UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

iS2-sas — Université de Lorraine — Laboratoires LRGP et SRSMC — Ecole Doctorale RP2E

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine — Nancy

Mention Génie des Procédés et Produits

Par

ROBIN CISNEROS

Production et Stockage d'énergie : de la DSSC au photo-accumulateur

Soutenue le 25 septembre 2015 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

M. Alain Deronzier, *Directeur de Recherche Emérite au CNRS, Université J. Fourier, Grenoble*

M. Nicolas Alonso-Vante, *Professeur, Université de Poitiers*

Examinateurs :

M. Anders Hagfeldt, *Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse*

M. Philippe Gros, *Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine, Nancy*

M. François Lapicque, *Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine, Nancy*

M. Marc Beley, *Professeur Emérite, Université de Lorraine, Nancy*

Invités :

M. Stéphane Raël, *Professeur, Université de Lorraine, Nancy*

M. Jean-François Fauvarque, *Professeur Emérite, CNAM, Paris*

La raison, gouvernant seule, est une force limitée ; et la passion, livrée à elle-même,
est une flamme qui brûle jusqu'à sa propre extinction.

Gibran Khalil Gibran, Le prophète

Remerciements

Ce travail a été réalisé entre le Laboratoire de Réaction et Génie des Procédés (LRGP) et le laboratoire de Synthèse et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexe de l'Université de Lorraine, sous la direction de François Lapicque, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lorraine et Marc Beley, Professeur émérite à l'Université de Lorraine, avec le soutien de Jean-François Fauvarque, Professeur émérite du Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris.

Je remercie en premier lieu Gabriel Wild, et son successeur Laurent Falk, tous deux directeurs de recherche CNRS, ainsi que le Professeur Yves Fort pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs, ainsi que M. Denis Welsch, PDG de la société iS2, sans qui ce projet n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse, ceux qui m'ont supporté (et dieu sait que ce n'est pas simple) durant la réalisation de ce travail, qui m'ont épaulé, conseillé, poussé à approfondir mes expérimentation, et parfois, avec justesse, réfréné les élans que mon esprit rêveur peut entraîner. Je tiens donc à remercier ici ceux sans qui je n'aurais jamais réalisé ce travail: François Lapicque, Marc Beley et Jean-François Fauvarque.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Alain Deronzier, Directeur de Recherche émérite au CNRS, de l'Université Joseph Fourier à Grenoble, ainsi qu'à Nicolas Alonso-Vante, Professeur à l'Université de Poitier, pour avoir accepter de lire et juger ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à Anders Hagfeldt, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Philippe Gros, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lorraine et Stéphane Raël, Professeur à l'Université de Lorraine d'avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinateurs.

Je voudrais également remercier tous ceux qui ont, de près ou de loin collaboré à ce travail: toute l'équipe de l'atelier de l'ENSIC sans qui rien n'aurait été possible, et en particulier Pascal Beaurain et Christian Blanchard, l'équipe de l'Institut Jean Lamour qui m'a rendu des services sans lesquels ce travail ne se serait pas déroulé de la même manière, et plus particulièrement Pierre-Jean Panteix et Michel Vilasi, mais aussi l'équipe du SRSMC: Fabien Lachaud, Brigitte Fernette, Françoise Chrétien, Alain Marsura, Jean-Bernard Regnouf-de-Vains, Dominique Dodin et Lionel Richaudeau. Je remercie également Perrine Munaro pour

avoir accepté de relire ce manuscrit qui est bien loin de son champ d'expertise! Cette liste est loin d'être exhaustive et de nombreux noms méritent également d'y figurer…

Je ne peux ici faire l'économie d'un remerciement des plus chaleureux à Denis Welsch, PDG de l'entreprise iS2-sas, dont j'ai eu la chance de faire partie, ainsi que ceux qui ont été mes collègues dans cette aventure m'ayant emmené au quatre coins du monde, physiquement ou virtuellement. Merci donc à toi, Denis, pour m'avoir fait confiance et m'avoir donné ma chance, merci pour ce que tu m'as donné et que j'espère un jour pouvoir te rendre sous quelque forme que ce soit, et dieu sait qu'il y a du boulot! Merci également à Fabien Schupper pour les bons moments, comme ceux qui ont été plus durs, mais tous formateurs. Je remercie également l'Homme de Thannenkirch, Valentin Baudouin, mais également Thibaut Duchanois, Nicolas Nerambourg pour avoir navigué sur le vaisseau iS2 et avec qui l'aventure n'a été que plus enrichissante. Sans oublier Bénédicte Demange, véritable femme de l'ombre d'iS2! Il me faut également remercier les hommes qui ont fait confiance à cette start-up et qui y ont mis le capital nécessaire pour que cette aventure puisse démarrer et sans qui rien n'aurait été possible.

Je remercie également tous les permanents, doctorants, stagiaires et post-docs, de SRSMC, du LRGP ou d'ailleurs, avec qui j'ai pu faire de la musique, rire, déconner, casser une croûte, ou simplement passer un bon moment: Florian Moretti, Mylène Richard, Afraa Khiralla, Cristina Cebriàn-Avila, Frédéric Lemée, mais aussi Jules Blanc, Loïc Leitner, Tarsida Nicolas Wedraogo, Guillaume Vasseur, Yohann Chatillon, Rainier Hreiz et j'en oublie certainement!

And, last but not least, je voudrais remercier ma famille, et tout particulièrement ma mère, Fabienne, mon beau-père, Jacky, mais aussi mon oncle Luc et ma tante Laurence pour m'avoir fait rire, pour m'avoir écouté patiemment me plaindre dans les moments difficiles et pour m'avoir encouragé à aller jusqu'au bout de ce travail fastidieux. Mais ces quelques lignes n'auraient pas de sens si je ne remerciais pas celle qui partage ma vie, celle qui — Paulo Cohelo le dit bien mieux que moi — m'apporte des réponses et non des problèmes, de la sécurité et non de la peur et de la confiance et non des doutes. Sahar, je te remercie pour la joie que tu m'apportes tous les jours sans aucune exception, ton sourire est pour moi un remède à tous les maux.

Liste des abréviations et constantes

A	Surface de l'électrode
BMPP	Acide bis-methoxyphénylphosphinique
C_x	Capacité de l'élément x (F)
CDCA	Acide chénodésoxycholique
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell ou cellule solaire à colorant
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy ou spectroscopie d'impédance électrochimique
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ECS	Electrode au Calomel Saturé au KCl — 0,241 V/ESH à 25°C
EtOAc	Acétate d'éthyle
EtOH	Ethanol
F	Constante de Faraday — 96 485 $C.mol^{-1}$
ff	Facteur De Forme ou facteur de forme
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
GBA	Acide guanidinobutyrique
h	constante de Planck — $6{,}62.10^{-34}$ J.s
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
i^0_x	Densité de courant d'échange de la réaction impliquant l'élément x ($mA.cm^{-2}$)
IPCE	Induced Photon-to-electron Conversion Efficiency ou rendement de conversion des photons incidents en électrons
I_{SC}	Intensité de courant de court circuit (mA)
ITO	Indium Tin Oxyde
J_{SC}	Densité de courant de court circuit ($mA.cm^{-2}$)
J/V	Mesure de la courbe intensité potentiel

kWc	Energie maximale fournie par un dispositif photovoltaïque (irradiance de 1000 $W.m^{-2}$ sous un spectre AM 1.5 à 25°C)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer ou transfert de charge du métal au ligand
$\mathscr{N}$	Nombre d'Avogadro — $6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
NBS	N-Bromosuccinimide
NTO	Natural Transfer Orbital
PEDOT	poly(3,4-ethylènedioxythiophène)
R	Constante des gaz parfaits — 8,315 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_x	Résistance de transfert de charge de la réaction électrochimique impliquant l'élément x (Ω)
STEP	Stations de Transfert d'Energie par Pompage
TCO	Transparent Conducting Oxyde ou oxyde transparent conducteur
THF	Tétrahydrofurane
V_{OC}	Potentiel en circuit ouvert (V)
Z_x	Impédance de la réaction électrochimique modélisé par le circuit électronique R_xC_x (Ω)
ε	Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
η%	Rendement de photo-conversion (puissance)
$\Phi_{E\lambda}$	Flux d'énergie lumineuse à la longueur d'onde λ ($W.m^{-2}$)
$\Phi_{P\lambda}$	Flux de photons à la longueur d'onde λ ($photons.s^{-1}.m^{-2}$)
ω_x	Pulsation caractéristique de la réaction électrochimique modélisé par le circuit électronique R_xC_x (s^{-1})

Table des matières

Chapitre 1 Introduction générale 3

1.1 Le paradigme énergétique actuel 3

1.1.1 Un peu d'histoire 3

1.1.2 Des ressources fossiles 3

1.1.3 Des énergies renouvelables 5

1.1.3.1 L'hydroélectrique et l'éolien 5

1.1.3.2 Le photovoltaïque 5

1.1.4 Du transport de l'énergie électrique 7

1.1.5 Du stockage de l'énergie électrique 7

1.1.5.1 Stockage sous forme d'énergie potentielle 7

1.1.5.2 Stockage sous forme d'énergie chimique et électrochimique 8

1.2. Le changement de paradigme énergétique 10

1.2.1 S'inspirer de la nature 10

1.2.2 La DSSC : vers un panneau solaire mimant la photosynthèse 12

1.2.2.1 Généralités 12

1.2.2.2 Principe de fonctionnement 14

1.2.3 Le Photo-Accumulateur : un pas de plus vers la photosynthèse artificielle 16

1.2.3.1 Systèmes à 3 électrodes 17

1.2.3.2 Systèmes à 4 électrodes 18

1.3 Stratégie et objectifs 19

1.3.1 Photo-anode: de la DSSC au photo-accumulateur 19

1.3.2 Mise en place de nouvelles techniques de spectroscopie 20

1.3.3 Extrapolation vers un photo-accumulateur 21

Chapitre 2 DSSC et méthodes de caractérisation 27

2.1 Préparation des DSSC 27

2.1.1 L'électrode photo-sensible 27

2.1.2 La contre-électrode de platine et assemblage de la cellule 29

2.2 Mesure des performances 31

2.2.1 Mesures J/V 31

2.1.1.1 VOC et JSC 32

2.1.1.2 Puissance maximale théorique, puissance maximale réelle et facteur de forme 33

2.1.1.3 Rendement de photo-conversion de la cellule 33

2.2.2 Mesure IPCE 34

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 35

2.3.1 Généralités et modèle utilisé 35

2.3.1.1 Mise en équations du modèle électronique 36
2.3.1.2 Représentations de Bode et de Nyquist 37
2.3.2 Méthodologie de modélisation 38
2.4 Développement de la méthode : EIS-λ 41
2.4.1 Intérêt de la méthode 41
2.4.2 Mise en oeuvre et dispositif 42
2.4.3 Postulats de départ 42
2.4.3.1 Le cycle excitation / desactivation — injection — recombinaison 42
2.4.3.2 Constantes de vitesse 43
2.4.4 Considérations mathématiques 44
2.4.4.1 Excitation – Injection – Recombination 44
2.4.4.2 Régénération du médiateur à la contre-électrode 46
2.4.5 Résultats expérimentaux et confirmation des postulats de départ 47
2.4.5.1 Interprétation des phénomènes à la photo-anode 50
2.4.5.2 Densité de courant de recombinaison i0k et de diffusion i0d 55
2.4.5.3 Interprétation à la cathode 57
2.5 Conclusion 58
Chapitre 3 Effet des co-adsorbants : anti-π-stacking ou effet shield? 63
3.1 Intérêt et utilisation de co-adsorbants 63
3.1.1 Co-adsorbants utilisés dans cette étude 64
3.1.1.1 L'acide chenodesoxycholique (CDCA) 64
3.1.1.2 L'acide bis-methoxyphenylphosphinique (BMPP) 65
3.1.1.3 L'acide guanidinobutyrique (GBA) 66
3.1.2 Techniques de co-adsorption 67
3.2 Etude de l'impact des co-adsorbant dans une DSSC avec L0 67
3.2.1 Effet du rapport [S]/[co-ads] sur l'adsorption de L0 sur le TiO2 68
3.2.2 Etude IPCE et J/V : importance de la maîtrise du rapport [S]/[co-ads] 70
3.2.2.1 Etude IPCE 70
3.2.2.2 Etude des courbes intensité/potentiel (J/V) 72
3.2.3 Etude des DSSC par impédance : effet des co-adsorbants sur les transferts électroniques 73
3.2.4 Synthèse de l'impact des co-adsorbants sur une DSSC avec L0 77
3.3 Etude de l'impact des co-adsorbants dans une DSSC avec N719 78
3.3.1 Effet du rapport [co-ads]/[S] sur l'adsorption du N719 sur le TiO2 79
3.3.2 Etude IPCE et J/V : importance de la maîtrise du rapport [S]/[co-ads] 80
3.3.2.1 Etude IPCE 80
3.3.2.2 Etude J/V` 81
3.3.3 Etude EIS : impact du rapport [S]/[co-ads] sur les différents processus impliqués dans la DSSC 83
3.3.4 Etude EIS-λ 85

3.3.4.1 Etude des paramètres i0k, ωk et i0PA en fonction de λ 86
3.3.4.2 Quantification des effets «anti-π-stacking» 89
3.3.5 Synthèse de l'étude sur l'impact des co-adsorbants sur une DSSC avec N719 91
3.4 Conclusion 92
Chapitre 4 DSSC et électrolytes aqueux 97
4.1. N719 et électrolyte aqueux pour DSSC 98
4.1.1. DSSC avec contre-électrode de platine 100
4.1.2. DSSC avec contre-électrode de PEDOT 101
4.2. Synthèse et caractérisation de sensibilisateurs pour milieu aqueux 102
4.2.1. Design et synthèse de complexes de ruthénium hydrophiles 102
4.2.1.1 Synthèses de ligands bipyridiniques hydrophiles 103
4.2.1.2 Synthèses de complexes de Ruthénium hydrophiles 105
4.2.2 Etude électrochimique et spectroscopique des sensibilisateurs 106
4.2.2.1. Etude du complexe Ru(bpdc)(bpddeg)(NCS)2 10 ou R5 106
4.2.2.2. Etude du complexe Ru(bpdc)(bpdteg)(NCS)2 11 ou R6 107
4.2.2.3. Etude du complexe Ru(bpdc)(bpdPhddeg)(NCS)2 12 ou R7 109
4.2.3 Résumé des propriétés physicochimiques des composés R5, R6 et R7 110
4.2.4. Impact de l'eau sur les propriétés physicochimiques des composés R5, R6 et R7 111
4.3 Propriétés photo-voltaïques de DSSCs sensibilisées par des complexes de ruthénium hydrophiles: comparaison au N719 113
4.3.1 Etude de la désorption des sensibilisateurs 114
4.3.2 Etude des propriétés photo-voltaïques des DSSC sensibilisées par les composés R5, R6 et R7 116
4.3.2.1 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R5 116
4.3.2.2 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R6 117
4.3.2.3 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R7 118
4.4 Conclusion 119
Chapitre 5 Vers un photo-accumulateur 125
5.1 Concept et dispositif 125
5.1.1 Généralités 125
5.1.2 Matériaux 128
5.1.2.1 La photo-électrode 128
5.1.2.2 La membrane et la cathode de décharge 130
5.1.2.3 Les électrolytes 131
5.2 Méthodologie de calcul du rendement des photo-accumulateurs 138
5.2.1 Calcul de rendement quantique de charge 138
5.2.2 Calcul du rendement énergétique global 138
5.2.3 Estimation du rendement énergétique global maximum 139
5.3 Premiers dispositifs: mise en oeuvre des couples Bi0/3+ et [Co(phen)3]2+/3+ 139

5.3.1 Utilisation du sensibilisateur de référence N719: Validation du principe et expérience préliminaire 140

5.3.1.1 Un premier dispositif… *140*

5.3.1.2 Calcul du rendement quantique de charge et du rendement énergétique global *141*

5.3.2 Dispositif photosensibilisé avec R6 : vers une amélioration de la photo-charge 143

5.3.2.1 Caractérisation des cycles *144*

5.3.2.2 Calcul des rendements *145*

5.3.2.3 Une hypothèse de la chute de rendement QC% *147*

5.3.3 Dispositif photosensibilisé avec V35 : un premier pas vers l'optimisation 148

5.3.3.1 Caractérisation des cycles *148*

5.3.3.2 Calcul des rendements *149*

5.4 Conclusion 150

Chapitre 6 Conclusion générale 155

6.1 Méthodes spectroscopiques 155

6.2 Effet des co-adsorbants 156

6.3 Sensibilisateurs hydrophiles 157

6.4 Vers un photo-accumulateur 158

6.5 Perspectives 159

Chapitre 7 Matériel et Méthodes 163

7.1 Matériel d'analyse 163

7.1.1 Analyses chimiques et spectroscopiques 163

7.1.2 Analyses électrochimiques 163

7.1.3 Analyses J/V, IPCE, EIS et EIS-λ 163

7.1.3.1 Lampes et dispositifs d'illumination *163*

7.1.3.2 Matériels d'analyse *164*

7.2 Méthodologie de synthèse 164

7.2.1 Synthèse de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline 3 164

7.2.1.1 Synthèse et caractérisation du 1,2-bis-[(2,2-diméthyl-4,6-dioxo-1,3-5-ylideneméthyl)amino]benzène (2) *164*

7.2.1.2 Synthèse et caractérisation de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline 3 *165*

7.2.2 Synthèse des complexes de cobalt 1 et 4 165

7.2.2.1 Synthèse et caractérisation du complexe tris(1,10-phénanthroline) Cobalt (II) dinitrate 1 *165*

7.2.2.2 Synthèse et caractérisation du complexe tris(4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline) Cobalt (II) dinitrate 4 *166*

7.2.3 Synthèse des bipyridines 5, 6 et 9 167

7.2.3.1 Synthèse et caractérisation de la 4,4'-di(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine 5 *167*

7.2.3.2 Synthèse et caractérisation de la 4,4'-di(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine 6 *169*

7.2.3.3 Synthèse de la 4,4'-di(2,4-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)phényl)-2,2'-bipyridine 9 *171*

7.2.4 Synthèse des complexes de Ruthenium (II) 10, 11 et 12 173
Composé R5: *174*
Composé R6 : *176*
Composé R7 : *178*
7.2.5 Synthèse du sensibilisateur organique V35 (16) 180
7.2.5.1 Synthèse du 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophène-2-carbaldehyde 13 *180*
7.2.5.2 Synthèse du 5-(4-(bis(4-bromophenyl)amino)phenyl)thiophène-2-carbaldéhyde *181*
7.2.5.3 Synthèse du 5-(4-(bis(2,4'-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)biphényl-4-yl)amino)phényl)thiophène-2-carbaldéhyde 15 *181*
7.2.5.3 Synthèse de l'acide 5-(4-(bis(2,4'-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)biphényl-4-yl)amino)phényl)thiophène-2-cyanoacrylique V35 (16) *182*
7.2.6 Mise en forme des électrodes PEDOT par électro-polymérisation 183
7.2.7 Mise en forme des électrodes métalliques engagées dans le photo-accumulateur 183
Annexes 187
A.1 Complexes R5, R6 et R7 et DSSC en milieu organique 187
A.1.1. Avec un médiateur commercial: AN50 187
A.1.2 Avec un médiateur contenant 50mM de LiClO4 188
A.2 Publications 191
A.3 Posters 209
A.4 Communications Orales et présentations de posters 211

Avant Propos

Ce manuscrit est le résultat de trois années de recherche au sein des laboratoires SRSMC et LRGP de l'Université de Lorraine, en partenariat étroit avec la société iS2 sas. Il comprend sept chapitres et quatre annexes, et se découpe comme suit.

