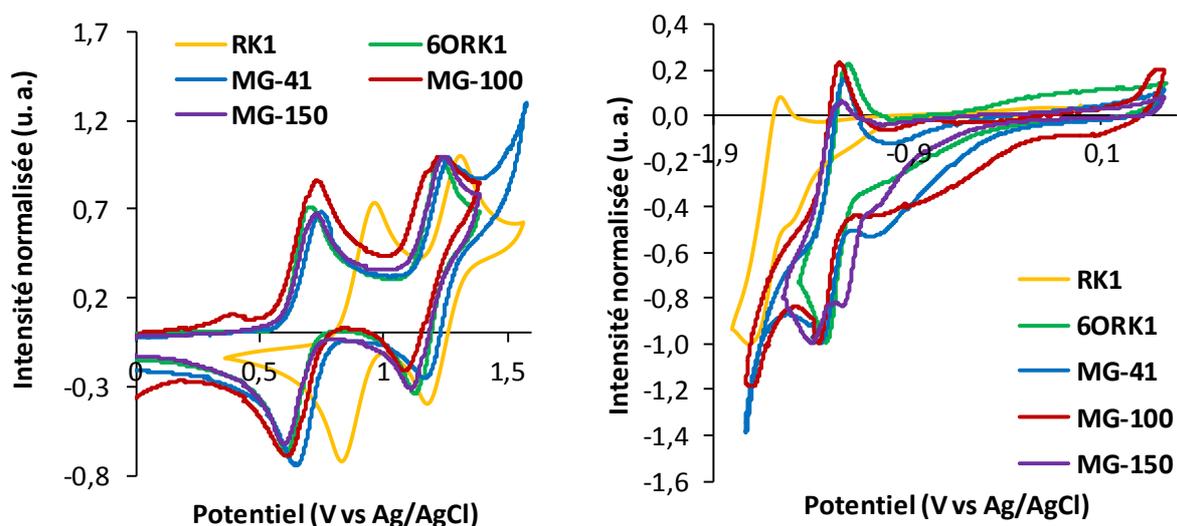


Figure 11 : Voltampérogrammes en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) des solutions 2 mM des colorants dans le dichlorométhane avec 0,1 M de Bu_4NPF_6 en sel de fond

La mesure des potentiels d'oxydation et de réduction est réalisée avec une solution 2 mM de colorant avec un sel de fond, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium Bu_4NPF_6 , en concentration 100 mM dans le dichlorométhane à une vitesse de scan de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons testé plusieurs vitesses de balayage qui ont conduit aux mêmes courbes (cf. partie expérimentale). Nous utilisons un système à trois électrodes dont une électrode de travail de platine de 1 mm de diamètre, une contre-électrode d'argent et une électrode de référence Ag/AgCl. Les potentiels sont calculés à partir du couple ferrocénium/ferrocène utilisé comme référence interne (Formule $-(E_{\text{colorant}}(\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$ détaillée en partie expérimentale). Le potentiel d'oxydation nous permet de déterminer la position de l'orbitale la plus haute occupée HOMO et le potentiel de réduction la position énergétique de l'orbitale la plus basse vacante LUMO. Les niveaux énergétiques des colorants sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Niveaux énergétiques des colorants avec différentes fonctions d'ancrage déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _{g cv} ^c (eV)
RK1	-5,56	-3,28	2,28
6ORK1	-5,34	-3,59	1,75
MG-41	-5,31	-3,57	1,74
MG-100	-5,27	-3,55	1,72
MG-150	-5,31	-3,61	1,70

a) Calculé à partir de $-(E_{p_{ox1\ onset}}(V\ vs\ Fc^+/Fc) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{p_{red1\ onset}}(V\ vs\ Fc^+/Fc) + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

Nous observons que les quatre colorants qui portent des chaînes hexyloxy ont un potentiel d'oxydation moins élevé que celui de **RK1**. Le caractère donneur plus important conféré par les chaînes sur la triphénylamine explique cet effet. Ainsi, le niveau énergétique HOMO des colorants qui portent ces chaînes est d'environ -5,30 eV, ce qui se situe à près de 0,3 eV au-dessus de celui de **RK1** (à -5,56 eV). De même, les colorants portant les chaînes hexyloxy et des fonctions d'ancrage différentes présentent des niveaux énergétiques LUMO similaires entre -3,61 eV et -3,55 eV. Quant à **RK1**, il présente un niveau LUMO à -3,28 eV, situé nettement plus haut en énergie que ceux des autres colorants. Nous constatons que l'écart HOMO-LUMO des différents colorants déterminé à partir des mesures électrochimiques est inférieur à l'écart déterminé à partir des spectres d'absorption en solution et greffés sur TiO₂ excepté pour **RK1**. Cependant, la tendance de l'ordre des niveaux énergétiques entre chaque colorant reste la même. Les colorants portant les chaînes hexyloxy et des fonctions d'ancrage présentent, comme déterminé par spectroscopie UV-Vis, des écarts HOMO-LUMO similaires entre 1,70 eV et 1,75 eV. **RK1** montre un écart HOMO-LUMO de 2,28 eV, soit environ 0,6 eV de différence avec les autres colorants.

iii. Calculs théoriques

Afin d'approfondir la caractérisation des niveaux énergétiques, nous avons travaillé en collaboration avec le Dr. Pascale Maldivi de l'INAC qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure

électronique de systèmes moléculaires tels que nos colorants. Dans cette théorie, la précision des calculs est contrôlée de deux manières. D'une part, il est possible de faire varier la fonctionnelle qui décrit les interactions électroniques. D'autre part, la taille de la base, qui décrit les orbitales conduisant par combinaison linéaire aux orbitales moléculaires, peut être modulée. Ainsi, notre équipe fournit au Dr. Maldivi la formule exacte de la molécule dont la géométrie est optimisée par calcul avec une fonctionnelle PBE (Initiales des auteurs qui l'ont modélisé : Perdew, Burke, Ernzerhof) utilisant l'Approximation Généralisée de Gradients (GGA en anglais : Generalized Gradient Approximation) qui prend en compte la densité électronique et son gradient. Pour se rapprocher le plus de la réalité, il est également inséré dans les calculs des corrections prenant en compte les liaisons faibles de type Van der Waals ainsi que le solvant utilisé en voltammétrie cyclique, le dichlorométhane. Généralement, après deux à trois jours d'optimisation, les calculs permettent d'obtenir une géométrie de la molécule avec l'énergie la plus basse possible qui correspond à l'état fondamental de la molécule. Les coordonnées des atomes dans cette géométrie sont reprises pour un calcul plus précis avec une fonctionnelle hybride B3LYP (Becke – 3 paramètres – Lee, Yang, Parr). Cette méthode fournit des informations plus fiables que les fonctionnelles GGA sur la distribution de la densité électronique au sein de chaque colorant ainsi que les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales frontières des molécules. Pour simplifier les calculs, les chaînes hexyloxy ont été remplacées par des groupements méthoxy car dans ce cas, nous supposons qu'elles n'ont pas d'impact sur la géométrie. L'énergie des niveaux HOMO et LUMO ainsi que les distributions des densités électroniques des orbitales correspondantes sur les colorants sont présentées sur la figure 12.

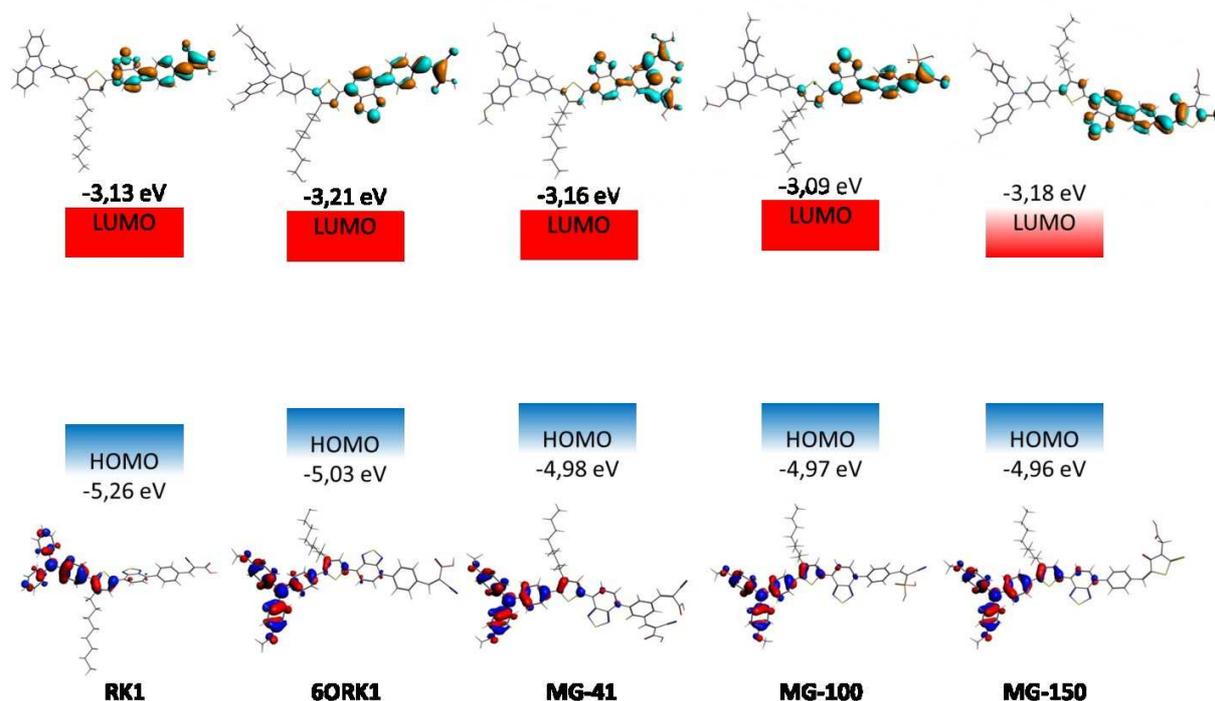


Figure 12 : Orbitales moléculaires frontières des colorants calculées au niveau B3LYP de théorie dans le dichlorométhane

Dans le cas de **RK1**, les calculs théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ce colorant possède un niveau énergétique HOMO plus faible que celui des autres colorants qui portent des chaînes hexyloxy. Ces dernières renforcent le caractère électro-donneur de la triphénylamine, ce qui rend le colorant plus facile à oxyder. En revanche, les niveaux énergétiques des LUMO sont globalement identiques pour tous les colorants. Par les calculs, nous retrouvons le fait que le niveau énergétique LUMO de **MG-41** est légèrement supérieur à celui de **6ORK1**. Nous attribuons cette différence à un effet moins électro-accepteur des fonctions d'ancrage dû à la rupture de la conjugaison. Cette hypothèse est confirmée par les calculs théoriques. Il apparaît en effet que la contribution des groupements acide carboxylique à l'orbitale LUMO du colorant est plus faible dans le cas de **MG-41** (2,21 %) que dans le cas de **6ORK1** (4,51%) (Tableau 3). La rupture de conjugaison est encore plus marquée lorsque nous remplaçons l'acide carboxylique de **6ORK1** dont la LUMO est à -3,22 eV par un acide phosphonique sur **MG-100** dont le niveau énergétique LUMO est supérieure de 0,11 eV. Enfin, les calculs ont montré également que le groupement acide phosphonique ne contribue absolument pas à la LUMO de **MG-100** contrairement au groupement acide carboxylique de **6ORK1** qui y contribue à hauteur de 5 % environ.

Tableau 3 : Contribution des différents groupements de 6ORK1, MG-41 et MG-100 à la LUMO (%)

Colorant	Thiophène	Benzothiadiazole	Phényle	C=C	CN	COOH	PO ₃ H ₂
6ORK1	6,5	40,86	11,26	18,09	2,27	4,51	-
MG-41	3,86	23,29	18,77	28,35	4,80	2,21	-
MG-100	7,95	43,08	16,97	17,95	3,42	-	0

Les pourcentages sont calculés à partir des coefficients utilisés dans la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Les coefficients de moins de 1 % ont été ignorés donc les totaux n'atteignent pas 100 % (entre 83 et 90 %).

Ceci peut expliquer le fait que le niveau de la LUMO soit plus haut pour **MG-100** que pour **6ORK1**. Enfin, **MG-150** qui porte une rhodanine semble avoir un caractère accepteur similaire à l'acide cyanoacrylique de **6ORK1** au vue des niveaux LUMO similaires obtenus par calcul théorique et confirmés expérimentalement.

iv. Analyse thermogravimétrique

Les différents colorants ont été soumis à une analyse thermogravimétrique sous argon pour étudier leur stabilité sous stress thermique (Figure 13).

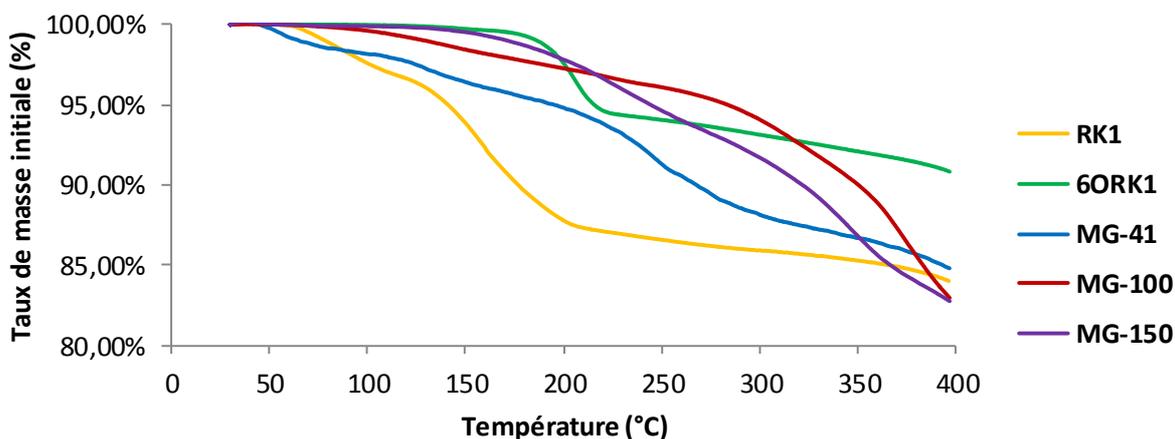


Figure 13 : Analyse thermogravimétrique des colorants avec différentes fonctions d'ancrage

Comme nous l'avons décrit en début de ce chapitre, **RK1** présente deux pertes de masse à 68 °C et 130 °C totalisant 98 g.mol⁻¹ qui correspondraient à la perte de la fonction acide cyanoacrylique HC=C(CN)(COOH). Nous observons que **6ORK1** est le colorant le plus stable et

que **MG-41** présente la plus faible stabilité vis-à-vis de la température, comparé aux autres colorants portant des chaînes hexyloxy. En effet, **6ORK1** perd environ 5 % de sa masse initiale à 189 °C, soit environ 46 g.mol⁻¹, ce qui correspondrait à la perte de l'acide carboxylique COOH (45 g.mol⁻¹). Quant à **MG-41**, il subit plusieurs pertes de masse successives à 45 °C (-1,31 %), 110 °C (-1,66 %) et à 210 °C (-6,12 %) totalisant une perte d'environ 121 g.mol⁻¹ qui pourrait être les deux fonctions acide carboxylique COOH (45 x 2 = 90 g.mol⁻¹) et un groupement nitrile CN (26 g.mol⁻¹). Dans le cas de **MG-100**, nous observons deux pertes de masse successives à 93 °C et 291 °C, ce qui au total représente 106 g.mol⁻¹. Ce résultat pourrait s'expliquer par la perte de la fonction acide phosphonique PO₃H₂ (81 g.mol⁻¹) et de la fonction nitrile CN (26 g.mol⁻¹). Enfin, **MG-150** subit une perte de masse à partir de 170 °C d'environ 99 g.mol⁻¹ qui pourrait correspondre soit à la perte du groupement C=S (44 g.mol⁻¹) ainsi que du groupement CH₂-COOH (59 g.mol⁻¹) présent sur l'amine, soit à la perte du groupement O=C-N-CH₂-COOH (101 g.mol⁻¹).

En résumé, la perte de masse des colorants observée en fonction de la température semble toujours associée à la perte d'une ou de plusieurs entités fonctionnelles de la fonction d'ancrage. Ceci indique que ces différents groupements sont fragiles quels que soient les modifications opérées : nature, nombre et position des fonctions d'ancrage sur le cycle phényle. Nous noterons que la stabilité a été étudiée sur des colorants non greffés et que leur adsorption sur la surface de l'oxyde pourrait permettre d'augmenter la stabilité des groupements fonctionnels d'ancrage.

Nous allons maintenant étudier ces différents colorants en dispositifs photovoltaïques en utilisant deux oxydes différents : le TiO₂ et le ZnO.

c. Performances photovoltaïques sur TiO₂

Les colorants ont été testés en cellules chez un partenaire industriel, Solaronix, à Aubonne (Suisse) avec qui nous collaborons sur le développement de colorants organiques pour des cellules et des modules commercialisables.

Pour les tests de colorants en dispositifs, Solaronix réalise des électrodes imprimées à travers un masque avec une couche transparente active de 12 μ m de nanoparticules de TiO₂ de 20 nm de diamètre (T/SP) et une couche de réflexion de 4 μ m de particules de 400 nm de diamètre (R/SP). La première couche mésoporeuse de 12 μ m déposée sur le FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) est chauffée à 500 °C pendant 30 minutes pour éliminer toutes les impuretés organiques utilisées dans la synthèse des nanoparticules, l'eau et les différents gaz de l'atmosphère adsorbés et également pour augmenter le contact entre les nanoparticules. Le chauffage est réalisé en suivant une rampe de 325 °C pendant 5 minutes, 375 °C pendant 5 minutes, 450 °C pendant 15 minutes puis 500 °C pendant 15 minutes. La couche réfléchive de 4

μm est ensuite déposée sur la précédente puis est chauffée selon le même protocole jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$. A ce moment, nous obtenons une électrode à deux couches comme nous pouvons le constater sur l'image réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur la plateforme nanocaractérisation (PFNC) au SPrAM en Figure 14. Dans cet exemple, l'électrode est constituée d'une couche de FTO de 540 nm , d'une couche mésoporeuse de $14,5\text{ }\mu\text{m}$ et d'une couche de réflexion de $2,7\text{ }\mu\text{m}$.

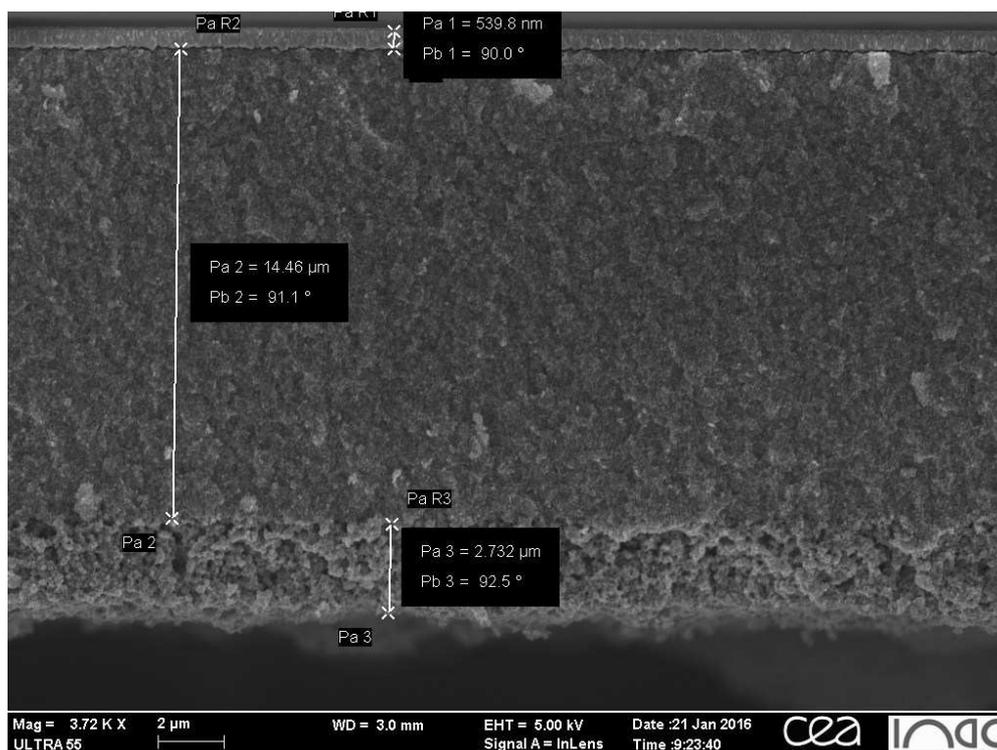


Figure 14 : Image MEB de la coupe transversale d'une électrode de TiO_2 avec une couche mésoporeuse de $14,5\text{ }\mu\text{m}$ et une couche de réflexion de $2,7\text{ }\mu\text{m}$

Un nouveau traitement au TiCl_4 permet d'augmenter la rugosité des électrodes et donc la surface spécifique qui va permettre d'accroître le taux de greffage des colorants.²⁶ Ce traitement est réalisé en trempant les électrodes dans une solution aqueuse de 40 mM de TiCl_4 à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes. Après rinçage avec de l'eau et de l'éthanol, le substrat est recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes. Après refroidissement jusqu'à environ $70\text{ }^\circ\text{C}$, les électrodes de TiO_2 sont plongées pendant une nuit dans une solution $0,2\text{ mM}$ de colorant et 2 mM d'acide chénodésoxycholique utilisé comme co-adsorbant. La contre-électrode de platine est réalisée en peignant une solution de Platisol (Solaronix) contenant de l' H_2PtCl_6 sur un substrat de FTO troué et en chauffant ces électrodes à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. Le chauffage permet d'évaporer le solvant et assure la cohésion du platine sur la surface de FTO par décomposition thermique de l'acide.²⁷ Les électrodes de TiO_2 imprégnées par le colorant sont rincées avec de

l'éthanol et séchées à l'air. Les électrodes de TiO_2 et les contre-électrodes sont scellées en utilisant un film thermoplastique « Surlyn » entre les deux électrodes qui fond à partir de 100 °C. La cellule est remplie avec un électrolyte liquide à base d'acétonitrile en utilisant une seringue qui permet de faire le vide et d'introduire ensuite le liquide par capillarité. Le trou est fermé par une lame de verre en utilisant le « Surlyn ». Les contacts sur le FTO et le platine sont repris en déposant de l'étain avec un fer à souder à ultrasons. Les mesures sont effectuées sous un simulateur solaire dont l'irradiation est fixée à 1000 W.m^{-2} en utilisant un masque sur la cellule pour éviter les rayons réfléchis par les bords des électrodes qui conduisent à une surestimation des performances.²⁸

Le tableau 4 résume les caractéristiques photovoltaïques des cellules réalisées chez Solaronix.

Tableau 4 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de colorants greffés sur TiO_2 mesurées chez Solaronix

Colorant	Epaisseur de TiO_2 (μm)	Conditions de sensibilisation	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	η (%)
RK1	13 (T/SP) + 3,5 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, MeOH	715	20,25	68	9,89
6ORK1	12 (T/SP) + 4 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1	750	17,87	70	9,41
MG-41	12 (T/SP) + 4 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1	687	14,28	67	6,57
MG-100	12 (T/SP) + 4 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$, 2:1	728	15,80	61	7,07
MG-150	12 (T/SP) + 4 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$, 4:1	611	8,59	69	3,65

Surface active de 36 mm^2 . Electrolyte liquide HI-30: 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I_2), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Nous observons qu'aucun des nouveaux colorants synthétisés ne permet d'obtenir meilleures performances photovoltaïques que **6ORK1** utilisé comme référence. **MG-41** conduit en cellule à une double diminution de la V_{oc} de 63 mV et de la J_{sc} d'environ $3,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ par rapport aux valeurs obtenues avec **6ORK1**. La diminution de la densité de courant peut être expliquée par la moins bonne conjugaison entre le groupement donneur et les fonctions d'ancrage. D'une part, celle-ci entraîne un rétrécissement du spectre d'absorption et un plus faible coefficient d'extinction molaire et par conséquent un plus faible nombre de photons absorbés, d'où une densité de courant J_{sc} plus faible. D'autre part, cette moins bonne

conjugaison pourrait aussi entraîner une moins bonne injection des électrons dans le semi-conducteur. Dans le cas de **MG-100**, la tension en circuit ouvert reste élevée à 728 mV. Cependant, la J_{sc} et le FF de la cellule diminuent par rapport à celle sensibilisée par **6QRK1**. La diminution de la densité de courant peut être attribuée au fait que l'acide phosphonique qui est ancré sur le TiO_2 ne contribue pas à la LUMO, ce qui ne favoriserait pas l'injection vers le TiO_2 . Ce problème d'injection a par ailleurs été déjà observé et mesuré par IPCE pour d'autres colorants à base d'acide phosphonique.²⁹

Quant à **MG-150**, sa faible efficacité de photo-conversion est le résultat d'une très faible densité de courant de 8,59 mA.cm⁻² et d'une faible V_{oc} de 611 mV. Pour expliquer ce résultat nous pouvons citer des travaux de Liang et al. qui ont démontré par calcul théorique que l'angle entre l'axe d'une molécule portant une fonction rhodanine et la surface du TiO_2 est plus faible que celui engendré par un colorant portant une fonction acide cyanoacrylique (Figure 15).³⁰ Les auteurs ont proposé que ce faible angle obtenu avec la fonction rhodanine permet un rapprochement du groupement donneur triarylamine de la molécule vers la surface et que ceci pouvait être associé à de forts taux de recombinaison entre les électrons présents dans le TiO_2 et le colorant oxydé. Ces résultats ont été confirmés par spectroscopie d'impédance électrochimique, autre technique de caractérisation qui permet, comme la technique de photo-potentiel transitoire, de mesurer des temps de vie caractéristiques des électrons et de remonter aux phénomènes de recombinaison. Or nous avons vu dans le chapitre I que de forts taux de recombinaison induisaient une diminution de la tension en circuit ouvert. Ce processus pourrait expliquer la plus faible V_{oc} obtenue dans les dispositifs contenant les colorants à base de rhodanine. Ce phénomène a également été rapporté pour d'autres colorants à base de rhodanine dans la littérature.^{23,31} La faible densité de courant peut être expliquée par la présence du groupement CH_2 entre le cycle rhodanine et l'acide carboxylique qui ne permet pas à cet acide d'être conjugué avec le reste de la molécule.

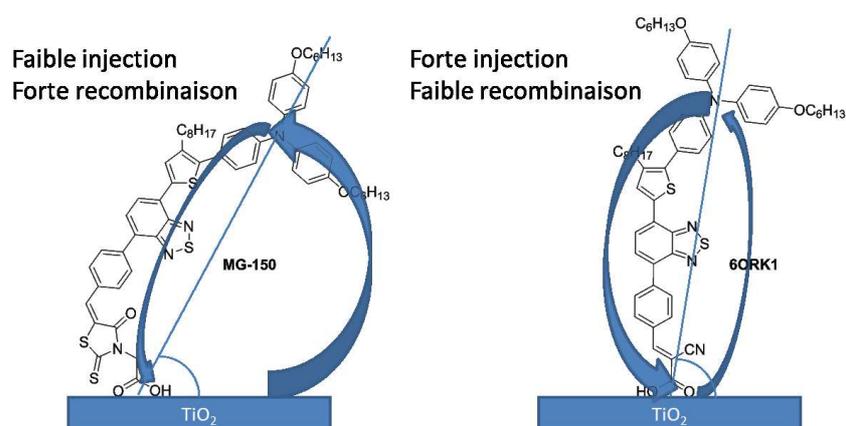


Figure 15 : Différences des angles de l'axe de la molécule avec la surface du TiO_2 entre la fonction rhodanine et l'acide cyanoacrylique

En résumé, d'après nos résultats il semble qu'il est important de conserver un groupement d'ancrage qui favorise une bonne conjugaison de la molécule entre le groupement donneur et le groupement accepteur pour permettre l'injection efficace des électrons et augmenter la densité de courant. Mais il faut également que la fonction d'ancrage soit conçue pour maintenir un angle adéquat entre l'axe du colorant et la surface du TiO_2 pour éviter les recombinaisons et garder une V_{oc} élevée.

d. Performances photovoltaïques sur ZnO

Ces colorants ont été également testés sur ZnO par Jesus Idígoras, doctorant dans l'équipe du professeur Juan Antonio Anta de l'Université Pablo de Olavide de Séville.

Les électrodes de ZnO ont été réalisées à partir de pâtes de nanoparticules de ZnO de 40 à 100 nm de diamètre synthétisées par une méthode d'hydrolyse forcée par le groupe du professeur Gerko Oskam au CINVESTAV à Mexico. Des substrats de FTO sont chauffés à 500 °C pour éliminer toutes traces de polluants sur la surface. Une couche de 4 μm de ZnO est déposée en imprimant à travers un masque pour obtenir des électrodes de 16 mm^2 . Les électrodes sont ensuite chauffées graduellement à 225 °C pendant 5 minutes, 275 °C pendant 5 minutes, 400 °C pendant 15 minutes puis 450 °C pendant 15 minutes. Nous obtenons ainsi une électrode nanostructurée comme présentée sur l'image réalisée par MEB dans la figure 16.

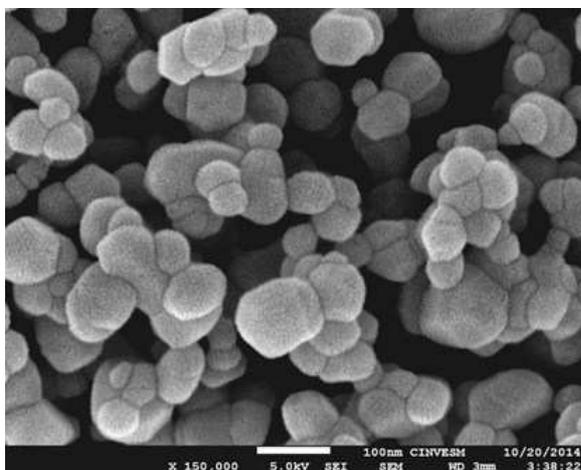


Figure 16 : Vue du dessus d'une électrode nanostructurée de ZnO par MEB

Après refroidissement, les électrodes sont plongées dans une solution de 0,5 mM de colorant et 5 mM d'acide chénodésoxycholique. Les contre-électrodes sont réalisées de la même manière que précédemment en utilisant une solution de Platisol (Solaronix) sur des substrats de FTO. Les électrodes de ZnO sensibilisées par les colorants sont rincées avec de l'éthanol et séchées à l'air. Les électrodes de ZnO et les contre-électrodes sont scellées, remplies et fermées de la même manière que pour le TiO_2 .

L'étude des propriétés optiques des colorants sur ZnO a été également conduite. Les spectres d'absorption des colorants sur ZnO ont été mesurés à l'Université Pablo de Olavide dans le groupe du Pr. Juan Antonio Anta en utilisant une sphère intégrante qui permet de prendre en compte l'absorption de la lumière par l'oxyde et la lumière qui est réfléchiée par cette couche. Nous obtenons ainsi les spectres présentés en figure 17 qui montrent la réelle absorption des photons de chaque colorant ainsi que le complexe de ruthénium **N719** utilisé en référence pour la publication des résultats.⁹ Lors de cette étude, **MG-150** n'était pas encore synthétisé, ceci explique son absence dans les travaux concernant le ZnO.

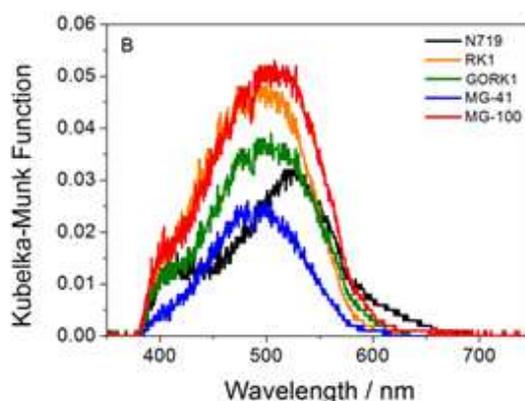


Figure 17 : Spectres d'absorption UV-Visible des colorants greffés sur ZnO

En supposant que l'épaisseur de ZnO traversée par la lumière est la même pour chaque colorant étudié, un coefficient d'extinction molaire plus élevé correspondrait à un plus fort taux de greffage. Dans ce cas, les résultats obtenus à l'état solide confirment ceux obtenus en solution : **RK1**, greffé sur ZnO, a une plus grande intensité du spectre d'absorption que **6ORK1**, elle-même supérieure à celle de **MG-41**. Cependant, **MG-100**, greffé sur ZnO, montre une absorption similaire à celle de **RK1**, alors qu'en solution il possède un coefficient d'extinction molaire environ trois fois moins élevé que celui de **RK1**. Le fait qu'à l'état greffé sur ZnO, **MG-100** possède la même absorption que **RK1** peut probablement être expliqué par une plus grande quantité de molécules **MG-100** greffées sur la couche de ZnO. La fonction d'ancrage de **MG-100** basée sur un acide phosphonique semble être plus efficace pour conduire à fort taux de greffage du colorant sur ZnO que la fonction acide carboxylique présente sur **RK1** et **6ORK1**. Nous pouvons ainsi nous attendre à ce que la cellule sensibilisée par **MG-100** ait une meilleure densité de courant que celles sensibilisées avec **RK1** et avec **6ORK1**.

La figure 18 montre les caractéristiques J-V des dispositifs avec les différents colorants et le tableau 5 résume les différentes propriétés photovoltaïques des cellules des colorants mesurées à l'Université Pablo de Olavide sauf pour **MG-150** qui n'était pas encore synthétisé au moment de cette étude.⁹

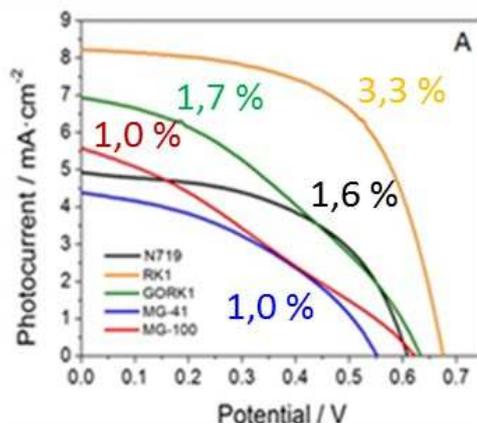


Figure 18 : Caractéristiques J-V des cellules de ZnO sensibilisées par les colorants portant différentes fonctions d'ancrage

Tableau 5 : Performances photovoltaïques des colorants sur ZnO à l'Université Pablo de Olavide

Colorant	Epaisseur de ZnO (μm)	Conditions de sensibilisation	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
N719	4	0,5 mM + 5 mM CDCA, EtOH	610	4,9	52	1,6
RK1	4	0,5 mM + 5 mM CDCA, EtOH	675	8,2	60	3,3
6ORK1	4	0,5 mM + 5 mM CDCA, EtOH	630	6,9	39	1,7
MG-41	4	0,5 mM + 5 mM CDCA, EtOH	555	4,4	41	1,0
MG-100	4	0,5 mM + 5 mM CDCA, EtOH	620	5,6	30	1,0

Surface active de 16 mm^2 .

Une fois de plus, **RK1** montre en cellule les meilleures performances photovoltaïques parmi les cinq colorants testés et devance même le colorant de référence **N719** dans les mêmes conditions sur ZnO. A l'exception de **RK1**, tous les colorants ont un facteur de forme bas si nous

les comparons aux cellules obtenues sur TiO_2 . Des études précédentes³²⁻³³ ont montré que des taux de recombinaison élevés pouvaient causer des facteurs de forme faibles, ce qui suggère l'hypothèse que les colorants et en particulier **6ORK1**, **MG-41** et **MG-100** conduisent à des taux de recombinaison élevés en dispositifs.

Pour discuter des différences entre les densités de courant, le spectre IPCE a été mesuré sur les cellules à base de ZnO (Figure 19). Nous rappelons que l'IPCE dépend de trois processus : l'efficacité d'absorption de la lumière, l'efficacité de générer des électrons sous illumination et l'efficacité de collecte de charges depuis le dispositif vers le circuit externe.

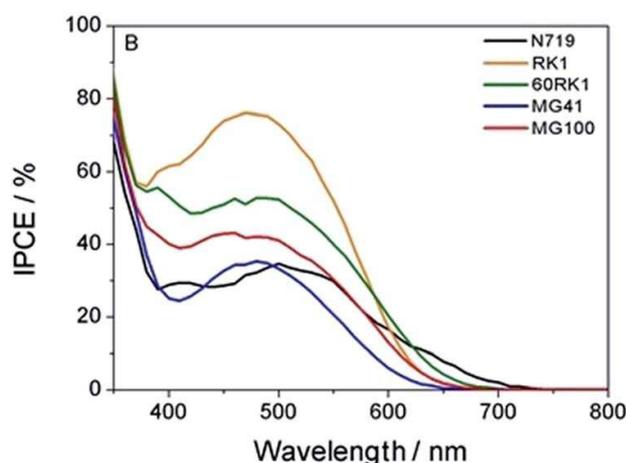


Figure 19 : IPCE des dispositifs contenant les colorants avec différentes fonctions d'ancrage

Nous observons que les spectres IPCE suivent la tendance des densités de courant obtenues en dispositifs. Or, **MG-100** qui présentait une intensité du spectre d'absorption aussi forte que **RK1** sur ZnO devrait avoir une capacité d'absorption de la lumière équivalente à celle de **RK1**. Or, le spectre IPCE de la cellule contenant **MG-100** est deux fois moins important que celui du dispositif à base de **RK1** de l'ordre de 40 % sur la même gamme de longueur d'onde. Ce résultat est cohérent avec les densités de courant obtenues de la cellule contenant **RK1** à $8,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et celle sensibilisée par **MG-100** à $5,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Si cette faible densité de courant pour la cellule contenant **MG-100** ne peut pas être expliquée par l'efficacité d'absorption de la lumière, plusieurs raisons peuvent être évoquées. Il a été montré dans des travaux antérieurs que l'agrégation des colorants pouvait favoriser la recombinaison entre colorants, ce qui diminuait la densité de courant.³⁴⁻³⁵ Or nous avons supposé précédemment d'après les données optiques, que la quantité de **MG-100** était trois fois plus élevée que celle de **RK1** sur ZnO . Ceci peut expliquer une plus forte agrégation dans le cas des cellules sensibilisées par **MG-100** par rapport à celles contenant **RK1** et pourrait induire une plus forte recombinaison entre colorants diminuant ainsi la densité de courant en court-circuit.

De plus, il a également été observé que la forte concentration en colorants sur ZnO détériorait gravement la photo-anode en formant des complexes colorants- Zn^{2+} lorsque le temps de sensibilisation des électrodes était important.⁷⁻³⁶ Nous avons testé, pour confirmer cette hypothèse, plusieurs temps de sensibilisation pour chacun des colorants et observé également une plus forte dégradation des performances pour les temps de sensibilisation des électrodes les plus élevés avec **6ORK1**, **MG-41** et **MG-100** (Figure 20). Dans les mêmes conditions, les efficacités dans les cellules contenant **RK1** sont indépendantes du temps de sensibilisation. Nous avons mentionné plus haut que les électrodes de ZnO pouvaient se dégrader en présence d'acides.⁷⁻³⁶ Nous avons donc réalisé des mesures de pH sur les bains d'imprégnation des différents colorants. Il en a résulté que les colorants portant des chaînes hexyloxy **6ORK1** avec une fonction acide cyanoacrylique, **MG-41** avec la double fonction d'ancrage et **MG-100** avec l'acide phosphonique présentaient des pH plus acides que **RK1**. Ceci pourrait expliquer une plus forte dégradation des électrodes de ZnO de la part de ces colorants et les moins bonnes performances des dispositifs les contenant. Les colorants les plus acides conduisant aux moins bonnes performances.

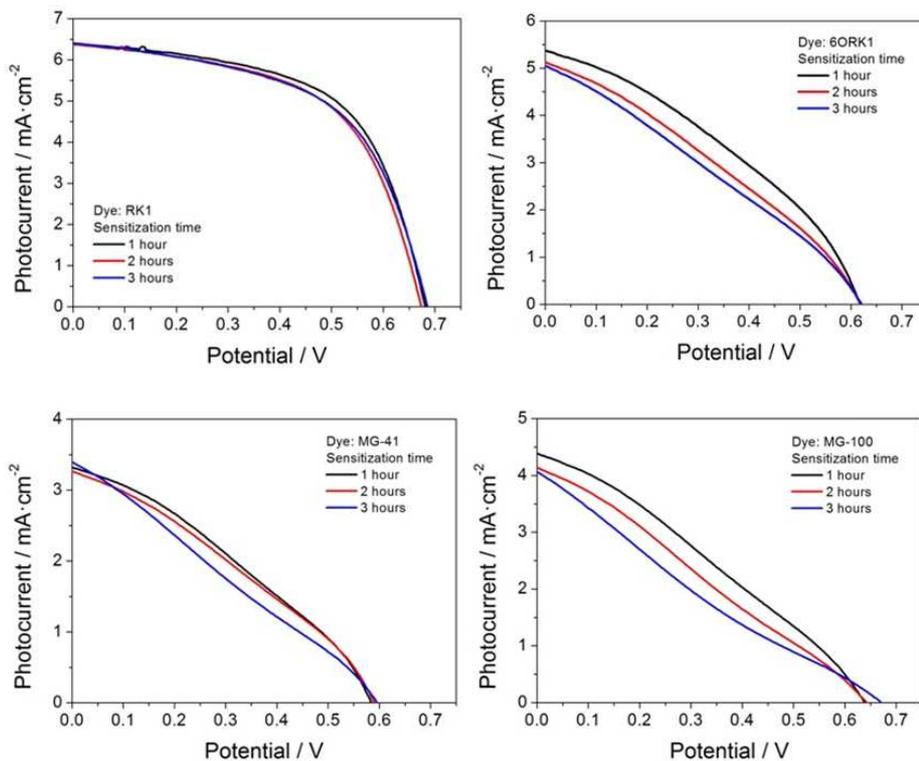


Figure 20 : Influence du temps de sensibilisation des électrodes de ZnO par les colorants sur l'efficacité de photo-conversion

Par ailleurs, la formation de complexes colorants- Zn^{2+} pourrait expliquer également la dégradation des électrodes importante dans le cas de **MG-100** dont la concentration est élevée sur les électrodes. Il a été observé que ces complexes participaient à l'absorption³⁶ mais nous pouvons envisager que ces complexes ne participent pas à l'injection des électrons dans le semi-conducteur. Ceci peut expliquer la forte absorption observée pour **MG-100** mais la faible densité de courant obtenue. Enfin, nous avons constaté dans les calculs théoriques que l'acide phosphonique ne contribuait pas à la LUMO, ce qui pourrait encore diminuer l'efficacité d'injection des électrons dans le ZnO contribuant à une faible densité de courant en court-circuit.

e. Conclusion

En résumé, nous avons synthétisé trois colorants en modifiant la fonction d'ancrage. Nous avons constaté peu de changements concernant les propriétés optiques en solution mis à part une diminution du coefficient d'extinction molaire des nouveaux colorants par rapport à leur référence **6ORK1**. Ce phénomène est principalement lié à une diminution de la conjugaison. Les quatre colorants qui portent les chaînes hexyloxy montrent des niveaux énergétiques équivalents déterminés expérimentalement ou théoriquement, ce qui confirme la position similaire des bandes d'absorption en spectroscopie UV-Visible. Les efficacités photovoltaïques sur TiO_2 sont satisfaisantes concernant les cellules contenant **MG-41** avec la double fonction acide cyanoacrylique (6,57 %) et **MG-100** qui porte un acide phosphonique (7,07 %) comparées à celles contenant **6ORK1** (9,41 %). En revanche, la fonction acide rhodanine-3-acétique de **MG-150** n'est pas efficace sur TiO_2 . Enfin, nous avons testé ces colorants, excepté **MG-150**, sur des électrodes de ZnO. Les résultats sont faibles avec les nouveaux colorants. Nous avons observé que le ZnO n'est pas stable en présence de fonctions acides. Or tous les nouveaux colorants portant des chaînes hexyloxy montrent en solution des pH inférieurs à celui de **RK1** et qui pourraient expliquer une plus forte dégradation des électrodes et de ce fait, leurs moins bonnes efficacités photovoltaïques en dispositifs. Il serait donc judicieux de développer de nouvelles fonctions d'ancrage moins acides pour l'utilisation de ce type de photo-anode. Une autre solution pourrait consister à former une couche de protection de TiO_2 sur les agrégats de ZnO qui est une méthode qui a déjà été utilisée dans la littérature.³⁷ Par la suite, nous nous intéresserons seulement au TiO_2 en combinaison avec des colorants portant la fonction acide cyanoacrylique comme fonction d'ancrage qui restent d'après notre étude les conditions les plus efficaces.

III. Influence de l'espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage sur les propriétés optiques, électrochimiques et photovoltaïques

Nous rappelons que dans cette partie, nous souhaitons étudier l'effet de la modification de l'espaceur π -conjugué en utilisant des motifs identifiés dans la littérature pour avoir conduit à des améliorations en terme de performances photovoltaïques. Nous allons ainsi remplacer le phényle placé entre le benzothiadiazole et la fonction d'ancrage par un furane, un phényle substitué par un fluor en ortho de la fonction d'ancrage et un thiophène.

a. Synthèse

Nous avons suivi la même stratégie que pour la synthèse de **RK1** décrite dans la littérature pour synthétiser les colorants avec les autres ponts π -conjugués (Schéma 2).³⁸ Les intermédiaires **6** et **8** ont été synthétisés en suivant des protocoles expérimentaux de la littérature.³⁹

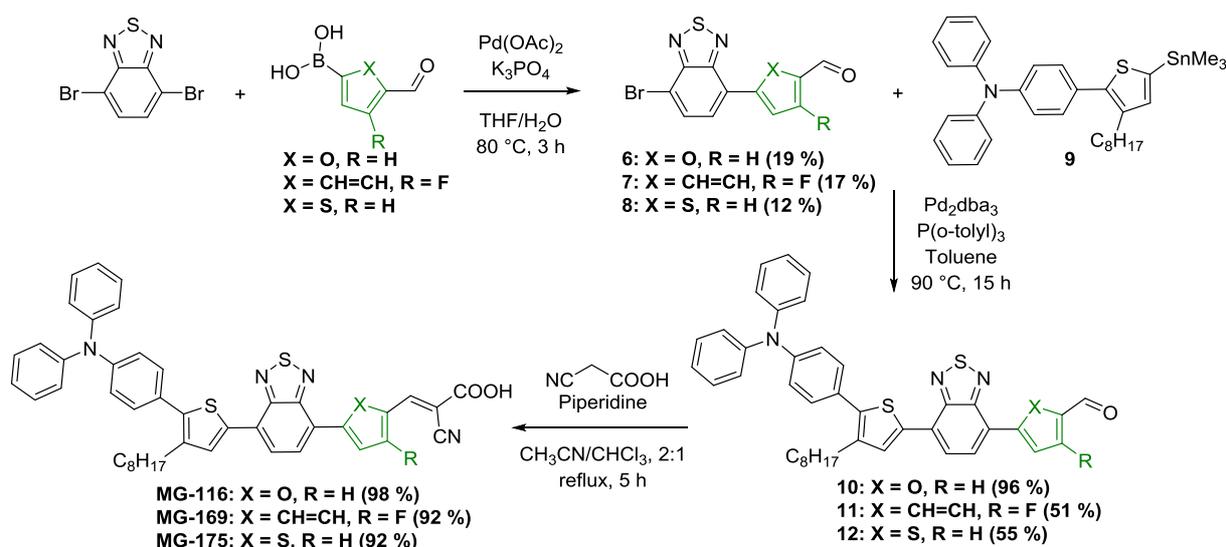


Schéma 2 : Synthèse des colorants avec différents espaceurs π -conjugués

La première étape consiste à réaliser une monosubstitution du 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole par réaction de Suzuki en partant de l'acide boronique du motif espaceur substitué par un aldéhyde. Nous observons un très faible rendement sur cette étape malgré de nombreuses tentatives d'optimisation réalisées avec le synthon à base de furane. D'ailleurs, les rendements rapportés de cette synthèse pour obtenir les intermédiaires **6** et **8** ne dépassent pas 29 %.³⁹ La réaction secondaire qui se produit est la disubstitution du dibromobenzothiadiazole. La deuxième étape est un couplage croisé de Stille incluant l'un des intermédiaires bromés portant un aldéhyde (**6**, **7** et **8**) et le composé **9** qui est un intermédiaire utilisé dans la synthèse de **RK1**.³⁸ Ce couplage donne généralement des rendements d'au moins

50 % et nous avons remarqué que l'étape limitante était la formation du dérivé stannique **9** à partir de la triphénylamine-thiophène correspondante. Enfin, les différents colorants sont obtenus avec d'excellents rendements dépassant le plus souvent 90 % à partir des aldéhydes **10**, **11** et **12** par une condensation de Knoevenagel avec l'acide cyanoacétique en présence de pipéridine. Ces rendements quasi-quantitatifs ont été obtenus grâce au séchage sous vide de l'acide cyanoacétique commercial qui est hygroscopique et qui conduit à de plus faibles rendements sans ce protocole. Ainsi, ces colorants montrent un schéma réactionnel très court mais le rendement global chute surtout à cause de la première étape qui consiste à monosubstituer le dibromobenzothiadiazole. D'autres optimisations sont en cours sur cette étape de synthèse pour de prochains colorants comportant un furane.

Nous allons maintenant étudier les différentes propriétés optiques, électroniques, théoriques et la stabilité de ces colorants.

b. Caractérisation des colorants

i. Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des colorants portant des ponts π -conjugués différents ont été mesurées par spectroscopie UV-Visible dans le dichlorométhane et greffés sur TiO_2 (Figure 21) et sont résumées dans le tableau 6.

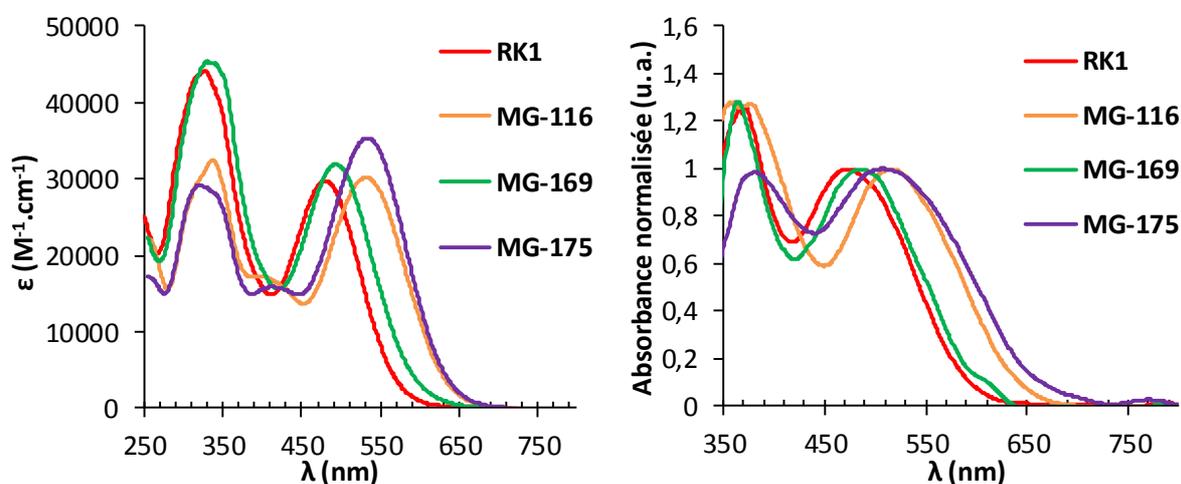


Figure 21 : Spectres d'absorption UV-Visible des colorants en solution 10^{-5} M dans le dichlorométhane (à gauche) et sur $2 \mu\text{m}$ de TiO_2 (à droite)

Le spectre d'absorption de tous les colorants est caractérisé par une bande située dans la partie UV entre 250 et 380 nm qui correspond à une transition π - π^* liée au système π -conjugué des molécules. Nous remarquons une bande supplémentaire pour les colorants qui portent un furane (**MG-116**) et un thiophène (**MG-175**) entre 380 nm et 450 nm. Cependant

dans ces deux colorants, le coefficient d'extinction molaire de la bande située dans l'UV est moins élevé que dans les colorants **RK1** et **MG-169** qui portent un phényle. Cette bande additionnelle pourrait être due à une meilleure planéité de la molécule avec le furane qui augmenterait le caractère π -conjugué le long de la structure et décalerait une transition π - π^* qui était dans l'UV dans le cas des phényles, vers les plus grandes longueurs d'onde. En effet, nous avons vu en début de ce chapitre qu'il existe un angle de torsion plus important entre le benzothiadiazole et le phényle qu'entre le benzothiadiazole et le furane ou le thiophène. Notamment, nous avons pu confirmer cette explication en réalisant des calculs théoriques des niveaux énergétiques de **RK1** et **MG-116**. La meilleure planéité dans le colorant **MG-116** a permis d'augmenter l'énergie du niveau HOMO-1 délocalisé sur toute la molécule et de diminuer le niveau énergétique LUMO localisée entre le benzothiadiazole et la fonction d'ancrage (Figure 22). Ceci explique l'apparition de la nouvelle bande d'absorption π - π^* dont le pied de bande doit avoisiner 450 nm dans le cas de **MG-116** qui correspond à la transition HOMO-1/LUMO. La bande située dans l'UV semble être la contribution des deux transitions HOMO/LUMO +1 et HOMO-1/LUMO+1 dans le cas de **MG-116**.

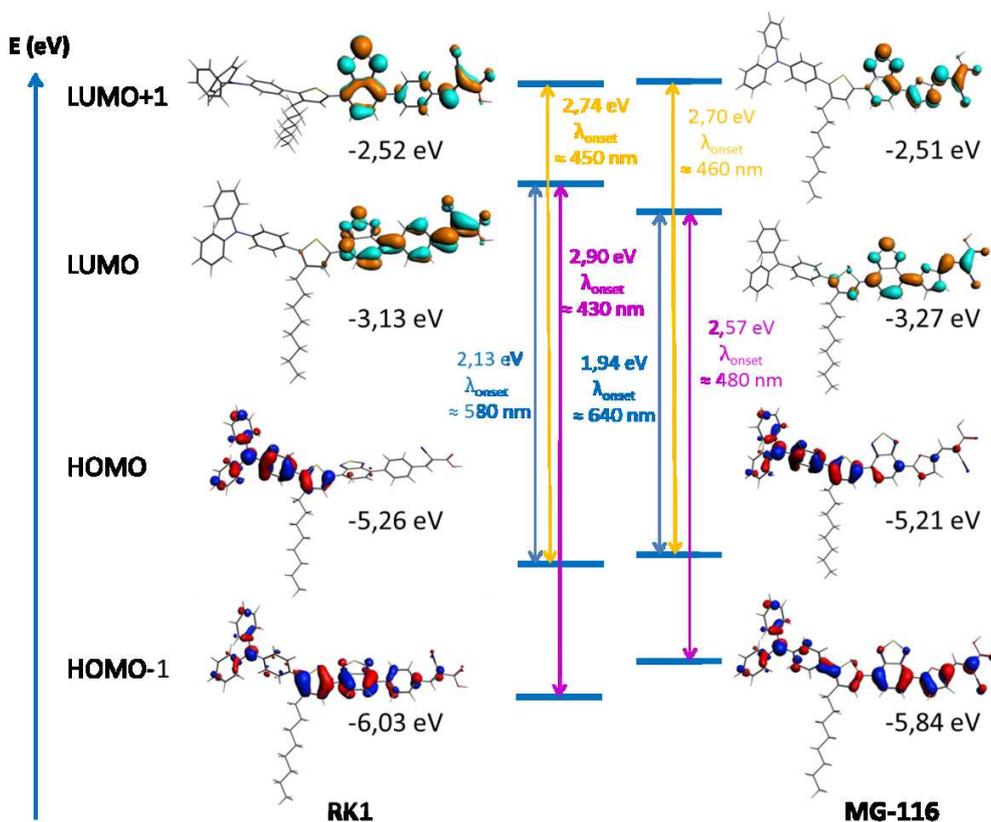


Figure 22 : Niveaux énergétiques de **RK1** et de **MG-116** déterminées par la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP

Enfin, nous notons un déplacement bathochrome de la bande ICT des trois nouveaux colorants par rapport à celle de **RK1**. Plus précisément, le remplacement du phényle dans **RK1** par un furane dans **MG-116** décale de près de 50 nm vers le rouge du pic d'absorption maximale. Ce décalage peut être expliqué par le même argument que précédemment à savoir que la planéité de la molécule est meilleure avec le furane, ce qui diminue la LUMO du colorant et conduit à un écart HOMO-LUMO plus faible. Un effet similaire est observé lorsque le phényle est remplacé par un thiophène dans **MG-175**. De plus, une augmentation du coefficient d'extinction molaire est observée pour ce colorant égal à $35400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ soit une augmentation de plus de $5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ comparé à celui de **RK1**. Quant à **MG-169**, l'addition d'un fluor en ortho de la fonction d'ancrage sur le phényle n'a qu'un léger impact sur la position de la bande ICT avec un décalage de 8 nm par rapport à celle de **RK1** qui peut être dû à l'effet inductif attracteur du fluor.

Ainsi, l'écart HOMO-LUMO des colorants se classe dans l'ordre du plus grand au plus petit : **RK1** > **MG-169** > **MG-116** \approx **MG-175**.

Tableau 6 : Propriétés optiques des colorants avec différents ponts π -conjugués dans le dichlorométhane et sur TiO_2

Colorant	λ_{abs}^a (ϵ) (nm) ($(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)	λ_{onset}^a (nm)	E_g^b (eV)	$\lambda_{\text{max}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$E_g \text{TiO}_2^b$ (eV)
RK1	329 (44500), 481 (29800)	572	2,17	370, 476	591	2,10
MG-116	334 (32600), 395 (17300), 530 (30200)	628	1,97	512	640	1,94
MG-169	332 (45700), 489 (32000)	589	2,11	365, 482	602	2,06
MG-175	317 (29400), 410 (15900), 531 (35400)	630	1,97	380, 504	660	1,88

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de $2 \mu\text{m}$ de TiO_2 .

Lorsque les colorants sont greffés sur TiO_2 , le pic d'absorption maximale de la bande ICT est décalé vers le bleu de 5 nm pour **RK1**, de 7 nm pour **MG-169**, de 18 nm pour **MG-116** et de 27 nm pour **MG-175** par rapport aux valeurs en solution. Nous avons déjà observé ce décalage dans le cas des colorants avec différentes fonctions d'ancrage qui peut provenir de la déprotonation de l'acide carboxylique.²⁴⁻²⁵ En revanche, le pied de la bande ICT des colorants sur TiO_2 est décalé vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celui mesuré en solution de 12 nm pour **MG-116**, de 13 nm pour **MG-169**, de 19 nm pour **RK1** et de 30 nm pour

MG-175. Les décalages du λ_{\max} vers le bleu et du λ_{onset} vers le rouge provoquent l'élargissement de la bande ICT sur TiO_2 .

Il est connu également, qu'en étendant le système π -conjugué, les interactions π - π augmentent et les colorants ont plus tendance à s'agréger.⁴⁰⁻⁴¹ Selon la théorie de l'exciton de Kasha,⁴² un déplacement hypsochrome du spectre d'absorption sur TiO_2 par rapport à celui en solution peut être attribué à une agrégation de type H des colorants sur la surface de l'oxyde (Figure 23).

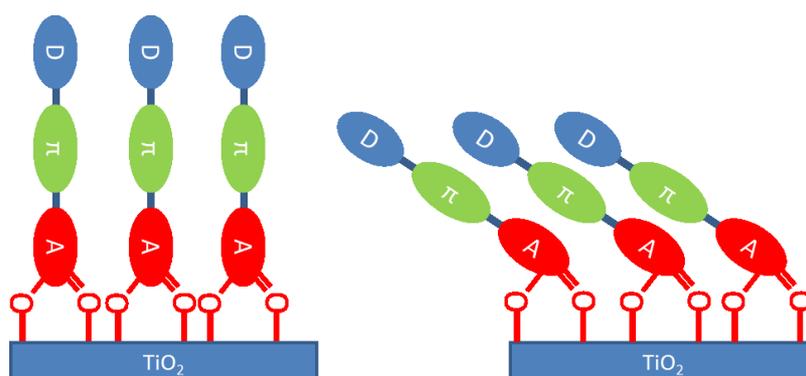


Figure 23 : Représentation des agrégats H (à gauche) et des agrégats J (à droite) selon la théorie de Kasha

Les agrégats de type J causent un déplacement bathochrome et un élargissement des bandes d'absorption des colorants greffés sur la surface de TiO_2 en comparaison avec les bandes observées en solution. Les agrégats de type H sont connus pour induire un piégeage des états excités par transfert de charge intermoléculaire qui peut se traduire par l'extinction de la fluorescence et peut conduire en cellule à une mauvaise injection des charges vers le TiO_2 .⁴³

Ainsi, le décalage vers le bleu des pics d'absorption de la bande ICT des colorants sur TiO_2 par rapport à ceux mesurés en solution peut être expliqué par la présence d'agrégats H. Plus les colorants ont tendance à former des agrégats de type H, plus le décalage vers le bleu est important. Ainsi, nous pouvons nous attendre, notamment pour les colorants **MG-116** et **MG-175** qui présentent les décalages les plus élevés, qu'ils conduisent à de plus faibles densités de courants en dispositifs par rapport aux autres colorants dues à de mauvaises injections.

Comparons maintenant les propriétés optiques des colorants sur TiO_2 entre eux. Nous retrouvons les mêmes effets induits par le remplacement du pont π -conjugué phényle de **RK1** que ceux apparus en solution. Nous observons à nouveau un faible décalage de 6 nm vers les plus grandes longueurs d'onde du pic de la bande ICT entre **RK1** et **MG-169**. Nous constatons également, comme en solution, un décalage plus important en remplaçant le phényle de **RK1** par un furane de 36 nm dans **MG-116** et par un thiophène de 28 nm dans **MG-175** des pics

d'absorption maximale sur TiO_2 . L'ordre décroissant des largeurs de bande interdite reste le même, c'est-à-dire, $\text{RK1} > \text{MG-169} > \text{MG-116} > \text{MG-175}$.

ii. Voltammétrie cyclique des colorants portant différents espaceurs π -conjugués

Nous allons maintenant nous intéresser aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane (Figure 24).

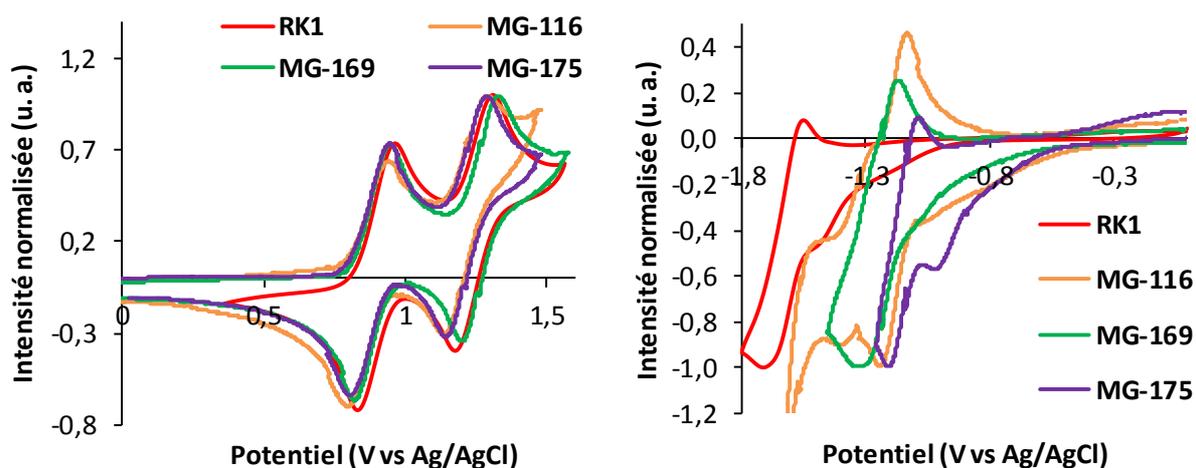


Figure 24 : Voltampérogrammes en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) en solution dans le dichlorométhane des colorants

Les valeurs des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des colorants avec différents espaceurs π -conjugués portant la fonction d'ancrage acide cyanoacrylique sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Niveaux énergétiques des colorants avec différents ponts π -conjugués déterminés par voltammétrie cyclique

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _{g CV} ^c (eV)
RK1	-5,56	-3,28	2,28
MG-116	-5,52	-3,67	1,85
MG-169	-5,54	-3,68	1,86
MG-175	-5,53	-3,75	1,78

a) Calculé à partir de $-(E_{\text{ox1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{\text{red1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

Nous n'observons aucune différence entre les colorants contenant différents espaceurs, en ce qui concerne l'énergie du niveau HOMO. Comme nous l'avons vu dans les cas de **RK1** et **MG-116**, l'orbitale moléculaire HOMO est localisée sur le groupement donneur de la molécule, soit l'enchaînement triphénylamine-thiophène. Or, nous modifions ici le pont π -conjugué entre le benzothiadiazole et la fonction d'ancrage donc nous ne nous attendons, à priori, à aucun changement concernant la HOMO, ce qui est confirmé expérimentalement.

En revanche, la LUMO étant localisée globalement du benzothiadiazole à la fonction d'ancrage dans **RK1** et **MG-116**, nous nous attendons à ce qu'elle soit modifiée de manière assez prononcée. En effet, lorsque nous remplaçons le phényle dans **RK1** par un furane dans **MG-116**, par un phényle substitué par un fluor dans **MG-169** et par un thiophène dans **MG-175**, la LUMO est abaissée respectivement de 0,39 eV, 0,40 eV et 0,47 eV comparée à sa valeur pour **RK1**. L'abaissement de la LUMO dans **MG-169** peut être expliqué par le caractère inductif attracteur du fluor. Quant à **MG-116** et **MG-175**, la plus basse énergie de la LUMO peut provenir de l'augmentation de la planéité entre le benzothiadiazole d'une part, et le furane ou le thiophène d'autre part, favorisant l'extension et le caractère accepteur de la LUMO qui se localise entre le benzothiadiazole et la fonction d'ancrage. Finalement, en accord avec celui déterminé par spectroscopie UV-Visible, nous conservons l'ordre décroissant de l'écart HOMO-LUMO suivant : **RK1** > **MG-169** \approx **MG-116** > **MG-175**.

Ces colorants possèdent des niveaux énergétiques HOMO et LUMO adaptés pour l'utilisation en dispositifs photovoltaïques sur TiO₂.

c. Performances photovoltaïques des colorants sur TiO_2

i. Tests avec un électrolyte liquide

Nous avons collaboré une nouvelle fois avec Solaronix pour tester les colorants avec différents espaceurs π -conjugués. Les cellules ont été assemblées et testées à Solaronix. Les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs contenant les quatre colorants **RK1**, **MG-116**, **MG-169** et **MG-175** sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de colorants greffés sur TiO_2 avec un électrolyte liquide mesurées à Solaronix

Colorant	Épaisseur de TiO_2 (μm)	Conditions de sensibilisation	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
RK1		0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1, 15 h	707	16,83	71	8,44
MG-116	14 (T/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1, 15 h	647	16,83	71	7,69
MG-169		0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1, 15 h	651	16,78	71	7,71
MG-175	12 (T/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$, 2:1, 15 h	613	14,93	73	6,70

Aire active de 36 mm^2 . Electrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I_2), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Les performances sont plutôt encourageantes pour un premier test puisque les efficacités de photo-conversion sont assez voisines pour **MG-116** et **MG-169** avec des valeurs proches de 7.7%. Concernant **MG-175**, il conduit à un rendement photovoltaïque en cellule légèrement plus faible à 6,70 % mais il faut noter que cette cellule a été réalisée avec une épaisseur plus fine de TiO_2 . Ainsi, après ces premiers tests, il apparaît que les modifications de l'espaceur π -conjugué de **RK1** n'ont pas permis d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques contrairement à ce qui était attendu en suivant les données de la littérature que nous avons discuté au début de ce chapitre.^{12,13,17}

Une baisse de la V_{oc} est observée pour les cellules contenant **MG-116** et **MG-175**. Ce résultat pourrait être lié à un plus fort taux de recombinaison entre les électrons photo-injectés dans le TiO_2 et le colorant oxydé provoqué par la plus grande planéité des molécules utilisant le furane et le thiophène.^{12,13,15} Alors qu'une augmentation de la densité de courant due à l'élargissement du spectre d'absorption pouvait être attendue, la densité de courant de la cellule à base de **MG-116** est juste égale à celle de la cellule contenant **RK1**. Quant à la cellule

sensibilisée avec **MG-175**, elle délivre une plus faible densité de courant. Elle peut être expliquée par une épaisseur d'électrode plus faible, conduisant à un taux de greffage de colorants plus faible et donc une génération de charges moins élevée. Au final, ces deux colorants conduisent en cellule à des rendements plus faibles.

Enfin, l'addition d'un fluor en ortho de la fonction d'ancrage sur **MG-169** n'a pas permis, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature,^{17,20,21} d'augmenter la V_{oc} . Au contraire, une faible diminution de 56 mV par rapport à **RK1** est observée. En revanche, la densité de courant fournie par la cellule contenant **MG-169** est égale à celle de la cellule sensibilisée par **RK1**. D'une plus faible V_{oc} et d'une densité de courant équivalente, il résulte que **MG-169** conduit à une moins bonne efficacité en cellule que **RK1**.

Nous venons d'étudier les performances photovoltaïques de nos colorants en cellule avec un électrolyte liquide. Mais comme nous en avons discuté dans le premier chapitre, il est important d'avoir des dispositifs stables. Or les électrolytes liquides comme ceux basés sur l'acétonitrile peuvent s'évaporer ou causer des fuites, c'est pourquoi nous les remplaçons par des liquides ioniques possédant une tension de vapeur très faible évitant ces inconvénients. Nous avons donc testé ces trois nouveaux colorants et **RK1** comme référence en cellule à base de liquide ionique.

ii. Tests avec un liquide ionique

Les cellules ont été réalisées comme précédemment chez Solaronix et remplies avec un de leurs liquides ioniques, le Z952, qui permet de concevoir et réaliser des dispositifs stables sur une longue période de plus de 2300 heures.⁴⁴ Seule une modification a été effectuée sur les différentes couches de TiO_2 par rapport à celles employées dans les cellules à base d'un électrolyte liquide. En effet, entre la couche transparente et la couche de réflexion, il a été déposé une couche de TiO_2 contenant des macropores qui permettent une meilleure diffusion du liquide ionique qui est plus visqueux qu'un électrolyte liquide.⁴⁵ En effet, cette plus grande viscosité diminue la vitesse de diffusion des espèces redox au sein de la cellule donc la régénération du colorant par les ions triiodure, ce qui influe sur la densité de courant en court-circuit du dispositif.⁴⁶⁻⁴⁷ Ceci explique que les rendements photovoltaïques des cellules sont généralement moins élevés avec un liquide ionique qu'avec un électrolyte liquide. Les caractéristiques de ces cellules sont données dans le tableau 9.

Tableau 9 : Performances photovoltaïques des colorants sur TiO₂ avec un liquide ionique mesurées à Solaronix

Colorant	Laboratoire de test Epaisseurs TiO ₂	Conditions de sensibilisation	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
RK1		0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 15 h	667	16,14	66	7,07
MG-116	8,5 (T/SP + MC/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 15 h	581	15,90	66	6,14
MG-169		0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 15 h	614	15,17	67	6,22
MG-175		0,2 mM + 2 mM CDCA, EtOH/CHCl ₃ , 2:1, 15 h	585	15,93	69	6,39

Surface active de 36 mm². Liquide ionique Z952.

Les efficacités des cellules sensibilisées par les colorants avec différents ponts π -conjugués entre 6,14 % et 7,07 % sont satisfaisantes en sachant que le record en utilisant un liquide ionique est de 8,5 %.⁴⁸ Il apparaît que la densité de courant des cellules contenant **MG-169** est inférieure d'environ 7 % à celle des cellules à base de **RK1** alors qu'elles sont du même ordre en électrolyte liquide. Les tensions en circuit ouvert des dispositifs contenant **MG-116**, **MG-169** et **MG-175** sont inférieures à celle de la cellule sensibilisée par **RK1** comme c'était le cas avec l'électrolyte liquide. Notons que la V_{oc} des cellules, avec un liquide ionique, à base de **MG-169** est supérieure de 33 mV à celle des cellules à base de MG-116, alors qu'elles sont du même ordre avec un électrolyte liquide.

Comme les liquides ioniques sont utilisés pour améliorer la stabilité des dispositifs par rapport aux électrolytes liquides, ils permettent d'étudier les performances des cellules soumises à un ensoleillement continu de 1000 W.m⁻² à 65 °C pendant des milliers d'heures. Ceci permet d'estimer le temps de vie des dispositifs photovoltaïques puisqu'il est considéré qu'un ensoleillement continu de 1000 W.m⁻² pendant 1000 heures équivaut à une année sous des conditions réelles d'utilisation. Ainsi, les performances obtenues avec ces colorants sous des conditions appelées ISOS-L2,⁴⁹ c'est-à-dire dans des cellules de laboratoire placées sous un simulateur solaire à 1000 W.m⁻² à 65 °C avec une humidité relative ambiante, sont présentées dans la figure 25. Les tests concernant **MG-175** étant plus récents, à ce jour, nous n'avons le suivi des caractéristiques photovoltaïques des cellules contenant ce colorant que sur 1056 heures.

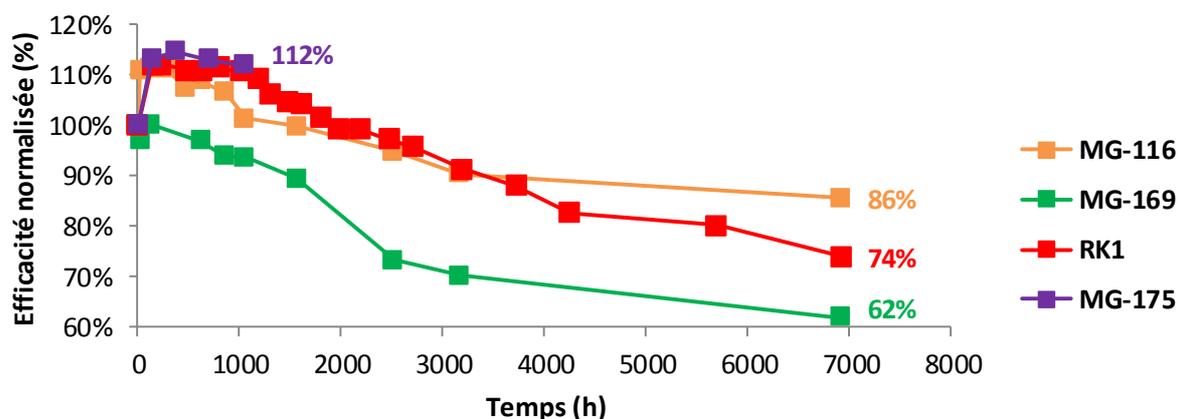


Figure 25 : Evolution des rendements de conversion des cellules en fonction du temps d'ensoleillement sous des conditions ISOS-L2 avec un liquide ionique

Nous observons qu'au début de l'éclairement, l'efficacité augmente très légèrement pour **MG-169** mais de façon prononcée pour **RK1** et **MG-116**. Cette amélioration peut être expliquée par le chauffage de la cellule à 65 °C qui entraîne une baisse de la densité et de la viscosité de l'électrolyte lui permettant de mieux pénétrer dans les pores.⁵⁰⁻⁵¹ En outre, plus la température augmente, plus la conductivité du liquide ionique augmente. Ceci induit une meilleure diffusion des espèces redox, ce qui favorise la régénération du colorant oxydé et peut entraîner une augmentation de la densité de courant, comme par exemple, de 12,03 mA.cm⁻² à t = 0 h à 14,79 mA.cm⁻² à t = 24 h pour la cellule sensibilisée par **MG-116**.

Nous constatons sur ce graphique que le dérivé avec le furane **MG-116** est le plus stable parmi les trois colorants après 7000 heures sous des conditions ISOS-L2 avec une perte de seulement 14 % de son efficacité initiale. Rappelons que **RK1**, en dispositif, qui maintient 74 % de son efficacité initiale au bout de 7000 heures, est l'un des sensibilisateurs organiques les plus stables reportés dans la littérature.^{6,38} La meilleure stabilité des cellules basées sur un colorant contenant un furane par rapport à celles basées sur l'homologue qui porte un phényle, a déjà été observée et a été attribuée à la meilleure planéité de la molécule contenant le furane.⁵² En effet, selon les auteurs, la non-planéité du colorant portant un phényle pourrait induire la désorption du colorant et donc une stabilité dégradée. La cellule contenant **MG-175** montre sur 1000 heures une stabilité similaire à celles des cellules contenant **RK1** et **MG-116**. Comme la planéité de **MG-175** est voisine de celle de **MG-116**, nous pouvons nous attendre à ce que ce colorant montre en cellule une aussi bonne stabilité que celle des dispositifs contenant le colorant portant le furane. Enfin, le colorant portant un fluor sur le phényle, **MG-169**, conduit à la plus mauvaise stabilité avec une perte de 38 % de l'efficacité initiale de la cellule. Nous en concluons que l'espaceur π -conjugué joue un rôle dans la stabilité des dispositifs et nous

retiendrons que, pour cette série basée sur **RK1**, l'ordre de stabilité décroissante est furane \approx thiophène > phényle > phényle-fluoré.

d. Conclusion

En résumé, les nouveaux ponts π -conjugués à base de furane et de thiophène permettent de décaler de près de 50 nm la bande ICT et de passer d'une couleur orange avec **RK1** à une couleur plutôt rosée-violacée appelée bourgogne pour **MG-116** et **MG-175** (Figure 26).



Figure 26 : Solutions des colorants avec différents ponts π -conjugués dans le dichlorométhane. De gauche à droite : **RK1** (orange), **MG-116** (bourgogne), **MG-169** (rouge), **MG-175** (bourgogne)

Ceci est intéressant pour atteindre les plus grandes longueurs d'onde et pouvoir notamment synthétiser des colorants organiques de couleurs plus rares comme le bleu ou le vert. Quant à l'addition d'un fluor sur le phényle de **MG-169**, elle a un impact plus modéré sur l'absorption, se traduisant par un passage de l'orange au rouge en solution. Concernant les propriétés électroniques, les différentes modifications sur l'espaceur π -conjugué ont toutes entraîné une baisse du niveau énergétique LUMO d'environ 0,4 eV. Cependant, celui-ci reste positionné correctement par rapport au bas de la bande de conduction de l'oxyde pour assurer l'injection des électrons. L'origine de cette baisse du niveau LUMO de **MG-116** et **MG-175** se trouve dans l'accroissement du caractère π -conjugué de la partie électro-acceptrice induit par un angle de torsion faible entre le benzothiadiazole et le furane ou le thiophène. Dans le cas de **MG-169** contenant un phényle substitué par un fluor en ortho de la fonction d'ancrage, l'explication de la baisse du niveau LUMO est l'effet inductif accepteur du fluor.

L'objectif recherché à travers la synthèse de trois nouveaux colorants dans lesquels l'espaceur π -conjugué a été modifié en s'inspirant de la littérature était d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques par rapport à celles obtenues avec **RK1**. Cet objectif n'a pas été atteint. L'efficacité obtenue avec les trois nouveaux colorants varie entre 87 % et 91 % de celle obtenue avec **RK1**, aussi bien avec un électrolyte liquide qu'avec un liquide ionique. Un résultat positif doit toutefois être noté. Le colorant **MG-116** dans lequel un furane remplace

le phényle de **RK1**, conduit à une meilleure stabilité des dispositifs sous éclairement ISOS-L2. Bien que le rendement avec **MG-116** avant vieillissement soit inférieur à celui obtenu avec **RK1**, 6,14 % contre 7,07 %, après 7000 heures d'éclairage, celui-ci devient équivalent avec les deux colorants autour de 5,3 %. Ainsi, le furane permet d'obtenir des cellules au moins aussi stables que **RK1** et possédant une couleur différente comme nous l'avons vu dans la figure 26. Cette dernière propriété peut être un critère intéressant pour la commercialisation des colorants.

IV. Conclusion générale

Nous retiendrons dans ce chapitre qu'il serait souhaitable de modifier l'acide cyanoacrylique qui montre des problèmes de stabilité à haute température telle que 85 °C. Cependant, il faut tenir compte du fait que la conjugaison de la partie centrale de la molécule avec la fonction d'ancrage est importante afin d'assurer une bonne injection des électrons dans l'oxyde afin d'obtenir des densités de courant élevées. Dans le cas du ZnO, il serait souhaitable d'imaginer des colorants moins acides pour éviter d'attaquer la surface de l'électrode, ce qui contribue à détériorer les performances photovoltaïques. Nous avons souhaité par la suite développer la synthèse de nouveaux colorants avec l'acide cyanoacrylique qui garde les meilleures propriétés de rendement de conversion photoélectrique et de stabilité à 65 °C sur TiO₂.

Dans une deuxième partie, nous avons voulu réaliser de minimes modifications sur **RK1** pour tenter d'améliorer son efficacité de photo-conversion déjà élevée. Nous nous sommes inspirés de la littérature qui suggérait de remplacer le phényle par un furane ou un thiophène et d'ajouter un fluor en ortho de la fonction d'ancrage sur le phényle, modifications qui avaient permis d'augmenter les performances.^{12,13,17} Toutes ces modifications n'ont pas permis d'améliorer les efficacités photovoltaïques obtenues par les cellules à base de **RK1**. Nous en concluons que l'influence de ces espaceurs π -conjugués ne peut pas être généralisable à toutes les structures de colorants. Malgré une légère baisse des performances des cellules avec ces nouveaux colorants par rapport à celle de la cellule contenant **RK1**, nous avons montré que le furane utilisé comme espaceur π -conjugué était intéressant, premièrement pour décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde et obtenir une nouvelle couleur et deuxièmement pour augmenter la stabilité des dispositifs photovoltaïques.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'optimisation d'un autre segment dans la structure de **RK1** en modifiant substantiellement le système π -conjugué central, soit en remplaçant l'unité électro-acceptrice, soit en élargissant ce système π -conjugué, ce qui impliquera d'augmenter le nombre de chaînes alkyles pour garder une bonne solubilité.

V. Références

- ¹ A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2001**, 9, 425-438
- ² F. Sauvage, *Advances in Chemistry*, **2014**, 939525
- ³ C. Chen, X. Yang, M. Cheng, F. Zhang, L. Sun, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1270-1275
- ⁴ J. A. Mikroyannidis, P. Suresh, M. S. Roy, G. D. Sharma, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 3002-3010
- ⁵ W.-I. Hung, Y.-Y. Liao, T.-H. Lee, Y.-C. Ting, J.-S. Ni, W.-S. Kao, J. T. Lin, T.-C. Wei, Y.-S. Yen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 2152-2155
- ⁶ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2010-2018
- ⁷ T. P. Chou, Q. Zhang, G. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 18804-18811
- ⁸ W.-C. Chang, C.-H. Lee, W.-C. Yu, C.-M. Lin, *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**, 7, 688
- ⁹ J. Idígoras, M. Godfroy, D. Joly, A. Todinova, P. Maldivi, G. Oskam, R. Demadrille, J. A. Anta, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 68929-68938
- ¹⁰ S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 1291-1302
- ¹¹ A. Yella, C. Mai, S. M. Zakeeruddin, S. Chang, C. Hsieh, C. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2973-2977
- ¹² J. He, F. Guo, X. Li, W. Wu, J. Yang, J. Hua, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7903-7915
- ¹³ M. Z. Yigit, H. Bilgili, E. Sefer, S. Demic, C. Zafer, M. Can, S. Koyuncu, *Electrochim. Acta*, **2014**, 147, 617-625
- ¹⁴ Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, Y. Lin, Y. Shi, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 25140-25147
- ¹⁵ X. Zhang, L. Chen, X. Li, J. Mao, W. Wu, H. Agren, J. Hua, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4063-4072
- ¹⁶ W. Ying, F. Guo, J. Li, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, J. Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 4215-4224
- ¹⁷ B.-S. Chen, D.-Y. Chen, C.-L. Chen, C.-W. Hsu, H.-C. Hsu, K.-L. Wu, S.-H. Liu, P.-T. Chou, Y. Chi, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 1937-1945
- ¹⁸ Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 21818-21824
- ¹⁹ J. H. Yum, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 424005
- ²⁰ A. Scrascia, L. De Marco, S. Laricchia, R. A. Picca, C. Carlucci, E. Fabiano, A. L. Capodilupo, F. D. Sala, G. Gigli, G. Ciccarella, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 11909-11921
- ²¹ D.-Y. Chen, Y.-Y. Hsu, H.-C. Hsu, B.-S. Chen, Y.-T. Lee, H. Fu, M.-W. Chung, S.-H. Liu, H.-C. Chen, Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5256-5258
- ²² S. Buathong, D. Ung, T. Jean Daou, C. Ulhaq-Bouillet, G. Pourroy, D. Guillon, L. Ivanova, I. Bernhardt, S. Bégin-Colin, B. Donnio, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 12201-12212
- ²³ X. Qian, W.-Y. Chang, Y.-Z. Zhu, S.-S. Wang, B. Pan, L. Lu, J.-Y. Zheng, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 47422-47428

- ²⁴ J. Yang, P. Ganesan, J. Teuscher, T. Moehl, Y. J. Kim, C. Yi, P. Comte, K. Pei, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, H. Tian, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5722-5730
- ²⁵ Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7224-7230
- ²⁶ S.-W. Lee, K.-S. Ahn, K. Zhu, N. R. Neale, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 21285-21290
- ²⁷ S. H. Kim, C. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2013**, 34, 831-836
- ²⁸ S. Ito, K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jiroousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2006**, 14, 589-601
- ²⁹ T. N. Murakami, E. Yoshida, N. Koumura, *Electrochim. Acta*, **2014**, 131, 174-183
- ³⁰ Y. Liang, B. Peng, J. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 10992-10998
- ³¹ J. Liu, K. Wang, F. Xu, Z. Tang, W. Zheng, J. Zhang, C. Li, T. Yu, X. You, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 6492-6496
- ³² B. C. O'Regan, F. Lenzmann, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4342-4350
- ³³ J. A. Anta, J. Idígoras, E. Guillén, J. Villanueva-Cab, H. J. Mandujano-Ramírez, G. Oskam, L. Pellejà, E. Palomares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 10285-10299
- ³⁴ Y. Numata, A. Islam, H. Chen, L. Han, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8548-8552
- ³⁵ G. A. Sewvandi, C. Chen, T. Ishii, T. Kusunose, Y. Tanaka, S. Nakanishi, Q. Feng, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 20184-20192
- ³⁶ H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2570-2574
- ³⁷ C. Xu, J. Wu, U. V. Desai, D. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8122-8125
- ³⁸ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4033
- ³⁹ L. Cabau, C. V. Kumar, A. Moncho, J. N. Clifford, N. López, E. Palomares, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 1368-1375
- ⁴⁰ K. Hara, Z.-S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 15476-15482
- ⁴¹ Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993-4003
- ⁴² M. Kasha, *Spectroscopy of the Excited State*, **1976**, Plenum, New York, p. 337
- ⁴³ Y. Ooyama, Y. Kagawa, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 22, 3613-3621
- ⁴⁴ M. Marszalek, F. Duriaux Arendse, J.-D. Decoppet, S. Salem Babkair, A. Ahmad Ansari, S. S. Habib, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4, 1301235
- ⁴⁵ Détails de la couche macroporeuse : <http://shop.solaronix.com/titania-pastes/ti-nanoxide-mc-sp.html>, Consulté le 19 mai 2016.
- ⁴⁶ S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2187-2202
- ⁴⁷ J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. fan, G. Luo, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 2136-2173
- ⁴⁸ D. Shi, N. Pootrakulchote, R. Li, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2008**, 112, 17046-17050

⁴⁹ M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. (Jimmy) Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D. M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A. J. J. M. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, 95, 1253-1267

⁵⁰ Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2008**, 7, 626-630

⁵¹ D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7732-7733

⁵² S. Qu, B. Wang, G. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, J. Hua, *Dyes and Pigments*, **2012**, 92, 1384-1393

Chapitre III :

Variation du chromophore central et effet des chaînes solubilisantes

I. Contextualisation

Nous avons vu précédemment que **RK1** conduisait à une excellente efficacité de 10,2 % lorsqu'il est utilisé en dispositif alors que son spectre d'absorption est le moins large de tous les colorants que nous avons synthétisés jusqu'à présent avec un pied de bande à 572 nm dans le dichlorométhane.¹⁻² En dispositif, le pied du spectre IPCE se situe vers 675 nm, ce qui, d'après l'intégration du spectre solaire (Figure 1), devrait induire une densité de courant maximale de 20,01 mA.cm⁻² si l'efficacité était de 100 % sur tout le spectre. Nous avons vu que nous pouvions élargir son spectre d'absorption pour éventuellement collecter plus de photons en introduisant des chaînes hexyloxy sur le groupement donneur ou en remplaçant l'espaceur π -conjugué.

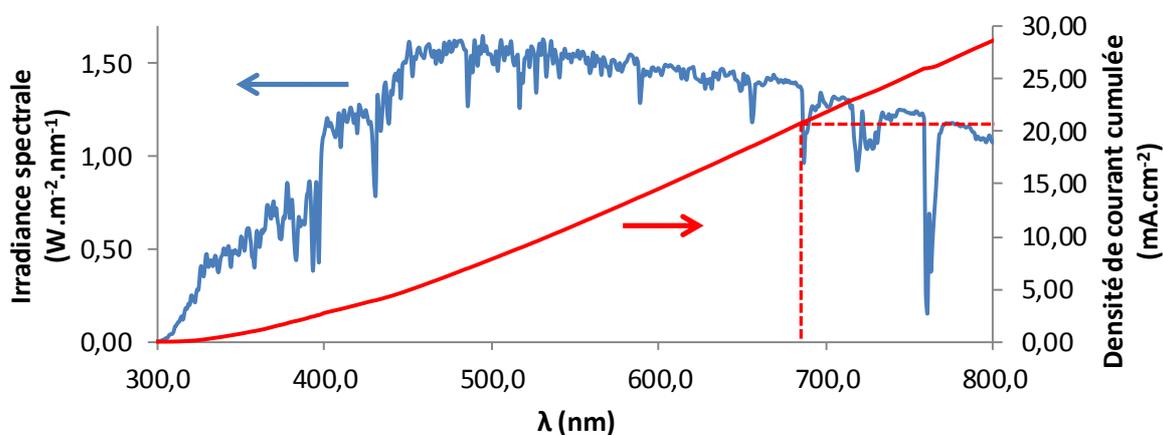


Figure 1 : Densité de courant cumulée avec le pied de bande du spectre IPCE de la cellule contenant **RK1** à 675 nm

Dans ce chapitre, nous allons étudier deux voies possibles pour élargir, décaler ou renforcer le spectre d'absorption.

La première voie que nous aborderons en début de ce chapitre est de remplacer le chromophore central de **RK1**, le benzothiadiazole, par une unité plus ou moins électro acceptrice et mesurer l'influence de cette modification sur les différentes propriétés des colorants.³⁻⁴ Nous avons choisi la quinoxaline et la thiényopyrazine comme chromophores centraux qui sont considérés comme des accepteurs assez forts dans le domaine des polymères π -conjugués.⁵ Dans le cadre des travaux de doctorat de Florent Caffy, qui travaillait sur des polymères à base de quinoxaline,⁶ une série de quinoxalines substituées par des groupes thiophènes sur la partie pyrazine a été synthétisée. Damien Joly, post-doctorant, a repris un de ces précurseurs comme brique moléculaire centrale pour synthétiser **QX1** (Figure 2) avec une structure protégée par le même brevet que **RK1**.⁷

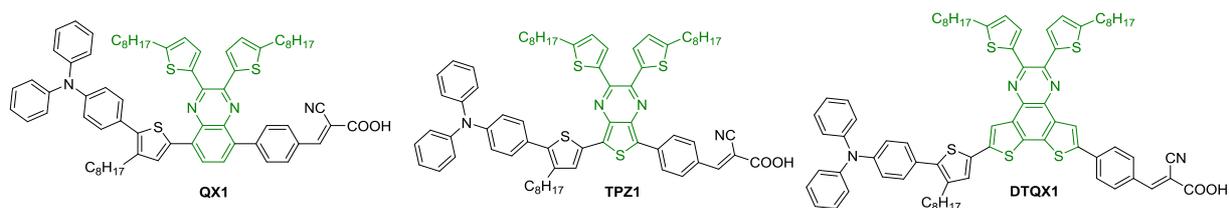


Figure 2 : Structure des colorants avec différents chromophores électro-déficients

Depuis que ce colorant **QX1** a été synthétisé dans notre laboratoire, de nombreux articles sont parus sur des sensibilisateurs contenant une unité quinoxaline conduisant à de forts rendements photovoltaïques notamment celui de 9,24 % d'une cellule à base d'**IQ4** (Figure 3) et celui de 8,76 % d'un dispositif contenant **IQ12**.⁸⁻⁹ La plus grande différence de ces colorants par rapport à la structure de **QX1** est le groupement donneur utilisé qui est une indoline contrairement à l'enchaînement triphénylamine-thiophène dans **QX1**. La seconde différence est le thiophène utilisé comme espaceur π -conjugué dans les sensibilisateurs **IQ** comparé au phényle présent dans **QX1**.

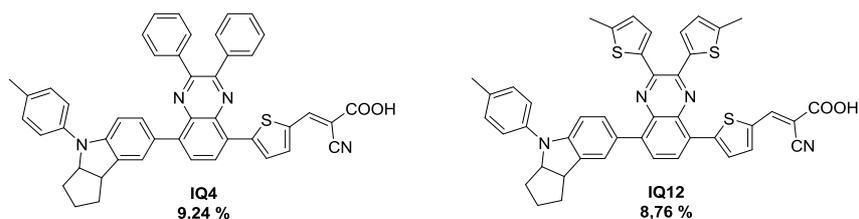


Figure 3 : Structure de colorants conduisant à de bons rendements publiés dans la littérature⁸⁻⁹

L'unité thiéno-pyrazine a déjà été rapportée dans la littérature et a tout d'abord été utilisée pour obtenir des polymères π -conjugués à faible largeur de bande interdite.¹⁰⁻¹¹ Si nous considérons la forme quinoïdale de la thiéno-pyrazine, celle-ci conduit à une aromatisation, donc à une stabilisation du cycle pyrazine (Figure 4).¹⁰⁻¹¹ En revanche, la structure quinoïdale du benzothiadiazole ne modifie pas le cycle aromatique à 5 du thiadiazole.

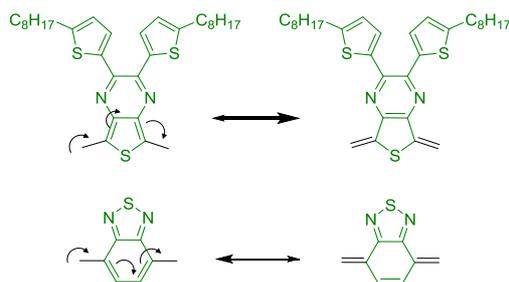


Figure 4 : Structures aromatiques et quinoïdales des unités thiénypyrazine (en haut) et quinoxaline (en bas)

Ainsi, le cycle pyrazine stabilise mieux la structure quinoïdale dans la thiénypyrazine que le cycle thiadiazole dans le benzothiadiazole. Or une structure quinoïdale favorisée induit une largeur de bande interdite plus faible¹² et permet à la thiénypyrazine d'avoir un écart HOMO-LUMO beaucoup plus faible que celui du benzothiadiazole. Si nous comparons deux polymères de la littérature où le benzothiadiazole est remplacé par la thiénypyrazine, la largeur de bande interdite passe de 1,70 eV à 1,05 eV respectivement.¹⁰ De plus, il a été reporté un exemple de polymère à base de thiénypyrazine qui était plus stable photo-chimiquement que le polymère correspondant avec le benzothiadiazole, ce qui nous a confortés dans notre choix de structure.¹³ Trois colorants à base de thiénypyrazine ont été synthétisés avant notre étude conduisant à des efficacités comprises entre 3,66 % et 5,30 % et une perte de seulement 5 % de l'efficacité initiale après 1000 heures d'illumination continue (Figure 5).¹⁴ Cependant, la structure de ces colorants ne semble pas être optimisée.

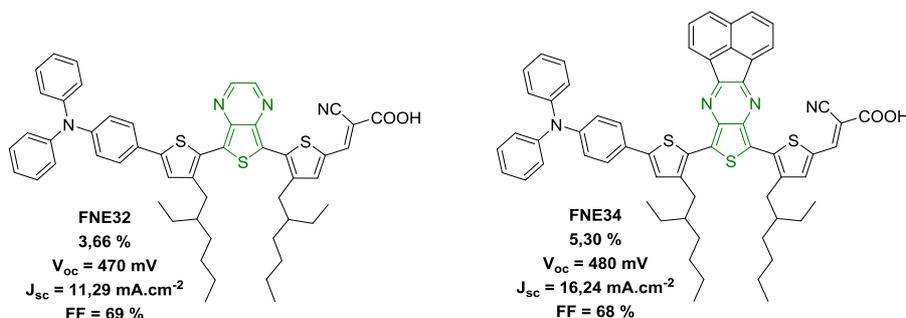


Figure 5 : Premiers exemples de colorants à base de thiénypyrazine¹⁴

En effet, la structure de ces colorants repose sur une brique alkylthiophène-thiénypyrazine-alkylthiophène pour le chromophore central. Nous pouvons penser que la présence des chaînes alkyles en position 3 des thiophènes induit avec la thiénypyrazine un angle de torsion important à cause de l'encombrement stérique de ces chaînes ramifiées et donc une mauvaise délocalisation électronique.¹⁵ De plus, ces colorants présentent un thiophène comme espaceur π -conjugué entre le chromophore et la fonction d'ancrage et les performances

photovoltaïques relativement faibles obtenues avec ces composés sont liées à de faibles V_{oc} . Nous avons vu précédemment que nous pouvions espérer augmenter les valeurs de V_{oc} en remplaçant dans une structure donnée le thiophène par un phényle. A partir de ces deux observations, nous avons donc décidé d'optimiser la structure de notre colorant **TPZ1**. Premièrement, nous avons introduit les chaînes alkyles sur l'unité thiénopyrazine pour garantir la solubilité et limiter les gênes stériques. Deuxièmement, nous avons remplacé le thiophène qui porte la fonction d'ancrage par un phényle. Le développement de la synthèse de ce colorant a été réalisé dans le cadre des travaux du doctorat.

Après la synthèse de ce colorant, deux nouveaux articles ont été publiés sur des sensibilisateurs à base d'une unité thiénopyrazine conduisant à des performances en cellules jusqu'à 7,2 %.¹⁶⁻¹⁷ Cette performance élevée a été obtenue par la même équipe qui avait publié les premiers colorants à base de thiénopyrazine.¹⁴ Les auteurs ont tout d'abord optimisé la structure de leurs colorants en modifiant le thiophène utilisé précédemment comme espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage par un phényle comme nous l'avons fait (Figure 6). La deuxième modification importante dont nous avons parlé également comme amélioration potentielle pour obtenir une large absorption a été de supprimer les chaînes latérales présentes sur les cycles en ortho de l'unité thiénopyrazine. A la place, des chaînes solubilisantes octyloxy fortement électro-donneuses sur la triphénylamine ont été introduites.

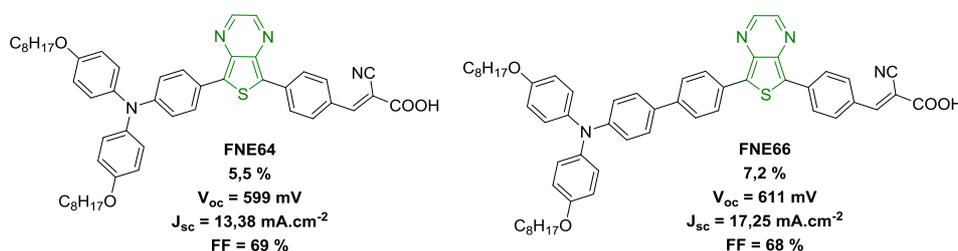


Figure 6 : Colorants publiés récemment portant une unité thiénopyrazine¹⁷

L'augmentation de l'efficacité de photo-conversion obtenue entre le colorant **FNE32** et les deux colorants **FNE64** et **FNE66** provient des gains sur la densité de courant en court-circuit et sur la tension en circuit ouvert. En passant de **FNE32** (3,7 %) à **FNE64** (5,5 %), la V_{oc} est accrue d'environ 130 mV et la densité de courant de plus de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le gain en V_{oc} est très probablement dû à des phénomènes de recombinaison moins importants en présence du phényle utilisé comme pont π -conjugué entre la thiénopyrazine et la fonction d'ancrage par rapport au thiophène. Ceci a été observé également dans le deuxième article.¹⁶ La meilleure densité de courant obtenue est due à la meilleure efficacité d'injection des électrons des nouveaux colorants grâce à la plus grande différence entre le niveau énergétique de la LUMO et le bas de la bande de conduction du TiO_2 . En effet, le spectre IPCE atteint un maximum à plus de 80 % pour les dispositifs contenant les colorants présentant les niveaux LUMO les plus bas en

énergie (mesurée par rapport à une électrode de référence NHE). Ceci explique l'ordre croissant des densités de courant pour les cellules sensibilisées par **FNE32** de $11,29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LUMO = -0,64 V vs NHE), **FNE64** de $13,38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LUMO = -0,75 V vs NHE) et **FNE66** de $17,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LUMO = -0,91 V vs NHE). Ces résultats montrent qu'une large absorption n'est pas suffisante pour atteindre des densités de courant en court-circuit élevées et que les niveaux énergétiques doivent être également bien adaptés pour conduire à une injection efficace.

La brique dithiényquinoxaline a été synthétisée, quant à elle, dans le cadre du stage de master de Cyril Aumaitre début 2015 qui travaillait également sur des polymères π -conjugués pour le photovoltaïque organique. Ce chromophore a été utilisé par Cyril Aumaitre et Yann Kervella, technicien au laboratoire, dans la synthèse de **DTQX1**. Deux études sur des colorants à base de dithiényquinoxaline sont parues en avril et en août 2015 dans lesquelles des rendements de cellules maximums de 8,41 % et de 7,12 % respectivement ont été rapportés (Figure 7).¹⁸⁻¹⁹

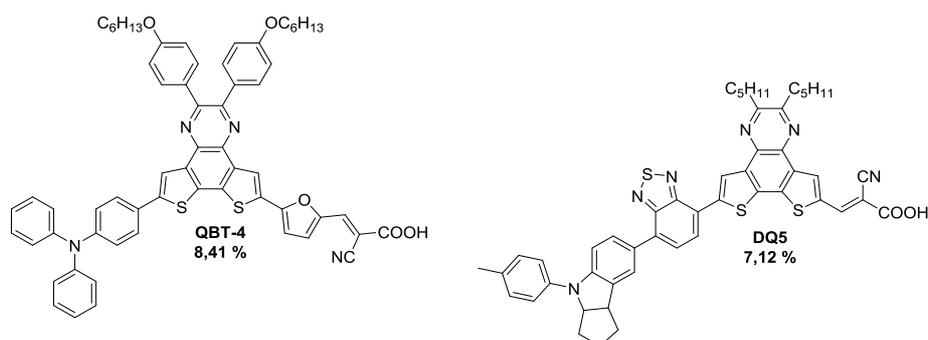


Figure 7 : Colorants publiés à base de dithiényquinoxaline¹⁸⁻¹⁹

Par rapport à ces colorants et dans le but de renforcer l'absorption, nous avons introduit des groupements thiényl plus électro-donneurs sur l'unité dithiényquinoxaline. Ceci devrait nous permettre d'élargir le spectre d'absorption et d'augmenter le coefficient d'extinction molaire.

Nous avons ainsi obtenu en remplaçant le benzothiadiazole de **RK1** par une quinoxaline, le colorant **QX1**, en utilisant une thiénylpyrazine, **TPZ1** et en utilisant une dithiényquinoxaline, **DTQX1** (Figure 2).

Dans la suite, nous étudierons l'influence des modifications de ces différentes unités électro-acceptrices sur les propriétés optiques, électroniques et sur les rendements de photo-conversion en cellules.

Dans une deuxième partie, nous décrivons comment le système π -conjugué central de **RK1** a été étendu afin d'élargir le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde.²⁰⁻

²¹ Nous avons remplacé le cœur basé sur un benzothiadiazole asymétriquement substitué de **RK1** par une brique moléculaire centrale symétrique dans **PK1** où le benzothiadiazole est substitué de deux groupements bithiophènes (Figure 8).

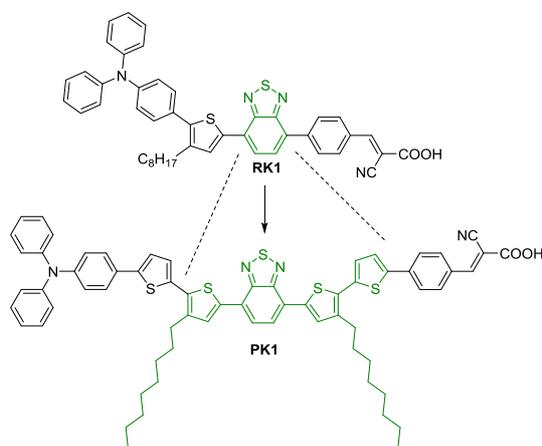


Figure 8 : Elongation du système π -conjugué central de **RK1** en **PK1**

Au cours des premières études, **PK1** a montré une faible solubilité dans les solvants utilisés généralement pour la sensibilisation des électrodes de TiO₂ comme le chloroforme. Lors des premiers tests après une nuit d'imprégnation, le bain de colorant présentait de nombreux agrégats en solution qui peuvent gêner la bonne adsorption sur l'oxyde ou la circulation des espèces redox dans les pores des nanoparticules. Pour mieux observer l'agrégation sur les cellules elles-mêmes qui est impossible à voir sur les électrodes de test que nous employons généralement qui sont opaques et d'une surface de seulement 0,6 x 0,6 cm, nous avons réalisé une cellule 5 x 5 cm qui confirme l'agrégation de **PK1** sur la surface du TiO₂ (Figure 9).



Figure 9 : Cellule semi-transparente de 5 x 5 cm sensibilisée par **PK1**

En conséquence pour éviter ce problème, nous avons décidé d'augmenter la solubilité des molécules en remplaçant ou en ajoutant des chaînes solubilisantes sur le système π -conjugué. Nous avons remplacé les chaînes alkyles linéaires de **PK1** par des chaînes alkyles ramifiées dans **PK2** (Figure 10) qui est une méthode connue pour augmenter la solubilité.²²⁻²³ Nous avons synthétisé deux autres colorants à partir de **PK1** soit en introduisant une chaîne

linéaire en position latérale pour obtenir **PK3**, soit en introduisant deux chaînes linéaires en périphérie sur la triphénylamine pour obtenir **6PK1**.

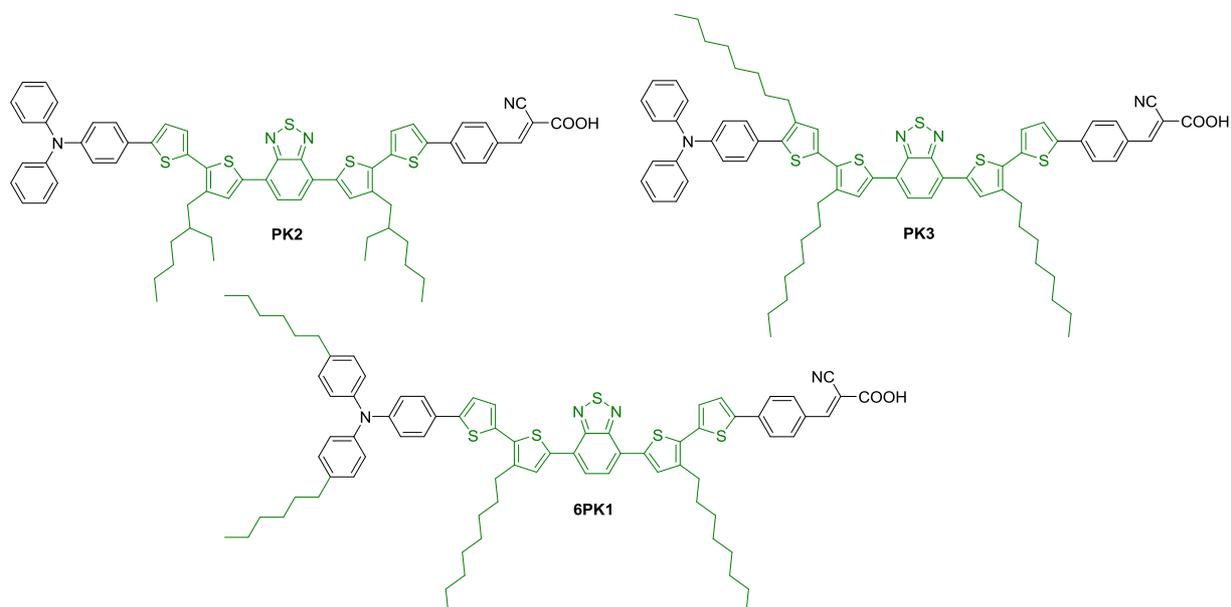


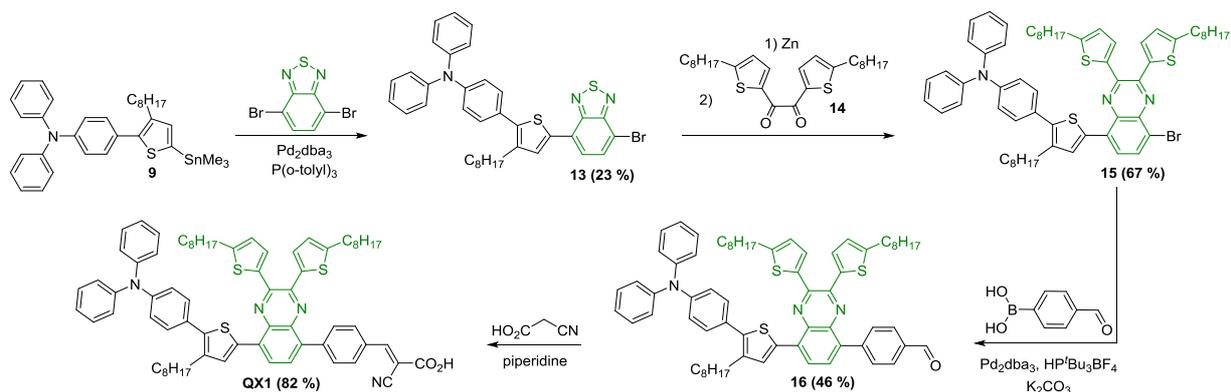
Figure 10 : Structure des colorants avec une isomérisie ou un nombre de chaînes différents

Nous étudierons ces quatre colorants **PK** et comparerons leurs propriétés optiques, électroniques et leurs performances de photo-conversion en cellules.

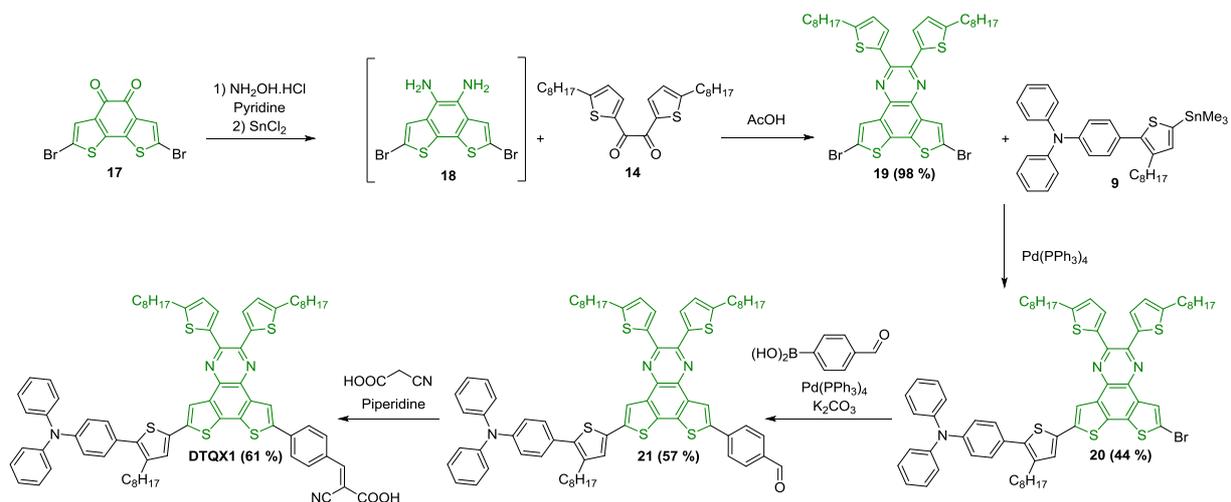
II. Remplacement de l'unité électro-déficiente

a. Synthèse des colorants avec des groupements plus ou moins accepteurs

Pour synthétiser **QX1**, nous avons utilisé à nouveau des intermédiaires synthétisés précédemment dans le cadre des travaux sur **RK1**.^{1,7} Le composé **9** est utilisé pour réaliser un couplage de Stille sur le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole afin d'obtenir le composé **13** (Schéma 1). Cette étape est caractérisée par un rendement très limité à cause de la disubstitution du dibromobenzothiadiazole qui donne un produit bisubstitué, largement majoritaire. L'intermédiaire **13** est réduit au niveau du benzothiadiazole afin d'obtenir la diamine correspondante. Cette α -diamine est instable, donc nous avons condensé directement la dione **14** substituée par deux octylthiophènes avec un rendement satisfaisant de 67 %. Nous avons ensuite fait réagir le synthon **15** dans un couplage de Suzuki avec l'acide 4-formylephénylboronique afin d'isoler l'aldéhyde **16**. Enfin, la dernière réaction, classique, est la condensation de Knoevenagel avec l'acide cyanoacétique en présence de pipéridine pour produire le colorant **QX1**.


 Schéma 1 : Synthèse de **QX1**

Nous allons maintenant présenter la synthèse de **DTQX1** dont le chemin réactionnel est assez similaire à celui de **QX1** (Schéma 2).


 Schéma 2 : Synthèse de **DTQX1**

La première étape est une réaction de réduction de la dione **17** dont la synthèse est décrite dans la littérature²⁴ que nous convertissons directement en diamine en passant par la dioxime mais ces intermédiaires ne peuvent être caractérisés à cause de leur instabilité. C'est pourquoi, lorsque nous obtenons la diamine **18**, elle est directement mise en présence de la dione **14** pour effectuer une réaction de condensation. Malgré le nombre d'étapes entre la dione **17** et le composé **19**, un excellent rendement de 98 % est obtenu. Ensuite, comme dans le cas de **QX1**, la monosubstitution du chromophore central symétrique **19** portant deux bromes est effectuée avec un couplage de Stille qui est légèrement plus efficace avec 44 % de rendement pour obtenir le composé **20**. Nous réalisons ensuite un couplage de Suzuki une fois encore avec l'acide 4-formylephénylboronique sur l'intermédiaire **20** qui donne un rendement

moyen de 57 %. La dernière étape est toujours la condensation de Knoevenagel sur l'aldéhyde **21** afin d'isoler le colorant **DTQX1**.

Enfin, nous avons voulu reproduire ces synthèses dans le cas de **TPZ1** en partant du dérivé dibromé de la thiénoypyrazine mais cela n'a pas permis d'obtenir les intermédiaires attendus (Schéma 3).

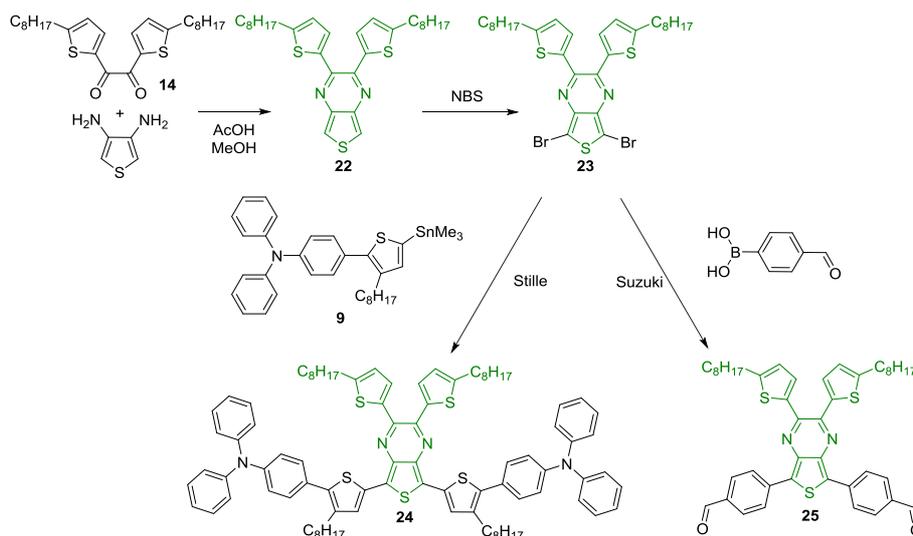
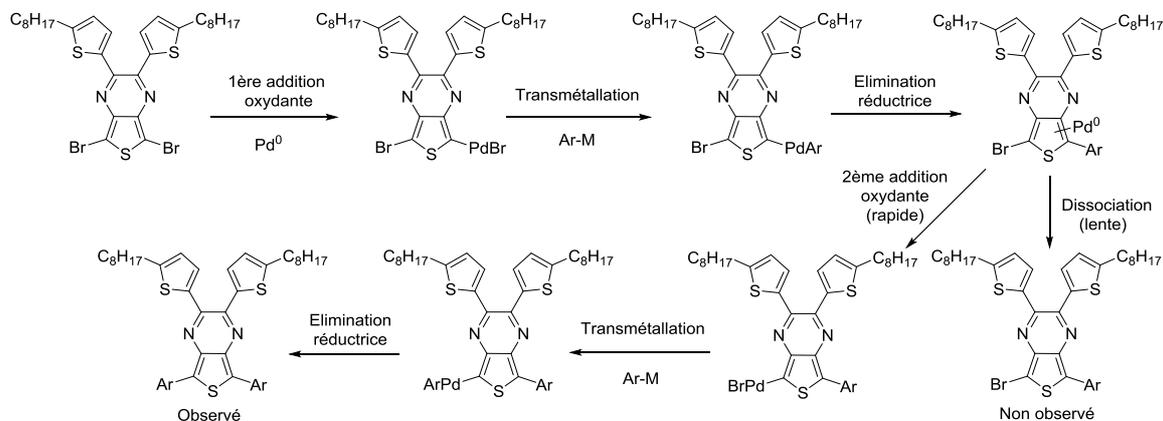


Schéma 3 : Méthodologies de synthèse de **TPZ1** inspirées de celles de **QX1** et **DTQX1**

En effet, après avoir condensé le 3,4-diaminothiophène commercial et la dione **14** afin d'obtenir la thiénoypyrazine correspondante **22**, nous avons réalisé la dibromation avec du N-BromoSuccinimide (NBS) afin d'isoler l'intermédiaire clé **23**. Nous avons voulu copier le couplage de Stille entre cet intermédiaire et le composé **9** mais cette stratégie n'a conduit qu'au produit **24** disubstitué sans traces de monosubstitué. Nous avons alors opté pour une autre voie en faisant intervenir un couplage de Suzuki avec l'acide 4-formylephényleboronique. Nous avons testé cette réaction avec trois conditions différentes en modifiant le solvant ou le catalyseur mais nous avons obtenu une nouvelle fois exclusivement le composé **25** disubstitué. La difficulté à dissymétriser une thiénoypyrazine a été reporté très récemment, après notre synthèse du colorant **TPZ1**, dans une publication où les auteurs ont d'abord tenté les mêmes couplages que notre laboratoire conduisant aux produits disubstitués avant de résoudre ce problème en utilisant l'arylation directe.¹⁶ Ils soumettent l'idée que le palladium dans les réactions de couplage classiques se dissocie lentement après l'élimination réductrice du premier groupement suivie d'une addition oxydante rapide sur le deuxième brome (Schéma 4).

Couplage croisé traditionnel (Stille ou Suzuki)



Activation C-H

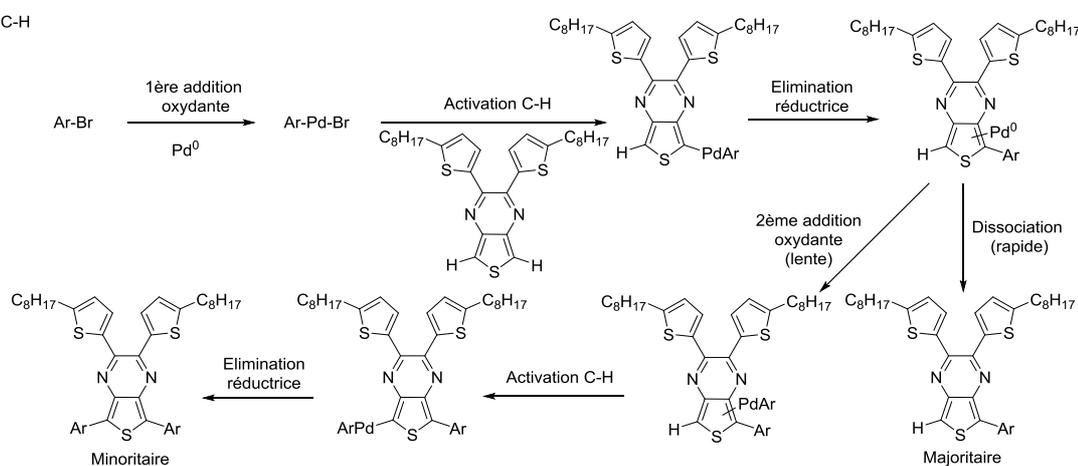


Schéma 4 : Mécanismes des couplages classiques catalysés au palladium avec des dérivés bromés et d'arylation directe proposés par Linayage et al.¹⁶

Dans le cas de l'arylation directe, l'intermédiaire après la première élimination réductrice ne porte pas de dérivé halogéné, ce qui retarde alors la seconde addition oxydante et permet d'isoler majoritairement le composé monosubstitué. Nous avons eu la même approche avant la parution de cette référence, en utilisant l'activation C-H afin de monosubstituer la thiénylpyrazine.

Nous avons ainsi suivi cette stratégie en partant directement de la thiénylpyrazine **22** (Schéma 5).

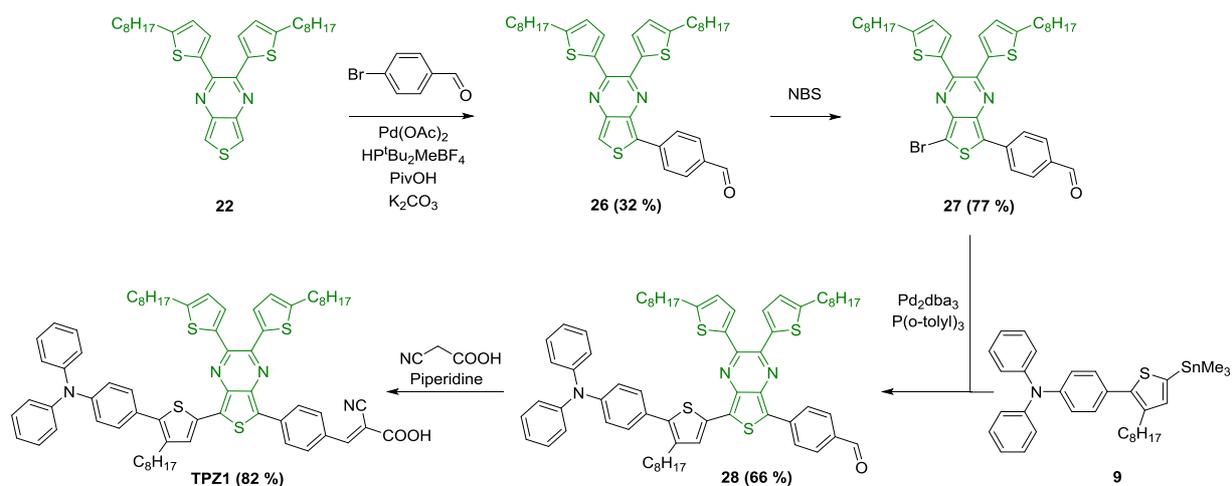


Schéma 5 : Chemin réactionnel optimisé pour synthétiser **TPZ1**

En utilisant l'activation C-H entre l'intermédiaire **22** et le 4-bromobenzaldéhyde commercial, nous avons pu isoler le produit monosubstitué majoritaire **26**.

Nous avons continué la synthèse par une bromation de l'intermédiaire **26** et non pas avec une deuxième arylation directe en utilisant des réactions bien connues de notre laboratoire car le rendement sur la première activation C-H était assez faible. Nous avons réalisé un couplage de Stille entre les composés **9** et **27** avec un rendement satisfaisant de 66 % pour obtenir l'aldéhyde **28** qui est ensuite utilisé dans la réaction de condensation finale pour isoler le colorant **TPZ1**.

Nous allons maintenant étudier les différentes propriétés de ces colorants.

b. Caractérisation des colorants

i. Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des colorants comportant des chromophores plus ou moins électro-déficients ont été mesurées par spectroscopie UV-Visible dans le dichlorométhane et greffés sur TiO_2 (Figure 11). Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.

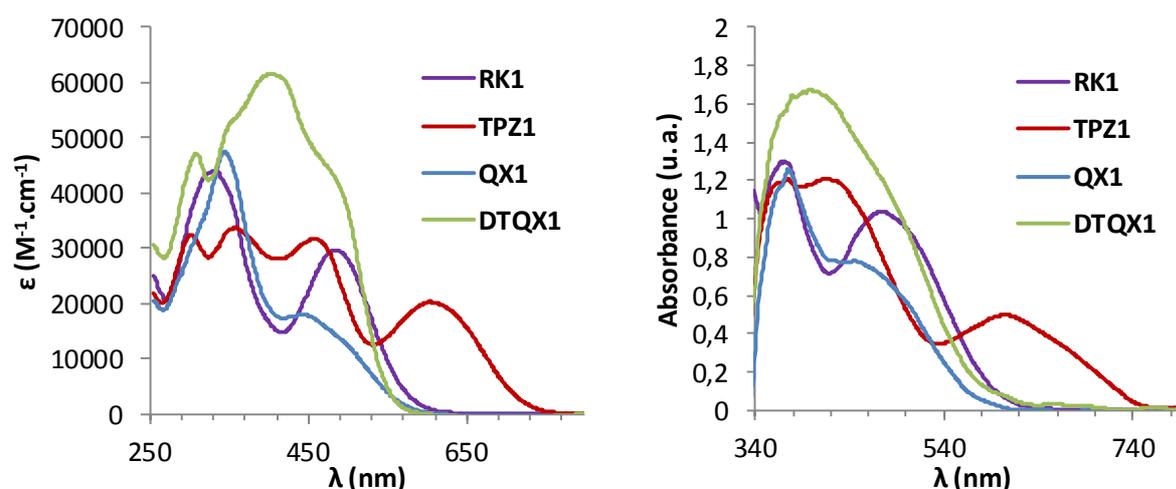


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-Vis des colorants portant des unités plus ou moins acceptrices dans le dichlorométhane (à gauche) et sur TiO₂ (à droite)

Tableau 1 : Propriétés optiques des colorants synthétisés avec différents chromophores accepteurs centraux

Colorant	$\lambda_{abs}^{[a]}$ (ϵ) (nm) ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	$\lambda_{onset}^{[a]}$ (nm)	$E_g^{[b]}$ (eV)	$\lambda_{max} TiO_2^c$ (nm)	$\lambda_{onset} TiO_2^c$ (nm)	$E_g TiO_2^b$ (eV)
RK1	329 (44500), 481 (29800)	572	2,17	370, 476	591	2,10
QX1	341 (48100), 438 (18100)	570	2,18	372, 443	573	2,17
TPZ1	299 (32800), 356 (33900), 455 (31700), 605 (20300)	720	1,72	370, 413, 602	749	1,66
DTQX1	306 (47800), 400 (61700)	550	2,25	396	576	2,15

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{onset}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de 2 μm de TiO₂.

Analysons dans un premier temps les données mesurées en solution. Nous observons que les propriétés sont radicalement modifiées lorsque nous remplaçons le groupement électro-attracteur central de **RK1**. En effet, **QX1** montre deux bandes d'absorption dont une correspondant à une transition $\pi-\pi^*$ de forte intensité dans l'UV entre 250 et 400 nm et une autre correspondant à un transfert de charge interne (ICT) avec un λ_{max} à 438 nm avec un coefficient d'extinction molaire moyen de $18100 M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Cette bande ICT est fortement décalée vers le bleu de 43 nm par rapport à celle de **RK1** avec une baisse du coefficient d'extinction molaire. L'unité quinoxaline est connue pour être un motif moins électro-accepteur

que le benzothiadiazole,¹⁰⁻¹¹ ce qui explique ce décalage vers le bleu du spectre d'absorption de **QX1** comparé à celui de **RK1**.

Le spectre d'absorption de **DTQX1** montre une première bande étroite dans l'UV avec un pic d'absorption maximale à 306 nm et une large bande qui semble contenir 3 bandes différentes. La bande centrale montre un coefficient d'extinction molaire très élevé de $61700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et la bande située vers les plus grandes longueurs d'onde semble avoir un λ_{max} vers 470 nm et un ϵ de $45000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les coefficients d'extinction molaire élevés de ce colorant peuvent être expliqués par l'extension du système π -conjugué avec le motif benzodithiophène de la dithiénoquinoxaline par rapport aux seuls motifs benzène dans l'axe des molécules **RK1** et **QX1** et au cycle thiophène dans le cas de **TPZ1**. Une autre raison peut être le nombre de cycles aromatiques présents dans l'unité dithiénoquinoxaline égal à 6 si nous comptons les thiophènes qui substituent la pyrazine comparé aux 4 cycles présents à la fois dans l'unité quinoxaline et dans le groupement thiénopyrazine.

Quant à **TPZ1**, son spectre présente 4 bandes distinctes dont les 3 premières bandes lui permettent d'avoir une large absorption entre 250 nm et 550 nm avec un coefficient d'extinction molaire moyen de $30000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et la bande ICT est décalée de façon prononcée vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport aux trois autres colorants avec un λ_{max} à 605 nm et un bon coefficient d'extinction molaire de $20300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le décalage de la bande ICT vers le rouge ainsi que l'augmentation du coefficient d'extinction molaire de **TPZ1** comparé à **RK1** et **QX1** peuvent être expliqués de deux façons. La première raison est que l'angle de torsion entre le benzothiadiazole dans **RK1** ou la quinoxaline dans **QX1** et le benzène utilisé comme espaceur π -conjugué, qui est respectivement de plus de 30° et de 40° selon la littérature⁸⁻²⁵, qui est plus élevé que celui entre la thiénopyrazine et le benzène, inférieur à 10° .¹⁶ L'angle de torsion présent dans **RK1** a été confirmé par la diffraction de rayons X sur un monocristal de ce colorant, réalisé en collaboration avec le Dr. Jacques Pécaut de l'INAC, qui est de 25° (Figure 12). L'angle de torsion peut ainsi causer une rupture de la conjugaison le long de la structure du colorant dans les cas de **RK1** et **QX1** qui peut expliquer leurs spectres d'absorption plus étroits comparés à la largeur du spectre de **TPZ1**. La deuxième explication peut être le caractère plus aromatique du cycle benzène dans les cas du benzothiadiazole et de la quinoxaline comparé à celui du cycle thiophène dans la thiénopyrazine.

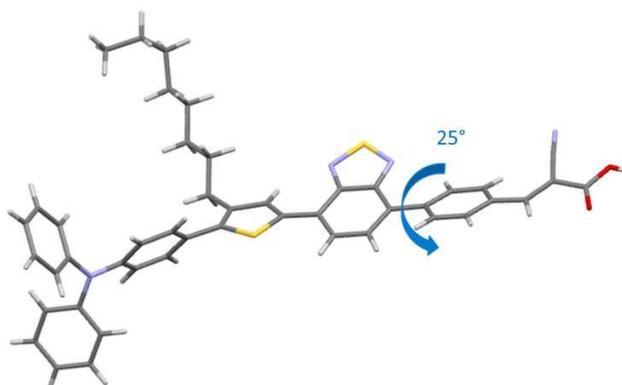


Figure 12 : Structure cristalline de **RK1** caractérisée par un diffractomètre des rayons X. Atomes de carbone en noir, d'hydrogène en blanc, de soufre en jaune, d'azote en bleu et d'oxygène en rouge

Ainsi, même si le benzothiadiazole et la quinoxaline sont considérés comme des chromophores avec un fort caractère accepteur dans la littérature⁵ au même titre que la thiénypyrazine, nous constatons que dans le cas de nos colorants, la thiénypyrazine est un groupement beaucoup plus électro-déficient que le benzothiadiazole lui-même plus électro-attracteur que la quinoxaline. L'ordre décroissant de la largeur de bande interdite nous renseigne sur le caractère de plus en plus accepteur du chromophore central selon **DTQX1** > **QX1** ≈ **RK1** > **TPZ1**.

Lorsque les colorants sont greffés sur TiO₂, les longueurs d'onde des pics d'absorption sont quasi-identiques à celles mesurées en solution, ce qui semble indiquer que ces colorants ne s'agrègent pas sur la surface de l'oxyde. Pour **RK1**, **DTQX1** et **TPZ1**, nous observons un décalage bathochrome de 25 à 30 nm du pied de bande. Le fait que ce décalage ne soit que de 3 nm pour **QX1** pourrait être expliqué par la moins planéité engendrée par un angle de torsion important entre la quinoxaline et le phényle utilisé comme pont π-conjugué. En effet, cet angle de torsion entre le chromophore central et l'espaceur est de 33° pour **QX1** d'après la géométrie optimisée de cette molécule (cf. iii. Calculs théoriques plus loin) et de seulement 13° dans les cas de **TPZ1** et **DTQX1**. Ceci permet à **DTQX1** d'avoir un écart HOMO-LUMO de 2,15 eV similaire sur TiO₂ à celui de 2,17 eV de **QX1** et bien supérieur à celui de 1,66 eV de **TPZ1**.

Nous allons maintenant déterminer les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires frontières par voltammétrie cyclique.

ii. Voltammétrie cyclique

Les voltampérogrammes des colorants portant des chromophores plus ou moins électro-déficients ont été réalisés selon les mêmes conditions que dans le chapitre II. et sont présentés en figure 13. Les niveaux énergétiques qui en sont extraits sont rassemblés dans le tableau 2.

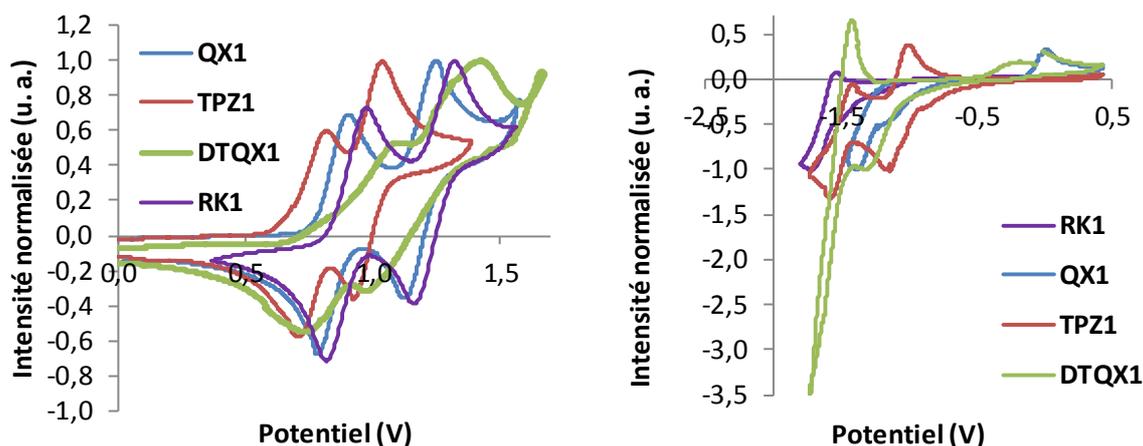


Figure 13 : Voltampérogrammes en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) des colorants portant des chromophores plus ou moins électro-attracteurs mesurés dans une solution 2 mM de colorant dans le dichlorométhane et 0,1 M de Bu_4NPF_6 en sel de fond

Tableau 2 : Niveaux énergétiques des colorants avec différents ponts π -conjugués déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E_g cv ^c (eV)
RK1	-5,56	-3,28	2,28
QX1	-5,50	-3,60	1,90
TPZ1	-5,33	-3,81	1,52
DTQX1	-5,52	-3,73	1,79

a) Calculé à partir de $-(E_{p_{ox1\ onset}} \text{ (V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc})} + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{p_{red1\ onset}} \text{ (V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc})} + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

Nous observons que **QX1** et **DTQX1** possèdent des niveaux HOMO similaires à celui de **RK1** malgré la présence d'un système π -conjugué plus étendu dans le cas de **DTQX1**. Ceci peut être expliqué par une faible localisation de la HOMO sur le chromophore central que nous verrons avec les simulations dans le prochain paragraphe, qui ne change pas le caractère donneur de la molécule. En revanche, **TPZ1** qui porte une thiénoypyrazine voit son niveau HOMO s'élever de près de 0,2 eV par rapport à ceux des autres colorants. La différence peut être expliquée également, comme nous l'avons vu pour l'absorption, par le caractère plus aromatique du cycle benzène dans **QX1**, que nous pouvons retrouver dans **DTQX1** tandis que le caractère quinoïdal discuté précédemment pour **TPZ1** peut expliquer l'augmentation de l'énergie de la HOMO et la faible énergie de la LUMO. Le caractère quinoïdal engendre une meilleure délocalisation électronique. Le niveau énergétique de la LUMO de **QX1** est le plus élevé des trois nouveaux colorants à -3,60 eV. Quant à **DTQX1**, il présente un niveau énergétique de la LUMO intermédiaire à -3,73 eV entre celui de **QX1** et celui de **TPZ1** à -3,81 eV. Ces résultats confirment que la thiénoypyrazine est une unité plus électro-déficiente que les unités dithiénoquinoxaline et quinoxaline mais également que le benzothiadiazole puisque la LUMO de **RK1** est la plus élevée à -3,28 eV. L'ordre décroissant de l'écart HOMO-LUMO obtenu par spectrométrie UV-Visible est différent de celui déterminé par voltammétrie cyclique qu'est **RK1** > **QX1** > **DTQX1** > **TPZ1**.

Nous allons maintenant comparer nos résultats expérimentaux avec les calculs théoriques des niveaux énergétiques et découvrir les localisations des orbitales correspondantes au sein de ces colorants.

iii. Calculs théoriques

Nous avons collaboré une nouvelle fois avec le Dr. Pascale Maldivi pour obtenir les propriétés électroniques de nos colorants dont les énergies des orbitales moléculaires frontières et leurs localisations sur les structures des colorants sont présentées dans la figure 14.

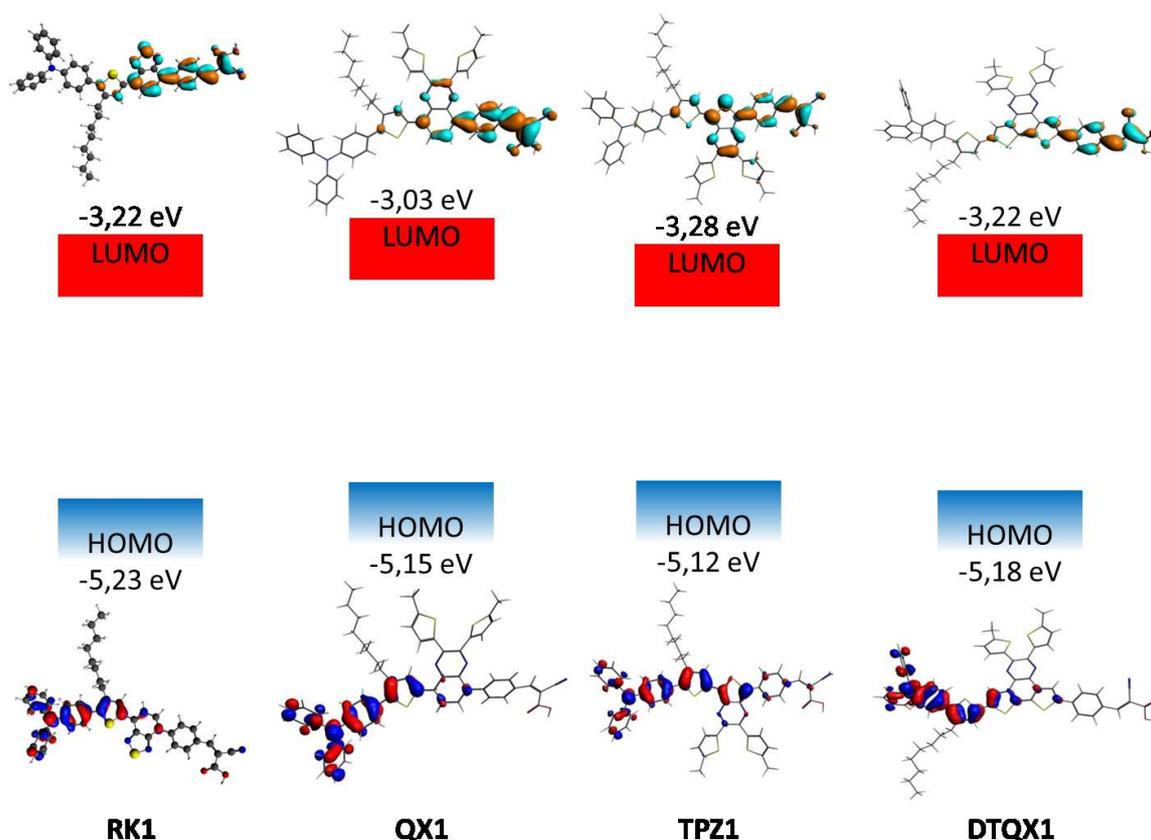


Figure 14 : Orbitales moléculaires frontières des colorants calculées au niveau B3LYP de théorie dans le dichlorométhane

Selon les simulations, les 3 nouveaux colorants qui portent des unités centrales plus ou moins électro-déficientes possèdent des énergies des orbitales HOMO similaires, entre -5,18 eV et -5,12 eV, légèrement plus élevées que celle de **RK1** à -5,23 eV. Ceci n'est pas en accord avec ce que nous observons expérimentalement pour **TPZ1** qui présente un niveau HOMO plus élevé de 0,2 eV par rapport aux autres sensibilisateurs. Nous observons que les orbitales HOMO de **QX1** et de **DTQX1** sont localisées très majoritairement sur le groupement donneur triphénylamine-alkylthiophene avec une très légère contribution du chromophore central. En revanche, selon les calculs, **TPZ1** a une orbitale HOMO qui est plus délocalisée le long de la molécule avec une contribution non négligeable sur le groupement thiényopyrazine, et qui s'étend jusqu'à la fonction d'ancrage. Ce résultat est cohérent avec le fait que la structure quinoïdale est la forme majoritaire, ce qui permet d'expliquer que l'orbitale HOMO est plus haute en énergie expérimentalement, bien que les calculs n'en rendent que partiellement compte.

Des études ont montré que l'alternance des longueurs de liaison (BLA en anglais : Bond-Length Alternation), définie par la différence entre une liaison simple et une liaison double au

sein d'un système π -conjugué, pouvait nous renseigner sur le caractère plus ou moins quinoïdal d'une structure.²⁶⁻²⁷ Nous pouvons, d'après la géométrie optimisée par simulation, calculer cette alternance des longueurs de liaison pour nos colorants. Ce paramètre est calculé comme étant la différence entre la longueur d'une liaison simple entre deux cycles, ici le thiophène du groupement donneur et l'unité électro-acceptrice, et la longueur d'une liaison double contenue dans le cycle thiophène (Figure 15).

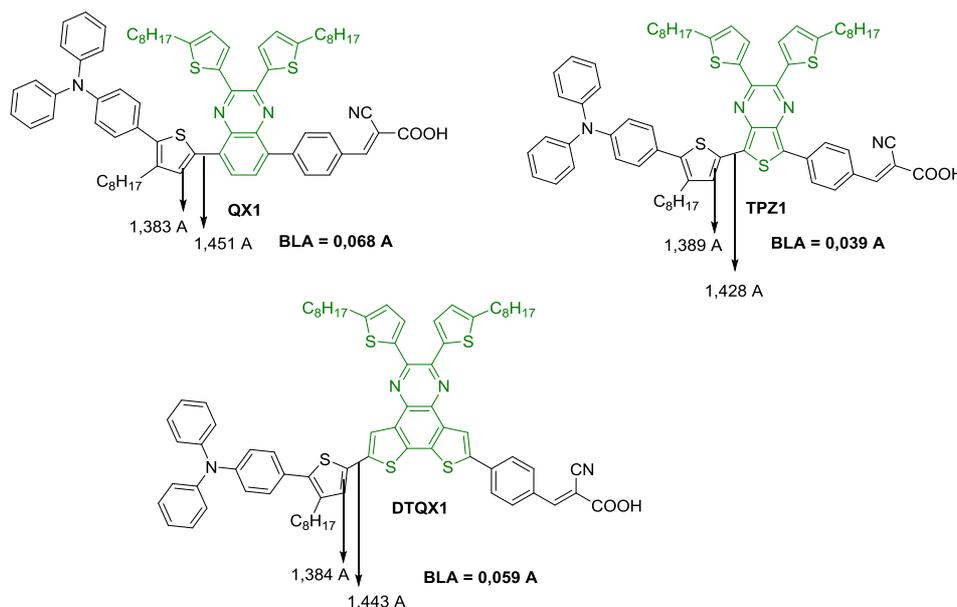


Figure 15 : Calcul de l'alternance des longueurs de liaison de **QX1**, **TPZ1** et **DTQX1**

Ainsi, nous obtenons des alternances des longueurs de liaison de 0,068 Å pour **QX1**, 0,039 Å pour **TPZ1** et 0,059 Å pour **DTQX1**. La valeur obtenue pour **TPZ1** est inférieure à celle que nous pouvons trouver pour des systèmes π -conjugués partiellement quinoïdaux tels qu'un dinitroterthiophène dont la BLA est de 0,047 Å.²⁸ De plus, nous remarquons que plus l'alternance des longueurs de liaison diminue, plus la largeur de bande diminue. Ceci a également été mis en évidence dans les deux articles précédemment cités dans le cas d'oligomères et de polymères π -conjugués.²⁶⁻²⁷ Ces résultats confirment que **TPZ1** présente un caractère quinoïdal important, ce qui explique qu'il présente le plus faible écart HOMO-LUMO, que ce soit expérimentalement ou théoriquement.

Les énergies des orbitales LUMO de **RK1**, **TPZ1** et **DTQX1** sont très voisines tandis que celle de **QX1** est bien supérieure aux autres. Ceci indiquerait que la molécule à base de quinoxaline possède l'unité la moins électro-acceptrice des quatre colorants, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux déterminés par voltammétrie cyclique. Comme nous en avons discuté plus haut, **TPZ1** possède le plus faible écart HOMO-LUMO en raison de son caractère quinoïdal important, ce qui fait de la thiénopyrazine l'unité la plus électro-déficente.

Cependant, le fait que la HOMO soit délocalisée tout au long de la molécule entre le groupement donneur et la fonction d'ancrage pourrait impliquer une mauvaise séparation de la charge photo-induite, avec la charge positive proche du groupement donneur et la charge négative proche de la fonction d'ancrage et donc une injection faible des électrons.

En résumé, ces colorants ont des niveaux HOMO expérimentaux suffisamment bas pour être correctement régénérés par le couple redox. Ils possèdent également des LUMO avec des énergies supérieures d'au moins 0,29 eV au bas de la bande de conduction du TiO₂, ce qui devrait suffire à une bonne injection des électrons de la LUMO vers l'oxyde. Ainsi, ils peuvent être utilisés en cellules dont nous allons étudier les efficacités photovoltaïques.

c. Caractéristiques photovoltaïques des colorants avec différents chromophores centraux sur greffés sur TiO₂

Les efficacités photovoltaïques des colorants avec des unités plus ou moins électro-déficientes ont été mesurées à Solaronix et au SPrAM et les meilleures performances parmi 3 cellules sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de nos colorants greffés sur TiO₂ mesurées à Solaronix et au SPrAM

Colorant	Laboratoire de test Epaisseurs TiO ₂ (µm)	Conditions de sensibilisation	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
RK1^b	Solaronix 13 (T/SP) + 3,5 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, MeOH, 15 h	715	20,25	68	9,89
QX1^a	12 (T/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, CHCl ₃ /EtOH, 1:2, 15 h	777	14,58	72	8,18
TPZ1^b	10 (T/SP) + 4 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 15 h	603	11,59	66	4,64
RK1^b	SPrAM 11,5 (T/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 3 h	743	14,23	71	7,54
DTQX1^b	11,5 (T/SP) + 3 (R/SP)	0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH/CHCl ₃ , 1:1:2, 3 h	765	12,34	76	7,17

Surface active de 36 mm². a) Mesuré avec l'électrolyte liquide HI-90 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,09 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile. b) Mesuré avec l'électrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Les caractéristiques photovoltaïques présentées dans le tableau 3 sont les meilleures performances obtenues pour ces colorants portant des unités électro-déficientes différentes après optimisation du solvant et de l'épaisseur de TiO₂. Ainsi, nous observons que les cellules sensibilisées par les deux colorants qui portent une quinoxaline **QX1** et **DTQX1** possèdent de fortes tensions en circuit ouvert respectivement de 777 mV et 765 mV. Il faut savoir qu'avec le couple redox I₃⁻/I⁻, la tension en circuit ouvert des cellules ne dépasse pas 846 mV dans la littérature et ce maximum a été obtenu avec un complexe de ruthénium, **N719**.²⁹ Généralement, les valeurs de V_{oc} pour des cellules contenant des colorants organiques avec un électrolyte à base d'iode ne dépassent que rarement 750 mV.³⁰⁻³¹ La cellule imprégnée avec **QX1** montre une plus forte densité de courant que celle contenant **DTQX1** lui permettant d'obtenir la meilleure efficacité de photo-conversion des nouveaux 3 colorants à 8,18 %.

En revanche, **RK1** reste le meilleur colorant utilisé en cellules conduisant à une efficacité de 9,89 % et une densité de courant de plus de 20 mA.cm⁻², ce qui correspond pratiquement à la J_{sc} théorique maximale compte tenu de la largeur de son spectre IPCE et en supposant une efficacité quantique IPCE de 100 % sur tout le spectre (Figure 1). Il est surprenant de constater que les colorants qui ont la plus étroite absorption obtiennent les meilleures densités de courant en cellules.

TPZ1 qui possède le plus fort groupement accepteur, se traduisant par le spectre d'absorption le plus large conduit aux plus faibles caractéristiques photovoltaïques lorsqu'il est utilisé en cellule. Notamment, la densité de courant en court-circuit semble particulièrement basse avec ce colorant à 11,59 mA.cm⁻² comparées à celles obtenues avec les autres colorants. Or avec un pied de bande d'absorption sur TiO₂ à 749 nm, la J_{sc} théorique maximale que nous pourrions atteindre en cellule avec **TPZ1** est de 25,24 mA.cm⁻² soit supérieure de 25 % à celle de **RK1**. La faiblesse de la densité de courant obtenue expérimentalement pourrait provenir d'une mauvaise injection des électrons à partir de la LUMO du colorant due à la basse énergie de cette orbitale par rapport à celles des autres colorants. En effet, même si l'écart déterminé expérimentalement de 0,29 eV entre la LUMO de **TPZ1** et le bas de la bande de conduction du TiO₂, il ne faut pas oublier que la présence des additifs peut faire varier le niveau de la bande de conduction. Notamment, il a été montré qu'un décalage de 100 meV de la bande de conduction vers les plus hautes énergies pouvait doubler le temps d'injection.³² Le même phénomène a été rencontré par Lu et al. qui ont été les premiers à publier sur des colorants à base d'une unité thiénoypyrazine et ont modifié les taux d'iode et de tert-butylpyridine (TBP) pour améliorer la densité de courant.¹⁴ En effet, nous avons présenté dans le premier chapitre (paragraphe IV., d.) que l'iodure de lithium (LiI) permettait de diminuer l'énergie de la bande de conduction vers les plus basses énergies et donc l'ajout de cet additif permettrait d'augmenter l'injection des électrons de la LUMO du colorant vers le TiO₂. De plus, nous avons discuté du fait que la tert-butylpyridine (TBP) provoquait l'effet inverse. L'augmentation de la concentration de TBP

augmente le niveau de la bande de conduction conduisant à des tensions en circuit-ouvert plus élevées. Ainsi, en diminuant le taux de TBP, le niveau de la bande de conduction pourrait être abaissé vers les plus basses énergies. Cela diminuerait probablement la V_{oc} mais cet effet pourrait être annulé par le gain en densité de courant obtenu par une meilleure efficacité d'injection des électrons.

Les deux méthodes ont été utilisées afin d'augmenter les performances photovoltaïques de dispositifs contenant des colorants avec une unité thiényopyrazine. Tout d'abord, l'optimisation du taux de TBP avait été effectuée dans l'article de Lu et al. avec une concentration de 0,1 M qui avait conduit à la meilleure efficacité photovoltaïque de 5,30 % avec **FNE34** (Figure 5).¹⁴ La même optimisation a été reproduite récemment dans les travaux de Wu et al. avec le même taux de TBP à 0,1 M.¹⁷ Ils ont observé également que sans TBP, la densité de courant était abaissée à 13,63 mA.cm⁻² par rapport à 17,25 mA.cm⁻² avec un taux de 0,1 M. Ce résultat est à priori en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle l'enlèvement de TBP se traduirait par un abaissement de la bande de conduction du TiO₂ qui favoriserait l'injection. Les auteurs proposent que ce résultat vienne d'un plus fort taux de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO₂ et les accepteurs d'électrons présents dans l'électrolyte quand il n'y a pas de TBP. En effet, la TBP a également le rôle de couvrir les espaces vides à la surface du TiO₂.

Quant à Liyanage et al., au lieu de modifier le taux de TBP, ils ont augmenté le taux de LiI avec l'objectif d'abaisser la bande de conduction du TiO₂.¹⁶ Ceci a un double effet : premièrement, l'augmentation du taux d'injection des électrons de la LUMO du colorant vers le TiO₂ mais deuxièmement, ceci a tendance à diminuer la V_{oc} .

Dans les deux articles les plus récents,¹⁶⁻¹⁷ les auteurs ont également observé une augmentation de la V_{oc} des cellules en remplaçant le thiophène utilisé à l'origine dans **FNE34** (Figure 5) comme espaceur π -conjugué par un phényle. Cette observation conforte le choix de structure que nous avons effectué pour **TPZ1**.

Sur un autre plan, nous avons considéré que l'électrolyte comporte déjà beaucoup d'additifs et qu'il est plus économiquement et écologiquement viable de diminuer le taux d'un additif plutôt que d'en ajouter. Ainsi, nous avons décidé de diminuer le taux de TBP par rapport au taux présent dans l'électrolyte HI-30 utilisé précédemment de 0,5 M. Comme deux articles ont montré un taux optimal de TBP de 0,1 M, nous avons retenu cette valeur dans notre électrolyte. Les performances moyennes mesurées sur 3 cellules pour chaque électrolyte utilisé, sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Optimisation des caractéristiques photovoltaïques sur TiO₂ des cellules contenant TPZ1 à Solaronix

BMII	LiI	TBP	I ₂	GuSCN	V _{oc}	J _{sc}	FF	η
(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(mV)	(mA.cm ⁻²)	(%)	(%)
0,5	0,1	0,5	0,03	0,1	587	11,38	69	4,59
0,5	0,1	0,1	0,03	0,1	541	14,91	65	5,23

Surface active de 36 mm². Epaisseur de TiO₂ (μm) : 11 (T/SP) + 4 (R/SP). Conditions de sensibilisation : 0,2 mM + 2 mM CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 15 h. Moyenne de 3 cellules par électrolyte différent. BMII : Iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium. I₂ : Diiode. TBP : 4-tertbutylpyridine. LiI : Iodure de lithium. GuSCN : Thiocyanate de Guanidinium

La diminution du taux de TBP de 0,5 M à 0,1 M a effectivement permis d'augmenter la densité de courant de 11,38 mA.cm⁻² à 14,91 mA.cm⁻² sûrement due à l'abaissement de la bande de conduction du TiO₂. La conséquence négative de cet effet est la perte de 46 mV sur la tension en circuit ouvert, liée à la plus faible différence entre le niveau du TiO₂ et le potentiel standard du couple I₃⁻/I⁻. Néanmoins, l'efficacité finale de photo-conversion est améliorée de 4,59 % à 5,23 % grâce à la forte augmentation de la densité de courant en court-circuit.