Un premier chapitre introductif visera à tenter de replacer ce travail dans le contexte beaucoup plus vaste du paradigme énergétique actuel, et la nécessité de modifier notre manière de produire et stocker l'énergie. En dehors de notions historiques documentées, l'introduction fera état des différentes problématiques de l'énergie électrique aujourd'hui qui sont sa production, sa distribution et son stockage.

Le second chapitre détaillera de manière plus approfondie la technologie de panneaux photovoltaïques dite DSSC, ou cellules solaires à colorant. Vous y trouverez la méthodologie relative à leur construction et à l'évaluation de leurs propriétés de photo-conversion. Par ailleurs, au cours de ce chapitre une étude approfondie des différents mécanismes élémentaires impliqués dans le fonctionnement de ces panneaux sera réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). De plus, une technique tout à fait originale mise en place durant cette thèse, et visant à relier les phénomènes photochimiques et photophysiques régissant le fonctionnement des DSSC sera décrite. Cette technique, baptisée EIS-λ, consiste en un balayage de la longueur d'onde du faisceau lumineux incident entre 300 et 700 nm, et à l'enregistrement d'un spectre d'impédance tous les 20 nm, donnant ainsi l'évolution des différents paramètres relatifs aux phénomènes de transfert électroniques en fonction de la longueur d'onde incidente.

Le troisième chapitre de ce manuscrit visera à décrire l'étude de l'impact de différents co-adsorbants sur les processus régissant le fonctionnement de la DSSC. Deux phénomènes seront détaillés plus avant: l'effet «*anti-π-staking*» relatif à la capacité des co-adsorbants à séparer physiquement des différentes molécules de sensibilisateurs à la surface du semi-conducteur et réduisant ainsi les phénomènes de désactivations intermoléculaires, et l'effet «*shield*» relatif à la capacité des co-adsorbant à couvrir le matériaux semi-conducteur et à limiter les recombinaisons électroniques avec le médiateur contenu dans les DSSC. L'impact de la quantité de co-adsorbant greffé sera étudié avec deux sensibilisateurs de référence à la structure très différente: le sensibilisateur organique L0 et le complexe de ruthénium N719.

L'objet du quatrième chapitre sera de décrire la mise en oeuvre de DSSC avec un électrolyte aqueux. En effet, l'enjeu de la réduction de l'impact environnemental potentiel de tels dispositifs passe par la réduction de l'utilisation de solvants organiques. Pour ce faire, nous étudierons l'intérêt de l'utilisation de sensibilisateurs originaux hydrophiles, sur la base de complexes de ruthénium tris-hétéroleptiques, imaginés et synthétisés au cours de ce travail. Ceux-ci seront utilisés en combinaison avec deux co-adsorbants afin d'évaluer la pertinence de l'utilisation de tels adjuvants dans des conditions aqueuses. Par ailleurs, la mise en place d'une électrode photo-sensible adaptée à un milieu aqueux est un enjeu majeur pour la mise en place d'une batterie photo-rechargeable, objectif ultime de ce travail.

Le cinquième et dernier chapitre traite de la mise en place d'une batterie photo-rechargeable, avec des électrolytes aqueux, sur la base d'une électrode photo-sensible. Le fruit du travail réalisé au cours des chapitres précédents nous a permis de mettre en place une électrode photo-sensible adaptée aux milieux aqueux. Nous décrirons donc dans ce chapitre le dispositif original de batterie photo-rechargeable que nous avons mis en place au cours de cette thèse. Il comprend la description approfondie du dispositif en lui-même, conçu et fabriqué avec l'aide de l'atelier de mécanique de l'ENSIC, des différents électrolytes choisis, mais également des différents systèmes d'électrodes impliqués dans le dispositif, photo-sensibles ou non, ainsi que de la membrane nécessaire au fonctionnement de ce premier prototype. Ce chapitre expose la preuve du concept à l'origine de cette thèse, ouvrant ainsi la voie vers des batteries en flux photo-rechargeables, et apportant une possible réponse à la problématique exposée dans l'introduction.

Le sixième chapitre résume et conclue les différents travaux exposés dans ce manuscrit, et précède un chapitre dédié aux différents matériels et méthodes utilisés au cours de ce travail.

Par ailleurs, avant de parcourir ce manuscrit, voici quelques petites clefs de lecture qui pourront vous être utiles…

- Le PDF de ce manuscrit est un document interactif! Les références internes au document sont des liens cliquables qui permettent de naviguer avec plus de facilité, en atteignant directement le paragraphe visé. Il en est de même pour les références bibliographiques.

- Les références bibliographiques sont listées par chapitres, mais la numérotation est continue dans tout le document. Ainsi, il arrive que certaines références d'un chapitre soient citées dans d'autres. Ces références ne sont évidement pas reportées deux fois.

- Par abus de langage, on parlera au cours de ce document d'adsorption et de désorption des sensibilisateurs sur le TiO_2. L'adsorption est un phénomène physique n'engageant pas la formation de liaison covalente, tout comme la désorption n'implique pas de rupture de liaison covalente. Or, dans le cas présent, pour des raisons de facilité, nous avons employé le terme «adsorption» pour parler de l'accroche chimique par liaison ester des molécules de sensibilisateur sur le semi-conducteur, et le terme «désorption» pour parler du relargage de ces molécules dans le milieu par rupture de cette même liaison ester.

- Toutes les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). Tous les potentiels indiqués sur les graphiques représentant ces mesures sont donc entendus par rapport à ECS.

Chapitre 1
Introduction générale

Chapitre 1
Introduction générale

1.1 Le paradigme énergétique actuel

1.1.1 Un peu d'histoire

Il est étonnant de constater que les énergies renouvelables ont, depuis la nuit des temps, été utilisées par l'homme. En effet, lorsqu'aux balbutiements de l'humanité, sur les bords du Jourdain, il y aurait environ 790 000 ans, *Homo Erectus* apprivoisait le feu[1], il le faisait à partir de ressources renouvelables : le bois. Lorsque quelques millénaires plus tard, entre 4 000 et 100 av J.-C. les sumériens, les babyloniens, les égyptiens, les chinois, les grecs puis les romains domptent l'eau et inventent l'irrigation gravitaire, la canalisation, le moulin à eau et les roues élévatrices, c'est encore pour exploiter une énergie renouvelable : la force de l'eau[2]. Plus tard, l'énergie éolienne est apprivoisée la première fois par les Perses au VII^{ème} siècle ap J.-C. pour irriguer les terres, puis au XII^{ème} siècle en Europe pour moudre le grain. Enfin, si les premières traces de l'utilisation active du soleil dateraient des Grecs (776 av J.-C.) à travers l'utilisation de la concentration des rayons solaires pour allumer le feu, son utilisation comme source d'énergie se développe dès le XVII^{ème} siècle lorsque Salomon de Caus construit la première pompe solaire[3].

Depuis, les inventions sur la base des flux (biomasse, air, eau et lumière) ne cessent de progresser et de se diversifier. On constate néanmoins que, majoritairement, nos ancêtres utilisaient et transformaient des énergies renouvelables. Il faudra attendre la révolution industrielle pour que le pétrole, et autres ressources fossiles, soient très largement utilisés comme source d'énergie, même si les premières traces de l'utilisation des bitumes remontent à près de 6 000 av J.-C. pour une utilisation tout autre que la production énergétique: le calfatage des bateaux.

1.1.2 Des ressources fossiles

Il est nécessaire de rappeler que plus de 80% de l'énergie primaire produite sur terre est issue de la combustion du gaz, du pétrole et du charbon. Si l'on ajoute à cela le nucléaire, qui ne constitue pas, en l'état actuel de la technologie, une source d'énergie renouvelable,

alors près de 87% de l'énergie primaire est produite à partir de ressources fossiles[4] (figure 1.1).

Concernant le gaz, d'après l'Institut Français du Pétrole, les ressources européennes s'épuisent inexorablement, et l'Europe importera près de 80% du gaz utilisé en 2030. La consommation de gaz sur la planète augmente constamment, et les ressources disponibles sont estimées à 60 ans si la consommation continue d'évoluer comme elle le fait actuellement. Concernant le pétrole, selon les études, entre 45 et 70% des réserves mondiales ont été consommées, et, étant données la consommation croissante et la difficulté à trouver de nouveaux gisements, les réserves estimées devraient être utilisées d'ici 50 ans[5]. Concernant le charbon, les réserves mondiales sont estimées à environ 30 à 40 ans[6]. Enfin, considérant l'évolution actuelle de sa consommation, ainsi que les prévisions de construction de réacteurs nucléaires chinois, les réserves d'uranium devraient permettre la production d'énergie grâce à l'atome pendant les 100 prochaines années.

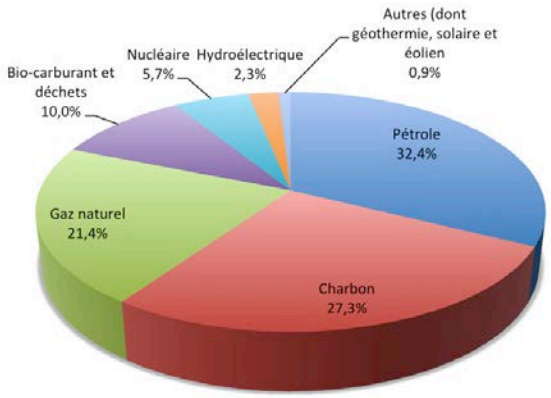


Figure 1.1 : Répartition des sources d'énergie primaire sur terre, Rapport IEA 2012

On le comprend bien, d'ici au maximum une centaine d'années, les réserves en combustible se seront pratiquement épuisées malgré l'augmentation de l'efficacité de transformation des ressources fossiles en énergie. Il sera alors trop tard pour réagir, et il convient ainsi dès aujourd'hui de réfléchir à des solutions alternatives, concernant tant l'énergie utilisée de manière domestique, industrielle et agricole que celle utilisée pour le déplacement des biens et des personnes.

1.1.3 Des énergies renouvelables

1.1.3.1 L'hydroélectrique et l'éolien

L'utilisation de la force de l'eau et du vent, on l'a vu, ont été les premières à être utilisées par l'homme. On sait aujourd'hui parfaitement les maîtriser, et l'énergie hydroélectrique tend à être mobilisée même là où il n'y a pas de dénivelé grâce à la mise en place de centrales marémotrices, des projets de centrales STEP (Station de Transfert d'Energie par Pompage) dont le principe est exposé plus loin, couplées à de l'éolien, etc.

L'énergie hydroélectrique est, lorsque c'est possible, relativement simple à mettre en place, malgré la nécessité de construction de barrages et l'impact majeur qu'ils peuvent avoir sur les éco-systèmes et l'habitat lorsque ceux-ci adoptent des dimensions très importantes. On peut citer, à ce titre, l'exemple du barrage des Trois Gorges en Chine (figure 1.2).



Figure 1.2 : Le barrage des Trois Gorges, Chine, avant et après sa mise en service : vue de la surface des lacs ainsi créés

D'autre part, les énergies éoliennes tendent également à se développer avec des technologies de plus en plus compactes, efficaces et diversifiées. Son inconvénient majeur réside dans le fait que le vent est généralement capricieux et irrégulier. Cependant, cette technologie est relativement propre au regard de sa construction, son implantation et son démantèlement[7]: en dehors du bloc de béton support qui n'est pas démantelé aujourd'hui, l'éolienne est recyclable à près de 100%[8].

1.1.3.2 Le photovoltaïque

L'énergie solaire est sans conteste la plus prometteuse des énergies renouvelables. A titre de comparaison, décompte fait de ce qu'absorbe notre atmosphère, l'énergie lumineuse arrivant sur terre est 3600 fois plus importante que la consommation énergétique mondiale. L'infographie de la figure 1.3, proposée par le site greensaturday.com et inspirée du scénario

Negawatt 2011[9], illustre bien ce propos, et compare l'influx énergétique lumineux annuel et les réserves prouvées de carburants fossiles.

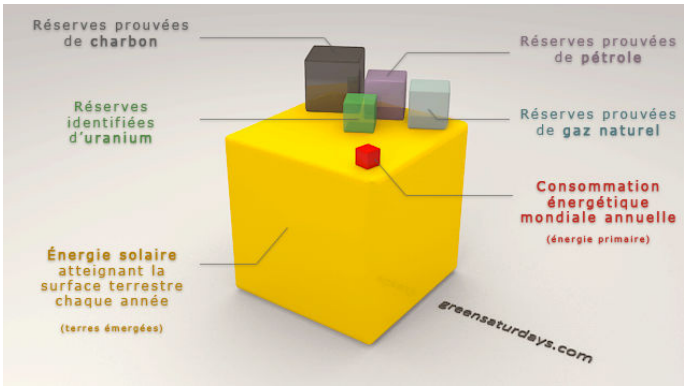


Figure 1.3 : Comparaison des sources avérées d'énergies par rapport à la demande mondiale annuelle

Néanmoins, la technologie aujourd'hui sur le marché, à savoir le photovoltaïque silicium (PV-Si), présente un certain nombre de défauts et d'inconvénients non négligeables.

Le premier de ces défauts est que son rendement brut diminue avec la température (voir Figure 1.4). La température sur les toits lors du fonctionnement de ces panneaux, en plein soleil, avoisine souvent les 75 à 80°C. L'énergie produite par ces panneaux est donc surestimée puisque les données constructeurs et installateurs sont données pour un fonctionnement à 20°C.

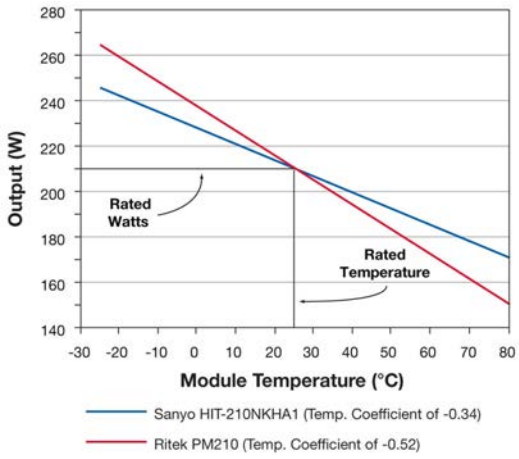


Figure 1.4 : Evolution de la puissance de deux types de panneaux solaires photovoltaïques Silicium avec la température

Au-delà de la considération du rendement, la mise en forme des panneaux photovoltaïques en silicium se fait à travers des techniques encore polluantes et énergivores, relarguant dans

l'atmosphère des poussières fines de silice, des métaux lourds, des produits chlorés (chlorosilanes relargués par le procédé Siemens de purification), divers effluents acides et basiques, sans compter l'eau nécessaire à la fabrication des panneaux (1,5 m^3/kWc sans compter le refroidissement des outils industriels nécessaires)[10]. D'autre part, le niveau de technicité requis (atmosphère inerte, absence de poussière, très hautes températures, etc.) et donc le coût des installations industrielles *ad hoc* peut limiter grandement le développement industriel de cette technologie.

On le comprend bien, au-delà de l'énergie nécessaire à les fabriquer, les panneaux photovoltaïques issus de la filière silicium sont relativement polluants. Cependant d'autres technologies existent, et nous nous intéresserons plus particulièrement dans le travail qui suit aux cellules solaires à colorant, ou DSSC (Dye Sensitized Solar Cell), ou encore cellules de Grätzel, du nom de Michäel Grätzel, premier à avoir communiqué dans ce domaine avec des résultats probants, comme nous le verrons par la suite.

1.1.4 Du transport de l'énergie électrique

Le transport de l'énergie à grande distance, nécessaire étant donné le schéma de production et de consommation communément admis (production centralisée), est extrêmement énergivore. En 2004, l'organisme d'étude indépendant français Enerdata estime que 35% de l'énergie produite est perdue dans sa transformation, son transport (lignes très haute tension) et sa distribution (lignes basses tensions)[11]. Seuls 2/3 de l'énergie produite sont donc effectivement utilisés. Cette constatation pousse donc à raisonner de manière locale : production locale, à l'échelle de la maison et/ou du quartier, stockage local et consommation locale.

1.1.5 Du stockage de l'énergie électrique

1.1.5.1 Stockage sous forme d'énergie potentielle

L'énergie électrique peut être stockée sous de multiples formes. On notera la pertinence des centrales dites «STEP» (Station de Transfert d'Energie par Pompage) pour le stockage de l'énergie produite par les centrales électriques sous forme d'énergie potentielle, dont le principe de fonctionnement est exposé dans la figure 1.5. Leur rendement élevé, entre 75 et 80%, en font une solution de choix pour le stockage de l'énergie excédentaire produite par les centrales de tous types depuis la première mise en service d'un dispositif de ce type, en 1890, en Suisse et en Italie[12].