Nous avons ainsi montré que l'optimisation de l'électrolyte permet d'augmenter l'efficacité photovoltaïque de plus de 0,6 %.

d. Conclusion

Nous avons synthétisé 3 nouveaux colorants basés sur **RK1** avec différentes unités plus ou moins électro-déficientes. Ces modifications ont permis dans le cas de **DTQX1** d'augmenter le coefficient d'extinction molaire jusqu'à $61700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et pour **TPZ1** d'élargir le spectre d'absorption avec un pied de bande en solution à 720 nm. Nous avons obtenu des niveaux LUMO très bas d'environ -3,70 eV pour ces trois colorants comparés à la LUMO de **RK1** qui est située à -3,28 eV. Nous disposons ainsi de 3 colorants avec de forts accepteurs qui peuvent en principe permettre un meilleur transfert de charge entre le groupement donneur et la fonction d'ancrage. Cependant, seul **QX1** conduit à une bonne densité de courant de $14,58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cellule en utilisant l'électrolyte classique HI-30 alors qu'il était le colorant avec la plus faible absorbance et le spectre d'absorption le plus étroit. A l'opposé, **TPZ1** qui possède un large spectre d'absorption mais qui a conduit en dispositif, avec l'électrolyte HI-30, à une faible J_{sc} égale à $11,59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nous utilisons classiquement l'électrolyte HI-30 car il permet d'atteindre des hautes performances et il possède de faibles concentrations en additifs comparé à d'autres électrolytes à base d'iode qui peuvent contenir une dizaine d'additifs.³³ L'optimisation de l'électrolyte pour les dispositifs contenant **TPZ1** a été primordiale afin de faciliter l'injection des électrons dans le TiO_2 en diminuant le taux de TBP de 0,5 M à 0,1 M et obtenir une densité de courant satisfaisante de $14,91 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Nous en concluons que, en dépit de la plus forte absorption obtenue avec des forts accepteurs, ces nouveaux colorants conduisent à des efficacités photovoltaïques en dispositifs qui restent plus faibles que celle de la cellule contenant **RK1** (9,89 %). Nous avons observé le caractère aromatique de la conjugaison sur l'axe de la molécule dans **QX1** et **DTQX1** grâce à la présence du benzène. Il apparaît que ce sont ces colorants qui permettent d'obtenir les meilleures tensions en circuit ouvert. La situation est inverse pour **TPZ1** dont la conjugaison possède une forme quinoïdale majoritaire et qui en cellule conduit à une faible tension en circuit ouvert. Ce résultat suggère qu'un caractère quinoïdal marqué augmente le taux de recombinaison et fait baisser la V_{oc} . En effet, les calculs théoriques réalisés sur **TPZ1** ont montré que l'orbitale HOMO était totalement délocalisée le long de la molécule, ce qui pourrait nuire à la bonne séparation des charges à l'état photo-excité.

En conclusion, les colorants avec des structures quinoïdales importantes permettent de conduire à de larges spectres d'absorption fortement décalés vers les plus grandes longueurs d'onde. Cependant, ces colorants ne sont pas adaptés à l'utilisation en cellules solaires à cause de leurs mauvaises séparations des charges et leur forts taux de recombinaison conduisant à de faibles efficacités de photo-conversion. Cependant, nous venons de voir qu'en augmentant le caractère aromatique de l'axe de la molécule (**QX1**), de meilleures performances peuvent être

obtenues. Cette modification pourrait être utilisée dans le cadre du développement de nouveaux colorants qui montreraient un caractère quinoïdal important.

III. Extension du système π -conjugué et influence des chaînes solubilisantes

Nous rappelons que le but poursuivi dans ce chapitre est la synthèse de colorants dont le spectre d'absorption est plus large que celui de **RK1**. Dans cette partie, nous allons voir comment l'extension du système π -conjugué influe sur les propriétés du colorant. Nous avons ainsi synthétisé **PK1** avec un système π -conjugué étendu par rapport à celui de **RK1**. Nous avons également synthétisé trois colorants inspirés de **PK1** et comportant un système π -conjugué identique pour étudier l'influence de différentes chaînes solubilisantes sur les performances finales des colorants en cellules. **PK2** présente des chaînes alkyles ramifiées à la place des chaînes linéaires que nous trouvons dans **PK1**. Nous avons introduit une chaîne alkyle supplémentaire sur une position latérale dans **PK3** par rapport à **PK1**. Enfin, nous avons ajouté deux chaînes hexyles en périphérie de **PK1** sur la triphénylamine afin d'obtenir **6PK1**.

a. Synthèse des colorants avec différentes chaînes solubilisantes

La synthèse de cette famille de colorants a été réalisée à partir de briques moléculaires utilisées dans le laboratoire pour la synthèse de polymères π -conjugués organiques pour les cellules à hétérojonction en volume.³⁴ La synthèse de **PK1** a déjà été publiée dans le cadre de son utilisation dans des cellules solaires à colorants avec des électrodes de ZnO.³⁵ Ainsi, **PK2** et **6PK1** ont été synthétisés de la même manière que **PK1** (Schéma 6). Pour **PK3**, nous avons dû utiliser un chemin réactionnel différent afin d'ajouter une chaîne alkyle supplémentaire en position latérale.

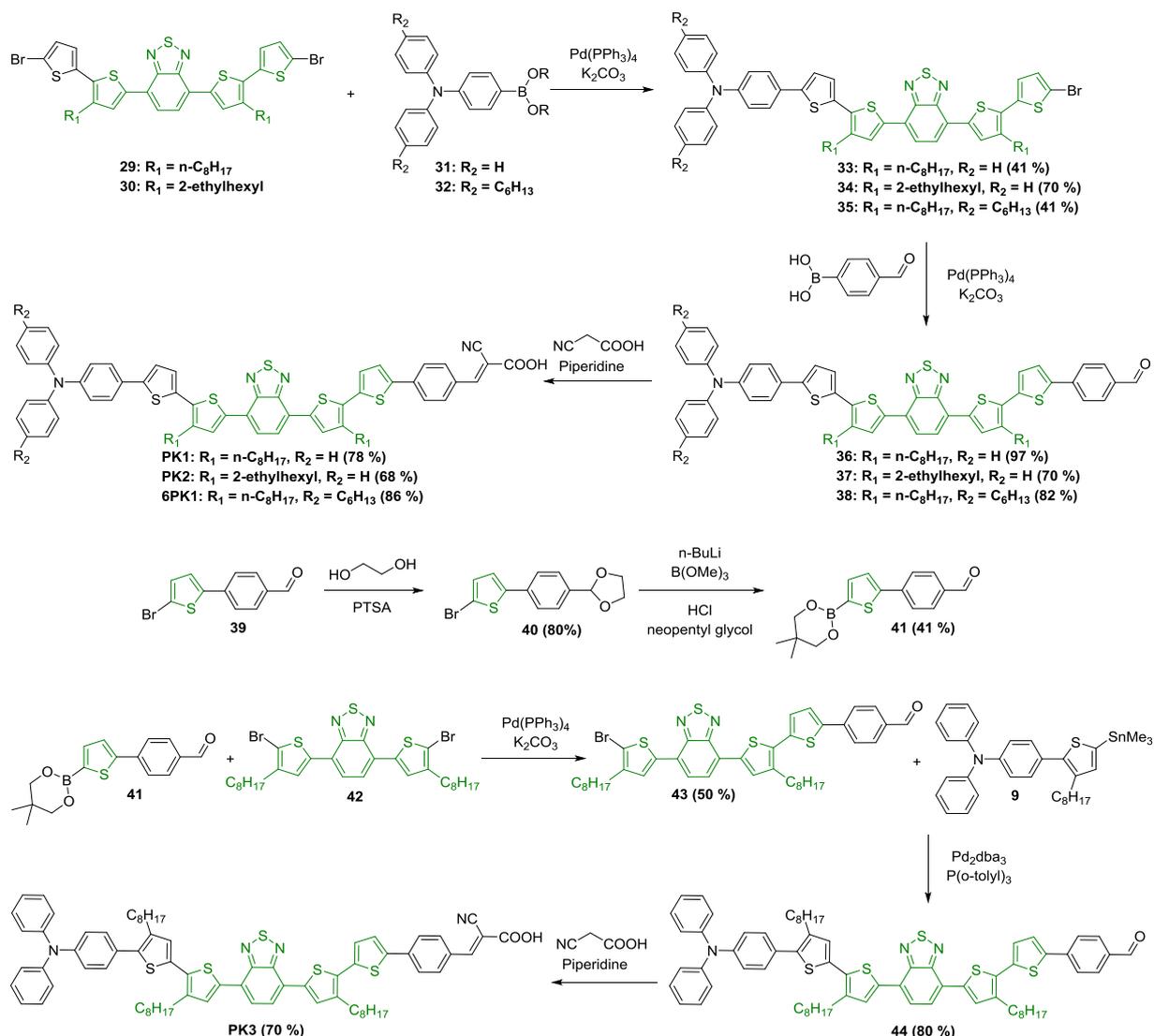


Schéma 6 : Synthèses de PK2, 6PK1 et PK3

Les composés **29**,³⁴ **30**,³⁴ **32**,³⁶ **39**³⁷ et **42**³⁴ ont été synthétisés selon la littérature. La première étape pour **PK1**, **PK2** et **6PK1** est un couplage de Suzuki entre le synthon bis(dibromodithiényl)benzothiadiazole substitué avec les chaînes linéaires pour **PK1** et **6PK1** ou les chaînes ramifiées pour **PK2** et le composé **31** commercial ou le composé **32**. Nous observons que dans le cas des chaînes linéaires, nous obtenons le même rendement médiocre de 41 % sur cette réaction alors qu'avec les chaînes ramifiées le rendement est de 70 %. Les chaînes ramifiées augmentent peut-être la solubilité dans le milieu réactionnel et permettent d'obtenir un meilleur rendement. Ensuite, nous réalisons à nouveau un couplage de Suzuki entre les composés **33**, **34** et **35** substitués à l'extrémité de la molécule par un brome et l'acide 4-formylphénylboronique. Cette réaction est caractérisée par de très bons rendements entre 70 et 97 % car le dérivé boronique a pu être ajouté en excès contrairement à la réaction

précédente. Enfin, une condensation de Knoevenagel a été réalisée sur les aldéhydes **36** à **38** avec l'acide cyanoacétique en présence de pipéridine afin d'obtenir les colorants **PK1**, **PK2** et **6PK1** avec des rendements satisfaisants.

Quant à **PK3**, nous avons dû synthétiser le dérivé **41** à partir du composé **39** en deux étapes. Nous avons tout d'abord protégé l'aldéhyde avant de pouvoir créer l'organolithien sur le thiophène qui va réagir avec le triméthoxyborate pour obtenir l'ester boronique **41** correspondant. Cet intermédiaire **41** a été incorporé dans un couplage de Suzuki avec la brique moléculaire **42** déjà synthétisée précédemment au laboratoire. Nous avons ensuite réalisé un couplage de Stille entre les composés **43** et **9** pour donner l'aldéhyde **44** avec un bon rendement de 80 %. Enfin, une condensation de Knoevenagel identique aux précédentes est réalisée sur l'aldéhyde afin d'isoler le colorant **PK3**.

Nous allons maintenant comparer les différentes propriétés de **PK1** et **RK1** dans un premier temps puis les différents colorants **PK** entre eux.

b. Caractérisation des colorants

i. Spectrométrie UV-Visible

Nous avons mesuré les spectres d'absorption des colorants en solution dans le dichlorométhane et imprégnés sur des électrodes fines de TiO_2 (Figures 16, 17 et 18).

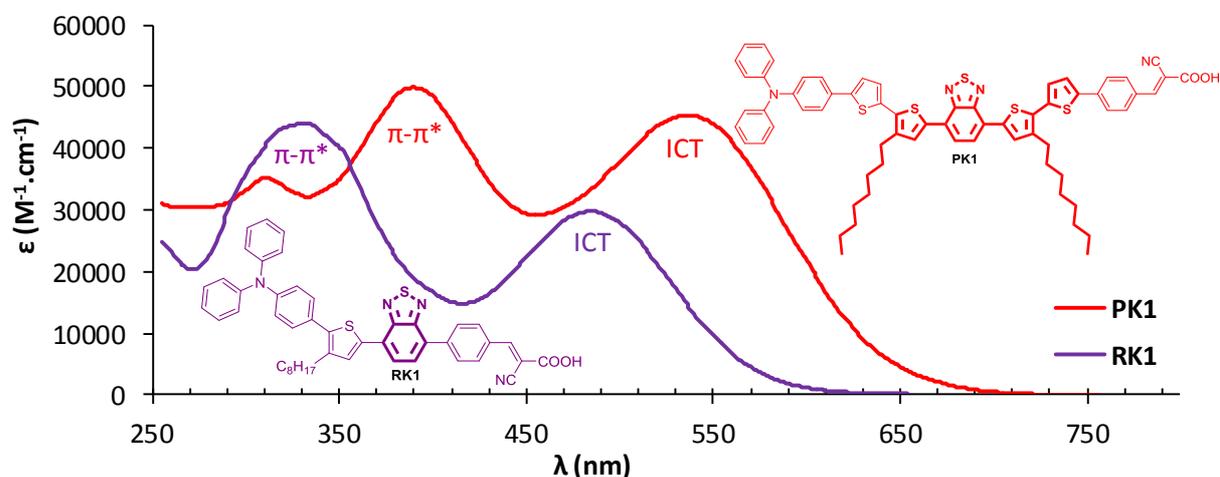


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-Visible de **RK1** et de **PK1** dans le dichlorométhane

Le système π -conjugué de **PK1** est étendu avec trois thiophènes supplémentaires par rapport à **RK1**. Nous observons un décalage de plus de 50 nm vers les plus grandes longueurs d'onde des bandes π - π^* et ICT grâce à cet extension du système π -conjugué. Le coefficient d'extinction molaire du pic de la bande d'absorption ICT est également accru et passe d'environ

30000 M⁻¹.cm⁻¹ pour **RK1** à 45000 M⁻¹.cm⁻¹ pour **PK1**. Nous attendons ainsi de pouvoir obtenir une meilleure densité de courant en cellule avec **PK1** grâce à l'absorption de plus de photons dans le cas de **PK1**.

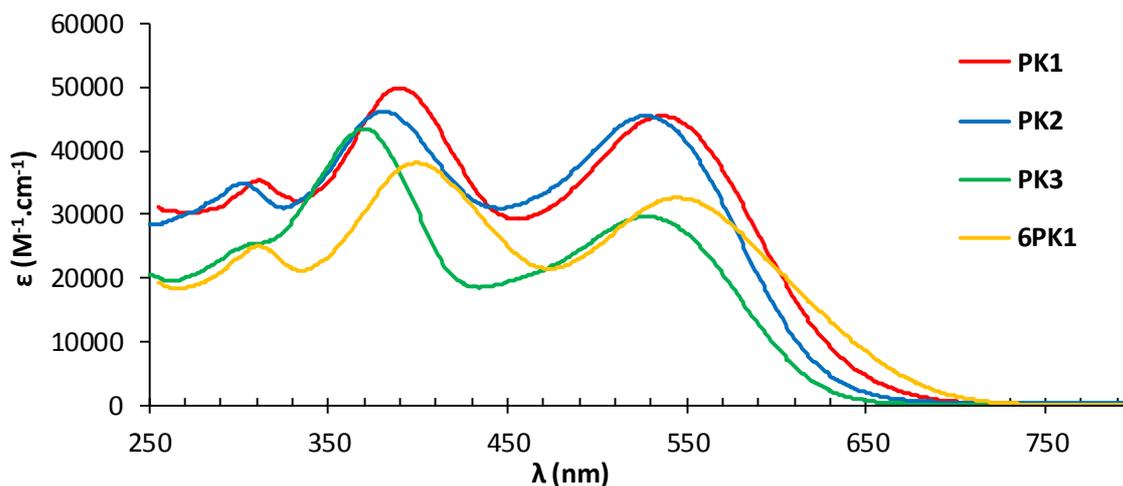


Figure 17 : Spectres d'absorption UV-Vis des solutions 10⁻⁵ M des différents colorants **PK** dans le dichlorométhane

Les propriétés optiques des colorants **PK** sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Propriétés optiques des colorants PK avec différentes chaînes latérales solubilisantes

Colorant	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (ϵ) (nm) ((M ⁻¹ .cm ⁻¹))	$\lambda_{\text{onset}}^{[a]}$ (nm)	$E_g^{[b]}$ (eV)	$\lambda_{\text{max}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$E_g \text{TiO}_2^b$ (eV)
PK1	307 (35600), 389 (49900), 534 (45400)	640	1,94	400, 526	680	1,82
PK2	306 (35100), 383 (46300), 530 (45500)	630	1,97	370, 511	673	1,84
PK3	308 (25300), 369 (43700), 529 (29700)	625	1,98	378, 527	679	1,83
6PK1	299 (23700), 395 (38100), 543 (32600)	675	1,84	425, 534	698	1,78

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de 2 μm de TiO_2 .

Si nous comparons les nouveaux colorants entre eux (Figure 17), nous observons que les bandes d'absorption de **PK2**, qui est un isomère de chaînes de **PK1**, sont légèrement décalées vers le bleu d'environ 5 nm. Ceci peut être expliqué par l'encombrement des chaînes ramifiées de **PK2** qui peuvent induire un angle de torsion plus important entre les thiophènes voisins que

dans le cas des chaînes linéaires de **PK1**, ce qui diminue légèrement la conjugaison. L'effet est aussi marqué lors de l'addition d'une chaîne supplémentaire dans le cas de **PK3**, qui augmente très probablement l'angle de torsion entre le phényle et le thiophène voisins. Ceci décale de la même manière les bandes d'absorption de **PK3** vers le bleu comparé à **PK1**. En revanche, la bande d'absorption ICT de **6PK1** est décalée de 9 nm vers le rouge par rapport à celle de **PK1**, en raison de l'effet donneur des chaînes alkyles substituées sur la triphénylamine.

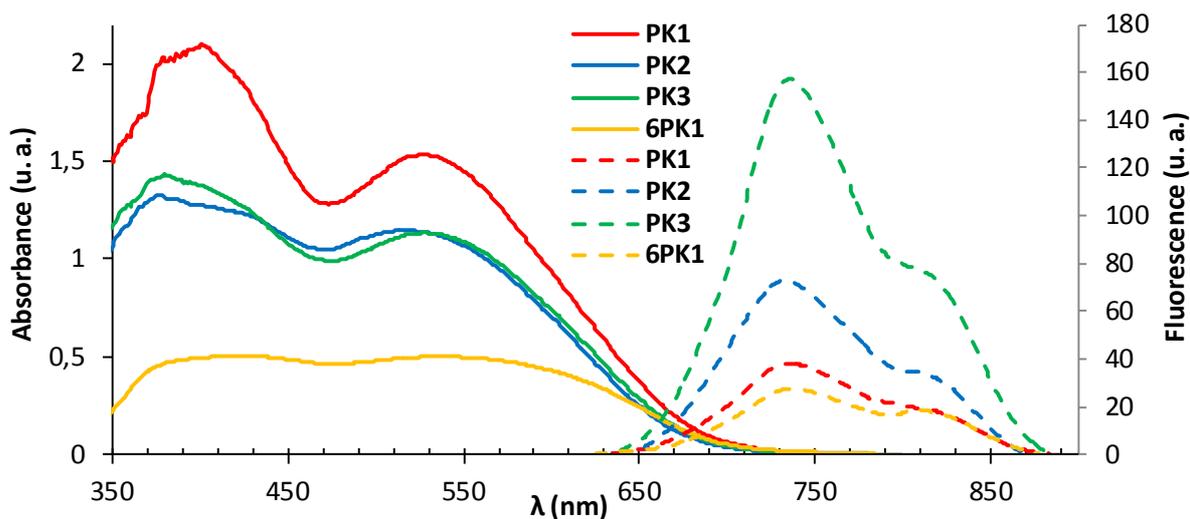


Figure 18 : Spectres d'absorption UV-Visible et de fluorescence des colorants **PK** greffés sur TiO_2

En ce qui concerne l'absorption des colorants greffés sur TiO_2 (Figure 18), nous avons utilisé des électrodes de $2 \mu\text{m}$ de la même série de fabrication pour pouvoir comparer les intensités d'absorption. Par conséquent, nous suggérons qu'une plus grande intensité correspond un meilleur taux de greffage des sensibilisateurs sur la surface en prenant en compte également le coefficient d'extinction molaire. Ainsi, **PK1** semble être le colorant qui s'imprègne le plus sur l'oxyde. **PK2** et **PK3** qui sont un peu plus encombrés en position latérale soit par les chaînes ramifiées, soit par la présence d'une chaîne supplémentaire, montrent une intensité du spectre d'absorption plus faible. Il semble que **6PK1** qui contient deux chaînes supplémentaires encombrantes en périphérie se greffe faiblement sur la surface. Par ailleurs, les quatre colorants ont un décalage de leur absorption vers le bleu par rapport à celle observée en solution. L'effet est le plus marqué pour **PK2** avec un décalage de 19 nm de la bande ICT alors qu'il n'est que de 2 nm dans le cas de **PK3**. Nous avons discuté dans le cas des colorants avec différents espaceurs π -conjugués de la théorie de l'exciton de Kasha³⁸ qui décrit le décalage du spectre d'absorption sur TiO_2 vers le bleu par rapport à celui en solution par la présence d'agrégats de type H. Ces agrégats peuvent conduire à une extinction des états excités et notamment, cela peut être observé par l'extinction de la fluorescence.³⁹⁻⁴⁰ Ooyama et al. ont observé cette extinction de la fluorescence à l'état solide pour des colorants à base de

benzofurooxazolocarbazole (Figure 19). Notamment, ils ont montré que plus la chaîne latérale, portée par l'unité carbazole (groupement R dans la figure 19), fixée sur des colorants ayant le même système π -conjugué était longue, plus elle pouvait réduire l'agrégation de type H et permettre de retrouver la fluorescence à l'état solide.³⁹

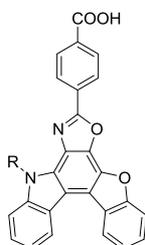


Figure 19 : Structure de base de colorants dont certains conduisent des agrégats de type H

Nous avons donc mesuré la fluorescence de nos colorants adsorbés sur TiO_2 excités à leur longueur d'onde d'absorption maximale de plus faible énergie, soit entre 511 nm et 534 nm, et nous avons gardé les mêmes conditions d'ouverture des fenêtres du fluorimètre entre chaque colorant (Figure 18). Nous constatons que **PK1** qui montre une très forte absorption, ce qui suggère une forte concentration de colorants greffés sur la surface, affiche l'une des deux plus faibles intensités de fluorescence. Ceci indique une probable agrégation de type H des colorants qui inhibe la fluorescence. Si nous nous référons à sa plus faible absorption, la quantité de **PK2** greffée semble être inférieure à celle de **PK1** sur la même épaisseur de TiO_2 . Le fort déplacement observé du spectre d'absorption de 19 nm vers le bleu en passant de la solution à l'état greffé milite en faveur d'une forte agrégation de type H. Pourtant, la fluorescence de **PK2** greffé sur TiO_2 est plus intense que celle de **PK1**, ce qui suggère que les chaînes ramifiées sur **PK2** pourraient réduire, grâce à leur encombrement stérique, l'extinction de la fluorescence observée pour **PK1** en éloignant les molécules les unes des autres. **PK3**, dont l'intensité de l'absorption est similaire à celle de **PK2**, alors qu'il présente un coefficient d'extinction molaire du pic de la bande ICT plus faible, possède la plus forte fluorescence. De plus, il est aussi le colorant dont le spectre d'absorption à l'état greffé sur TiO_2 montre le plus faible décalage de 2 nm seulement par rapport à l'état solubilisé dans le dichlorométhane. Ces deux arguments suggèrent une faible agrégation. Quant à **6PK1**, il présente la plus faible absorption et par conséquent semble être le colorant le moins greffé sur TiO_2 , ce qui peut provenir de l'encombrement des chaînes hexyles. Par ailleurs, la faible intensité de fluorescence de **6PK1** peut être expliquée soit par la faible quantité de colorants sur la surface soit par son inhibition provenant d'une agrégation de type H puisqu'un décalage hypsochrome de 9 nm de sa bande d'absorption ICT sur TiO_2 est observé par rapport à celle en solution. En conclusion, nous pouvons classer ces colorants du plus au moins agrégé avec un doute pour **6PK1** : **PK1** > **PK2** > **6PK1** > **PK3**.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'énergie des orbitales moléculaires frontières de ces colorants.

ii. Voltammétrie cyclique

Les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane selon la même méthode que précédemment (Figure 20) et ces propriétés sont résumées dans le tableau 6.

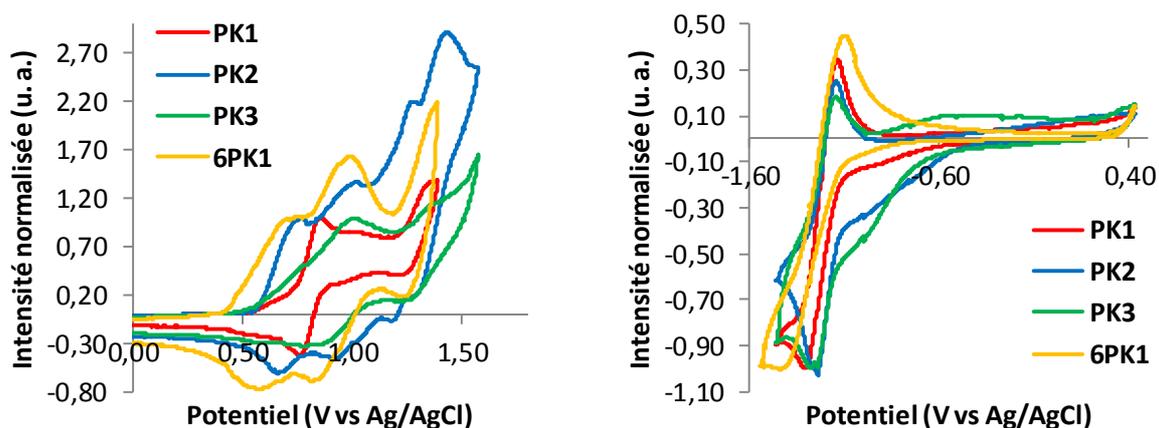


Figure 20 : Voltampérogrammes en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) des colorants **PK** en solution 2 mM dans le dichlorométhane et avec 0,1 M de Bu_4NPF_6 en sel de fond

Tableau 6 : Niveaux énergétiques des colorants avec différentes chaînes solubilisantes déterminés par voltammétrie cyclique

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _g CV ^c (eV)
PK1	-5,28	-3,64	1,64
PK2	-5,28	-3,67	1,61
PK3	-5,27	-3,69	1,58
6PK1	-5,15	-3,62	1,53

a) Calculé à partir de $-(E_{p_{ox1\ onset}} (V \text{ vs } Fc^+/Fc) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{p_{red1\ onset}} (V \text{ vs } Fc^+/Fc) + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

Les niveaux énergétiques HOMO des trois colorants **PK1**, **PK2** et **PK3** sont similaires et localisés vers -5,28 eV tandis que **6PK1**, qui contient des chaînes hexyles à caractère électro-donneur sur la triphénylamine, possède un niveau énergétique HOMO plus élevé à -5,15 eV. Les niveaux énergétiques LUMO sont eux aussi assez similaires et compris entre -3,69 et -3,62 eV. Comme nous pouvions nous y attendre, la modification des chaînes sur le même système π -conjugué n'a que très peu d'influence sur les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires frontières excepté pour **6PK1** où les chaînes augmentent le caractère donneur de la partie triarylamine.

Les niveaux énergétiques HOMO étant en-dessous du potentiel standard du couple redox I_3^-/I^- à -4,96 eV et les niveaux énergétiques LUMO situés au-dessus de la bande de conduction du TiO_2 , ces quatre colorants sont adaptés pour être utilisés en cellules solaires à colorants.

c. Performances photovoltaïques sur TiO_2

i. Tests avec un électrolyte liquide

Les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires avec un électrolyte liquide sensibilisées par les colorants **PK** sont présentées dans la figure 21 et résumées dans le tableau 7. Ces cellules ont été réalisées et testées à l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) de Tarragone par le Dr. Laia Pellejà du groupe du professeur Emilio Palomares. Comme nous avons

vu la tendance de ces colorants à s'agréger, nous avons décidé de mesurer la quantité de colorants adsorbés sur le TiO_2 . Pour calculer cette quantité, nous désorbons le colorant après imprégnation, par dissolution dans une solution de NaOH 0,1 M/THF, 1:1 et nous extrayons avec du dichlorométhane après avoir acidifié la solution aqueuse avec une solution de HCl 2 M. Après évaporation de la phase organique, nous dissolvons le colorant 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 colorants ont été testés en utilisant des électrodes de TiO_2 de même épaisseur et en employant des conditions de sensibilisation identiques pour être sûr de bien mettre en évidence l'influence des chaînes alkyles des colorants sur les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs.

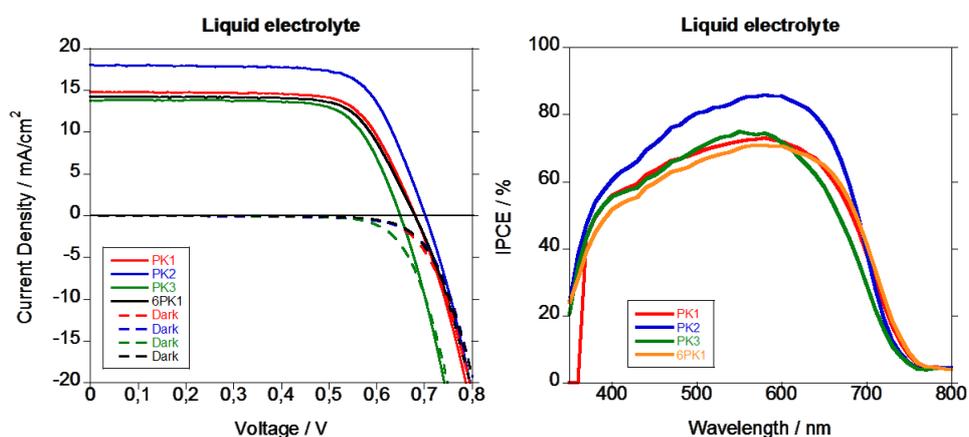


Figure 21 : Caractéristiques J-V (à gauche) et spectres d'IPCE (à droite) des cellules sensibilisées par les colorants **PK** et basées sur un électrolyte liquide

Tableau 7 : Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base des colorants PK greffés sur TiO₂ avec un électrolyte liquide mesurées à l'ICIQ

Colorant	Epaisseurs TiO ₂ (μm) et conditions de sensibilisation	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	Quantité de colorants (mol.cm ⁻²)
PK1		679	14,77	72	7,20	6,17.10 ⁻⁷
PK2	13 (T/SP) + 4 (R/SP), 0,2 mM + 10 mM CDCA, CHCl ₃ /EtOH, 3:2, 15 h	704	18,08	71	9,05	5,08.10 ⁻⁷
PK3		649	13,79	73	6,53	2,75.10 ⁻⁷
6PK1		679	14,28	71	6,91	5,25.10 ⁻⁸

Mesuré avec l'électrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile. Surface active de 16 mm².

Nous observons que 3 des colorants **PK** utilisés en cellules solaires conduisent à une efficacité moyenne voisine de 7 % alors que la cellule contenant **PK2** surpasse les autres avec un rendement photovoltaïque de 9,05 %. Plus particulièrement, nous observons que l'efficacité des dispositifs est essentiellement corrélée à la densité de courant en court-circuit des dispositifs qui est en moyenne de 14,28 mA.cm⁻² pour les trois cellules contenant les colorants **PK1**, **PK2** et **6PK1** alors qu'elle vaut 18,08 mA.cm⁻² dans le dispositif sensibilisé par **PK2**. Les spectres IPCE de ces dispositifs ont été mesurés (Figure 21). Les mesures confirment une meilleure conversion des photons en électrons pour les cellules avec **PK2** comparée aux autres colorants. Par ailleurs, les colorants **PK1**, **PK3** et **6PK1** présentent des spectres IPCE similaires avec un maximum allant de 70 à 75 % entre 550 et 600 nm. Quant à **PK2**, il permet de convertir jusqu'à 85 % des photons absorbés en électrons dans la même gamme de longueurs d'onde.

Nous observons que **PK1** dont l'intensité du spectre d'absorption est la plus forte sur TiO₂ (Figure 18) est effectivement le colorant qui présente le plus fort taux de greffage avec une valeur de 6,17.10⁻⁷ mol.cm⁻². Ce fort taux de greffage peut expliquer l'existence de phénomènes d'agrégation. En particulier, l'hypothèse d'agrégation de type H avait été émise précédemment pour **PK1** suite à l'observation de l'inhibition de sa fluorescence. Ceci semble par ailleurs cohérent avec la faible densité de courant observée pour la cellule contenant ce colorant. Le taux de greffage de **PK2** sur l'oxyde est plus faible que celui de **PK1**. Ce taux plus faible peut être expliqué par l'encombrement plus important engendré par les chaînes ramifiées de **PK2** par rapport aux chaînes linéaires de **PK1**. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'une absorption plus faible est observée pour **PK2** que pour **PK1** et avec notre analyse du paragraphe b. i.

précédent. L'agrégation réduite par les chaînes encombrées de **PK2** lui permet en cellule de mieux injecter ses électrons photo-excités plus efficacement dans le TiO_2 que les autres colorants dans les mêmes conditions de tests des performances. Ceci est confirmé par l'intensité du spectre IPCE plus élevée parmi les quatre colorants. Le taux de greffage de **PK3** est encore plus faible que celui de **PK2**. Nous avons vu dans le paragraphe b. i. que ce colorant présente une faible agrégation de type H et une forte intensité de fluorescence, ce qui pouvait laisser espérer une forte densité de courant. Le spectre IPCE de **PK3** est similaire à celui de **PK1** mais l'explication avancée pour **PK1** ne tient pas ici. Le plus probable est que la faible quantité de colorants greffés ne soit pas suffisante pour collecter tous les photons et injecter autant d'électrons que dans le cas de **PK2**. Enfin, **6PK1** qui présente une chaîne supplémentaire par rapport à **PK3** en périphérie de la molécule semble être encore plus encombrant au vu de la quantité de colorants la plus faible entre les quatre colorants. **6PK1** présente en dispositif une densité de courant équivalente à celle obtenue avec **PK3** alors que le taux de greffage sur la surface du TiO_2 est plus faible. Cependant le spectre d'absorption de **6PK1** est légèrement plus large que celui de **PK3**, ce qui permet de compenser la plus faible concentration de colorants.

Nous venons de discuter les différences sur la densité de courant mais nous observons également une différence sur la tension en circuit ouvert qui est la plus élevée pour la cellule contenant **PK2** à 704 mV et la plus faible pour le dispositif sensibilisé par **PK3**, à 649 mV, V_{oc} qui contribuent respectivement à la meilleure et à la moins bonne performance. Nous rappelons que la tension en circuit ouvert dans les cellules solaires à colorants correspond à la différence entre le quasi-niveau de Fermi du TiO_2 et le potentiel standard du couple redox dans l'électrolyte. Or le quasi-niveau de Fermi est corrélé avec le niveau de la bande de conduction qui peut être affecté par la densité d'électrons injectés par le colorant. Dans l'équipe du professeur Emilio Palomares, la densité électronique en fonction de la tension en circuit-ouvert et le temps de vie des électrons en fonction de la densité électronique dans ces dispositifs (Figure 22) ont été calculés à partir des mesures d'extractions de charge et de photo-potentiel transitoire décrites dans le chapitre I.

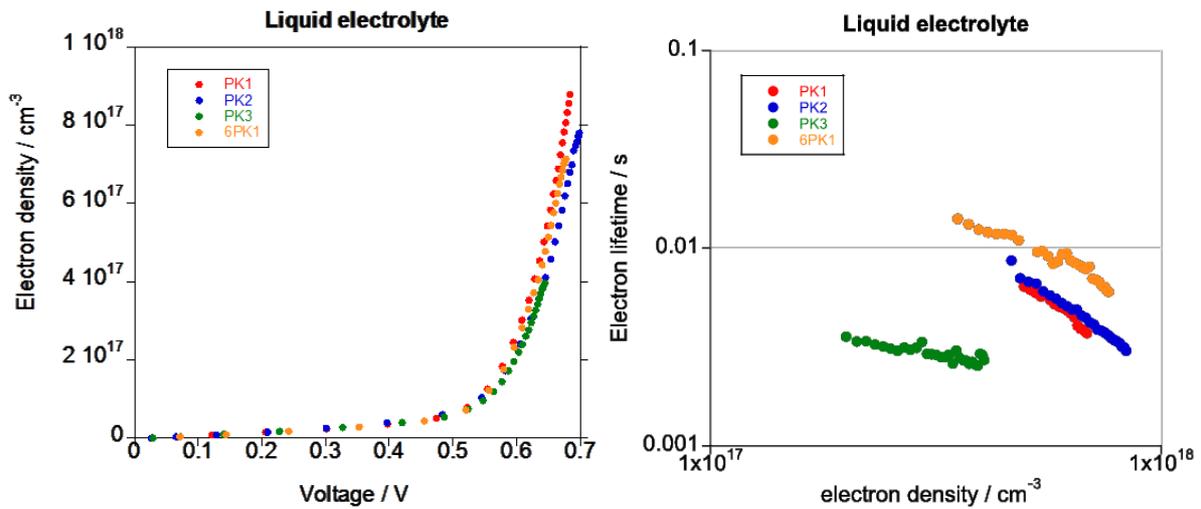


Figure 22 : Variation de la densité des électrons photo-excités dans la cellule en fonction de la tension (à gauche) et variation du temps de vie des électrons photo-excités en fonction de leur densité (à droite)

A partir des mesures d'extraction de charge (Figure 22 à gauche), nous constatons que la densité de charges photo-excitées est la plus élevée dans la cellule contenant **PK1**. Ce résultat est cohérent avec la plus grande concentration de colorants **PK1** accrochés sur la surface de TiO₂. La bande de conduction du TiO₂ est légèrement plus basse dans le cas de la cellule contenant **PK1** à cause de la plus grande accumulation de charges par rapport aux autres dispositifs. Pour les autres colorants, l'ordre décroissant de la densité de charges photo-générées dans la cellule est selon **6PK1** > **PK2** > **PK3**. Quant aux mesures de photo-potentiels transitoires, elles indiquent que le temps de vie des électrons photo-excités est le plus élevé, dans les cellules à base de **6PK1**, à densité électronique donnée. Cela signifie que le taux de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO₂ et le couple redox est la plus faible dans cellules sensibilisées par **6PK1**. Ceci peut être expliqué par la présence des chaînes en périphérie qui empêchent le couple redox d'approcher de la surface du TiO₂.⁴¹ Les taux de recombinaison dans les cellules à base de **PK1** et **PK2** sont similaires or **PK1** injecte plus d'électrons dans le TiO₂, ce qui a pour conséquence un abaissement de la bande de conduction du TiO₂. Nous observons effectivement la plus faible valeur de V_{oc} en dispositifs. **6PK1**, malgré un plus faible taux de recombinaison et une plus faible densité de charges en cellule que **PK1** montre une tension en circuit ouvert similaire. Enfin, **PK3** montre en cellule le plus fort taux de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO₂ et le couple redox qui explique qu'il obtienne la plus faible V_{oc} entre les dispositifs imprégnés par ces quatre colorants.

Nous avons ensuite choisi de remplacer l'électrolyte liquide par un liquide ionique pour stabiliser les dispositifs et suivre l'évolution des performances sur plusieurs centaines d'heures.

ii. Tests avec un liquide ionique

Les dispositifs contenant un liquide ionique en remplacement de l'électrolyte liquide sensibilisés par les colorants **PK** ont été réalisés et testés à l'ICIQ toujours avec des épaisseurs de TiO_2 et des conditions de sensibilisation similaires. Les caractéristiques J-V sont présentées en figure 23 et les caractéristiques photovoltaïques sont résumées dans le tableau 8.

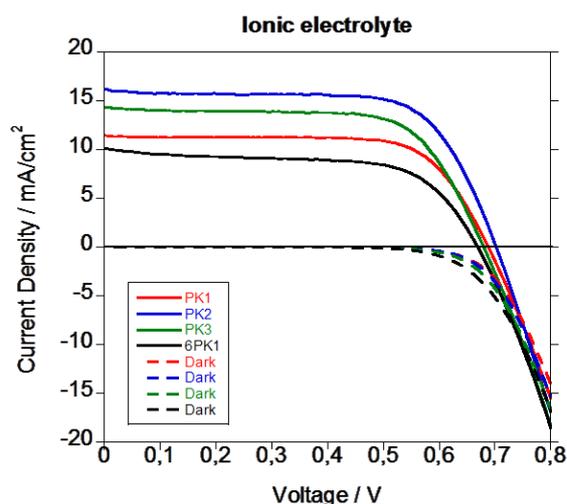


Figure 23 : Caractéristiques J-V des dispositifs sensibilisés par les colorants **PK** avec un liquide ionique

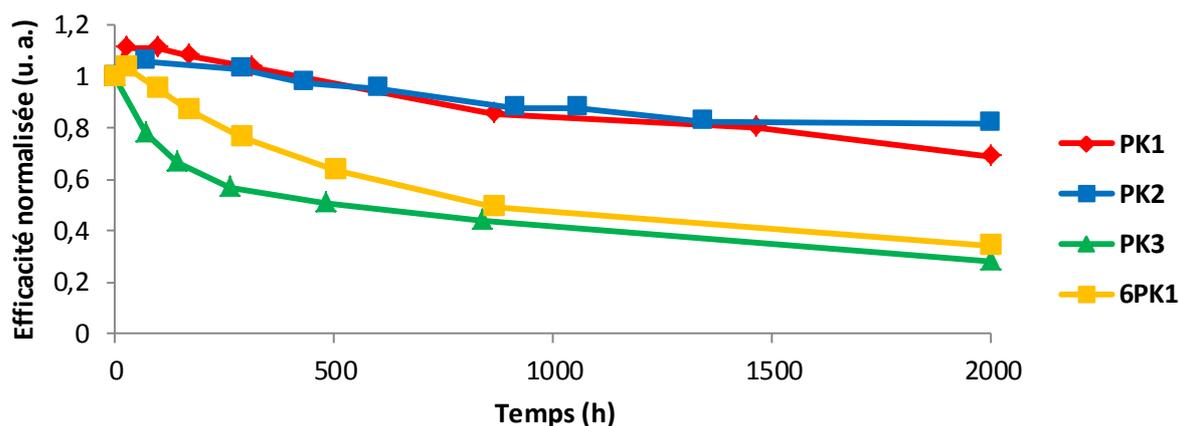
Les efficacités photovoltaïques des cellules sensibilisées par les colorants **PK** et fonctionnent avec un liquide ionique suivent une tendance différente qu'avec un électrolyte liquide. **6PK1** utilisé en dispositif obtient la moins bonne efficacité photovoltaïque avec une forte baisse de la densité de courant par rapport à la cellule avec un électrolyte liquide. **PK1** subit aussi une baisse de sa densité de courant. La cellule contenant **PK3** possède une valeur de J_{sc} augmentée par rapport aux dispositifs avec un électrolyte liquide, ce qui est l'inverse de ce qui est observé habituellement lorsque nous remplaçons l'électrolyte liquide par un liquide ionique. Quant à **PK2**, il garde la meilleure efficacité lorsqu'il est greffé sur TiO_2 avec une efficacité de 7,81 % qui est parmi les meilleurs rendements de photoconversion obtenus dans une cellule solaire à colorants utilisant un liquide ionique.

Tableau 8 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à base des colorants PK sur TiO₂ avec un liquide ionique mesurées à l'ICIQ

Colorant	Epaisseurs TiO ₂ et conditions de sensibilisation	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
PK1		659	11,82	68	5,30
PK2	13 (T/SP) + 4 (R/SP), 0,2 mM + 10 mM CDCA, CHCl ₃ /EtOH, 3:2, 15 h	704	16,16	69	7,81
PK3		649	14,37	63	5,89
6PK1		669	10,11	63	4,23

Mesuré avec l'électrolyte basé sur un liquide ionique TDE-250 : 12 M d'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMII), 12 M d'iodure de 1,3-diméthylimidazolium (DMII), 16 M de tétracyanoborate d'1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITCB), 1,67 M de diiode (I₂), 3,33 M d'n-butylbenzimidazole (NBB) et 0,67 M de thiocyanate de guanidinium. Aire active de 16 mm².

Nous avons également suivi les efficacités photovoltaïques de ces dispositifs au cours du temps sous des conditions ISOS-L2 (1000 W.m⁻², 65 °C, humidité relative ambiante). L'évolution des efficacités de photoconversion de ces cellules sensibilisées par des colorants portant le même système π-conjugué qui ne diffèrent que par leurs chaînes solubilisantes est présentée dans la figure 24.


Figure 24 : Efficacités de photo-conversion des cellules sensibilisées par les colorants PK soumises à des conditions ISOS-L2

Nous observons que les colorants qui portent le moins de chaînes latérales, **PK1** et **PK2**, semblent être ceux qui conduisent à la meilleure stabilité sous éclairage de 1000 W.m^{-2} à 65°C avec une humidité relative ambiante. La perte d'efficacité est respectivement de 31 et de 19 % au bout de 2000 heures. Les cellules à base de **6PK1** perdent 64 % de leur efficacité initiale au bout du même temps. **PK3** conduit à la plus mauvaise stabilité avec une efficacité en cellule après 2000 heures égale à 28 % de son efficacité initiale. De façon générale, il semble que la stabilité des cellules diminue lorsque le nombre de chaînes est plus important au sein de la molécule photosensible. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature. Il a par exemple été montré que l'adjonction d'une chaîne latérale sur un colorant qui n'en porte pas dans le but de diminuer l'agrégation entre colorants, conduit à une dégradation de la stabilité des cellules.⁴² De même, Manceau et al. ont reporté que le poly(3-hexylthiophène), plus connu sous l'abréviation **P3HT**, connaissait une dégradation sous illumination en présence d'oxygène. Ils ont montré qu'il s'agissait d'un mécanisme d'oxydation, de ses chaînes solubilisantes, sur le groupe CH_2 en position α du thiophène (Schéma 7).⁴³

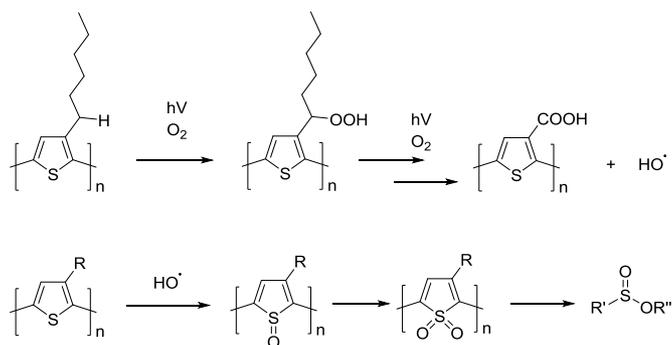


Schéma 7 : Mécanisme de photo-oxydation du **P3HT** proposé par Manceau et al.

Le mécanisme est le suivant. La réaction de photo-oxydation qui a lieu en premier sur la chaîne alkyle libère des radicaux hydroxyle. Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec le thiophène en l'oxydant en sulfoxyde puis en sulfone avant de s'ouvrir et de conduire à des espèces esters sulfonates. Or, dans notre cas, toutes les cellules sont fabriquées à l'air. Par conséquent, il se peut que des traces d'oxygène soient piégées dans l'électrode de TiO_2 avant le scellement ou qu'elles rentrent lors du remplissage avec l'électrolyte. Dans ces conditions, nos colorants qui portent des chaînes alkyles sur des cycles thiophène pourraient être dégradés selon le même mécanisme que le **P3HT**. Il n'est pas surprenant de constater que la stabilité des dispositifs diminue lorsque le nombre de chaînes alkyles augmente sur les colorants.

d. Conclusion

Nous avons étudié quatre colorants possédant le même système π -conjugué avec un nombre ou une position des chaînes alkyles différents. Nous avons vu que ces modifications

n'induisaient pas de changements des propriétés optiques et électroniques importants. En revanche, nous avons montré ici que les chaînes latérales solubilisantes avaient un rôle très important concernant le type d'agrégation du colorant sur la surface, la réduction de cette agrégation par des chaînes latérales encombrantes et la quantité de colorants adsorbés sur la surface du TiO₂. Il faut un bon compromis entre la réduction du phénomène d'agrégation, en jouant soit avec l'encombrement des chaînes latérales soit en co-adsorbant le colorant avec de l'acide chénodésoxycholique, et la quantité de colorants greffés afin d'obtenir une bonne densité de courant. Le colorant **PK2** présentant une forte agrégation H mais dont l'agrégation a pu être réduite par l'encombrement des chaînes latérales conduit à la meilleure efficacité de photoconversion lorsqu'il est utilisé en cellules, que ce soit avec un électrolyte liquide ou un liquide ionique. Ces chaînes alkyles encombrantes permettent en outre de maintenir éloigné le couple redox de la surface du TiO₂, ce qui limite le taux de recombinaison des électrons photo-excités et contribue à l'obtention de la meilleure V_{oc} des cellules à base de cette série de colorants. Nous avons montré également que l'agrégation pouvait empêcher l'oxydation des chaînes alkyles substituées sur les thiophènes des colorants. Ceci explique probablement que la cellule contenant **PK2** avec un liquide ionique affiche la meilleure stabilité après 2000 heures. Les dernières mesures indiquent que ce dispositif maintient 60 % de son efficacité initiale après 7300 heures sous des conditions ISOS-L2 (Figure 25).

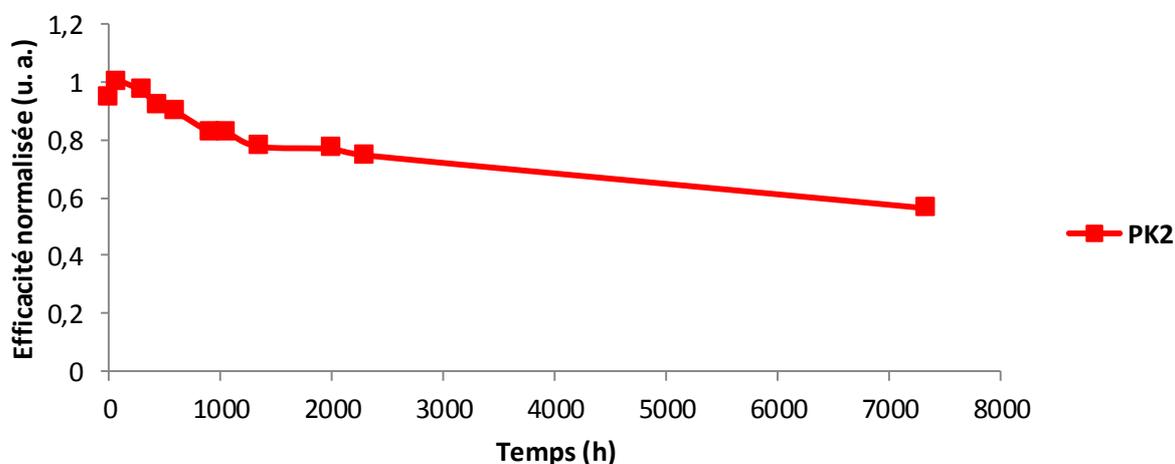


Figure 25 : Evolution de l'efficacité photovoltaïque de la cellule sensibilisée par **PK2** sous des conditions ISOS-L2

IV. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif d'élargir le spectre d'absorption de **RK1**, ce que nous avons cherché à réaliser en remplaçant l'unité électro-déficiente du système π -conjugué central, le benzothiadiazole par des chromophores plus ou moins électro-attracteurs. Nous avons ainsi développé trois colorants dont **QX1** avec une bande ICT beaucoup plus faible

que celle de **RK1**, **DTQX1** avec une intensité d'absorption très élevée dans la même gamme d'absorption que **RK1** et enfin **TPZ1** avec un spectre d'absorption s'étendant jusqu'à 720 nm. Nous avons constaté que, en dépit du fait que **TPZ1**, avec une unité thiényopyrazine, présente le plus large spectre d'absorption, la cellule contenant **TPZ1** possède la plus faible densité de courant. Nous avons pu expliquer qu'il existe une forme quinoïdale majoritaire dans la structure de ce colorant qui ne permet pas une bonne séparation des charges comme il l'a été montré récemment dans la littérature. **QX1** et **DTQX1** qui présentent une structure aromatique plus favorable ont conduit à des densités de courant plus élevées lorsqu'ils ont été utilisés dans des dispositifs dans les mêmes conditions d'utilisation. Nous en concluons qu'il faut une structure plutôt aromatique qui permet une bonne localisation du niveau HOMO sur le groupement donneur (dans nos colorants, l'enchaînement triphénylamine-thiophène) et du niveau LUMO sur le groupement accepteur (du chromophore central jusqu'à la fonction d'ancrage) du colorant.

L'autre méthode utilisée pour élargir le spectre d'absorption de **RK1** a été d'étendre son système π -conjugué central. Cette démarche a conduit à **PK1**, un composé peu soluble et enclin à l'agrégation. Pour surmonter ces difficultés, nous avons décidé d'ajouter ou de modifier les chaînes alkyles de **PK1** en synthétisant trois nouveaux colorants afin notamment d'améliorer la solubilité. Nous n'avons observé que peu de changements concernant les propriétés optiques et électroniques de ces différents colorants **PK**. En revanche, ces colorants portant différentes chaînes alkyles ont débouché sur de grandes différences concernant les efficacités de photo-conversion des cellules allant de 6,53 % à 9,05 % avec un électrolyte liquide. Nous avons observé que les chaînes peuvent jouer un rôle important dans l'agrégation des colorants, agrégation qui peut piéger les états excités, conduisant à réduire l'injection des électrons vers le TiO_2 et baisser la densité de courant des cellules. Des chaînes encombrantes en position latérale peuvent réduire cette agrégation et induire une meilleure injection des électrons comme dans le cas de **PK2**. Enfin, nous avons constaté que plus le nombre de chaînes alkyles sur les colorants augmente, plus l'efficacité de photo-conversion des cellules correspondantes diminue rapidement. Nous en concluons que les chaînes solubilisantes des colorants ont un rôle important sur les rendements photovoltaïques ainsi que sur la stabilité des dispositifs finaux.

V. Références

¹ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4033

² D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2010-2018

- ³ B. Liu, F. Giordano, K. Pei, J.-D. Decoppet, W.-H. Zhu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 18654-18661
- ⁴ X. Kang, J. Zhang, D. O'Neil, A. J. Rojas, W. Chen, P. Szymanski, S. R. Marder, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 4486-4493
- ⁵ Z.-G. Zhang, J. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 4178-4187
- ⁶ F. Caffy, N. Delbosc, P. Chávez, P. Lévêque, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers, D. Djurado, J. Pécaut, B. Grévin, N. Lemaitre, N. Leclerc, R. Demadrille, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 4160-4175
- ⁷ R. Demadrille, Y. Kervella, Brevet WO 2013/068588 A1.
- ⁸ K. Pei, Y. Wu, A. Islam, Q. Zhang, L. Han, H. Tian, W. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 4986-4995
- ⁹ H. Zhu, B. Liu, J. Liu, W. Zhang, W.-H. Zhu, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 6882-6890
- ¹⁰ J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6012-6018
- ¹¹ C.-H. Chen, C.-H. Hsieh, M. Dubosc, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 697-708
- ¹² J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-205
- ¹³ M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Sondergaard, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 4132-4141
- ¹⁴ X. Lu, G. Zhou, H. Wang, Q. Feng, Z.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 4802-4809
- ¹⁵ D. Demeter, J. Roncali, S. Jungstittiwong, F. Melchiorre, P. Biagini, R. Po, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7756-7761
- ¹⁶ N. P. Liyanage, A. Yella, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. H. Delcamp, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 5376-5384
- ¹⁷ J. Wu, G. Li, L. Zhang, G. Zhou, Z.-S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 3342-3355
- ¹⁸ J.-S. Ni, W.-S. Kao, H.-J. Chou, J. T. Lin, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 2932-2939
- ¹⁹ Z.-S. Huang, X.-F. Zang, T. Hua, L. Wang, H. Meier, D. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 20418-20429
- ²⁰ P. Gao, H. N. Tsao, C. Yi, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4, 1301485
- ²¹ H. Wu, L. Yang, Y. Li, M. Zhang, J. Zhang, Y. Guo, P. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 519-528
- ²² M. J. Hollamby, T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 6178-6183
- ²³ T. Lei, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 594-603
- ²⁴ F. A. Arroyave, C. A. Richard, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2012**, 14, 6138-6141
- ²⁵ W. Zhu, Y. Z. Wu, S. T. Wang, W. Q. Li, X. Li, J. Chen, Z. S. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 756-763
- ²⁶ P. R. Surján, K. Németh, *Synt. Met.*, **1993**, 57, 4260-4265
- ²⁷ M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, s. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2516-2526
- ²⁸ J. Casado, T. M. Pappenfus, L. L. Miller, K. R. Mann, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2524-2534
- ²⁹ M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16835-16847

- ³⁰ C.-P. Lee, R. Y.-Y. Lin, L.-Y. Lin, C.-T. Li, T.-C. Chu, S.-S. Sun, J. T. Lin, K.-C. Ho, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 23810-23825
- ³¹ M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3453-3488
- ³² S. E. Koops, B. O'Regan, P. R. F. Barnes, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4808-4818
- ³³ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15894-15897
- ³⁴ N. Delbosc, W. Z. Nisa Yahya, N. Lemaitre, S. Berson, F. Fuchs, B. Grevin, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers, R. Demadrille, *RSC Adv.* **2014**, 4, 15236-15244
- ³⁵ H. Muguerra, G. Berthoux, W. Z. Nisa Yahya, Y. Kervella, V. Ivanova, J. Bouclé, R. Demadrille, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 7472-7480
- ³⁶ K. T. Kamtekar, K. Dahms, A. S. Batsanov, V. Jankus, H. L. Vaughan, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, 49, 1129-1137
- ³⁷ S.-H. Choi, D. Hwang, D.-Y. Kim, Y. Kervella, P. Maldivi, S.-Y. Jang, R. Demadrille, I.-D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 3146-3155
- ³⁸ M. Kasha, *Spectroscopy of the Excited State*, **1976**, Plenum, New York, p. 337
- ³⁹ Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 2076-2082
- ⁴⁰ G. A. Sewvandi, C. Chen, T. Ishii, T. Kusunose, Y. Tanaka, S. Nakanishi, Q. Feng, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 20184-20192
- ⁴¹ A. Yella, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Ashari Astani, J. Teuscher, L. E. Polander, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernalli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 2733-2739
- ⁴² Y. Wu, M. Marszalek, S. M. Zakeeruddin, Q. Zhang, H. Tian, M. Grätzel, W. Zhu, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8261-8272
- ⁴³ M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, 94, 898-907

Chapitre IV :

Variation autour du groupement électro-donneur

I. Contextualisation

Nous allons étudier maintenant l'influence de la modification du dernier groupement de **RK1**, l'unité électro-donneuse constituée d'une triphénylamine et d'un thiophène. Récemment, une famille de six colorants a été publiée par le laboratoire, synthétisée par le Dr. Damien Joly, post-doctorant et Yann Kervella, technicien.¹ Dans cette famille, des modifications du groupement donneur ont été effectuées comme l'addition de chaînes hexyles ou hexyloxy sur la triphénylamine pour donner **6RK1** et **6ORK1** respectivement (Figure 1). Enfin, l'autre modification intéressante du groupement donneur a été de fusionner la triphénylamine et le thiophène afin d'obtenir une unité indénothiophène sur **RKF**.

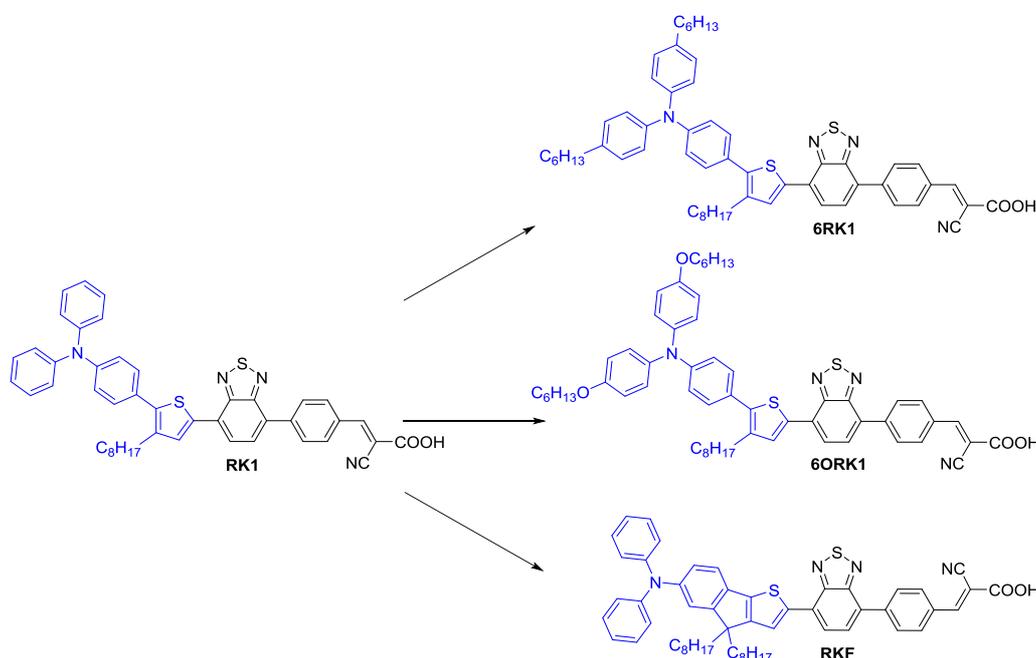


Figure 1 : Modifications du groupement donneur étudiées précédemment au laboratoire

En accord avec les résultats de la littérature, l'ajout de chaînes alkyles sur la triphénylamine²⁻³ ainsi que la rigidification du système π -conjugué^{4,5,6,7} du groupement donneur ont augmenté le caractère électro-donneur de la molécule et ont permis de décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (Figure 2). L'effet le plus important est obtenu avec la rigidification, avec un décalage de la bande ICT de 50 nm, alors qu'avec les chaînes hexyloxy, plus riches en électrons que les chaînes hexyles, le décalage n'est que de 14 nm. Cet important élargissement du spectre d'absorption dans le cas de **RKF** permet d'obtenir une couleur rose alors que la couleur de **RK1** est orange. Nous rappelons que l'un des objectifs du doctorat est de développer des colorants avec une large palette de couleurs. De plus, un

meilleur coefficient d'extinction molaire est obtenu avec **RKF** de $25900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ comparé à ceux de $23000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ de **6RK1** et de $19900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ de **6ORK1**.

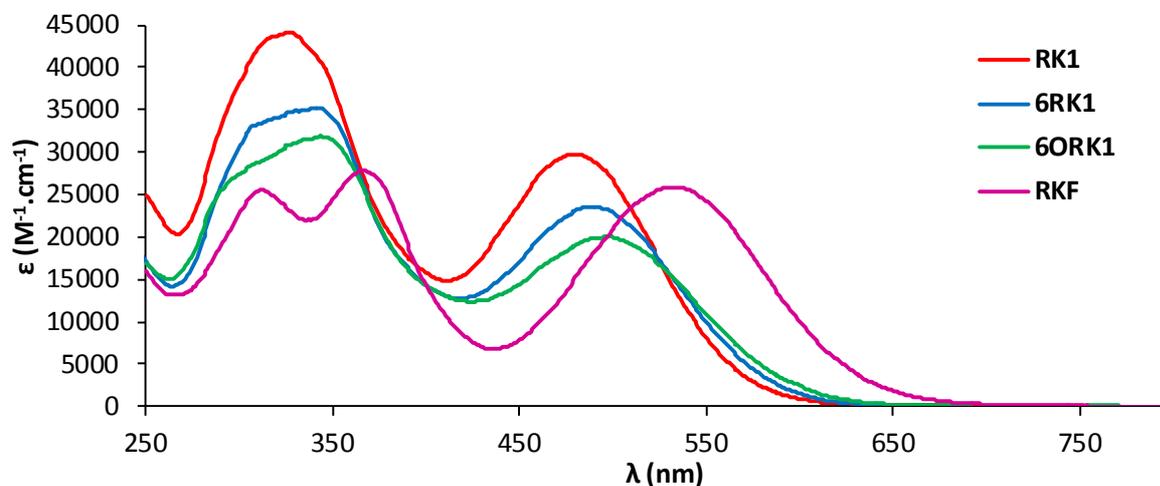


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-Visible des solutions 10^{-5} M dans le dichlorométhane des colorants modifiés sur le groupement électro-donneur¹

Les niveaux HOMO sont situés à des énergies plus élevées selon le caractère plus ou moins donneur de la molécule dont l'ordre croissant est le suivant : **6RK1** < **RKF** < **6ORK1** (Figure 3). En modifiant le groupement électro-donneur, nous nous attendons a priori à ne modifier que la HOMO du colorant, ce qui est confirmé par les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sur ces colorants. Or à partir des expériences de voltammétrie cyclique, un abaissement de la LUMO est observé pour les 3 colorants, abaissement qui est plus significatif dans le cas de **RKF**. En résumé, un plus faible écart HOMO-LUMO est obtenu dans les trois cas.

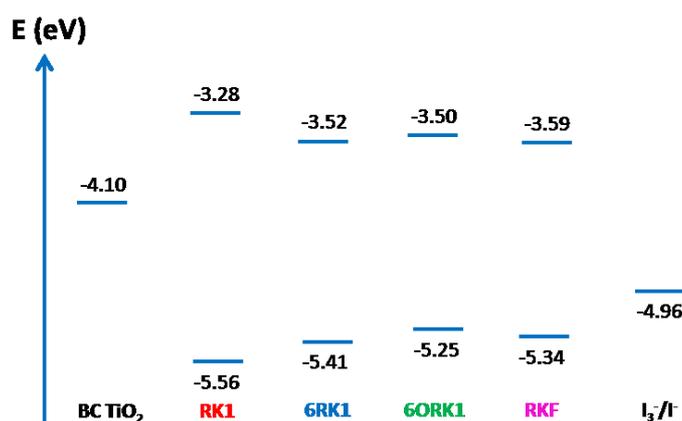


Figure 3 : Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires frontières des colorants publiés par notre laboratoire.¹ BC : Bas de la bande de Conduction.

Ces colorants ont ensuite été testés en cellules avec un électrolyte liquide, puis avec un liquide ionique afin d'avoir une idée de leur stabilité. Les résultats montrent qu'aucune de ces modifications n'a permis d'améliorer les efficacités des cellules contenant **RK1**, à 10,2 % avec un électrolyte liquide. Néanmoins, ces colorants conduisent en dispositif à des efficacités parmi les plus élevées obtenues avec des colorants organiques utilisant un couple redox à base d'iode. **6ORK1** montre la meilleure efficacité en dispositif à 10,1 % tandis que **RKF** et **6RK1** atteignent 9,69 % et 9,67 % d'efficacité en cellule, respectivement.

En revanche, un résultat intéressant obtenu avec un de ces colorants est la meilleure efficacité obtenue par rapport à **RK1** en utilisant un liquide ionique qui est la solution utilisée commercialement pour obtenir une plus grande stabilité des cellules solaires à colorants. En effet, dans un dispositif, **RKF** a montré une efficacité de 7,87 % comparée à celle de 7,36 % obtenue pour **RK1**, tandis que **6ORK1** et **6RK1** conduisent à un rendement de photo-conversion dans ces dispositifs à base de liquide ionique de 6,84 % et 6,47 %, respectivement. Néanmoins, **RKF** conduit en cellule à une moins bonne stabilité après 3000 heures sous des conditions ISOS-L2 (1000 W.m⁻², 65 °C, humidité relative ambiante) avec une perte de 11 % de l'efficacité initiale par rapport à une perte de seulement 6 % pour **6RK1** et **RK1** (Figure 4). Enfin, la cellule contenant **6ORK1** maintient 75 % de l'efficacité initiale après 3000 heures.

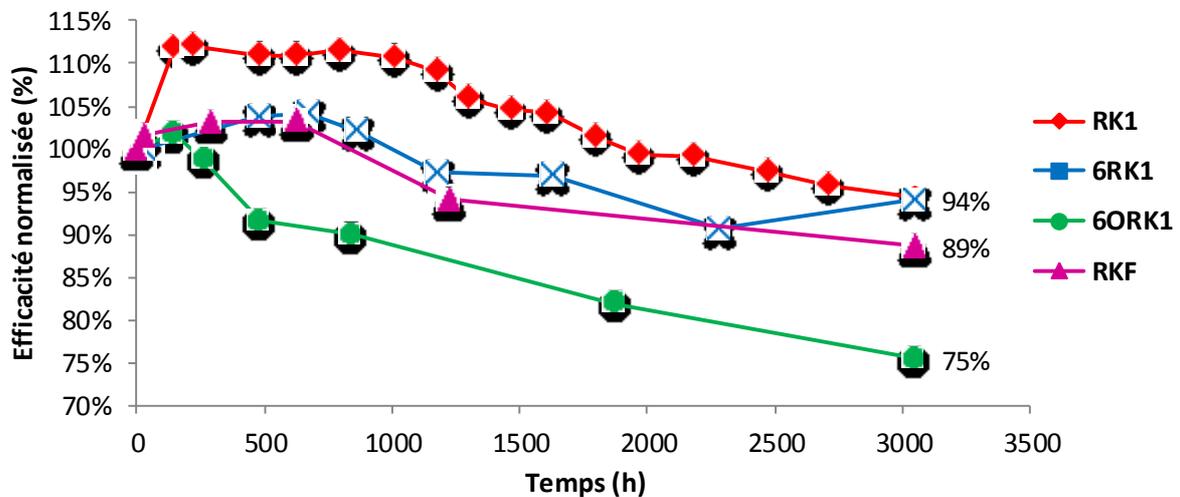


Figure 4 : Evolution de l'efficacité photovoltaïque des cellules soumises à des conditions ISOS-L2 contenant des colorants modifiés sur le groupement donneur étudiés précédemment au laboratoire¹

Nous avons vu que nous pouvons modifier simplement la structure électro-donneuse en fusionnant la triphénylamine et le thiophène pour donner l'unité indénothiophène afin d'obtenir **RKF** en s'inspirant de **RK1**. Ce colorant **RKF** montre une efficacité en cellule proche de celle de **RK1** avec un électrolyte liquide et permet une meilleure efficacité lorsqu'un liquide

ionique est utilisé à 7,87 % proche du record mondial à 8,5 %.⁸ De plus, il montre une excellente stabilité après 3000 heures d'éclairement continu avec une perte de seulement 11 % de l'efficacité initiale.

Nous avons ainsi décidé de continuer cette approche utilisant des structures fusionnées pour développer de nouveaux colorants à base d'indénothiophène et d'indénothiényothiophène. Un colorant **6ORKF** synthétisé par le Dr. Damien Joly, présente des chaînes hexyloxy sur la diphenylamine, qui permettent de décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (Figure 5). Dans le cadre de mon projet doctoral, l'un des objectifs était de développer de nouveaux colorants avec le plus large choix de couleurs possible. Or nous avons vu dans le chapitre II que le simple remplacement du phényle utilisé comme espaceur π -conjugué par un furane pouvait décaler fortement le spectre d'absorption du colorant de 50 nm.^{9,10,11,12} De plus, le colorant portant le furane possédait une meilleure stabilité que le sensibilisateur portant un phényle.¹³ Sur la base de ces observations, **YKP-79**, a été synthétisé par Yann Kervella à partir des briques moléculaires utilisées dans la synthèse de **MG-116** et de **RKF**, qui est un colorant combinant une unité indénothiophène comme groupement donneur et un furane comme pont π -conjugué afin d'élargir le spectre d'absorption et augmenter la stabilité.

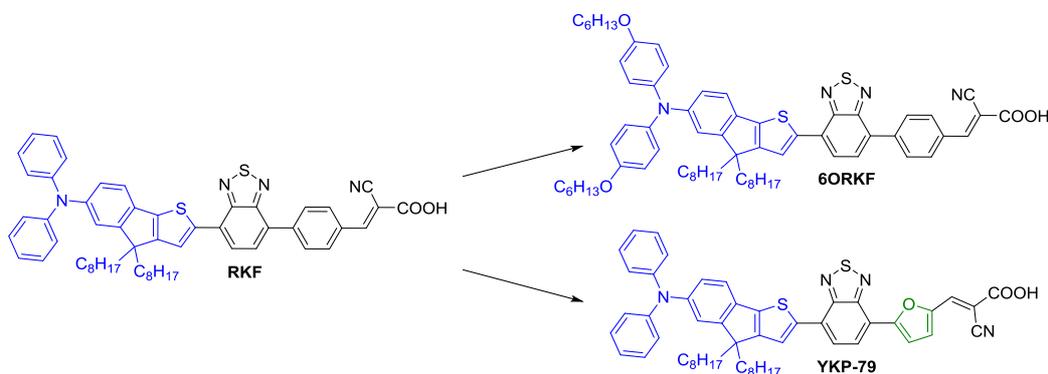


Figure 5 : Structures de **6ORKF** et **YKP-79**

Dans un second temps, nous avons voulu nous affranchir d'un problème sur la structure de nos colorants à base d'indénothiophène qui présentent un carbone susceptible de s'oxyder, celui qui porte les chaînes alkyles de l'unité indénothiophène. En effet, il a été observé sur un fluorène qu'en présence de dioxygène, le carbone portant les chaînes alkyles pouvait être oxydé et conduire à la formation de fluorénone (Schéma 1).¹⁴⁻¹⁵

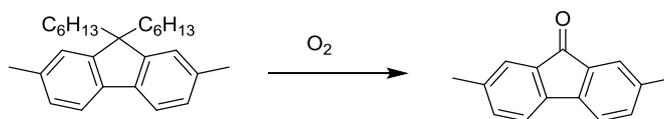


Schéma 1 : Oxydation du carbone portant des chaînes alkyles en présence de dioxygène

Yann et moi-même avons donc développé la synthèse de l'unité indénothiophène portant des groupes aryles à la place des chaînes alkyles, qui viendront apporter une meilleure stabilité au carbone ponté entre le phényle et le thiophène. Cette modification a l'avantage supplémentaire de réduire le nombre d'étapes de synthèse dont nous verrons le détail dans ce chapitre. **YKP-88** et **YKP-137** ont été synthétisés par Yann Kervella et **DJ-214** par le Dr. Damien Joly, les structures similaires respectives de **RKF**, **6ORKF** et **YKP-79** portant des chaînes para-hexylephényles sur l'unité indénothiophène (Figure 6). Dans la même série, nous avons également synthétisé le colorant **YKP-89** avec des groupements méthoxy sur la diphenylamine pour le comparer avec le colorant **DJ-214** sans substituants.

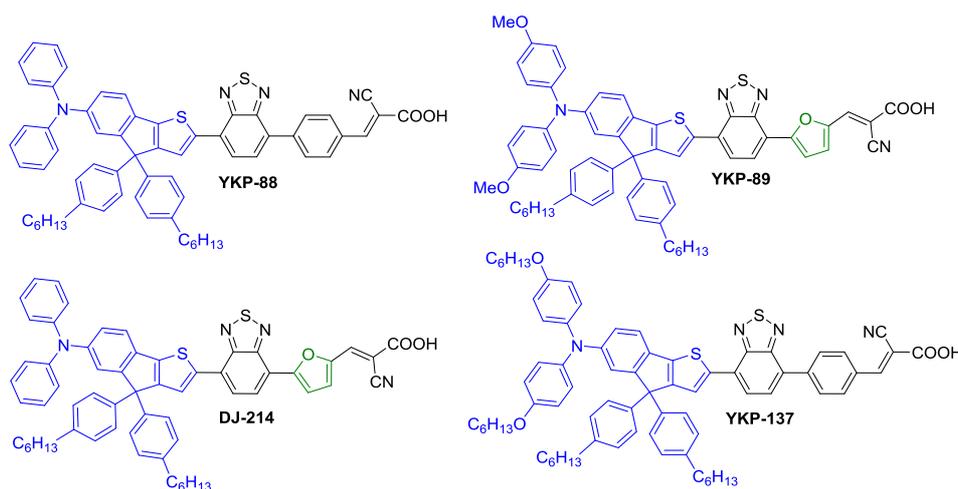


Figure 6 : Structures des colorants **YKP-88**, **YKP-89**, **DJ-214** et **YKP-137**

Après avoir synthétisé ces nouveaux colorants basés sur une unité indénothiophène, j'ai entièrement caractérisé ces molécules par spectroscopie UV-Visible et par voltammétrie cyclique puis je les ai intégrés dans des dispositifs photovoltaïques. Nous discuterons ainsi de l'influence des différentes modifications sur ces différentes propriétés jusqu'aux premiers tests de stabilité réalisés en cellules remplies avec un liquide ionique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, j'ai décidé d'étendre la conjugaison du groupement donneur en remplaçant l'indénothiophène par un indénothiéthiophène. Cette modification a été inspirée par une publication de Choi et al. dans laquelle il est rapporté qu'elle a permis d'améliorer l'efficacité photovoltaïque de colorants d'une même famille qui passe de

7,54 % à 8,40 % en dispositifs avec un électrolyte liquide.¹⁶ Le rendement de photo-conversion a également été augmenté de 7,46 % à 8,31 % lorsqu'un électrolyte à base de gel est utilisé pour stabiliser les dispositifs. L'augmentation de l'efficacité photovoltaïque de la cellule contenant le colorant basé sur l'indénothiophène par rapport à celle sensibilisée par le colorant portant le groupement indénothiophène est due à une augmentation de la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et de la tension en circuit ouvert (V_{oc}). L'amélioration de la J_{sc} est due à l'élargissement du spectre d'absorption qui a permis également d'étendre le spectre IPCE de la cellule correspondante. Les études réalisées par impédance électrochimique montrent que la hausse de la V_{oc} est attribuable à un plus faible taux de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO_2 et l'électrolyte.

J'ai donc en complément des colorants synthétisés par Y. Kervella et le Dr. D. Joly commencé la synthèse d'une nouvelle famille de colorants basés sur l'indénothiophène. J'ai tout d'abord réalisé l'analogue **MG-207** de **YKP-88** avec un phényle comme espaceur π -conjugué et nous avons modifié ce phényle par un furane dans **MG-214** pour obtenir le colorant similaire à **DJ-214** (Figure 7).

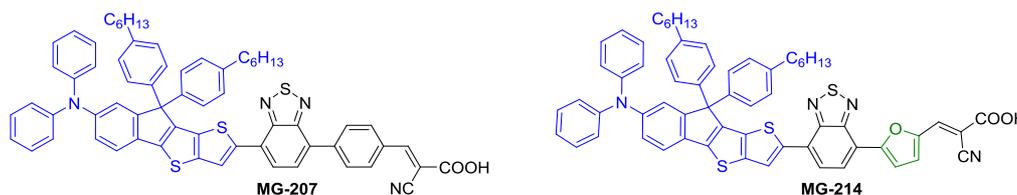


Figure 7 : Structures de la famille des colorants basés sur une unité indénothiophène

Pour finir, j'ai étudié l'ensemble de ces colorants que nous allons discuter dans ce chapitre. Nous commenterons les différentes propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques des familles des colorants basés sur une unité indénothiophène et de celles des sensibilisateurs contenant le groupement indénothiophène.

II. Rigidification du groupement électro-donneur : vers des efficacités élevées et une excellente stabilité avec une unité indénothiophène

a. Synthèse des colorants portant un groupement indénothiophène

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux premiers colorants synthétisés portant un indénothiophène substitué par les chaînes alkyles (Schéma 2). Les structures de **6ORKF** et **YKP-79** ont été construites sur le même groupement donneur que **RKF**.¹ La synthèse du groupement donneur effectuée par Yann Kervella a été réalisée en 6 étapes avec un rendement global de 60 % pour conduire au groupement donneur **50** dans le cas de **RKF** et **YKP-79** et au synthon **51** dans le cas de **6ORKF**.

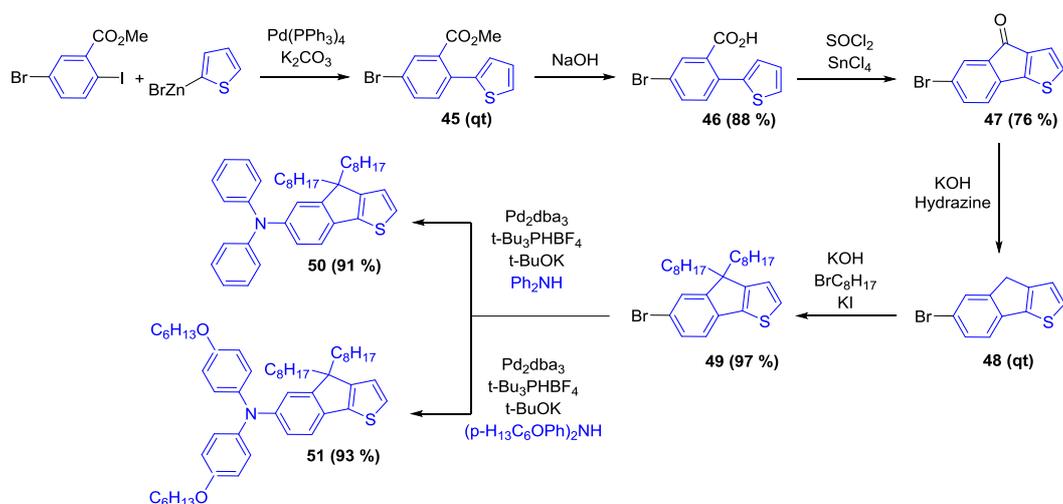


Schéma 2 : Synthèse des groupements donneurs basés sur une unité indénothiophène substituée avec des chaînes alkyles¹

Pour réaliser les colorants avec des groupements aryles sur le carbone ponté de l'unité indénothiophène, Yann et moi-même avons développé la synthèse des groupements donneurs **56**, **57** et **58** analogues aux composés **50** et **51** qui comporte seulement 2 étapes à partir de l'intermédiaire **45** avec, en moyenne, un rendement global de 66 %.

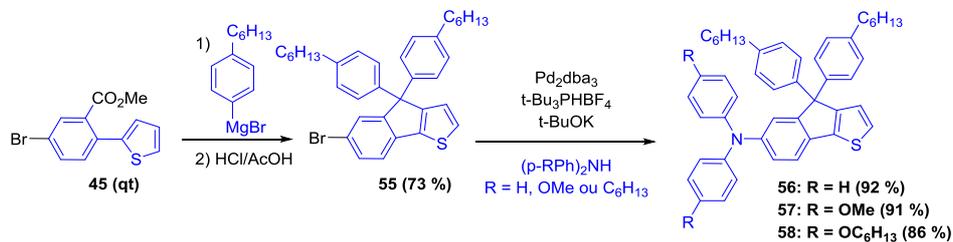


Schéma 3 : Synthèse des groupements donneurs basés sur une unité indénothiophène substituée avec des groupements aryles

Après avoir synthétisé les groupements donneurs correspondants, Yann et Damien ont obtenu les colorants après 2 étapes identiques à la synthèse de nombreux colorants dont **MG-116** (Chapitre II, III.) et **RKF**,¹ un couplage de Stille puis une condensation de Knoevenagel, avec des rendements globaux compris entre 32 % et 88 % limités par le couplage de Stille (Schéma 4).

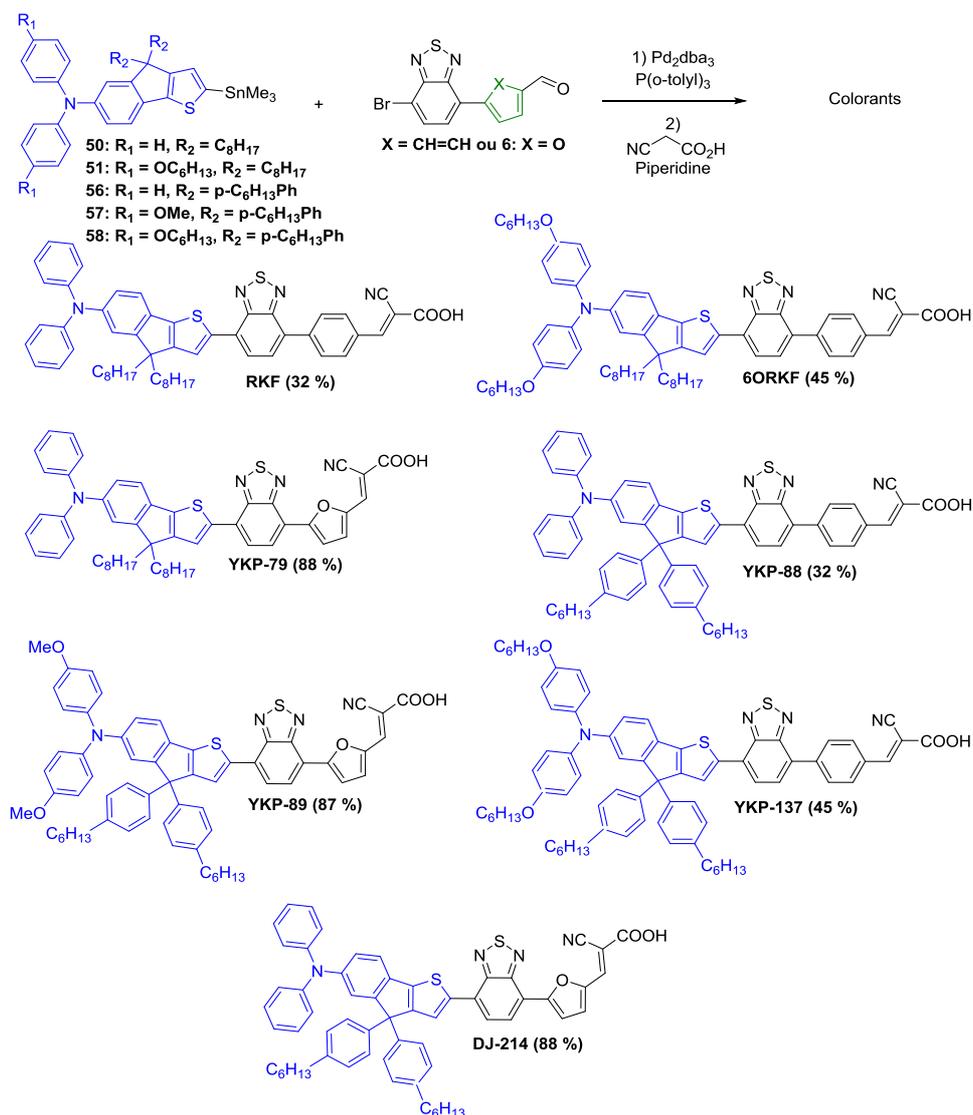


Schéma 4 : Synthèse des colorants contenant une unité indénothiophène

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés optiques de tous ces colorants portant des groupements plus ou moins donneurs.

b. Caractérisation des colorants portant une unité indénothiophène

i. Spectroscopie UV-Visible des colorants contenant un indénothiophène

Grâce à cette famille, nous obtenons une large palette de couleurs allant du rouge jusqu'au bleu (Figure 8). Les couleurs de **RKF** et **6ORKF** en solution dans un mélange CH₃CN/t-BuOH, 1:1 sont similaires à celles de leurs homologues avec les groupements aryles sur l'indénothiophène **YKP-88** et **YKP-137**.



Figure 8 : Solutions de gauche à droite d'YKP-88, YKP-137, YKP-79, DJ-214 et YKP-89 dans un mélange CH₃CN/t-BuOH, 1:1

Les propriétés optiques des colorants contenant un indénothiophène dans le dichlorométhane sont présentées dans la figure 9 et greffés sur TiO₂ dans la figure 10 et sont résumées dans le tableau 1.

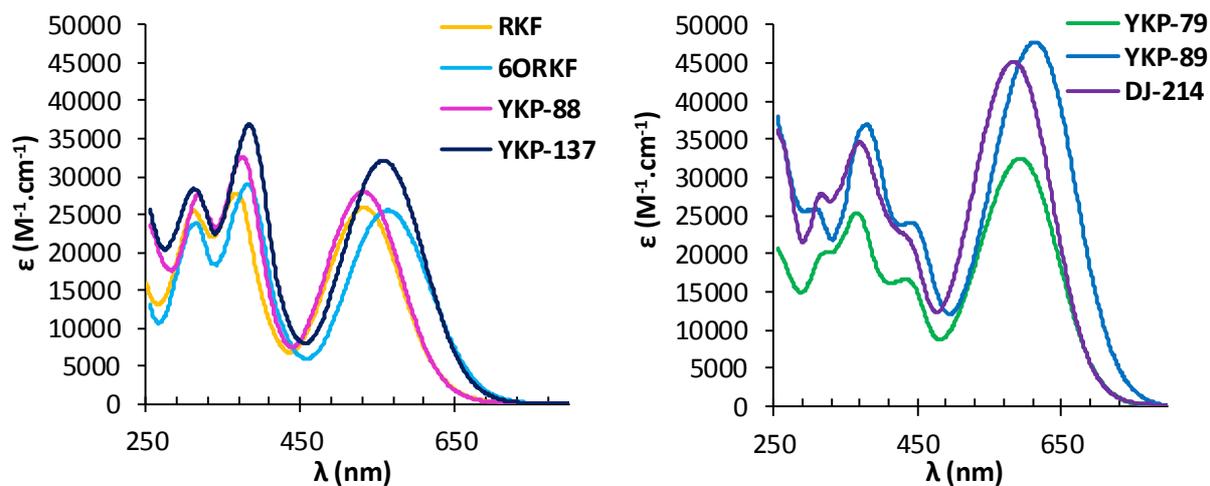


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-Visible des solutions 10^{-5} M dans le dichlorométhane des colorants portant un indénothiophène avec un phényle (à gauche) et un furane (à droite) comme espaceur π -conjugué

Tableau 1 : Propriétés optiques des colorants portant une unité indénothiophène dans le dichlorométhane et greffés sur TiO₂

Colorant	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (ϵ) (nm) ((M ⁻¹ .cm ⁻¹))	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{a}}$ (nm)	E_{g}^{b} (eV)	$\lambda_{\text{max}} \text{TiO}_2^{\text{c}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} \text{TiO}_2^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{g}} \text{TiO}_2^{\text{b}}$ (eV)
RKF	316 (25700), 368 (28000), 533 (25900)	630	1,97	374, 518	636	1,95
6ORKF	310 (24200), 380 (29200), 560 (25600)	675	1,84	413, 554	665	1,86
YKP-88	315 (27800), 374 (32700), 529 (28100)	630	1,97	371, 513	632	1,96
YKP-137	309 (28400), 380 (36900), 557 (32200)	675	1,84	376, 533	663	1,87
YKP-79	322 (20400), 363 (25600), 433 (16700), 589 (32500)	700	1,77	372, 552	706	1,76
DJ-214	317 (28100), 368 (35000), 582 (45300)	695	1,78	379, 550	682	1,82
YKP-89	305 (26200), 377 (37000), 438 (24200), 613 (47800)	735	1,69	378, 568	710	1,75

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de 2 μm de TiO₂.

Nous observons tout d'abord que le remplacement des chaînes alkyles par des groupements aryles sur l'unité indénothiophène entre **RKF** et **YKP-88**, entre **6ORKF** et **YKP-137** et entre **YKP-79** et **DJ-214** a peu d'influence sur la position des bandes d'absorption. En revanche, nous constatons une augmentation du coefficient d'extinction molaire pour les colorants portant un groupement aryle par rapport aux colorants contenant des chaînes alkyles. Par exemple, il augmente de 32500 M⁻¹.cm⁻¹ pour le pic de la bande ICT d'**YKP-79** à 45300 M⁻¹.cm⁻¹ pour celui de **DJ-214**.

Dans le groupe de colorants portant un phényle comme espaceur π -conjugué, nous distinguons 3 bandes d'absorption dont deux dans l'UV entre 250 et 450 nm correspondant à des transitions π - π^* et une bande aux plus grandes longueurs d'onde correspondant à un transfert de charge intramoléculaire (ICT). Dans le groupe de colorants portant un furane, le remplacement du phényle utilisé comme espaceur π -conjugué fait apparaître une bande supplémentaire avec un pic d'absorption situé vers 430-440 nm. Cette nouvelle bande pourrait s'expliquer par la diminution de l'écart entre deux orbitales moléculaires correspondant à une transition π - π^* que nous avons déjà observé précédemment lorsque nous remplaçons le phényle par un furane (Chapitre II, II.).

Nous observons que la substitution de la diphenylamine par des chaînes méthoxy ou hexyloxy sur les colorants, quel que soit l'espaceur π -conjugué, permet de décaler le pic d'absorption de la bande ICT d'environ 30 nm vers le rouge comparé aux colorants sans substituants sur la diphenylamine. Nous constatons également ce que nous avons déjà discuté auparavant, à savoir que le furane utilisé comme espaceur π -conjugué à la place du phényle permettait de décaler le pic d'absorption de la bande ICT vers les plus grandes longueurs d'onde de plus de 50 nm. Ainsi, le colorant qui montre l'écart HOMO-LUMO le plus petit est celui qui porte des substituants méthoxy sur la diphenylamine en plus de contenir un furane comme pont π -conjugué, **YKP-89**. Nous pouvons établir l'ordre décroissant suivant de l'écart HOMO-LUMO mesuré en solution : **YKP-88** \approx **RKF** > **YKP-137** \approx **6ORKF** > **DJ-214** \approx **YKP-79** > **YKP-89**.

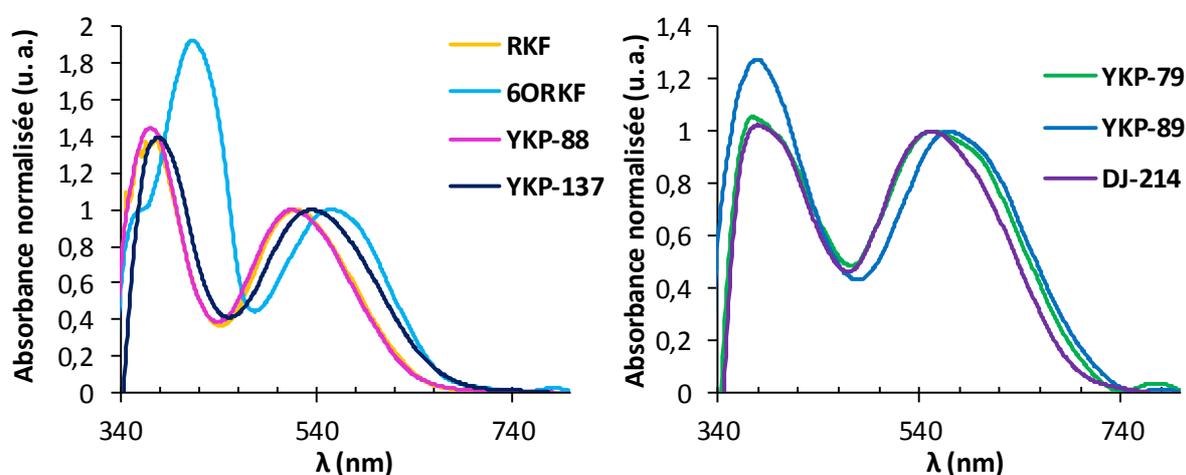


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-Visible sur TiO_2 des colorants à base d'indénothiophène portant un phényle (à gauche) et un furane (à droite) comme espaceur π -conjugué

Si nous comparons les spectres d'absorption des colorants en solution et greffés sur TiO_2 , nous observons un décalage hypsochrome de la bande ICT de tous les colorants lorsqu'ils sont greffés sur l'oxyde. Ceci peut être attribué soit à la déprotonation du colorant pour se greffer à la surface comme mentionné précédemment (chapitre II, II.)¹⁷⁻¹⁸ soit à une agrégation de type H de ces colorants comme nous l'avons observé pour les colorants **PK** dans le chapitre III, III.¹⁹ Nous avons également expliqué que l'agrégation pouvait favoriser le piégeage de l'état excité entre colorants.²⁰ Ce phénomène pouvait induire une moins bonne efficacité d'injection et donc une baisse de la densité de courant en court-circuit en cellule. Nous constatons que le décalage vers le bleu est plus important pour les colorants portant un furane comme espaceur π -conjugué, entre 32 et 45 nm, que les colorants contenant un phényle dont le déplacement va de 6 à 24 nm. Cette différence avait déjà été observée entre **RK1** portant un phényle et **MG-116** à base de furane dans le chapitre II, III. Nous nous attendons donc à ce que les colorants avec un furane s'agrègent plus facilement que les colorants portant un phényle et conduisent en cellule

à de moins bonnes densités de courant en court-circuit. Cependant, les colorants contenant un furane présentent un spectre d'absorption plus large que celui des colorants similaires avec un phényle. L'absorption d'un plus grand nombre de photons pourrait alors compenser la perte d'efficacité d'injection des électrons.

Nous observons un nombre de bandes d'absorption similaire pour les colorants greffés sur TiO₂ quel que soit l'espaceur π -conjugué et nous notons un élargissement de la bande ICT des colorants portant un furane avec une largeur à mi-hauteur moyenne de 160 nm contre 130 nm avec les sensibilisateurs contenant un phényle.

La substitution du groupement donneur diphenylamine sur certains colorants par des groupements méthoxy ou hexyloxy renforçant le caractère donneur a permis de décaler les bandes d'absorption π - π^* et ICT vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport aux colorants non substitués sur la diarylamine. Par exemple, **YKP-137**, portant des chaînes hexyloxy, montre un décalage bathochrome de 5 nm du pic d'absorption de sa bande π - π^* et de 20 nm du pic d'absorption de sa bande ICT respectivement par rapport aux pics de la bande π - π^* et de la bande ICT de **YKP-88**, son homologue sans substituants.

Nous observons de légers décalages du pic de la bande ICT vers le bleu pour les colorants contenant les groupements aryles substitués sur l'unité indénothiophène par rapport aux colorants portant des chaînes alkyles, excepté pour le couple **6ORKF/YKP-137** où nous observons un décalage plus important de 21 nm qui peut être la signature d'une agrégation supplémentaire pour **YKP-137**. Lorsque nous comparons deux à deux, les colorants qui portent dans un cas les chaînes alkyles et dans l'autre cas les groupements aryles, nous observons des pieds de bande d'absorption similaires sauf pour le couple **YKP-79/DJ-214** où là encore le colorant portant les groupements aryles pourrait être plus agrégé que le dérivé alkylé. Nous établissons néanmoins tout de même un ordre décroissant de l'écart HOMO-LUMO similaire à celui calculé en solution, avec **YKP-89** qui présente de nouveau l'écart le plus faible : **YKP-88** \approx **RKF** > **6ORKF** = **YKP-137** > **DJ-214** > **YKP-79** \approx **YKP-89**.

ii. Voltammétrie cyclique des colorants contenant un indénothiophène

Les voltampérogrammes en oxydation et en réduction dans le dichlorométhane des colorants portant un indénothiophène ont été réalisés dans les mêmes conditions que dans les précédents chapitres et sont présentés dans la figure 11. Les niveaux énergétiques déterminés à partir de la voltammétrie cyclique sont résumés dans le tableau 2 et représentés dans la figure 12.

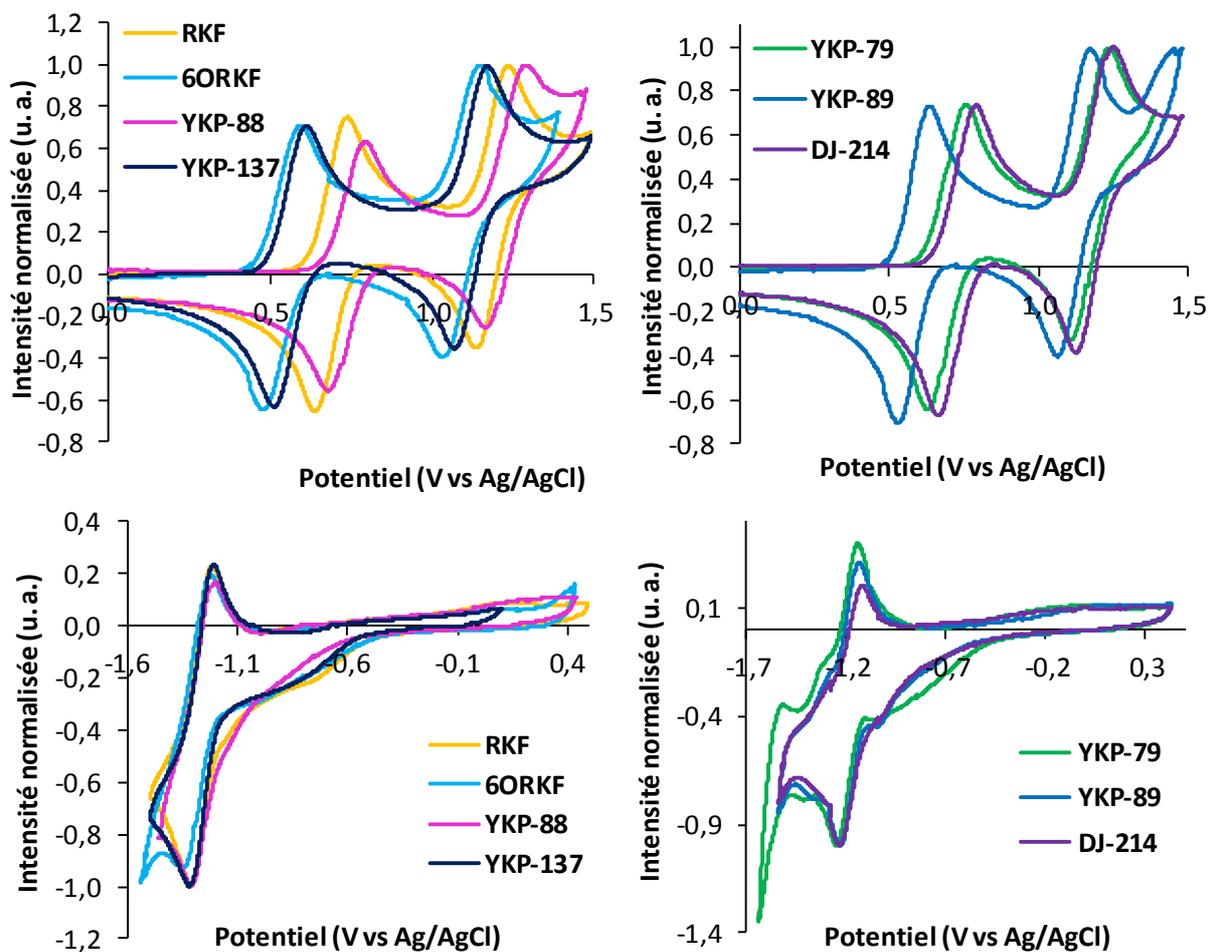


Figure 11 : Voltampérogrammes en oxydation (en haut) et en réduction (en bas) dans le dichlorométhane des solutions 2 mM des colorants à base d'indénothiophène contenant un phényle (à gauche) ou un furane (à droite) comme espaceur π -conjugué avec 0,1 M de Bu₄NPF₆ utilisé en sel de fond

Tableau 2 : Niveaux énergétiques des colorants déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _g cv ^c (eV)
RKF	-5,34	-3,59	1,75
6ORKF	-5,20	-3,61	1,59
YKP-88	-5,40	-3,63	1,77
YKP-137	-5,25	-3,61	1,64
YKP-79	-5,37	-3,69	1,68
DJ-214	-5,40	-3,74	1,66
YKP-89	-5,27	-3,73	1,54

a) Calculé à partir de $-(E_{\text{p}_{\text{ox1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{\text{p}_{\text{red1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

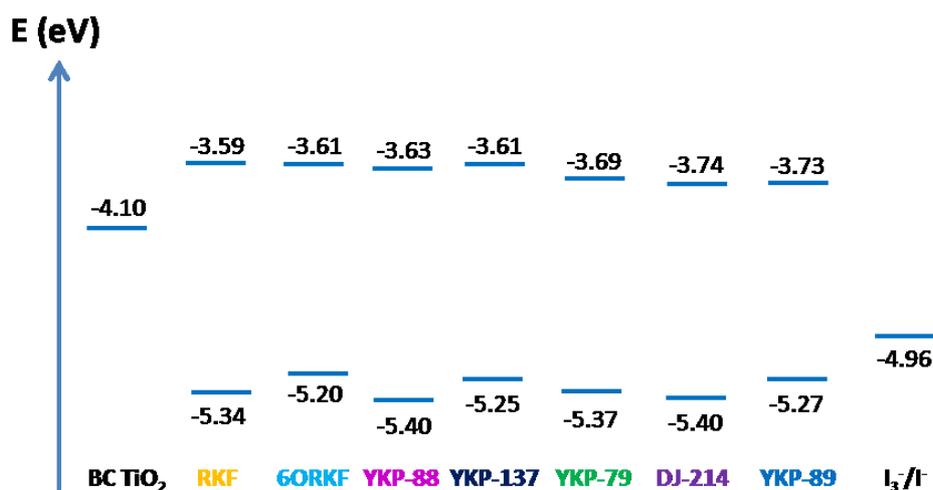


Figure 12 : Niveaux HOMO et LUMO déterminés par voltammétrie cyclique. BC : Bas de la bande de Conduction.

Nous constatons que les niveaux HOMO sont globalement inchangés lorsque nous remplaçons les chaînes alkyles par des groupements aryles dans les couples **RKF/YKP-88**, **6ORKF/YKP-137** et **YKP-79/DJ-214**. Les niveaux LUMO restent similaires également pour ces couples.

La substitution de la diphénylamine sur les colorants par des groupements méthoxy et hexyloxy augmente l'effet donneur sur la molécule et induit une élévation du niveau HOMO par rapport à celui des colorants sans substituants, d'environ 0,15 eV. Ce qui est classiquement observé pour ce type de substitution.

En accord avec les données de la littérature,^{9,11} nous retrouvons le fait que les colorants utilisant un phényle comme espaceur π -conjugué possède un niveau LUMO plus élevé en moyenne de 0,10 eV à une énergie de -3,60 eV, environ, que celui des colorants portant un furane dont l'énergie moyenne du niveau LUMO est de -3,70 eV. Ceci est cohérent avec ce que nous avons observé précédemment lorsque nous avons fait varier l'espaceur π -conjugué sur **RK1** (Chapitre II, III.).

Nous observons le même ordre décroissant de l'écart HOMO-LUMO qu'il soit déterminé par voltammétrie cyclique ou par spectroscopie UV-Vis, à savoir : **YKP-88** \approx **RKF** > **YKP-79** \approx **DJ-214** \approx **6ORKF** > **YKP-89**.

Les niveaux HOMO des colorants sans substituants donneurs sur la diphénylamine sont bien compatibles avec le potentiel standard du couple redox I_3^-/I^- situé à -4,96 eV. En revanche, l'écart moyen entre les niveaux HOMO des colorants portant les groupements méthoxy ou hexyloxy et le potentiel du couple I_3^-/I^- n'est que de 0,28 eV.

Enfin, la différence entre le bas de la bande de conduction du TiO_2 et les niveaux LUMO des colorants est suffisante (> 0,20 eV) pour une bonne injection des électrons. Nous pouvons ainsi tester ces colorants en dispositifs solaires à colorants.

c. Caractéristiques photovoltaïques et stabilité des cellules sensibilisées par les colorants portant une unité indénothiophène

i. Tests en cellules avec un électrolyte liquide

Les colorants ont été testés dans des cellules utilisant des électrodes de TiO_2 fabriquées à Solaronix, réalisées et étudiées à Solaronix et dans notre laboratoire au SPrAM. Les différentes propriétés des cellules après optimisation du solvant d'imprégnation et de l'épaisseur de la couche de nanoparticules transparente (T) et de la couche de particules réfléchive (R) de TiO_2 obtenues à Solaronix et au SPrAM sont résumées respectivement dans les tableaux 3 et 4 et les caractéristiques courant-tension obtenues au SPrAM sont présentées dans la figure 13.

Tableau 3 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques des colorants basés sur un indénothiophène greffés sur TiO₂ en utilisant un électrolyte liquide mesurées à Solaronix

Colorant	Couches T + R de TiO ₂ (μm)	Performances	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
RKF	14 + 3	Meilleure	710	18,82	72	9,69
6ORKF	14 + 3	Meilleure	708	19,89	65	9,22
		Moyenne sur 3 cellules	709 \pm 1	19,92 \pm 0,13	64 \pm 1	9,08 \pm 0,13
YKP-88	14 + 3	Meilleure	706	18,96	71	9,54
		Moyenne sur 3 cellules	708 \pm 3	18,66 \pm 0,31	71 \pm 1	9,34 \pm 0,12
YKP-137	10 + 4	Meilleure	729	18,56	70	9,38
		Moyenne sur 2 cellules	726 \pm 4	18,52 \pm 0,05	69 \pm 1	9,21 \pm 0,18
YKP-79	12 + 4	Meilleure	667	17,79	67	7,99
		Moyenne sur 3 cellules	666 \pm 1	17,49 \pm 0,18	68 \pm 0	7,91 \pm 0,08
YKP-89	14 + 3	Meilleure	662	16,89	68	7,61
		Moyenne sur 3 cellules	661 \pm 2	16,71 \pm 0,23	67 \pm 1	7,44 \pm 0,09
DJ-214	10 + 4	Meilleure	670	17,08	71	8,09
		Moyenne sur 2 cellules	666 \pm 4	17,14 \pm 0,06	71 \pm 0	8,08 \pm 0,02

Aire active de 36 mm². Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 15 h. Electrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Tableau 4 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques des colorants basés sur un indénothiophène greffés sur TiO₂ en utilisant un électrolyte liquide mesurées au SPrAM

Colorant	Couches T + R de TiO ₂ (μm)	Performances	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
YKP-88	14 + 3 ^b	Meilleure	735	17,89	72	9,52
		Moyenne sur 5 cellules	691 \pm 11	19,04 \pm 0,35	70 \pm 1	9,24 \pm 0,13
YKP-137	14 + 3 ^b	Meilleure sur 2 cellules	723	19,50	68	9,55
YKP-79	13 + 4 ^b	Meilleure sur 2 cellules	672	15,18	72	7,31
YKP-89	11,5 + 4 ^b	Meilleure sur 2 cellules	665	18,54	67	8,23
DJ-214	14 + 3 ^b	Meilleure sur 2 cellules	648	17,03	69	7,57

Aire active de 36 mm². Cellules réalisées et testées au SPrAM. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM + 2 mM de CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 3 h. Electrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Les tests des différents colorants en cellules ont été reproduits dans deux entités différentes. Au laboratoire, nous avons obtenu une très bonne reproductibilité sur 5 cellules contenant l'un des colorants les plus efficaces, **YKP-88**, avec une incertitude relative inférieure à 2 % sur la valeur de l'efficacité. Après avoir démontré la reproductibilité de nos réalisations et mesures, pour des raisons de coût de réalisation des cellules, d'optimisation des paramètres et de temps, nous n'avons réalisé des tests que sur deux cellules pour les autres colorants mais nous n'avons présenté dans le tableau 4 que la cellule qui présente la meilleure efficacité.

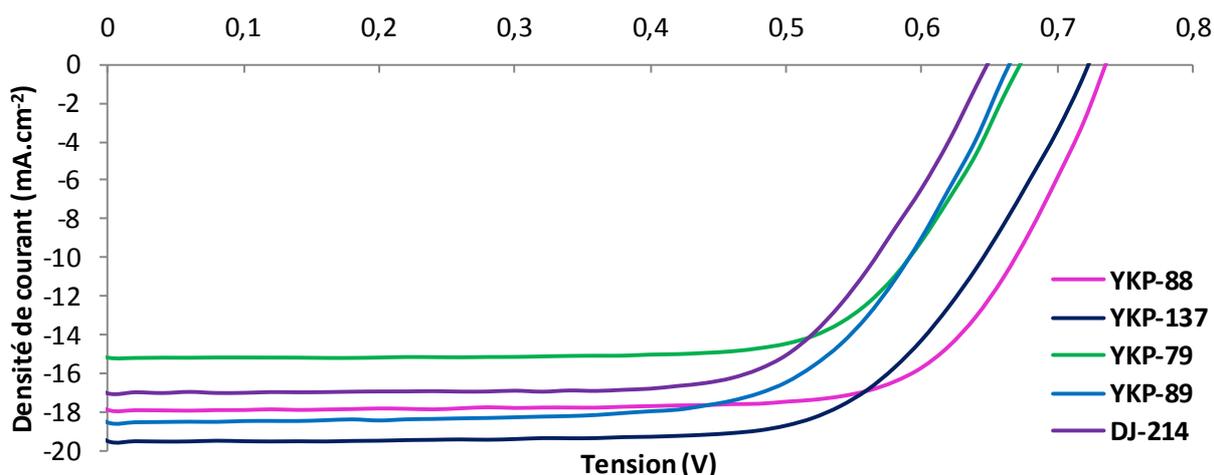


Figure 13 : Caractéristiques J-V des cellules contenant les colorants basés sur une unité indénothiophène mesurées au SPAM

Nous pouvons tout d'abord constater que le remplacement des chaînes alkyles sur les composés **RKF**, **6ORKF** et **YKP-79** par des groupements aryles sur **YKP-88**, **YKP-137** et **DJ-214** respectivement n'altèrent quasiment pas les rendements photovoltaïques finaux des dispositifs utilisant ces colorants, ce qui est un résultat positif.

Nous nous attendions à ce que la substitution de la diphénylamine par des chaînes méthoxy ou hexyloxy sur les colorants améliore la densité de courant (J_{sc}) en dispositifs car ces colorants possèdent un spectre d'absorption plus large que les sensibilisateurs basés sur une diphénylamine sans substituants. De fait, nous avons observé une augmentation de la J_{sc} pour la cellule contenant **6ORKF** de $19,89 \text{ mA.cm}^{-2}$ par rapport à celle sensibilisée par **RKF** de $18,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ mais la baisse du facteur de forme conduit au total à une moins bonne efficacité de photo-conversion. Nous remarquons également sur les données acquises au laboratoire que la densité de courant de la cellule contenant **YKP-137** est supérieure à celle obtenue par le dispositif contenant **YKP-88**. Ce résultat n'a pas été reproduit chez Solaronix où les tests ont été effectués sur des épaisseurs de couche transparente de TiO_2 différentes de $14 \text{ }\mu\text{m}$ pour **YKP-88** et de $10 \text{ }\mu\text{m}$ pour **YKP-137**. Cette différence peut induire une moins grande quantité de

colorants greffés sur la surface dans le cas de la cellule avec **YKP-137** conduisant à une plus faible quantité de charges produites.

La présence de substituants alkoxy sur la diphenylamine peut également améliorer la tension en circuit ouvert en évitant l'approche du couple redox de la surface du TiO_2 comme nous l'avons noté en analysant les différences entre **RK1** (715 mV) et **6ORK1** (750 mV) dans la partie II. du chapitre II.^{2,21} En effet, ceci ralentit les processus de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO_2 et les accepteurs d'électrons contenus dans l'électrolyte. Or, nous observons dans la série que nous discutons, qu'aucun des colorants substitués sur la diphenylamine ne conduit en cellule à des tensions en circuit ouvert plus élevées par rapport à leurs homologues sans substituants.

Comparons maintenant les colorants basés sur un indénothiophène portant un phényle comme espaceur π -conjugué avec leurs homologues contenant un furane. Nous observons la même tendance que lorsque nous avons réalisé une modification identique sur **RK1** pour obtenir **MG-116**. En effet, les efficacités photovoltaïques sont nettement supérieures avec plus de 9 % dans le cas des dispositifs contenant les colorants qui portent un phényle, que celles mesurées avec des colorants portant un furane, entre 7,3 % et 8,2 %. L'analyse est la même que celle que nous avons formulée dans le chapitre II, III. : les colorants avec un furane conduisent à des V_{oc} plus faibles.^{9,22} Contrairement au couple **RK1/MG-116** qui conduisent à des densités de courant similaires en dispositifs, nous observons dans le cas présent une baisse de la J_{sc} de 1 à 2 mA.cm^{-2} dans les dispositifs avec nos colorants à base d'indénothiophène et de furane en comparaison avec les sensibilisateurs portant un phényle. Or nous avons observé que le spectre d'absorption des sensibilisateurs contenant un furane était plus fortement décalé vers le bleu, ce qui pouvait être attribué à une plus grande tendance à former des agrégats de type H sur TiO_2 . Nous avons vu dans la partie III. du chapitre III. que ce type d'agrégation pouvait conduire à une plus faible injection des électrons dans l'oxyde. Nous pouvons supposer ici que l'agrégation des colorants à base de furane est la cause de la plus faible densité de courant en court-circuit.

Nous allons maintenant nous intéresser aux caractéristiques photovoltaïques de nos colorants dans des dispositifs avec un liquide ionique à la place de l'électrolyte liquide, dispositifs qui sont plus susceptibles d'être développés commercialement.

ii. Tests en cellules avec un liquide ionique

Les efficacités photovoltaïques des dispositifs à base de colorants contenant une unité indénothiophène ont été obtenues à partir de cellules réalisées à Solaronix avec un liquide ionique et qui dispose d'un simulateur solaire dédié pour l'illumination continue des dispositifs sous des conditions ISOS-L2. Les électrodes de TiO_2 ont été optimisées pour l'utilisation de

liquide ionique dans les cellules. En effet, une couche de nanoparticules transparente (T) a été réalisée et au-dessus de celle-ci, une couche macroporeuse (MC) a été déposée avec de larges pores pour faciliter la diffusion du liquide ionique plus visqueux que l'électrolyte liquide. Enfin, nous retrouvons également une couche de particules de gros diamètre comme couche réfléchive (R). En revanche, les tests effectués avec les colorants **YKP-137** et **DJ-214** n'ont pu être réalisés qu'avec des cellules sans couche macroporeuse avec des électrodes de 8 μm de couche transparente (T) et 3 μm de couche réfléchive (R). Ceci pourrait réduire la vitesse de régénération des colorants par les espèces redox à cause de la viscosité élevée du liquide ionique par rapport aux électrodes macroporeuses.²³ Dans cette hypothèse, les densités de courant obtenues dans les dispositifs contenant **YKP-137** et **DJ-214** peuvent être impactées par le changement d'électrodes de TiO_2 par rapport aux autres cellules. Les différents paramètres de photo-conversion sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques des colorants basés sur un indénothiophène greffés sur TiO_2 en utilisant un électrolyte à base de liquide ionique

Colorant	Couches de TiO_2 (μm)	Performances	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
RKF	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure	670	17,50	67	7,87
6ORKF	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	670 669 \pm 1	17,12 17,28 \pm 0,09	66 65 \pm 0	7,54 7,50 \pm 0,04
YKP-88	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	642 645 \pm 3	17,39 16,81 \pm 0,46	66 67 \pm 1	7,36 7,27 \pm 0,04
YKP-137	8 (T) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 2 cellules	659 660 \pm 0	15,70 15,61 \pm 0,10	63 61 \pm 2	6,59 6,44 \pm 0,16
YKP-79	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	594 599 \pm 2	18,50 18,05 \pm 0,32	64 63 \pm 1	6,99 6,80 \pm 0,10
YKP-89	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	585 587 \pm 2	16,98 16,93 \pm 0,04	66 65 \pm 1	6,60 6,54 \pm 0,07
DJ-214	8 (T) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 2 cellules	616 613 \pm 4	17,21 16,80 \pm 0,41	69 67 \pm 3	7,34 6,87 \pm 0,47

Surface active de 36 mm^2 . Electrolyte liquide ionique TDE-250: 12 M d'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMII), 12 M d'iodure de 1,3-diméthylimidazolium (DMII), 16 M de tétracyanoborate d'1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITCB), 1,67 M de diiode (I_2), 3,33 M d'n-butylbenzimidazole et 0,67 M de thiocyanate de guanidinium. a) Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1, 15 h.

En première analyse, les efficacités photovoltaïques des dispositifs sensibilisés par des colorants homologues, soit avec des chaînes alkyles, soit avec des groupements aryles sont similaires sauf pour le couple **YKP-88/YKP-137**. Nous devons être prudents dans le cas d'**YKP-137**. En effet, les conditions expérimentales au niveau des électrodes de TiO₂ étaient différentes comme nous l'avons mentionné précédemment. La faiblesse de la densité de courant anormalement basse pour cette cellule comparée à celle des autres cellules, est probablement liée à une plus faible diffusion du couple redox dans l'électrode.

Comme dans le cas de l'électrolyte liquide, les colorants qui portent un phényle comme espaceur π -conjugué sont toujours plus performants en dispositifs que leurs homologues avec un furane mais l'écart s'est réduit par rapport aux performances précédentes. Notamment, l'efficacité mesurée pour la cellule sensibilisée par **DJ-214** de 7,34 % est très voisine de celle du dispositif à base de son homologue **YKP-88** de 7,36 %. Nous constatons là encore que les tensions en circuit ouvert (V_{oc}) des dispositifs contenant des colorants avec un furane sont toujours plus faibles que les tensions des cellules sensibilisées par des colorants à base de phényle. En revanche, les densités de courant en court-circuit (J_{sc}) deviennent équivalentes voire même plus élevée dans le cas de la cellule contenant **YKP-79** à 18,50 mA.cm⁻² par rapport à celle du dispositif avec **RKF** à 17,39 mA.cm⁻². Ces densités de courant sont parmi les plus élevées dans la littérature pour des dispositifs remplis avec un liquide ionique.²⁴

Les substituants méthoxy ou hexyloxy sur la diphenylamine de **6ORKF**, **YKP-137** et **YKP-89** n'ont ici que peu d'influence sur les performances photovoltaïques des dispositifs de test que ce soit au niveau de la V_{oc} ou que cela concerne la J_{sc} , par rapport à leurs homologues sans substituants respectifs **RKF**, **YKP-88** et **DJ-214**.

Nous allons maintenant nous intéresser à la stabilité des dispositifs de cinq des colorants sur les sept de notre série dont le suivi des efficacités de photo-conversion a duré près d'un an. Les meilleures performances parmi les 3 cellules sensibilisées par chaque colorant sont présentées dans la figure 14.

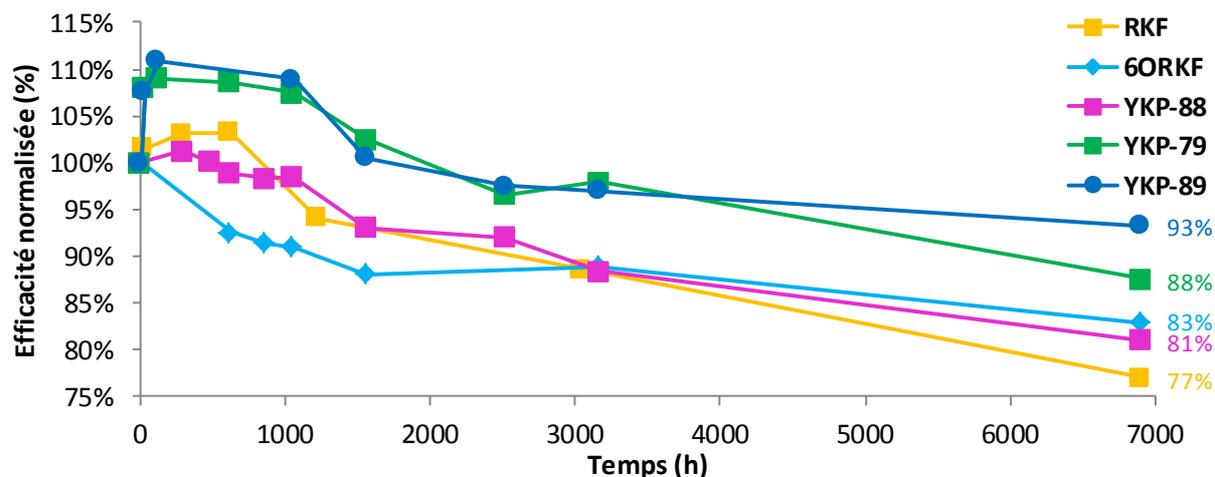


Figure 14 : Evolution des efficacités de photo-conversion des dispositifs contenant les colorants à base d'indénothiophène avec un liquide ionique sous des conditions ISOS-L2

Les dispositifs photovoltaïques sensibilisés par des colorants contenant une unité indénothiophène présentent des efficacités parmi les plus hautes reportées dans la littérature parmi les cellules qui utilisent un liquide ionique. De plus, ces dispositifs sont également les plus stables puisqu'en particulier, ceux sensibilisés par **YKP-89**, présentent une perte minime de seulement 7 % après 7000 heures d'illumination continue de 1000 W.m^{-2} à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ et une humidité relative ambiante.

Nous observons une forte augmentation de l'efficacité de photo-conversion pour les cellules contenant les colorants ayant un furane comme espaceur π -conjugué par rapport aux dispositifs avec les sensibilisateurs à base de phényle durant les premières heures sous ces conditions. Cette augmentation est majoritairement due à une amélioration de la densité de courant comme dans le cas d'**YKP-89** passant de $13,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ initialement à $16,98 \text{ mA.cm}^{-2}$ au bout de 24 heures. Nous avons déjà observé ce phénomène dans les cellules contenant **RK1** et **MG-116** dans le chapitre II. L'amélioration de la diffusion des espèces redox, par diminution de la viscosité du liquide ionique sous l'effet de l'augmentation de la température, contribue à augmenter la densité de courant de la cellule.²⁵⁻²⁶ En revanche, nous constatons que ce sont surtout les dispositifs contenant les colorants basés sur un furane qui voient une augmentation de plus de 10 % de leur efficacité initiale au bout de 24 heures. En effet, le colorant **RKF** est celui qui conduit en cellule à la plus forte augmentation de seulement 3 % de l'efficacité initiale parmi les colorants portant un phényle. L'une des raisons qui pourrait expliquer cette différence entre les colorants portant un phényle et ceux avec un furane est le fait que ces derniers auraient plus tendance à s'agréger. En effet, nous avons déjà discuté du fait que l'agrégation pouvait inhiber l'injection des électrons. De plus, il a déjà été suggéré qu'après une première couche de colorants greffés sur la surface, des couches supplémentaires pouvaient se déposer par

agrégation sans que les colorants ne s'accrochent sur la surface.²⁷⁻²⁸ D'ailleurs, nous observons toujours une coloration de l'éthanol que nous utilisons lors du rinçage de nos électrodes. Or, lors de ce rinçage, il se peut que certains colorants non greffés restent agrégés à ceux ancrés sur la surface. Ainsi, l'augmentation de la température au cours des premières heures pourrait provoquer la diminution de l'agrégation favorisant la solubilisation des colorants non greffés dans l'électrolyte. AUTRE HYPOTHESE : La meilleure délocalisation électronique dans les colorants à base de furane grâce à une plus grande planéité de la molécule par rapport aux colorants à base de phényle pourrait conduire à une plus forte énergie de liaison avec le TiO₂. Des simulations doivent être prochainement réalisées pour voir s'il existe une différence importante entre ces énergies de liaison entre un colorant portant un espaceur phényle et un autre contenant un furane. Ceci conduirait à une augmentation de la densité de courant des cellules qui est plus forte dans le cas des dispositifs à base de colorants portant un furane par rapport à ceux sensibilisés par des colorants portant un phényle moins sensibles à l'agrégation.

Nous avons remplacé les chaînes alkyles sur **RKF** par des groupements aryles sur **YKP-88** pour éviter le phénomène d'oxydation du carbone portant les substituants sur l'unité indénothiophène, processus que nous avons décrit au début de ce chapitre. Or la stabilité des dispositifs contenant la nouvelle molécule **YKP-88** avec des groupements aryles est très similaire à ceux sensibilisés par **RKF**. Nous en déduisons que la photo-oxydation ne semble pas être la cause principale de la perte d'efficacité de ces cellules.

Nous notons également que les colorants à base de furane conduisent à des dispositifs plus stables que leurs homologues à base de phényle. Nous avons déjà constaté ce résultat dans le chapitre II dont l'explication, selon la littérature, pouvait être attribuée à la meilleure planéité du colorant avec le furane lui permettant d'avoir moins tendance à se désorber.²⁹ Ainsi, même si les cellules sensibilisées par les colorants à base de furane montrent des efficacités initiales inférieures, leurs meilleures stabilités leur permettent de réduire l'écart avec les performances des cellules avec les colorants à base de phényle. En effet, si nous comparons **RKF** et **YKP-79**, les efficacités initiales des cellules sont de 7,62 % et 6,41 %, alors qu'elles sont respectivement de 5,87 % et de 5,61 % au bout de 7000 heures d'illumination continue, soit une différence de 0,26 % seulement.

d. Conclusion

Nous avons synthétisé six colorants inspirés de **RKF**, un colorant portant une unité indénothiophène qui a conduit en cellules à des efficacités élevées avec un électrolyte liquide à 9,69 % et avec un liquide ionique à 7,87 %, ainsi qu'à une excellente stabilité, avec une perte de 23 % de l'efficacité initiale après 7000 heures. Nous avons décidé de remplacer les chaînes alkyles par des groupements aryles sur l'unité indénothiophène afin d'éviter son éventuelle oxydation. Nous avons, au passage, nettement simplifier la synthèse de ce groupement donneur

en passant de six à trois étapes, permettant d'améliorer le rendement global. Nous avons substitué la diphenylamine avec des groupements méthoxy et hexyloxy afin de décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Le remplacement du phényle comme espaceur π -conjugué par un furane a également permis de déplacer la bande ICT vers le rouge. La combinaison de la substitution de la diphenylamine et du remplacement du phényle par un furane nous ont conduit à **YKP-89**, un colorant bleu absorbant à 613 nm avec un haut coefficient d'extinction molaire de $47800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Toutes ces modifications nous ont ainsi permis d'obtenir une large palette de couleurs allant du rose jusqu'au bleu. Les niveaux HOMO et LUMO de ces colorants se sont révélés adaptés pour une utilisation en cellules photovoltaïques.

Les colorants avec un phényle comme espaceur π -conjugué ont conduit à des performances élevées en cellules avec un électrolyte liquide, supérieures à 9,0 %, supérieures à celles obtenues avec les sensibilisateurs à base de furane, allant de 7,6 % à 8,1 % à cause des plus faibles tensions en circuit ouvert.

L'écart entre les efficacités obtenues à partir de ces deux familles s'est réduit lors du remplacement de l'électrolyte liquide par un liquide ionique dans les dispositifs grâce à une meilleure densité de courant pour les cellules contenant les colorants à base de furane. L'intérêt de l'utilisation de ces colorants avec un furane comme espaceur π -conjugué s'est confirmé avec leurs meilleures stabilités en dispositifs sous des conditions sévères d'illumination et de température, avec une perte très faible de 7 % de l'efficacité initiale après 7000 heures.

III. Rigidification du groupement électro-donneur : extension du système π -conjugué de l'unité indénothiophène en indénothiéthiophène

a. Synthèse de la famille des colorants contenant un indénothiéthiophène

J'ai décidé d'étendre la conjugaison des colorants décrits précédemment en remplaçant le groupement thiophène par une brique thiéthiophène. La voie de synthèse pour ces colorants à base d'indénothiéthiophène est similaire à celle que nous avons exposée et utilisée pour les colorants contenant un indénothiophène substitué par des groupements aryles, mais avec une petite variante (Schéma 5).

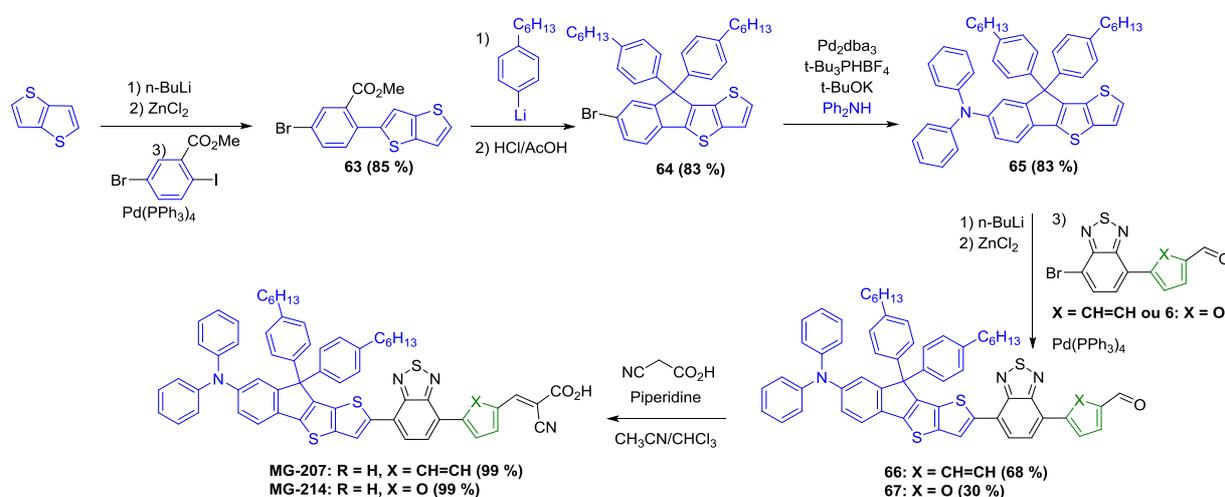


Schéma 5 : Synthèse des colorants portant une unité indénothiéthiophène

Pour ce chemin réactionnel, nous avons dû synthétiser le dérivé zincique du thiéthiophène pour le faire réagir ensuite sur le 5-bromo-2-iodobenzate de méthyle dans un couplage de Negishi avec un rendement élevé de 85 %. Nous avons réalisé l'organolithien du 1-(4-bromophényl)hexane commercial avant de l'ajouter sur l'ester **63** et de cycliser en présence d'acide afin de synthétiser l'intermédiaire **64** avec un haut rendement de 83 %.³⁰⁻³¹ Nous avons ensuite couplé la diphenylamine dans un couplage de Buchwald avec un excellent rendement de 83 %. Nous avons décidé de remplacer le couplage de Stille du chemin réactionnel précédent qui utilise des réactifs stanniques toxiques comme le Me₃SnCl. Nous avons réalisé à la place un couplage de Negishi qui met en œuvre un sel de zinc ZnCl₂ moins toxique et moins cher. Les rendements de cette réaction sont variables, ce qui est probablement dû à la grande hygroscopicité du sel ZnCl₂ et à sa faible solubilité dans le solvant utilisé pour cette réaction, le tétrahydrofurane (THF). Enfin, les colorants sont obtenus à partir des aldéhydes **66** et **67** correspondants sur lesquels nous faisons réagir l'acide cyanoacétique en présence de pipéridine avec des rendements quasi quantitatifs.

b. Caractérisation des colorants portant une unité indénothiéphène

i. Spectroscopie UV-Visible des colorants contenant un indénothiéphène

Les couleurs obtenues pour les deux nouveaux colorants **MG-207** et **MG-214** à base d'indénothiéphène sont respectivement rose et bleue (Figure 15).



Figure 15 : Solutions de gauche à droite de **MG-207** et **MG-214** dans le dichlorométhane

Les propriétés optiques des colorants ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible dans le dichlorométhane et sur TiO_2 (Figure 16) et sont résumées dans le tableau 6. Nous avons ajouté les spectres d'absorption des homologues respectifs de **MG-207** et **MG-214** contenant une unité indénothiéphène **YKP-88** et **DJ-214**.

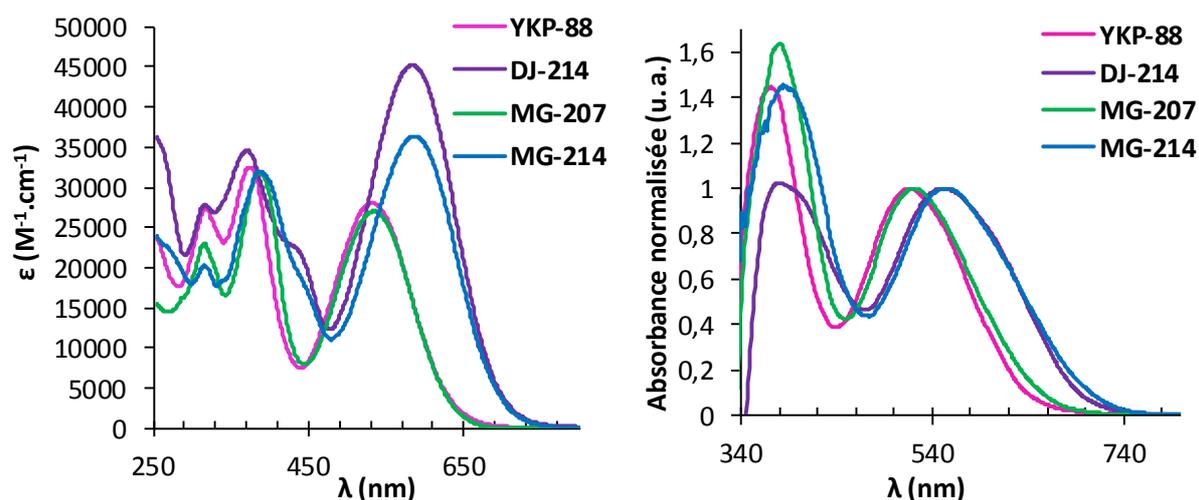


Figure 16 : Spectres d'absorption des solutions 10^{-5} M des colorants basés sur une unité indénothiéphène et leurs homologues contenant une unité indénothiéphène dans le dichlorométhane (à gauche) et sur TiO_2 (à droite)

Tableau 6 : Propriétés optiques des colorants portant une unité indénothiéphène et de leurs homologues, en solution et sur TiO₂

Colorant	λ_{abs}^a (ϵ) (nm) ((M ⁻¹ .cm ⁻¹))	λ_{onset}^a (nm)	E_g^b (eV)	$\lambda_{\text{max}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} \text{TiO}_2^c$ (nm)	$E_g \text{TiO}_2^b$ (eV)
YKP-88	315 (27800), 374 (32700), 529 (28100)	623	1,99	371, 513	632	1,96
MG-207	314 (23200), 383 (31900), 532 (27000)	623	1,99	377, 519	650	1,91
DJ-214	317 (28100), 368 (35000), 582 (45300)	690	1,80	379, 550	682	1,82
MG-214	314 (20700), 382 (32100), 584 (36400)	690	1,80	385, 554	706	1,76

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$. c) Mesuré sur des épaisseurs de 2 μm de TiO₂.

Nous observons que l'extension du système π -conjugué, lors du remplacement de l'unité indénothiéphène des colorants **YKP-88** et **DJ-214** par une unité indénothiéphène dans les colorants **MG-207** et **MG-214**, ne modifie que très légèrement le spectre d'absorption des colorants en solution et greffés sur TiO₂. En effet, seul le pic d'absorption de la bande π - π^* , à 374 nm et à 368 nm respectivement pour les colorants **YKP-88** et **DJ-214**, est décalé respectivement de 9 nm et 14 nm vers les plus grandes longueurs d'onde pour les colorants **MG-207** et **MG-214**. Ce décalage peut être attribué à l'extension du système π -conjugué sur le groupement donneur. En revanche, cette extension a un effet mineur sur la position de la bande de transfert de charge interne (ICT), avec des faibles décalages bathochromes de 2 et de 3 nm du pic d'absorption de cette bande entre les colorants contenant l'unité indénothiéphène et ceux basés sur l'unité indénothiéphène. Les pieds de bande des spectres d'absorption en solution entre homologues sont inchangés et conduisent à des écarts HOMO-LUMO identiques pour **YKP-88** et **MG-207** d'une part, et pour **DJ-214** et **MG-214** d'autre part.

En ce qui concerne les spectres d'absorption sur TiO₂, les pics des bandes d'absorption π - π^* et ICT des nouveaux colorants basés sur une unité indénothiéphène sont décalés en moyenne de 5 nm vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à ceux de leurs homologues. Cet effet peut être expliqué, comme dans le cas de l'absorption en solution, par l'extension du système π -conjugué entre les deux familles de colorants. Cette augmentation de la longueur de conjugaison influe plus fortement sur les pieds de bande des spectres d'absorption qui sont décalés vers le rouge de 18 nm entre **YKP-88** et **MG-207** et de 24 nm entre **DJ-214** et **MG-214**. Ceci induit que les nouveaux colorants contenant une unité indénothiéphène possèdent des largeurs de bande interdite optique sur TiO₂ plus faibles,

de 1,91 eV pour **MG-207** et 1,76 eV pour **MG-214** que celles de leurs homologues **YKP-88** et **DJ-214** valant 1,96 eV et 1,82 eV respectivement.

Nous allons maintenant comparer la position des niveaux énergétiques déterminés par voltammétrie cyclique en solution des nouveaux colorants basés sur une unité indénothiéphène par rapport à leurs homologues contenant l'unité indénothiophène.

ii. Voltammétrie cyclique des colorants contenant un indénothiéphène

Les voltampérogrammes en oxydation et en réduction des colorants portant un indénothiéphène réalisés dans le dichlorométhane sont présentés dans la figure 17. Les niveaux énergétiques déterminés à partir de la voltammétrie cyclique sont résumés dans le tableau 7 et représentés dans la figure 18.

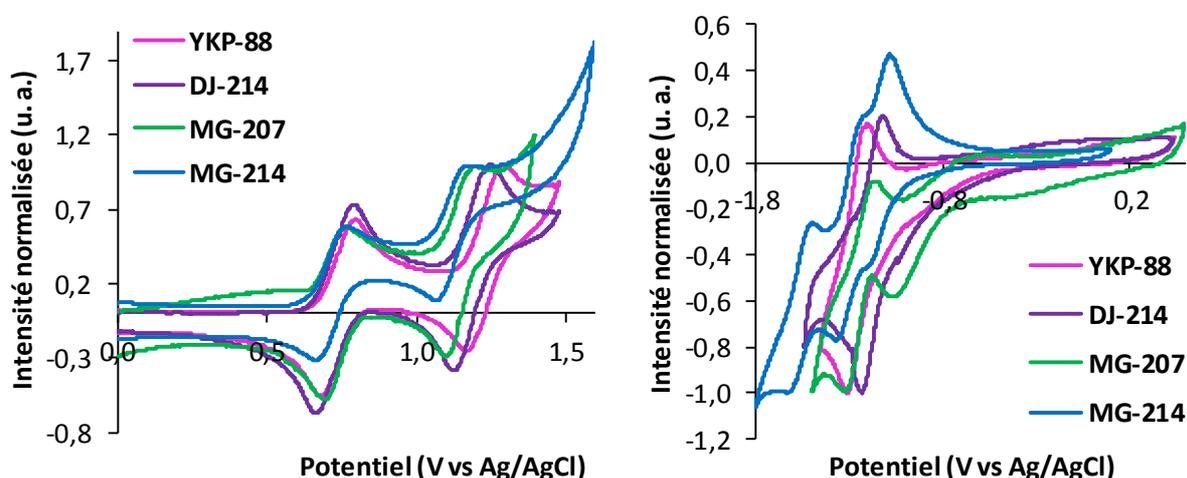


Figure 17 : Voltampérogrammes en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) dans le dichlorométhane des solutions 2 mM des colorants à base d'indénothiéphène et leurs homologues contenant une unité indénothiophène avec 0,1 M de Bu_4NPF_6 utilisé comme sel de fond

Il apparaît que les niveaux HOMO des colorants **MG-207** et **MG-214** à base d'indénothiéphène sont légèrement plus élevés que ceux de leurs homologues respectifs **YKP-88** et **DJ-214** contenant l'unité indénothiophène. Ceci peut s'expliquer par l'extension du système π -conjugué au sein du groupement donneur. Les niveaux LUMO sont quasi-identiques pour les couples de colorants homologues **YKP-88/MG-207** et **DJ-214/MG-214**. Ce résultat ne fait que conforter le fait déjà observé précédemment que l'un des paramètres importants qui contrôle le niveau LUMO des colorants est la nature de l'espaceur π -conjugué qui porte la fonction d'ancrage. De nouveau, les sensibilisateurs contenant un furane possèdent une énergie du niveau LUMO d'environ 0,1 eV inférieure à celle du niveau LUMO des colorants portant un phényle.

Tableau 7 : Niveaux énergétiques des colorants déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Colorant	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _g cv ^c (eV)
YKP-88	-5,40	-3,63	1,77
MG-207	-5,33	-3,62	1,71
DJ-214	-5,40	-3,74	1,66
MG-214	-5,36	-3,72	1,64

a) Calculé à partir de $-(E_{\text{ox1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $-(E_{\text{red1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. c) Calculé à partir de LUMO-HOMO.

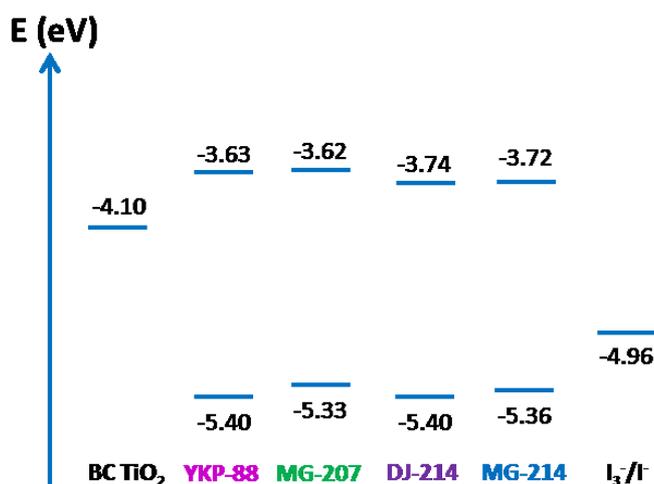


Figure 18 : Niveaux HOMO et LUMO obtenus par voltammétrie cyclique. BC : Bande de Conduction.

L'ordre des écarts HOMO-LUMO déterminés par voltammétrie cyclique est en accord avec celui calculé à partir des spectres d'absorption selon l'ordre décroissant suivant : **YKP-88** > **MG-207** > **DJ-214** > **MG-214**.

Les niveaux HOMO des nouveaux colorants à base d'une unité indénothiénylophène sont bien compatibles avec le potentiel standard du couple redox I_3^-/I^- situé à -4,96 eV. De plus, la différence entre le niveau de la bande de conduction du TiO_2 et les niveaux LUMO de ces

colorants est suffisante pour une bonne injection des électrons. Nous pouvons utiliser **MG-207** et **MG-214** en dispositifs de cellules solaires à colorants.

c. Caractéristiques photovoltaïques et stabilité des cellules sensibilisées par les colorants portant une unité indénothiophène

i. Tests en cellules avec un électrolyte liquide

Les nouveaux colorants ont été testés dans des cellules, utilisant des électrodes de TiO₂ fabriquées à Solaronix, réalisées et étudiées à Solaronix et dans notre laboratoire au SPrAM. Les différentes propriétés des cellules après optimisation du solvant d'imprégnation et de l'épaisseur de la couche de nanoparticules transparente (T) et de la couche de particules réfléchive (R) de TiO₂ sont résumées dans le tableau 8 dans le cas des cellules réalisées à Solaronix et dans le tableau 9 pour les cellules réalisées au SPrAM. Les caractéristiques courant-tension mesurées au SPrAM sont présentées dans la figure 19.

Tableau 8 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques des colorants basés sur un indénothiophène sur TiO₂ en utilisant un électrolyte liquide mesurées à Solaronix

Colorant	Couches T + R de TiO ₂ (µm)	Performances	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
YKP-88	14 + 3 ^a	Meilleure	706	18,96	71	9,54
		Moyenne sur 3 cellules	708 ± 3	18,66 ± 0,31	71 ± 1	9,34 ± 0,12
MG-207	12 + 3 ^b	Meilleure	703	18,42	73	9,41
		Moyenne sur 3 cellules	704 ± 1	18,03 ± 0,20	72 ± 1	9,15 ± 0,14
DJ-214	10 + 4 ^a	Meilleure	670	17,08	71	8,09
		Moyenne sur 2 cellules	666 ± 4	17,14 ± 0,06	71 ± 0	8,08 ± 0,02
MG-214	12 + 3 ^b	Meilleure	660	14,55	71	6,83
		Moyenne sur 3 cellules	657 ± 2	14,68 ± 0,19	70 ± 1	6,82 ± 0,01

Surface active de 36 mm². a) Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 15 h. b) Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, CHCl₃/EtOH, 1:2, 15 h. Electrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

Tableau 9 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques des colorants basés sur un indénothiényothiophène sur TiO₂ en utilisant un électrolyte liquide mesurées au SPAM

Colorant	Couches T + R de TiO ₂ (μm)	Performances	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
YKP-88	14 + 3 ^a	Meilleure Moyenne sur 5 cellules	735 691 \pm 11	17,89 19,04 \pm 0,35	72 70 \pm 1	9,52 9,24 \pm 0,13
MG-207	14 + 3 ^b	Meilleure	672	22,14	66	9,78
DJ-214	14 + 3 ^a	Meilleure	648	17,03	69	7,57
MG-214	14 + 3 ^b	Meilleure	623	16,13	70	7,01

Surface active de 36 mm². Electrolyte liquide HI-30: 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile. a) Cellules réalisées et testées au SPAM. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM + 2 mM de CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 3 h. b) Cellules réalisées et testées au SPAM. Conditions de sensibilisation : 0,2 mM + 2 mM de CDCA, CHCl₃/EtOH, 1:1, 3 h.

La faible solubilité des colorants **MG-207** et **MG-214** dans le mélange CH₃CN/t-BuOH, 1:1 nous a conduits à changer de solvant d'imprégnation. Après quelques tests de solubilité et de performances des cellules correspondantes, nous avons choisi un mélange CHCl₃/EtOH, 1:2 ou 1:1. Or, nous verrons dans le chapitre V que le solvant peut jouer un rôle important sur les performances des cellules et que le plus souvent, dans le cas des colorants étudiés dans cette thèse, le mélange CH₃CN/t-BuOH, 1:1 conduit aux meilleurs rendements. Par conséquent, les efficacités maximales des cellules contenant **MG-207** et **MG-214** pourraient être sous-estimées par rapport à celles des cellules contenant leurs homologues **YKP-88** et **DJ-214**.

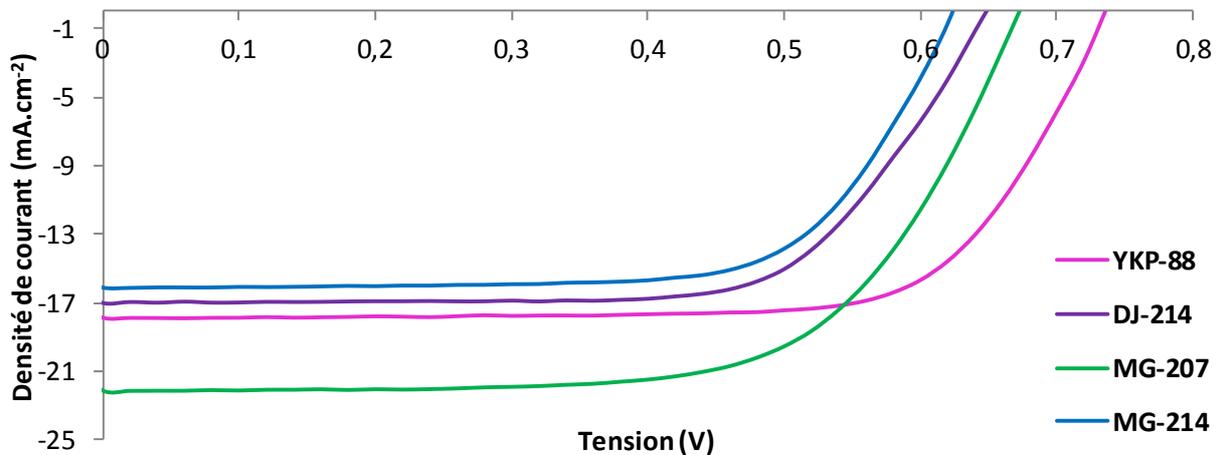


Figure 19 : Caractéristiques J-V des cellules contenant **MG-207** et **MG-214** et leurs homologues respectifs **YKP-88** et **DJ-214**

Globalement, les efficacités des cellules photovoltaïques contenant **MG-207** sont cependant assez voisines de celles contenant **YKP-88**. Les rendements photovoltaïques des cellules contenant **MG-207** fabriquées à Solaronix sont inférieurs à ceux des cellules réalisées au SPrAM, ce qui s'explique notamment par la grande différence entre les densités de courant (J_{sc}) obtenues dans les deux centres de tests. Or, les cellules utilisées au SPrAM contiennent $2 \mu\text{m}$ de couche active de nanoparticules de TiO_2 supplémentaires par rapport à celles testées à Solaronix. Ceci peut conduire à ce qu'une plus grande quantité de colorants soit greffée sur la surface de TiO_2 et donc entraîner une plus forte génération de charges conduisant à de meilleures densités de courant.²³ La plus faible tension en circuit ouvert (V_{oc}) des dispositifs réalisés au SPrAM par rapport à celle des dispositifs testés à Solaronix peut également être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur de TiO_2 . En effet, les espèces redox et les électrons doivent traverser un plus long chemin dans le circuit, ce qui favorise les phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans l'oxyde et les accepteurs d'électrons présents dans l'électrolyte.^{23,32} Ceci contribue à la baisse de la V_{oc} .

Les cellules contenant **YKP-88** et **MG-207** qui ont été réalisées et testées au SPrAM sont basées sur la même série d'électrodes avec la même épaisseur d'oxyde contrairement à celles utilisées à Solaronix qui ont deux épaisseurs de TiO_2 différentes selon le colorant. Comme expliqué auparavant, les solvants d'imprégnation diffèrent selon les colorants. D'après les résultats obtenus au SPrAM, il semble que le colorant **MG-207** conduise à une meilleure efficacité photovoltaïque en cellule de 9,78 % comparée à celle de 9,52 % obtenue par la cellule sensibilisée par **YKP-88**. Cette différence est notamment due à une densité de courant qui, d'après nos connaissances, est la plus élevée obtenue avec un colorant organique avec la cellule utilisant **MG-207** de $22,14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Celle-ci est à comparer à la J_{sc} du dispositif contenant **YKP-88** de $17,89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous avons observé précédemment que l'unité indénothiéthiophène

permettait d'élargir le spectre d'absorption de **MG-207** greffé sur TiO₂ notamment entre 350 et 430 nm, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 73 nm comparée à celle d'environ 67 nm de **YKP-88** qui est basé sur un groupement indénothiophène. Cette modification semble également augmenter l'intensité de cette bande dans **MG-207** greffé sur TiO₂ par rapport à celle d'**YKP-88**. Ainsi, l'augmentation de la densité de courant en passant des dispositifs contenant **YKP-88** à ceux sensibilisés par **MG-207** pourrait être attribuée à une plus grande efficacité de génération de charges venant de l'augmentation de l'intensité et du décalage bathochrome de la bande π^* entre 350 et 430 nm.

Bien qu'elle permette d'accroître la densité de courant en dispositif, l'introduction de l'unité indénothiophène dans **MG-207** conduit en revanche à une plus faible tension en circuit ouvert par rapport à la cellule contenant **YKP-88** basé sur le groupement indénothiophène. Comme nous venons de le discuter, la densité de courant en court-circuit plus élevée obtenue par le dispositif sensibilisé par **MG-207** pourrait provenir d'une plus forte injection de charges dans le TiO₂. Une concentration élevée d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde peut conduire à un abaissement du bas de la bande de conduction.³³ Or, la tension en circuit ouvert est essentiellement définie dans les cellules solaires à colorants par la différence entre le quasi-niveau de Fermi du TiO₂ et le potentiel standard du couple redox. Ainsi, la baisse du niveau du bas de la bande de conduction qui suit celui du quasi-niveau de Fermi pourrait expliquer la plus faible tension en circuit ouvert obtenue par le dispositif contenant **MG-207** par rapport à la cellule sensibilisée par **YKP-88**.

En ce qui concerne les efficacités photovoltaïques des cellules utilisant **MG-214**, elles sont inférieures à celles contenant son homologue **DJ-214** et également à celles sensibilisées par **MG-207**. La solubilité de **MG-214** est plus faible que celle de **MG-207** dans des conditions de solvant similaires. En effet, même si le colorant est entièrement solubilisé, en utilisant notamment un appareil à ultrasons, dans le mélange CHCl₃/EtOH, 1:1 utilisé ici, la solution de **MG-214** a montré une précipitation beaucoup plus rapide que celle de **MG-207**. Ceci pourrait entraîner qu'une plus faible quantité de colorants **MG-214** se soit greffée sur la surface de TiO₂ que de colorants **MG-207**, et par conséquent conduirait à une plus faible génération de charges. Le même argument pourrait aussi expliquer que la tension en circuit ouvert obtenue par la cellule contenant **MG-214** soit la plus faible de tous les dispositifs discutés dans ce chapitre. En effet, si le colorant ne recouvre pas assez la surface de l'oxyde, les phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO₂ et les accepteurs d'électrons présents dans l'électrolyte sont favorisés.³⁴⁻³⁵ Nous avons également vu auparavant dans le chapitre III et au début de ce chapitre que le furane utilisé comme espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage pouvait conduire à de plus faibles tensions en circuit ouvert.^{9,10} Le phénomène provient très probablement de plus forts taux de recombinaison dus à la planéité de la molécule à proximité de la surface de l'oxyde qui favorise le rétro-transfert des électrons du TiO₂ vers le

colorant. Les deux effets combinés peuvent expliquer que **MG-214** conduise à la plus faible tension en circuit ouvert parmi tous les dispositifs de ce chapitre.

Nous allons maintenant étudier les caractéristiques photovoltaïques des nouveaux colorants à base d'indénothiénythiophène en dispositifs utilisant un électrolyte à base d'un liquide ionique à la place de l'électrolyte liquide basé sur l'acétonitrile. Nous rappelons que nous effectuons ce changement car l'électrolyte liquide a tendance à s'évaporer ou à causer des fuites,¹⁶ ce qui n'est pas envisageable pour la commercialisation de modules solaires.

ii. Tests en cellules avec un électrolyte à base de liquide ionique

Les cellules à colorants contenant une unité indénothiénythiophène avec un liquide ionique ont été réalisées et caractérisées chez Solaronix. Les caractéristiques photovoltaïques de ces cellules sont résumées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques contenant les colorants basés sur un indénothiophène greffés sur TiO₂ en utilisant un électrolyte à base de liquide ionique

Colorant	Couches de TiO ₂ (μm)	Performances	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
YKP-88	8,5 (T + MC) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	642 645 ± 3	17,39 16,81 ± 0,46	66 67 ± 1	7,36 7,27 ± 0,04
MG-207	8 (T) + 3 (R) ^b	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	678 674 ± 4	16,12 16,53 ± 0,57	69 67 ± 2	7,52 7,47 ± 0,04
DJ-214	8 (T) + 3 (R) ^a	Meilleure Moyenne sur 2 cellules	616 613 ± 4	17,21 16,80 ± 0,41	69 67 ± 3	7,34 6,87 ± 0,47
MG-214	8 (T) + 3 (R) ^b	Meilleure Moyenne sur 3 cellules	609 606 ± 1	15,42 15,51 ± 0,49	69 67 ± 1	6,52 6,32 ± 0,10

Surface active de 36 mm². Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Electrolyte liquide ionique TDE-250 : 12 M d'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMII), 12 M d'iodure de 1,3-diméthylimidazolium (DMII), 16 M de tétracyanoborate d'1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITCB), 1,67 M de diiode (I₂), 3,33 M d'n-butylbenzimidazole et 0,67 M de thiocyanate de guanidinium. a) Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 15 h. b) Conditions de sensibilisation : 0,2 mM de colorant + 2 mM de CDCA, CHCl₃/EtOH, 1:2, 15 h.