Figure 1.5 : Fonctionnement d'une centrale STEP et son extrapolation offshore

Au premier abord, ce type de centrales ne devrait fonctionner qu'en des endroits où le relief le permet. Néanmoins, un système inverse a été imaginé par la Belgique et le Danemark et permet de réaliser une centrale STEP, dans l'océan, alimentée par un réseau d'éolienne offshore (vue d'artiste Figure 1.5)[13].

Elles constituent donc un moyen de stockage efficace et pertinent qui devrait pouvoir se développer à plus large échelle dans les prochaines décennies. Néanmoins, ce type de stockage de l'énergie ne peut se faire qu'à grande échelle, et n'est pas envisageable pour l'habitat particulier, par exemple.

1.1.5.2 Stockage sous forme d'énergie chimique et électrochimique

D'autres solutions de stockage de l'énergie existent, par voie chimique par exemple. Le stockage par électrolyse de l'eau semble de plus en plus pertinent étant données les avancées réalisées sur les piles à combustible (PAC). On notera par exemple le cas du projet MYRTE, en Corse, qui couple énergie photovoltaïque à un hydrolyseur afin de stocker le surplus d'énergie produite sous forme d'hydrogène. Celui-ci est mobilisé à travers une PAC en cas d'insuffisance de production électrique par le réseau électrique de l'île[14]. Ce système,

pilote inauguré en 2014, permet aujourd'hui d'alimenter 200 foyers avec une énergie constante[15].

Les batteries représentent une seconde solution de stockage de l'énergie par voie chimique. Les batteries les plus répandues aujourd'hui sont celles au lithium, toutes technologies confondues, outre celles au plomb encore largement utilisées dans les voitures pour les qualités qu'on leur connaît. Le lithium présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients notables. Une étude française, parue en 2008 a jeté un froid considérable sur l'espoir porté sur le lithium en concluant l'étude par *«Les augmentations réalistes de production du lithium ne permettront pas de satisfaire une révolution de la propulsion automobile dans la prochaine décennie. (...) Dans le scénario le plus optimiste, elles ne pourraient fournir que 8 millions de véhicules hybrides du type GM Volt»*[16]. Comparé à un marché du véhicule à essence estimé à 88 millions de véhicules neufs pour l'année 2014[17], on comprend alors que l'intégralité des ressources Lithium disponibles ne permettront donc de fournir qu'un peu plus de 10% du marché automobile. D'autres sources complètent en affirmant qu'en mobilisant 100% du lithium exploitable sur terre, on ne remplacerait que 5% du parc automobile international en propulsion électrique. Enfin, pour noircir encore le tableau du troisième élément de la classification périodique, on peut ajouter que son extraction et sa purification massive très polluantes, dans les Salar de Uyun et de Atacama en Amérique du Sud ou encore au Tibet, détruisent progressivement les éco-systèmes autour des gisements.

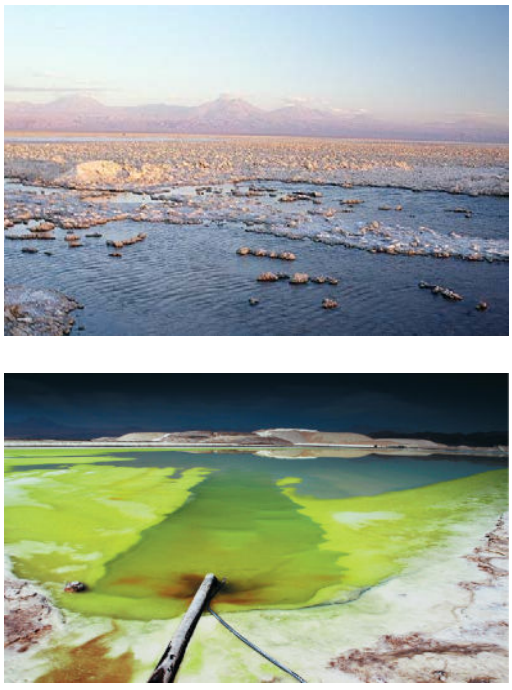


Figure 1.6 : zone non exploitée et zone exploitée du Salar de Atacama

Ainsi, au-delà de la dimension environnementale particulièrement importante, imaginer de réaliser du stockage d'énergie à moyenne échelle grâce aux batteries lithium (stockage local : domicile, quartier, …) semble tout à fait improbable étant donné les réserves accessibles de ce matériau. Ceci dit, le stockage de l'énergie à moyenne échelle devrait ne pas être contraint par la masse ou l'espace disponible, contrairement aux véhicules ou autres technologies ayant vocation à être mobiles.

1.2. Le changement de paradigme énergétique

On l'aura compris, il est impératif de changer le paradigme énergétique actuel, et cela passe nécessairement par une modification des infrastructures, de la manière de produire, d'acheminer, de stocker et de consommer l'énergie. La construction d'éco-quartiers bâtis sur le principe des smart grids[18, 19], à travers la mise en oeuvre d'énergies renouvelables (éolien et solaire par exemple) produites, stockées et consommées localement semble être une alternative plus que séduisante pour les décennies à venir.

Néanmoins, l'état actuel des technologies n'est pas nécessairement encore optimal pour en arriver là, les choix industriels à venir devront être faits en fonction non pas d'un profit maximum, en accord avec des lobbies trop gourmands, mais du respect de la planète, de l'Homme, de l'environnement, en considérant mieux les ressources et leur renouvelabilité dont nous disposons.

1.2.1 S'inspirer de la nature

Concernant la mobilisation de l'énergie solaire, nous pouvons tenter de nous inspirer de la photosynthèse, processus naturel de transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique à travers des mécanismes bio-électrochimiques. Cette idée n'est bien sûr pas nouvelle, et a déjà porté ses fruits. Néanmoins, la complexité de la cascade de réactions redox impliquées dans la photosynthèse nous montre toute la difficulté de la tâche à accomplir.

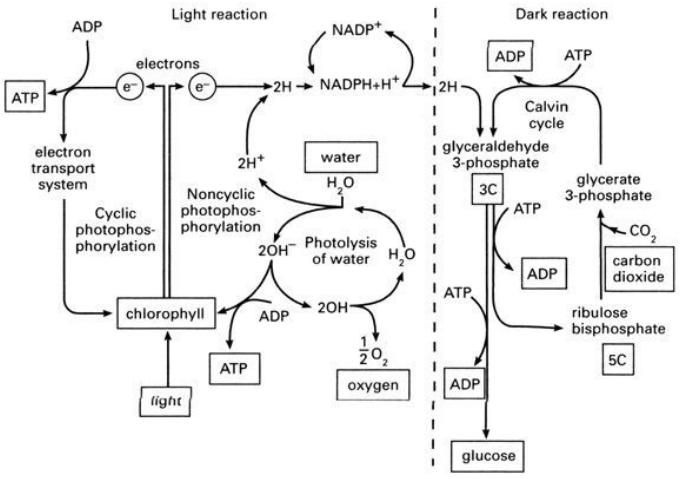


Figure 1.7 : schéma résumé d'un processus photosynthétique[20]

Si la photosynthèse naturelle peut se résumer simplement par la réaction (1.1), en réalité le cycle total est bien plus complexe (Figure 1.7).

$$6\,H_2O + 6\,CO_2 + 48\,h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \qquad (1.1)$$

On comprend dès lors les difficultés qui se présenteront si l'on veut reproduire in vitro l'intégralité du processus. Cependant, la photosynthèse artificielle n'a pas réellement pour but de réaliser ce cycle complexe, mais plutôt de trouver un (ou plusieurs) moyen(s) de mobiliser la lumière afin de réaliser une partie du cycle photosynthétique :

- Produire de l'énergie électrique
- Stocker cette énergie en réalisant l'hydrolyse de l'eau, ou directement sa décomposition photocatalysée (water splitting — réaction (1.2))[21, 22]
- réduire le CO_2 afin de le stocker sous une forme valorisable (réaction (1.3) entre autres)[23, 24, 25]

$$2\,H_2O + 4\,h\nu \rightarrow O_2 + 2\,H_2 \qquad (1.2)$$
$$2\,H_2O + 2\,CO_2 + 4\,h\nu \rightarrow O_2 + 2\,HCOOH \qquad (1.3)$$

En ce qui nous concerne, nous nous focaliserons sur les questions de production et de stockage de l'énergie. A ce titre, des éléments de réponses tangibles ont été apportés en 1991 par Michaël Grätzel et son équipe à travers la mise au point des cellules solaires à colorant (DSSC).

1.2.2 La DSSC : vers un panneau solaire mimant la photosynthèse

1.2.2.1 Généralités

Les cellules photo-électrochimiques diffèrent de ce qui est admis dans les processus photosynthétiques de par le fait qu'elles engagent des demi-réactions ayant lieu sur des électrodes séparées, et non des mécanismes en chaîne dans un même milieu dont les demi-réactions ont lieu autour d'une seule interface. L'énergie nécessaire au fonctionnement de ces cellules photovoltaïques est apportée par la lumière qui permet une séparation de charges. C'est dans les années 1970 que le processus de séparation des charges, et de transfert électronique à partir de l'état photo-excité d'un chromophore, est mis en évidence, à travers des mécanismes de photolyse de l'eau[26]. Les premiers travaux ont débuté sur l'étude de complexes de ruthénium ($Ru[bpy_3]^{2+}$ et ses dérivés – fig1.8) dont les états excités, particulièrement stables (durée de vie jusqu'à 1µs) dépendent d'une transition MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) résultant d'une très forte absorbance dans le visible (maximum à 452nm, ε = 13 000 $M^{-1}.cm^{-1}$)[27].

Suite aux travaux fondamentaux des équipes de Gerischer[28], de Bard[29] et de Memming[30], Grätzel et son équipe greffent par liaison ester, un complexe de ruthénium comme chromophore — dont l'activité réductrice de l'état excité a été démontrée auparavant — sur un semi-conducteur méso-poreux (TiO_2). Ils réalisent ainsi, avec succès, la première cellule solaire à colorant avec un rendement supérieur à 7%[31]. A travers un schéma de fonctionnement simple (Figure 1.9) il met ainsi en place un nouveau type de panneau photovoltaïque qui, depuis lors, suscite le plus grand intérêt au regard du nombre de publication sans cesse croissant sur le sujet[32].

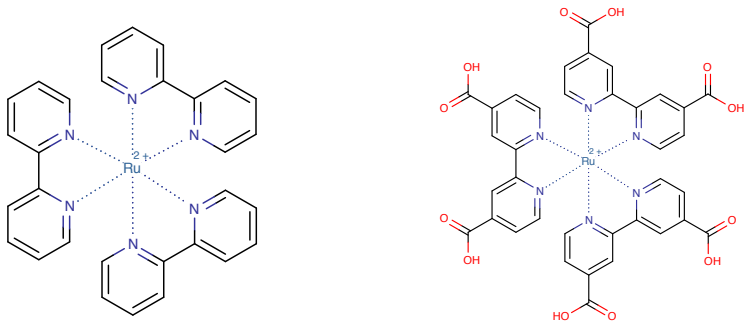


Figure 1.8 : Complexes de Ruthénium $Ru[bpy_3]^{2+}$ et son homologue greffable $Ru[bpydc_3]^{2+}$ photoactifs

Au-delà de la simplicité apparente de leur mode de fonctionnement (Figure 1.9), l'avantage des DSSC est qu'elles sont fabriquées à partir de matériaux courants en dehors du sensibilisateur (verre, TCO — Transparent Conducting Oxide —, semi-conducteur type TiO_2, médiateur électrochimique type I^-/I_2, etc.) assemblés par des techniques simples (sérigraphie, presse à chaud, recuit) ne nécessitant pas de forte dépense en énergie ni en infrastructure sophistiquée telles que des salles blanches.

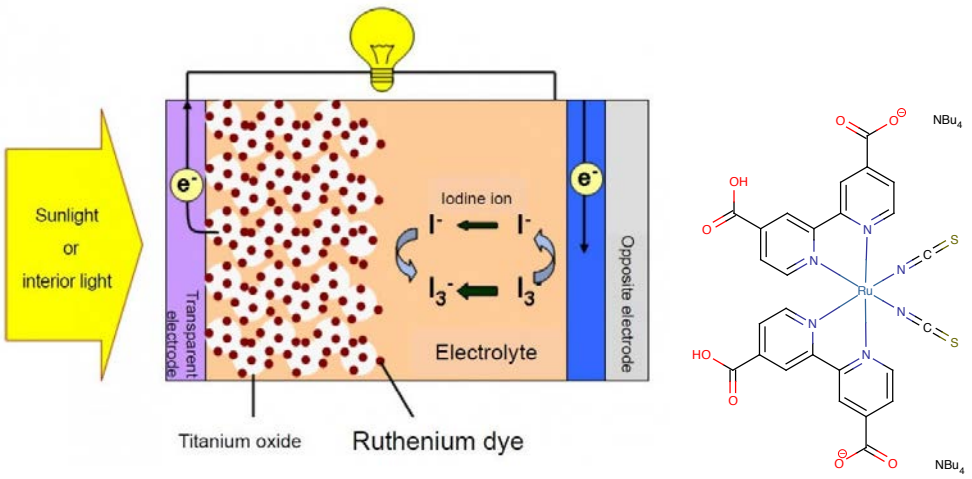


Figure 1.9 : Schéma de principe de la DSSC et colorant ruthénium de référence : N719

D'autre part, les cellules de Grätzel présentent l'intérêt de pouvoir être réalisées sur support souple et translucide. Par extension, elles peuvent être «imprimées» sur tout support conducteur tant que le support de la photo-électrode reste transparent. Ces panneaux constituent donc un candidat de choix en matière de réalisation architecturale, puisque la couleur qu'ils présentent ne dépend que du chromophore utilisé et du médiateur (Figure 1.10).

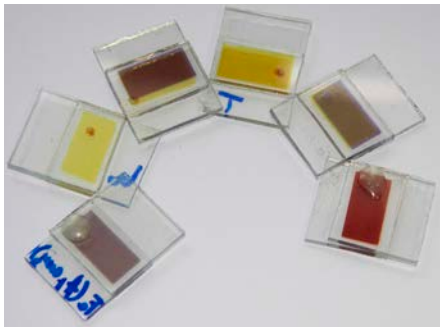


Figure 1.10 : Quelques exemples de couleurs de DSSC

Les DSSC constituent donc un concurrent sérieux aux technologies photovoltaïques au silicium. Néanmoins, un certain nombre de verrous restent à franchir pour permettre à cette

technologie d'observer un réel essor industriel, notamment concernant l'utilisation de solvants organiques dans la composition de l'électrolyte.

1.2.2.2 Principe de fonctionnement

La DSSC est donc formée par une électrode semi-conductrice mésoporeuse (le plus souvent TiO_2 — anatase) sensibilisée par la chimisorption d'une mono-couche de colorant photosensible, d'une électrode platinée et d'un électrolyte assurant la régénération du colorant et la conduction ionique entre les deux électrodes.

La séparation de charges nécessaire au fonctionnement de la cellule est réalisée par le semi-conducteur, en contact avec l'électrolyte (Figure 1.11). La photo-excitation du sensibilisateur provoque l'injection d'un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron migre jusqu'à la surface conductrice de l'électrode formée de TCO. Il traverse le circuit électrique en produisant une force électro-motrice avant de rejoindre la contre-électrode platinée afin de réduire le médiateur contenu dans l'électrolyte. Ce dernier sera oxydé à l'électrode photo-sensible afin de régénérer le colorant.

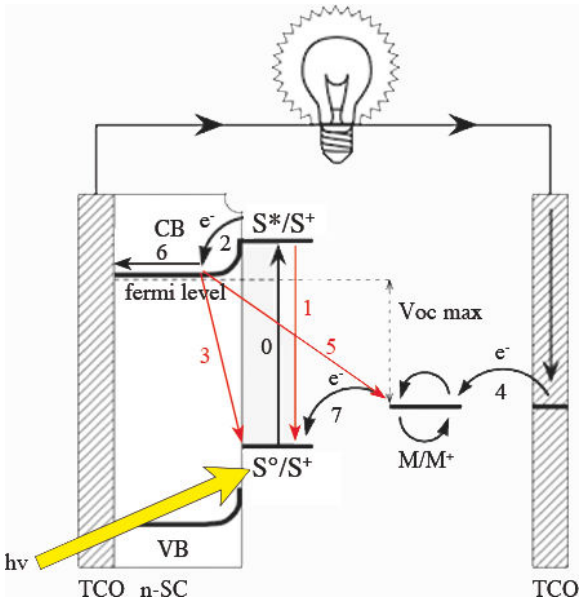


Figure 1.11 : schéma des transferts électroniques dans une DSSC.
S°/S+ représente le couple du photosensibilisateur à l'état fondamental, S°/S+ le couple du photosensibilisateur à l'état excité, M/M* le couple du médiateur.*

Le fonctionnement de la DSSC peut ainsi se résumer en 5 processus élémentaires fondamentaux :

$$a.\quad S^{\circ} + h\nu \rightarrow S^{*} \qquad \text{processus 0}$$

$$b.\quad S^{*} \rightarrow S^{+} + e^{-}_{TiO_2} \qquad \text{processus 2}$$

$$c.\quad e^{-}_{TiO_2} \xrightarrow{travail} e^{-}_{Pt}$$

$$d.\quad e^{-}_{Pt} + M^{+} \rightarrow M \qquad \text{processus 4}$$

$$e.\quad S^{+} + M \rightarrow M^{+} + S \qquad \text{processus 7}$$

La chimisorbtion d'un sensibilisateur sur un semi-conducteur a été décrite en 1981 par N. Alonso-Vante, M. Beley, P. Chartier et V. Ern[33]. C'est à partir de ces travaux que M. Grätzel et son équipe, en 1991, décident de reproduire cette sensibilisation sur un matériaux méso-poreux, et ce, pour plusieurs raisons. Une couche mono-moléculaire de sensibilisateur sur une surface plane n'engendre pas une absorbance de l'électrode photo-sensible suffisamment importante pour générer un photo-courant digne d'intérêt. L'utilisation d'un solide méso-poreux permet de faire en sorte que la lumière traversant l'électrode photo-sensible traverse en réalité une centaine de couches mono-moléculaires de colorant, ce qui augmente considérablement le nombre de photons absorbés, et par voie de conséquence, la densité au cm^2 d'états excités S* générés[31].

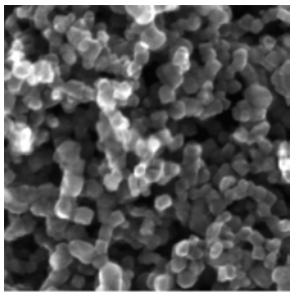


Figure 1.12 : Imagerie MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'un film méso-poreux de TiO_2

Dans le cas présent de l'utilisation de TiO_2, le film méso-poreux (Figure 1.12) est réalisé à partir de la réticulation, ou frittage, de nano-particules de 20nm de diamètre, préparées le plus souvent par méthode hydrothermale. Les nanoparticules utilisées sont le plus généralement pyramidales et présentent une orientation de faces (101), présentant l'énergie de surface la plus basse pour la forme anatase du TiO_2.[34]

Le semi-conducteur a également le rôle de transporter les électrons vers la couche de TCO. La bande de conduction de TiO_2 permet la circulation des électrons injectés par le sensibilisateur. Pour une couche d'une épaisseur de 10 µm, les électrons mettent, en

moyenne, 10 ms pour atteindre le TCO dans une cellule placée en court circuit[35]. Le potentiel de ces électrons diffusant reste à peu près égal à celui du niveau de Fermi apparent du semi-conducteur, qui dépend de son peuplement électronique, et donc directement de l'illumination. La tension produite par la cellule, la V_{OC} (tension de cellule en circuit ouvert), correspond à l'écart entre ce niveau de Fermi apparent et le potentiel du couple redox contenu dans l'électrolyte (Figure 1.11).

Il convient de préciser qu'il n'existe pas qu'un seul chemin pour les électrons injectés dans une DSSC. En effet, si les réactions décrites précédemment sont majoritaires, des réactions parasites, de recombinaison électronique ou de desactivation du sensibilisateur, existent et nuisent à un fonctionnement optimal de la cellule (Figure 1.11)[36].

Les réactions 0, 2, 3, 4 et 7 du schéma 1.11 sont celles correspondant au parcours à favoriser, les autres étant donc des réactions parasites. Plusieurs solutions existent pour lutter contre ces réactions : ajout de co-adsorbant[37, 38, 39, 40], modification du médiateur [41, 42], utilisation de sensibilisateur ayant un état excité plus stable, etc. Il est nécessaire de les mesurer et de les quantifier à travers des méthodes simples et efficaces, in situ. Ceci fera l'objet du second chapitre du présent travail.

En dehors de ces considérations, la cellule de Grätzel ne permet pas de stocker directement de l'énergie. Aller plus loin dans le mimétisme de la photosynthèse serait de concevoir un dispositif capable de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique, mobilisable ultérieurement, dans un seul dispositif.

1.2.3 Le Photo-Accumulateur : un pas de plus vers la photosynthèse artificielle

L'inconvénient du panneau photovoltaïque, quel qu'il soit, est que par définition il n'est pas capable de produire de l'énergie sans lumière. Certes, on peut le connecter à un système de batterie se chargeant avec le surplus d'énergie électrique produite par les panneaux, mais on perd alors en rendement net de l'installation, puisqu'il faut alors réguler l'énergie produite par le panneau, la transporter vers les batteries, utiliser un transformateur qui alimentera un chargeur de batterie. Chaque étape (régulation, acheminement, transformation, chargement) est loin d'être quantitative[43].

L'idée du photo-accumulateur est, dans un dispositif unique, de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique et de la stocker pour une utilisation ultérieure. Ce système unique devrait

donc permettre d'économiser les étapes de régulation, d'acheminement, de transformation et de chargement. Le rendement global brut de ce système devrait donc, par voie de conséquence, être meilleur qu'un système panneau photovoltaïque + Batterie.

Ce concept a été réfléchi et pensé dans les années 1970 et 1980[44], puis abandonné par la suite, faute de résultats probants. Depuis, il n'a que très modestement reconquis le monde scientifique. Très peu de publications à ce sujet sont parues, certainement parce qu'il est difficilement concevable de développer cette technique à partir des batteries les plus répandues sur le marché telles que les batteries au lithium.

Divers systèmes de photo-accumulateurs ont été imaginés, à 3 ou 4 électrodes, avec des résultats plus ou moins probants. Le fonctionnement global de ces systèmes est relativement intéressant et mérite qu'on s'y intéresse un peu plus, étant donné l'avancée des connaissances dans le domaine des matériaux et du photovoltaïque réalisée ces deux dernières décennies, surtout concernant les DSSC.

Les systèmes à 3 ou 4 électrodes, proposent, in-situ, deux jeux d'électrodes : un responsable de la photo-charge et un responsable de la décharge. Ces deux systèmes peuvent avoir une électrode commune pour les systèmes à 3 électrodes, comme explicité plus loin.

1.2.3.1 Systèmes à 3 électrodes

Le fonctionnement global de ces batteries est basé sur l'utilisation d'un semi-conducteur photo-sensible comme électrode de photo-charge (Figure 1.13). Les matériaux impliqués dans les systèmes les plus performants alors publiés sont de type $BaTiO_3$ [45] ,$MoSe_2$ [46] ou Pb_3O_4 [47] . Ces semi-conducteurs photo-sensibles permettent l'oxydation d'un couple M/M^+ en solution, respectivement Ce^{3+}/Ce^{4+}, HBr/Br_2 et Fe^{2+}/Fe^{3+}. L'électron collecté par le semi-conducteur se déplace à travers le circuit électrique de charge pour aller réduire une seconde espèce Red/Ox à la cathode (ici respectivement Fe^{2+}/Fe^{3+}, HI/I_2 et IO_3^-/I^-).

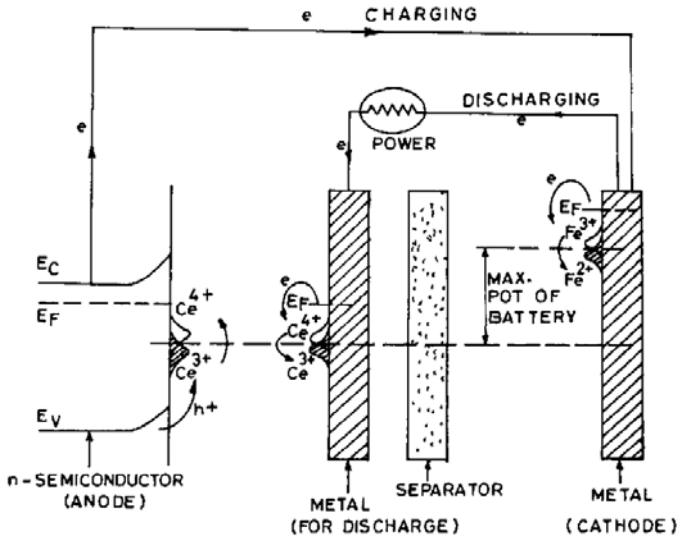


Figure 1.13 : Schéma de principe d'un photo-accumulateur à 3 électrodes[44]

On le comprend bien, les matériaux utilisés ne sont pas nécessairement propres, non polluants, non toxiques et simples à mettre en oeuvre. Néanmoins le schéma de principe est intéressant à bien des égards, et ouvre la voix vers d'autres dispositifs similaires.

D'autre part, l'efficacité des systèmes proposés est somme toute assez limitée. Les potentiels de circuit ouvert atteints n'excèdent que rarement 490 mV pour un courant de décharge maximal de 12 mA (surface de l'électrode non précisée). Peu d'informations sont disponibles quant à la vitesse de charge de ces systèmes et, lorsque l'information est disponible, elle reste assez limitée. Tel est le lot commun de ces systèmes proposant des dispositifs de production et stockage de l'énergie à partir de la lumière.

Diverses solutions ont été proposées pour augmenter les capacités et vitesses de charge, avec un succès alors relativement mitigé. L'un des systèmes envisagés était alors de collecter la lumière à la fois à l'anode et à la cathode, en utilisant des électrodes préparées à partir de semi-conducteurs respectivement *n* et *p* pour la charge, et deux électrodes métalliques pour la décharge. On obtient alors une batterie à 4 électrodes.

1.2.3.2 Systèmes à 4 électrodes

L'idée des quelques systèmes à 4 électrodes est d'augmenter la vitesse de chargement en profitant d'une photo-sensibilité à la fois à la cathode et à l'anode (Figure 1.14).

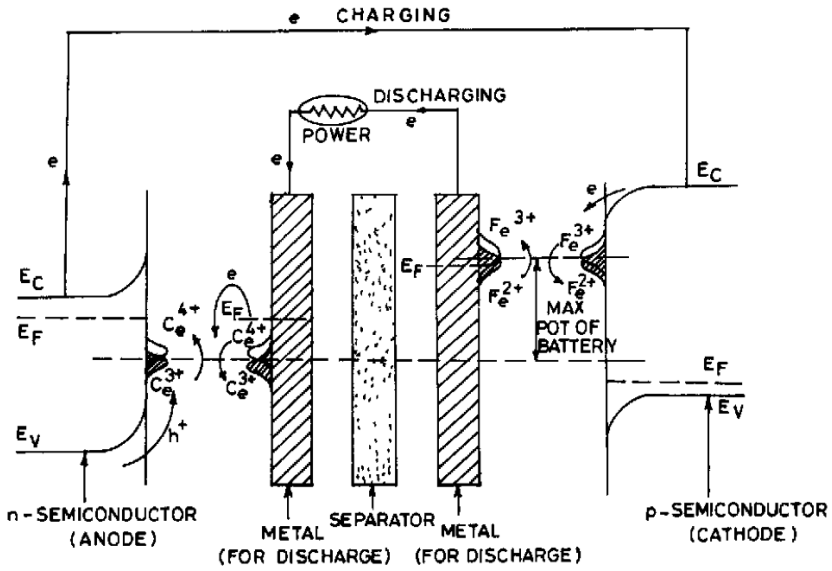


Figure 1.14 Schéma de principe d'un photo-accumulateur à 4 électrodes[44]

Le système le plus intéressant proposé est constitué de deux électrodes photo-sensibles réalisées à partir de *n*-WSe_2 et de *p*-WSe_2 [48] . Les couples alors utilisés pour constituer la charge efficace de cette batterie sont le méthylviologène MV^+/MV^{2+} et le couple I^-/I_3^-. Les composants de cette batterie étant particulièrement toxiques, on comprend qu'elle n'ait pas été développée beaucoup plus avant, néanmoins, elle constitue également une avancée majeure car elle propose un système fournissant une décharge de 800 mV pour 12 mA (là encore, sans notion de surface de l'électrode), ce qui constitue un progrès non négligeable par rapport aux systèmes proposés pour les batteries photo-rechargeables à 3 électrodes. Cependant, la photo-charge est réalisée avec une tension de 500 mV pour une intensité de 8 mA. Le temps de charge est donc encore une fois plus long que le temps de décharge, mais dans une moindre mesure que les systèmes présentés précédemment.

Depuis, les choses n'ont que peu, ou pas évolué dans le domaine des technologies de batteries photo-rechargeables. Etant données les avancées faites dans le domaines des électrodes photo-sensible, il semble aujourd'hui important, voire primordial de reprendre ce sujet. C'est ce qui constitue l'objet du chapitre 5 du présent manuscrit.

1.3 Stratégie et objectifs

1.3.1 Photo-anode: de la DSSC au photo-accumulateur

La photo-anode de la cellule solaire à colorant est le modèle que nous avons choisi pour développer un photo-accumulateur. En effet, nous nous proposons, dans le travail qui suit,

d'utiliser l'électrode photo-sensible de la cellule de Grätzel comme électrode de photo-recharge d'un système de photo-accumulateur. Ces électrodes ont une grande surface spécifique, et peuvent offrir des densités de photo-courant intéressantes de plus d'une dizaine de $mA.cm^{-2}$. Néanmoins, ces électrodes sont aujourd'hui conçues majoritairement pour travailler dans un milieu solvant organique polaire, comme l'acétonitrile (MeCN) et/ou les liquides ioniques.

Dans le cadre du système d'accumulateur, qui est le but final de ces recherches, nous utiliserons l'eau comme solvant, ainsi que des sels métalliques (Fe^{2+}/Fe^{3+} — Pb^{0}/Pb^{2+} — Bi^{0}/Bi^{3+} — etc.) dont les hydroxydes sont susceptibles de précipiter à pH neutre. Des conditions acides ($pH \leq 4$) seront donc requises pour que la batterie fonctionne convenablement.

La mise en place d'une DSSC est rapide et simple à mettre en oeuvre. Les principes de fonctionnement de ce système sont bien compris, et les mécanismes de transfert électroniques sont décrits de manière relativement complète. Il en va de même des différentes techniques d'étude de ces mécanismes (courbes J/V, IPCE, EIS, absorption transitoire, etc.). Les études des systèmes d'électrodes se feront donc dans un premier temps en DSSC, avec un électrolyte commercial standard formulé à base du couple I^{-}/I_3^{-} dans MeCN et dont la composition est détaillée plus loin: AN50 (référence de Solaronix®). Celui-ci permettra d'évaluer la photo-sensibilité des électrodes photo-sensibles. Dans un second temps, cet électrolyte pourra être remplacé par d'autres en milieux aqueux.

1.3.2 Mise en place de nouvelles techniques de spectroscopie

Avant de pouvoir explorer les systèmes d'électrodes que nous envisageons de mettre en place, il conviendra d'identifier et de quantifier chaque mécanisme de transfert électronique dans la DSSC.

L'une des techniques utilisée à cet effet est la spectroscopie par absorption transitoire. Cependant, étant donné le niveau de technicité et d'appareillage requis pour la mise en place de cette technique, elle se réalise la plupart du temps en solution, et implique rarement une DSSC complète, alors que l'environnement chimique des sensibilisateurs peut grandement influencer des desactivations (concentration, greffage sur TiO_2, etc.). On peut également avoir recours à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), mais en tant que tel, celle-ci n'intègre pas, jusqu'à présent, l'étude de l'impact de la longueur d'onde sur le système

considéré, et ne fait donc pas état de l'interconnexion des différents mécanismes élémentaires régissant le fonctionnement d'une DSSC. Enfin, la mesure IPCE permet d'avoir un aperçu global du fonctionnement de la DSSC en fonction de la longueur d'onde, mais ne permet pas de décrire les phénomènes de transport, de diffusion, d'échange ou de transfert électronique.

Ainsi, aucune des techniques seules ne permet aujourd'hui d'identifier et de quantifier clairement chacun des mécanismes de transfert électronique, avec leur niveau d'inter-dépendance et l'impact de la longueur d'onde incidente, ni d'accéder à la densité d'états excités à la surface des électrodes et son effet éventuel sur les recombinaisons et/ou desactivations intermoléculaires.

Il sera nécessaire de mettre en place une technique nous permettant d'accéder aux informations requises, notamment celles concernant les recombinaisons électroniques entre le semi-conducteur et l'électrolyte, afin d'identifier le système d'électrode le plus adapté à la photo-recharge de la batterie.

1.3.3 Extrapolation vers un photo-accumulateur

La mise en place de systèmes d'électrodes photo-sensibles capables de fonctionner dans un milieu aqueux acide dans une DSSC nous permettra d'envisager des systèmes de photo-accumulateur basés sur la DSSC. En effet, nous avons postulé un schéma de principe, reposant sur les systèmes pré-existants et incluant une électrode de photo-charge identique à celle présente dans la DSSC. Nous avons imaginé un certain nombre de couples redox capables de constituer la charge de la batterie, et qui seraient en adéquation avec ce que propose une électrode de TiO_2 semi-conductrice photosensibilisée par un chromophore.

La figure 1.15 présente le fonctionnement d'une telle batterie. A l'image de la DSSC, le couple S/S^+ représente le photo-sensibilisateur, à la charge le couple M/M^+ représente le couple anolytique et le couple Red/Ox le couple catholytique. Les potentiels de ces couples devront être placés convenablement en fonction du niveau de Fermi du n-SC et du potentiel du couple du photosensibilisateur à l'état fondamental afin de permettre les différentes cascades redox. Idéalement, du point de vue de la thermodynamique, le potentiel du couple M/M^+ devra se situer à -0,3 V par rapport au couple S/S^+ et le potentiel du couple Red/Ox à +0,3 V du niveau de Fermi du n-SC.