Malgré l'emploi d'électrodes sans couche macroporeuse, les efficacités des cellules avec un liquide ionique à base de **MG-207** de 7,52 % et de **MG-214** de 6,52 % sont élevées et notamment dans le cas de **MG-207**, elle est parmi les trois efficacités les plus élevées reportées dans cette thèse elles-mêmes proches de l'état de l'art. La forte tension en circuit ouvert mesurée pour cette cellule avec **MG-207** contribue à ce fort rendement.

Comme nous l'avons constaté plusieurs fois précédemment (chapitre II, III. et chapitre V, II.), nous confirmons une fois encore que les dispositifs à base de colorants avec un furane conduisent à des tensions en circuit ouvert inférieures à celles des cellules sensibilisées par les colorants portant un phényle.

Dans ces dispositifs à base de liquide ionique, les nouveaux colorants portant un indénothiéphène conduisent à des densités de courant plus faibles par rapport à leurs homologues contenant une unité indénothiophène. Ce qui n'était pas le cas des cellules avec un électrolyte liquide. Ceci pourrait être expliqué par la différence des électrodes utilisées ici avec un liquide ionique.

La plus faible densité de courant mesurée avec la cellule sensibilisée par **MG-214** parmi tous les dispositifs peut être à nouveau expliquée par sa faible solubilité qui pourrait diminuer le taux de greffage sur la surface du TiO₂. ou conduire à la formation d'agrégats dont nous avons présenté en détails dans le chapitre III, III. les conséquences négatives sur les rendements photovoltaïques.

Au total, les homologues **YKP-88/MG-207** permettent d'obtenir des efficacités voisines aussi bien avec des électrolytes liquides qu'avec des liquides ioniques. En revanche, la faible solubilité de **MG-214** ne lui permet pas en dispositif d'atteindre des efficacités aussi élevées que son homologue **DJ-214**.

Nous allons maintenant nous intéresser aux premiers tests de stabilité de ces derniers colorants synthétisés sous des conditions ISOS-L2 (1000 W.m⁻², 65 °C, humidité relative ambiante). Les évolutions des efficacités des cellules les plus stables réalisées avec chacun des colorants sont reportées dans la figure 20.

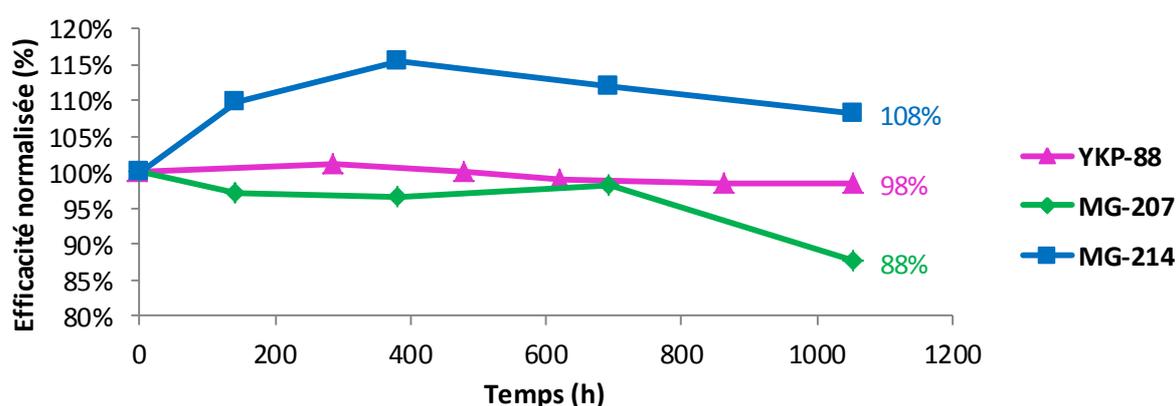


Figure 20 : Evolution des efficacités de photo-conversion des dispositifs contenant les colorants en combinaison d'un liquide ionique sous des conditions ISOS-L2

Les résultats obtenus sur les cellules contenant les nouveaux colorants à base d'indénothiophène **MG-207** et **MG-214** sont cohérents avec ceux que nous observons dans le cas des colorants à base d'indénothiophène en début de ce chapitre. En effet, nous avons observé que les dispositifs contenant les colorants qui portaient un phényle comme espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage montraient une stabilité assez constante sur les 1000 premières heures. Dans le même temps, les cellules sensibilisées par des colorants à base de furane présentaient d'abord un accroissement de leur efficacité de l'ordre de 10 % par rapport à leur efficacité initiale dans les premières heures, suivi d'une période stable pendant 1000 heures.

Nous retrouvons la même tendance pour les cellules contenant les nouveaux colorants. Avec le **MG-207** portant un phényle, nous observons une efficacité constante sur les 700 premières heures et une chute au bout de 1050 heures et avec le **MG-214** portant un furane, l'efficacité atteint une valeur de 8 % supérieure à l'efficacité initiale, après 1050 heures d'illumination. Ici, ce ne sont que les résultats préliminaires des cellules soumises à des conditions ISOS-L2. Les études sont encore en cours pour atteindre plusieurs milliers d'heures. Au regard des temps courts, nous pouvons ainsi espérer que les cellules sensibilisées par ces deux nouveaux colorants basés sur une unité indénothiophène montrent des stabilités aussi excellentes que leurs homologues à base d'indénothiophène.

d. Conclusion

Nous avons synthétisé deux nouveaux colorants **MG-207** et **MG-214** basés sur une unité indénothiophène dont le système π -conjugué est plus étendu comparé à celui de leurs homologues contenant le groupement indénothiophène. Les propriétés optiques et électroniques des deux nouveaux colorants sont assez similaires à leurs homologues. Néanmoins, l'extension du système π -conjugué a permis de réduire l'écart HOMO-LUMO.

En utilisant un électrolyte liquide, les cellules contenant **MG-207** montrent une efficacité photovoltaïque de 9,78 %, ce qui est une des dix meilleures efficacités parmi toutes celles reportées dans la littérature pour des cellules sensibilisées par un colorant organique utilisant le couple redox I_3^-/I^- .^{36,37,38} **MG-214** conduit en dispositif à un rendement photovoltaïque moins élevé de l'ordre de 7 %.

Concernant les dispositifs utilisant un liquide ionique, nous avons montré que les efficacités photovoltaïques des cellules sensibilisées par **MG-207** étaient supérieures à celles obtenues par les dispositifs contenant **YKP-88**. Cette efficacité de photo-conversion de 7,52 % est l'un des meilleurs rendements photovoltaïques en cellules avec un liquide ionique reportés dans la littérature.²⁴

Les premiers tests de stabilité des dispositifs contenant les deux nouveaux colorants sous des conditions ISOS-L2 ont été réalisés la constance des efficacités photovoltaïques sur les 1000 premières heures laisse présager des résultats prometteurs.

Les excellents résultats obtenus avec les deux familles de colorants présentés dans ce chapitre nous ont poussés à optimiser les rendements photovoltaïques des cellules les contenant. Nous avons souhaité garder l'utilisation de l'électrolyte à base d'iode avec lequel nous avons obtenu des efficacités proches de l'état de l'art donc nous nous sommes concentrés sur une possible augmentation de la densité de courant. Deux méthodes peuvent permettre l'amélioration de la densité de courant en court-circuit. La première que nous avons utilisé jusqu'à présent consiste à développer des colorants avec un spectre d'absorption qui couvre la plus large gamme de longueurs d'onde possible jusqu'à idéalement 990 nm (cf. chapitre I). Cette méthode a permis d'atteindre dans la littérature une densité de courant record de $30,3 \text{ mA.cm}^{-2}$.³⁹ La seconde stratégie est de co-sensibiliser, dans la même cellule le semi-conducteur avec deux colorants qui présentent des spectres d'absorption complémentaires pour augmenter la collecte de photons. Cette technique a permis d'atteindre le record d'efficacité photovoltaïque du domaine de 14,5%.⁴⁰

Nous avons ainsi testé la co-sensibilisation du TiO_2 avec deux colorants basés sur une unité indénothiophène présentés au début de ce chapitre **YKP-88** et **YKP-137**.

IV. Premiers tests de co-sensibilisation du TiO_2 par deux colorants

La co-sensibilisation de l'oxyde par deux colorants qui ont des absorptions même très peu complémentaires, dans des cellules a permis de dépasser le record de rendement photovoltaïque de 13,0%⁴¹⁻⁴² obtenu en utilisant un seul colorant et de le porter à 14,5% par co-sensibilisation.⁴⁰ Nous avons décidé d'utiliser cette approche afin d'augmenter les performances de nos colorants les plus efficaces en cellules. Notamment, nous avons choisi les colorants avec le groupement donneur rigidifié **YKP-88** et **YKP-137** qui conduisent aux efficacités les plus élevées présentées dans ce chapitre en dispositifs respectives de 9,52% et 9,55% au laboratoire. Les spectres d'absorption de ces deux colorants sont très peu décalés (Figure 21) mais ce ne sont pas forcément les colorants ayant des spectres d'absorption très différents qui conduisent aux meilleures performances dans la littérature.⁴⁰

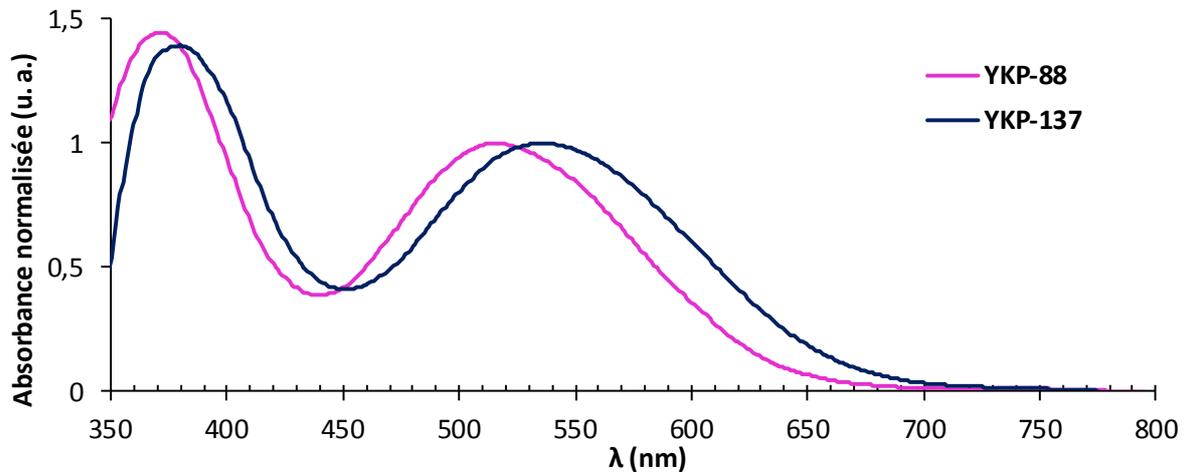


Figure 21 : Spectres d'absorption des colorants **YKP-88** et **YKP-137** greffés sur TiO_2

Il est possible de réaliser la co-sensibilisation par deux méthodes.⁴³⁻⁴⁴ La première méthode consiste à réaliser un mélange des deux colorants, et éventuellement du co-adsorbant, dans un même bain et de plonger l'électrode dans cette solution. La deuxième méthode consiste à sensibiliser l'électrode d'abord avec un premier colorant puis de la rincer et de la plonger ensuite dans une solution du deuxième colorant. Nous avons choisi d'utiliser la première méthode car elle demande moins d'optimisation que la deuxième où il faut moduler le temps d'imprégnation de chaque colorant alors que dans la première méthode, nous modifions la concentration de chaque colorant dans le mélange.

Nous avons préparé cinq mélanges différents des deux composés avec des ratios de concentration 8:2, 6:4, 1:1, 4:6, 2:8 de **YKP-88/YKP-137**. Deux cellules de référence avec chaque colorant ont été aussi réalisées. Les tests ont été effectués en dispositif avec des électrodes de 14 μm de couche transparente (T/SP) et 3 μm de couche réfléchive (R/SP) dans notre laboratoire. Les caractéristiques courant-tension sont présentées dans la figure 22 et résumées dans le tableau 11.

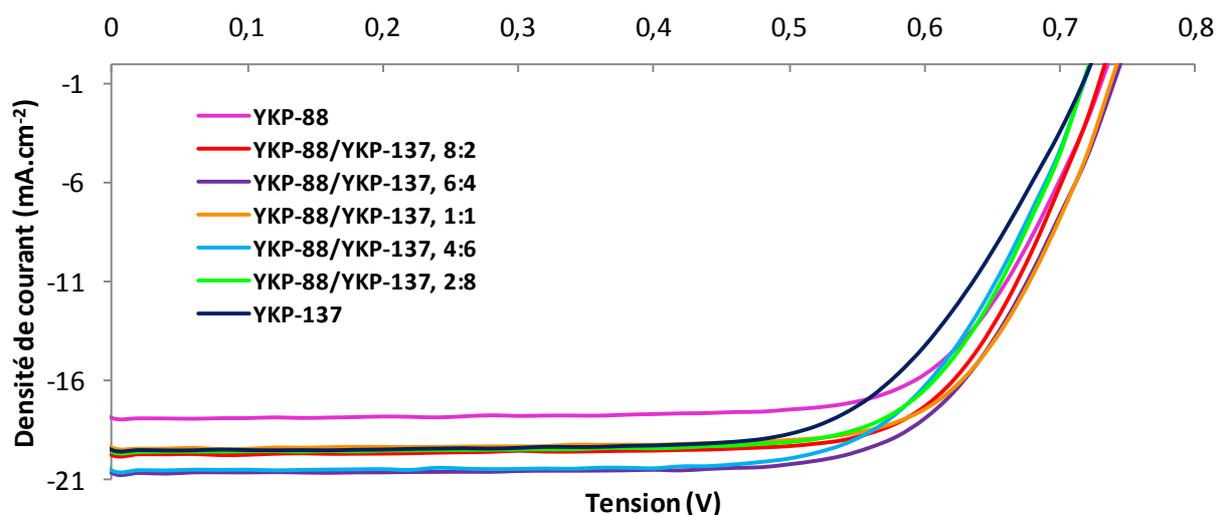


Figure 22 : Caractéristiques courant-tension des cellules contenant les colorants seuls et co-sensibilisés

Comme attendu, la co-sensibilisation du TiO_2 par ces deux colorants a effectivement permis d'augmenter l'efficacité photovoltaïque de toutes les cellules par rapport à celle des dispositifs contenant un seul des deux colorants de 9,52 % avec **YKP-88** et 9,55 % avec **YKP-137** jusqu'à un rendement de 10,90 % avec la co-sensibilisation avec un ratio 6:4 de **YKP-88/YKP-137**. Cette performance est la plus haute jamais atteinte à notre connaissance à ce jour concernant la co-sensibilisation avec deux colorants purement organiques, sans métaux et en utilisant le couple redox I_3^-/I^- . Elle dépasse le précédent record de 10,41 %.⁴⁵ Pour confirmer cette efficacité très élevée, Cyril Aumaitre, doctorant au laboratoire, a pu au cours d'une visite à l'ICIQ dans l'équipe du Pr. Emilio Palomares, mesurer à nouveau l'efficacité de ces différentes cellules dont la meilleure a reproduit une efficacité aussi élevée à 10,82 %.

L'augmentation de l'efficacité photovoltaïque observée dans les cellules co-sensibilisées par rapport à celle obtenue avec un seul des colorants est due à la combinaison d'une meilleure densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et d'une meilleure tension en circuit ouvert (V_{oc}). Pour illustrer le réel effet de la co-sensibilisation sur la densité de courant, nous avons mesuré au laboratoire, les spectres IPCE de chaque cellule. Pour des raisons de clarté, nous avons choisi de ne montrer que le ratio conduisant aux meilleures performances dans la Figure 23. En raison d'un problème de calibrage, les valeurs absolues de l'efficacité de conversion de photons en électrons ne sont données qu'à titre indicatif. Toutefois, les valeurs relatives entre les différentes cellules sont correctes.

Tableau 11 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sensibilisées avec des ratios YKP-88/YKP-137 différents

Ratio YKP-88/YKP-137	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
1:0	735	17,89	72	9,52
8:2	733	19,76	73	10,51
6:4	745	20,66	71	10,90
1:1	742	19,38	73	10,48
4:6	723	20,54	70	10,40
2:8	722	19,59	72	10,20
0:1	723	19,50	68	9,55

Surface active de 36 mm². Cellules réalisées et testées au SPram. Epaisseurs de TiO₂ : 14 (T/SP) + 3 (R/SP). Conditions de sensibilisation : 0,5 mM du ratio YKP-88/YKP-137 + 5 mM de CDCA dans CH₃CN/t-BuOH, 1:1, 3 h. Electrolyte liquide HI-30 : 0,5 M d'iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMII), 0,03 M de diiode (I₂), 0,5 M de 4-tertbutylpyridine (TBP), 0,1 M d'iodure de lithium (LiI) et 0,1 M de thiocyanate de guanidinium dans l'acétonitrile.

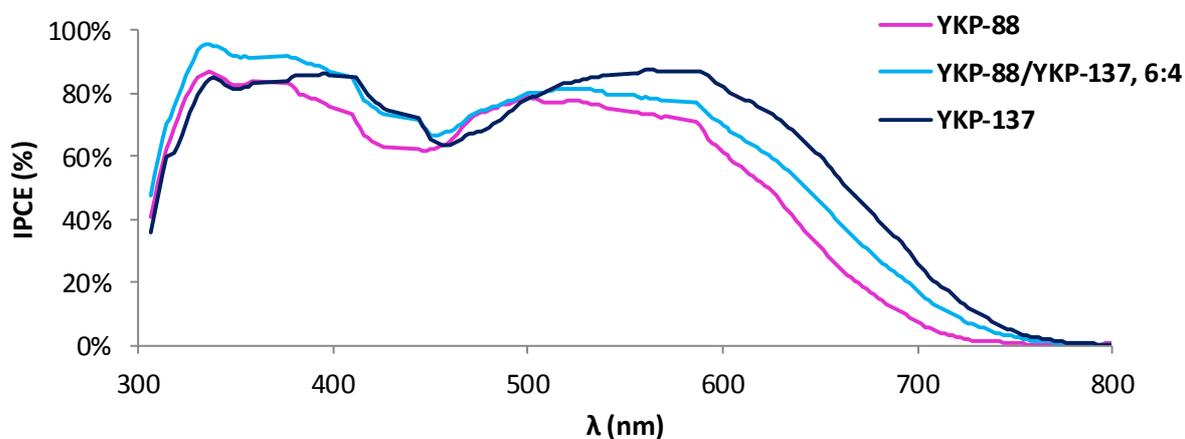


Figure 23 : Spectres IPCE des cellules contenant les colorants YKP-88 et YKP-137 seuls et un ratio d'YKP-88/YKP-137, 6:4

L'amélioration de la densité de courant en passant des dispositifs contenant un seul des colorants à ceux réalisés par co-sensibilisation peut être expliquée par le gain de conversion entre 300 et 400 nm et entre 460 et 520 nm.

La V_{oc} plus élevée dans les dispositifs avec les colorants co-sensibilisés pourrait s'expliquer par une suppression efficace de la recombinaison entre les électrons injectés dans le

TiO₂ et les ions I₃⁻ dans l'électrolyte. Ceci est visible dans de très nombreux travaux sur la co-sensibilisation par des mesures réalisées généralement par spectroscopie d'impédance électrochimique.^{46,47} Les différents auteurs expliquent que le mélange des colorants permet de mieux recouvrir la surface du TiO₂, ce qui conduit à une meilleure génération de charges et donc une augmentation de la J_{sc} et à la suppression des phénomènes de recombinaisons qui induit une V_{oc} plus élevée.

Nous avons ainsi dépassé le seuil des 10 % et atteint une efficacité de près de 11 % grâce à l'optimisation des dispositifs avec la co-sensibilisation du TiO₂ par deux colorants qui seuls conduisaient à des efficacités de l'ordre de 9,5 %.

V. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif de modifier le groupement donneur de **RKF** pour décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde afin d'augmenter la collecte de photons. Cette modification devait également nous permettre de proposer une large palette de couleurs.

C'est pourquoi, nous nous sommes inspirés de modifications effectuées auparavant dans le laboratoire et qui avaient permis de réduire l'écart HOMO-LUMO. A partir de la structure π -conjuguée de **RKF**, nous avons cherché à étendre le spectre d'absorption par trois méthodes différentes. La première a été l'introduction de groupements donneurs tels que des méthoxy ou des hexyloxy sur la diphenylamine. La seconde modification a consisté à remplacer le phényle utilisé comme espaceur π -conjugué portant la fonction d'ancrage par un furane dont nous avons étudié le fort décalage bathochrome du spectre d'absorption dans le cas de **RK1** dans le chapitre II. Enfin, la diminution de l'écart HOMO-LUMO, entraînant un plus large spectre d'absorption, a été obtenue grâce à l'extension du système π -conjugué du groupement indénothiophène contenu dans **RKF**, en le remplaçant par une unité indénothiophène.

Enfin, le remplacement des chaînes alkyles présentes sur le carbone pontant de l'unité indénothiophène par des groupements para-hexylephényles a permis de diminuer le nombre d'étapes de synthèse.

Nous avons ainsi étudié total huit colorants inspirés de **RKF** dont les spectres d'absorption couvrent une large gamme du domaine UV-Visible (Figure 24).

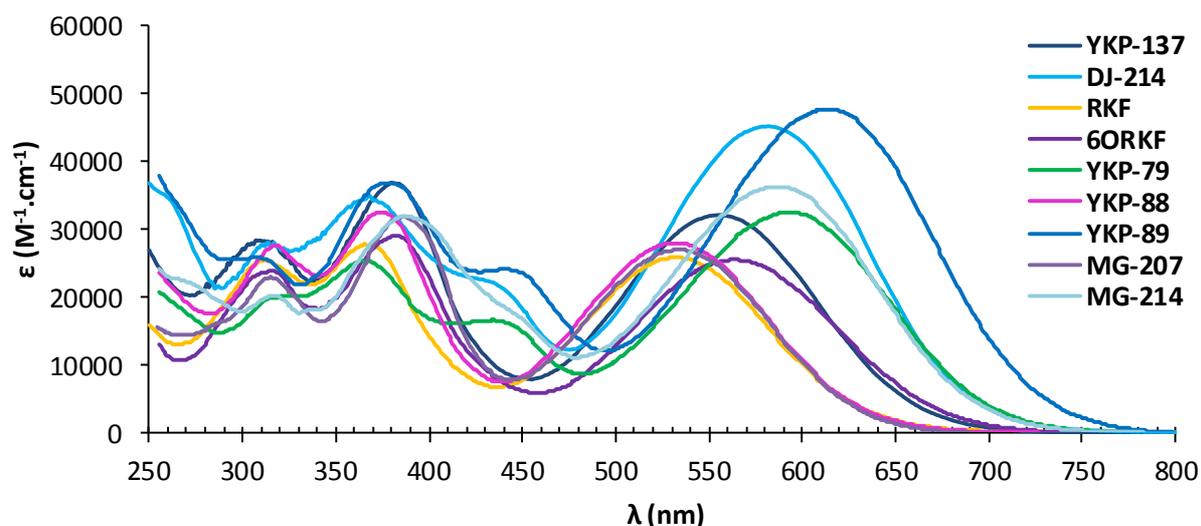


Figure 24 : Spectres d'absorption des colorants synthétisés dans ce chapitre dans le dichlorométhane

Tous ces colorants possèdent des niveaux HOMO et LUMO adaptés pour l'utilisation en cellules solaires à colorants.

Les efficacités de photo-conversion des cellules réalisées dans deux laboratoires varient de 7,61 % à 9,78 %. Nous avons observé de meilleurs rendements pour les dispositifs contenant les colorants portant un phényle comme pont π -conjugué comparés à ceux avec des sensibilisateurs à base de furane.

La différence entre ces deux familles de colorants avec des espaceurs π -conjugués différents se rétrécit lorsque nous remplaçons l'électrolyte liquide par un liquide ionique. Dans ce cas, les efficacités de conversion photo-électrique sont comprises entre 6,52 % et 7,54 %.

Ces colorants montrent, en plus de leurs efficacités de photo-conversion élevées pour des systèmes à base de liquide ionique, d'excellentes stabilités sous des conditions drastiques de température (65 °C) et d'ensoleillement ($1000 W\cdot m^{-2}$). Ces stabilités dépassent même celle de **RK1** qui est l'un des colorants les plus stables décrits dans la littérature.¹

Nous avons ensuite testé la co-sensibilisation du TiO_2 par deux de nos colorants les plus efficaces en dispositifs, **YKP-88** et **YKP-137**, qui présentent des absorptions légèrement complémentaires. Des cellules ont été réalisées avec des ratios différents de chaque colorant. Le ratio **YKP-88/YKP-137**, 6:4 a permis de dépasser le record connu à ce jour avec deux colorants organiques avec un rendement de photo-conversion de 10,90 %. L'une des voies envisagées pour encore améliorer cette efficacité déjà élevée est le remplacement du couple

redox I_3^-/I^- par un couple de complexes de cobalt qui permettrait d'augmenter la tension en circuit ouvert.

VI. Références

- ¹ D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2010-2018
- ² M. Xu, R. Li, N. Pootrakulchote, D. Shi, J. Guo, Z. Yi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19770-19776
- ³ Z.-S. Huang, X.-F. Zang, T. Hua, L. Wang, H. Meier, D. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 20418-20429
- ⁴ N. Cai, R. Li, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 139-147
- ⁵ K. Lim, M. J. Ju, J. Na, H. Choi, M. Y. Song, B. Kim, K. Song, J.-S. Yu, E. Kim, J. Ko, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 9442-9446
- ⁶ K. Lim, M. J. Ju, J. Song, I. T. Choi, K. Do, H. Choi, K. Song, H. K. Kim, J. Ko, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1425-1431
- ⁷ Z. Yao, M. Zhang, H. Wu, L. Yang, R. Li, P. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 3799-3802
- ⁸ D. Shi, N. Pootrakulchote, R. Li, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2008**, 112, 17046-17050
- ⁹ J. He, F. Guo, X. Li, W. Wu, J. Yang, J. Hua, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7903-7915
- ¹⁰ Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, Y. Lin, Y. Shi, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 25140-25147
- ¹¹ X. Zhang, L. Chen, X. Li, J. Mao, W. Wu, H. Agren, J. Hua, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4063-4072
- ¹² W. Ying, F. Guo, J. Li, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, J. Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 4215-4224
- ¹³ S. Qu, B. Wang, G. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, J. Hua, *Dyes and Pigments*, **2012**, 92, 1384-1393
- ¹⁴ K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7662-7663
- ¹⁵ E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 374-378
- ¹⁶ H. Choi, S. Paek, K. Lim, C. Kim, M.-S. Kang, K. Song, J. Ko, *J. Mat. Chem. A*, **2013**, 1, 8226-8233
- ¹⁷ J. Yang, P. Ganesan, J. Teuscher, T. Moehl, Y. J. Kim, C. Yi, P. Comte, K. Pei, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, H. Tian, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5722-5730
- ¹⁸ Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7224-7230
- ¹⁹ M. Kasha, *Spectroscopy of the Excited State*, **1976**, Plenum, New York, p. 337
- ²⁰ Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 2076-2082
- ²¹ S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16714-16724
- ²² M. Z. Yigit, H. Bilgili, E. Sefer, S. Demic, C. Zafer, M. Can, S. Koyuncu, *Electrochim. Acta*, **2014**, 147, 617-625
- ²³ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Conte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1202-1205
- ²⁴ J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 2136-2173

- ²⁵ Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2008**, 7, 626-630
- ²⁶ D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7732-7733
- ²⁷ A. Aljarilla, J. N. Clifford, L. Pellejà, A. Moncho, S. Arrechea, P. de la Cruz, F. Langa, E. Palomares, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 13640-13647
- ²⁸ M.-D. Damaceanu, M. Mihaila, C.-P. Constantin, S. Chisca, B.-C. Serban, C. Diaconu, O. Buiu, E. M. Pavelescu, M. Kusko, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 53687-53699
- ²⁹ S. Qu, B. Wang, G. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, J. Hua, *Dyes and Pigments*, **2012**, 92, 1384-1393
- ³⁰ Y.-X. Xu, C.-C. Chueh, H.-L. Yip, F.-Z. Ding, Y.-X. Li, C.-Z. Li, X. Li, W.-C. Chen, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6356-6361
- ³¹ W. Mitchell, M. D'Lavari, C. Wang, S. Tierney, D. Sparrowe, Brevet WO 2014/005667 A1
- ³² Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordin. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1381-1389
- ³³ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663
- ³⁴ T. P. Chou, Q. Zhang, G. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 18804-18811
- ³⁵ G. A. Sewvandi, C. Chen, T. Ishii, T. Kusunose, Y. Tanaka, S. Nakanishi, Q. Feng, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 20184-20192
- ³⁶ M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3453-3488
- ³⁷ C.-P. Lee, R. Y.-Y. Lin, L.-Y. Lin, C.-T. Li, T.-C. Chu, S.-S. Sun, J. T. Lin, K.-C. Ho, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 23810-23825
- ³⁸ C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.002>
- ³⁹ T. Kinoshita, K. Nonomura, N. J. Jeon, F. Giordano, A. Abate, S. Uchida, T. Kubo, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, H. Segawa, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 8834
- ⁴⁰ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-I. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15894-15897
- ⁴¹ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242-247
- ⁴² Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Guo, P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 3192-3197
- ⁴³ S. Fan, X. Lu, H. sun, G. Zhou, Y. J. Chang, Z.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 932-938
- ⁴⁴ Y. Wei, Z. Wu, Z. An, X. Chen, P. Chen, Q. Liu, *Chin. J. Chem.*, **2014**, 32, 474-478
- ⁴⁵ K. Pei, Y. Wu, H. Li, Z. Geng, H. Tian, W.-H. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 5296-5304
- ⁴⁶ A. Islam, M. Akhtaruzzaman, T. H. Chowdhury, C. Qin, L. Han, I. M. Bedja, R. Stalder, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 4616-4623
- ⁴⁷ L. H. Nguyen, H. K. Mulmudi, D. Sabba, S. A. Kulkarni, S. K. Batabyal, K. Nonomura, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 16182-16186

Chapitre V :
Vers des cellules sans élément liquide : Nouveaux transporteurs de
trous pour les cellules solides

I. Contextualisation

L'un des objectifs de notre travail au laboratoire est de concevoir des dispositifs stables. Nous avons déjà montré que nous pouvions remplacer l'électrolyte liquide utilisé dans les cellules solaires à colorants par un liquide ionique, ce qui nous a notamment permis d'obtenir d'excellentes stabilités. Or les liquides ioniques que nous avons utilisés jusqu'à maintenant contiennent toujours de l'iode qui reste un élément corrosif et que nous souhaiterions éliminer. En particulier, des études ont montré qu'il pouvait corroder la contre-électrode à base de platine, impactant la stabilité des dispositifs.¹⁻² Il est donc nécessaire de trouver une alternative aux couples redox pour régénérer le colorant pouvant être commercialisée facilement et qui permettrait également d'augmenter la stabilité des dispositifs.

Hagen et al. se sont inspirés des transporteurs de trous moléculaires qui existaient dans les dispositifs de diodes électroluminescentes organiques afin de concevoir la première cellule solaire à colorants en phase solide en 1997 (Figure 1).³ L'utilisation d'une diméthoxytriphényldiamine **TPD** (Figure 2) sur une électrode de TiO_2 sensibilisée par le complexe de ruthénium **N3** a permis d'obtenir une première efficacité de 0,2 %.

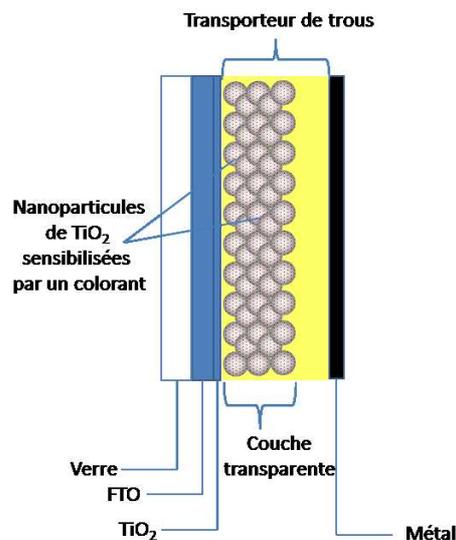


Figure 1 : Composition d'une cellule solaire à colorants à l'état tout solide

Les auteurs ont ainsi remplacé l'électrolyte liquide précédent ainsi que la contre-électrode de platine avec le substrat de verre par une couche de **TPD**, utilisé comme matériau transporteur de trous (HTM en anglais : Hole Transport Material) et qui va régénérer le colorant photo-excité. Le dispositif est complété par le dépôt d'une électrode métallique. Les avantages de l'utilisation d'un transporteur de trous moléculaire sont multiples. Premièrement, nous évitons l'emploi de l'iode corrosif ainsi que l'électrolyte liquide ou le liquide ionique qui

présentent un risque de fuite au cas où la cellule est cassée ou mal scellée. Un avantage supplémentaire est le coût du dispositif final moins élevé grâce à l'absence de la seconde électrode en verre sur laquelle est déposée une couche d'oxyde transparente conductrice ainsi que du platine.

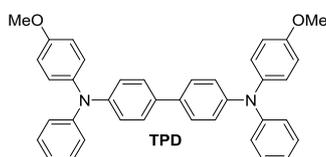


Figure 2 : Structure de la TPD utilisé dans la première cellule solaire à colorants solide

Bach et al. ont ensuite synthétisé une nouvelle molécule avec un carbone spiro qui permet à la phase solide du HTM d'être complètement amorphe dans les conditions d'utilisation des cellules.⁴ Cette propriété de verre moléculaire avec une transition vitreuse à 125 °C permet au **spiro-OMeTAD** (Figure 3) de bien pénétrer les pores du TiO₂ et de rester amorphe sous les conditions d'utilisation. Les dispositifs avec cet HTM atteignent une efficacité de 0,74 % sous une faible illumination de 9,4 mW.cm⁻² en combinaison avec le sensibilisateur **N3**. L'utilisation d'additifs a été nécessaire pour obtenir cette première efficacité satisfaisante alors qu'elle n'est que de 0,04 % sans additifs. Cette faible efficacité est expliquée par le fort taux de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO₂ et le transporteur de trous qui atteint à la surface qui domine dans les dispositifs. N(PhBr)₃SbCl₆ utilisé ici comme dopant, permet d'oxyder partiellement le **spiro-OMeTAD** et d'introduire des charges positives qui vont permettre de contrôler le niveau HOMO et d'augmenter la conductivité du transporteur de trous. Il est également ajouté du Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI) à la formulation de la solution déposée sur l'électrode dont les ions Li⁺ vont pénétrer jusqu'à la surface du TiO₂, ce qui va diminuer les phénomènes de recombinaison décrits auparavant en écrantant le transporteur de trous.⁴ Cet additif permet également de doper le **spiro-OMeTAD** en présence d'oxygène augmentant ainsi sa conductivité.⁵

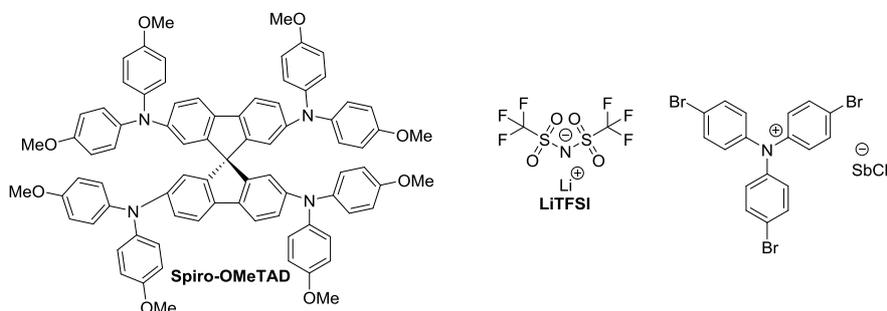


Figure 3 : Structure du **spiro-OMeTAD**, premier transporteur de trous efficace et ses additifs⁴

La barre des 6 % de rendement a ensuite été dépassée en utilisant un autre colorant organique encombré **C220** (Figure 6) qui possède un haut coefficient d'extinction molaire de $55000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 555 nm .⁹ Une efficacité de photo-conversion de 6,08 % a pu être obtenue en comparaison avec celle de 3,2 % avec un complexe de ruthénium dans les mêmes conditions. Ce plus haut rendement peut être expliqué par une meilleure injection des électrons dans le cas du colorant organique avec un pic du spectre IPCE jusqu'à 70 % comparé à celui obtenu avec le complexe de ruthénium qui est au maximum de 50 %, ce qui se traduit par une densité de courant de près de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

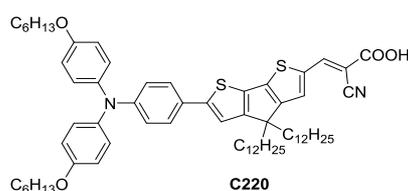


Figure 6 : Structure de **C220**⁹

L'utilisation d'autres dopants de type p a permis ensuite d'augmenter la faible conductivité du **spiro-OMeTAD**. Elle augmente de $4,4 \cdot 10^{-5}$ à $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ par l'ajout d'un pourcent molaire d'un complexe de cobalt III, **FK102**, dans la solution du transporteur de trous (Figure 7).¹⁰ Les auteurs ont utilisé le colorant **Y123**, similaire à **C220**, mais avec un plus fort encombrement sur la triphénylamine, qui permet d'obtenir une haute tension en circuit ouvert en dispositifs en maintenant éloigner le **spiro-OMeTAD** de la surface de TiO_2 , ce qui évite les phénomènes de recombinaison. La combinaison de ce colorant et du dopage du **spiro-OMeTAD** ont conduit à une V_{oc} de 986 mV, une J_{sc} de $9,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, un facteur de forme de 76 % et une efficacité de photo-conversion de 7,2 %, largement supérieur au rendement photovoltaïque obtenu de 2,6 % sans l'utilisation du dopant **FK102**. Ce rendement est encore aujourd'hui le plus élevé obtenu avec un complexe de cobalt comme dopant de type p.

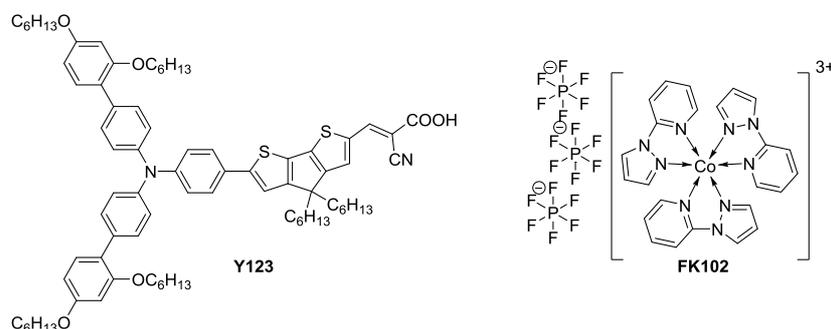


Figure 7 : Structures du colorant **Y123** et du dopant à base d'un complexe de cobalt III **FK102**¹⁰

Par la suite, d'autres additifs de type p ont été utilisés comme l'AgTFSI, qui semble plus efficace que le LiTFSI pour oxyder le **spiro-OMeTAD** et augmenter sa conductivité, et a conduit à

une efficacité de 6,9 %.¹¹ Un additif particulier, puisqu'il s'agit d'un solvant usuel, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, a été ensuite utilisé pour doper le **spiro-OMeTAD** sous illumination UV et a permis d'atteindre le record actuel des cellules solaires à colorants à l'état solide, utilisant un transporteur de trous moléculaire organique, à 7,7 %.¹²

Le spiro-OMeTAD apparaît donc comme le composé le plus efficace et une référence dans le domaine des dispositifs tout solide mais il présente quelques inconvénients : i) son prix élevé dû à un rendement de synthèse faible,^{13,14} ii) l'utilisation d'additifs indispensables pour augmenter sa conductivité¹⁵⁻¹⁶ et iii) son instabilité en dispositifs.¹⁷ C'est pourquoi, de nombreux nouveaux transporteurs de trous ont été synthétisés avec, le plus souvent, deux à trois étapes de synthèse avec d'excellents rendements. La plupart des transporteurs de trous ont une structure à base d'une ou plusieurs unités triphénylamine(s) qui présentent des réactions d'oxydo-réduction rapides et certains ont conduit à des efficacités de photo-conversion semblables à ceux du **spiro-OMeTAD**.¹⁸⁻¹⁹ L'arrivée des cellules solaires à pérovskites a également accéléré l'arrivée de nouveaux transporteurs de trous.²⁰ Ces cellules utilisent à la place du colorant, une structure pérovskite organométallique comme absorbant de lumière, dont le type le plus utilisé a pour formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ avec X, un halogénure parmi le chlore, le brome ou l'iode ou un mélange d'halogénures. En juin 2016, les cellules à base de pérovskites atteignent en laboratoire 22,1 % d'efficacité de photo-conversion.²¹ Ceci a suscité de manière supplémentaire, l'intérêt de développer de nouveaux transporteurs de trous pour remplacer le **spiro-OMeTAD**.²² Le record actuel en cellule avec un transporteur de trous moléculaire, hors **spiro-OMeTAD**, est de 20,2 % avec le **FDT** (Figure 8), dont le coût de synthèse est 5 fois moins élevé que celui du **spiro-OMeTAD**.¹³

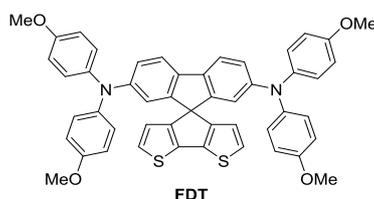


Figure 8 : Structure du FDT¹³

Dans ce chapitre, nous réaliserons des cellules solaires à colorants à l'état solide en utilisant nos nouveaux colorants et le **spiro-OMeTAD** comme transporteur de trous pour nous situer par rapport à l'état de l'art.

Au commencement de mes travaux de doctorat, peu de transporteurs de trous étaient reportés dans la littérature. L'intérêt des petites molécules organiques est de pouvoir facilement modifier leurs structures pour obtenir des films conducteurs de trous transparents n'écrantant pas l'absorption du colorant et dont le niveau HOMO est facilement modulable pour qu'elles puissent être utilisées en cellules solaires à colorants à l'état solide. Nous avons décidé

de synthétiser de nouveaux transporteurs de trous dans le cadre du projet de doctorat et lors d'un stage de fin d'études de master d'Alex Li. L'objectif est de synthétiser de nouveaux transporteurs de trous moléculaires avec le moins d'étapes possible avec un rendement global élevé, qui n'absorbe pas ou peu dans le domaine UV-Visible et ayant un niveau HOMO adapté à l'utilisation en cellules solaires à l'état solide. Nous nous sommes inspirés de structures déjà décrites dans la littérature, l'**AS-37** et l'**AS-44** (Figure 9), qui ont conduit à des efficacités similaires en cellule à colorants solides à celle obtenue avec le **spiro-OMeTAD**.²³ Ces molécules étaient constituées d'une unité fluorène ou carbazole.

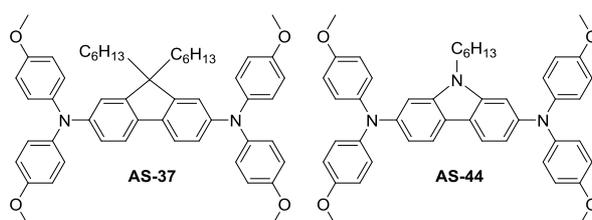


Figure 9 : Structures d'**AS-37** et **AS-44**²³

Comme dans le cas des colorants à base d'indénothiophène où nous avons voulu éviter la présence d'un carbone ponté substitué par des chaînes alkyles, nous avons ici remplacé le carbone d'**AS-37** par un atome de silicium (Figure 10) qui est une autre méthode²⁴ pour éviter le phénomène de photo-oxydation présenté dans le chapitre IV. Nous avons choisi ensuite de travailler sur une triphénylamine simple dont nous avons fusionné entre eux les phényles par des groupements aryles différents et que nous avons substituée par des groupements plus ou moins donneurs tels que le thiophène ou l'anisole. Cette structure a été inspirée par un brevet utilisant cette brique moléculaire dans des polymères, mais dans ce cas également, avec des groupements méthyles sur les carbones pontés.²⁵ L'ensemble des nouveaux transporteurs de trous sont présentés dans la figure 10.

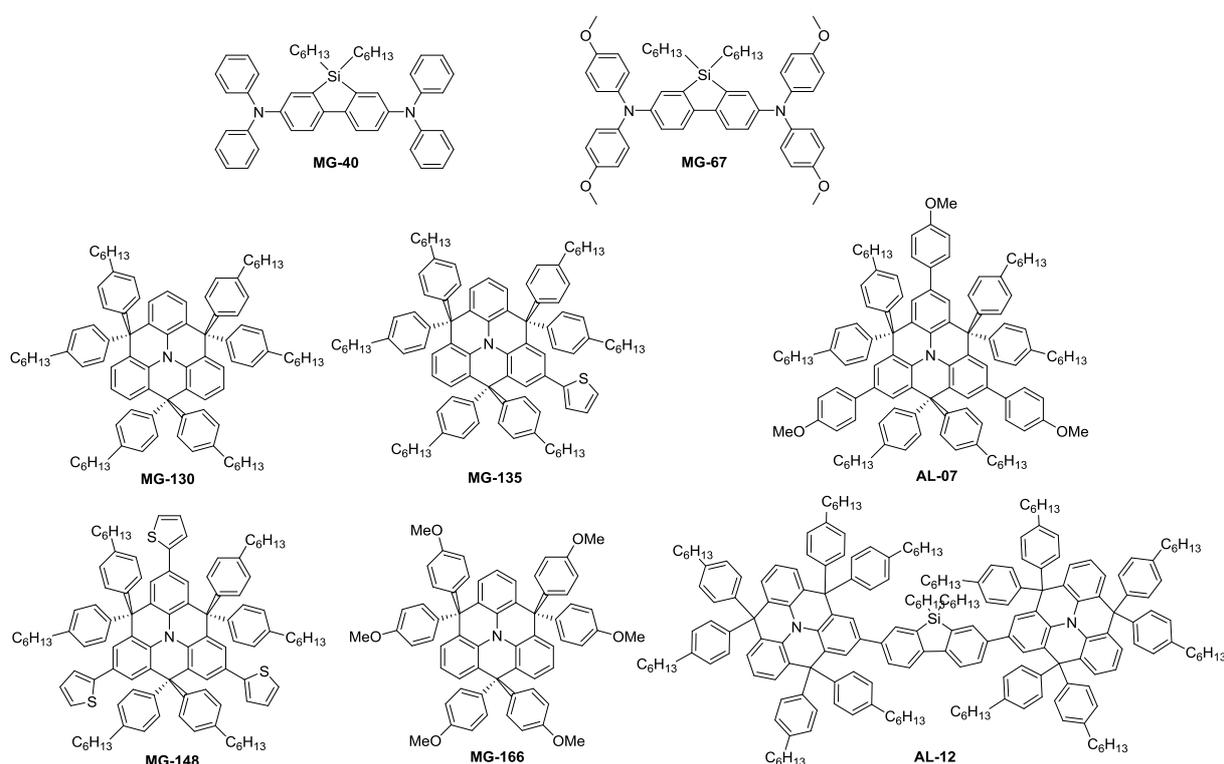


Figure 10 : Structure des nouveaux transporteurs de trous synthétisés

Nous présenterons la synthèse de ces composés, nous étudierons leurs propriétés optiques et leurs niveaux d'énergie ainsi que leur stabilité thermique.

Nous réaliserons ensuite des cellules solaires à colorants à l'état solide avec nos nouveaux transporteurs de trous pour les comparer à celles à base de spiro-OMeTAD. Ces nouvelles molécules seront également étudiées de manière préliminaire dans les cellules solaires avec des pérovskites qui seront réalisées chez notre partenaire Solaronix.

II. Développement de cellules solaires à l'état solide

a. Synthèse des nouveaux transporteurs de trous moléculaires

Nous allons commencer par décrire la synthèse des deux transporteurs de trous, **MG-40** et **MG-67**, basés sur une unité dibenzosilole substituée par des chaînes alkyles et deux groupements diphenylamines (Schéma 1). Nous avons introduit des groupements donneurs méthoxy sur les deux diphenylamines qui vont permettre d'augmenter l'énergie du niveau HOMO et peut améliorer l'interface avec le colorant qui peuvent avoir des groupements périphériques similaires.²⁶

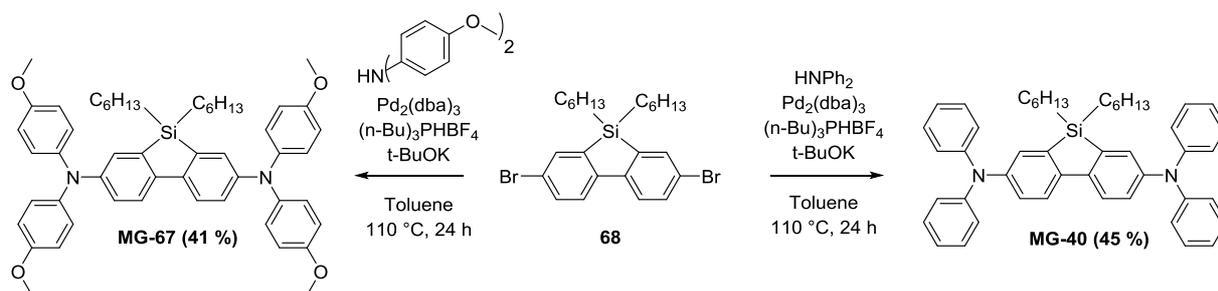


Schéma 1 : Synthèses de MG-40 et MG-67

Le composé **68** a été synthétisé au laboratoire en quatre étapes selon le protocole décrit dans la littérature avec un rendement global de 27 %.²⁴ Les deux HTM sont obtenus par couplage de Buchwald entre l'intermédiaire **68** et les diphénylamine commerciales correspondantes avec des rendements moyens de 41 et 45 %. Les faibles rendements isolés peuvent s'expliquer par les excès de diphénylamine utilisés qui possèdent des rapports frontaux très proches des produits finaux, ce qui rend la purification par chromatographie sur colonne difficile.

Nous allons maintenant présenter la synthèse des autres transporteurs de trous basés sur une triphénylamine plane fusionnée entre chaque phényle qui la compose (Schéma 2). Nous avons substitué cette brique de base par des cycles thiophène ou des groupements méthoxy pour faire varier le niveau HOMO. Enfin, nous avons utilisé la brique dibenzosilole présentée ci-dessus comme unité centrale substituée par deux triphénylamine fusionnées pour conduire au composé **AL-12** en forme d'haltère. Les molécules **AL-07** et **AL-12** ont été synthétisées par Alex Li dans le cadre de son stage de fin d'études de master au laboratoire.

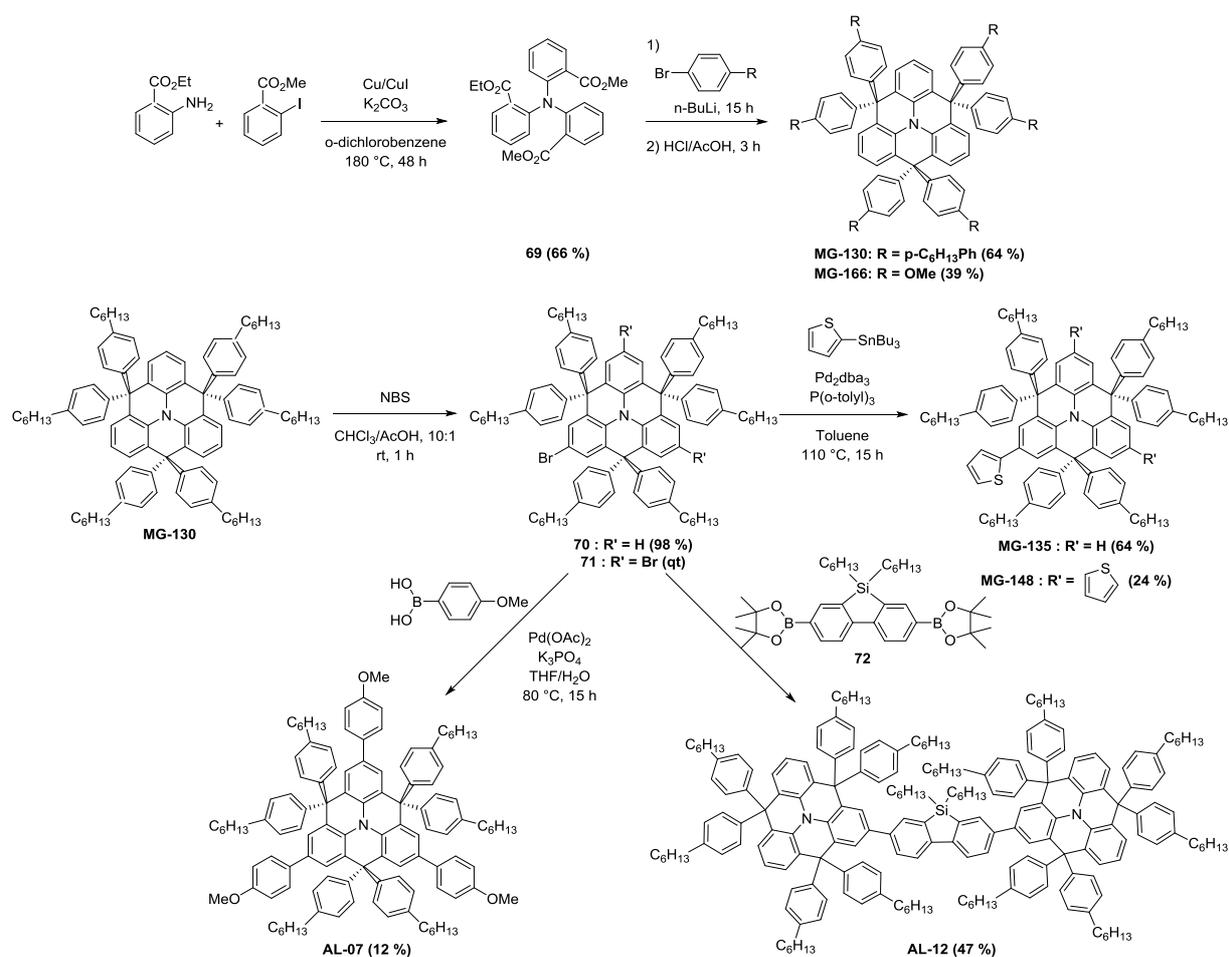


Schéma 2 : Synthèses de MG-130, MG-166, MG-135, MG-148, AL-07 et AL-12

La synthèse de la triphénylamine fusionnée a été réalisée selon un protocole décrit dans la littérature.²⁷ L'antranilate de méthyle et le 2-iodobenzoate de méthyle réagissent ensemble dans un couplage d'Ullmann pour conduire à l'intermédiaire triester **69**. Les organolithiens sont préparés à partir des dérivés bromés substitués en position para par une chaîne hexyle ou un groupement méthoxy et sont introduits dans la solution contenant le composé **69** pendant 15 heures. Les intermédiaires à base d'alcool tertiaire sont acidifiés pour conduire aux premiers transporteurs de trous **MG-130** et **MG-166**. **MG-130** sert ensuite de brique de base pour le développement d'autres HTM. Les dérivés monobromé **70** et tribromé **71** sont obtenus de façon quantitative à partir de **MG-130** en présence de NBS. Deux nouveaux transporteurs de trous substitués par un thiophène pour **MG-135** et par trois thiophènes pour **MG-148** sont synthétisés par couplage de Stille entre les dérivés bromés **70** et **71** et le 2-(tributylstannyle)thiophène. Un couplage de Suzuki entre l'intermédiaire tribromé **71** et l'acide 4-méthoxyphényleboronique est réalisé afin d'obtenir la molécule **AL-07** avec un faible rendement de 12 %. Le composé en forme d'altère **AL-12** est également obtenu par couplage de Suzuki entre le synthon

monobromé **70** et l'intermédiaire **72** synthétisé préalablement selon un protocole décrit dans la littérature.²⁴ Nous constatons que les couplages catalysés au palladium de Suzuki ou de Stille avec les dérivés basés sur la triphénylamine fusionnée conduisent à de faibles rendements. Ceci peut être expliqué soit par une faible réactivité des positions bromées soit par l'encombrement stérique autour de ces positions qui empêchent le palladium, lui aussi encombré stériquement par ses ligands, de s'approcher.

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes propriétés des nouveaux transporteurs de trous synthétisés.

b. Caractérisation des nouveaux transporteurs de trous moléculaires

i. Spectroscopie UV-Visible dans le dichlorométhane

Les propriétés optiques des nouveaux transporteurs de trous ont été mesurées dans le dichlorométhane par spectroscopie UV-Visible (Figure 11) et sont résumées dans le tableau 1.

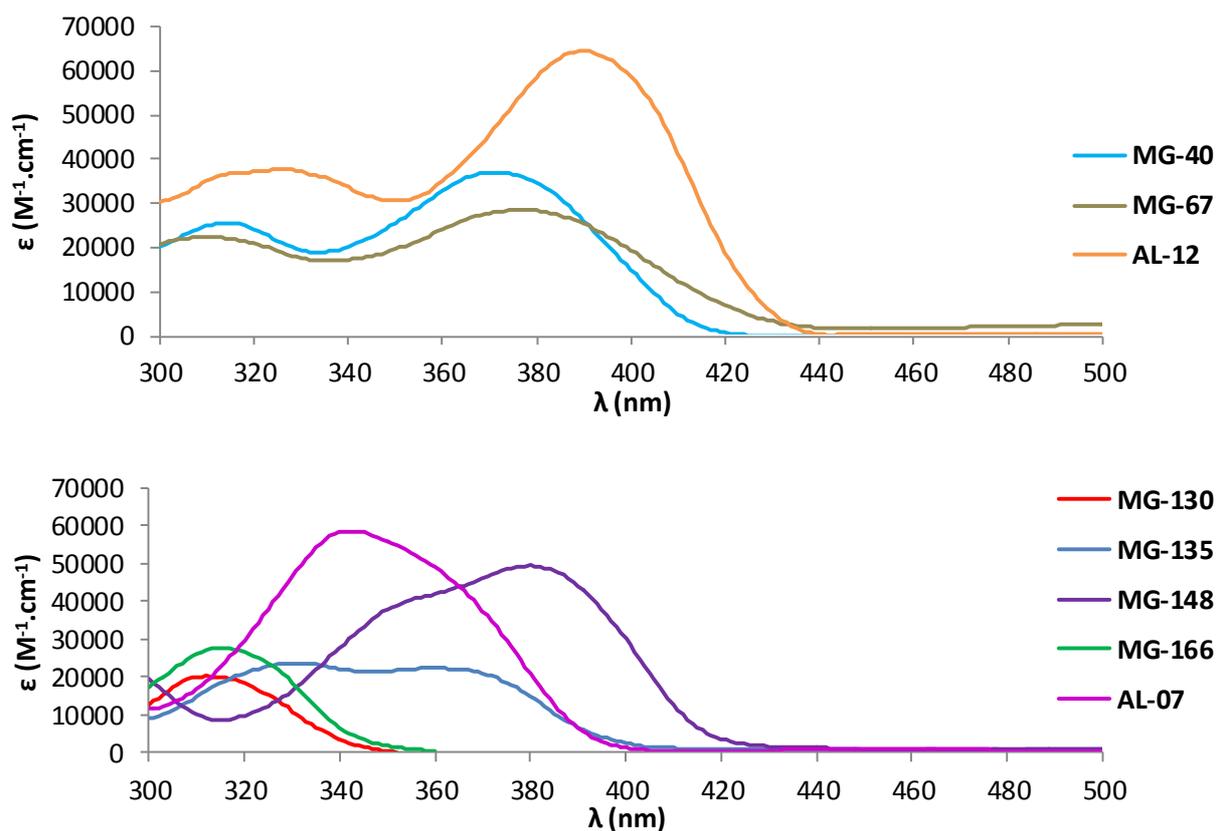


Figure 11 : Spectres d'absorption des solutions 10^{-5} M des transporteurs de trous moléculaires dans le dichlorométhane

Nous observons que la substitution des diphenylamines de **MG-40** par des groupements méthoxy pour donner **MG-67** décale légèrement le spectre d'absorption vers le rouge en raison de l'effet donneur de ces groupements. **AL-12** présente le spectre d'absorption le plus large avec un pic du spectre d'absorption à 388 nm. Si nous comparons à **MG-40** qui possède deux triphénylamines et **AL-12** qui est également composé avec deux triphénylamines, nous remarquons que la fusion de ces groupements donneurs dans **AL-12** décale plus fortement le spectre d'absorption vers le rouge grâce à la meilleure planéité favorisant la conjugaison. La substitution de la brique **MG-130** par un ou plusieurs groupements thiophènes ou para-méthoxyphényles provoque un décalage bathochrome du spectre d'absorption respectivement de 47 nm avec **MG-135**, de 67 nm avec **MG-148** et de 36 nm avec **AL-07**. Ainsi, nous constatons que l'effet donneur des thiophènes est beaucoup plus fort que celui des 4-méthoxyphényles. Ceci peut probablement s'expliquer par le fait que le phényle est plus susceptible d'avoir un angle de torsion important avec la triphénylamine comparée au thiophène. Enfin, le remplacement des chaînes hexyles sur **MG-130** par des groupements méthoxy dans **MG-166** ne modifie en rien la position des bandes d'absorption. En résumé, tous ces colorants sont transparents en solution dans le domaine UV-Visible excepté **AL-12** qui présente un coefficient d'extinction molaire de 20000 M⁻¹.cm⁻¹ à 420 nm, longueur d'onde à laquelle nous pouvons commencer à observer une couleur jaune.

Tableau 1 : Propriétés optiques des nouveaux transporteurs de trous dans le dichlorométhane

Transporteur de trous	λ_{abs}^a (ϵ) (nm) ((M ⁻¹ .cm ⁻¹))	λ_{onset}^a (nm)	E_g^b (eV)
MG-40	315 (21000), 366 (32900)	415	2,99
MG-67	311 (22500), 377 (30200)	440	2,82
MG-130	309 (20500)	344	3,60
MG-135	330 (23800), 356 (22700)	397	3,12
MG-148	376 (49500)	417	2,97
MG-166	311 (27800)	344	3,60
AL-07	345 (58800)	394	3,15
AL-12	323 (38100), 388 (64700)	428	2,90

a) Mesuré dans le dichlorométhane. b) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés électroniques de ces nouveaux transporteurs de trous.

ii. Voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Les niveaux énergétiques des nouveaux transporteurs de trous ont été déterminés à partir des voltampérogrammes en oxydation dans le dichlorométhane présentés dans la figure 12. Les énergies des orbitales LUMO n'ont pu être déterminées comme les colorants par voltampérométrie cyclique en réduction. Celles-ci sont en effet trop élevées pour être mesurées dans la fenêtre de stabilité électrochimique du dichlorométhane. Nous les avons estimées à partir de l'énergie du niveau HOMO à laquelle nous ajoutons l'énergie de l'écart HOMO-LUMO déterminé par spectroscopie UV-Vis. Il se peut que l'énergie des niveaux LUMO soit surestimée car nous avons toujours déterminés des écarts HOMO-LUMO plus faibles par voltammétrie cyclique comparés à ceux en solution. Les valeurs des niveaux d'énergie des orbitales frontières ainsi obtenues sont résumées dans le tableau 2 et les niveaux HOMO sont représentés dans la figure 13.

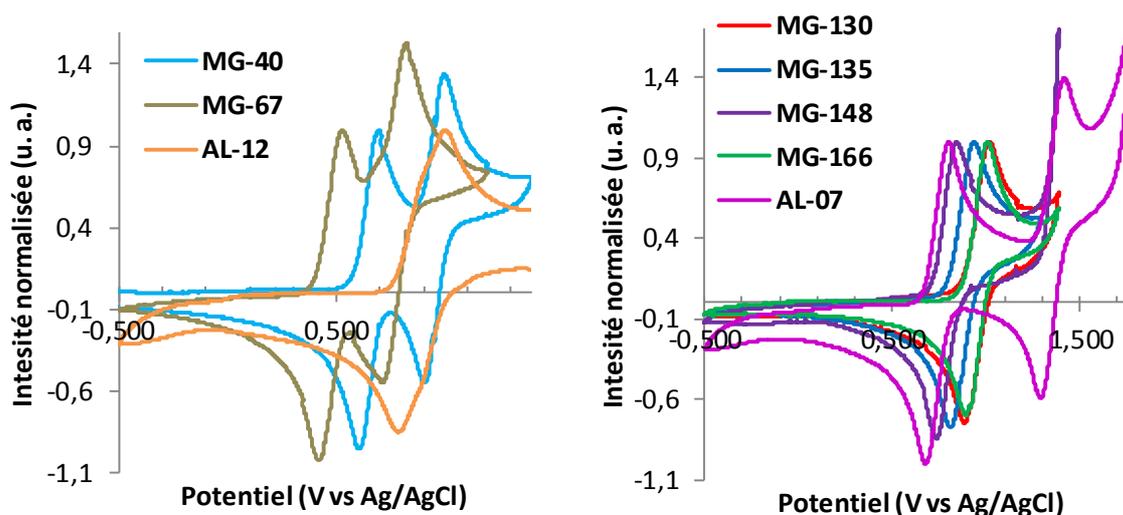


Figure 12 : Voltampérogrammes en oxydation des solutions 2 mM des nouveaux transporteurs de trous dans le dichlorométhane avec 0,1 M de Bu_4NPF_6 en sel de fond

Tableau 2 : Niveaux énergétiques des transporteurs de trous déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane

Transporteur de trous	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	E _g ^c (eV)
MG-40	-5,35	-2,36	2,99
MG-67	-5,10	-2,28	2,82
MG-130	-5,61	-2,01	3,60
MG-135	-5,53	-2,41	3,12
MG-148	-5,46	-2,49	2,97
MG-166	-5,63	-2,03	3,60
AL-07	-5,43	-2,28	3,15
AL-12	-5,50	-2,60	2,90

a) Calculé à partir de $-(E_{\text{ox1 onset}} (\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}) + 5,19)$. b) Calculé à partir de $\text{HOMO} + E_g$. c) Calculé à partir de $1240/\lambda_{\text{onset}}$.

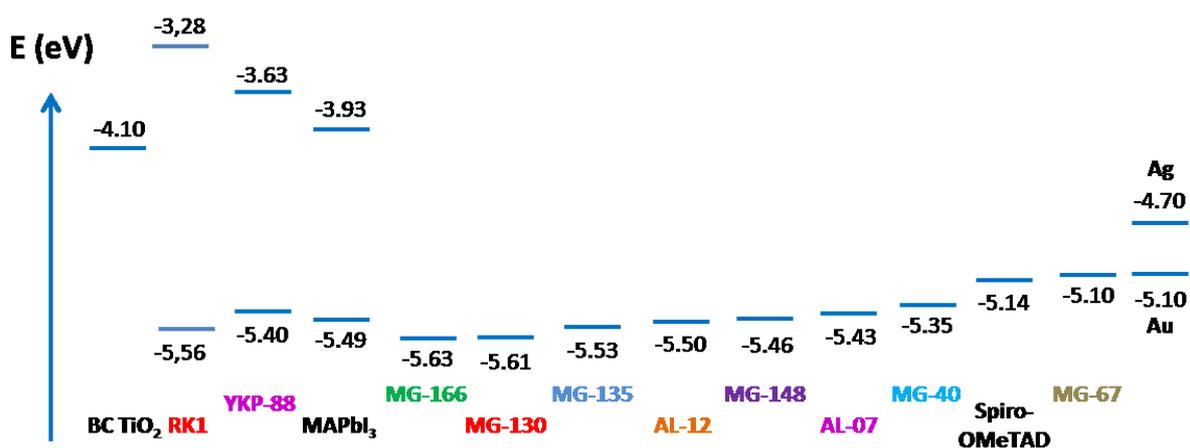


Figure 13 : Niveaux énergétiques des orbitales frontières des nouveaux transporteurs de trous et des autres constituants des cellules solaires à colorants à l'état solide ou à base de pérovskites. BC : Bande de Conduction. MAPbI₃ : CH₃NH₃PbI₃.

Pour que les HTM soient utilisables en cellules, leurs niveaux énergétiques HOMO doivent être situés entre le niveau HOMO du colorant ou de la pérovskite et le travail de sortie de l'électrode métallique qui peut être l'or (-5,10 eV) ou l'argent (-4,70 eV).²⁸ Cependant, les niveaux énergétiques peuvent être déplacés en dispositifs, notamment aux interfaces à cause de l'ajout des additifs utilisés pour augmenter la conductivité des transporteurs de trous.⁵ Par ailleurs, les valeurs niveaux d'énergie de la pérovskite MAPbI₃ reportées dans la littérature ont été déterminées sur un film de pérovskite déposé sur TiO₂ par spectroscopie photo-électronique à l'air (PESA en anglais : PhotoElectron Spectroscopy in Air)⁵ alors que les niveaux énergétiques des colorants et des transporteurs de trous y compris le **spiro-OMeTAD**, ont été déterminés par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane avec une incertitude de plus ou moins 0,1 eV. Nguyen et al. ont montré notamment que le niveau HOMO du **spiro-OMeTAD** déterminé par PESA est de -5,05 eV alors que celui déterminé par voltammétrie cyclique est de -5,15 eV.⁵ Ces différentes incertitudes peuvent induire des résultats inattendus lors des tests en cellules avec les nouveaux transporteurs de trous.

Nous constatons que les niveaux énergétiques HOMO des composés **MG-166** et **MG-130**, respectivement à -5,63 eV et -5,61 eV sont les plus bas de la série. Le remplacement des chaînes hexyles, dans **MG-130**, par des groupements méthoxy, dans **MG-166**, n'a pas influencé la position du niveau HOMO. L'introduction de substituants donneurs sur le cœur triphénylamine fusionnée **MG-130**, tels qu'un thiophène sur **MG-135**, trois thiophènes sur **MG-148** et trois para-méthoxyphényles sur **AL-07** a permis, respectivement, d'augmenter le niveau HOMO de 0,08 eV, 0,15 eV et 0,18 eV. Le composé **AL-12** possède un niveau HOMO intermédiaire à -5,50 eV. Enfin, les premiers HTM synthétisés avec un cœur dibenzosilole substitué par deux groupements diphenylamines sans substituants dans le cas de **MG-40** et substituées par des groupements méthoxy donneurs dans **MG-67** présentent les niveaux HOMO les plus élevés parmi les molécules synthétisées, respectivement à -5,35 eV et -5,10 eV.

En comparant les positions des niveaux HOMO des transporteurs de trous et des différents constituants (colorants ou pérovskites) des deux types de cellules, nous pouvons à priori nous attendre à ce que **MG-130** et **MG-166** ne fonctionnent pas en dispositifs à l'état solide. Tous les autres transporteurs de trous pourraient être utilisés sur des électrodes sensibilisées par **RK1**. En revanche, les composés **MG-135** et **AL-12** semblent ne pas pouvoir être utilisés avec des cellules contenant **YKP-88** ou des pérovskites comme absorbeurs de photons. **MG-148** et **AL-07** pourront à priori être utilisés avec les pérovskites mais pas sur des électrodes de TiO₂ sensibilisées par **YKP-88**. Enfin, il s'avère que **MG-40** et **MG-67** ont la possibilité d'être introduits dans les deux modèles de cellules et quel que soit le colorant.

Nous avons ainsi montré que nous pouvons contrôler les niveaux énergétiques de nos composés sur une large gamme d'énergie simplement en introduisant un ou plusieurs groupements plus ou moins donneurs sur notre brique de base **MG-130**.

Nous allons maintenant nous intéresser aux données cristallographiques de certains HTM qui ont pu être cristallisés et apprendre des informations sur l'organisation des molécules entre elles.

iii. Diffraction des rayons X sur monocristaux

Les données cristallographiques des molécules cristallisées **MG-130**, **MG-148** et **MG-166** ont été obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux en collaboration avec le Dr. Jacques Pécaut de l'INAC/SCIB. Le désordre qui peut être observé dans certaines structures a été ignoré dans les structures présentées par la suite. La structure de la molécule vue par-dessus le plan formé par la triphénylamine et de profil du cristal de **MG-130** est présentée dans la figure 14.

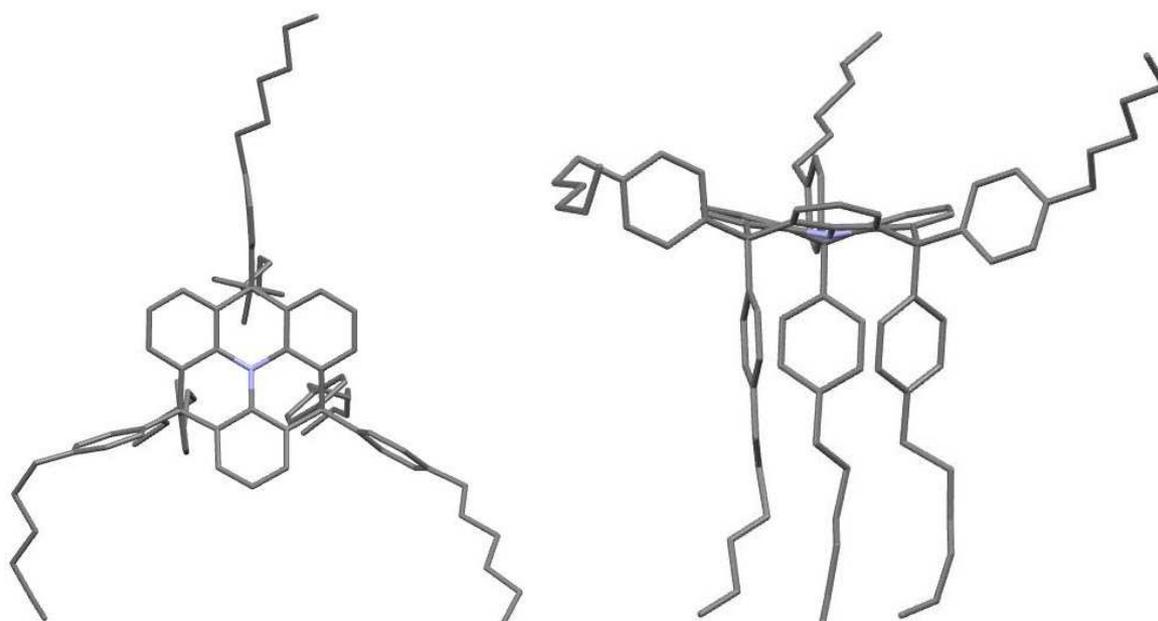


Figure 14 : Unité asymétrique vue par-dessus (à gauche) et de profil (à droite) du transporteur de trous **MG-130**. Atomes de carbone en noir et d'azote en bleu

Nous pouvons observer sur la structure cristalline de **MG-130** que la triphénylamine fusionnée est très plane avec un écart au plan moyen des atomes contenus dans ce plan de seulement 0,323 Å. De part et d'autre du plan formé par la triphénylamine, les groupements para-hexylephényles s'organisent comme suit : d'un côté, la direction de ces groupements est

perpendiculaire par rapport au plan formé par la triphénylamine et de l'autre côté, les chaînes sont quasiment dans le même plan que la triphénylamine. Ainsi, le cœur triphénylamine fusionnée est très encombré sur une des faces de ce plan. Cette molécule semble s'organiser par liaisons faibles de type Van der Waals. Nous n'observons pas d'interaction π - π qui peut s'expliquer par l'encombrement stérique des phényles même sur la face libre de la triphénylamine qui sont orientés vers le haut.

Intéressons-nous maintenant à l'une des deux molécules contenues dans l'unité asymétrique de **MG-148** présentée dans la figure 15.

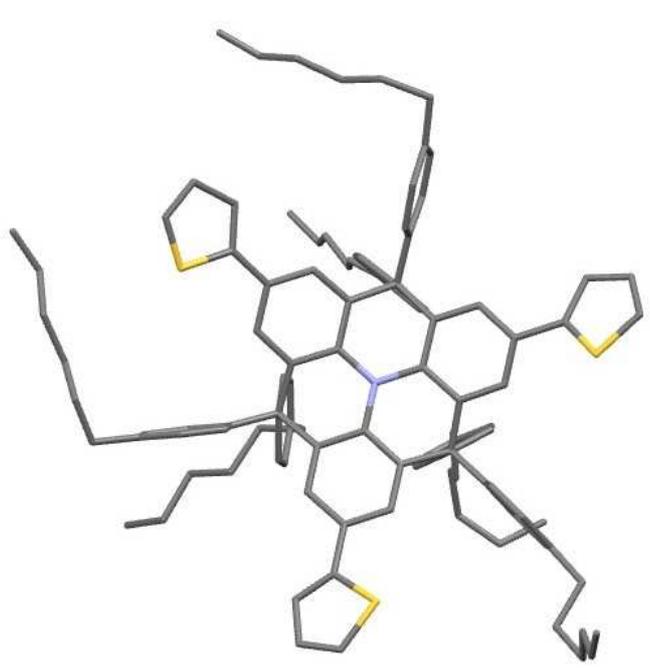


Figure 15 : Une des deux molécules contenues dans l'unité asymétrique de **MG-148**. Atomes de carbone en noir, d'azote en bleu et de soufre en jaune

MG-148 présente un cœur central basé sur la triphénylamine fusionnée aussi plan que dans le cas de **MG-130** avec un écart au plan moyen de 0,335 Å. En revanche, les thiophènes sont en dehors du plan avec des angles de torsion avec leurs phényles voisins compris entre 11° et 32°. Nous n'observons pas non plus d'interaction π - π dans le cas de cette molécule.

Enfin, l'unité asymétrique de **MG-166** est présentée dans la figure 16.

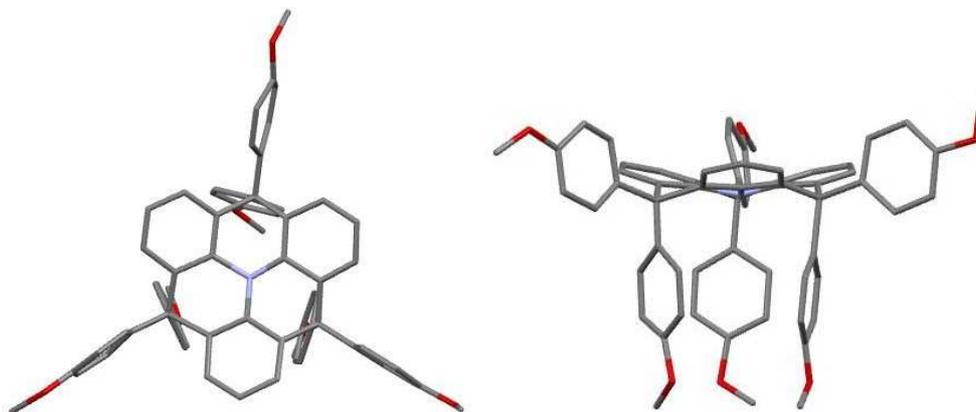


Figure 16 : Unité asymétrique de **MG-166**. Atomes de carbone en noir, d'azote en bleu et d'oxygène en rouge

Ce transporteur de trous présente également un plan contenant le cœur triphénylamine avec un écart moyen des atomes au plan de 0,339 Å. L'organisation de **MG-130** dans le monocristal ne montre également pas d'interaction π - π .