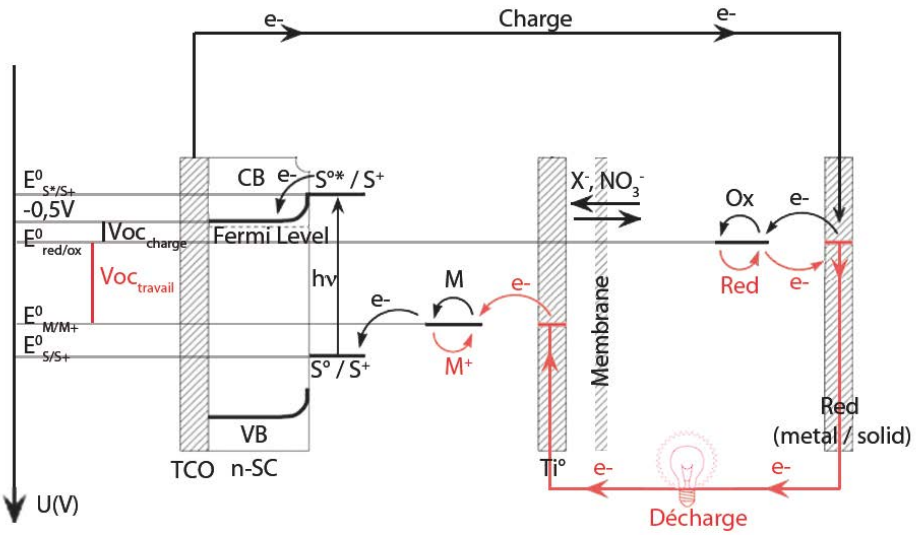


Figure 1.15 : Fonctionnement d'un photo-accumulateur basé sur le principe de la DSSC

Quoi qu'il en soit, les couples M/M^+ et Red/Ox devront être cationiques si nous choisissons de travailler avec une membrane anionique afin d'éviter leur migration d'un compartiment à l'autre. Le contre anion devra être électrochimiquement inerte, et soluble dans l'eau. En première approche, nous choisirons l'anion nitrate NO_3^-. Les couples M/M^+ envisagés sont Fe^{2+}/Fe^{3+} ou $Co(phen)_3^{2+}/Co(phen)_3^{3+}$. En effet, ces deux couples rapides présentent des potentiels intéressants, respectivement de 0,77 V et 0,52 V (ESH)[49] et peuvent donc convenir dans le cas étudié. Le couple Red/Ox pourra être, au choix, Pb^0/Pb^{2+} ou Bi^0/Bi^{3+}. Le potentiel standard de ces couples est respectivement -0,3V et +0,2V. Une étude approfondie des diagrammes de Pourbaix de ces espèces pourra être réalisée afin de connaître plus précisément les conditions optimales de pH lors de l'utilisation de ces couples.

[1] N. Aperson-Afil, *Earth-Science Reviews* (**07/2012**); 113(s 3–4) :111–119

[2] P.-L. Viollet, Histoire de l'énergie Hydraulique, *Presses des Ponts*, (**2005**)

[3] S. de Caus, Les Raisons des Forces Mouvantes, *Hierosme Drouart — Paris*, (**1623**)

[4] Rapport 2012 de l'International Energy Agency (IEA)

[5] BP Energy Review, (**2005**)

[6] World Energy Coucil, (**2010**)

[7] http://www.natura-sciences.com/energie/impacts-environnementaux-eoliennes.html

[8] http://eolienne.f4jr.org/projet_eolien/demantelement

[9] http://www.negawatt.org/telechargement/SnW11//Scenario-negaWatt-2011_Dossier-de-synthese.pdf

[10] C. Miquel, B. Gaiddon, Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental, (**2008**)

[11] Banque de données Enerdata, http ://www.enerdata.net

[12] http://lenergeek.com/2011/12/03/les-step-stations-de-transfert-d'energie-par-pompage/

[13] http://ecologie.blog.lemonde.fr/2013/01/24/la-belgique-veut-creer-une-ile-pour-stocker-lenergie-eolienne/

[14] C. Darras, M. Muselli, P. Poggi, C. Voyant, J.-C. Hoguet, F. Montignac, *Int. J. of H_2 Energy*, (**2012**) 37, 19, 14015-14025

[15] http://www.20minutes.fr/planete/855688-20120109-projet-myrte-va-eclairer-corse

[16] The trouble with lithium 2, Meridian International Research, (**2008**)

[17] Site officiel de l'Organisation Internationale des Constructeurs Automobiles, http://www.oica.net/category/sales-statistics/

[18] S. Massoud Amin, B.F. Wollenberg, *IEEE Power & Energy Magazine*, (**2005**), 3, 5, 34 - 41

[19] M. Pipattanasomporn, H. Feroze, S. Rahman, *Power System Conference and Exposition*, (**2009**)

[20] Photosynthesis, Oxford Dictionary of Chemistry

[21] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* (**2003**) 125, 10, 3082 — 3089

[22] M. Barroso, A. J. Cowan, S. R. Pendlebury, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* (**2011**) 133, 14868 — 14871

[23] M. Ulman, A. H. A. Tinnemans, A. Mackor, B. Aurian-Blajeni, M. Halmann, Int. J. of Sol. Energ. (**1982**), 1, 3, 213 — 222

[24] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helvetica Chimica Acta*, (**1986**), 69, 1065 — 1084

[25] J.Chauvin, F. Lafolet, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, M. Jakonen, M. Haukka**,** *Chem. Eur. J.* (**2011**), 17, 4313 — 4322

[26] Balzani, V. ; Bolleta, F. ; Gandolfi, M. T. ; Maestri, *M. Top. Curr. Chem*. (**1978**), 75, 1

[27] Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* (**1986**), 58, 1193-1206

[28] H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, (**1990**), 35, 1677

[29] A.J. Bard, *Science*, (**1980**), 207, 139

[30] R. Memming, *Phil. Tech. Rev.* (**1979**), 38, 160

[31] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, (**1991**), 353, 737 — 740

[32] K. Larsen, *Scientometrics*, (**2007**), Vol 74, N°1, 123 — 142

[33] N. Alonso-Vante, M. Beley, P. Chartier, V. Ern, *Rev. Phys. Appl,* (**1981**), 5, 16

[34] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel**,** *Thin Solid Films* (**2008**), 516, 4613–4619

[35] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* (**1997**), 101, 2514-2518

[36] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev*. **2010**, 110, 6595–6663

[37] N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, 23183-23189

[38] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6057

[39] A. Allegrucci, N. A. Lewcenko, A. J. Mozer, L. Dennany, P. Wagner, D. L. Officer, K. Sunahara, S. Mori, L. Spiccia**,** *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 1069–1073

[40] M. Wang, C. Grätzel, S.-J. Moon, N. Rossier-Iten, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2163–2172

[41] S. Caramori, J. Husson, M. Beley, C. A. Bignozzi, R. Argazzi, P. C. Gros, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2611 – 2618

[42] Y. Xie, T. W. Hamann**,** *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 328–332

[43]http://www.fronius.com/cps/rde/xbcr/SID-7B30E123-BD27C5BE/fronius_china/Broschuere_Intralogistik_0214_ab12_FR_low_112372_snapshot.pdf et http://www.gnesg.com/index.php?option=com_content&view=article&id=77:est-ce-facile-de-transporter-lelectricite-&catid=29:le-vehicule-electrique&Itemid=56

[44] M. Sharon, P. Veluchamy, C. Natarajan, D. Kumar, *Electrochimica Acta,* Vol 36, N°7, 1107 — 1126 (**1991**)

[45] M. Sharon, S.-G. Sharan, B.-M. Kapoor, A. Shina, *Development of Photogalvanic Cell P-14* (1976-1980) Tata Energy Research Institute, Delhi

[46] P.-G.-P. Ang & A.-F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* 129, 233 (**1982**)

[47] M Sharon, N P Sathe, S Kumar and S R Jawalekar, *Solar Cells* 12, 353 (**1984**)

[48] A.-J. Bard, F.-R. F Fan, H.-S. White & B. L. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc,* 102, 5142 (**1980**)

[49] S.M. Feldt, G. Wang, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, (**2011**) *115*(43), 21500–21507

Chapitre 2
DSSC et méthodes de caractérisation

Chapitre 2
DSSC et méthodes de caractérisation

Ce chapitre vise à décrire la préparation et la caractérisation des DSSC. Pour la caractérisation, outre les méthodes classiques utilisées pour l'évaluation des performances; nous avons étudié les différents phénomènes de transfert de charges impliqués dans la DSSC par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Après avoir conduit cette étude sous l'ensemble du spectre de la lampe, nous proposons une méthode originale combinant la mesure d'impédance et l'influence de la longueur d'onde, ce qui fait l'objet du paragraphe 2.4 de ce chapitre.

2.1 Préparation des DSSC

Comme expliqué dans l'introduction, les DSSC sont réalisées à partir de deux pièces de verre conducteur traitées puis scellées ensemble et séparées par une solution électrolytique. La première étape est la réalisation de l'électrode photo-sensible, la seconde est la préparation de la contre-électrode platinée. Les deux électrodes sont ensuite scellées avec un film plastique isolant thermo-collant. La cellule ainsi formée est remplie de solution électrolytique. L'ensemble de ce processus est repris en détail ci-après [50].

2.1.1 L'électrode photo-sensible

L'électrode photosensible est constituée d'une couche semi-conductrice de TiO_2 mésoporeux ayant une surface spécifique d'environ 50 $m^2.g^{-1}$. L'oxyde de titane est un semi-conducteur blanc, dont le gap est de 3,2 eV. Afin d'augmenter le rendement de photo-conversion dans le visible de la cellule, un sensibilisateur est greffé sur ce matériau.

La première étape de réalisation de la photo-électrode est le dépôt de la couche de TiO_2 mésoporeux. Pour ce faire, une encre précurseur constituée de nanoparticules de TiO_2 et d'un réticulant — dont le protocole de formulation est décrit dans la littérature [51] — est déposée par sérigraphie (ou "doctor blading") sur un verre conducteur (ITO ou FTO) préalablement nettoyé dans un bain d'eau déminéralisée à ultrasons pendant 10 min, puis à

l'acétone. La couche d'encre ainsi déposée est séchée à 120°C pendant 5 min. Cette opération est répétable plusieurs fois afin d'augmenter l'épaisseur du dépôt. Au cours de cette étude, 3 couches de l'encre commerciale Solaronix Ti-Nanoxide T/SP ont été déposées, sauf indications autres. Enfin, l'électrode est placée dans un four à 450°C durant 30min afin de permettre la réticulation des nano-particules de TiO_2. L'épaisseur mesurée au profilomètre de la photo-anode mésoporeuse est d'environ 5 µm.

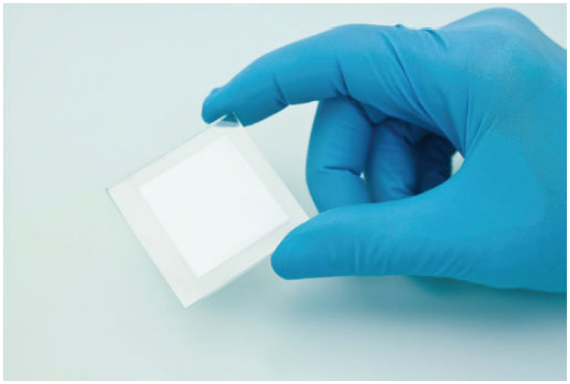


Figure 2.1 : Electrode d'oxyde de titane non sensibilisée

Comme décrit dans la littérature,[52,53] un pré et/ou post-traitement au $TiCl_4$ peut être réalisé afin d'améliorer l'efficacité de la cellule. Le pré-traitement permet de recouvrir le verre conducteur d'une couche homogène d'oxyde de titane alors que le post-traitement augmente le taux de réticulation de la couche mésoporeuse et favorisant ainsi la collecte des électrons photo-injectés. Avant dépôt par sérigraphie de la couche de TiO_2 et après sa réticulation à 450°C, l'électrode est trempée dans une solution aqueuse de $TiCl_4$ à 50 mM pendant 30 min à 70°C. L'électrode est ensuite lavée à l'eau déminéralisée et, dans le cas du post-traitement, à nouveau placée 30 min à 450°C. Dans la première partie de ce travail, aucun traitement $TiCl_4$ n'a été réalisé. D'autre part, une autre optimisation de la couche de semi-conducteur peut être réalisée en ajoutant, par sérigraphie également, une couche réfléchissant de TiO_2 permettant ainsi de réfléchir vers la couche active mésoporeuse les photons n'ayant pas été absorbés par les molécules de sensibilisateur. Un tel traitement est réalisé soit en augmentant la porosité d'une couche obtenue à partir de nanoparticules[54], soit en déposant une couche de microparticules texturées[55] ou non[56]. Dans ce travail, nous n'utiliserons pas de telles couches réfléchissantes.

La seconde étape de la réalisation de la photo-électrode est le greffage du sensibilisateur. Cette étape est simplement réalisée en plongeant l'électrode semi-conductrice dans une

solution de colorant — habituellement avec MeOH ou MeCN comme solvant et une concentration en sensibilisateur de 0,5 mM — pendant 3 à 12 h selon les colorants.

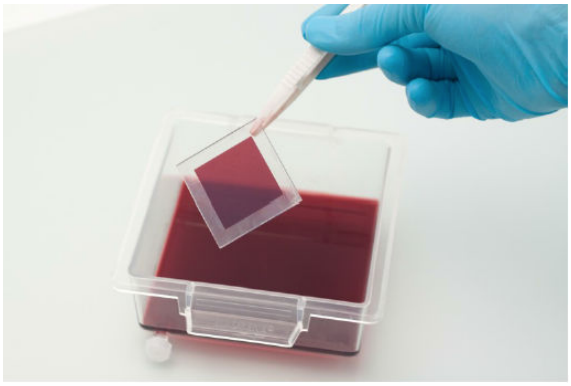


Figure 2.2 : Coloration de l'électrode photo-sensible

La quantité de colorant greffé sur la surface du semi-conducteur peut être estimée en le désorbant dans une solution de KOH 4M méthanolique. La concentration de la solution en sensibilisateur est alors mesurée par spectroscopie UV-Vis grâce à la loi de Beer-Lambert. Nous utilisons le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'absorption maximale dans le visible pour calculer la concentration en sensibilisateur. Pour les photo-anodes sensibilisées avec N719, d'une épaisseur de 5 µm, que nous avons réalisées en laboratoire, la quantité moyenne de sensibilisateur greffé est de $4{,}8.10^{-8}$ mol.cm^{-2}, en accord avec les différentes valeurs publiées dans la littérature e.g. $5{,}52.10^{-8}$ mol.cm^{-2}.[57]

L'ajout de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation peut être réalisée afin d'augmenter le rendement final de la cellule. La nature et le rôle de ces co-adsorbants seront plus profondément explorés dans la suite de ce travail.

2.1.2 La contre-électrode de platine et assemblage de la cellule

La contre-électrode platinée est réalisée par dépôt d'un précurseur de platine sur le verre conducteur. Ce dépôt peut être réalisé de plusieurs manières : spin-coating d'une solution d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) ou par sérigraphie ou doctor blading d'une encre précurseur, à l'image du dépôt de l'oxyde de titane. Dans cette étude nous avons déposé par sérigraphie l'encre de platine commercialisée par Solaronix : Platisol T/SP. L'électrode est ensuite placée dans un four à 450°C pendant 30 min afin d'obtenir la couche de platine catalytique dont l'activité peut être testée par le dépôt d'une goutte d'eau oxygénée qui se décompose spontanément au contact du platine. Enfin, un trou de 1,5 mm est réalisé avec un foret diamanté, pour permettre l'injection de l'électrolyte après scellement de la DSSC.

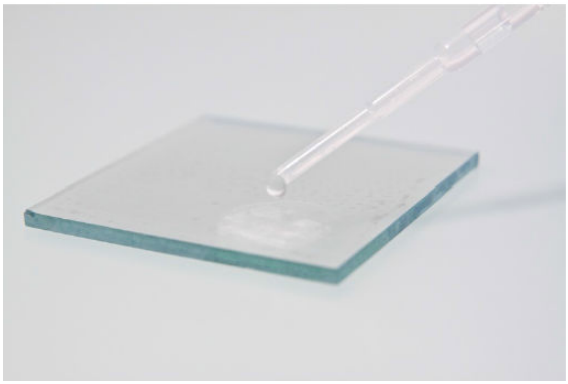


Figure 2.3 : Test à l'eau oxygénée de la présence de platine

Un cadre de scellement est réalisé à partir d'un morceau de plastique thermo-collant (film Surlyn® 60µm d'épaisseur). Les deux électrodes séparées par le cadre de scellement sont pressées ensemble à 120°C pendant 90 s. La dernière étape est le remplissage de la cellule ainsi constituée avec l'électrolyte à l'aide d'une seringue dont l'embout est équipé d'un joint de caoutchouc. L'électrolyte choisi pour cette étude, sauf indications autres, est l'électrolyte commercial Solaronix Iodolyte AN-50 — 0,05M I_3^-, 0,1M LiI, 0,5M iodure de 1,2-diméthyl-3-propyimidazolium, 0,5M de 4-*t*butylpyridine dans MeCN.

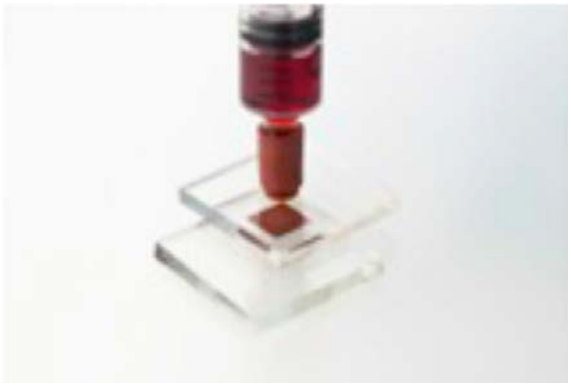


Figure 2.4 : Remplissage de la DSSC

Enfin, le trou ménagé pour le remplissage par l'électrolyte est scellé par une pièce de plastique thermo-collant et une petite rondelle de verre.

Un vernis à l'argent est appliqué sur le verre conducteur au niveau des contacts afin d'améliorer la collection électronique. La conductivité de l'argent étant meilleure que celle des TCO, ce vernis permet de mieux collecter et donc mesurer l'électricité générée par la DSSC. Cependant, il faut prendre garde à ce que ce vernis ne forme pas un court-circuit entre les

deux électrodes, ce qui aurait pour effet de diminuer considérablement l'efficacité de photo-conversion de la DSSC.

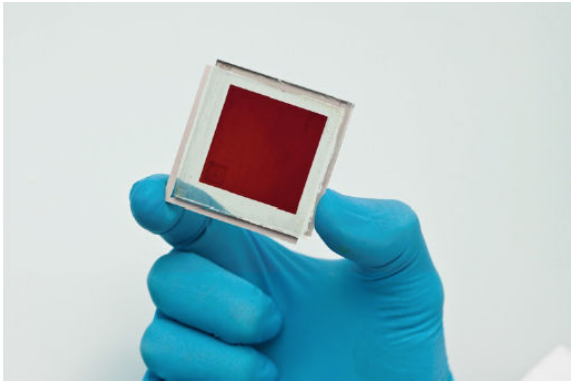


Figure 2.5 : DSSC complète; prête à l'emploi

2.2 Mesure des performances

La DSSC réalisée pour les mesures effectuées et décrites dans de ce paragraphe a été montée selon le protocole décrit ci-avant, sans traitement par $TiCl_4$ et sensibilisée avec le colorant de référence N719 (figure 1.9). La surface photo-active des DSSC est de 0,36 cm^2 (6 x 6 mm). Les résultats présentés sont des moyennes réalisées sur trois cellules identiques.

Diverses méthodes permettent d'analyser l'efficacité, le fonctionnement et les défauts des DSSC. Les plus répandues et les plus utilisées sont d'une part les mesures dites «intensité potentielles», ou J/V, et les mesures de rendement quantique, ou IPCE (Induced Photon-to-electron Conversion Efficiency), qui rendent compte du photo-comportement des cellules, et d'autre part, la spectroscopie par impédance électrochimique (EIS) qui donne accès aux paramètres caractéristiques des différents processus électrochimiques ayant lieu au sein de la DSSC.

2.2.1 Mesures J/V

La mesure J/V est le moyen le plus rapide de connaître le rendement global d'une cellule. Elle est réalisée par balayage en potentiel et mesure de l'intensité, avec ou sans illumination. Cette mesure permet de déterminer plusieurs facteurs dont : la tension ou potentiel en circuit ouvert (V_{OC}), l'intensité ou le courant de court-circuit (J_{SC}), le rendement brut et le facteur de forme, ou fill factor (ff). Ces quatre facteurs caractérisent les performances de la DSSC en tant que générateur.

Le simulateur solaire utilisé au cours des mesures J/V réalisées dans ce travail a une puissance fixée à 1 soleil (100 mW.cm^{-2}) et un spectre d'émission répondant à la norme AM 1.5. La température de mesure est maintenue à 30°C par une extraction en continu de l'air chaud grâce à un système de ventilation équipée d'un variateur.

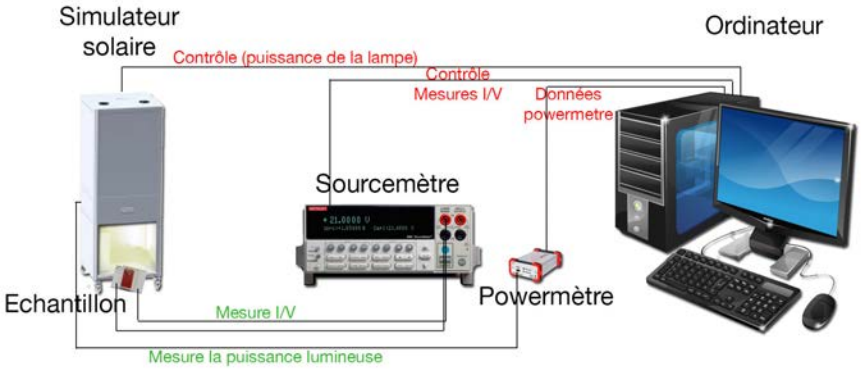


Figure 2.6 : montage pour mesure J/V

2.1.1.1 V_{OC} et J_{SC}

La tension de cellule en circuit ouvert définit le potentiel maximal atteignable par le système considéré, dans les conditions d'expérience (température, illumination). Physiquement, la V_{OC} est définie par la différence de potentiel entre le niveau de Fermi apparent du semi-conducteur utilisé et le potentiel apparent du couple redox médiateur.

Ces deux valeurs se retrouvent sur le graphe donné par la mesure J/V comme suit : la tension de cellule en circuit ouvert est obtenue pour une intensité nulle, et le courant de court-circuit est obtenue pour un potentiel de 0 V. On peut donc aisément les retrouver graphiquement (Fig. 2.7)

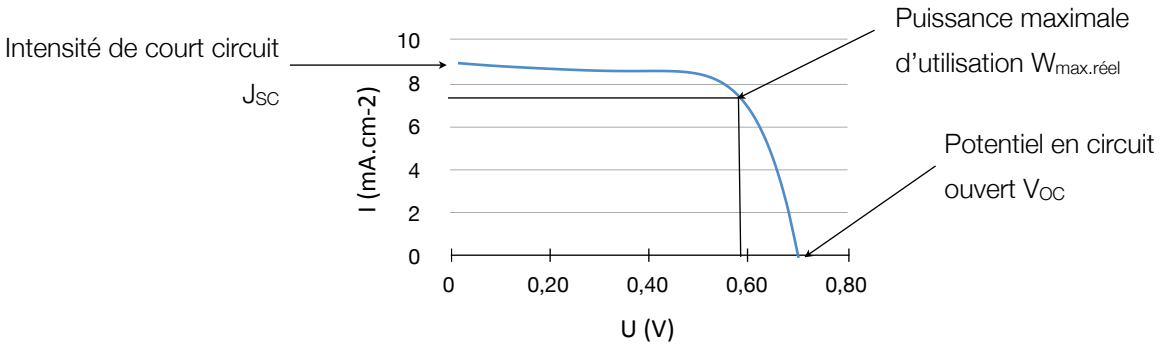


Fig 2.7 : V_{OC}, J_{SC} et $W_{max.réel}$ sur une courbe J/V

Les valeurs de V_{OC} et de J_{SC} obtenues pour la cellule de référence que nous avons préparée sont conformes à ce qui est décrit dans la littérature pour une cellule de ce type. Les valeurs obtenues ont été les suivantes : V_{OC} = 701 mV et J_{SC} = 8,8 mA.cm^{-2}

2.1.1.2 Puissance maximale théorique, puissance maximale réelle et facteur de forme

La puissance maximale théorique est définie comme le produit de la V_{OC} et de l'I_{SC}. Elle correspond à la puissance que fournirait un générateur parfait. La puissance maximale réelle est la puissance maximale atteinte par la cellule au cours de la mesure J/V. Le facteur de forme, ou rapport à l'idéalité, est le rapport de la puissance maximum théorique et de la puissance maximale réelle. Une DSSC ayant un facteur de forme de 1 est donc un générateur parfait.

$$W_{max.theo.} = V_{OC} \times I_{SC} \qquad (2.1)$$

$$W_{max.reel} = \max(U \times i) \qquad (2.2)$$

$$ff = \frac{W_{max.reel}}{W_{max.theo.}} \qquad (2.3)$$

Les valeurs de puissances et de facteur de forme obtenues pour la cellule de référence sont également en accord avec ce que propose la littérature pour ce système électrode + colorant. Les valeurs que nous avons obtenues ont été les suivantes : $W_{max.theo}$ = 6,39 mW.cm^{-2}, $W_{max.réel}$ = 4,47 mW.cm^{-2}, ff = 0,70.

2.1.1.3 Rendement de photo-conversion de la cellule

Le rendement de la cellule est le rapport de la puissance maximale réelle de la cellule (en mW.cm^{-2}) et de la puissance lumineuse incidente (aussi en mW.cm^{-2}). C'est cette valeur qui définit pleinement l'efficacité de la cellule dans les conditions de travail considérées.

$$\eta(\%) = 100 \times \frac{W_{max.reel}}{W_{lampe}} \qquad (2.4)$$

La mesure J/V permet donc de définir un certain nombre de paramètres de la DSSC. Néanmoins, elle ne renseigne pas sur la dépendance entre efficacité et longueur d'onde, ni sur l'implication des différents phénomènes électrochimiques dans le fonctionnement global du système. Ces renseignements seront fournis respectivement par l'IPCE et l'EIS.

Compte tenu de la puissance de la lampe (100 mW.cm^{-2}), le rendement de photo-conversion de la cellule de référence, sans optimisation de la photo-anode — c'est-à-dire sans pré et post traitement avec $TiCl_4$, et sans utilisation de co-adsorbant — est de 4,47%.

2.2.2 Mesure IPCE

La mesure IPCE (Induced Photon-to-electron Conversion Efficiency) permet de connaître, pour chaque longueur d'onde, l'efficacité de conversion des photons en électrons. Elle exprime donc un pourcentage de conversion par longueur d'onde. Cette mesure est réalisée grâce à un balayage en longueur d'onde (5 nm.s^{-1}) entre 300 et 800 nm.

$$IPCE(\%) = \frac{N_{e^-_\lambda}}{N_{h\nu_\lambda}} \times 100 = \frac{J_{SC_\lambda} \frac{1}{F} \mathscr{N}}{\phi_{E_\lambda} \frac{\lambda}{hc}} \times 100$$

$$IPCE(\%) = \frac{J_{SC}(\text{mA.cm}^{-2})}{\phi_{E_\lambda}(\text{mW.cm}^{-2})} \times \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \times 100 \qquad (2.5)$$

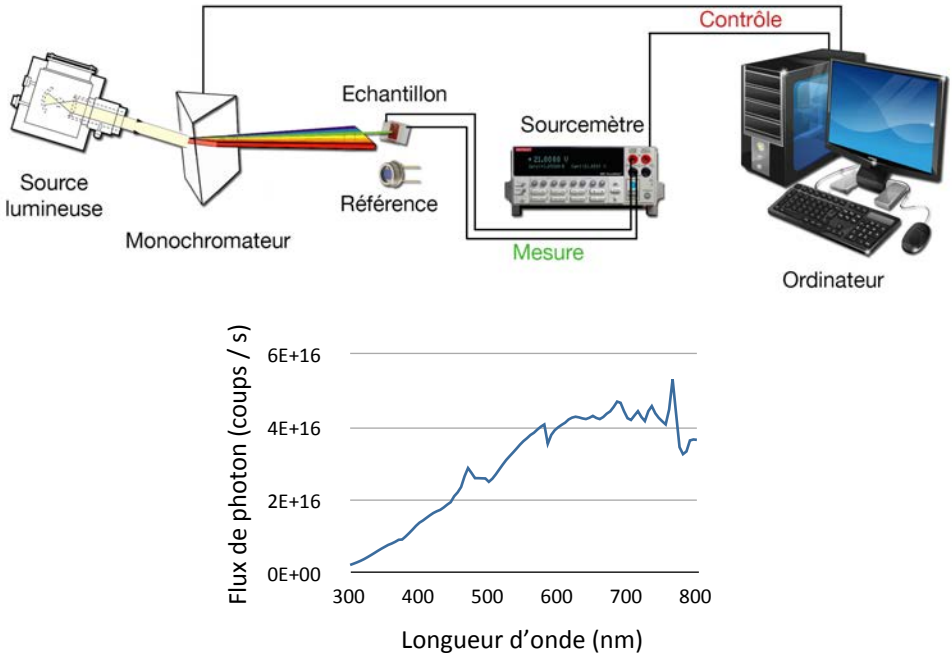


Figure 2.8 : Montage pour mesure IPCE et spectre d'émission de la source lumineuse

Le spectre de puissance de la lampe, longueur d'onde par longueur d'onde ($\Phi_{E\lambda}$), est défini par une référence calibrée (la réponse n'est jamais quantitative : le rendement d'une cellule

au silicium de référence n'est pas de 100%). C'est à partir de ce spectre en puissance (figure 2.8) que la courbe IPCE pourra être tracée grâce à la relation (2.5).

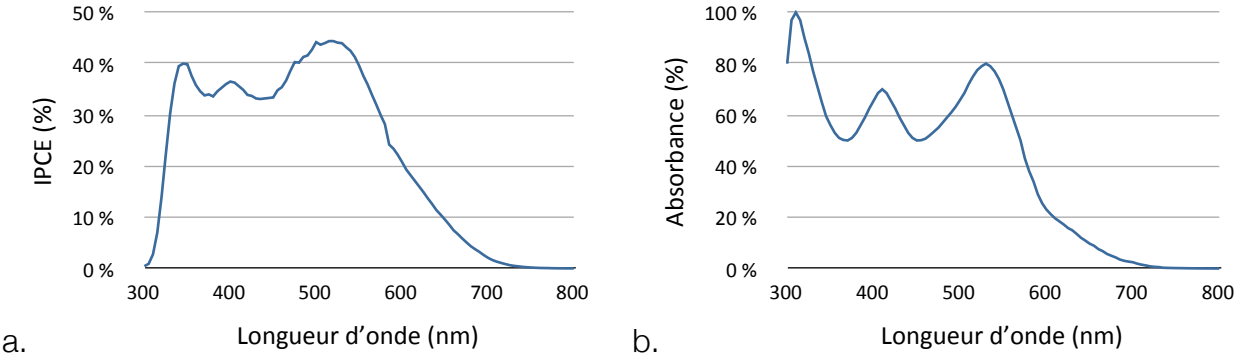


Figure 2.9 : Courbe IPCE de la DSSC référence et spectre d'absorption de la photo-anode due au sensibilisateur (absorbance de l'électrode photo-sensible - absorbance de la couche de TiO_2 seule)

La mesure IPCE (figure 2.9) donne donc des informations précises sur la photoactivité globale du système mais ne renseigne pas sur les différentes étapes électrochimiques impliquées dans le fonctionnement de la cellule, ni sur l'activité intrinsèque du sensibilisateur.

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

2.3.1 Généralités et modèle utilisé

La spectroscopie d'impédance électrochimique (ou EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une technique permettant d'explorer les différents mécanismes électrochimiques, et plus particulièrement les échanges électroniques aux électrodes. Elle permet de modéliser, à l'aide d'un circuit électronique équivalent, composé de résistances et de capacités, le comportement d'un système électrochimique.

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe pour l'exploration des mécanismes impliqués dans les DSSC a été initiée en 2002 lorsque Juan Bisquert publie une théorie permettant de modéliser par impédance la diffusion et la recombinaison des électrons dans une fine couche de semi-conducteur[58]. Le modèle a ensuite été complété [59,60], pour conduire aux modèles aujourd'hui largement utilisés de M. Adachi [61] et J. Bisquert[62-63]. Ces modèles continuent aujourd'hui d'être affinés afin de modéliser au mieux les différents phénomènes électroniques présents dans les DSSC [64,65].

Le circuit électronique équivalent du fonctionnement global de la DSSC doit modéliser les interactions aux interfaces, ainsi que la diffusion électronique et les recombinaisons (Figure 2.10).

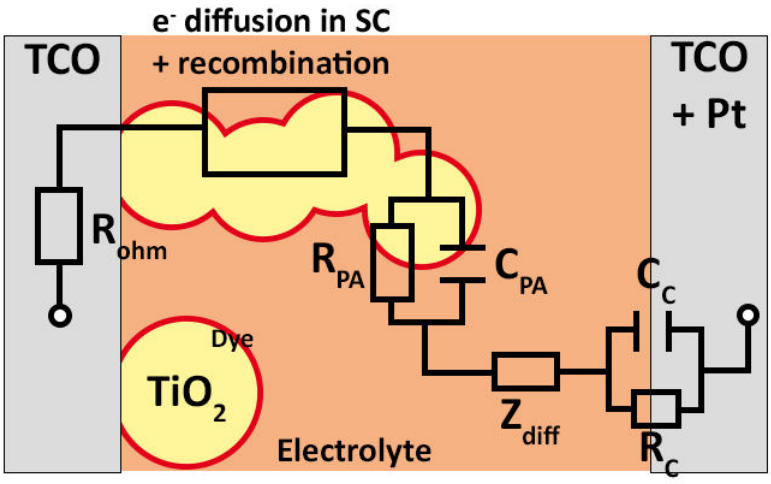


Figure 2.10 : Circuit électronique équivalent de la DSSC

Le montage mis en oeuvre pour réaliser les mesures d'impédance complexe des DSSC comprend un potentiostat et une lampe AM1.5, afin de pouvoir explorer les caractéristiques de la cellule étudiée en conditions de fonctionnement. Le montage est donc somme toute similaire à celui présenté en Figure 2.6, à ceci près que le sourcemètre est remplacé par le potentiostat.

Nous avons utilisé les paramètres décrits par Adachi *et al*.[61] afin de construire notre modèle des spectres d'impédance réalisés.

Les mesures présentées dans ce paragraphe ont été réalisées à U = V_{OC} avec une amplitude de 5 mV, soit donc globalement à courant nul. Cette mesure permet de s'affranchir des questions de diffusions du médiateur dans l'électrolyte, mais elle limite également la diffusion des électrons au sein du semi-conducteur, favorisant ainsi les recombinaisons électroniques avec le sensibilisateur ou avec l'électrolyte.

2.3.1.1 Mise en équations du modèle électronique

Les impédances des boucles $R_C C_C$ et $R_{PA} C_{PA}$ en parallèle se mettent en équation de manière classique :

$$Z_x = \frac{R_x}{1 + jR_xC_x\omega_{signal}} \quad (2.6)$$

Avec $x = C$ ou PA et $\omega_{signal} = 2\pi f_{signal}$ avec f_{signal} la fréquence du signal en Hz.

La mise en équation de l'impédance relative à la diffusion électronique dans le SC (*d*) et la recombinaison électronique entre les électrons contenus dans le SC et le médiateur (*k*) se fait à l'aide d'une impédance de type Gerischer :

$$Z_{dk} = \sqrt{R_dR_k \frac{1}{1 + \frac{j\omega_{signal}}{\omega_k}}} \times \coth \omega_d \sqrt{1 + \frac{j\omega_{signal}}{\omega_k}} \quad (2.7)$$

De l'équation (2.7), on peut réécrire l'équation de l'impédance de transport électronique, présentée dans le modèle de Adachi *et al*.[61] :

$$Z_d = R_d \sqrt{\frac{1}{\frac{\omega_k}{\omega_d}\left(1 + \frac{j\omega_{signal}}{\omega_k}\right)}} \times \coth \sqrt{\frac{\omega_k}{\omega_d}\left(1 + \frac{j\omega_{signal}}{\omega_k}\right)} \quad (2.8)$$

L'impédance globale du système s'écrit comme la somme des impédances des composantes du système. Ainsi :

$$Z = Z_C + Z_{PA} + Z_{dk} \quad (2.9)$$

2.3.1.2 Représentations de Bode et de Nyquist

Les représentations de Bode et de Nyquist sont les manières les plus courantes de représenter un spectre d'impédance. Ensemble, elles permettent d'illustrer le comportement d'un système en fonction de la fréquence du signal appliqué.