En résumé, ces trois transporteurs de trous ne présentent pas d'empilements π - π dans leurs organisations dans un monocristal. La formation d'un monocristal est un processus long à partir d'une solution concentrée des composés or nous déposons ces molécules en film donc elles n'ont pas autant de temps pour s'organiser. Ainsi, si ces transporteurs de trous ne montrent pas d'empilements π - π en monocristal, il semble compliqué qu'ils en présentent en couches minces et donc nous pouvons nous attendre à de faibles mobilités des charges transportées par les liaisons π .

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés physiques de ces composés.

iv. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage (DSC en anglais : Differential Scanning Calorimetry)

Des mesures par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur quatre des transporteurs de trous pour étudier la stabilité et préciser les éventuels changements de phase de chaque composé. Nous avons choisi seulement ces quatre transporteurs de trous pour montrer l'influence de la substitution des briques de base. Les courbes obtenues sont présentées dans les figures 17 et 18.

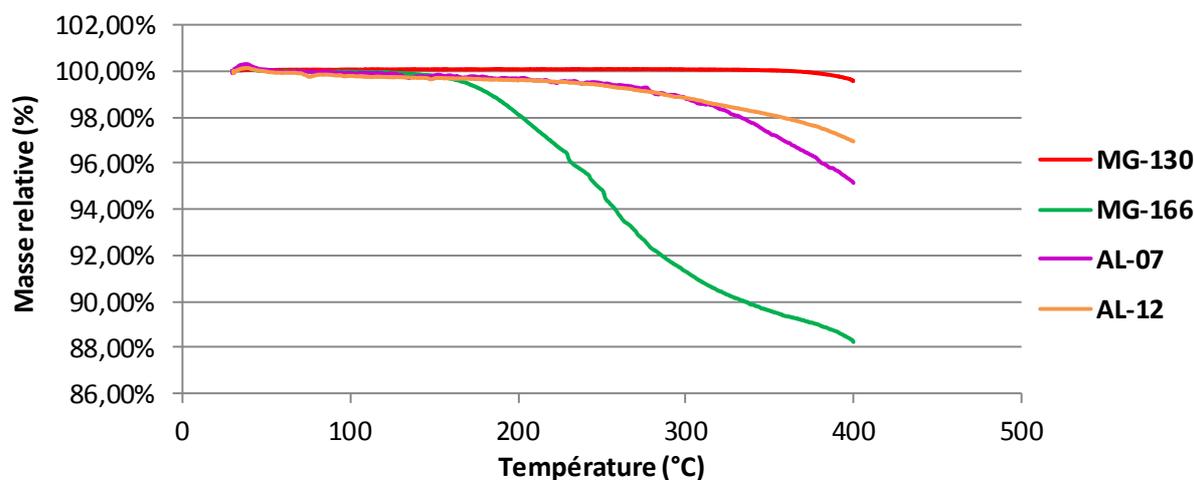


Figure 17 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de différents matériaux transporteurs de trous

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la stabilité des molécules. Ainsi, lorsque nous remplaçons les substituants para-hexylephényles dans **MG-130** par des groupements para-méthoxyphényles dans **MG-166**, la stabilité est complètement détériorée. En effet, **MG-130** ne montre aucune perte de masse entre 30 °C et 400 °C. Cette brique basée sur une triphénylamine fusionnée est donc très stable. En revanche, l'introduction de groupements méthoxy sur les phényles substituant les carbones pontés dégrade la stabilité puisque nous observons une perte de masse dès 170 °C. Cette perte de masse est d'environ 110 g.mol⁻¹, ce qui correspond à un groupement para-méthoxyphényle (107 g.mol⁻¹). Il semble que l'effet donneur du groupement méthoxy déstabilise le carbone quaternaire pontant et provoque la décomposition de la molécule sous l'effet de la température. La plus grande instabilité liée à des groupements méthoxy par rapport à des groupements méthyles a déjà été observée dans la littérature.²⁹ Pour **AL-07** et **AL-12**, nous observons une stabilité similaire avec une perte de masse à partir de 230 °C. A 400 °C, **AL-07** affiche une perte d'environ 78 g.mol⁻¹ qui semble se prolonger au-delà et qui pourrait provenir de la perte des groupements méthoxy successifs (MeO : 31 g.mol⁻¹).

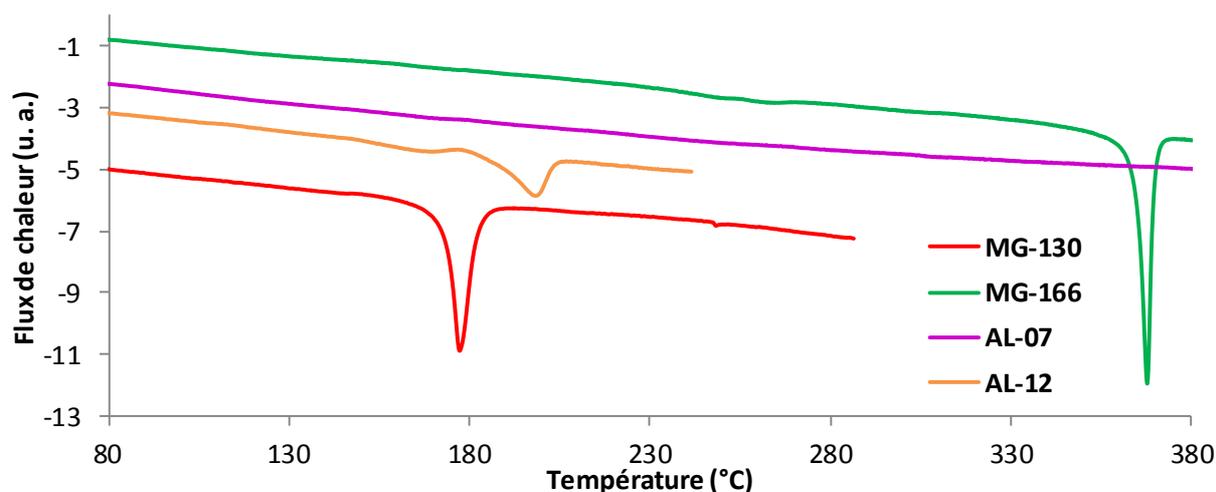


Figure 18 : Courbes obtenues par calorimétrie différentielle à balayage des différents transporteurs de trous

Par calorimétrie différentielle à balayage, nous n'avons observé aucune transition vitreuse parmi les nouveaux transporteurs de trous étudiés. Ils n'ont donc pas la propriété de verre moléculaire amorphe. Nous n'observons ici que des pics endothermiques qui correspondent aux points de fusion. Celui-ci est de 177 °C pour **MG-130**. Le remplacement des substituants para-hexylephényles dans **MG-130** par des groupements para-méthoxyphényles dans **MG-166** se traduit par une augmentation du point de fusion à 368 °C très probablement en raison de la plus grande rigidité de la molécule. **AL-07** ne montre aucune transition de phase entre 30 et 400 °C. Enfin, **AL-12** qui présente trois briques moléculaires constituées de deux triphénylamines fusionnées et d'un cœur dibenzosilole toutes substituées par des chaînes solubilisantes montre un point de fusion à 198 °C. Pour résumer, dans les conditions d'utilisation des cellules solaires, les nouveaux transporteurs de trous ne sont soumis ni à un changement de phase ni à un changement d'état qui aurait pu perturber le fonctionnement des cellules.

Nous allons maintenant nous intéresser à la mobilité des porteurs de charge de deux de ces transporteurs de trous en dispositifs.

v. **Courant limité par la charge d'espace (SCLC en anglais : Space Charge Limited Current)**

Les mobilités de charges positives (les trous) de trois matériaux, le **spiro-OMeTAD** en référence, **MG-130** et **MG-166** ont été mesurées au laboratoire par le Dr. Jérôme Faure-Vincent. Des tests pour obtenir les mobilités des autres transporteurs de trous Dans ce but, des dispositifs *hole only* ITO/HTM/Au ont été réalisés et leurs caractéristiques courant-tension ont été mesurées. La figure 19 représente les données expérimentales obtenues pour les trois HTM testés. A faible tension, les points correspondants à $\log J = f(\log V)$, sont alignés suivant une pente égale à 1 répondant à la loi d'Ohm ($J = \sigma E = \sigma(V/L)$, où E est le champ électrique appliqué et σ la conductivité). A plus forte tension, ces points sont alignés suivant une pente égale à 2 correspondant à la loi de Mott-Gurney³⁰ décrivant une densité de courant limitée par la charge d'espace. Cette loi s'exprime par :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3}$$

où $\varepsilon (= \varepsilon_0 \varepsilon_r)$ est la constante diélectrique du matériau, V est la tension appliquée, L est l'épaisseur du film et μ est la mobilité des porteurs de charge.

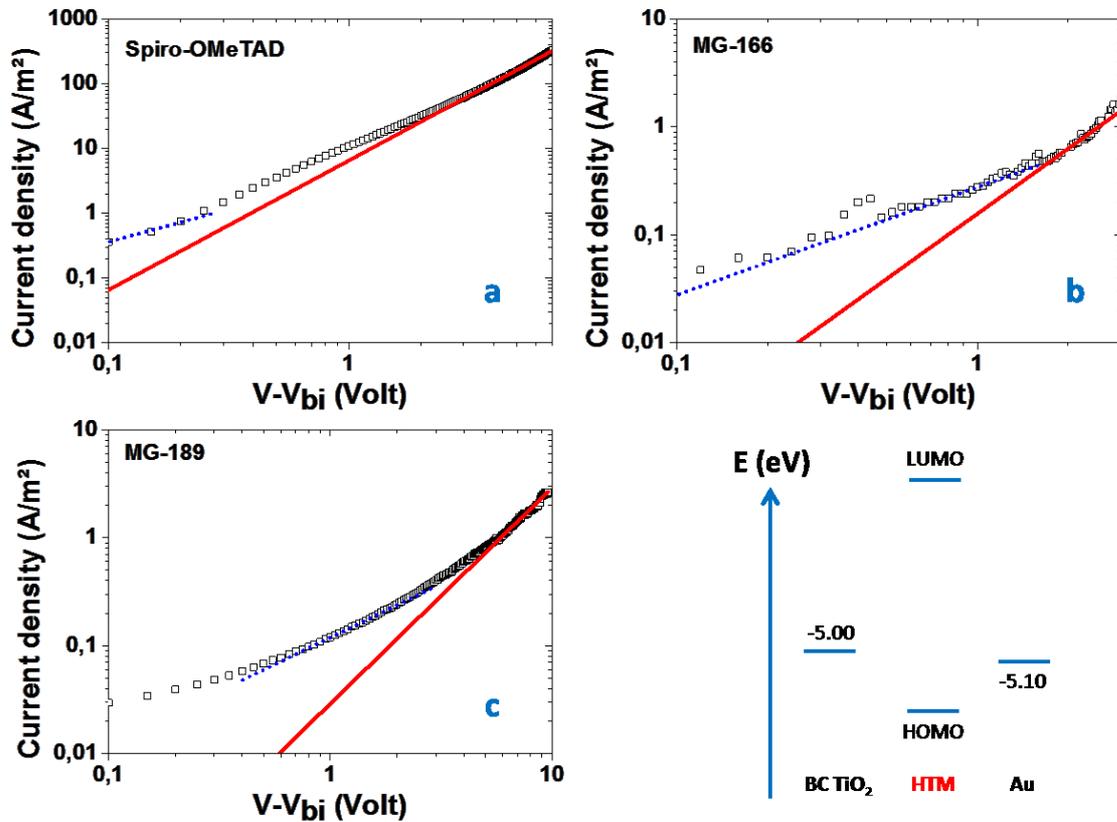


Figure 19 : Caractéristiques courant-tension en échelle log/log des dispositifs contenant a) le **spiro-OMeTAD**, b) **MG-130** et c) **MG-166** : régime ohmique en pointillés bleus ; Régression linéaire du régime SCLC en ligne continue rouge. d) Niveaux d'énergie du dispositif *hole only*

Les mobilités des trous mesurées déduites de la loi de Mott-Gurney sont de $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le **spiro-OMeTAD**, de $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **MG-130** et de $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **MG-166**. La valeur de la mobilité du spiro-OMeTAD est cohérente avec celles reportées dans la littérature déterminées dans les mêmes conditions.^{31,32} Ainsi, les mobilités des nouveaux transporteurs de trous sont de deux et trois ordres de grandeur inférieurs à celle du **spiro-OMeTAD**. Ce résultat provient probablement de l'organisation cristalline de nos transporteurs de trous qui ne favorise pas le transport des charges. En effet, nous avons constaté dans les deux structures cristallines des HTM **MG-130** et **MG-166** qu'il n'existait de distances intermoléculaires qu'entre les chaînes alkyles situées sur les carbones pontés du cœur triphénylamine fusionnée, qui ne concernent pas les cœurs π -conjugués. Nous n'observons pas d'empilements π - π qui favoriseraient le transport des charges. Or pour ces mesures, nous avons réalisé ces dispositifs avec chaque transporteur de trous pur sans additifs. L'ajout d'additifs, tel que le LiTFSI, permet de doper chimiquement les molécules en créant un sel entre le carbocation formé sur la triphénylamine et l'anion TFSI⁻ (cf. contextualisation de ce chapitre), ce

qui a pour conséquence d'augmenter la mobilité.⁴⁻⁵ Cette méthode sera utilisée pour les tests des nouveaux transporteurs de trous en dispositifs.

Nous allons ainsi tester nos nouveaux transporteurs de trous en dispositifs photovoltaïques à colorants et à base de pérovskites.

c. Dispositifs photovoltaïques à l'état solide

Pour commencer, nous avons réalisé des cellules solaires à colorants en utilisant nos sensibilisateurs organiques les plus prometteurs et le **spiro-OMeTAD** comme transporteur de trous pour nous situer par rapport à l'état de l'art.

Nous étudierons ensuite des dispositifs contenant les colorants qui ont conduit aux meilleures efficacités avec le **spiro-OMeTAD** où nous remplacerons ce dernier par nos nouveaux transporteurs de trous.

Enfin, des premiers tests en cellules solaires à base de pérovskites seront réalisés avec ces nouveaux HTM.

i. Cellules solaires à colorants à l'état solide avec le spiro-OMeTAD

Les cellules solaires à colorants à l'état solide ont été réalisées à partir d'électrodes de 2 μm de couche transparente active de TiO_2 provenant de Solaronix. Il peut être surprenant que l'épaisseur utilisée dans les cellules à l'état solide soit beaucoup plus faible que celle que nous trouvons dans les cellules contenant un électrolyte liquide. Deux raisons peuvent être évoquées. La première explication est que le transporteur de trous doit remplir les pores pour régénérer efficacement le colorant, ce qui est compliqué à mettre en œuvre pour d'épaisses couches de TiO_2 .³³⁻³⁴ La deuxième raison est que le transporteur de trous se trouve facilement en contact de la surface du TiO_2 , ce qui favorise les phénomènes de recombinaison d'électrons du TiO_2 vers l'HTM³⁵, phénomènes qui diminuent pour les faibles épaisseurs d'oxyde.³⁶ De même, aucune couche réfléchive n'est déposée sur les dispositifs à l'état solide. En revanche, ce rôle peut être attribué à l'électrode métallique. Snaith et al. ont notamment montré qu'une électrode d'argent permettait de mieux réfléchir la lumière sur le domaine UV-Visible qu'une électrode d'or, induisant une meilleure collecte de photons et par conséquent à de meilleures densités de courant.³⁷

Sur ces électrodes de TiO_2 commandées chez Solaronix, nous réalisons un traitement au TiCl_4 pour augmenter la surface spécifique de la même manière que pour la fabrication des cellules à base d'électrolyte, en plongeant nos électrodes dans une solution aqueuse de 40 mM de TiCl_4 à 70 °C pendant 30 minutes. Après rinçage avec de l'eau distillée et de l'éthanol, elles sont ensuite chauffées à 500 °C. Après refroidissement, les électrodes sont plongées dans une

solution de colorant avec l'acide chénodésoxycholique utilisé comme co-adsorbant. Après rinçage à l'éthanol, le **spiro-OMeTAD** est déposé par dépôt à la tournette selon un protocole décrit dans la littérature.¹⁰ 70 μL d'une solution contenant 150 mM de **spiro-OMeTAD**, 20 mM de LiTFSI (solution à 170 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'acétonitrile) et 120 mM de TBP dans le chlorobenzène, est déposée sur l'électrode sensibilisée par le colorant. La solution est laissée une minute pour bien imprégner les pores et le dépôt à la tournette est lancé à une vitesse de 2000 tours par minute pendant 30 secondes avec une accélération de 800 tours par seconde. Les électrodes sont ensuite recuites à 70 °C pendant 15 minutes afin de poursuivre la pénétration du transporteur de trous dans les pores et évaporer les restes du solvant. Ensuite, une épaisseur de 80 nm d'or à Solaronix ou de 200 nm d'argent au SPrAM est déposée par évaporation thermique sous vide. Enfin, les contacts de FTO sont repris par dépôt d'étain. Nous obtenons ainsi des cellules telles que présentées dans la figure 20.

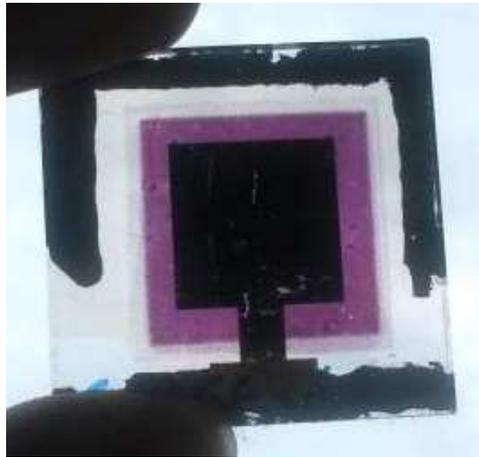


Figure 20 : Vue par-dessus d'une cellule solaire sensibilisée par **6ORKF** à l'état solide

Cinq colorants, **RK1**, **RKF**, **6ORKF**, **YKP-88** et **MG-116**, présentés auparavant dans cette thèse qui ont des niveaux énergétiques adaptés pour être utilisés en combinaison avec le **spiro-OMeTAD** et qui ont conduit aux efficacités les plus élevées avec un électrolyte ont été testés, dans des dispositifs solaires à l'état solide, au SPrAM et à Solaronix. Les caractéristiques courant-tension des cellules réalisées au laboratoire avec **RK1** et **YKP-88** sont présentées dans la figure 21 et les meilleures efficacités obtenues de l'ensemble des cellules testées au SPrAM et à Solaronix sont résumées dans le tableau 3.

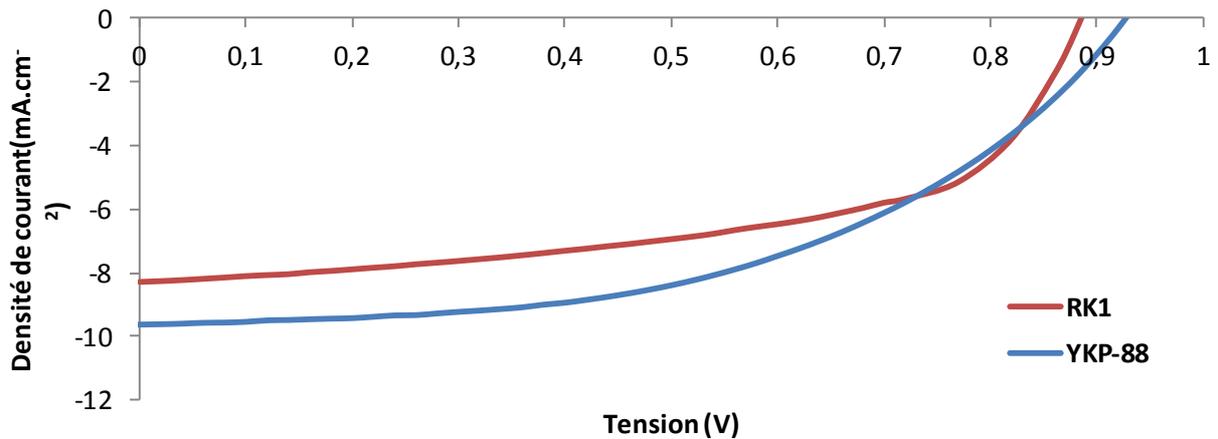


Figure 21 : Caractéristiques courant-tension des cellules solaires sensibilisées par **RK1** et **YKP-88** à l'état solide avec le **spiro-OMeTAD**

Tableau 3 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à colorants à l'état solide sensibilisées par différents colorants en combinaison avec le spiro-OMeTAD testées au SPrAM et à Solaronix

Lieu de test	Colorant	Conditions d'imprégnation	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
SPrAM	RK1	0,2 mM + 2 mM CDCA, EtOH, 3 h	883	8,34	57	4,22
	YKP-88	0,5 mM + 5 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 3 h	927	9,63	50	4,50
Solaronix	RK1		772	9,17	58	4,11
	RKF	0,2 mM + 2 mM CDCA, CH ₃ CN/t-BuOH, 1:1, 15 h	785	10,11	59	4,68
	6ORKF		779	11,53	54	4,85
	MG-116		763	10,98	56	4,69

Aire active de 64 mm². Epaisseur de TiO₂ de 2 μm.

Si nous comparons les tests effectués au SPrAM et à Solaronix, nous constatons que les efficacités photovoltaïques sont assez similaires concernant les cellules sensibilisées par **RK1**. De même, en sachant qu'**YKP-88** dont l'unité indénothiophène est substituée par des groupements aryles est l'analogue de **RKF** portant des chaînes alkyles et que ces deux colorants conduisent aux mêmes efficacités dans les cellules liquides, nous observons des efficacités similaires entre les dispositifs sensibilisés par ces deux colorants. Ainsi, nous montrons une reproductibilité entre les deux laboratoires. Dans la série de quatre cellules testées dans les mêmes conditions

le même jour à Solaronix, il semble que la densité de courant dans les cellules solaires à l'état solide soit fortement dépendante du spectre d'absorption du colorant. En effet, plus l'écart HOMO-LUMO déterminé par spectroscopie UV-Visible sur TiO_2 est réduit en passant de **RK1** > **RKF** \approx **MG-116** > **6ORKF**, plus la collecte de photons est importante et plus la densité de courant en dispositif a tendance à augmenter. Cet accroissement de la densité de courant induit celle de l'efficacité photovoltaïque finale puisque les tensions en circuit ouvert sont assez similaires entre chaque dispositif.

Dans cette série, nous observons des efficacités entre 4,11 % et 4,85 %. Ce sont des performances satisfaisantes en sachant que le record sans utiliser des dopants de type p tels des complexes de cobalt est de 6,08 %.¹³ Ces résultats sont préliminaires et des optimisations sont en cours notamment l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode et l'utilisation de complexes de cobalt comme dopants de type p pour augmenter les rendements photovoltaïques.

Nous allons maintenant nous intéresser aux nouveaux transporteurs de trous synthétisés.

ii. Cellules solaires à colorants à l'état solide avec nos nouveaux transporteurs de trous

Les cellules à l'état solide demandent une grande optimisation des conditions de dépôt des transporteurs de trous. En effet, le transporteur de trous doit pénétrer complètement dans les pores pour conduire à une régénération du colorant efficace. Ainsi, il faut remplir une épaisseur de 2 μm de nanoparticules de TiO_2 et il faut également conserver une couche située entre les nanoparticules et l'électrode métallique pour éviter les phénomènes de court-circuit.³³⁻³⁴ Pour cela, il faut d'abord optimiser le solvant de dépôt des transporteurs de trous car certains ne conduisent pas à un film si nous les déposons en solution dans le chlorobenzène utilisé dans le cas du **spiro-OMeTAD**. La seconde condition à optimiser est le remplissage des pores et l'épaisseur de la couche supérieure de transporteur de trous au-dessus de la couche de TiO_2 . Les conditions de dépôt du **spiro-OMeTAD** ont largement été reportées dans la littérature pour conduire à des bonnes efficacités de photo-conversion avec une sur-couche d'environ 150-200 nm. En revanche, pour chaque nouveau transporteur de trous synthétisé, les conditions de dépôt doivent être à nouveau optimisées. Nous avons décidé d'utiliser notre brique de base **MG-130** pour toutes ces optimisations car nous avons cette molécule en grande quantité et la procédure pourra guider les conditions de dépôt des autres transporteurs de trous qui sont des dérivés substitués issus de cette molécule.

Des premiers tests de solubilité ont été réalisés et nous avons obtenu une très bonne solubilité dans le toluène de 180 mg.mL^{-1} ce qui ne peut pas être obtenu avec le spiro-OMeTAD dont la solubilité dans ce solvant ne dépasse pas 60 mg.mL^{-1} .¹³ L'utilisation du toluène nous

permet d'éviter l'utilisation de solvants chlorés, tels que le chlorobenzène, qui sont un obstacle pour une production industrielle éventuelle à cause de leur toxicité et de leur impact négatif sur l'environnement.³⁸

Ensuite, nous avons testé plusieurs conditions de concentration en **MG-130** dans le toluène et de vitesse de dépôt à la tournette afin de varier l'épaisseur du film de transporteur de trous situé entre le TiO_2 et l'électrode métallique. Chaque condition a conduit à des épaisseurs différentes de films entre le TiO_2 et l'électrode métallique que j'ai contrôlées grâce à la microscopie électronique à balayage dont des vues des cellules A et B sont présentées dans les figures 22 et 23. La cellule A a été réalisée en déposant une solution de transporteur de trous **MG-130** de 80 mg.mL^{-1} par dépôt à la tournette à une vitesse de 2000 tours par minute qui n'a conduit à aucune épaisseur de film entre le TiO_2 et l'électrode métallique. La cellule B a été assemblée en déposant à la tournette une solution de 180 mg.mL^{-1} à 3000 tours par minute pour obtenir une couche moyenne de 290 nm. Plusieurs épaisseurs obtenues en fonction de la concentration et de la vitesse de dépôt à la tournette sont présentées dans la figure 24.

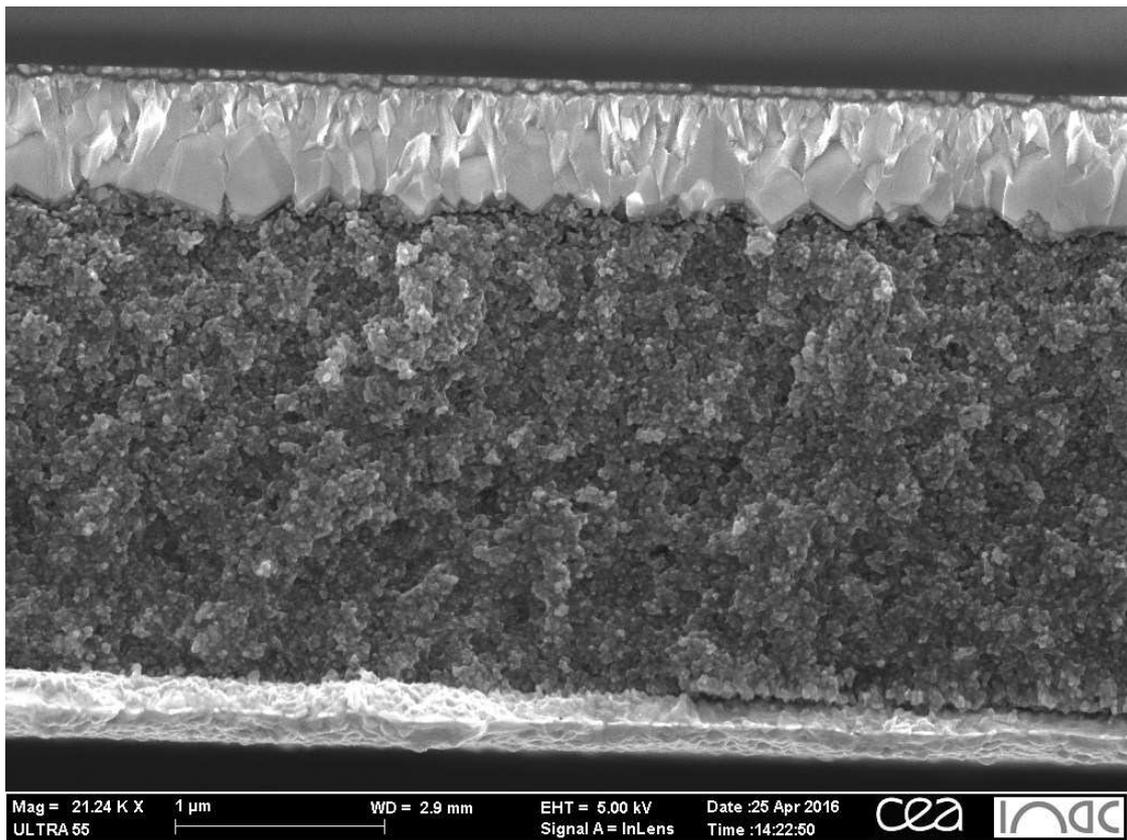


Figure 22 : Coupe transversale de la cellule A

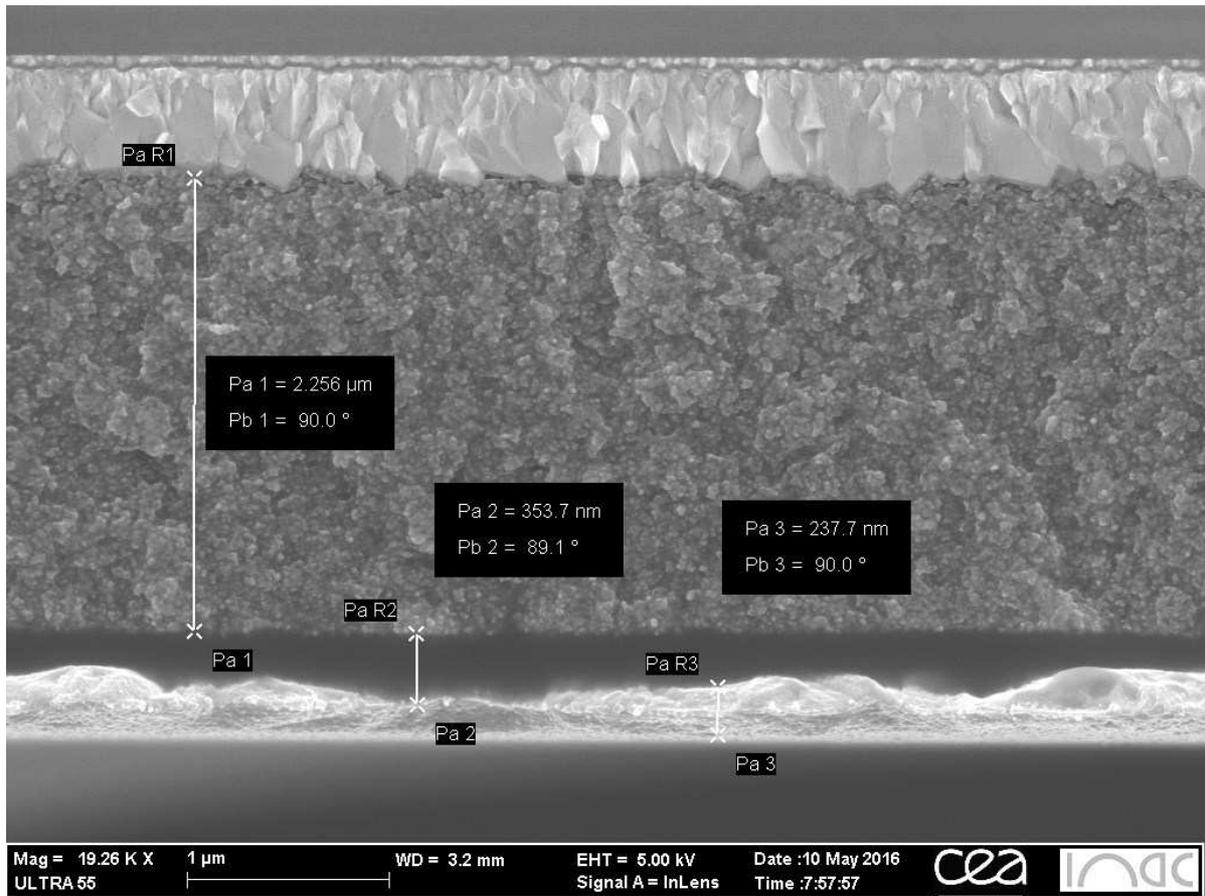


Figure 23 : Coupe transversale de la cellule B

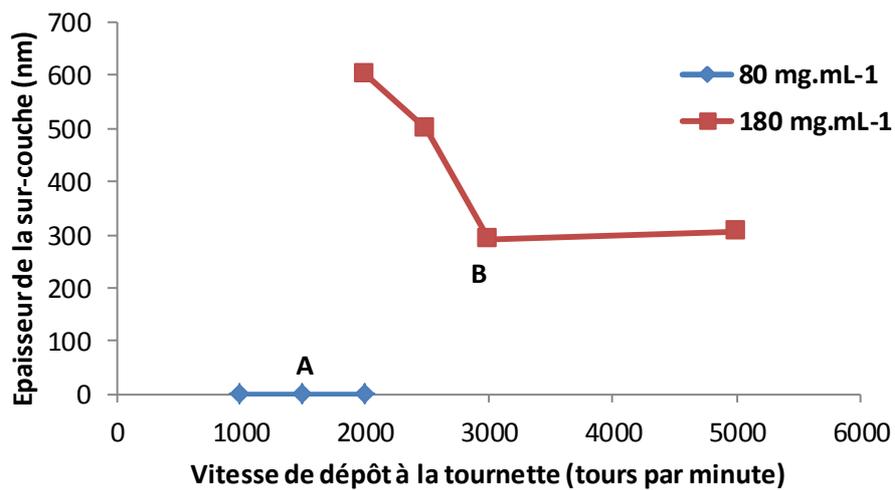


Figure 24 : Épaisseur de la couche située entre le TiO₂ et l'électrode métallique en fonction de la concentration de la solution du transporteur de trous MG-130 dans le toluène et de la vitesse du dépôt à la tournette

Nous avons observé qu'à faible concentration de 80 mg.mL^{-1} de **MG-130** dans le toluène, aucun film n'était obtenu entre la couche de TiO_2 et l'électrode métallique quelle que soit la vitesse de dépôt à la tournette. Ensuite, nous avons augmenté la concentration à 180 mg.mL^{-1} de **MG-130** dans le toluène qui est égale à celle utilisée pour le **spiro-OMeTAD** dans le chlorobenzène. Nous avons commencé par la vitesse de dépôt à la tournette de 2000 tours par minute également utilisée dans le cas du **spiro-OMeTAD** mais nous avons obtenu des couches d'une épaisseur moyenne de 600 nm, ce qui ne permet d'assurer un bon transport des charges à cause de la faible mobilité de nos matériaux. Nous avons donc augmenté la vitesse progressivement jusqu'à 5000 tours par minute et nous observons un plateau à partir de 3000 tours par minute avec une épaisseur en moyenne de 300 nm à ces deux vitesses.

En réalisant les mêmes procédures, nous avons optimisé les conditions de dépôt de trois autres transporteurs de trous synthétisés précédemment, **MG-41**, **AL-07** et **AL-12**, pour l'utilisation en cellules solaires sensibilisées par **RK1** à l'état solide en s'approchant des 200 nm d'épaisseur de sur-couche qui est une épaisseur qui semble optimale pour des composés similaires. Cependant, l'efficacité maximale obtenue pour les dispositifs solaires à colorants à l'état solide les contenant est de 0,13 %. Des optimisations supplémentaires de dépôt doivent être conduites. Des caractérisations plus approfondies devraient être également réalisées pour connaître le taux de remplissage des pores car même si nous avons une couche optimisée au-dessus du TiO_2 , il se peut que le transporteur de trous ne pénètre pas totalement à l'intérieur de l'électrode. Enfin, nous avons réalisé ces tests avec le même taux d'additifs utilisé dans le cas du **spiro-OMeTAD** qui mériterait également d'être optimisé.

Nous avons décidé de nous intéresser aux cellules solaires à base de pérovskites qui présentent une architecture des différentes couches actives différente que nous allons présenter dans la suite.

III. Développement de cellules solaires à base de pérovskites

Les cellules solaires à base de pérovskites présentent une architecture présentée dans la figure 25.

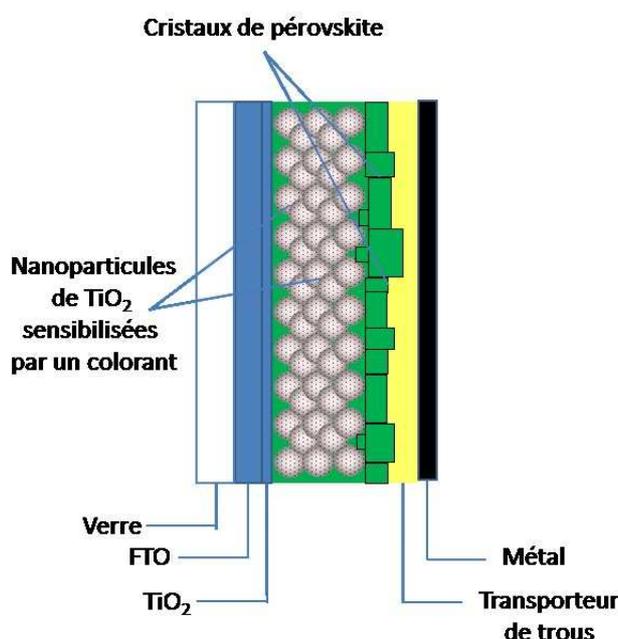


Figure 25 : Composition d'une cellule solaire à base de pérovskites

Dans ce type de cellules, c'est le matériau de formule ABX_3 qui a une structure pérovskite dont la plus utilisée est $MAPbI_3$ (MA : Méthyl Ammonium CH_3NH_3) qui va absorber les photons et transférer ses électrons au TiO_2 . La pérovskite oxydée est régénérée par le transporteur de trous qui lui-même est régénéré par l'électrode métallique.

La pérovskite est déposée sur une couche encore plus fine de TiO_2 que les cellules à colorants à l'état solide d'environ 500 nm. Dans ces cellules, c'est une solution de précurseurs qui va remplir les pores et qui va être chauffée afin de permettre la formation d'une structure cristalline de pérovskite. Ensuite, le transporteur de trous est déposé sur cette couche afin d'obtenir un substrat avec une surface la plus plane possible pour ensuite déposer l'électrode métallique par évaporation thermique. Dans ce cas, l'optimisation du dépôt du transporteur de trous se limite à l'épaisseur du film et au taux d'additifs utilisé.

Dans notre cas, les cellules à base de pérovskites ont été réalisées à Solaronix. Une épaisseur entre 500 nm et 600 nm d'une couche mésoporeuse de TiO_2 est utilisée dans ce type de cellules. Une solution de PbI_2 (462 mg.mL^{-1}) dans le DMF est déposée à la tournette sur les électrodes qui sont ensuite chauffées à $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Après séchage, l'électrode est plongée dans une

solution de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) dans l'isopropanol pendant 20 secondes et rincée avec de l'isopropanol. Après séchage, une solution de transporteur de trous, de LiTFSI et de TBP dans le dichlorobenzène est déposée à la tournette de la même manière que précédemment avec les cellules à colorants à l'état solide. Enfin, une épaisseur de 80 nm d'or est déposée à l'aide d'un évaporateur thermique sous vide. Une coupe transversale obtenue par microscopie électronique à balayage à Solaronix est présentée dans la figure 26 où nous observons correctement les cristaux de pérovskite.

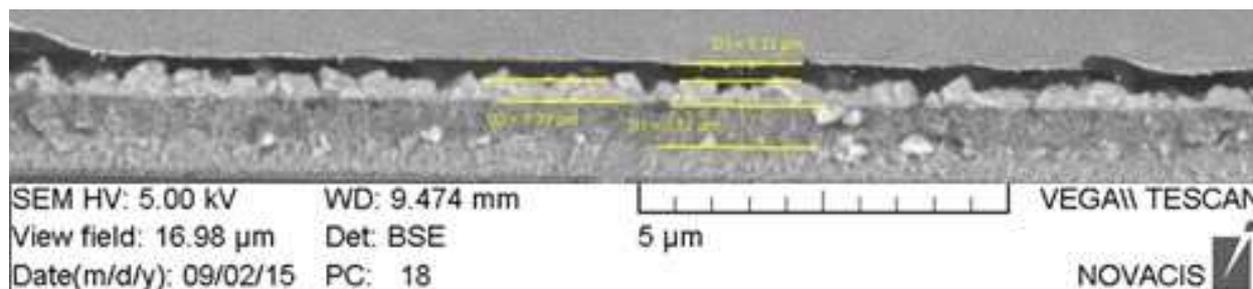


Figure 26 : Coupe transversale d'une cellule solaire à base de pérovskites réalisée à Solaronix

Pour le moment, seuls les deux premiers transporteurs de trous synthétisés ont été testés. Les caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de pérovskites en combinaison avec le **spiro-OMeTAD** ou les nouveaux transporteurs de trous **MG-130** et **MG-166** sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de pérovskites avec différents transporteurs de trous

HTM	Performances	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
Spiro-OMeTAD	Meilleure	919	21,18	68	13,20
	Moyenne sur 6 cellules	945 ± 11	$20,19 \pm 0,59$	65 ± 1	$12,31 \pm 0,43$
MG-130	Meilleure	803	13,06	53	5,58
	Moyenne sur 8 cellules	745 ± 37	$13,32 \pm 1,01$	47 ± 2	$4,55 \pm 0,28$
MG-166	Meilleure	822	14,63	28	3,42
	Moyenne sur 4 cellules	762 ± 37	$9,06 \pm 2,33$	33 ± 2	$2,34 \pm 0,61$

Cellules réalisées et testées chez Solaronix. Aire active de 64 mm^2 .

Dans ces dispositifs à base de pérovskites, une conversion photo-électrique est observée pour chacun des transporteurs de trous. Ce résultat montre que les niveaux HOMO de la pérovskite d'une part et des nouveaux transporteurs de trous d'autre part permettent le passage des trous, ce qui n'était à priori pas possible au regard du niveau HOMO de la pérovskite qui est à -5,49 eV et du niveau HOMO des HTM **MG-130** et **MG-166** qui est en moyenne de -5,62 eV. Ceci montre qu'il faut être prudent sur l'énergie des niveaux des composés surtout en présence des additifs utilisés qui peuvent modifier les niveaux d'énergie des HTM par rapport à celui de la pérovskite.⁵

La cellule de référence utilisant le **spiro-OMeTAD** comme HTM montre une efficacité photovoltaïque de 13,20 %. Les dispositifs contenant **MG-130** conduisent à une efficacité maximale de 5,58 % supérieure à celle de 3,42 % des cellules utilisant **MG-166**, mais toutes deux nettement inférieures à celles des cellules de référence. Ces résultats ont également été reproduits dans notre laboratoire en collaboration avec Maria Mendez qui a testé ces mêmes transporteurs de trous dans ce type de cellules qui ont conduit également à des efficacités comprises entre 3 et 5 %. La première observation est la plus faible densité de courant obtenue par les dispositifs avec les nouveaux HTM comparée à celle des cellules de référence. Deux explications peuvent être évoquées. La différence entre les niveaux HOMO des nouveaux colorants et du **spiro-OMeTAD** peut être une première explication. En effet, le **spiro-OMeTAD** montre un niveau HOMO plus élevé en moyenne de 0,48 eV que les niveaux HOMO de **MG-130** et de **MG-166**. Par conséquent, la différence d'énergie avec le niveau HOMO de la pérovskite est plus élevée dans le cas du **spiro-OMeTAD** qu'avec les autres HTM. Ceci pourrait expliquer une moins bonne régénération du colorant dans le cas des nouveaux HTM qui possèdent des niveaux très bas et qui conduisent ainsi à des densités de courant plus faibles. La seconde explication possible est la plus faible mobilité des trous déterminée précédemment pour les nouveaux HTM, qui est de deux et trois ordres de grandeur inférieure par rapport à celle du **spiro-OMeTAD**, ce qui induit une plus grande difficulté de circulation des charges en dispositifs jusqu'à l'électrode métallique. Ces deux hypothèses peuvent également expliquer les facteurs de forme moins élevés dans le cas des dispositifs avec les nouveaux HTM par rapport au **spiro-OMeTAD**, caractéristique qui dépend de l'efficacité de régénération et de la mobilité en trous des HTM.³⁹⁻⁴⁰ En revanche, cela ne permet pas d'expliquer les différences entre les facteurs de forme observées entre les dispositifs contenant **MG-130** et **MG-166**. D'autres paramètres peuvent influencer sur le facteur de forme, tels que la résistance série des dispositifs, qui dépend elle-même de nombreux facteurs tels que l'épaisseur du film HTM et la nature du contact aux interfaces, et également l'intensité des processus de recombinaison des charges photo-générées.⁴¹⁻⁴² Les épaisseurs des deux films étant similaires, nous n'avons pas d'explication, à ce jour, pour cette différence de facteur de forme entre les cellules contenant nos deux nouveaux HTM. Les techniques de photo-potentiel transitoire ou de spectroscopie d'impédance pourraient nous éclairer sur les taux de recombinaison dans ces dispositifs.⁴¹⁻⁴²

Les tensions en circuit ouvert (V_{oc}) observées dans les dispositifs avec nos nouveaux HTM sont également plus faibles que celles obtenues avec les cellules de référence. Or, ces nouveaux HTM présentent des niveaux HOMO plus faibles que celui du **spiro-OMeTAD**. Dans les cellules solaires à l'état solide, la tension en circuit ouvert est en principe essentiellement définie par la différence entre le quasi-niveau de Fermi du TiO_2 et le niveau HOMO du transporteur de trous. Il apparaît que les V_{oc} obtenues lors de nos tests ne sont pas cohérentes avec cette différence à priori plus élevée dans le cas de nos HTM que dans le cas du **spiro-OMeTAD**. Des études devraient être conduites sur ces cellules pour déterminer l'origine de faibles tensions en circuit ouvert.

Enfin, Maria Mendez a pu conduire des premiers tests de stabilité à 80 °C dans le noir sur des cellules contenant le **spiro-OMeTAD** et notre transporteur de trous **MG-130** qui ont montré une dégradation des performances beaucoup plus rapide avec le **spiro-OMeTAD** par rapport aux dispositifs avec **MG-130**. Ce résultat très encourageant nous stimule pour optimiser davantage nos cellules.

IV. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons remplacé les dispositifs solaires à colorants utilisant un électrolyte liquide par des cellules à l'état solide utilisant soit des colorants soit des pérovskites. Nous avons tout d'abord réalisé des cellules en utilisant nos colorants avec le **spiro-OMeTAD** utilisé généralement dans la littérature. Nous avons obtenu des premières efficacités de 4,5 % au SPAM qui ont été reproduits à Solaronix. Ces résultats n'ont été obtenus qu'après un seul test, donc nous nous attendons à encore augmenter ces performances notamment en faisant varier l'épaisseur de la couche de TiO_2 , le taux d'additifs ou en introduisant des dopants de type p tels que des complexes de cobalt.

De nombreuses études ont tenté de remplacer le **spiro-OMeTAD** par un autre transporteur de trous moins cher à produire, plus stable et si possible conduisant à des efficacités plus élevées en dispositifs. Nous avons également étudié cette voie en synthétisant huit nouveaux transporteurs de trous dont les propriétés opto-électroniques ont été facilement modulables en introduisant plus ou moins de groupements donneurs sur une brique de base. Nous avons étudié les propriétés thermiques et la mobilité des trous de certains de ces composés. Nous avons ensuite réalisé des premières cellules à colorants à l'état solide avec ces transporteurs de trous après une longue optimisation de leur dépôt mais qui n'ont conduit qu'à des efficacités inférieures à 0,13 %. Ces tests demandent énormément d'optimisation afin de remplir correctement les pores de la couche de 2 μm de TiO_2 et de maintenir une couche supérieure adaptée généralement d'environ 200 nm.

C'est pourquoi, nous avons tenté d'utiliser ces nouveaux transporteurs de trous avec des cellules à base de pérovskites présentant une architecture différente qui, de leur côté, ont fonctionné avec une efficacité de plus de 5 % avec un transporteur de trous normalement inadapté à cause de son niveau HOMO plus faible à celui de la pérovskite. Là encore, nous nous attendons à une augmentation des rendements de photo-conversion en utilisant les autres transporteurs de trous que nous avons synthétisés qui ont des niveaux HOMO plus élevés.

V. Références

- ¹ E. Olsen, G. Hagen, S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 63, 267-273
- ² F. Sauvage, *Advances in Chemistry*, **2014**, 939525
- ³ J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H.-W. Schmidt, D. Haarer, *Synt. Met.*, **1997**, 89, 215-220
- ⁴ U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, 395, 583-585
- ⁵ W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, M. D. McGehee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 10996-11001
- ⁶ J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 2085
- ⁷ H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 3372-3376
- ⁸ L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 813-815
- ⁹ N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 1452-1456
- ¹⁰ J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 18042-18045
- ¹¹ B. Xu, J. Huang, H. Ågren, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 3252-3256
- ¹² B. Xu, E. Gabrielsson, M. Safdari, M. Cheng, Y. Hua, H. Tian, J. M. Gardner, L. Kloo, L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5, 1402340
- ¹³ M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Energy*, **2016**, 18, 15017
- ¹⁴ B. Xu, D. Bi, Y. Hua, P. Liu, M. Cheng, M. Grätzel, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 873-877
- ¹⁵ L. Cabau, I. Garcia-Benito, A. Molina-Ontoria, N. F. Montcada, N. Martin, A. Vidal-Ferran, E. Palomares, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13980-13982
- ¹⁶ M. Franckevičius, A. Mishra, F. Kreuzer, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Mater. Horiz.*, **2015**, 2, 613-618
- ¹⁷ A. Abate, S. Paek, F. Giordano, J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, P. Gao, T. Matsui, J. Ko, S. M. Zakeeruddin, K. H. Dahmen, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2946-2953

- ¹⁸ B. Xu, H. Tian, D. Bi, E. Gabrielsson, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Mat. Chem. A*, **2013**, 1, 14467-14470
- ¹⁹ B. Xu, E. Sheibani, P. Liu, J. Zhang, H. Tian, N. Vlachopoulos, G. Boschloo, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 6629-6634
- ²⁰ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050-6051
- ²¹ Charte NREL. Auteur : NREL. Lien : http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, Version 20 avril 2016. Consulté le 25 juin 2016.
- ²² Z. Yu, L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5, 1500213
- ²³ T. Leijtens, I-K. Ding, T. Giovenzana, J. T. Bloking, M. D. McGehee, A. Sellinger, *ACS Nano*, **2012**, 6, 1455-1462
- ²⁴ K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7662-7663
- ²⁵ H. Wonneberger, I. Bruder, R. Send, F. Schlütter, K. Müllen, M. Kivala, Brevet WO 2014/111365 A1
- ²⁶ T.-T. Bui, F. Goubard, *EPJ Photovoltaics*, **2013**, 4, 40402
- ²⁷ Z. Jiang, Y. Chen, C. Yang, Y. Cao, Y. Tao, J. Qin, D. Ma, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1503-1506
- ²⁸ A. W. Dweydari, C. H. B. Mee, *Phys. Stat. Sol. A*, **1975**, 27, 223-230
- ²⁹ G.-S. Liou, H.-W. Chang, K.-H. Lin, Y. O. Su, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 2118-2131
- ³⁰ F. N. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals, 1st ed.* Oxford University Press, **1940**.
- ³¹ H. Choi, H. M. Ko, J. Ko, *Dyes and Pigments*, **2016**, 126, 179-185
- ³² L. Cabau, I. Garcia-Benito, A. Molina-Ontoria, N. F. Montcada, N. Martin, A. Vidal-Ferran, E. Palomares, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13980-13982
- ³³ I-K. Ding, N. Tétreault, J. Brilllet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, M. D. McGehee, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2431-2436
- ³⁴ I-K. Ding, J. Melas-Kyriazi, N.-L. Cevey-Ha, K. G. Chittibabu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. D. McGehee, *Org. Electronics*, **2010**, 11, 1217-1222
- ³⁵ G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, U. Rau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3556-3564
- ³⁶ H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel and M. Chiesa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2006**, 74, 045306
- ³⁷ H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 3372-3376
- ³⁸ S. Zhang, L. Ye, H. Zhang, J. Hou, *Mater. Today*, **2016**, In press. [doi:10.1016/j.mattod.2016.02.019](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.02.019)
- ³⁹ H. Choi, S. Park, S. Paek, P. Ekanayake, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 19136-19140
- ⁴⁰ K. Do, H. Choi, K. Lim, H. Jo, J. W. Cho, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10971-10974
- ⁴¹ S. Lv, L. Han, J. Xiao, L. Zhu, J. Shi, H. Wei, Y. Xu, J. Dong, X. Xu, D. Li, S. Wang, Y. Luo, Q. Meng, X. Li, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6931-6934
- ⁴² T. Krishnamoorthy, F. Kunwu, P. P. Boix, H. Li, T. M. Koh, W. L. Leong, S. Powar, A. Grimsdale, M. Grätzel, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 6305-6309

Conclusion générale et perspectives

Dans la suite de la thèse, nous avons présenté plusieurs stratégies afin d'étendre le spectre d'absorption de **RK1**. Pour obtenir un spectre d'absorption le plus large possible, il faut que l'écart HOMO-LUMO des nouveaux colorants soit le plus faible possible. Cet écart peut être réduit de plusieurs manières : i) augmenter la planéité, ii) diminuer l'aromaticité pour passer à un caractère quinoïdal, iii) étendre le système π -conjugué et iv) substituer avec des groupements électro-donneurs ou électro-déficients les groupements correspondants des molécules. Au cours du doctorat, ces stratégies ont été utilisées soit de manière isolée, soit de façon combinée sur les différents groupements que contient **RK1**.

Nous avons appliqué une première approche inspirée de la littérature dans le chapitre II qui a été, soit de remplacer le phényle utilisé comme espaceur π -conjugué qui porte la fonction d'ancrage par un hétérocycle aromatique, soit de le substituer par un halogène en position ortho de la fonction d'ancrage. Nous avons ainsi synthétisé **MG-116** comportant un furane, **MG-175** contenant un thiophène et **MG-169** avec un phényle substitué par un fluor. Tous ces nouveaux colorants ont présenté des spectres d'absorption en solution et greffés sur TiO_2 décalés vers le rouge par rapport à ceux de **RK1**. Cependant, les densités de courant qui étaient attendues plus élevées dans le cas des dispositifs avec un électrolyte liquide avec les nouveaux colorants n'ont au maximum qu'égalées celle de la cellule sensibilisée par **RK1**. Malgré des performances moins élevées, les cellules contenant le colorant **MG-116** portant un furane remplies avec un liquide ionique ont présenté une stabilité sous des conditions ISOS-L2 plus élevée que les dispositifs sensibilisés par **RK1**.

Un des objectifs dans le cadre du projet doctoral est de pouvoir proposer une large palette de couleurs. Avec un décalage bathochrome de 50 nm entre les spectres d'absorption de **RK1** et de **MG-116** et conduisant à une efficacité élevée en dispositif, ceci permet de proposer que le furane utilisé comme espaceur π -conjugué est un groupement très intéressant pour le développement de nouveaux colorants.

Dans une première partie du chapitre III, nous avons modulé le caractère électro-accepteur du chromophore central en remplaçant le benzothiadiazole dans **RK1** par une unité plus ou moins acceptrice et étudié leurs différentes propriétés. Nous avons ainsi synthétisé **QX1** avec une unité quinoxaline, **TPZ1** avec un motif thiénoypyrazine et **DTQX1** avec un groupement dithiénoquinoxaline. Nous avons montré que, malgré un spectre d'absorption plus étroit, les colorants présentant un caractère plus aromatique conduisaient aux meilleures performances jusqu'à 8 % grâce à une meilleure localisation des orbitales frontières. Nous devons noter cependant que nous avons réussi à augmenter le rendement photovoltaïque des cellules contenant **TPZ1** qui présentait le caractère quinoïdal le plus important en travaillant sur la composition de l'électrolyte.

Dans la deuxième partie du chapitre III, nous avons étendu le système π -conjugué de **RK1** en introduisant trois nouveaux cycles thiophènes pour obtenir **PK1**. Les premiers essais en cellules ont montré de plus faibles efficacités photovoltaïques pour **PK1** et les études photophysiques ont montré d'importants taux de recombinaison qui peuvent être attribués à la présence d'agrégats. Pour réduire le phénomène d'agrégation en solution, nous avons travaillé sur le nombre et la position des chaînes solubilisantes sur le même système π -conjugué en synthétisant trois nouveaux colorants. L'ingénierie de ces chaînes sur les colorants a permis de passer de rendements photovoltaïques des cellules contenant un électrolyte liquide de 6,5 % à 9,1 %. De même, une efficacité de 7,81 % parmi les plus élevées reportées dans la littérature a pu être atteinte avec des dispositifs à base de liquide ionique et présentant une excellente stabilité. Nous avons donc montré que les chaînes latérales, dont l'effet est sous-estimé car peu référencé dans la littérature, étaient déterminantes pour contrôler l'agrégation et la solubilité des colorants afin de conduire à des performances élevées en dispositifs. De même, nous avons observé que dans notre famille de composés, plus le nombre de chaînes était important, plus les cellules les contenant se dégradaient rapidement.

Enfin, dans le chapitre IV, nous avons développé deux familles de colorants basées sur la rigidification du groupement donneur permettant d'améliorer la planéité de la molécule qui conduit à des spectres d'absorption plus étendus. Nous avons modulé les différentes propriétés optoélectroniques en introduisant des groupements plus ou moins donneurs sur la diphénylamine, en étendant le système π -conjugué ou en remplaçant l'espaceur π -conjugué. Ces deux familles de colorants ont conduit à des efficacités en dispositifs d'au minimum de 7,01 % jusqu'à 9,78 % lors de l'utilisation d'un électrolyte liquide. En ce qui concerne les cellules avec un liquide ionique, les rendements sont compris entre 6,52 % et 7,52 %. Ce sont dans ces deux familles de colorants également que nous avons observé des stabilités supérieures à celles reportées dans la littérature. En particulier, des cellules ont présenté une perte minime de seulement 7 % en 7000 heures d'illumination continue, 7000 heures qui sont estimées à 7 ans de durée de vie dans des conditions réelles d'utilisation.

Ainsi, nous avons montré que la rigidification du système π -conjugué ainsi que l'utilisation du furane comme espaceur π -conjugué dans la structure des colorants permettaient d'atteindre des efficacités et des stabilités élevées ainsi que l'obtention de couleurs allant du rose jusqu'au bleu.

De plus, à la fin de ce chapitre IV, nous avons testé la co-sensibilisation du TiO_2 par deux des colorants les plus efficaces de ces deux familles qui ont conduit à une efficacité record de 10,90 % pour le co-greffage de deux colorants organiques en utilisant un couple redox à base d'iode. Des tests de co-sensibilisation du TiO_2 entre d'autres colorants seront réalisés. Nous pourrions envisager l'usage d'un autre couple redox, tels qu'un couple de complexes de cobalt

ayant un potentiel standard moins élevé que le couple I_3^-/I^- afin d'augmenter la tension en circuit ouvert de ces dispositifs et ainsi atteindre des efficacités encore plus élevées.

Dans cette thèse, nous avons donc présenté plus de 20 colorants synthétisés au laboratoire couvrant toute la gamme de l'UV-Visible comme l'atteste la figure 2 présentant des solutions de quelques colorants allant du jaune (**QX1**) jusqu'au vert (**TPZ1**).



Figure 2 : Solutions de quelques colorants étudiés au cours du doctorat dans le dichlorométhane

En résumé, proposons un descriptif des meilleures modifications de **RK1**. Premièrement, l'acide cyanoacrylique reste la meilleure fonction d'ancrage pour conduire aux meilleures performances et stabilités. Deuxièmement, le phényle utilisé comme espaceur π -conjugué permet de conduire aux meilleures efficacités de photo-conversion. Si nous le remplaçons par un furane, le spectre d'absorption est fortement décalé vers le rouge, le rendement photovoltaïque des cellules diminue mais la stabilité est augmentée. Troisièmement, les colorants doivent présenter un caractère aromatique pour atteindre des efficacités élevées. Quatrièmement, l'extension du système π -conjugué ne peut se faire qu'à condition de travailler l'ingénierie des chaînes latérales pour réduire l'agrégation induite par cette élongation du système afin de garder de bonnes caractéristiques photovoltaïques et stabilités. Enfin, la rigidification du groupement donneur est la méthode la plus adaptée pour conduire à des efficacités et des stabilités à l'état de l'art.

En perspective, dans le chapitre V, nous avons cherché à remplacer l'électrolyte par un transporteur de trous moléculaire pour augmenter la stabilité et diminuer le coût et la quantité de matière nécessaire à la fabrication des cellules solaires à colorants. Pour nous situer par rapport à l'état de l'art, nous avons commencé par la fabrication de dispositifs à l'état solide en utilisant la référence **spiro-OMeTAD** comme transporteur de trous. J'ai pu développer, en collaboration avec Solaronix, une procédure pour réaliser les premières cellules solaires à l'état solide au laboratoire qui m'ont permis d'obtenir des rendements de photo-conversion comparables autour de 4,50 %. Des optimisations sont en cours pour atteindre des efficacités

plus élevées telles que l'augmentation de l'épaisseur de TiO_2 , la variation du taux d'additifs ou l'emploi de dopants de type p.

Pour remplacer le **spiro-OMeTAD** qui présente de nombreux inconvénients (cf. chapitre V), nous avons synthétisé 8 nouveaux transporteurs de trous. Ceux-ci sont basés sur des structures inspirées de la littérature et ont été synthétisés à partir de courts chemins réactionnels avec de hauts rendements globaux. Le contrôle de la substitution sur deux briques de base, un dibenzosilole et une triphénylamine fusionnée, nous a permis d'obtenir des composés possédant un large choix de niveaux HOMO allant de -5,63 eV à -5,10 eV. Après l'optimisation du dépôt des couches de trois transporteurs de trous, des premiers tests ont été effectués dans la configuration de cellules solaires à colorants à l'état solide mais n'ont conduit qu'à des efficacités inférieures à 0,13 %. Il reste encore de nombreuses optimisations à tester tels que la concentration en additifs ainsi que l'emploi de dopants de type p pour améliorer ces performances.

Les propriétés électroniques de ces transporteurs de trous leur permettent également d'être utilisés dans des dispositifs à base de pérovskites qui servent d'absorbants de lumière à la place des colorants. Ainsi, les transporteurs de trous **MG-130** et **MG-166** ont été testés de manière préliminaire dans ce type de cellules à Solaronix conduisant à des efficacités comprises entre 3,42 % et 5,58 % comparées à celle de 13,20 % en utilisant le **spiro-OMeTAD**. Ces résultats préliminaires sont encourageants et des tests sont en cours avec d'autres transporteurs de trous dont les niveaux d'énergie HOMO plus adaptés pourraient conduire à des performances plus élevées.

Experimental part

I. Materials and methods

a. Characterization of compounds

i. Nuclear magnetic resonance (NMR)

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, 13C, δ : 77.16), acetone-*d*₆ (1H δ : 2.05, 13C, δ : 29.84), tetrahydrofuran-*d*₈ (1H, δ : 3.58, 13C, δ : 67.21) and dichloromethane-*d*₂ (1H, δ : 5.32, 13C, δ : 53.84). The follow abbreviations were used: s for singlet, d for doublet, t for triplet, m for multiplet and br for broaden signals.

All synthesis intermediates and final products were characterized by ¹H and ¹³C NMR to confirm their structures.

ii. Elementary analysis and high resolution mass spectrometry

All new synthesis intermediates and final products were characterized 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 MicrO-Tof-Q2) and elemental analysis on a Microanalyseur Flash EA1112.

iii. UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy

UV-vis absorption spectra of all dyes and hole transport materials (HTM) were recorded from solutions 5.10⁻⁵ M, 10⁻⁵ M and 5.10⁻⁶ M in dichloromethane or on a TiO₂ thickness of 2 μ m on a Perkin-Elmer Lambda 2 spectrometer (wavelength range: 180-820 nm; resolution: 2 nm).

iv. Fluorimetry

Fluorescence spectra were carried out on a F-4500 fluorescence spectrophotometer Hitachi using a quartz cell of 1 cm width from solutions 5.10⁻⁶ M in dichloromethane.

v. Cyclic voltammetry

Electrochemical studies of the synthesized molecules were carried out in a one compartment, three-electrode electrochemical cell equipped with a planar platinum working electrode (7 mm²), a Ag wire counter electrode, and a Ag/AgCl mesh quasi-reference electrode.

The potential was checked using the Fc/Fc⁺ couple as an internal standard as recommended by IUPAC. But a lot of values of the standard potential of the Fc/Fc⁺ redox couple

was found in literature between -4.80 eV and -5.30 eV.^{2,3,4} The potential found for Fc/Fc⁺ as seen in Figure 1 was 0.42 V vs Ag/AgCl in acetonitrile. Most of dyes and hole transport materials were not soluble in acetonitrile so voltammetry cyclic for these molecules was conducted in dichloromethane. The average Fc/Fc⁺ potential was found to be 0.45 V vs Ag/AgCl in dichloromethane. If the standard potential of the Ag/AgCl (KCl saturated) redox couple is taken at 0.20 V vs NHE,⁵⁻⁶ the found Fc/Fc⁺ potential in acetonitrile is calculated at 0.62 V vs NHE as often reported in literature.^{7,8,9} This value is converted to vacuum using the recommended formula by IUPAC¹⁰ in acetonitrile : $E \text{ [eV]} = - (E \text{ [V vs NHE]} + 4.60)$ that means 0,00 V vs NHE corresponds to -4,60 eV. As the measured potentials are converted to Fc/Fc⁺ potential using as an internal standard, taking account the difference between dichloromethane to acetonitrile of 0.03 eV, the formula becomes: $E \text{ [eV]} = - (E \text{ [V vs Fc/Fc}^+ \text{]}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + (E_{1/2} \text{ (Fc/Fc}^+) \text{ [V vs NHE]}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} - 0.03) + 4.60) = - (E \text{ [V vs Fc/Fc}^+ \text{]}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + (0.62 - 0.03) + 4.60) = - (E \text{ [V vs Fc/Fc}^+ \text{]}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + 5.19)$.

The electrolyte consisted of 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (Bu₄NBF₄) solution containing 2×10^{-3} M of the dye or HTM in dichloromethane or redox couples in acetonitrile. We tested several scan speeds, 50 mV.s⁻¹, 100 mV.s⁻¹ and 200 mV.s⁻¹, to see if it had an influence on the redox potentials but the demi-potentials were very similar (Figure 1). Thus, we conducted our cyclic voltammetry measurements with a scan speed of 200 mV.s⁻¹.

We also conducted cyclic voltammetry of the iodine-based HI-30 liquid electrolyte in presence and in absence of additives that have not an influence on the final potential that we found at 0,36 V vs NHE using ferrocene as an internal standard (Figure 2).

² P. Deng, L. Liu, S. Ren, H. Li, Q. Zhang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6960-6962

³ T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 211-215

⁴ N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 877-910

⁵ "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", A. J. Bard & L. R. Faulkner, *John Wiley & Sons, NY*, **2000**

⁶ "Electrochemistry for Chemists, Second Edition", D. T. Sawyer, A. J. Sobkowiak, J. Roberts, Jr., *John Wiley & Sons, NY*, **1995**

⁷ F. Sauvage, *Advances in Chemistry*, **2014**, 939525

⁸ T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 211-215

⁹ T. Daeneke, A. J. Mozer, T.-H. Kwon, N. W. Duffy, A. B. Holmes, U. Bach, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7090-7099

¹⁰ S. Trasatti, *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, 58, 955-966

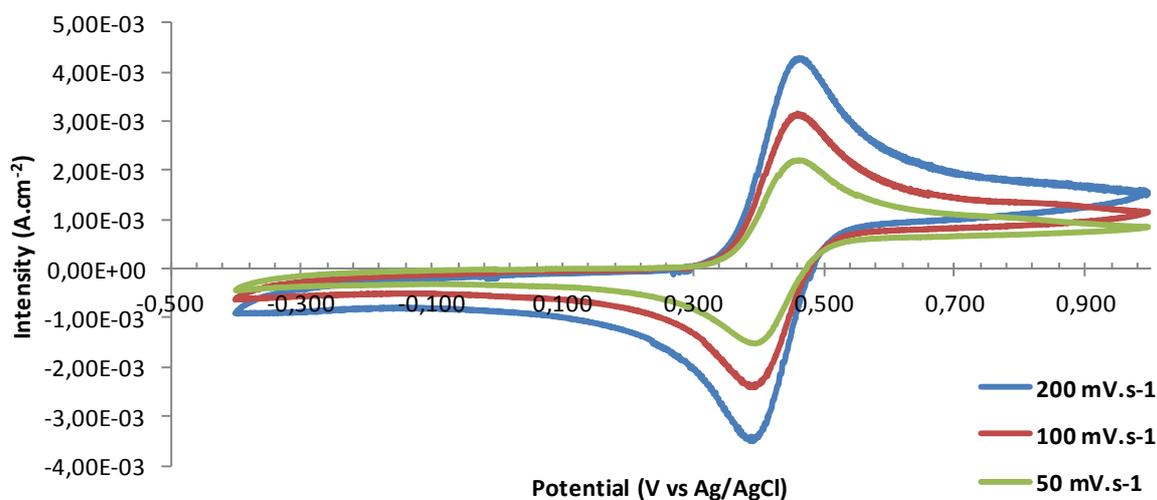


Figure 1: Voltamperograms of a solution of 0,2 mM of ferrocene in acetonitrile with 0,1 M of Bu_4NPF_6 with different scan speeds.

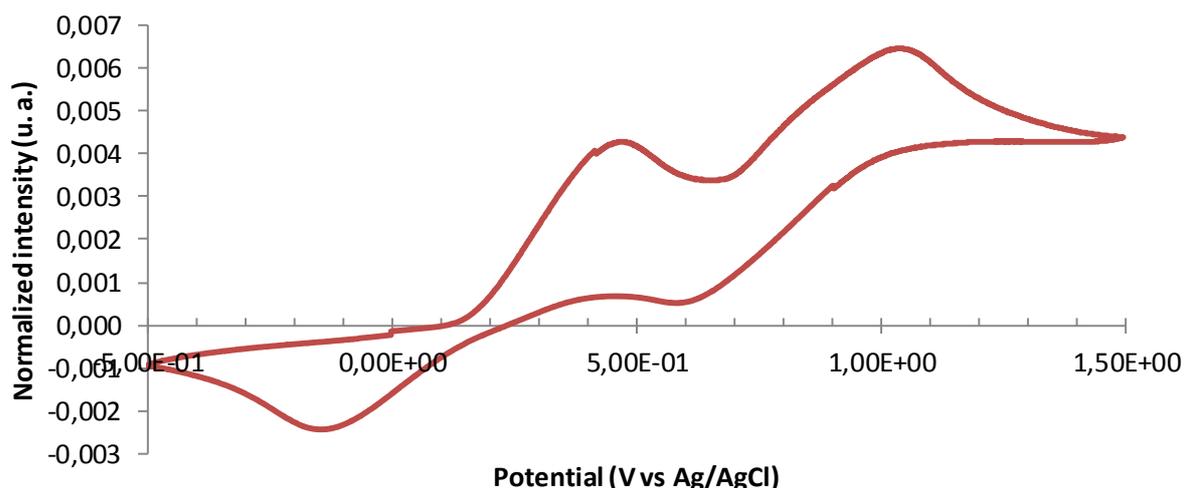


Figure 2: Voltamperogram of the liquid-based electrolyte HI-30 used in this thesis

vi. X-ray Diffractogram on single crystal

Diffractograms 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.

vii. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis measurements were conducted with around 5 mg of the compound in a Setaram 92-12 device.

viii. Differential Scanning Calorimetry

Differential scanning calorimetry measurements were conducted in a Setaram DSC-131 device.

ix. Scanning Electronic Microscopy

A Zeiss U55 scanning electronic microscope was used to determine the thicknesses of electrodes and HTM films.

x. Electrolyte-based dye-sensitized solar cells preparation and characterization

Firstly, we decided to investigate the dye-sensitization time to make our test devices in SPram. So we modulated the conditions of concentration, temperature and stirring that we can see in Figure 3.

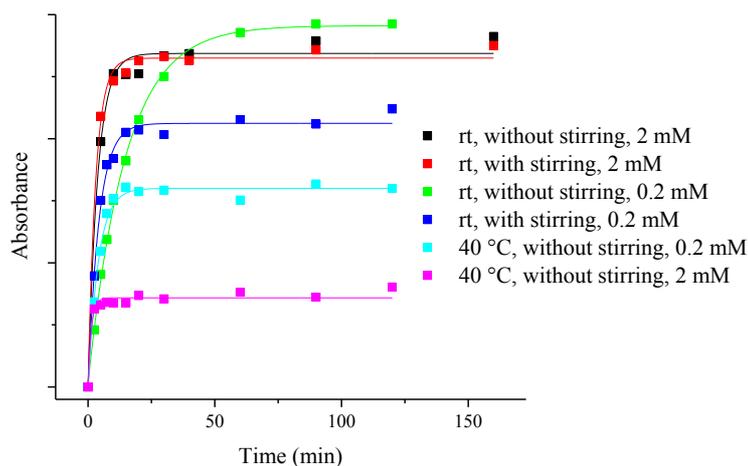


Figure 3: Absorbance in function of sensitization time with different conditions

From these experiments, we can conclude that the maximum of absorption was achieved after three hours corresponding to the maximum of adsorption of the dyes on the surface of TiO_2 . So we decided to perform the dyeing of TiO_2 electrodes at room temperature with stirring for three hours.

Moreover, precedent experiments from Solaronix with the dye **PK1** were conducted with different TiO_2 thicknesses to obtain the best efficiencies that we can see in the table 1.

Table 1 : Photovoltaic characteristics of dye-sensitized solar cells with PK1 and different thicknesses

Dye	Thickness of TiO ₂ (T + R) (μm)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
PK1	4 + 3,5	679	11,48	66	5,13
	6 + 3,5	689	14,86	62	6,35
	8 + 3,5	674	14,97	66	6,73
	13 + 4	679	14,77	72	7,20

Test cells realised in Solaronix. Active area of 36 mm². Sensitization conditions : CHCl₃/EtOH, 3:2, 0,2 mM dye + 10 mM CDCA, 15 h. Liquid electrolyte AN-50.

The increasing of the thickness of the active mesoporous layer of TiO₂ enables to increase the specific area in the cells and so thus the dye loading that lead to better current densities.

When increasing further the thickness, no improvement in the performances was observed. Moreover, thicknesses of more than 13 μm conduct to fragile electrodes that crack or take off from the substrate. So we conducted our experiments with electrode thickness between 12 and 14 μm.

The devices were prepared as followed: the various layers of TiO₂ films were screen printed in Solaronix. The electrode total active area was 0.36 cm². A first layer (13 μm) of transparent titania was deposited with a TiO₂ nanoparticles paste (Ti-Nanoxide HT/SP) obtained from Solaronix, Switzerland. On top of that, to further increase the light-harvesting capacity of these devices, a reflective layer (Solaronix' Ti-Nanoxide R/SP) of 4 μm was added on top. The total thickness of the titania working electrode was around 17 μm. In order to optimize adhesion, titania layer porosity and specific area a pre and post TiCl₄ treatment was performed. After sintering at 500 °C and cooling down to 70 °C, the sintered TiO₂ electrodes were sensitized by immersion in a solution of the dye in indicated solvent with or without chenodeoxycholic acid (CDCA) for 3 h in SPram or 15 h in Solaronix, and then assembled using a thermally platinized FTO/glass (TCO 22-7, Solaronix) counter electrode. The working and counter electrodes were separated by a 60 μm thick hot melt gasket (Meltonix 1170-25, Solaronix) and sealed by heating. The heating was minimized to avoid dye thermal degradation. The cell was then filled with a volatile electrolyte (Solaronix Iodolyte HI-30) 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. Devices using a non-volatile ionic liquid based electrolyte (Solaronix Mosalyte TDE-250) were prepared following the previously described procedure with a 25 μm thick hot melt gasket. The devices were characterized using a Solaronix SolarSim 150 or a Oriel SP94023 A (Xe lamp) solar simulator previously calibrated. 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 described to attain an illuminated active area of 0.36 cm^2 .

We noticed that the solvent chosen for the preparation of the dyeing bath had a big influence on the final performances of the devices. Generally, we tested dyes in two different mixtures of solvents: $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ and $\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}$ and the power conversion efficiencies were better with the last mixture than other. But sometimes, because the dyes were not soluble in the mixture $\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}$, so we added some chloroform in this mixture. To show the effect of the solvent, we can find in table 2 the photovoltaic characteristics of dye-sensitized solar cells fabricated from solutions of **DTQX1** in different solvents with similar electrode thicknesses.

Table 2 : Photovoltaic characteristics of DTQX1-sensitized solar cells with different dyeing baths

Dye	Thickness of TiO_2 (T + R) (μm)	Solvent	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
DTQX1	12 + 4 ^a	$\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 1:4	662	10,10	70	4,69
	12 + 4 ^a	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}$, 1:1	583	6,01	75	2,61
	11,5 + 3 ^b	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}/\text{CHCl}_3$, 1:1:2	765	12,34	76	7,17

Active area of 36 mm^2 . HI-30 liquid electrolyte. a) Tests cells made in Solaronix. Sensitization conditions: 0,2 mM dye + 2 mM CDCA, 15 h. b) Test cell made in SPRAM. Sensitization conditions: 0,2 mM dye + 2 mM CDCA, 3 h.

We can see here that in this case, the mixture $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 1:4 leads to better performances than the mixture $\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}$, 1:1. This result was explained by the bad dissolution of the dye in this latter that certainly decreases the dye loading on the TiO_2 electrode conducting to low current density and open circuit voltage. The solubility was very well in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 1:4, so the recovering of the TiO_2 surface was better than other mixture and that is why we observe a better efficiency. I tested other experiment consisting to add some chloroform in the mixture of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}$ to obtain a mixture of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{t-BuOH}/\text{CHCl}_3$, 1:1:2 that is capable to well dissolve the dye and enable to achieve the best performances.

Experimental part

Thus, we decided for our test cells to firstly try the mixture $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$, 1:1 to dissolve the dyes that leads to best performances in the general case and to add some chloroform to this mixture for dyes that were not soluble.

Synthesis procedures

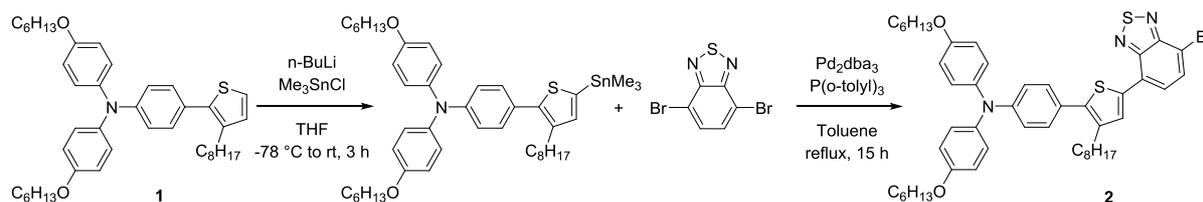
I. Materials

All reagents, chemicals and solvents were purchased from Sigma Aldrich, TCI Europe, AK Scientific or Acros Organics and as used as received, except for THF which was distilled over sodium-benzophenone prior to use.