La représentation de Nyquist vise à représenter la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance pour chaque fréquence de signal appliqué.

Les représentations de Bode visent à représenter la phase (en degré) et le module de l'impédance en fonction de la fréquence :

$$Z_{phase} = \frac{\arg Z \times 180}{\pi} \qquad (2.10)$$

2.2.3.1.3 Autres équations

A partir des différentes valeurs issues de la mise en équation du système, un certain nombre de paramètres de la DSSC peuvent être calculés.

Les densités de courant d'échange i^0 peuvent être calculées à partir des résistances de transfert de charge selon la formule suivante[66] :

$$i_x^0 = \frac{RT}{FR_xS} \qquad (2.12)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en °K, F la constante de Faraday, S la surface de l'électrode et R_x la résistance de transfert de charge considérée.

On peut également accéder au coefficient de diffusion des électrons dans le SC, D_{eff}, ainsi que sa densité de porteurs de charge n_s :

$$D_{eff} = \omega_d L^2 \qquad (2.13)$$

$$n_s = \frac{RT}{R_d S F^2} \mathscr{N} \frac{L}{D_{eff}} \qquad (2.14)$$

où L est l'épaisseur de la couche semi-conductrice.

Les temps caractéristiques de transfert électroniques aux électrodes τ (s) sont également accessibles à partir des valeurs de R_CC_C et $R_{PA}C_{PA}$.

$$\omega_x = \frac{1}{R_xC_x}, \tau_x = \frac{1}{\omega_x} \qquad (2.15)$$

2.3.2 Méthodologie de modélisation

La méthodologie de Adachi *et al.* a été reprise et mise en forme dans un fichier excel — partiellement représenté en Figure 2.11 — qui permet, via un solveur, de faire correspondre un jeu de courbes modélisées au jeu de courbes expérimentales (représentations de Bode «Phase» et «Module» et de Nyquist). La méthodologie de fitting que nous avons choisi

d'adopter, afin d'éviter les solutions aberrantes que peut proposer le solveur, se base sur le découpage des valeurs expérimentales par décades de fréquences. Une minimisation de l'écart entre courbes expérimentales et courbes théoriques est ainsi réalisée séquentiellement à partir des paramètres de base choisis qui sont :

- R_1 et C_1 en lieu et place des valeurs R_C et C_C dans le fichier de calcul présenté en figure 2.11, qui représentent la réduction du médiateur sur la surface de platine
- R_2 et C_2 pour R_{PA} et C_{PA}, représentent partiellement le comportement de la photo-anode TiO_2
- R_dR_k, ω_d et ω_k modélisent la diffusion des électrons dans le TiO_2 et la recombinaison entre les électrons du TiO_2 et le médiateur.

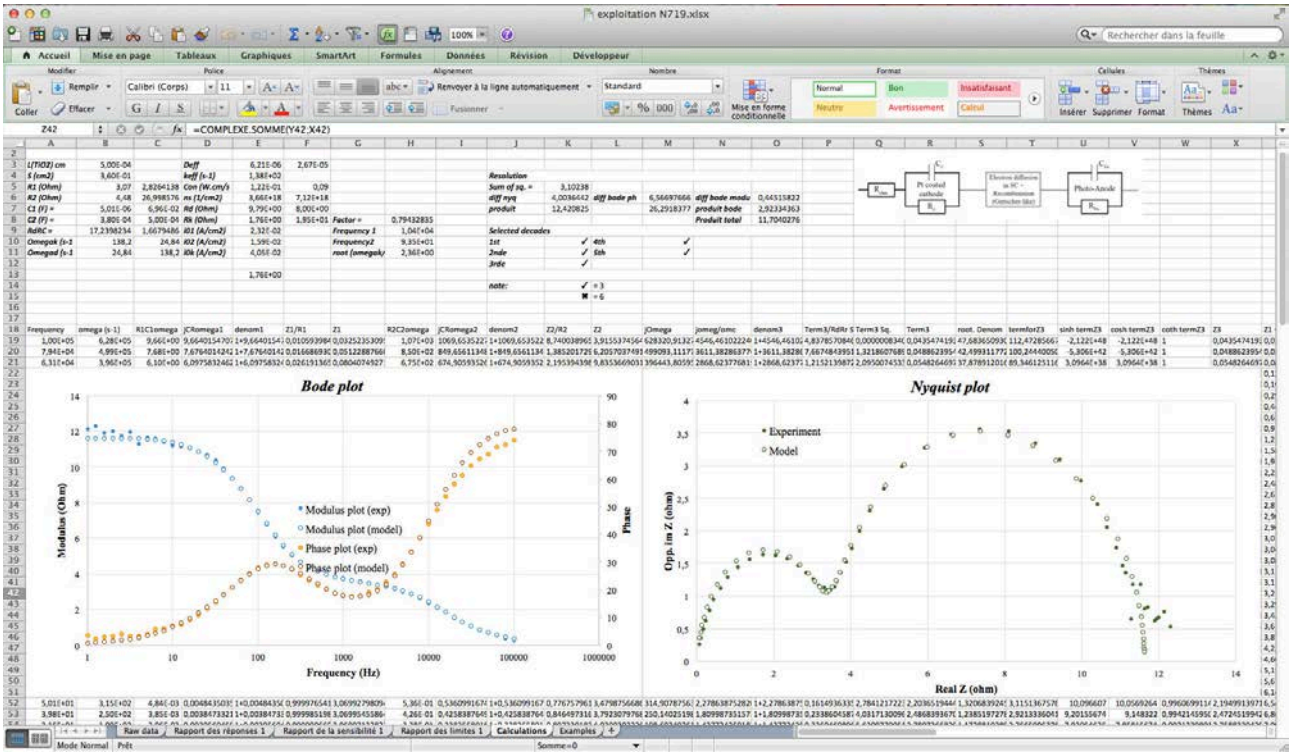


Figure 2.11 : Représentation partielle du fichier Excel de modélisation EIS.
Représentations de Bode et Nyquist du spectre d'impédance de la cellule référence.

Chaque jeu de paramètre permet donc, pour un jeu de fréquences déterminé, de corréler une courbe modèle à une courbe expérimentale, nous donnant ainsi les paramètres propres de cellule sous une illumination donnée.

Ainsi, pour un spectre réalisé sous une illumination de 1 soleil, spectre AM1.5, nous retrouvons, pour la cellule référence des valeurs globalement proches de celles obtenues dans la littérature.

Tableau 2.1 : Résumé des propriétés de la cellule référence

L(TiO$_2$) µm	5	***D_{eff}***	$8{,}57.10^{-6}$
S (cm^2)	0,36	***k_{eff} (s^{-1})***	173
R_C (Ohm)	3,07	***Con (W.cm.s^{-1})***	0,150
R_{PA} (Ohm)	4,52	***ns (cm^{-2})***	$2{,}96.10^{18}$
C_C (F)	$5{,}1.10^{-6}$	***R_d (Ohm)***	8,78
C_{PA} (F)	$3{,}8.10^{-4}$	***R_k (Ohm)***	1,46
R_dR_k	15,24	***i^0_C (mA/cm^2)***	23,2
ω_k (s^{-1})	132,2	***i^0_{PA} (mA/cm^2)***	15,7
ω_d (s^{-1})	34,3	***i^0_k (mA/cm^2)***	41,1
ff	0,70	***I_{SC} (mA/cm^2)***	8,79
η (%)	4,47	***V_{OC} (mV)***	701

Les valeurs obtenues pour le nombre de porteurs de charge *ns* et les densités de courant d'échange sont en bon accord avec celles publiées par ailleurs pour des systèmes de DSSC similaires [57, 67]. D'autre part, les densités de courant d'échange à la surface des électrodes i^0_C et i^0_{PA} mais aussi la densité de courant d'échange de recombinaison i^0_k, sont toutes trois du même ordre de grandeur (comprises entre 20 et 40 mA.cm^{-2}), et toutes trois plus grandes que I_{SC} et également conformes aux valeurs publiées. Concernant les propriétés de la cathode platinée, dont on peut d'ores et déjà accéder à un certain nombre de valeurs caractéristiques: le temps caractéristique de régénération de l'ion iodure à la surface Pt/FTO, défini par $\tau = \frac{1}{\omega_C}$, avec $\omega_C = \frac{1}{R_C C_C}$, vaut environ $1{,}5.10^{-5}$ s, traduisant la rapidité de la réduction électrochimique de l'ion tri-iodure sur la surface de platine. Cette valeur, avec celle de la densité de courant d'échange i^0_C, montrent que les caractéristiques de la contre-électrode utilisée sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des systèmes similaires [68, 69].

Malgré les apports de l'impédance complexe, qui permettent de décrire globalement les différents phénomènes impliqués dans le fonctionnement de la DSSC, cette spectroscopie n'inclue pas l'impact de la longueur d'onde, ni de la densité d'états excités générés.

Aucune méthode aujourd'hui ne permet d'explorer la réelle dépendance entre les différents mécanismes impliqués dans le fonctionnement de la DSSC avec la photo-activité, de manière sensible, simple, reproductible et relativement rapide. De telles informations pourraient être fournies si une méthode, à mi-chemin entre l'EIS et l'IPCE était mise en oeuvre. La suite du document propose la mise en oeuvre d'une telle méthode.

2.4 Développement de la méthode : EIS-λ

Nous avons ainsi décidé de mettre en oeuvre une spectroscopie d'impédance dépendant de la longueur d'onde : au lieu d'éclairer la DSSC avec une lumière blanche AM 1.5 lors de la spectroscopie, elle est éclairée par un faisceau monochromaté (ouverture 10 nm). Un balayage en longueur d'onde est ainsi réalisé, et un spectre d'impédance est enregistré tous les 20nm. Ce travail original a fait l'objet d'une publication dans le journal *Electrochimica Acta*[70].

2.4.1 Intérêt de la méthode

Si tous les mécanismes impliqués dans la DSSC sont plus ou moins identifiés et séparément quantifiés, leur interdépendance et leur relation à la longueur d'onde n'est pas encore tout à fait établie. Par ailleurs, les données relatives aux relaxations des sensibilisateurs sont, en général, obtenues en solution diluée. Cependant, l'environnement chimique d'un colorant greffé sur TiO_2 et solvaté par un électrolyte est totalement différent de l'environnement chimique de ce même colorant en solution. La signification physique des relaxations est donc nécessairement différente dans les deux cas.

L'idée de faire varier la puissance et/ou la longueur d'onde du faisceau lumineux incident à un matériaux photo-sensible a déjà été développé dans le cas de cellules solaires silicium[71], mais aussi pour l'étude de photo-diodes[72] ou l'étude de transition de phase photo-induite[73], mais jamais dans le cadre de l'étude de DSSC. Ainsi, nous avons tenté de comprendre l'interconnexion et la dépendance à la lumière des mécanismes impliqué dans la DSSC à travers cette nouvelle méthode de spectroscopie.

2.4.2 Mise en oeuvre et dispositif

Le dispositif de mesure ressemble à celui de l'IPCE — décrit au paragraphe 2.1.2, Figure 2.8 — à ceci près que le sourcemètre utilisé pour l'IPCE est remplacé par un potentiostat capable de réaliser une mesure EIS. Le potentiostat utilisé pour cette mesure est un Gamry 38033.

Le balayage en longueur d'onde se fait tous les 20nm, avec une ouverture de 10nm, la mesure d'impédance se fait par un balayage en fréquence de 100 kHz à 1 Hz avec 10 points par décade.

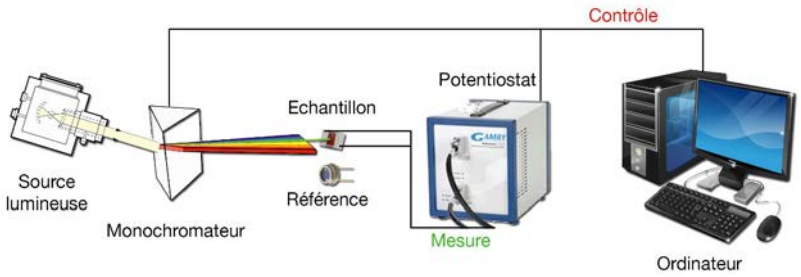


Figure 2.12 : Montage pour mesure EIS-λ

Une première étape d'équilibrage de la cellule, à chaque longueur d'onde, est réalisée afin de connaître la tension à vide, ou en circuit ouvert (V_{OC}). La mesure d'impédance en elle-même est réalisée à U = V_{OC} avec une amplitude de 5 mV.

2.4.3 Postulats de départ

Plusieurs postulats ont été émis préalablement, afin d'établir un modèle mathématique relativement simple. Ces postulats concernent les réactions à prendre en compte lorsque l'on travail à U = V_{OC}, ainsi que les vitesses d'injection et de recombinaison entre un électron du TiO_2 et une molécule de sensibilisateur oxydée.

2.4.3.1 Le cycle excitation / desactivation — injection — recombinaison

Puisque les expériences sont réalisées à U = V_{OC}, le transfert des électrons de la photo-anode à la cathode ne peut pas avoir lieu. L'expérience se fait donc globalement à courant nul. Néanmoins, rien n'empêche le processus d'excitation et d'injection du sensibilisateur. Les électrons ainsi injectés dans le semi-conducteur sont quasi-exclusivement consommés par recombinaison soit avec le sensibilisateur oxydé (S^+), soit avec le médiateur (si médiateur il y a). Cependant, Hagfeld *et al.*[16] nous rappellent que, dans le cas d'une cellule sensibilisée

avec N719 et dont le médiateur est constitué par le couple I^-/I_3^-, la recombinaison d'un électron du TiO_2 avec le sensibilisateur oxydé est 100 fois plus rapide qu'avec le médiateur. Nous pouvons donc partir du principe que la recombinaison largement majoritaire se fera avec le sensibilisateur. Ceci est d'autant plus vrai que la diffusion des électrons est pénalisée par le fait que le courant global est nul, ce qui conduit à des coefficients de diffusion relativement faibles.

Nous considérerons donc 4 processus physicochimiques à la photo-cathode lorsque l'on se place à courant nul : l'excitation, la relaxation, l'injection et la recombinaison avec S^+ :

$$
\begin{aligned}
&0. \quad S + h\nu \rightarrow S^* && \tau_0 \\
&1. \quad S^* \rightarrow S && \tau_1 \\
&2. \quad S^* \rightarrow S^+ + e^-_{TiO_2} && \tau_2 \\
&3. \quad S^+ + e^-_{TiO_2} \rightarrow S && \tau_3
\end{aligned}
$$

Ces 4 étapes peuvent être résumées par un cycle :

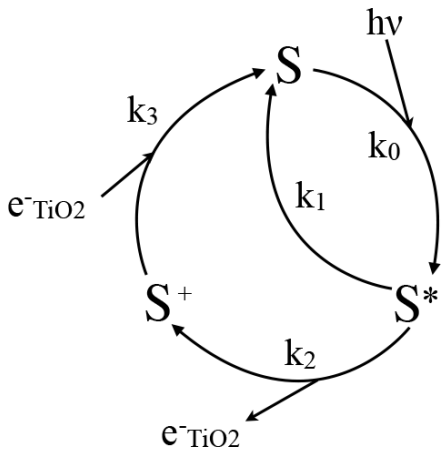


Figure 2.13 : Cycle des réactions considérées à la photo-cathode lorsque l'on impose U = V_{OC}.

Le second postulat concerne les constantes de temps relatives aux processus élémentaires décrits dans le présent cycle.

2.4.3.2 Constantes de vitesse

La constante de vitesse k_0, relative à l'excitation d'une molécule de photo-sensibilisateur, dépend uniquement du positionnement des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) et de la longueur d'onde de la lumière incidente. C'est une constante inaccessible en l'état puisqu'elle représente le temps d'absorption d'un photon, et du transfert d'un électron d'une orbitale HOMO vers une orbitale LUMO.

La constante de vitesse k_1 représente la desactivation d'une molécule excitée de sensibilisateur. Si la relaxation d'une molécule isolée dépend des mêmes facteurs que k_0, la relaxation intermoléculaire dépend également d'autres facteurs, notamment l'espace entre deux molécules, et leur état énergétique.

La constante k_2, quant à elle, représente l'injection d'un électron par une molécule excitée de sensibilisateur. Elle dépend des orbitales de transfert (NTO), mais aussi de l'écart entre le potentiel de l'état excité du sensibilisateur (couple S^*/S^+) et le niveau de Fermi du TiO_2. alors que k_3, la constante de vitesse de recombinaison électronique entre S^+ et un électron du TiO_2, ne dépend que presque exclusivement de l'écart de potentiel entre le couple S/S^+ et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

La valeurs de k_2 sera tirée de la littérature[35] et supposée être principalement, voire exclusivement, dépendante des écarts de potentiels entre les couples considérés. Ainsi, par défaut, nous prendrons la valeur suivante, valable pour un sensibilisateur ayant un potentiel équivalent au N719, avec des orbitales de transfert (NTO) centrées sur la fonction d'accroche :

- $k_2 = 10^{12}\ s^{-1}$

2.4.4 Considérations mathématiques

2.4.4.1 Excitation – Injection – Recombination

Memming propose de considérer le potentiel d'espèces redox comme équivalent au niveau de Fermi d'un semi-conducteur[74]. Si l'on considère le modèle proposé par Gerischer[75], les niveaux électroniques d'un couple redox donné ne sont pas des niveaux énergétiques discrets mais sont distribués autour des énergies E_{ox}^0 et E_{red}^0 . La densité de niveaux occupés est distribuée autour de E_{red}^0 , alors que la densité de niveaux vacants est distribuée autour de E_{ox}^0 , les deux potentiels devenant alors respectivement analogues aux bandes de valence et de conduction d'un matériau semi-conducteur. Ainsi, le sensibilisateur étant une espèce redox, selon cette théorie, il peut être assimilé à un semi-conducteur électronique. D'autre part, Memming a décrit le phénomène de transfert électronique entre l'état photo-excité d'un complexe de $Ru(bipy)_3$ sur un matériau semi-conducteur comme étant homologue à un transfert de charge dans une jonction *pn*[76]. A partir de ces conclusions, nous pouvons donc

considérer qu'une densité de courant d'échange entre le sensibilisateur et le semi-conducteur comme potentiellement caractérisable par EIS.