II. Synthesis

a. Synthesis of MG-41

4-(5-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3-octylthiophen-2-yl)-*N,N*-bis(4-(hexyloxy)phenyl)aniline **2**



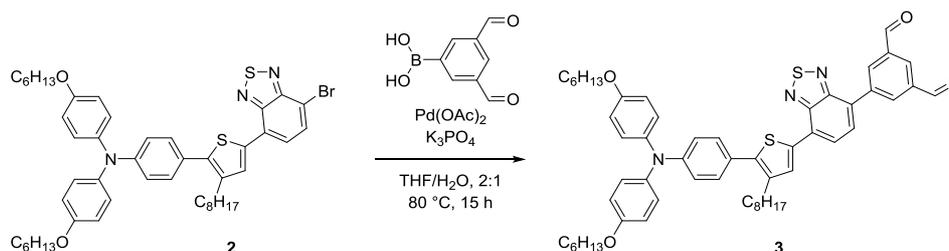
Under argon, the compound **1** (200 mg, 0.31 mmol, 1 equiv) was dissolved in distilled THF (5.0 mL) then a solution 1.5 M of *n*-BuLi (250 μ L, 0.37 mmol, 1.2 equiv) was added at -78 $^{\circ}$ C. The solution was stirred for an hour at -50 $^{\circ}$ C before adding a *n*-hexane solution 1.0 M of Me_3SnCl (406 μ L, 0.41 mmol, 1.3 equiv) at -78 $^{\circ}$ C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with NH_4Cl and the organic phase was extracted with *n*-hexane, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting stannic compound was engaged without any further purification in a Stille coupling with 4,7-dibromobenzo[1,2,5]thiadiazole. Under argon, the stannic intermediate and 4,7-dibromobenzo[1,2,5]thiadiazole (172 mg, 0.62 mmol, 2 equiv), Pd_2dba_3 (7 mg, 0.01 mmol, 4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (29 mg, 0.09 mmol, 0.3 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 19 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (Pentane/ CH_2Cl_2 , 7:3) to obtain the desired product **2** (130 mg, 49 %) as a red film.

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 7.99 (s, 1 H), 7.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.67 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 4 H), 6.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 4 H), 3.94 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 2.72 (m, 2 H), 1.87-1.60 (m, 6 H), 1.52-1.22 (m, 22 H), 0.98-0.81 (m, 9 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 155.9, 154.0, 152.0, 148.6, 140.8, 140.5, 139.3, 135.4, 132.5, 131.2, 129.8, 127.5, 127.1, 125.2, 119.7, 115.5, 111.7, 68.4, 32.0, 31.8, 31.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.1, 25.9, 22.8, 22.8, 14.3, 14.2

Anal. Calcd for $C_{48}H_{58}N_3O_2BrS_2$: C, 67.59; H, 6.85; N, 4.93; S, 7.52. Found: C, 67.47; H, 6.99; N, 4.66; S, 7.24.

5-(7-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)isophthalaldehyde **3**



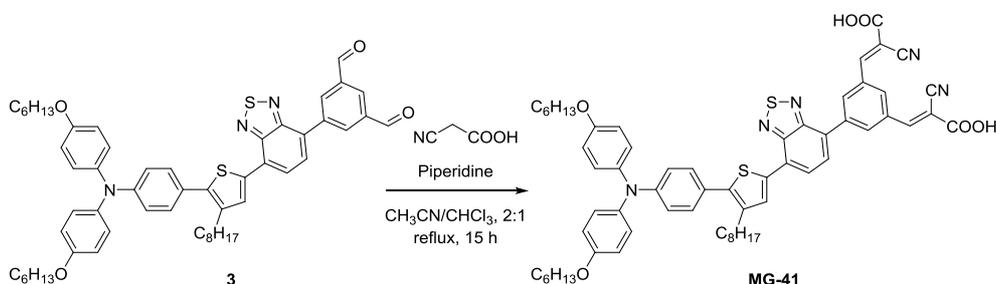
A mixture of **2** (100 mg, 0.12 mmol, 1 equiv), 3,5-diformylphenylboronic acid (31 mg, 0.18 mmol, 1.5 equiv), $Pd(OAc)_2$ (1.0 mg, 2.0 μ mol, 2% mol), K_3PO_4 (50 mg, 0.23 mmol, 2 equiv), THF (2 mL), *i*PrOH (1 mL) and distilled water (1 mL) was stirred at 80 °C for 62 hours. The mixture was added to brine and extracted four times with ethyl acetate. Combined organic phases were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting mixture was purified by silica gel column chromatography (Hexane/EtOAc, 8:2) to obtain the desired red film **3** (63 mg, 66%).

1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ (ppm): 10.2 (s, 2 H), 8.80 (s, 2 H), 8.43 (s, 1 H), 8.09 (s, 1 H), 7.94 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.85 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.11 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.85 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 3.93 (t, J = 6.5 Hz, 4 H), 2.75 (m, 2 H), 1.88-1.62 (m, 6 H), 1.56-1.20 (m, 22 H), 0.98-0.82 (m, 9 H)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ (ppm): 191.0, 155.8, 153.5, 152.6, 148.5, 141.0, 140.3, 139.4, 139.2, 137.4, 135.5, 135.0, 131.3, 129.9, 129.6, 128.8, 128.6, 128.2, 127.0, 125.6, 124.5, 119.5, 115.4, 68.3, 31.9, 31.6, 31.1, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.0, 25.8, 22.7, 22.6, 14.1, 14.1

Anal. Calcd for $C_{56}H_{63}N_3O_4S_2$: C, 74.22; H, 7.01; N, 4.64; S, 7.08. Found: C, 74.59; H, 7.16; N, 4.58; S, 7.05.

(2E,2'E)-3,3'-(5-(7-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-1,3-phenylene)bis(2-cyanoacrylic acid) **MG-41**



The compound **3** (50 mg, 0.06 mmol, 1 equiv) and cyanoacetic acid (47 mg, 0.55 mmol, 10 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (3 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 15 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{AcOH}$, 1:0:0 to 90:5:5) to obtain the desired red solid **MG-41** (50 mg, 81 %).

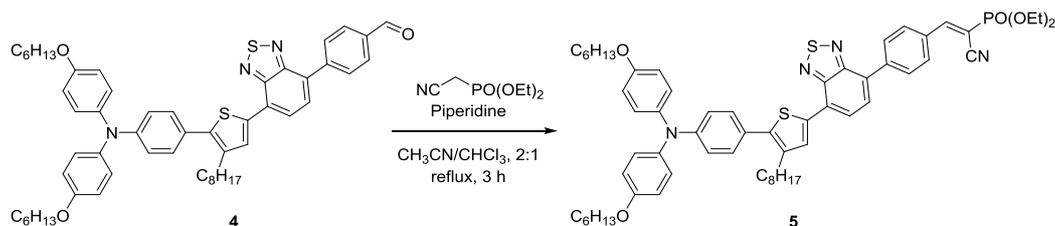
^1H NMR (THF- d_8 , 200 MHz) δ (ppm): 9.05 (s, 2 H), 8.49 (s, 1 H), 8.43 (s, 2 H), 8.20 (s, 1 H), 8.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 8.00 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.07 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 3.94 (t, $J = 6.2$ Hz, 4 H), 2.76 (m, 2 H), 1.85-1.67 (m, 6 H), 1.59-1.21 (m, 22 H), 1.00-0.81 (m, 9 H)

^{13}C NMR (THF- d_8 , 50 MHz) δ (ppm): 238.6, 163.3, 157.0, 154.5, 153.5, 153.4, 149.6, 141.7, 141.2, 140.0, 139.6, 136.8, 134.6, 134.2, 133.3, 132.0, 130.3, 130.0, 129.7, 129.4, 128.7, 127.8, 126.8, 126.6, 125.5, 125.5, 120.1, 116.0, 115.8, 107.2, 107.2, 68.7, 32.9, 32.6, 31.9, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 30.3, 29.8, 26.7, 23.5, 14.5, 14.4

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1039.4368$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{65}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$: 1039.4371).

b. Synthesis of MG-100

Diethyl-(E)-(2-(4-(7-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-1-cyanovinyl)phosphonate **5**



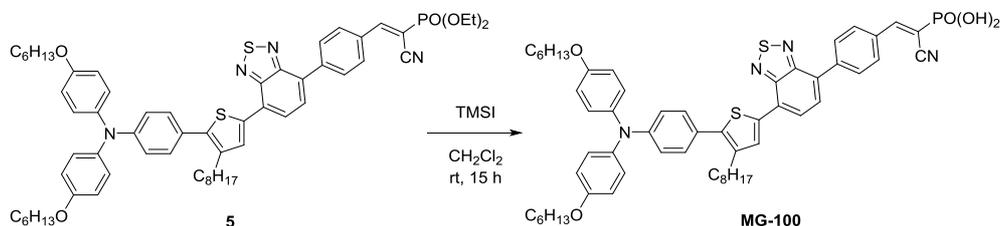
The compound **4** (120 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv) and diethyl cyanomethylphosphonate (111 μ L, 0.68 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. The resulting mixture was washed with water then brine. The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/EtOAc, 7:3 to 1:1) to obtain the desired red film **5** (80 mg, 52 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.18-8.08 (m, 4 H), 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 4.34-4.19 (m, 4 H), 3.95 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 2.75 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 1.83-1.67 (m, 6 H), 1.52-1.23 (m, 28 H), 0.95-0.85 (m, 9 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm): 158.4, 155.8, 153.8, 148.5, 142.1, 141.0, 140.4, 139.3, 135.9, 131.9, 131.3, 131.0, 130.2, 129.9, 129.8, 129.0, 128.0, 127.1, 125.7, 124.9, 119.7, 115.4, 97.9, 68.4, 63.9, 63.8, 32.0, 31.7, 31.2, 29.7, 29.5, 29.1, 25.9, 22.8, 16.5, 16.4, 14.2

Anal. Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{O}_5\text{PS}_2$: C, 70.63; H, 7.09; N, 5.40; S, 6.18. Found: C, 70.82; H, 7.21; N, 5.17; S, 5.87.

(E)-2-(4-(7-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-1-cyanovinyl)phosphonic acid **MG-100**



To a solution of compound **5** (130 mg, 0.13 mmol, 1.0 equiv) in 15 mL of CH_2Cl_2 , TMSI (107 μL , 0.75 mmol, 6.0 equiv) was added dropwise under argon at room temperature. The mixture was then stirred at room temperature for 15 h. The solvents were removed under reduced pressure to dryness. The residue was then diluted in 100 mL of MeOH and dried under vacuum. The desired product **MG-100** was then obtained as a red solid (115 mg, 93 %) after to have been washed with pentane.

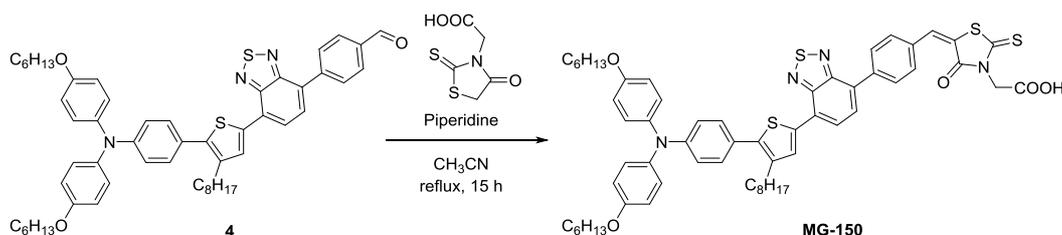
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) δ (ppm): 8.15 (d, $J = 8.54$ Hz, 2 H), 8.11 (s, 1 H), 8.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.97 (d, $J = 9.8$ Hz, 1 H), 7.85 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.77 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.28 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 3.94 (t, $J = 6.4$ Hz, 4 H), 2.71 (m, 2 H), 1.83-1.66 (m, 6 H), 1.55-1.44 (m, 4 H), 1.44-1.22 (m, 18 H), 0.98-0.83 (m, 9 H)

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ (ppm): 156.8, 154.3, 153.2, 149.3, 141.6, 141.3, 141.1, 139.4, 136.6, 131.8, 131.8, 130.8, 130.6, 130.1, 130.1, 129.3, 129.3, 128.1, 127.6, 126.5, 125.0, 120.1, 115.9, 68.6, 32.7, 32.4, 31.8, 30.4, 30.3, 30.1, 29.7, 26.6, 23.4, 14.3, 14.2

HRMS (ESI): $[\text{M}-\text{H}]^- = 979.4068$ (0 ppm) (calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_5\text{PS}_2$: 979.4061).

c. Synthesis of MG-150

(E)-2-(5-(4-(7-(5-(4-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzylidene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetic acid **MG-150**



An acetonitrile solution (5.0 mL) of the compound **4** (236 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv), rhodanine-3-acetic acid (51 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv) and piperidine (53 μ L, 0.54 mmol, 2.0 equiv) was refluxed for 15 h under nitrogen atmosphere. The formed precipitate was collected by filtration, washed with acetonitrile and dried under vacuum. The solid was dissolved in DCM and washed with HCl 2M. The organic phase was dried over anhydrous Na₂SO₄ and filtered. Solvent removal by rotary evaporation yielded the final product **MG-150** (283 mg, qt).

¹H NMR (THF-d₈, 200 MHz) δ (ppm): 8.29 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 8.20 (s, 1 H), 8.02 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.95 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.87 (s, 1 H), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.08 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.86 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 4.83 (s, 2 H) 3.95 (t, J = 6.3 Hz, 4 H), 2.84-2.69 (m, 2 H), 1.87-1.75 (m, 6 H), 1.59-1.21 (m, 22 H), 1.01-0.81 (m, 9 H)

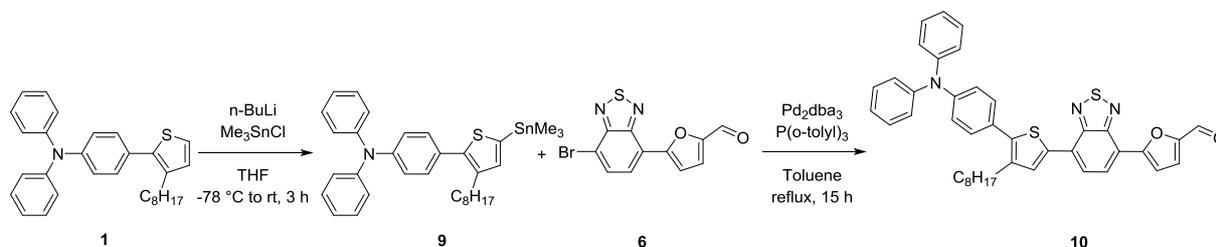
¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 193.8, 167.4, 167.1, 156.9, 154.5, 153.5, 149.4, 141.4, 141.1, 140.3, 139.5, 136.8, 133.9, 133.0, 137.8, 131.5, 130.9, 130.6, 130.1, 129.3, 128.1, 127.7, 126.4, 125.4, 123.7, 120.0, 115.9, 68.6, 45.1, 32.7, 32.4, 31.8, 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 30.1, 29.6, 26.6, 23.3, 14.3, 14.2

Anal. Calcd for C₆₇H₇₅N₃O₅S₄: C, 75.45; H, 7.09; N, 3.94; S, 12.02. Found: C, 75.12; H, 6.93; N, 3.77; S, 11.63.

HRMS (ESI): M⁺ = 1050.3906 (0 ppm) (calcd for C₆₀H₆₆N₄O₅S₄: 1050.3911).

d. Synthesis of MG-116

5-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-carbaldehyde **10**



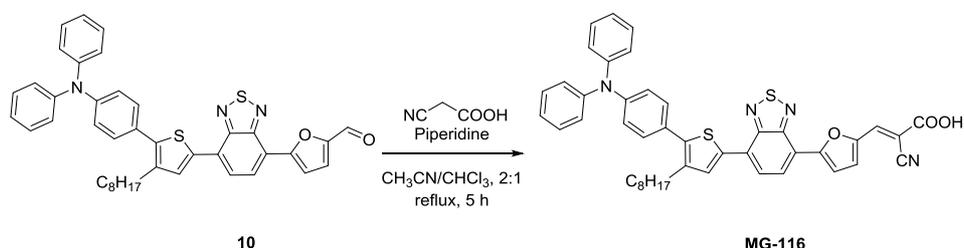
Under argon, the compound **1** (120 mg, 0.18 mmol, 1 equiv) was dissolved in distilled THF (5.0 mL) then a solution 1.5 M of *n*-BuLi (146 μ L, 0.22 mmol, 1.2 equiv) was added at -78 $^{\circ}$ C. The solution was stirred for an hour at -50 $^{\circ}$ C before adding a *n*-hexane solution 1.0 M of Me_3SnCl (230 μ L, 0.23 mmol, 1.3 equiv) at -78 $^{\circ}$ C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with NH_4Cl and the organic phase was extracted with *n*-hexane, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting stannic **9** was engaged without any further purification in a Stille coupling with **6**. Under argon, the stannic intermediate **9** and **6** (56 mg, 0.18 mmol, 1 equiv), Pd_2dba_3 (7 mg, 0.01 mmol, 4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (16 mg, 0.05 mmol, 0.3 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 19 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/ CH_2Cl_2 , 4:6) to obtain the desired product **10** (87 mg, 71 %) as a purple film.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 9.72 (s, 1 H), 8.27 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 7.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.87 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.43 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.33-7.27 (m, 4 H), 7.20-7.04 (m, 8 H), 2.79-2.72 (m, 2 H), 1.78-1.67 (m, 2 H), 1.42-1.23 (m, 10 H), 0.92-0.84 (m, 3 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 177.6, 155.6, 152.7, 152.1, 152.1, 147.8, 147.8, 141.4, 139.9, 136.4, 131.7, 130.1, 129.7, 129.7, 128.7, 128.1, 126.8, 125.1, 124.8, 123.6, 123.2, 119.7, 114.2, 32.2, 31.4, 29.9, 29.7, 29.6, 29.3, 23.0, 14.4

Anal. Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C, 73.73; H, 5.58; N, 6.29; S, 9.60. Found: C, 73.76; H, 5.56; N, 6.35; S, 9.78.

(E)-2-cyano-3-(5-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-yl)acrylic acid **MG-116**



The compound **10** (83 mg, 0.12 mmol, 1 equiv) and cyanoacetic acid (53 mg, 0.62 mmol, 5 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (4 mL) and chloroform (2 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 5 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{AcOH}$, 1:0:0 to 90:5:5) to obtain the desired purple solid **MG-116** (89 mg, 98 %).

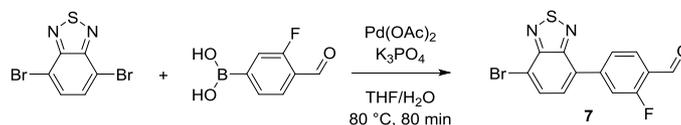
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) δ (ppm): 8.32 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 8.18 (s, 1 H), 8.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H), 7.89 (m, 1 H), 7.45 (d, $J = 3.3$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.32-7.23 (m, 4 H), 7.17-7.07 (m, 6 H), 7.07-7.00 (m, 2 H), 2.82-2.72 (m, 2 H), 1.80-1.73 (m, 2 H), 1.47-1.22 (m, 10 H), 0.93-0.83 (m, 3 H)

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ (ppm): 164.1, 155.8, 152.9, 152.3, 149.3, 148.4, 148.3, 141.8, 139.9, 137.8, 137.1, 132.0, 130.4, 130.0, 128.8, 128.6, 127.4, 125.5, 125.3, 124.0, 123.5, 119.9, 116.6, 115.6, 79.3, 32.9, 31.7, 30.3, 30.2, 30.1, 29.6, 23.4, 14.3

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 734.2383$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$: 734.2385).

e. Synthesis of MG-169

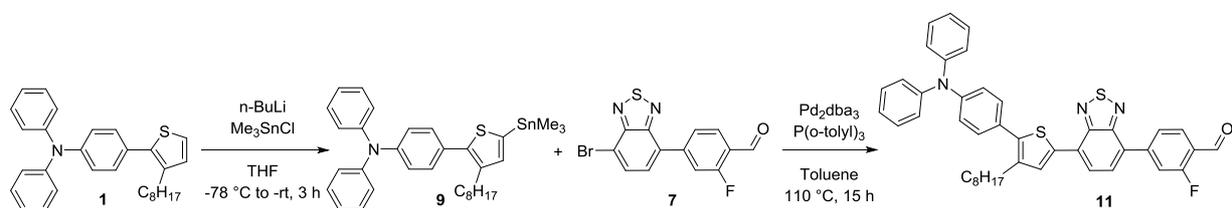
4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2-fluorobenzaldehyde **7**



A mixture of 3-fluoro-4-formylbenzeneboronic acid (500 mg, 2.98 mmol, 1.0 equiv), 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (875 mg, 2.97 mmol, 1.0 equiv), Pd(OAc)₂ (33 mg, 0.15 mmol, 5 mol%), K₃PO₄ (1264 mg, 5.96 mmol, 2.0 equiv), THF (6 mL), and distilled water (3 mL) was stirred at 80 °C for 80 minutes. The mixture was added to brine and extracted four times with ethyl acetate. Combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/CH₂Cl₂, 7:3 to 0:1) afforded the desired yellow solid **7** (168 mg, 17 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 10.44 (s, 1 H), 8.09-7.97 (m, 1 H), 7.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.92-7.75 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H)

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 186.8, 166.0, 163.5, 154.1, 152.6, 144.6, 132.2, 131.2, 129.2, 125.3, 123.8, 117.3, 115.6

4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2-fluorobenzaldehyde **11**


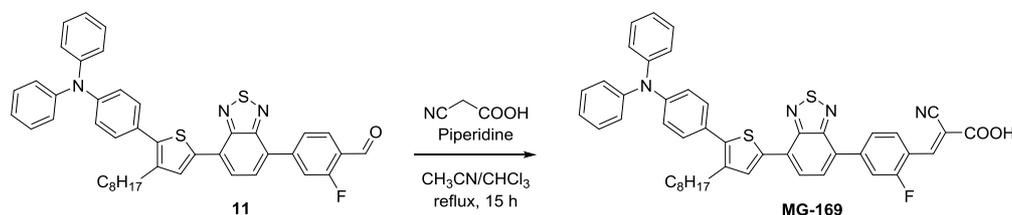
Under argon, the compound **1** (160 mg, 0.36 mmol, 1 equiv) was dissolved in distilled THF (5.0 mL) then a solution 1.5 M of *n*-BuLi (291 μ L, 0.43 mmol, 1.2 equiv) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -50 °C before adding a *n*-hexane solution 1.0 M of Me_3SnCl (473 μ L, 0.47 mmol, 1.3 equiv) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with NH_4Cl and the organic phase was extracted with *n*-hexane, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The resulting stannic **9** was engaged without any further purification in a Stille coupling with the compound **7**. Under argon, **9**, the compound **7** (98 mg, 0.29 mmol, 0.8 equiv), Pd_2dba_3 (8 mg, 0.02 mmol, 4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (33 mg, 0.11 mmol, 0.3 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 15 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with ethyl acetate, washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography afforded the desired red solid **11** (105 mg, 51 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 10.44 (s, 1 H), 8.09 (s, 1 H), 8.07-7.86 (m, 5 H), 7.81 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.35-7.28 (m, 3 H), 7.23-6.98 (m, 8 H), 2.93-2.60 (m, 2 H), 1.84-1.63 (m, 2 H), 1.49-1.17 (m, 10 H), 0.98-0.79 (m, 3 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 187.0, 186.9, 166.1, 163.5, 153.6, 152.8, 147.6, 145.6, 145.5, 140.9, 139.7, 136.1, 131.4, 130.0, 129.5, 129.2, 128.9, 128.5, 128.0, 125.2, 124.9, 124.7, 123.5, 123.0, 117.3, 117.1, 32.0, 31.2, 29.7, 29.6, 29.4, 29.1, 22.8, 14.3

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 695.2438$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{OFS}_2$: 695.2435).

(E)-2-cyano-3-(4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2-fluorophenyl)acrylic acid **MG-169**



The compound **11** (93 mg, 0.13 mmol, 1.0 equiv) and cyanoacetic acid (57 mg, 0.67 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 15 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired red solid **MG-169** (94 mg, 92 %).

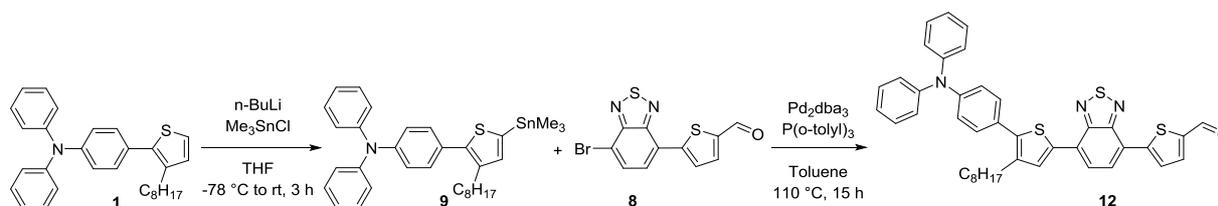
¹H NMR (THF-d₈, 400 MHz) δ (ppm): 8.59-8.45 (m, 2 H), 8.21-8.01 (m, 3 H), 8.01-7.90 (m, 2 H), 7.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.34-7.20 (m, 4 H), 7.18-6.98 (m, 8 H), 2.83-2.69 (m, 2 H), 1.84-1.65 (m, 2 H), 1.50-1.21 (m, 10 H), 0.95-0.82 (m, 3 H).

¹³C NMR (THF-d₈, 50 MHz) δ (ppm): 164.8, 159.7, 154.1, 153.2, 148.3, 144.0, 143.8, 143.4, 141.2, 139.9, 136.9, 131.9, 131.9, 130.4, 130.0, 129.6, 129.3, 128.7, 128.6, 125.7, 125.5, 125.0, 124.0, 123.4, 120.6, 120.3, 117.0, 116.6, 116.6, 32.7, 31.7, 30.3, 30.2, 30.1, 29.6, 23.4, 14.3

HRMS (ESI): [M]⁺ = 762.2491 (0 ppm) (calcd. for C₄₆H₃₉N₄O₂FS₂: 762.2435).

f. Synthesis of MG-175

5-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde **12**



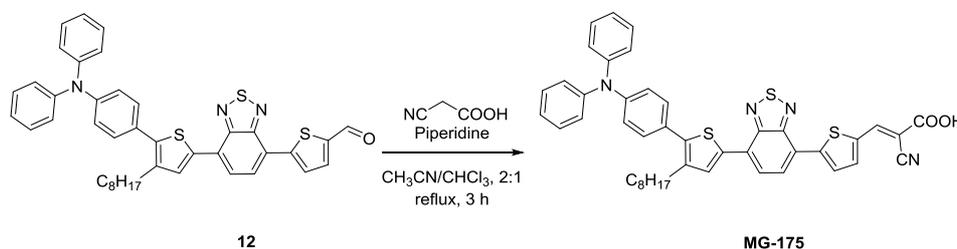
Under argon, the compound **1** (196 mg, 0.45 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (5.0 mL) then a solution 1.5 M of *n*-BuLi (357 μ L, 0.54 mmol, 1.2 equiv) was added at -78 $^{\circ}$ C. The solution was stirred for an hour at -50 $^{\circ}$ C before adding a *n*-hexane solution 1.0 M of Me_3SnCl (580 μ L, 0.58 mmol, 1.3 equiv) at -78 $^{\circ}$ C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with NH_4Cl and the organic phase was extracted with *n*-hexane, dried with Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting stannic **9** was engaged without any further purification in a Stille coupling with **8**. Under argon, **9**, **8** (120 mg, 0.36 mmol, 0.8 equiv), Pd_2dba_3 (10 mg, 0.02 mmol, 4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (41 mg, 0.13 mmol, 0.3 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 15 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with EtOAc, washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 , 6:4) afforded the desired purple solid **4** (135 mg, 55 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 9.97 (s, 1 H), 8.20 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 8.08 (s, 1 H), 7.98 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.92-7.81 (m, 2 H), 7.44-7.26 (m, 6 H), 7.22-7.01 (m, 8 H), 2.75 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 1.82-1.63 (m, 2 H), 1.45-1.22 (m, 10 H), 0.95-0.81 (m, 3 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm): 183.1, 152.6, 152.5, 149.0, 147.6, 147.6, 143.3, 141.0, 139.8, 137.0, 136.1, 131.5, 131.5, 129.9, 129.5, 128.3, 127.9, 127.7, 127.6, 124.9, 124.6, 123.9, 123.4, 122.9, 32.0, 31.1, 29.7, 29.6, 29.4, 29.1, 22.8, 14.3

Anal. Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{OS}_3$: C, 72.00; H, 5.45; N, 6.14; S, 14.06. Found: C, 72.23; H, 5.44; N, 5.96; S, 14.02.

(E)-2-cyano-3-(5-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)acrylic acid **MG-175**



The compound **12** (120 mg, 0.18 mmol, 1.0 equiv) and cyanoacetic acid (75 mg, 0.88 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired product **MG-175** (121 mg, 92 %).

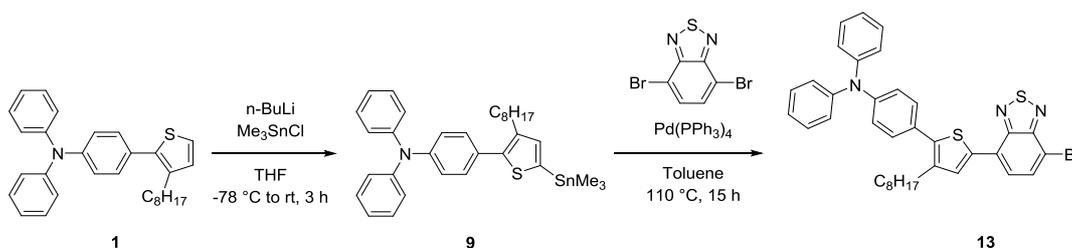
¹H NMR (THF-d₈, 200 MHz) δ (ppm): 8.40 (s, 1 H), 8.31 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 8.21 (s, 1 H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 8.03-7.94 (m, 2 H), 7.42 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.34-7.22 (m, 4 H), 7.18-6.98 (m, 8 H), 2.84-2.71 (m, 2 H), 1.83-1.66 (m, 2 H), 1.48-1.21 (m, 10 H), 0.94-0.82 (m, 3 H).

¹³C NMR (THF-d₈, 50 MHz) δ (ppm): 163.8, 161.9, 153.1, 153.0, 148.9, 148.4, 148.3, 146.2, 141.5, 140.0, 138.8, 137.5, 137.0, 132.1, 130.4, 130.0, 128.7, 128.5, 128.2, 125.5, 125.2, 124.4, 124.0, 123.4, 100.3, 32.7, 31.7, 30.3, 30.2, 30.1, 29.6, 23.4, 14.3

HRMS (ESI): [M]⁺ = 750.2151 (0 ppm) (calcd. for C₄₄H₃₈N₄O₂S₃: 750.2151).

g. Synthesis of QX1

4-(5-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3-octylthiophen-2-yl)-*N,N*-bis(4-(hexyloxy)phenyl)aniline



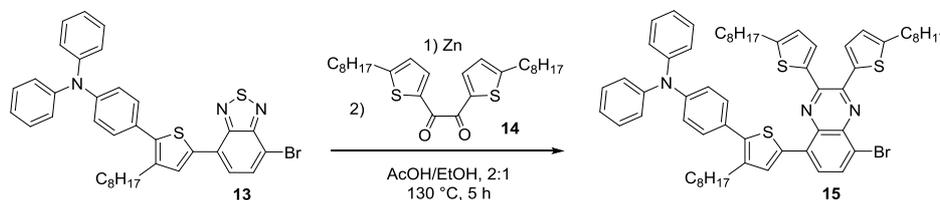
Under argon, **1** (1.0 g, 2.27 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (25 mL) then *n*-BuLi (1.56 mL, 2.50 mmol, 1.1 equiv) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -50 °C before adding a *n*-hexane solution of Me₃SnCl (2.50 mL, 2.50 mmol, 1.1 equiv) at -78 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with an NH₄Cl sat. solution and the organic phase was extracted with Et₂O, dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting stannic **9** was engaged without any further purification in a Stille coupling with 4-7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole. Under argon, stannic **9**, with 4-7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (670 mg, 2.27 mmol, 1.0 equiv), Pd(PPh₃)₄ (105 mg, 91 μmol, 4% mol) were dissolved in anhydrous toluene (40 mL) and refluxed for 12 hours. The mixture was then poured into NH₄Cl sat. solution. The organic phase was extracted with Et₂O, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using *n*-hexane/DCM 6:4 as eluent to afford red solid **13** (350 mg, 23 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ (ppm): 8.04 (s, 1 H), 7.80 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.48-7.28 (m, 6 H), 7.27 -7.05 (m, 8 H), 2.78 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 1.88-1.64 (m, 2 H), 1.50-1.22 (m, 10 H), 0.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 3 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ (ppm): 153.9, 151.8, 147.5, 147.4, 140.2, 139.5, 135.6, 132.3, 131.0, 129.8, 129.4, 127.8, 127.2, 125.1, 124.8, 123.3, 122.9, 111.7, 31.9, 31.0, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 22.7, 14.1.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 651.1371 (calcd. for C₃₇H₄₅N₂OS₃: 651.1377).

Anal. Calcd for C₃₆H₃₄N₃BrS₂: C, 66.25; H, 5.25; N, 6.44; S, 9.82. Found: C, 65.90; H, 5.17; N, 6.19; S, 9.55.

4-(5-(8-bromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)-3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline **15**

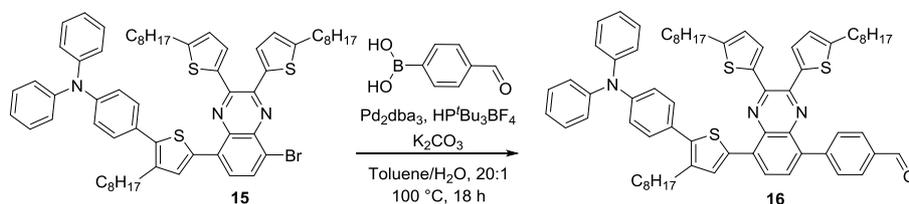
Compounds **13** (562 mg, 0.86 mmol, 1.0 equiv) and Zn powder (674 mg, 10.3 mmol, 12.0 equiv) were dissolved in an Acetic acid/Ethanol mixture (45 mL, 2:1). The solution was heated up at 130 °C for 5 hours, solids were filtered off and washed with hot CHCl₃. Solution was concentrated to dryness and the solid dissolved in Acetic acid (20 mL) before adding 1,2-di(5-octylthien-2-yl)-ethanedione **14** (385 mg, 0.86 mmol, 1.0 equiv). Solution was refluxed overnight and poured into water. Organic phase was extracted with EtOAc, washed with water, dried on Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica gel using *n*-hexane/DCM 6:4 as eluent to afford red solid **15** (600 mg, 67%).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 8.00-7.79 (m, 3 H), 7.52-7.42 (m, 4 H), 7.40-7.28 (m, 4 H), 7.28-7.06 (m, 8 H), 6.76 (t, *J* = 4.0 Hz, 2 H), 3.00-2.73 (m, 6 H), 1.90-1.70 (m, 6 H), 1.50-1.25 (m, 30 H), 1.00-0.87 (m, 9 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz) δ (ppm): 151.9, 148.0, 147.5, 145.9, 141.2, 139.5, 139.3, 139.0, 138.4, 136.0, 133.0, 132.4, 131.2, 130.6, 130.3, 130.2, 129.8, 129.1, 127.0, 125.3, 125.1, 123.6, 121.6, 32.4, 32.3, 32.0, 30.9, 30.2, 29.8, 29.7, 23.1, 14.6.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1033.4065 (calcd. for C₆₂H₇₂N₃⁷⁹BrS₃: 1033.4066).

4-(8-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)benzaldehyde **16**



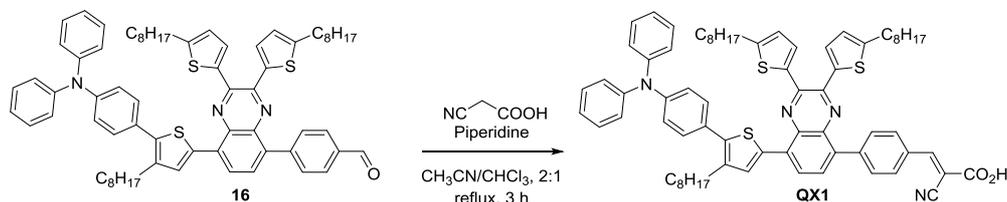
Under argon, **15** (100 mg, 99 μmol , 1.0 equiv), 4-formylphenylboronic acid (19 mg, 125 μmol , 1.3 equiv), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (3.6 mg, 4 μmol , 4% mol), Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (2.3 mg, 8 μmol , 8% mol) potassium carbonate (40 mg, 0.3 mmol, 3.0 equiv) were dissolved in toluene (10 mL) and water (580 μL). The solution was vigorously stirred and heated at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 18 hours. The reaction was quenched with water and the aqueous phase was extracted with diethylether and washed with brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude solid was chromatographed on silica gel using *n*-hexane/DCM 1:1 as eluent to afford red solid **16** (47 mg, 46 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 10.15 (s, 1 H), 8.05 (m, 5 H), 7.94 (s, 1 H), 7.79 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.50-7.45 (m, 3 H), 7.41 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.35-7.29 (m, 4 H), 7.21 (m, 4 H), 7.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H) 7.09 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.74 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 6.70 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 2.93-2.77 (m, 6 H), 1.78 (m, 6 H), 1.36 (m, 30 H) 0.91 (m, 9 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 192.4, 151.2, 147.7, 147.2, 145.3, 145.3, 144.7, 144.5, 141.1, 139.7, 139.5, 138.7, 137.9, 136.6, 136.2, 136.1, 135.3, 132.6, 131.6, 131.0, 130.0, 129.9, 129.5, 129.46, 129.43, 128.9, 126.4, 124.9, 124.8, 123.27, 123.25, 32.1, 32.0, 31.69, 31.66, 31.4, 30.6, 30.5, 29.9, 29.7, 29.51, 29.46, 29.4, 29.3, 29.2, 22.85, 22.82, 14.27, 14.25.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1059.5230$ (calcd. for $\text{C}_{69}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_3$: 1059.5223).

(E)-2-cyano-3-(4-(8-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)phenyl)acrylic acid **QX1**



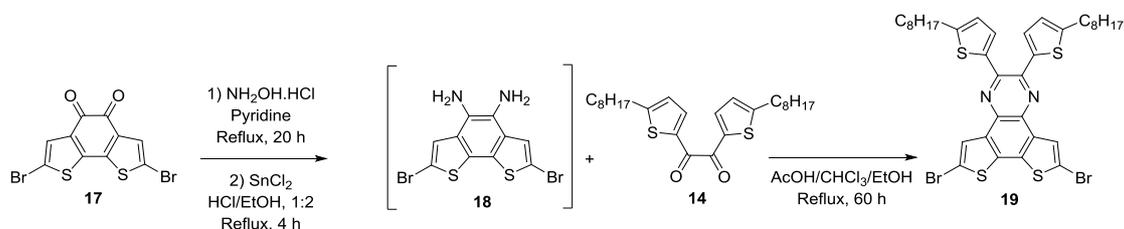
Under argon, **16** (80 mg, 75 μ mol, 1.0 equiv), cyanoacetic acid (32 mg, 0.38 mmol, 5.0 equiv), were dissolved in a mixture of acetonitrile (5 mL) and chloroform (3 mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid redissolved in chloroform. The organic phase was washed with a HCl solution (2 M), dried on Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/MeOH/Acetic acid 90/5/5 as eluent to afford dark red solid **QX1** (70 mg, 82 %).

¹H NMR (THF-*d*₈, 400MHz) δ (ppm): 8.47 (s, 1 H), 8.08 (d, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 7.75-7.40 (m, 4 H), 7.48-7.40 (m, 3 H), 7.38-7.24 (m, 6 H), 7.18-7.02 (m, 8 H), 6.70 (s, 1 H), 6.65 (s, 1 H), 2.95-2.65 (m, 6 H), 1.80-1.65 (m, 6 H), 1.33 (m, 30 H), 0.91 (m, 9 H).

¹³C NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) δ (ppm): 172.2, 151.2, 151.1, 148.5, 147.6, 145.2, 144.5, 141.9, 141.3, 140.5, 140.3, 138.5, 138.1, 136.8, 136.7, 136.5, 132.5, 132.3, 131.8, 131.0, 130.5, 130.2, 130.0, 129.9, 126.2, 125.24, 125.17, 125.1, 123.8, 123.7, 32.7, 32.64, 32.63, 32.4, 32.2, 31.9, 31.0, 30.8, 30.43, 30.37, 30.2, 30.08, 30.06, 30.0, 29.9, 29.8, 23.43, 23.39, 23.36, 14.33, 14.32, 14.30.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1126.5287 (calcd. for C₇₂H₇₈N₄O₂S₃: 1126.5281).

h. Synthesis of DTQX1

6,9-dibromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline **19**

The compound **17** (336 mg, 0.89 mmol, 1.0 equiv), hydroxylamine hydrochloride (618 mg, 8.89 mmol, 10.0 equiv) were added in pyridine (4.0 mL). The mixture was refluxed for 20 hours. The purple solution became more and more red. It became orange at the end of the heat. The reaction mixture was precipitated in a mixture of water/ethanol. The solution was acidificated until pH < 4 to obtain an orange dihydroxyamine compound which is directly reduced. The dihydroxyamine compound was added in a previously prepared solution of tin chloride (1.39 g, 7.35 mmol, 10.0 equiv) in a mixture of concentrated hydrochloride (5 mL) and ethanol (10 mL). The reaction mixture was refluxed for 4 hours and a half. The orange solution became red then pink. After cooling, the mixture was filtered and rinsed with water. The filtrate was dried affording the purple solid **18**. This solid was used in the next reaction without further purification.

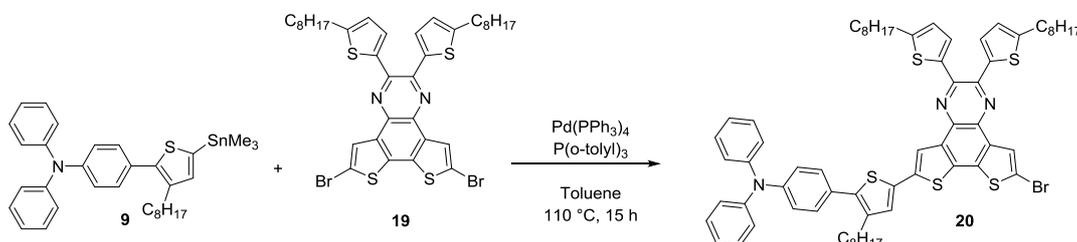
In a mixture of acetic acid/chloroform/ethanol, the compound **18** (333 mg, 0.80 mmol, 1.0 equiv) and 1,2-di(5-octylthien-2-yl)-ethanedione (356 mg, 0.80 mmol, 1.0 equiv) were added and the solution was refluxed for 60 hours at 90 °C. The reaction mixture was filtered. The filtrate was purified by silica gel column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂, 8:2) affording the yellow solid **19** (680 mg, 98 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ (ppm): 8.10 (s, 2 H), 7.82 (d, J = 3.9 Hz, 1 H), 7.24 (d, J = 3.6 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 6.74 (d, J = 3.6 Hz, 1 H), 2.99-2.78 (m, 4 H), 1.86-1.62 (m, 4 H), 1.51-1.13 (m, 20 H), 1.03-0.77 (m, 6 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 160.2, 150.5, 145.2, 139.3, 137.9, 134.7, 134.5, 129.2, 127.0, 126.6, 125.0, 113.6, 32.03, 31.97, 31.8, 31.4, 31.0, 30.6, 29.5, 29.41, 29.39, 29.36, 29.3, 29.2, 22.84, 22.79, 14.3, 14.2.

HRMS (ESI): [M+H]⁺ = 787.0515 (0 ppm) (calcd. for C₃₆H₄₁N₂⁷⁹Br₂S₄: 787.0514).

4-(5-(9-bromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxalin-6-yl)-3-octylthiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline **20**



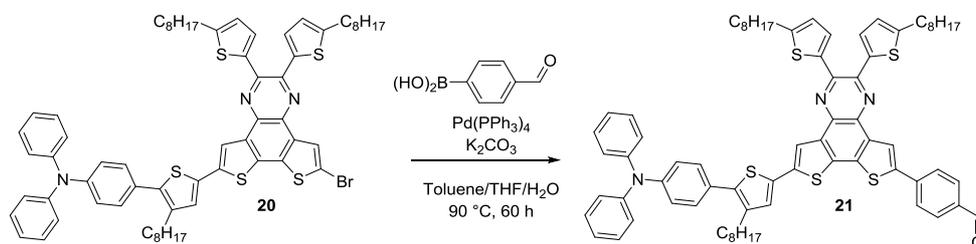
The compound **9** was prepared as previously. The compound **19** (305 mg, 0.39 mmol, 1.0 equiv), the stannic compound **9** (235 mg, 0.39 mmol, 1.0 equiv) and Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 4% mol) were dissolved in anhydrous toluene (20 mL) and refluxed for 15 hours. The mixture was poured into HCl 2 M, extracted with dichloromethane, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂, 7:3 to 6:4) to obtain a yellow powder **20** (191 mg, 44 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ (ppm): 8.22 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 7.41-7.02 (m, 18 H), 6.80-6.72 (m, 2 H), 2.97-2.82 (m, 4 H), 2.77-2.63 (m, 2 H), 1.87-1.60 (m, 6 H), 1.50-1.15 (m, 30 H), 1.00-0.76 (m, 9 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz) δ (ppm): 150.8, 150.6, 147.8, 145.3, 145.2, 139.9, 139.7, 139.5, 139.0, 137.7, 136.0, 135.8, 135.4, 135.0, 134.7, 134.1, 131.8, 130.1, 130.0, 129.7, 129.3, 128.4, 128.0, 127.2, 125.1, 123.7, 123.2, 119.0, 113.5, 32.3, 32.12, 32.08, 32.0, 31.3, 30.7, 30.1, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.2, 23.1, 14.3.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1145.3504 (0 ppm) (calcd. for C₆₆H₇₂N₃⁷⁹BrS₅: 1145.3508).

4-(9-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxalin-6-yl)benzaldehyde **21**



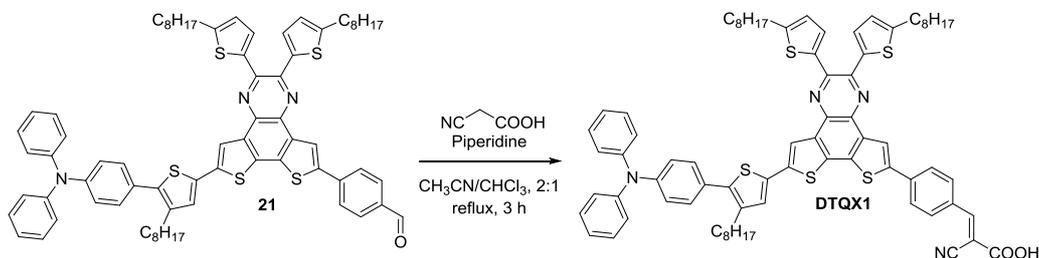
Under argon, **20** (150 mg, 0.13 mmol, 1.0 equiv), 4-formylphenylboronic acid (29 mg, 0.20 mmol, 1.5 equiv), tetrakisphosphine(0) (3 mg, 2.6 μ mol, 4% mol), potassium carbonate (40 mg, 0.3 mmol) were dissolved in a mixture of toluene/THF/water. The solution was vigorously stirred and heated at 90 °C for 60 hours. The reaction was quenched with HCl 2 M and the aqueous phase was extracted with diethylether and washed with brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude solid was chromatographed on silica gel (Hexane/ CH_2Cl_2 , 6:4 to 4:6) to afford orange solid **21** (87 mg, 57 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz) δ (ppm): 9.91 (s, 1 H), 8.18 (s, 1 H), 7.86 (s, 1 H), 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.78 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.38-7.23 (m, 6 H), 7.23-7.02 (m, 11 H), 6.70 (d, J = 3.7 Hz, 2 H), 2.95-2.80 (m, 4 H), 2.68-2.55 (m, 2 H), 1.84-1.58 (m, 6 H), 1.53-1.22 (m, 30 H), 1.02-0.83 (m, 9 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm): 191.4, 150.20, 150.15, 147.6, 147.5, 144.8, 144.7, 141.1, 140.0, 139.44, 139.38, 136.1, 135.7, 135.5, 135.3, 134.2, 130.6, 129.9, 129.7, 129.5, 129.1, 127.88, 127.87, 127.8, 126.5, 126.4, 124.9, 123.4, 123.0, 32.1, 31.8, 31.1, 30.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.54, 29.46, 22.9, 14.3.

Anal. Calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{OS}_5$: C, 74.76; H, 6.62; N, 3.58; S, 13.67. Found: C, 74.32; H, 6.84; N, 3.14; S, 13.25.

(E)-2-cyano-3-(4-(9-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxalin-6-yl)phenyl)acrylic acid **DTQX1**



The compound **21** (80 mg, 0.07 mmol, 1.0 equiv) and cyanoacetic acid (29 mg, 0.34 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired green solid **DTQX1** (52 mg, 61 %).

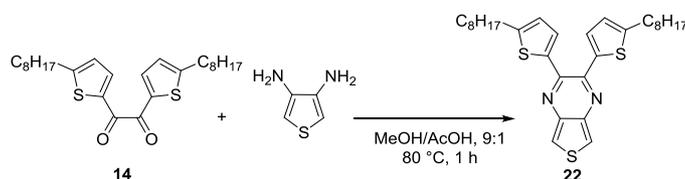
¹H NMR (THF-d₈, 200 MHz) δ (ppm): 8.53 (s, 1 H), 8.25 (s, 1 H), 8.14 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 8.14 (s, 1 H), 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.46-6.98 (m, 17 H), 6.84-6.72 (m, 2 H), 3.01-2.82 (m, 4 H), 2.82-2.64 (m, 2 H), 1.91-1.63 (m, 6 H), 1.57-1.20 (m, 30 H), 1.03-0.80 (m, 9 H).

¹³C NMR (THF-d₈, 100 MHz) δ (ppm): 163.6, 153.3, 150.4, 148.3, 145.4, 142.3, 140.4, 140.1, 139.3, 138.4, 138.3, 136.8, 136.3, 136.2, 136.1, 136.02, 136.00, 135.0, 134.6, 133.2, 132.41, 132.38, 132.35, 132.3, 130.4, 130.0, 129.6, 128.7, 128.4, 127.0, 125.5, 125.4, 124.0, 123.4, 122.0, 116.2, 104.0, 32.72, 32.69, 32.59, 32.57, 31.6, 30.9, 30.4, 30.24, 30.18, 30.17, 30.11, 30.05, 23.4, 14.32, 14.30.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1238.4722 (0 ppm) (calcd. for C₇₆H₇₈N₄O₂S₅: 1238.4723).

i. Synthesis of TPZ1

2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazine **22**



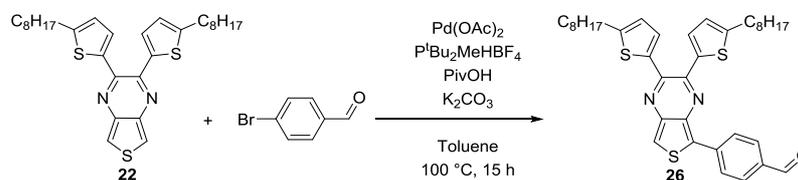
1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione **14** (300 mg, 0.67 mmol, 1.0 equiv) and 3,4-diaminothiophene (153 mg, 1.34 mmol, 2.0 equiv) were dissolved in a mixture of MeOH (9 mL) and AcOH (1 mL). The reaction mixture was stirred at 80 °C for one hour. Solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂, 8:2 to 1:1) to obtain the yellow solid **22** (282 mg, 80 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 7.88 (s, 2 H), 7.02 (d, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 6.67 (d, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 2.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 1.83-1.60 (m, 4 H), 1.51-1.17 (m, 20 H), 1.01-0.79 (m, 6 H)

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 150.2, 146.9, 140.9, 139.1, 130.1, 124.8, 117.0, 32.0, 31.7, 30.5, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3

HRMS (ESI): [M+H]⁺ = 525.2436 (0 ppm) (calcd. for C₃₀H₄₁N₂S₃: 525.2432).

Anal. Calcd for C₃₀H₄₀N₂S₃: C, 68.65; H, 7.68; N, 5.34; S, 18.33. Found: C, 68.08; H, 7.50; N, 5.08; S, 17.77.

4-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)benzaldehyde **26**

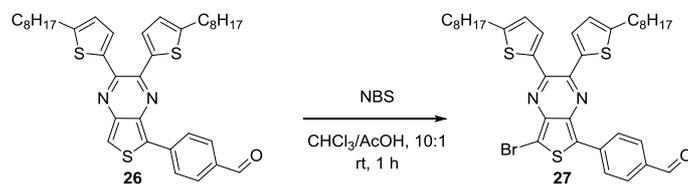
To a Schlenk containing a stirring bar, Pd(OAc)₂ (30 mg, 0.13 mmol, 10 % mol), P^tBu₂Me.HBF₄ (66 mg, 0.27 mmol, 20 % mol), pivalic acid (136 mg, 1.33 mmol, 1.0 equiv), the compound **22** (700 mg, 1.33 mmol, 1.0 equiv), potassium carbonate (849 mg, 4.01 mmol, 3.0 equiv), and 4-bromobenzaldehyde (123 mg, 0.67 mmol, 0.5 equiv) were sequentially added under a flow of Ar. Dry toluene (10 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 15 h. The resulting mixture was cooled to room temperature and filtered through a layer of Celite® (5 mL) using dichloromethane (DCM). The filtrate was concentrated under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on silica gel (Hexane/CH₂Cl₂, 8:2 to 1:1) to give the yellow-brown solid **26** (133 mg, 32 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 10.0 (s, 1 H), 8.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.91 (s, 1 H), 7.19 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 7.09 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 6.67 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 2.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 1.84-1.65 (m, 4 H), 1.52-1.16 (m, 20 H), 1.00-0.80 (m, 6 H)

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 191.8, 151.5, 150.4, 147.0, 146.9, 142.2, 140.0, 139.5, 138.6, 138.2, 134.9, 131.2, 130.8, 130.5, 130.2, 127.7, 125.1, 124.8, 117.0, 32.0, 31.7, 31.7, 30.6, 30.5, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3

HRMS (ESI): [M+H]⁺ = 629.2691 (0 ppm) (calcd. for C₃₇H₄₅N₂OS₃: 629.2689).

Anal. Calcd for C₃₇H₄₄N₂OS₃: C, 70.66; H, 7.05; N, 4.45; S, 15.29. Found: C, 70.49; H, 6.97; N, 4.29; S, 14.91.

4-(7-bromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)benzaldehyde **27**

The compound **26** (123 mg, 0.20 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in CHCl_3 (5 mL) and AcOH (0.5 mL). NBS (35 mg, 0.20 mmol, 1.0 equiv) was added at room temperature and the solution was stirred for 1 hour. Solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/ CH_2Cl_2 , 8:2 to 1:1) to obtain the orange solid **27** (107 mg, 77 %).

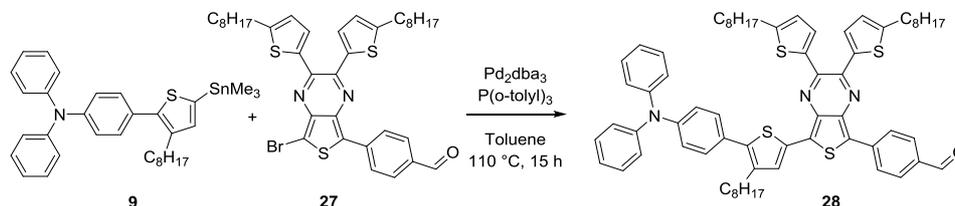
^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 10.03 (s, 1 H), 8.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.24 (m, 1 H), 7.15 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 6.77-6.65 (m, 2 H), 2.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 4 H), 1.88-1.63 (m, 4 H), 1.53-1.18 (m, 20 H), 0.96-0.84 (m, 6 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 191.7, 152.0, 151.4, 147.7, 147.4, 140.0, 139.4, 138.9, 138.6, 137.5, 135.1, 131.2, 131.2, 130.9, 130.5, 127.6, 125.1, 124.9, 106.7, 32.0, 31.7, 30.6, 30.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3

HRMS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+ = 707.1794$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}^{79}\text{BrS}_3$: 707.1794).

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{OBrS}_3$: C, 62.78; H, 6.12; N, 3.96; S, 13.59. Found: C, 63.51; H, 6.26; N, 3.85; S, 13.64.

4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)benzaldehyde **28**



Under argon, **9** (84 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv), **27** (97 mg, 0.14 mmol, 0.6 equiv), Pd_2dba_3 (5 mg, 0.01 mmol, 4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (21 mg, 0.07 mmol, 0.3 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 15 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/ CH_2Cl_2 , 1:1) to afford the desired green film **28** (98 mg, 66 %).

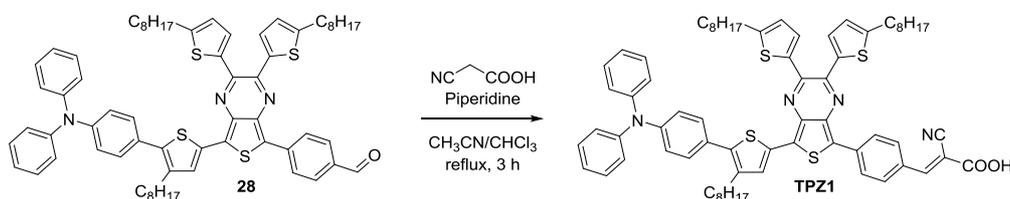
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 9.97 (s, 1 H), 8.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.67 (s, 1 H), 7.38-7.34 (m, 2 H), 7.31-7.22 (m, 5 H), 7.18-7.13 (m, 4 H), 7.12-7.02 (m, 5 H), 6.70-6.66 (m, 2 H), 2.90-2.80 (m, 4 H), 2.73-2.65 (m, 2 H), 1.80-1.66 (m, 6 H), 1.47-1.19 (m, 30 H), 0.95-0.82 (m, 9 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 191.6, 151.3, 151.2, 147.6, 147.4, 146.9, 145.6, 140.3, 139.9, 139.8, 139.5, 139.1, 138.9, 137.4, 134.5, 132.0, 130.7, 130.5, 130.4, 129.9, 129.5, 128.9, 128.2, 127.2, 125.5, 124.9, 124.9, 124.9, 124.8, 123.4, 123.0, 32.1, 32.0, 32.0, 31.7, 31.6, 31.0, 30.6, 30.6, 29.8, 29.7, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.1, 22.9, 22.8, 22.8, 14.3, 14.3, 14.3

HRMS (ESI): $[M]^{+} = 1065.4787$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{67}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{OS}_4$: 1065.4788).

Anal. Calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{OS}_4$: C, 75.45; H, 7.09; N, 3.94; S, 12.02. Found: C, 75.12; H, 6.93; N, 3.77; S, 11.63.

(E)-2-cyano-3-(4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)phenyl)acrylic acid **TPZ1**



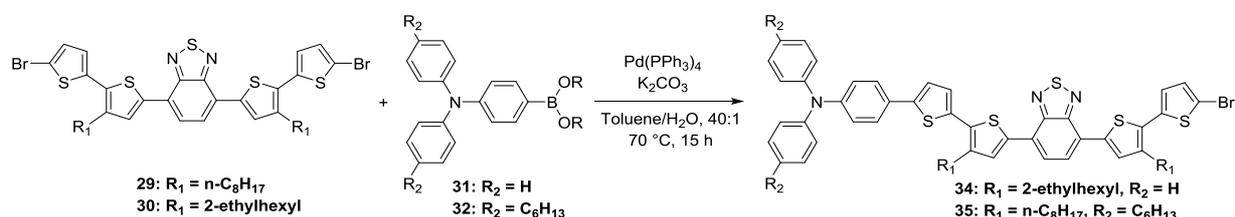
The compound **28** (88 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv) and **2** (35 mg, 0.41 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH/AcOH, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired green solid **TPZ1** (77 mg, 82 %).

¹H NMR (THF-d₈, 400 MHz) δ (ppm): 8.40 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 8.19 (s, 1 H), 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.75 (s, 1 H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.31-7.24 (m, 5 H), 7.22 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 7.16-7.11 (m, 4 H), 7.11-7.01 (m, 4 H), 6.76 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.72 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 2.94-2.83 (m, 4 H), 2.77-2.69 (m, 2 H), 1.83-1.70 (m, 6 H), 1.52-1.23 (m, 30 H), 0.94-0.85 (m, 9 H)

¹³C NMR (THF-d₈, 400 MHz) δ (ppm): 163.8, 153.4, 151.6, 151.5, 148.3, 148.2, 147.4, 146.2, 140.9, 140.8, 140.5, 139.6, 139.5, 138.5, 138.0, 132.6, 132.2, 131.1, 131.1, 130.9, 130.3, 130.0, 129.5, 129.2, 128.8, 127.6, 126.3, 125.5, 124.4, 124.4, 124.0, 123.4, 116.4, 102.9, 32.7, 32.7, 32.6, 32.4, 32.3, 31.6, 30.9, 30.3, 30.1, 30.1, 30.1, 30.1, 30.0, 30.0, 30.0, 23.4, 23.4, 23.4, 14.3, 14.3

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1132.4845 (0 ppm) (calcd. for C₇₀H₇₆N₄O₂S₄: 1132.4846).

j. Synthesis of PK2 and 6PK1



General procedure for first Suzuki coupling.

Under argon, **di-bromo-compound**, **triarylamine-4-boronic acid**, palladium tetrakis, potassium carbonate were dissolved in toluene (10 mL) and water (0.25 mL). The solution was vigorously stirred and heated at 70°C overnight. The reaction was quenched with water and the organic phase was extracted with diethylether and washed with brine, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude solid was chromatographed on silica gel.

4-(5'-(7-(5'-bromo-3-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-N,N-diphenylaniline **34**

Compound **30**: 150 mg, 0.18 mmol, 1.5 equiv. Compound **31**: 34 mg, 0.12 mmol, 1.0 equiv. Pd(PPh₃)₄: 6 mg, 0.01 mmol, 4% mol. K₂CO₃: 25 mg, 0.47 mmol, 4.0 equiv. Silica gel column chromatography: Hexane/CH₂Cl₂, 8:2. Orange solid **34** (85 mg, 70 %).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 7.97 (s, 1 H), 7.93 (s, 1 H), 7.83 (s, 2 H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.30 (m, 3 H), 7.23 (ABq, Δ*ν*_{ab} = 0.9 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 7.20-7.05 (m, 10 H), 7.00 (d, *J* = 3.8 Hz, 2 H), 2.86 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 2.77 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.79 (m, 2 H), 1.50-1.20 (m, 16 H), 0.95-0.87 (m, 12 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm): 153.0, 147.9, 147.8, 144.7, 140.7, 140.0, 138.0, 137.8, 136.9, 135.0, 133.8, 132.2, 130.7, 129.8, 128.5, 127.7, 127.1, 126.9, 126.1, 125.8, 125.6, 125.5, 125.0, 124.1, 123.6, 123.0, 112.6, 40.7, 40.6, 34.0, 33.0, 33.0, 32.0, 29.2, 29.1, 26.2, 23.6, 23.5, 23.1, 14.6, 14.6, 11.2.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1009.2262 (0 ppm) (calcd. for C₅₆H₅₆N₃⁷⁹BrS₅: 1009.2257), [M+Na]⁺ = 1032.2148 (0 ppm) (calcd. for C₆₅H₆₁N₄NaS₅: 1032.2153).

Anal. Calcd for C₅₆H₅₆BrN₃S₅: C, 66.51; H, 5.58; N, 4.16; S, 15.85. Found: C, 66.26; H, 5.57; N, 4.15; S, 15.73.

4-(5'-(7-(5'-bromo-3-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-N,N-bis(4-hexylphenyl)aniline **35**

Compound **29**: 31 mg, 0.04 mmol, 1.3 equiv. Compound **32**: 13 mg, 0.03 mmol, 1.0 equiv. Pd(PPh₃)₄: 1 mg, 1 μmol, 4% mol. K₂CO₃: 11 mg, 0.05 mmol, 2.0 equiv. Silica gel column chromatography: Hexane/CH₂Cl₂, 9:1 to 8:2. Purple film **35** (12 mg, 41 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ (ppm): 7.96 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.81 (s, 2 H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.19 (s, 2 H), 7.15-6.92 (m, 2 H), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 6.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 2.98-2.68 (m, 4 H), 2.68-2.45 (m, 4 H), 1.86-1.55 (m, 8 H), 1.50-1.08 (m, 32 H), 0.97-0.74 (m, 12 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 152.6, 148.0, 145.2, 144.6, 141.1, 138.1, 137.7, 137.6, 136.7, 134.3, 133.1, 131.4, 131.0, 130.5, 129.4, 127.1, 127.0, 126.4, 126.3, 125.8, 125.5, 125.2, 124.8, 122.6, 122.5, 112.2, 35.6, 32.1, 32.0, 31.9, 31.7, 30.8, 30.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 22.9, 22.8, 14.3.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1177.4134 (0 ppm) (calcd. for C₆₈H₈₀N₃⁷⁹BrS₅: 1177.4134).

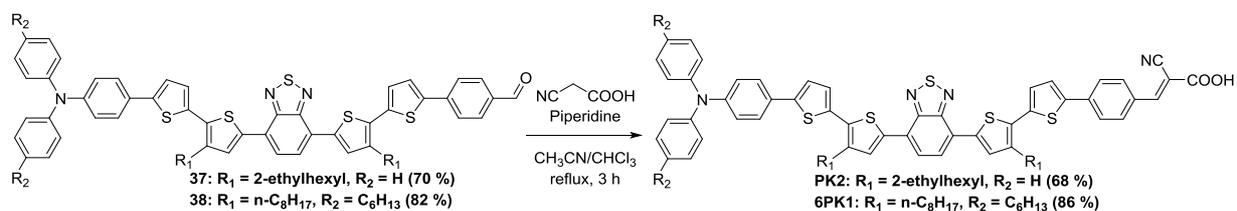
Anal. Calcd for C₆₈H₈₀N₃BrS₅: C, 69.24; H, 6.84; N, 3.56; S, 13.59. Found: C, 69.83; H, 7.08; N, 3.51; S, 12.92.

Experimental part

127.3, 127.2, 126.6, 126.0, 125.6, 125.2, 123.2, 122.7, 122.5, 120.7, 35.8, 32.3, 32.2, 32.0, 31.0, 30.9, 30.1, 30.1, 29.9, 29.7, 29.5, 23.1, 23.1, 14.3, 14.3.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1203.5287$ (0 ppm) (calcd. for $C_{75}H_{85}N_3OS_5$: 1203.5291).

Anal. Calcd for $C_{75}H_{85}N_3OS_5$: C, 74.77; H, 7.11; N, 3.49; S, 13.31. Found: C, 75.09; H, 7.47; N, 3.12; S, 11.75.



General procedure for dye synthesis by Knoevenagel condensation:

Under argon, **aldehyde** (0.10 mmol), cyanoacetic acid (78 mg, 0.48 mmol), were dissolved in a mixture of acetonitrile (6 mL) and chloroform (3 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 a 2.0 M HCl solution, dried on MgSO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM then DCM/MeOH/Acetic acid, 90:5:5 as eluent to afford purple solid.

(E)-2-cyano-3-(4-(5'-(7-(5'-(4-(diphenylamino)phenyl)-3-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)acrylic acid **PK2**

Silica gel column chromatography: Hexane/ CH_2Cl_2 , 6:4 to 1:1. Purple film **PK2** (70 mg, 68 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz) δ (ppm): 8.26 (s, 1 H), 8.20-7.40 (m, 11 H), 7.35-7.15 (m, 7 H), 7.15-6.95 (m, 8 H), 1.50-1.20 (m, 16 H), 1.00-0.75 (m, 12 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 153.4, 148.5, 145.2, 143.5, 140.9, 140.2, 138.8, 138.4, 137.6, 135.4, 133.6, 132.5, 132.4, 132.2, 130.1, 129.1, 128.4, 128.1, 127.2, 126.5, 126.4, 126.1, 126, 125.9, 125.4, 124.5, 124.0, 123.6, 41.2, 34.7, 34.6, 33.6, 33.6, 32.5, 30.6, 29.7, 29.7, 26.8, 26.7, 24.0, 23.5, 14.5, 11.2.

HRMS (ESI): $[\text{M}-\text{H}]^- = 1101.3409$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_5$: 1101.3404), $[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}]^- = 1057.3510$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{65}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{S}_5$: 1057.3505)

(E)-3-(4-(5'-(7-(5'-(4-(bis(4-hexylphenyl)amino)phenyl)-3-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid **6PK1**

Silica gel column chromatography: Hexane/ CH_2Cl_2 , 6:4 to 1:1. Purple film **6PK1** (109 mg, 86 %).

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 8.08 (m, 4 H), 7.97 (s, 1 H), 7.96 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.68 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.38 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 7.35 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 7.26 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 7.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H), 6.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H), 6.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 2.89 (m, 4 H), 2.57 (m, 4 H), 1.75 (m, 4 H), 1.60 (m, 4 H), 1.52-1.05 (m, 32 H), 0.87 (m, 12 H).

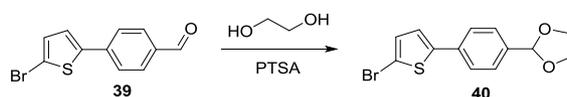
Experimental part

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 152.7, 148.0, 147.9, 145.2, 144.7, 142.8, 141.2, 141.1, 140.0, 138.2, 137.4, 137.1, 136.6, 134.4, 133.1, 132.7, 132.2, 131.5, 131.0, 130.9, 130.8, 129.9, 129.3, 128.2, 127.2, 127.1, 127.0, 126.4, 125.8, 125.5, 125.3, 125.2, 124.9, 124.8, 122.6, 122.5, 117.7, 94.6, 58.6, 35.5, 32.0, 31.9, 31.6, 30.7, 30.7, 29.8, 29.8, 29.6, 29.4, 29.2, 22.8, 22.8, 18.6, 14.2.

HRMS (ESI): $[\text{M}]^+ = 1270.5344$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{75}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{OS}_5$: 1270.5349).

k. Synthesis of PK3

2-(4-(5-bromothiophen-2-yl)phenyl)-1,3-dioxolane **40**

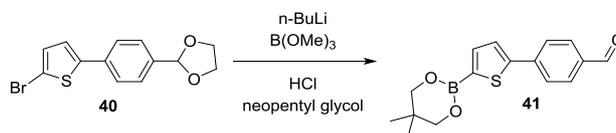


Using a Dean-Starck apparatus, 4-(5-bromothiophen-2-yl)benzaldehyde **39** (600 mg, 2.25 mmol, 1.0 equiv) and *p*-toluenesulfonic acid (20 mg, 0.11 mmol, 5% mol) were dissolved in toluene (25 mL) and ethylene glycol (12 mL). The mixture was refluxed for 6 hours before being poured into an aqueous solution of NaHCO₃ 1M. The organic phase was extracted with toluene, washed with NaHCO₃, dried on Na₂SO₄ and concentrated to get white solid **40** (560 mg, 80 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.53 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.07 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 4.24-4.02 (m, 4 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 145.3, 137.5, 134.4, 130.9, 127.1, 125.5, 123.6, 111.7, 103.3, 65.3.

4-(5-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde **41**



Under argon, **40** (540 mg, 1.70 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (10 mL). *n*-BuLi (0.83 mL, 2.10 mmol, 1.2 equiv) was added slowly at -78 °C, the reaction was allowed to reach room temperature. After 1 hour trimethylborate (0.23 mL, 2.1 mmol, 1.2 equiv) was added at -78 °C. The reaction was stirred for 1.5 hours while reaching room temperature. 10 mL of a 2 M HCl solution was added to the mixture and stirred for 30 minutes. The organic phase was then extracted with diethylether, dried over MgSO₄ and concentrated. The boronic acid derivative was dissolved in THF mixture, neopentyl glycol (203 mg, 2.0 mmol, 1.2 equiv) and MgSO₄ were added to the solution. After 2 hours at room MgSO₄ was filtered off and the solution concentrated to dryness. The crude solid was chromatographed on silica gel DCM first to remove excess of neopentyl glycol then the product was eluted with ethyl acetate as eluent to afford pale pink solid **41** (200 mg, 41 %).

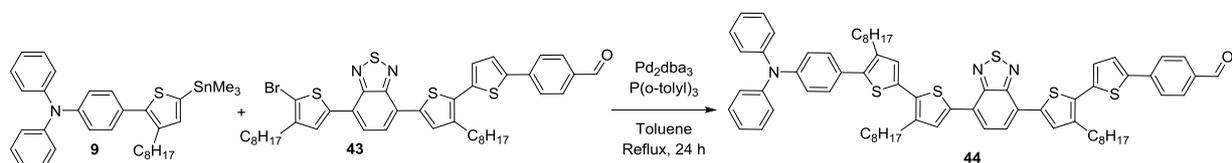
¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 10.00 (s, 1 H), 8.06 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.99-7.85 (m, 4 H), 7.67 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 3.79 (s, 4 H), 1.05 (s, 6 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 191.5, 148.1, 140.1, 136.8, 135.2, 130.4, 126.3, 126.1, 72.4, 32.1, 21.9.

HRMS (Q-TOF): [M+H]⁺ = 301.1071 (0 ppm) (calcd. for C₁₆H₁₈O₃¹¹BS: 301.1070).

Anal. Calcd for C₁₆H₁₇BO₃S: C, 64.02; H, 5.71; S, 10.68. Found: C, 64.29; H, 5.74; S, 10.44.

4-(5'-(7-(5'-(4-(diphenylamino)phenyl)-3,4'-dioctyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzaldehyde **44**



Under argon, stannic **9** (66 mg, 0.11 mmol, 1.0 equiv), **43** (90 mg, 0.11 mmol, 1.0 equiv), Pd₂dba₃ (4 mg, 4.5 μmol, 4 %mol) and P(*o*-tolyl)₃ (11 mg, 0.04 mmol, 0.4 equiv) were dissolved in anhydrous toluene (5.0 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et₂O, washed with HCl (2 M), dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/*n*-hexane 1:1 first then DCM/*n*-hexane 4:1 as eluent to afford purple solid **44** (105 mg, 80 %).

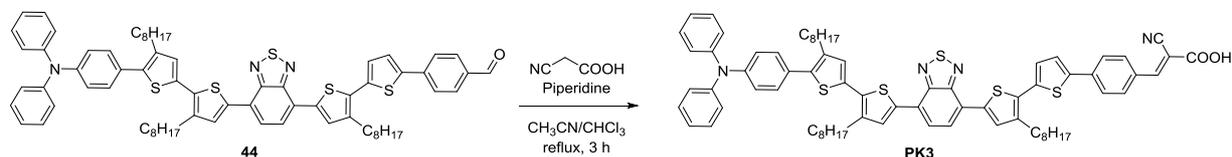
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): δ = 9.98 (s, 1 H), 7.95-7.82 (m, 4 H), 7.80-7.64 (m, 4 H) 7.45-7.27 (m, 7 H) 7.25-7.06 (m, 10 H), 2.83 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 2.72 (t, *J* = 7.9 Hz, 4 H), 1.58-1.52 (m, 6 H), 1.36 (s, 30 H), 0.95 (s, 9 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz): δ = 191.5, 152.6, 147.9, 147.6, 142.1, 141.2, 140.3, 139.9, 139.2, 138.3, 138.2, 137.5, 136.5, 135.5, 133.9, 133.3, 132.6, 132.3, 131.1, 130.8, 130.7, 130.1, 129.8, 128.7, 128.4, 127.0, 125.9, 125.8, 125.6, 125.3, 125.1, 124.9, 123.7, 123.4, 32.4, 31.5, 31.0, 30.8, 30.2, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.3, 23.2, 14.4.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 1147.4657 (0 ppm) (calcd. for C₄₁H₄₅N₂O⁷⁹BrS₄: 1147.4665).

Anal. Calcd for C₇₁H₇₇N₃OS₅: C, 74.24; H, 6.76; N, 3.66; S, 13.96. Found: C, 73.68; H, 6.67; N, 3.66; S, 13.66.

(E)-2-cyano-3-(4-(5'-(7-(5'-(4-(diphenylamino)phenyl)-3,4'-dioctyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-3'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)acrylic acid **PK3**



Under argon, the compound **11** (70 mg, 0.06 mmol, 1.0 equiv), cyanoacetic acid (49 mg, 0.30 mmol, 5.0 equiv), 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 redissolved in chloroform. The organic phase was washed with an HCl solution (2 M), dried on MgSO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM then DCM/MeOH/Acetic acid 90/5/5 as eluent to afford the purple solid **PK3** (51 mg, 70 %).

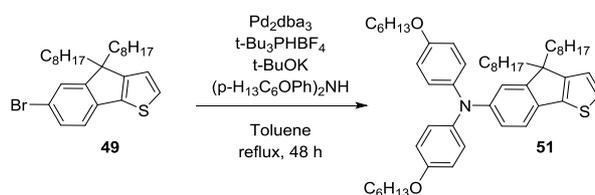
^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm): 8.08-7.98 (m, 4 H), 7.96-7.87 (m, 3 H), 7.78 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.64 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 7.42-7.29 (m, 7 H), 7.18-7.07 (m, 5 H), 7.03 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 2.89 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.82 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.82 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.68 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.50-1.20 (m, 36 H), 0.90-0.80 (m, 9 H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm): 159.5, 158.3, 153.9, 153.8, 143.1, 142.4, 140.2, 139.8, 139.2, 137.9, 137.0, 136.4, 136.1, 135.3, 133.7, 133.2, 132.9, 132.4, 131.1, 130.4, 130.1, 130.0, 129.0, 127.8, 127.7, 126.1, 125.9, 125.0, 124.0, 122.9, 119.9, 31.7, 30.4, 30.3, 30.3, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 29.1, 29.1, 29.0, 29.0, 28.9, 28.6, 25.2, 22.4, 14.2.

HRMS (ESI): $[\text{M}-\text{H}]^-$ = 1213.4656 (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_5$: 1213.4656).

I. Synthesis of 6ORKF

N,N-bis(4-hexyloxyphenyl)-4,4'-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine **51**

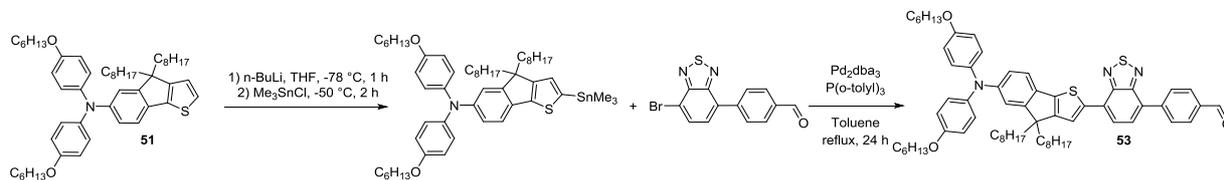


Under argon, Pd₂dba₃ (20 mg, 22 μmol, 4% mol) and tri-*tert*-butylphosphine tetrafluoroborate (13 mg, 47.6 μmol, 8% mol) were dissolved with anhydrous toluene (10 mL). After stirred for 15 min, a solution of 6-bromo-4,4'-dioctyl-4H-indeno[1,2-*b*]thiophene (283 mg, 595 μmol, 1.0 equiv) and di(hexyloxyphenyl)amine (209 mg, 565.3 μmol, 0.95 equiv) in anhydrous toluene (10 mL) were added. Before refluxed for 48 h, potassium tert-butoxide (183 mg, 1.63 mmol, 2.7 equiv) was added and the resulting mixture was stirred for 30 min at room temperature. The melt was filtered through celite and poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et₂O, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM, 7:3 as eluent to afford colorless oil **51** (383 mg, 84 %)

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm): 7.25 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.22 (s, 1 H), 7.15 (d, *J* = 8.9 Hz, 4 H), 6.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 4 H), 7.02 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.94-1.70 (m, 8 H), 1.54-1.44 (m, 4 H), 1.44-1.34 (m, 8 H), 1.34-1.08 (m, 24 H), 0.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm): 155.2, 155.1, 154.5, 146.6, 141.4, 141.1, 131.8, 125.7, 121.6, 120.4, 118.7, 117.1, 115.1, 68.3, 38.9, 31.8, 31.6, 30.0, 29.4, 29.3, 25.7, 24.2, 22.7, 22.6, 13.9, 13.8.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 763.5358 (0 ppm) (calcd. for C₅₁H₇₃NO₂S: 763.5357).

4-(7-(6-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-4,4-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzaldehyde **53**

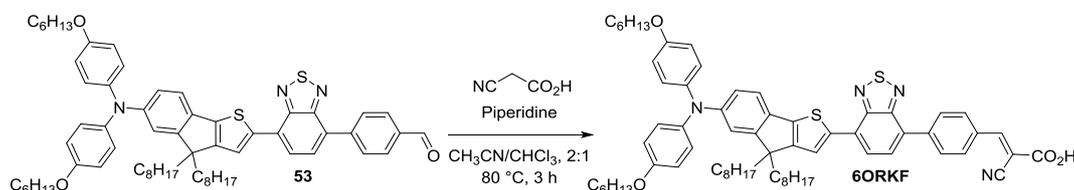
Under argon, the compound **51** (200 mg, 0.26 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (8 mL) then *n*-BuLi (0.19 mL, 0.29 mmol, 1.1 equiv) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solution was stirred for an hour at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ before adding a *n*-hexane solution of Me_3SnCl (0.29 mL, 0.29 mmol, 1.2 equiv) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 hours. The reaction was quenched with a saturated NH_4Cl solution and the organic phase was extracted with *n*-hexane, dried on Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling under argon with 4-bromo-7-(4-formylbenzyl)-2,1,3-benzothiadiazole (84 mg, 0.26 mmol, 1.0 equiv). The stannic product under argon was added with Pd_2dba_3 (9.6 mg, 10 μmol , 4% mol) and $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ (6.4 mg, 21 μmol , 8% mol) in anhydrous toluene (8 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using cyclohexane/DCM, 6:4 as eluent to afford red solid **53** (126 mg, 50 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm): 10.13 (s, 1 H), 8.19 (s, 1 H), 8.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.97 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.21 (d, $J = 7.9$ Hz, 4 H), 7.04 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 6.89–6.84 (m, 1 H), 6.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 4 H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 2.06–1.95 (m, 2 H), 1.56–1.46 (m, 6 H), 1.45–1.36 (m, 8 H), 1.89–1.78 (m, 6 H), 1.34–1.12 (m, 24 H), 0.96 (t, $J = 7.0$ Hz, 9 H), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 9 H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm): 191.7, 155.4, 155.4, 155.3, 153.8, 152.5, 147.5, 144.0, 143.3, 141.1, 139.8, 135.7, 131.1, 129.8, 129.7, 129.6, 129.1, 128.6, 126.1, 123.9, 122.9, 120.0, 119.4, 116.3, 115.2, 68.3, 54.4, 39.0, 31.8, 31.6, 30.0, 29.34, 29.28, 25.7, 24.3, 22.6, 13.84, 13.80.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1001.5558$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: 1001.5557).

3-(4-(7-(6-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-4,4-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid **6ORKF**



Under argon, 4-(7-(6-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-4,4-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzaldehyde (120 mg, 0.12 mmol, 1.0 equiv), cyanoacetic acid (51 mg, 0.60 mmol, 5.0 equiv), were dissolved in a mixture of acetonitrile (8 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 was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 a dark purple solid (117 mg, 90 %).

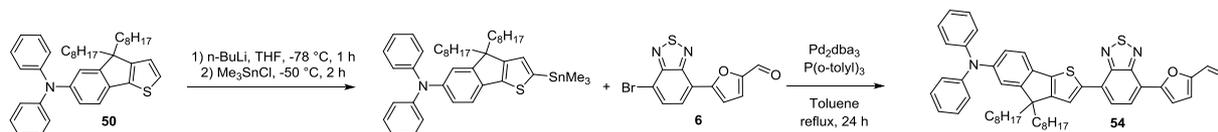
^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm): 8.37 (s, 1 H), 8.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 8.20 (s, 1 H), 8.20 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 8.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 8.02 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 6.93 (s, 1 H), 6.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 6.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 3.96 (t, $J = 6.2$ Hz, 4 H), 2.00-1.88 (m, 2 H), 1.84-1.66 (m, 6 H), 1.50-1.39 (m, 4 H), 1.38-1.26 (m, 8 H), 1.25-1.00 (m, 24 H), 0.90 (t, $J = 7.9$ Hz, 9 H), 0.79 (t, $J = 6.8$ Hz, 9 H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm): 155.5, 155.4, 155.3, 153.7, 153.5, 153.4, 152.4, 147.6, 144.1, 141.3, 141.1, 140.0, 131.8, 131.3, 131.2, 129.9, 129.7, 129.6, 128.2, 126.3, 124.9, 123.0, 120.5, 120.2, 116.7, 116.6, 116.1, 68.5, 54.4, 38.6, 31.6, 31.4, 29.6, 29.2, 29.0, 28.9, 25.6, 24.2, 22.4, 14.2, 14.1.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1068.5614$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{67}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$: 1068.5616).

m. Synthesis of YKP-79

5-(7-(6-(diphenylamino)-4,4-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-carbaldehyde **54**



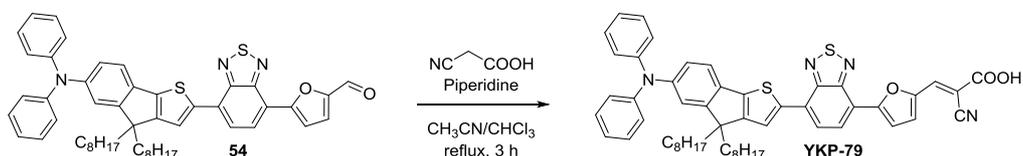
Under argon, the compound **50** (250 mg, 0.44 mmol, 1.00 equiv) was dissolved in distilled THF (15 mL) then *n*-BuLi (340 μ L, 0.51 mmol, 1.15 equiv) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding *n*-hexane solution of Me_3SnCl (665 μ L, 0.67 mmol, 1.5 equiv) at -78 °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 *n*-hexane, washed by 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 the compound **6** (100 mg, 0.32 mmol, 0.75 equiv). We put this stannic product under argon with Pd_2dba_3 (8.1 mg, 8.9 μ mol, 2% mol) and $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ (5.4 mg, 17.7 μ mol, 4% mol). The products were dissolved in anhydrous toluene (40 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/*n*-hexane : 6/4 as eluent to afford corresponding aldehyde purple solid **54** (245 mg, 96 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): 9.70 (s, 1 H), 8.28 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.15 (s, 1 H), 8.00 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.88 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.46 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.27 (m, 4 H), 7.13-6.95 (m, 8 H), 1.98 (m, 2 H), 1.84 (m, 2 H), 1.16 (m, 16 H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 6 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) : 177.7, 156.6, 156.1, 155.8, 152.5, 148.5, 147.0, 141.0, 133.6, 129.8, 126.9, 124.5, 123.7, 123.3, 120.4, 119.9, 114.2, 55.1, 39.5, 32.4, 30.6, 29.9, 24.8, 23.2, 14.4.

Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C, 75.82; H, 6.74; N, 5.30; S, 8.10. Found: C, 76.02; H, 6.72; N, 5.00; S, 7.74.

2-cyano-3-(5-(7-(6-(diphenylamino)-4,4-dioctyl-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-yl)acrylic acid **YKP-79**



Under argon, the compound **54** (205 mg, 258 μmol , 1.0 equiv), cyanoacetic acid (220 mg, 5.6 mmol, 22 equiv), were dissolved in a mixture of acetonitrile (9 mL) and chloroform (9 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 was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 dark purple solid **YKP-79** (205 mg, 92 %).

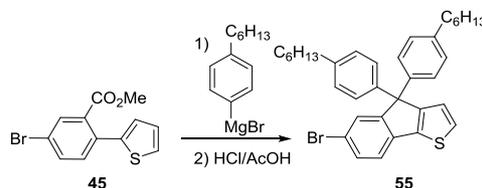
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz): δ (ppm): 8.41 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H), 7.96 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.49 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.27-7.20 (m, 4 H), 7.16 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.13-7.08 (m, 4 H), 7.02-6.96 (m, 3 H), 2.07-1.97 (m, 2 H), 1.92-1.82 (m, 2 H), 1.28-1.09 (m, 20 H), 1.02-0.88 (m, 4 H), 0.86-0.79 (m, 6 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 164.3, 156.9, 156.6, 156.4, 153.3, 152.9, 152.8, 149.7, 149.2, 147.7, 145.9, 142.1, 138.2, 134.4, 130.2, 127.9, 125.9, 125.3, 125.0, 124.5, 124.1, 123.7, 120.9, 120.4, 119.9, 117.0, 115.9, 100.2, 55.5, 40.0, 33.0, 31.2, 30.4, 23.7, 14.6.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 858.3632$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$: 858.3632).

n. Synthesis of YKP-88

6-bromo-4,4'-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b] thiophene **55**



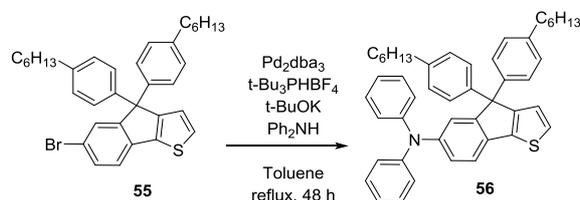
Previously under argon, (4-hexylphenyl)magnesium bromide was prepared from 1(4-bromophenyl)hexane (2.0 g, 8.29 mmol, 2.5 equiv) and magnesium (202 mg, 8.29 mmol, 2.5 equiv) in freshly distilled THF (10 mL). This reaction mixture was stirred at reflux for 1 h. In a second flask, we solubilized methyl 5-bromo-2-(thiophen-2-yl)benzoate (1.0 g, 3.37 mmol, 1.0 equiv) in THF (15 mL). Then the Grignard reagent was added dropwise and the solution was heated to reflux for 5 h. 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 5 h. 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 **55** (1.40 g, 73 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): 7.47 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.40 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1 H), 7.31 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 7.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 6.99 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 2.58-2.51 (m, 4 H), 1.62-1.52 (m, 4 H), 1.38-1.23 (m, 12 H), 0.92-0.84 (m, 6 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm): 156.2, 155.5, 141.4, 414.0, 139.7, 136.1, 130.5, 129.3, 128.4, 128.2, 127.4, 122.9, 120.3, 118.9, 35.3, 31.5, 31.1, 28.9, 22.4, 13.9

HRMS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+ = 571.2033$ (1 ppm) (calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{40}^{79}\text{BrS}$: 571.2029).

4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-4H-indeno[1,2-b] thiophen-6-amine **56**

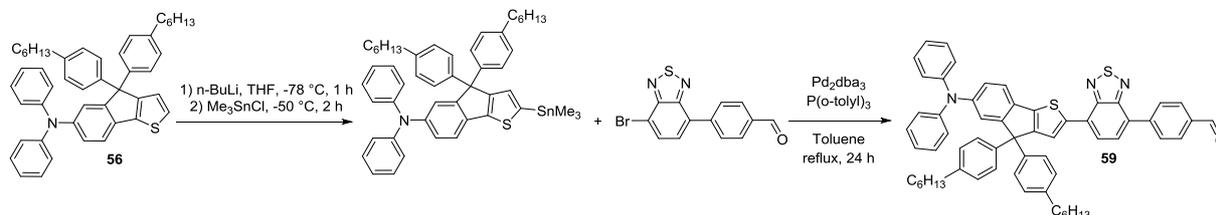


Under argon, Pd₂dba₃ (4 mg, 4.37 μmol, 1% mol) and tri-*tert*-butylphosphine tetrafluoroborate (3 mg, 8.75 μmol, 2% mol) were dissolved with anhydrous toluene (5 mL). After stirred for 15min, a solution of the compound **55** (250 mg, 437.3 μmol, 1.0 equiv) and diphenylamine (81.4 mg, 481.0 μmol, 1.1 equiv) in anhydrous toluene (10 mL) was added. Before refluxed for 48h, we added potassium *tert*-butoxide (161.94 mg, 1.44 mmol, 3.3 equiv) and the resulting mixture was stirred for 30 min at room temperature. The melt was filtered through celite and poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM, 9:1 as eluent to afford pale yellow oil **56** (266 mg, 92 %)

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm): 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.24-7.16 (m, 6 H), 7.13-7.02 (m, 8 H), 7.02-6.92 (m, 8 H), 2.57-2.49 (m, 4 H) 1.61-1.52 (m, 4 H), 1.37-1.24 (m, 12 H), 0.92-0.82 (m, 6 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 155.0, 147.5, 145.4, 141.7, 141.0, 131.9, 128.9, 127.9, 127.5, 126.7, 123.7, 123.01, 122.95, 122.5, 119.6, 62.6, 35.3, 31.5, 31.2, 29.5, 28.9, 22.4, 13.9.

HRMS (ESI): [M]⁺ = 659.3579 (0 ppm) (calcd. for C₄₇H₄₉NS: 659.3580).

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 **59**

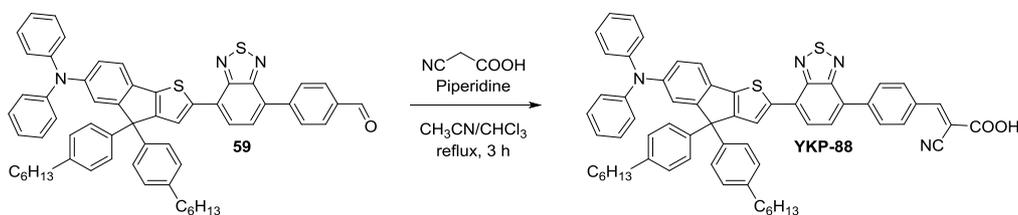
Under argon, the compound **56** (240 mg, 364 μmol , 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (15 mL) then *n*-BuLi (279 μL , 418 μmol , 1.15 equiv) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solution was stirred for an hour at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ before adding *n*-hexane solution of Me_3SnCl (545 μL , 545 μmol , 1.5 equiv) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 *n*-hexane, washed by 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 4-bromo-7-(4-formylbenzyl)-2,1,3-benzothiadiazole (93 mg, 291 μmol , 0.8 equiv). We put this stannic product under argon with Pd_2dba_3 (6.7 mg, 7.27 μmol , 2% mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (4.4 mg, 14.55 μmol , 4% mol). The products were dissolved in anhydrous toluene (20 mL) and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/*n*-hexane, 6:4 as eluent to afford dark red solid **59** (195 mg, 75 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm): 10.09 (s, 1 H), 8.19 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.15 (s, 1 H), 8.02 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.97 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.81 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.42 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.30-6.94 (m, 21 H), 2.62-2.48 (m, 4 H), 1.68-1.45 (m, 4 H), 1.40-1.18 (m, 12 H), 0.94-0.79 (m, 6 H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm): 192.0, 156.2, 155.6, 154.1, 152.7, 147.9, 146.9, 143.5, 143.4, 142.03, 141.95, 141.5, 136.1, 131.6, 130.7, 130.0, 129.5, 129.3, 128.6, 128.4, 128.0, 124.6, 124.3, 123.3, 123.1, 122.1, 120.6, 63.6, 35.8, 32.0, 31.8, 29.4, 22.9, 14.2.

Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{OS}_2$: C, 80.23; H, 6.17; N, 4.68; S, 7.14. Found: C, 80.19; H, 6.06; N, 4.59; S, 6.71.

2-cyano-3-(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)phenyl)acrylic acid **YKP-88**



Under argon, the compound **59** (180 mg, 200 μmol , 1.0 equiv), cyanoacetic acid (85 mg, 1 mmol, 5 equiv), were dissolved in a mixture of acetonitrile (9 mL) and chloroform (9 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 was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 **YKP-88** a dark red solid (179 mg, 93 %).

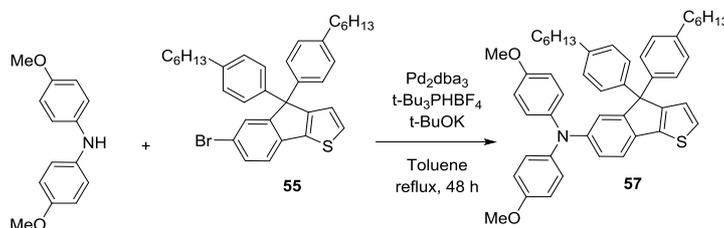
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz): δ (ppm): 8.33 (s, 1 H), 8.31 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.27 (s, 1 H), 8.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.12-8.07 (m, 1 H), 8.00-7.95 (m, 1 H), 7.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.24-7.17 (m, 6 H), 7.15 (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.08-7.01 (m, 8 H), 7.01-6.95 (m, 3 H), 2.59-2.52 (m, 4 H), 1.63-1.53 (m, 4 H), 1.38-1.27 (m, 12 H), 0.91-0.84 (m, 6 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 164.2, 157.4, 156.8, 155.0, 154.4, 153.8, 149.1, 147.9, 144.8, 143.3, 142.9, 142.5, 133.0, 132.3, 131.3, 130.9, 130.4, 130.1, 129.4, 129.2, 125.7, 125.5, 124.3, 124.2, 123.5, 121.5, 116.7, 105.1, 64.7, 36.8, 33.1, 33.0, 31.1, 30.5, 23.9, 14.8.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 964.3835$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$: 964.3839).

o. Synthesis of YKP-89

4,4-bis(4-hexylphenyl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine **57**

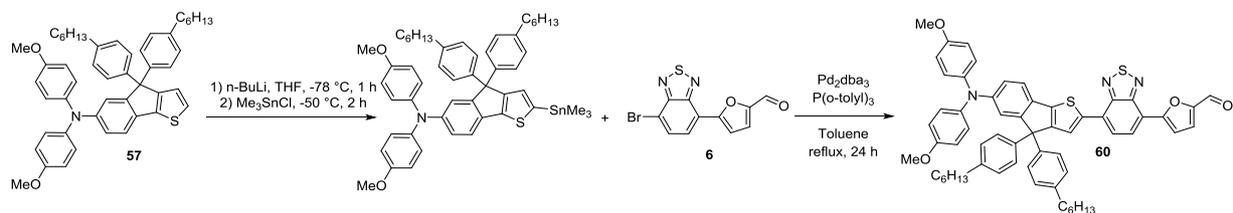


Under argon, Pd₂dba₃ (3.2 mg, 3.50 μmol, 1% mol) and tri-*tert*-butylphosphine tetrafluoroborate (2.0 mg, 7.0 μmol, 2% mol) were dissolved with anhydrous toluene (5 mL). After stirred for 15 min, a solution of the compound **55** (200 mg, 350 μmol, 1.0 equiv) and 4,4'-dimethoxydiphenylamine (88 mg, 385 μmol, 1.1 equiv) in anhydrous toluene (10 mL) was added. Before refluxed for 48 h, we added potassium *tert*-butoxide (130 mg, 1.15 mmol, 3.3 equiv) and the resulting mixture stirred for 30 min at room temperature. The melt was filtered through celite and poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM, 9:1 as eluent to afford pale yellow oil **57** (230 mg, 91 %)

¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ (ppm): 7.41 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.13-7.05 (m, 10 H), 7.04-6.99 (m, 4 H), 6.91-6.86 (m, 4 H), 6.98 (m, 7 H), 6.81 (dd, *J* = 8.2, 2.1 Hz, 1 H), 3.80 (s, 6 H), 2.62-2.55 (m, 4 H), 1.65-1.55 (m, 4 H), 1.40-1.28 (m, 12 H), 0.93-0.86 (m, 6 H).

¹³C NMR ((CD₃)₂CO, 100 MHz): δ (ppm): 156.1, 155.0, 154.7, 147.0, 142.2, 141.2, 140.2, 130.0, 128.2, 127.7, 126.8, 126.1, 123.3, 119.5, 114.7, 62.7, 54.9, 35.2, 31.5, 31.4, 22.4, 13.5.

Anal. Calcd for C₄₉H₅₃NO₂S: C, 81.74; H, 7.42; N, 1.95; S, 4.45. Found: C, 82.22; H, 7.51; N, 1.87; S, 4.27.

5-(7-(6-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-carbaldehyde **60**

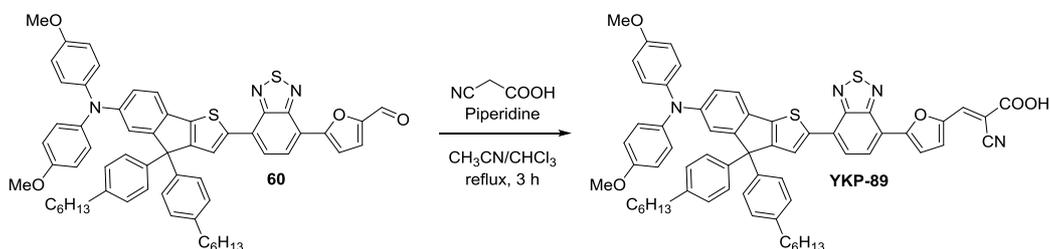
Under argon, the compound **57** (200 mg, 0.28 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (15 mL) then *n*-BuLi (213 μ L, 319 μ mol, 1.15 equiv) was added at -78 °C. The solution was stirred for an hour at -78 °C before adding *n*-hexane solution of Me_3SnCl (417 μ L, 417 μ mol, 1.5 equiv) at -78 °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 *n*-hexane, 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 the compound **6** (69 mg, 222 μ mmol, 0.8 equiv). This stannic product with Pd_2dba_3 (5.1 mg, 5.56 μ mol, 2% mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (3.4 mg, 11.11 μ mol, 4% mol) were dissolved in anhydrous toluene (20 mL) under argon and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/*n*-hexane, 6:4 as eluent to afford corresponding aldehyde **60** as a purple solid (199 mg, 94 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ (ppm): 9.69 (s, 1 H), 8.22 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 8.13 (s, 1 H), 7.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.89-7.81 (m, 1 H), 7.48-7.40 (m, 1 H), 7.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.15-6.99 (m, 12 H), 6.89-6.74 (m, 5 H), 3.78 (s, 6 H), 2.64-2.48 (m, 4 H), 1.67-1.49 (m, 4 H), 1.39-1.20 (m, 12 H), 0.94-0.80 (m, 6 H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 50 MHz): δ (ppm): 177.7, 156.7, 155.9, 152.5, 148.4, 145.0, 142.5, 142.3, 141.3, 141.0, 129.8, 129.5, 129.0, 128.4, 127.1, 126.9, 125.0, 124.5, 120.9, 120.2, 119.7, 119.3, 115.2, 114.4, 63.8, 56.1, 36.1, 32.4, 32.2, 29.8, 23.3, 14.5.

Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$: C, 76.00; H, 6.06; N, 4.43; S, 6.76. Found: C, 76.24; H, 5.99; N, 4.42; S, 6.76.

3-(5-(7-(6-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-yl)-2-cyanoacrylic acid **YKP-89**



Under argon, the compound **60** (180 mg, 190 μmol , 1.0 equiv), cyanoacetic acid (80 mg, 950 μmol , 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (9 mL) and chloroform (9 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 was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 **YKP-89** as a dark purple solid (179 mg, 93 %).

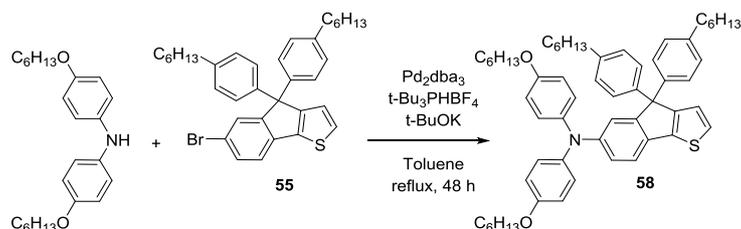
^1H NMR (THF- d_8 , 400MHz): δ (ppm): 8.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.26 (s, 1 H), 8.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.05 (s, 1 H), 7.93 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H), 7.47 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H), 7.09 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.03 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 7.02-6.96 (m, 4 H), 6.83-6.77 (m, 4 H), 3.75 (s, 6 H), 2.60-2.52 (m, 4 H), 1.43-1.32 (m, 4 H), 1.39-1.27 (m, 12 H), 0.92-0.83 (m, 6 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 190.6, 188.8, 175.9, 156.2, 155.4, 152.6, 152.4, 151.5, 148.5, 147.8, 142.1, 141.0, 140.7, 139.8, 139.7, 133.6, 128.0, 127.8, 126.2, 124.5, 124.3, 124.0, 120.0, 119.6, 119.0, 118.7, 114.7, 114.4, 63.2, 54.6, 35.4, 31.7, 31.6, 29.7, 29.1, 22.5, 13.5.

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1014.3840$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{63}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$: 1014.3843).

p. Synthesis of YKP-137

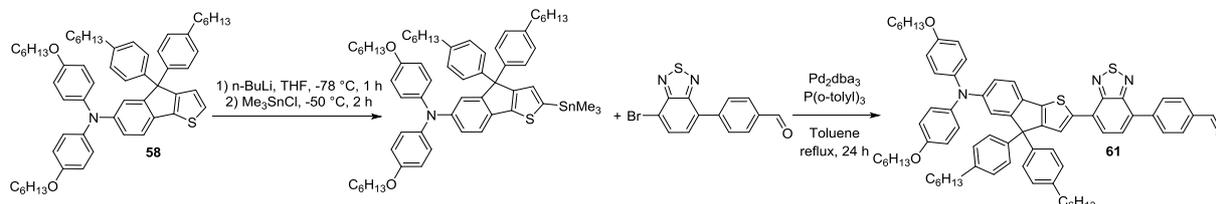
N,N-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-6-amine **58**



Under argon, Pd₂dba₃ (6.4 mg, 7.0 μmol, 1% mol) and tri-*tert*-butylphosphine tetrafluoroborate (4.1 mg, 14.0 μmol, 2% mol) were dissolved with anhydrous toluene (5 mL). After stirred for 15min, a solution of the compound **55** (400 mg, 700 μmol, 1.0 equiv) and di(p-hexyloxyphenyl)amine (284.4 mg, 770 μmol, 1.1 equiv) in anhydrous toluene (10 mL) was added. Before refluxed for 48 h, we added potassium *tert*-butoxide (259 mg, 2.31 mmol, 3.3 equiv) and the resulting mixture stirred for 30 min at room temperature. The melt was filtered through celite and poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na₂SO₄ and concentrated. The crude oil was chromatographed on silica using n-hexane/DCM, 9:1 as eluent to afford pale yellow oil **58** (353 mg, 59 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm): 7.42 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 7.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.15-7.06 (m, 10 H), 7.04-6.99 (m, 4 H), 6.92-6.86 (m, 4 H), 6.82 (dd, 1 H, *J* = 8.2, 2.1 Hz), 4.00 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H), 2.63-2.56 (m, 4 H), 1.85-1.76 (m, 4 H), 1.67-1.58 (m, 4 H), 1.56-1.47 (m, 4 H), 1.45-1.30 (m, 20 H), 0.99-0.88 (m, 12 H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 157.0, 156.5, 156.1, 148.5, 143.7, 142.6, 142.3, 131.4, 129.6, 129.1, 128.2, 127.6, 124.8, 121.14, 121.10, 121.0, 116.7, 69.4, 64.2, 36.7, 33.0, 32.94, 32.85, 27.1, 23.88, 23.85, 14.90, 14.88.

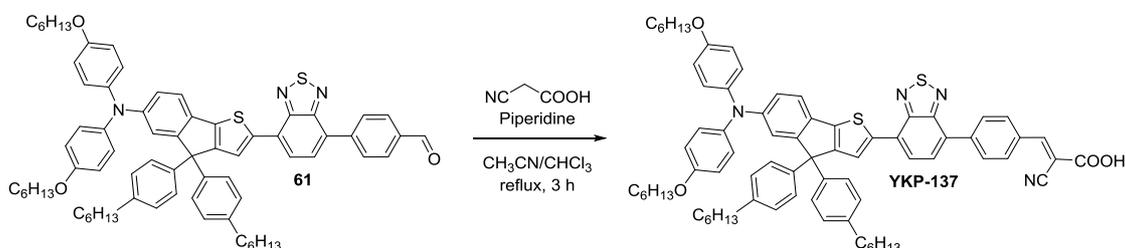
4-(7-(6-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzaldehyde **61**

Under argon, the compound **58** (300 mg, 349 μmol , 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (20 mL) then *n*-BuLi (287 μL , 401 μmol , 1.15 equiv) was added at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The solution was stirred for an hour at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ before adding *n*-hexane solution of Me_3SnCl (523 μL , 523 μmol , 1.5 equiv) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. 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 *n*-hexane, 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 4-bromo-7-(4-formylbenzyl)-2,1,3-benzothiadiazole (99 mg, 311 μmol , 0.89 equiv). This stannic product with Pd_2dba_3 (6.4 mg, 7.0 μmol , 2% mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (4.2 mg, 14.0 μmol , 4% mol) were dissolved in anhydrous toluene (30 mL) under argon and refluxed for 24 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with DCM, washed with water, dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using DCM/*n*-hexane, 5:5 as eluent to afford corresponding aldehyde **61** as a purple solid (275 mg, 81 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm): 10.17 (s, 1 H), 8.32 (s, 1 H), 8.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.13-8.08 (m, 3 H), 7.97 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.48 (d, 1 H, $J = 8.3$ Hz), 7.22-7.18 (m, 4 H), 7.17-7.13 (m, 4 H), 7.09 (d, 1 H, $J = 3.1$ Hz), 7.08-7.03 (m, 4 H), 6.93-6.88 (m, 4 H), 6.85 (dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, 1 H), 4.01 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H), 2.64-2.57 (m, 4 H), 1.85-1.76 (m, 4 H), 1.66-1.57 (m, 4 H), 1.56-1.48 (m, 4 H), 1.43-1.28 (m, 20 H), 0.98-0.92 (m, 6 H), 0.91-0.86 (m, 6 H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm): 192.6, 156.8, 156.1, 154.6, 153.2, 148.8, 144.7, 143.8, 143.0, 142.3, 141.5, 141.3, 137.1, 131.07, 131.05, 130.7, 130.5, 130.23, 130.17, 129.3, 128.8, 127.4, 125.3, 125.1, 121.2, 120.4, 119.8, 116.3, 68.9, 36.2, 32.5, 32.43, 32.35, 26.6, 23.4, 23.3, 14.41, 14.38.

3-(4-(7-(6-(bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid **YKP-137**



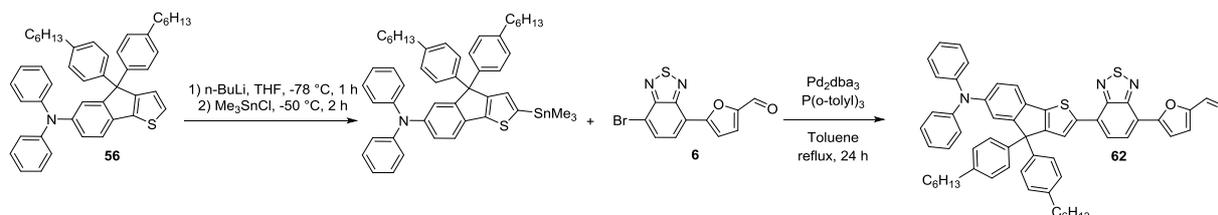
Under argon, the compound **61** (275 mg, 250 μmol , 1.0 equiv), cyanoacetic acid (213 mg, 2.5 mmol, 10 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (20 mL) and chloroform (10 mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 **YKP-137** a dark blue-purple solid (253 mg, 87 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400MHz): δ (ppm): 8.32 (m, 3 H), 8.24 (s, 1 H), 8.22 (m, 2 H), 8.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.96 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.18-7.12 (m, 4 H), 7.09 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.07-7.01 (m, 4 H), 7.00-6.95 (m, 4 H), 6.85-6.76 (m, 5 H), 3.92 (t, $J = 6.4$ Hz, 4 H), 2.61-2.51 (m, 4 H), 1.81-1.73 (m, 4 H), 1.64-1.54 (m, 4 H), 1.54-1.44 (m, 4 H), 1.43-1.27 (m, 20 H), 0.99-0.90 (m, 6 H), 0.90-0.84 (m, 6 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 163.9, 156.6, 156.2, 154.5, 153.8, 153.3, 148.7, 144.8, 143.1, 142.4, 142.0, 141.6, 141.3, 132.4, 131.8, 130.1, 129.7, 129.0, 128.8, 127.1, 125.1, 124.9, 120.8, 120.6, 120.0, 115.9, 68.7, 64.2, 36.4, 32.7, 32.5, 30.3, 30.1, 26.8, 23.53, 23.47, 14.4.

q. Synthesis of DJ-214

5-(7-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-carbaldehyde **62**

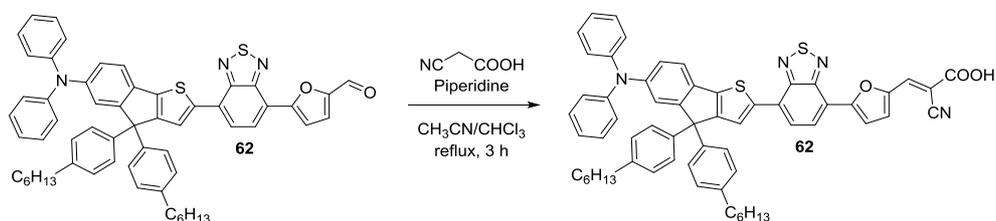


Under argon, the compound **56** (650 mg, 0.98 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in distilled THF (30 mL) then *n*-BuLi (0.43 mL, 1.01 mmol, 1.05 equiv) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solution was stirred for an hour at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ before adding a *n*-hexane solution of Me_3SnCl (1.01 mL, 1.01 mmol, 1.05 equiv) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 *n*-hexane, dried on Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The resulting oil was engaged without any further purification in a Stille coupling with the compound **6** (243 mg, 0.78 mmol, 0.8 equiv). This stannic product with Pd_2dba_3 (18 mg, 20 μmol , 2% mol) and $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ (12 mg, 40 μmol , 4% mol) were dissolved in anhydrous toluene (20 mL) under argon and refluxed for 12 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The crude solid was chromatographed on silica using cyclohexane/DCM, 6:4 as eluent to afford red solid **62** (490 mg, 70 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.72 (s, 1 H), 8.10 (s, 1 H), 8.42 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 8.09 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 7.74 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.25-7.18 (m, 5 H), 7.21 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 7.20 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.10-7.05 (m, 4 H), 7.02-6.96 (m, 3 H), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 2.55 (t, J = 7.3 Hz, 4 H), 1.63-1.53 (m, 4 H), 1.38-1.25 (m, 12 H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 177.3, 156.0, 155.5, 152.2, 151.8, 147.5, 146.6, 144.3, 141.6, 141.4, 140.8, 131.3, 129.2, 128.3, 127.8, 126.5, 124.6, 124.5, 124.3, 124.1, 123.9, 123.6, 123.0, 122.9, 122.0, 120.4, 119.1, 118.8, 113.9, 63.3, 35.5, 31.7, 31.4, 29.1, 22.6, 14.1.

2-cyano-3-(5-(7-(6-(diphenylamino)-4,4-bis(4-hexylphenyl)-4H-indeno[1,2-b]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-yl)acrylic acid **DJ-214**



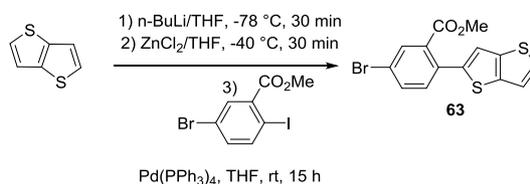
Under argon, the compound **62** (470 mg, 0.52 mmol, 1.0 equiv), cyanoacetic acid (225 mg, 2.65 mmol, 5.0 equiv), were dissolved in a mixture of acetonitrile (60mL) and chloroform (40mL). A catalytic amount of piperidine was added and the solution was refluxed for 3 hours. Solvent was removed under reduced pressure and the solid was dissolved in chloroform. The organic phase was washed with HCl solution (2 M), 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 **DJ-214** a dark purple solid (472 mg, 93 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz): δ (ppm): 8.40-8.20 (m, 2 H), 7.09 (br. s, 2 H), 7.90 (br. s, 1 H), 7.42 (br. s, 2 H), 7.30-7.15 (m, 9 H), 7.15-6.95 (m, 11 H), 2.58 (t, $J = 7.4$ Hz, 4 H), 1.66-1.56 (m, 4 H), 1.43-1.27 (m, 12 H), 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 6 H).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz): δ (ppm): 156.1, 155.5, 155.0, 151.9, 151.3, 148.6, 147.7, 146.6, 144.2, 141.9, 141.1, 136.8, 131.5, 129.0, 128.1, 127.8, 126.5, 124.4, 124.1, 122.82, 122.78, 122.0, 120.2, 118.9, 116.0, 114.7, 63.3, 35.4, 31.7, 31.6, 29.1, 22.5, 13.4.

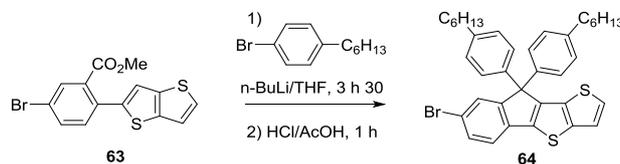
r. Synthesis of MG-207

Methyl 5-bromo-2-(thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)benzoate **63**



To a stirred solution of thienothiophene (2.0 g, 14.3 mmol, 1.0 equiv) in anhydrous THF (40 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of n-BuLi (2.5 M, 5.8 mL, 14.4 mmol, 1.01 equiv) under argon. The resulting solution was stirred for 30 min. A solution of ZnCl₂ (2.1 g, 15.7 mmol, 1.1 equiv) in anhydrous THF (15.7 mL) was then added dropwise to the reaction mixture, warmed up to room temperature and stirred for 30 min. To a solution of ethyl 5-bromo-2-iodobenzoate (4.62 g, 13.5 mmol, 0.95 equiv) and Pd(PPh₃)₄ (1.48 g, 1.3 mmol, 9% mol) in anhydrous THF (60 mL), the above freshly prepared zinc reagent was added at room temperature under argon. The mixture was kept stirring at room temperature for 15 h. The reaction mixture was quenched with H₂O and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water followed by brine and dried with anhydrous Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography on silica gel (Petroleum Ether/CH₂Cl₂, 9:1) to obtain **63** as an off-white oil (4.3 g, 85 %).

¹H NMR (Acetone-d₆, 200 MHz) δ (ppm): 7.88 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.80 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1 H), 7.62 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H), 7.57 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.48-7.38 (m, 2 H), 3.76 (s, 3 H)

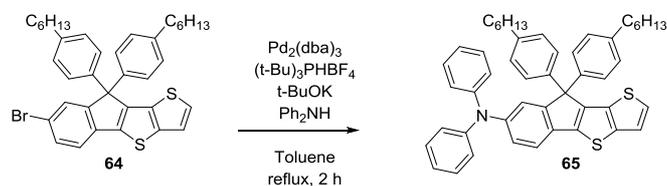
7-bromo-9,9-bis(4-hexylphenyl)-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophene **64**


To a solution of 1-bromo-4-n-hexylbenzene (2.32 mL, 11.3 mmol, 4.5 equiv) in dry THF (20 mL) was added slowly a 2.5 M n-butyllithium/hexane solution (3.96 mL, 9.9 mmol, 4.0 equiv) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting mixture was allowed to stir at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h, and then was added to a solution of the compound **63** (888 mg, 2.5 mmol, 1.0 equiv) in dry THF (10 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dropwise. After the addition, the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 h 30. Then the reaction mixture was quenched with water and extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in boiling acetic acid (20 mL), and concentrated HCl(aq) (2 mL) was added dropwise. After refluxed for 1 hour, the mixture was poured into ice water, extracted with EtOAc. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel using pentane as the eluent affording the desired colorless oil **64** (1.3 g, 83 %).

^1H NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 7.65-7.64 (m, 1H), 7.57-7.54 (m, 3 H), 7.49 (d, $J = 5.3\text{ Hz}$, 1 H), 7.17-7.10 (m, 8 H), 2.60-2.52 (m, 4 H), 1.62-1.52 (m, 4 H), 1.38-1.22 (m, 12 H), 0.90-0.82 (m, 6 H)

^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 156.4, 147.5, 143.8, 142.9, 142.3, 140.5, 138.0, 134.3, 131.8, 129.9, 129.5, 128.8, 128.6, 121.65, 121.60, 119.9, 100.9, 64.3, 36.1, 32.4, 32.2, 29.8, 23.2, 14.3

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{39}^{79}\text{BrS}_2$: C, 70.79; H, 6.26; N, 0.00; S, 10.22. Found: C, 71.44; H, 6.31; N, 0.00; S, 10.09.

9,9-bis(4-hexylphenyl)-N,N-diphenyl-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophen-7-amine **65**

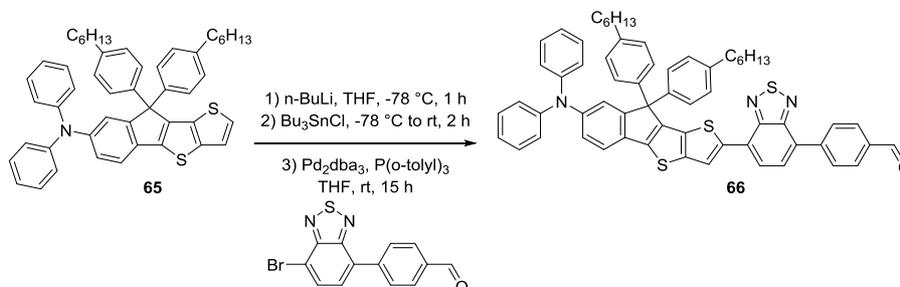
The compound **64** (650 mg, 1.04 mmol, 1.0 equiv), diphenylamine (166 mg, 0.98 mmol, 0.95 equiv), potassium tert-butoxide (349 mg, 3.11 mmol, 3.0 equiv), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (47 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv), and $(\text{t-Bu})_3\text{PHBF}_4$ (30 mg, 0.10 mmol, 0.10 equiv) were transferred to a Schlenk flask and connected to a Schlenk line. The flask was subjected to three vacuum/nitrogen refill cycles. Anhydrous toluene was added (10 mL), and the mixture was refluxed for 2 hours. The product was collected by extraction with addition of EtOAc and water, followed by a brine solution. The toluene/EtOAc layer was dried with Na_2SO_4 , filtered, and concentrated by a rotary evaporator. The collected residue was purified by silica gel column chromatography (Pentane/ CH_2Cl_2 , 9:1) afforded the desired yellow film **65** (585 mg, 83 %).

^1H NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 7.47-7.43 (m, 2 H), 7.42 (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H), 7.28-7.21 (m, 5 H), 7.10-6.99 (m, 14 H), 6.97 (dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, 1 H), 2.58-2.50 (m, 4 H), 1.60-1.51 (m, 4 H), 1.36-1.24 (m, 12 H), 0.91-0.82 (m, 6 H)

^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 155.6, 148.5, 147.1, 146.2, 143.5, 142.52, 142.49, 141.1, 134.7, 133.3, 130.2, 129.3, 128.7, 127.6, 124.9, 123.89, 123.85, 122.7, 121.5, 120.6, 64.0, 36.1, 32.4, 32.2, 29.8, 23.3, 14.4

Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{NS}_2$: C, 82.19; H, 6.90; N, 1.96; S, 8.96. Found: C, 82.46; H, 6.89; N, 1.93; S, 8.87.

4-(7-(7-(diphenylamino)-9,9-bis(4-hexylphenyl)-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzaldehyde **66**



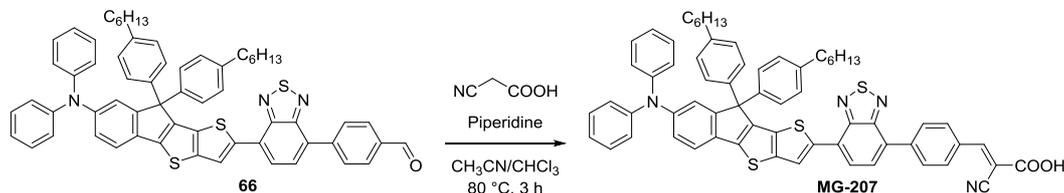
To a stirred solution of **65** (250 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv) in anhydrous THF (5 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*BuLi (2.5 M, 154 μ L, 0.38 mmol, 1.1 equiv) under argon. The resulting solution was stirred for 30 min at -78 °C. A solution of ZnCl₂ (57 mg, 0.42 mmol, 1.2 equiv) in anhydrous THF (1 mL) was then added dropwise to the reaction mixture, warmed up to room temperature and stirred for 30 min. To a solution of **2** (106 mg, 0.33 mmol, 0.95 equiv) and Pd(PPh₃)₄ (36 mg, 0.03 mmol, 9% mol) in anhydrous THF (5 mL), the above freshly prepared zinc reagent was added at room temperature under argon. The mixture was kept stirring at room temperature for 2 h. The reaction mixture was quenched with H₂O and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water followed by brine and dried with anhydrous Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography on silica gel (Pentane/CH₂Cl₂, 6:4 to 1:1) to obtain **66** as purple solid (215 mg, 68 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ (ppm): 10.09 (s, 1 H), 8.58 (s, 1 H), 8.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.89 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.78 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.37 (d, *J* = 8.22 Hz, 1 H), 7.27-7.20 (m, 5 H), 7.16-6.94 (m, 15 H), 2.59-2.53 (m, 4 H), 1.62-1.53 (m, 4 H), 1.38-1.23 (m, 12 H), 0.89-0.82 (m, 6 H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ (ppm): 192.1, 155.4, 154.2, 152.9, 147.9, 147.0, 145.6, 145.1, 143.4, 143.0, 142.5, 140.5, 140.1, 136.2, 135.0, 132.3, 131.2, 130.13, 130.08, 129.6, 129.3, 128.9, 128.3, 128.1, 125.2, 124.7, 123.5, 123.2, 122.5, 121.9, 120.4, 63.5, 35.9, 32.1, 31.8, 29.5, 23.0, 14.3

Anal. Calcd for C₆₂H₅₅N₃OS₃: C, 78.03; H, 5.81; N, 4.40; S, 10.08. Found: C, 78.03; H, 5.79; N, 4.33; S, 10.15.

(E)-2-cyano-3-(4-(7-(7-(diphenylamino)-9,9-bis(4-hexylphenyl)-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl)acrylic acid **MG-207**



The compound **66** (201 mg, 0.21 mmol, 1.0 equiv) and cyanoacetic acid (90 mg, 1.05 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}$, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired purple solid **MG-207** (213 mg, 99 %).

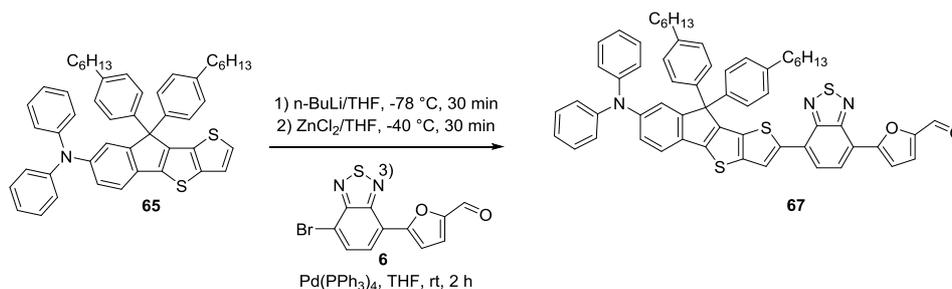
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) δ (ppm): 8.66 (s, 1 H), 8.31 (s, 1 H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 8.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $J = 8.22$ Hz, 1 H), 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.24-7.17 (m, 4 H), 7.17-7.11 (m, 4 H), 7.10-7.03 (m, 8 H), 7.02-6.94 (m, 3 H), 2.60-2.50 (m, 4 H), 1.64-1.52 (m, 4 H), 1.39-1.23 (m, 12 H), 0.92-0.82 (m, 6 H)

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ (ppm): 163.6, 155.9, 154.4, 153.7, 153.2, 148.4, 147.4, 146.3, 145.2, 143.3, 142.3, 142.1, 141.1, 140.6, 135.7, 132.9, 132.4, 131.6, 131.1, 130.3, 129.8, 129.4, 129.0, 128.7, 128.4, 125.5, 124.9, 123.7, 123.6, 122.8, 122.5, 120.6, 116.1, 104.4, 64.0, 36.2, 32.5, 32.3, 29.9, 23.3, 14.2

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1020.3560$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{65}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$: 1020.3560).

s. Synthesis of MG-214

5-(7-(7-(diphenylamino)-9,9-bis(4-hexylphenyl)-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-carbaldehyde **67**



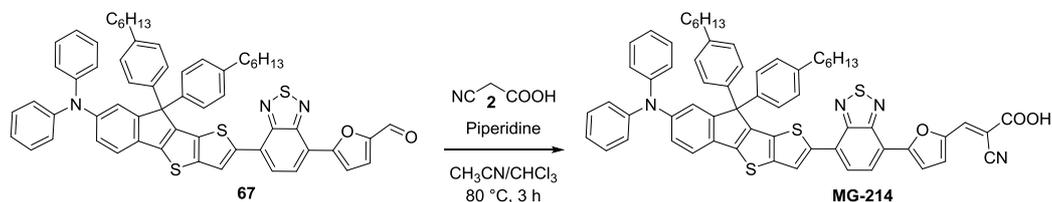
To a stirred solution of **65** (200 mg, 0.28 mmol, 1.0 equiv) in anhydrous THF (10 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of nBuLi (2.5 M, 123 μ L, 0.31 mmol, 1.1 equiv) under argon. The resulting solution was stirred for 30 min at -78 °C. A solution of ZnCl₂ (46 mg, 0.34 mmol, 1.2 equiv) in anhydrous THF (5 mL) was then added dropwise to the reaction mixture, warmed up to room temperature and stirred for 30 min. To a solution of **6** (78 mg, 0.25 mmol, 0.9 equiv) and Pd(PPh₃)₄ (29 mg, 0.03 mmol, 9% mol) in anhydrous THF (5 mL), the above freshly prepared zinc reagent was added at room temperature under argon. The mixture was kept stirring at room temperature for 2 hours. The reaction mixture was quenched with H₂O and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water followed by brine and dried with anhydrous Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude was further purified by column chromatography on silica gel (Pentane/CH₂Cl₂, 1:1) to obtain **67** as a purple solid (72 mg, 30 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 9.71 (s, 1 H), 8.60 (s, 1 H), 8.21 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.86 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 7.80 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.41 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.28 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.25-7.19 (m, 4 H), 7.14 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 7.11-7.04 (m, 8 H), 7.04-6.96 (m, 3 H), 2.59-2.52 (m, 4 H), 1.63-1.54 (m, 4 H), 1.37-1.24 (m, 12 H), 0.89-0.83 (m, 6 H)

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 177.4, 155.32, 155.30, 152.4, 152.0, 151.9, 147.7, 146.7, 145.5, 145.3, 142.8, 141.9, 140.2, 139.6, 135.3, 132.1, 129.3, 128.8, 128.6, 128.1, 126.5, 124.6, 124.4, 123.1, 123.0, 121.9, 120.1, 119.6, 114.2, 63.3, 35.7, 31.9, 31.5, 29.3, 22.8, 14.2

HRMS (ESI): [M]⁺ = 943.3294 (0 ppm) (calcd. for C₆₀H₅₃N₃O₂S₃: 943.3294).

(E)-2-cyano-3-(5-(7-(7-(diphenylamino)-9,9-bis(4-hexylphenyl)-9H-indeno[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)furan-2-yl)acrylic acid **MG-214**



The compound **67** (71 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv) and cyanoacetic acid (32 mg, 0.38 mmol, 5.0 equiv) were dissolved in a mixture of acetonitrile (10 mL) and chloroform (5 mL). A few drops of piperidine were added and the reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours. Solvents were removed under reduced pressure. The solid was taken in chloroform, washed with HCl 2 M, dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}$, 1:0:0 to 95:5:0 to 90:5:5) to obtain the desired purple solid **MG-214** (75 mg, 99 %).

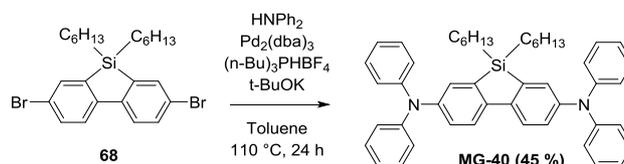
^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) δ (ppm): 8.65 (s, 1 H), 8.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 8.07-8.02 (m, 2 H), 7.91 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.45 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.29 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.24-7.17 (m, 4 H), 7.16-7.11 (m, 4 H), 7.10-7.03 (m, 8 H), 7.01-6.95 (m, 3 H), 2.59-2.52 (m, 4 H), 1.63-1.53 (m, 4 H), 1.40-1.24 (m, 12 H), 0.91-0.82 (m, 6 H)

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ (ppm): 163.9, 156.0, 155.9, 152.8, 152.3, 149.3, 148.2, 147.4, 146.3, 145.6, 143.4, 142.3, 141.0, 140.6, 137.8, 136.2, 132.8, 129.8, 129.0, 128.6, 127.3, 125.5, 125.4, 124.9, 123.6, 123.1, 122.5, 120.6, 120.1, 116.5, 115.7, 99.9, 64.0, 36.2, 32.5, 32.3, 30.4, 29.9, 23.3, 14.2

HRMS (ESI): $[M]^+ = 1010.3352$ (0 ppm) (calcd. for $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3$: 1010.3353).

t. Synthesis of MG-40

5,5-dihexyl-N3,N3,N7,N7-tetraphenyl-5H-dibenzo[b,d]silole-3,7-diamine **MG-40**



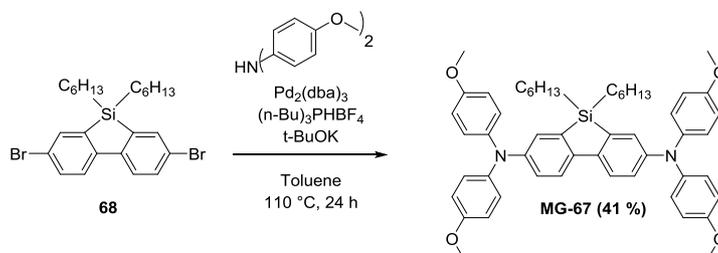
The compound **68** (611 mg, 1.20 mmol, 1 equiv), diphenylamine (447 mg, 2.64 mmol, 2.2 equiv), potassium tert-butoxide (297 mg, 2.64 mmol, 2.2 equiv), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (22 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv), and $(n\text{-Bu})_3\text{PHBF}_4$ (14 mg, 0.05 mmol, 0.04 equiv) were transferred to a Schlenk flask and connected to a Schlenk line. The flask was subjected to three vacuum/nitrogen refill cycles in order to remove water and oxygen. Anhydrous toluene was added (12 mL), and the mixture was stirred for 12 h at $110\text{ }^\circ\text{C}$ or until the reaction was complete by TLC analysis. The product was collected by extraction with addition of EtOAc and water, followed by a brine solution. The toluene/EtOAc layer was dried with MgSO_4 , filtered, and concentrated by a rotary evaporator. The crude material was purified by column chromatography (Hexane/ CH_2Cl_2 , 95:5). The fractions containing the product **MG-40**, contaminated by diphenylamine in excess, were taken again in a minimum of pentane then a large amount of MeOH was added and the flask containing this mixture was put in a bath of liquid nitrogen to crystallize the product **MG-40** as a white solid (283 mg, $r = 45\%$).

^1H NMR (Acetone- d_6 , 200 MHz) δ (ppm): 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.38 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 7.35-7.24 (m, 8 H), 7.15-6.98 (m, 14 H), 1.38-1.08 (m, 16 H), 0.97-0.75 (m, 10 H)

^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 148.8, 147.3, 144.0, 139.8, 130.1, 129.9, 127.0, 124.6, 123.5, 122.3, 33.4, 32.1, 24.6, 23.1, 14.3, 12.8

u. Synthesis of MG-67

5,5-dihexyl-N3,N3,N7,N7-tetrakis(4-methoxyphenyl)-5H-dibenzo[b,d]silole-3,7-diamine **MG-67**

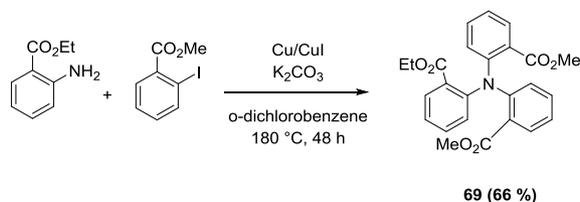


The compound **68** (343 mg, 0.67 mmol, 1 equiv), 4,4'-dimethoxydiphenylamine (340 mg, 1.48 mmol, 3.0 equiv), potassium tert-butoxide (227 mg, 2.02 mmol, 3.0 equiv), Pd₂(dba)₃ (31 mg, 0.03 mmol, 0.05 equiv), and (n-Bu)₃PHBF₄ (20 mg, 0.07 mmol, 0.10 equiv) were transferred to a Schlenk flask and connected to a Schlenk line. The flask was subjected to three vacuum/nitrogen refill cycles in order to remove water and oxygen. Anhydrous toluene was added (10 mL), and the mixture was stirred for 12 h at 110 °C or until the reaction was complete by TLC analysis. The product was collected by extraction with addition of EtOAc and water, followed by a brine solution. The toluene/EtOAc layer was dried with MgSO₄, filtered, and concentrated by a rotary evaporator. The crude material was purified by column chromatography (Hexane/CH₂Cl₂, 95:5) to obtain the desired product **MG-67** as an off-white solid (215 mg, r = 40 %).

¹H NMR (Acetone-d₆, 200 MHz) δ (ppm): 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.21 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.03 (m, 4 H), 6.94-6.84 (m, 10 H), 3.78 (s, 12 H), 1.34-1.13 (m, 16 H), 0.92-0.78 (m, 10 H)

¹³C NMR (Acetone-d₆, 50 MHz) δ (ppm): 156.8, 143.5, 139.1, 131.3, 129.9, 129.4, 126.8, 123.9, 121.8, 115.6, 55.8, 33.6, 32.3, 24.8, 23.3, 14.5, 13.0

v. Synthesis of MG-130 and MG-166

Dimethyl 2,2'-((2-(ethoxycarbonyl)phenyl)azanediyl)dibenzoate **69**

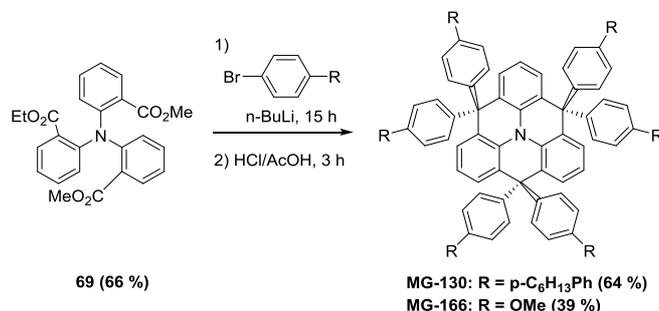
A mixture of ethyl anthranilate (9.0 mL, 61 mmol, 1.0 equiv), methyl 2-iodobenzoate (29 mL, 189 mmol, 3.1 equiv), K_2CO_3 (22 g, 159 mmol, 2.6 equiv), Cu (0.9 g, 12 mmol, 0.2 equiv) and CuI (1.3 g, 6.0 mmol, 0.1 mmol) in *o*-dichlorobenzene (80 mL) was heated at 180 °C under Ar for 48 hours. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was chromatographed on silica gel (Hexane/EtOAc, 8:2) to obtain the desired product **69** (9.0 g, r = 34 %) as a yellow solid.

1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ (ppm): 7.66-7.52 (m, 3 H), 7.43-7.28 (m, 3 H), 7.16-6.98 (m, 6 H), 3.82 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 3.38 (s, 3 H), 3.36 (s, 3 H), 1.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ (ppm): 167.9, 147.1, 146.9, 132.4, 132.3, 132.1, 131.1, 130.9, 129.7, 123.7, 123.6, 123.3, 60.9, 51.8, 51.8, 14.0

Anal. Calcd for $C_{25}H_{23}NO_6$: C, 69.27; H, 5.35; N, 3.23. Found: C, 69.10; H, 5.36; N, 3.16.

General procedure for the synthesis of **MG-130** and **MG-166**.



To a solution of the bromine compound in dry THF (20 mL) was added slowly a 2.5 M n-butyllithium/hexane solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting mixture was allowed to stir at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h, and then a solution of the compound **69** in dry THF (20 mL) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dropwise. After the addition, the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Then the reaction mixture was quenched with minimum water, and solvent was evaporated. The residue was washed with water, ethanol and hexane, then dried under vacuum. The dried solid was dissolved in boiling acetic acid (7.5 mL), and concentrated HCl (aq) (0.75 mL) was added dropwise. After refluxed for 3 hours, the mixture was poured into ice water, extracted with EtOAc then with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as the eluent to afford the desired product.

4,4,8,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **MG-130**

1-bromo-4-n-hexylbenzene (5.0 mL, 24.2 mmol, 10.5 equiv), n-BuLi (9.8 mL, 24.5 mmol, 10.6 equiv), compound **69** (1.0 g, 2.3 mmol, 1.0 equiv). Product **MG-130** (1.8 g, 64 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 6.97-6.92 (m, 3 H), 6.90-6.80 (m, 18 H), 6.76-6.59 (m, 12 H), 2.58-2.49 (m, 12 H), 1.66-1.56 (m, 12 H), 1.42-1.28 (m, 36 H), 0.95-0.86 (m, 18 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 143.9, 140.4, 135.3, 130.2, 128.8, 128.3, 127.4, 122.3, 55.4, 35.7, 31.9, 31.6, 29.4, 22.8, 14.2

Anal. Calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{111}\text{N}$: C, 89.87; H, 9.00; N, 1.13. Found: C, 89.57; H, 8.84; N, 0.99.

Table 39 : Crystal data and structure refinement for MG-130

Identification code	MG-130
Empirical formula	C ₉₃ H ₁₁₁ N
Formula weight	1242.82
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 _{1/c}
Unit cell dimensions	a = 21.5377(15) Å alpha = 90 deg. b = 21.122(2) Å beta = 108.215(7) deg. c = 17.1592(11) Å gamma = 90 deg.
Volume, Z	7415.0(11) Å ³
Density (calculated)	1.113 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹
F(000)	2704
Crystal size	1.1910 x 0.6484 x 0.2193 mm
Theta range for data collection	3.119 to 26.372 deg
Limiting indices	-26<=h<=26, -26<=k<=20, -21<=l<=18
Reflections collected	34459
Independent reflections	15123 [R(int) = 0.0691]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.986 and 0.960
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15123 / 30 / 938
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0859, wR2 = 0.1832
R indices (all data)	R1 = 0.1786, wR2 = 0.2360
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.277 e.Å ⁻³

4,4,8,8,12,12-hexakis(4-methoxyphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **MG-166**

4-bromoanisole (3.5 mL, 22.3 mmol, 10.5 equiv), n-BuLi (9.0 mL, 22.5 mmol, 10.6 equiv), compound **69** (920 mg, 2.1 mmol, 1.0 equiv). Product **MG-166** (1.0 g, 39 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 7.04-6.92 (m, 3 H), 6.91-6.81 (m, 6 H), 6.65 (d, $J = 9.1$ Hz, 12 H), 6.58 (d, $J = 9.1$ Hz, 12 H), 3.75 (s, 18 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 157.6, 138.4, 135.5, 131.3, 129.0, 127.8, 122.5, 112.7, 55.1, 54.6

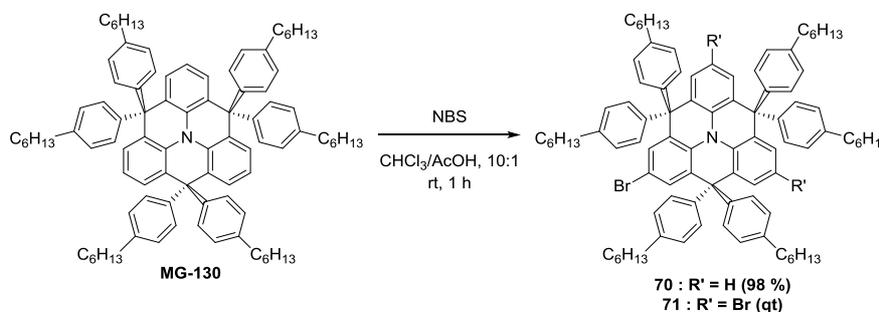
Anal. Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{NO}_6$: C, 82.42; H, 5.60; N, 1.53. Found: C, 81.87; H, 5.48; N, 1.39.

Table 40 : Crystal data and structure refinement for MG-166

Identification code	MG-166
Empirical formula	C ₆₃ H ₅₁ N O ₆
Formula weight	918.04
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	?
Unit cell dimensions	a = 21.9770(8) Å alpha = 90 deg. b = 11.4566(3) Å beta = 91.297(3) deg. c = 37.1142(12) Å gamma = 90 deg.
Volume, Z	9342.2(5) Å ³
Density (calculated)	1.305 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹
F(000)	3872
Crystal size	0.800 x 0.395 x 0.202 mm
Theta range for data collection	2.005 to 26.372 deg
Limiting indices	-27<=h<=25, -13<=k<=14, -42<=l<=46
Reflections collected	22448
Independent reflections	9550 [R(int) = 0.0276]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.985 and 0.962
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9550 / 1956 / 1170
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1223
R indices (all data)	R1 = 0.0962, wR2 = 0.1456
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.308 and -0.228 e.Å ⁻³

w. Synthesis of MG-135 and MG-148

General procedure for bromination.



The compound **MG-130** was dissolved in CHCl_3 (10 mL) and AcOH (1.0 mL). NBS was added at room temperature and the solution was stirred for 1 hour at room temperature. The reaction was quenched by water. The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to obtain the pure product.

2-bromo-4,4,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **70**

Compound **MG-130** (300 mg, 0.24 mmol, 1.0 equiv), NBS (43 mg, 0.24 mmol, 1.0 equiv). White product **70** (312 mg, 98 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 6.98-6.91 (m, 4 H), 6.91-6.79 (m, 14 H), 6.79-6.75 (m, 2 H), 6.73-6.54 (m, 12 H), 2.58-2.47 (m, 12 H), 1.65-1.54 (m, 12 H), 1.42-1.25 (m, 36 H), 0.97-0.82 (m, 18 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 140.4, 135.0, 134.6, 131.0, 130.5, 130.2, 130.1, 130.1, 129.9, 129.0, 128.8, 128.5, 128.4, 128.4, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 122.7, 115.3, 55.3, 55.3, 35.7, 31.9, 31.6, 31.5, 29.4, 29.4, 22.8, 14.2

Anal. Calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{110}\text{BrN}$: C, 84.51; H, 8.39; N, 1.06. Found: C, 84.65; H, 8.30; N, 0.96.

2,6,10-tribromo-4,4,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **71**

Compound **MG-130** (300 mg, 0.24 mmol, 1.0 equiv), NBS (43 mg, 0.24 mmol, 1.0 equiv). White product **71** (238 mg, qt).

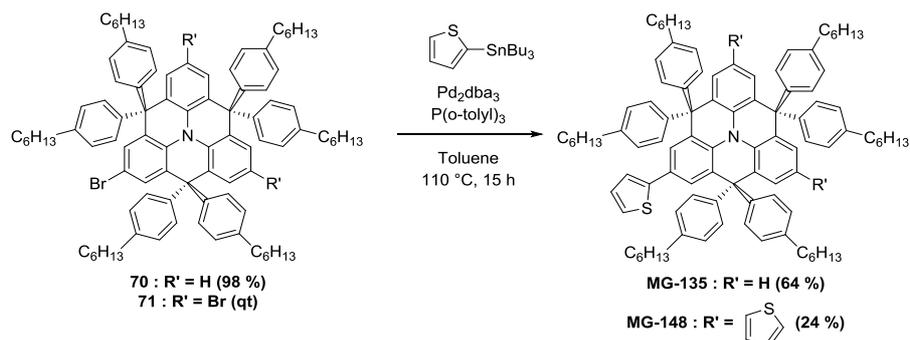
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 6.92 (s, 6 H), 6.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 12 H), 6.59 (d, $J = 8.1$ Hz, 12 H), 2.56-2.52 (m, 12 H), 1.64- 1.58 (m, 12 H), 1.41-1.30 (m, 36 H), 0.94-0.89 (m, 18 H).

Experimental part

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 142.0, 141.2, 141.0, 133.9, 130.7, 130.5, 129.8, 127.7, 55.1, 35.5, 31.8, 31.3, 29.2, 22.7, 14.1.

Anal. Calcd for $\text{C}_{93}\text{H}_{108}\text{NBr}_3$: C, 75.49; H, 7.36; N, 0.95. Found: C, 75.62; H, 7.31; N, 0.84.

General procedure for Stille coupling.



Under argon, the bromine compound, 2-(tributylstannyl)thiophene, Pd_2dba_3 (4 % mol) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (30% mol) were dissolved in anhydrous toluene (20.0 mL) and stirred at 110 °C for 15 hours. The mixture was then poured into HCl (2 M). The organic phase was extracted with Et_2O , washed with HCl (2 M), dried over Na_2SO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (Hexane/ CH_2Cl_2 , 9:1) to obtain the pure product.

4,4,8,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-2-(thiophen-2-yl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **MG-135**

Compound **70** (306 mg, 0.23 mmol, 1.0 equiv), 2-(tributylstannyl)thiophene (81 μL , 0.23 mmol, 1.1 equiv). White solid **MG-135** (195 mg, 64 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.05 (s, 2 H), 7.00-6.93 (m, 3 H), 6.93-6.77 (m, 18 H), 6.77-6.60 (m, 12 H), 2.63-2.43 (m, 12 H), 1.65-1.50 (m, 12 H), 1.43-1.17 (m, 36 H), 0.97-0.76 (m, 12 H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 144.8, 143.8, 143.5, 140.5, 140.4, 135.1, 134.8, 130.2, 130.2, 129.4, 129.0, 128.7, 128.4, 128.3, 128.3, 127.9, 127.5, 127.4, 125.4, 123.8, 122.5, 121.8, 55.4, 55.4, 35.7, 35.7, 31.9, 31.9, 31.6, 31.5, 29.4, 29.3, 22.8, 22.8, 14.2, 14.2

Anal. Calcd for $\text{C}_{97}\text{H}_{113}\text{NS}$: C, 87.93; H, 8.60; N, 1.06; S, 2.42. Found: C, 88.04; H, 8.58; N, 0.96; S, 1.80.

4,4,8,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-2,6,10-tri(thiophen-2-yl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **MG-148**

Compound **71** (216 mg, 0.15 mmol, 1.0 equiv), 2-(tributylstannyl)thiophene (153 μ L, 0.48 mmol, 3.3 equiv). White solid **MG-148** (51 mg, 24 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.11 (s, 6 H), 7.09-7.04 (m, 3 H), 6.94-6.81 (m, 18 H), 6.77-6.64 (m, 12 H), 2.61-2.49 (m, 12 H), 1.65-1.54 (m, 12 H), 1.41-1.28 (m, 36 H), 0.97-0.82 (m, 18 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 144.7, 143.0, 140.7, 134.5, 130.2, 129.4, 127.9, 127.6, 125.5, 123.9, 122.0, 55.5, 35.7, 32.0, 31.5, 29.9, 29.3, 22.9, 14.3

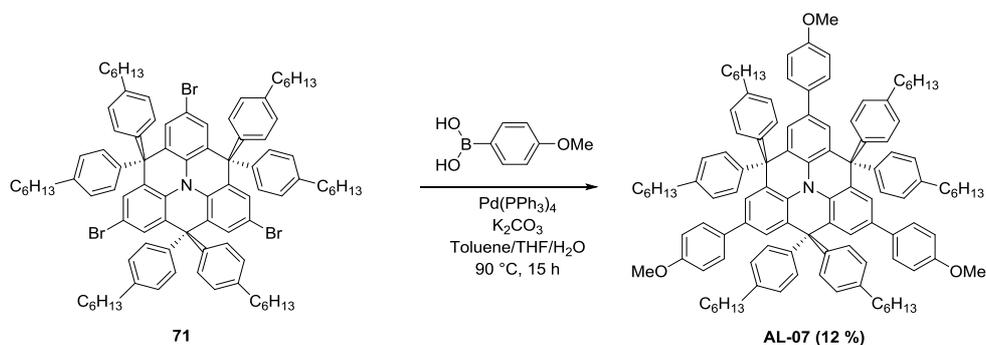
Anal. Calcd for $\text{C}_{105}\text{H}_{117}\text{NS}_3$: C, 84.68; H, 7.92; N, 0.94; S, 6.46. Found: C, 84.71; H, 7.95; N, 0.77; S, 6.08.

Table 41 : Crystal data and structure refinement for MG-148

Identification code	MG-148
Empirical formula	$C_{105.50} H_{115.50} Cl_{1.50} N S_3$
Formula weight	1546.84
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 20.2372(6) Å alpha = 104.646(3) deg. b = 21.7329(7) Å beta = 92.643(2) deg. c = 23.6697(6) Å gamma = 116.019(3) deg.
Volume, Z	8902.3(5) Å ³
Density (calculated)	1.154 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	0.176 mm ⁻¹
F(000)	3316
Crystal size	0.5013 x 0.3077 x 0.0656 mm
Theta range for data collection	1.955 to 26.372 deg.
Limiting indices	-25<=h<=25, -27<=k<=24, -29<=l<=29
Reflections collected	73009
Independent reflections	36052 [R(int) = 0.0504]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.998 and 0.991
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	36052 / 598 / 2234
Goodness-of-fit on F ²	1.148
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1217, wR2 = 0.3255
R indices (all data)	R1 = 0.2309, wR2 = 0.3973
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.073 and -0.953 e.Å ⁻³

x. Synthesis of AL-07

4,4,8,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-2,6,10-tris(4-methoxyphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine **AL-07**



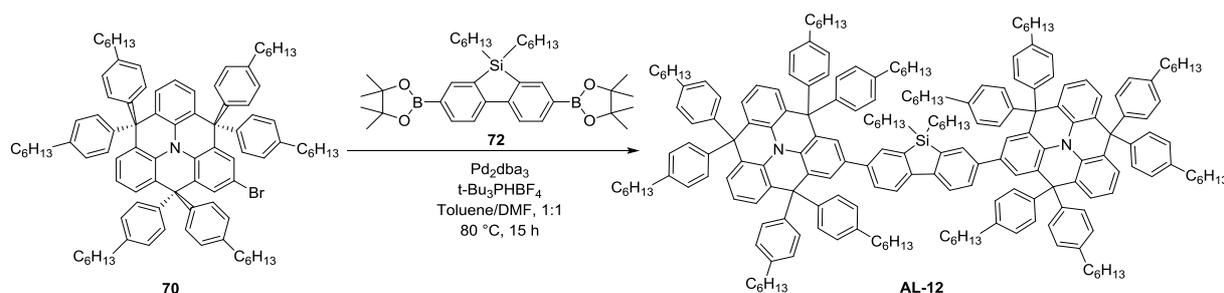
The compound **71** (380 mg, 0,257 mmol, 1.0 equiv), (4-methoxyphenyl)boronic acid (117 mg, 0,770 mmol, 3.0 equiv), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg, 0,013 mmol, 5% mol) and a solution of K_2CO_3 (aq.) (0,514 mL, 0,5 M, 1,027 mmol, 4.0 equiv) was dissolved in toluene (12 mL) and THF (6 mL) and the mixture was stirred at 90°C for 15 hours. The reaction was quenched with water and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel using hexane/chloroform, 7:3 to obtain the desired product **AL-07** as a white solid (50 mg, 12%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 6 H), 7.11 (s, 6 H), 6.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 12 H), 6.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 6 H), 6.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 12 H), 3.80 (s, 9 H), 2.56 – 2.52 (m, 12 H), 1.64-1.58 (m, 12 H), 1.41-1.30 (m, 36 H), 0.94-0.89 (m, 18 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 158.6, 143.5, 140.3, 134.1, 133.9, 133.3, 130.1, 129.2, 127.4, 127.3, 126.1, 114.0, 55.6, 55.3, 35.5, 31.8, 31.4, 29.2, 22.7, 14.1.

y. Synthesis of AL-12

2,2'-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole-3,7-diyl)bis(4,4,8,8,12,12-hexakis(4-hexylphenyl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridine) **AL-12**



The compound **72** (87 mg, 0,144 mmol, 1.0 equiv), the compound **70** (400 mg, 0,303 mmol, 2.1 equiv) were dissolved in toluene (2 mL) and DMF (2 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2,6 mg, 0,003 mmol, 2 % mol) and $t\text{-Bu}_3\text{PHBF}_4$ (3,3 mg, 0,012 mmol, 8 % mol) were added. A solution of K_2CO_3 (aq) (0,634 mL, 0,5 M, 0,317 mmol, 2,2 equiv) were degassed by bubbling argon in it, before adding it into the mixture. The solution was vigorously stirred and heated at 80°C for 12 hours. The reaction was quenched with water and extracted with dichloromethane. The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel using hexane/chloroform, 95:5 to obtain the desired product **AL-12** as a yellow solid (190 mg, 47 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.60 (d, $J = 8,2$ Hz, 2 H), 7.39-7.28 (m, 4 H), 7.13 (m, 4 H), 7.07-6.84 (m, 38 H), 6.74- 6.66 (m, 22 H), 2.55-2.51 (m, 24 H), 1.62-1.55 (m, 24 H), 1.37-1.29 (m, 72 H), 1.22-1.16 (m, 16 H), 0.92-0.88 (m, 36 H), 0.82-0.77 (m, 10 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 146.5, 143.8, 143.7, 140.3, 140.2, 138.8, 138.4, 135.1, 134.6, 134.0, 130.8, 130.1, 130.0, 129.1, 128.8, 128.7, 128.3, 128.2, 127.9, 127.3, 126.9, 126.2, 122.3, 120.8, 55.4, 55.3, 35.6, 33.1, 31.8, 31.6, 31.5, 31.4, 31.3, 29.3, 23.7, 22.7, 22.6, 14.1, 12.1.

Anal. Calcd for $\text{C}_{105}\text{H}_{117}\text{NS}_3$: C, 89.05; H, 8.97; N, 0.99. Found: C, 88.87; H, 8.92; N, 0.86.