Comme expliqué précédemment, le fait de réaliser la mesure à courant nul nous permet de ne prendre en compte que les réactions mentionnées dans la figure 2.13. Nous négligeons ainsi la régénération du sensibilisateur par le médiateur redox.

Si l'on considère que les réactions en question sont d'une cinétique du premier ordre, les densités de courant peuvent être exprimées en fonction des concentrations surfaciques de S^+ et S* :

$$i = F\left(k_2\left[S^*\right] - k_3\left[S^+\right]\right) \tag{2.16}$$

dans laquelle k_2 et k_3 dépendent du potentiel aux électrodes. Au potentiel d'équilibre — à courant nul — les deux termes de l'expression de i sont égaux à la densité de courant à la photo-anode i^0_{PA}, appelée densité de courant d'échange. i^0_{PA} peut être exprimé ainsi :

$$i^0_{PA} = Fk_2\left[S^*\right] \tag{2.17}$$

$$i^0_{PA} = Fk_3\left[S^+\right] \tag{2.18}$$

La vitesse de génération de S*, et les constantes qui en dépendent, peuvent être atteintes à travers le spectre d'absorption de l'électrode. Nous émettons le postulat que cette constante de vitesse est proportionnelle au flux de photons incident et à l'absorption de la photo-anode à la longueur d'onde considérée, si la mesure est effectuée dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert.

$$\phi_P = \phi_E \frac{\lambda}{hc} \tag{2.19}$$

$$\left(\frac{d\left[S*\right]}{dt}\right)_{h\nu} = \frac{A\%\phi_P}{\mathscr{N}} \tag{2.20}$$

Avec ϕ_P le flux de photons, ϕ_E l'énergie du faisceau lumineux incident, $\mathscr{N}$ la constante d'Avogadro et A% l'absorbance du photo-sensibilisateur normalisée par l'absorbance de l'électrode photosensible à 540 nm. Toutes les variables dépendent de la longueur d'onde λ.

La constante k_0 peut également être définie en considérant le processus élémentaire (0) du cycle de la figure 2.13 :

$$\left(\frac{d[S*]}{dt}\right)_{h\nu} = k_0[S] \tag{2.21}$$

La variation de la concentration en S* due à l'injection peut s'exprimer à partir de la densité de courant d'échange i^0_{PA} :

$$\left(\frac{d[S*]}{dt}\right)_{inj} = -k_2[S*] = -\frac{i^0_{PA}}{F} \tag{2.22}$$

D'autre part, le taux de desactivation peut s'exprimer comme la différence entre les taux de génération d'états excités et d'injection, ce qui permet d'aboutir à la relation :

$$\left(\frac{d[S*]}{dt}\right)_{deact.} = -\frac{A\%\phi_P}{\mathscr{N}} + \frac{i^0_{PA}}{F} = k_1[S*] \tag{2.23}$$

Le phénomène de desactivation en représenté figure 2.13 couvre en réalité plusieurs processus. Il s'exprime néanmoins de manière globale à travers la constante k_1, et sera plus détaillé dans la section 2.4.5.1

2.4.4.2 Régénération du médiateur à la contre-électrode

La régénération du médiateur a lieu à la surface de la cathode platinée, selon la réaction suivante :

$I_3^- + 2\ e^-_{Pt} \rightarrow 3\ I^-$, avec la constante de vitesse k_4

Le potentiel d'équilibre de cette réaction peut être exprimée selon la loi de Nernst :

$$E_{I^-/I_3^-} = E^0_{I^-/I_3^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{\left[I_3^-\right]}{\left[I^-\right]^3} \tag{2.24}$$

où le potentiel standard d'équilibre $E^0_{I^-/I_3^-}$ vaut 0,536 V vs NHE à 25°C. La densité de courant d'échange est définie à U = Voc :

$$i_c^0 = 2Fk_4\left[I_3^-\right] \qquad (2.25)$$

La densité de courant d'échange i^0_C dépend donc, au-delà de l'état de surface de l'électrode, de la concentration en ions I_3^- présents dans la solution (ou à la surface de la cathode si le transfert de matière de I_3^- est limitant), et de la capacité de la cathode à produire cette espèce. Si la génération de tri-iodure est limitée par la capacité de la cathode à oxyder les ions I^-, alors la cathode peut avoir un effet limitant quant à la densité de courant d'échange à l'anode (par conservation de matière). Or, dans le cas présent, la capacité de la photo-anode à oxyder les ions iodure en tri-iodure dépend de sa concentration de surface en colorants oxydés (S^+), qui, elle, dépend directement de la génération de S* par photo-excitation, et de la capacité du sensibilisateur à injecter un électron dans le semi-conducteur. Ainsi, si la photo-activité de la photo-anode est faible (à faible puissance lumineuse incidente ou pour une longueur d'onde incidente inappropriée), la cinétique de régénération du sensibilisateur à la surface de la photo-anode limite la densité de courant d'échange à la cathode du fait d'une production faible ou limitée de I_3^-. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la densité de courant d'échange à la cathode soit indirectement dépendante de l'irradiation de la DSSC.

2.4.5 Résultats expérimentaux et confirmation des postulats de départ

Comme expliqué précédemment, la longueur d'onde a été balayée grâce à un monochromateur, et les mesures d'impédance ont été réalisées en circuit ouvert, tous les 20 nm, avec une ouverture de 10 nm.

Le potentiel en circuit ouvert de la cellule est entendu comme la différence entre le potentiel apparent du couple redox constitué par le médiateur et le niveau de Fermi apparent du matériau semi-conducteur de la photo-anode. Le niveau de Fermi apparent est fonction de la densité électronique du semi-conducteur. La valeur minimale, — environ - 0,5 V (NHE) — est atteinte lorsque la densité électronique dans le matériau est très élevée. La valeur de la V_{OC} est alors proche de 1 V. Ainsi, sans surprise, la tension en circuit ouvert varie avec la longueur d'onde du faisceau incident, de manière globalement similaire à l'absorption du sensibilisateur, comme on peut le voir en figure 2.14. Dans le domaine de l'UV, la tension mesurée est plus élevée que ce à quoi l'on pourrait s'attendre. Ceci est dû à la photo-activité intrinsèque du TiO_2 lorsque λ est inférieur à 370 nm. Les performances de la cellule

décroissent rapidement au dessus de 650 nm, l'absorbance de photo-anode décroissant également rapidement au-delà de cette valeur.

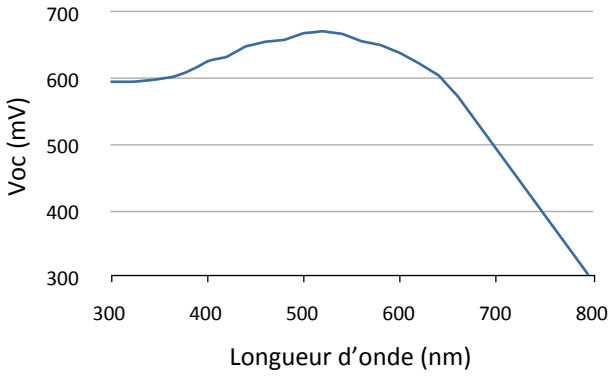


Fig 2.14 : Variation de la tension en circuit ouvert avec la longueur d'onde

Quelques exemples de spectres d'impédance de la cellule soumise à une lumière monochromatique sont données en figure 2.15. Les impédances les plus faibles, correspondant à une densité de courant maximale théoriquement atteignable, sont obtenues dans le domaine 480 - 560 nm. Le profil des spectres EI réalisés sous lumière monochromatique (λ-EI) ne diffère pas énormément de celui réalisé sous irradiation complète : une large boucle dans le domaine des fréquences moyennes et basses, avec un maximum pour la partie imaginaire obtenue aux alentours de 3 Hz, et une plus petite boucle dans le domaine autour de 1 kHz.

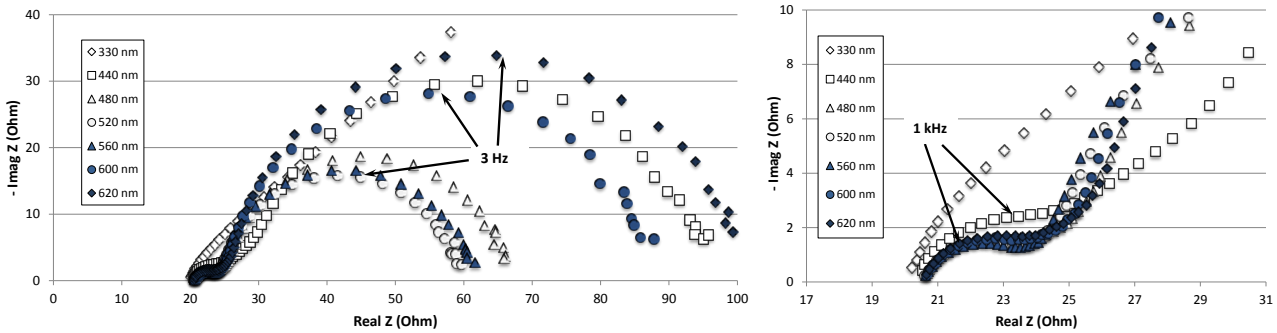


Fig 2.15 : Exemples de spectres d'impédance d'une DSSC sensibilisée avec N-719. La partie zoomée permet une meilleure compréhension du comportement dans les hautes fréquences

Les spectres λ-EI ont été interprétés avec la méthode utilisée pour l'interprétation des spectres EI obtenus sous lumière blanche et décrite précédemment. La densité de courant d'échange à la photo-anode, de l'ordre de quelques $mA.cm^{-2}$ (figure 2.16), présente deux

maxima bien définis vers 400 et 540 nm. La densité de courant d'échange à la cathode est environ 10 fois supérieure, et présente deux épaulements vers 350 et 500 nm avant d'atteindre un plateau dans le domaine 480 - 600nm. Nous observons ici que l'utilisation d'un monochromateur, réduisant considérablement la puissance de l'irradiation lumineuse incidente à la cellule, n'a pas de réel impact sur i^0_C, alors que i^0_{PA} en est fortement affectée.

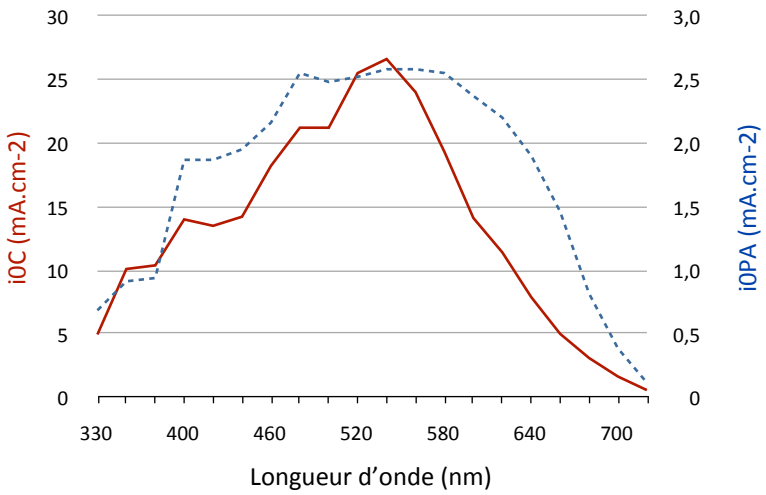


Fig 2.16 : Densité de courant d'échange à la photo-anode (i^0_{PA}, courbe rouge en trait plein) et à la cathode (i^0_C, courbe bleue en trait discontinu)

L'interprétation des données brutes présentées ici a été menée avec une attention particulière en ce qui concerne la photo-anode. La question est alors de savoir si le comportement de la photo-anode à U = V_{OC} dépend ou non de la composition de l'électrolyte.

Pour répondre à cela, nous avons effectué d'autres mesures avec un électrolyte ne contenant pas de couple susceptible de jouer le rôle de médiateur. Nous avons donc réalisé une DSSC avec pour électrolyte une solution d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium 0,1 M dans l'acétonitrile. Les spectres EI de la cellule sans médiateur présentent des profils très différents, comme nous pouvons le voir en figure 2.17. sur laquelle n'est représentée qu'une partie du spectre de Nyquist. Sans médiateur, on n'observe pas réellement de boucle, seulement un épaulement. Quand la fréquence de balayage décroît, la partie imaginaire comme la partie réelle augmentent rapidement en dessous de 10 Hz, avec un angle proche de 70° sur la représentation de Nyquist. En réalité, sans couple médiateur, la densité de courant d'échange à la cathode devrait être nulle, correspondant à une impédance infinie. Dans le cas présent, des impuretés, ou le solvant lui-même, présente une légère activité, correspondant à une impédance dont le module dépasse les 50 kOhm à

1 Hz. Le profil particulier de cette courbe de Nyquist est similaire à ce qui peut être observé dans certaines batteries Lithium-ion[77] impliquant une diffusion lente des ions Li^+ dans l'électrode négative de carbone. Dans ce cas particulier, l'impédance peut être modélisée par la combinaison d'une impédance de diffusion (Warburg) en parallèle d'une capacité bloquante. La modélisation du comportement d'une DSSC sans médiateur va bien au-delà des questions que nous nous posons dans la présente investigation. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur le domaine à haute fréquence du spectre (fréquence inférieure à 20 Hz et module de l'impédance inférieur à 1 kOhm). Dans de domaine restreint, le circuit équivalent présenté dans le chapitre précédent a été utilisé. La réalisation du fitting avec un soin particulier nous a permis d'accéder à un jeu de données pour i^0_{PA} comparables avec celles obtenues dans une DSSC avec médiateur.

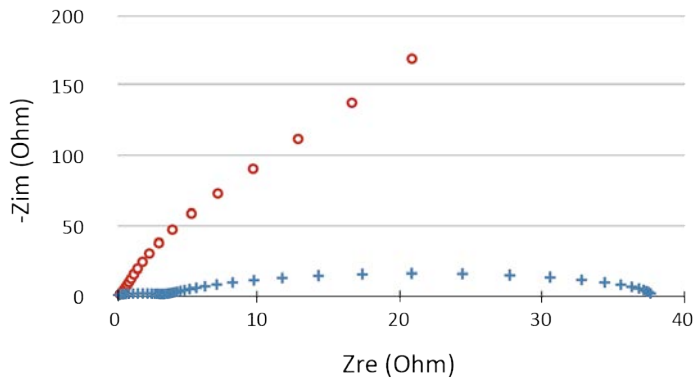


Fig 2.17 : Exemples de spectres λ-EI de la cellule de référence, enregistrés à 520 nm avec (croix bleues) et sans médiateur I_2/I^- (cercles rouges) (représentation partielle)

2.4.5.1 Interprétation des phénomènes à la photo-anode

Comme nous considérons qu'un équilibre global prévaut lors des tests réalisés à circuit ouvert, les flux d'injection et de recombinaison électronique avec l'état oxydé du sensibilisateur sont égaux (relations 2.17 et 2.18).

La quantité de S* généré à la surface du n-SC peut être calculée à partir du spectre d'absorbance du sensibilisateur et du spectre d'émission de la lampe (figure 2.9) grâce à la relation (2.20). Le spectre de génération de S* est représenté en Figure 2.18. Il présente trois pics bien définis : le premier, d'importance moyenne, aux alentours de 330 nm correspond à une forte absorption du sensibilisateur mais avec une activité réduite du fait de la faible puissance de la lampe dans ce domaine d'émission; le second pic, vers 415 nm est de plus grande importance et correspond à un pic de puissance de la lampe à cette longueur d'onde

précise; et le plus élevé, à 540 nm, bénéficie à la fois d'une très bonne absorbance du photo-sensibilisateur et d'une forte puissance d'émission de la lampe.

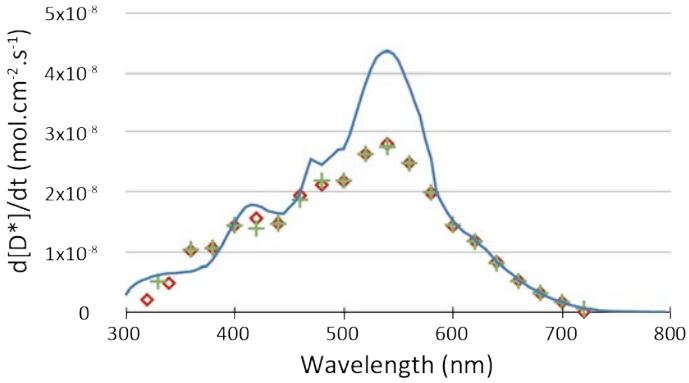


Fig 2.18 : Flux de génération (ligne bleue) et de consommation par injection (croix vertes : avec médiateur, carrés rouges : sans médiateur) de S, en fonction de λ*

A partir de la relation (2.22), le flux de consommation de S* par injection électronique peut être obtenu depuis la valeur expérimentale de i^0_{PA}, obtenue par EIS. En figure 2.14 sont représentés les spectres des flux de génération de S* et de consommation de S* par injection en fonction de la longueur d'onde incidente (avec ou sans médiateur). Une analyse directe de la figure 2.18 nous permet de formuler plusieurs commentaires :

- Tout d'abord, la génération de S* et sa consommation par injection d'un électron dans le SC sont d'une importance comparable, à la différence près des phénomènes de desactivation.
- Les spectres de flux de consommation de S* par injection d'un électron avec et sans médiateur sont très proches l'un de l'autre.

Il est évident que les temps caractéristiques de l'injection — de l'ordre de 10^{-12}s [78] — sont bien trop courts pour être observés à travers des mesures d'impédance avec les potentiostats conventionnels utilisés en électrochimie. Il apparaît donc que ce qui est mesuré à travers la mesure réalisée est la vitesse de consommation des électrons injectés dans le semi-conducteur par la recombinaison avec l'état oxydé du sensibilisateur. Ceci est confirmé par les expériences réalisées sans médiateur, dans lesquelles i^0_{PA} ne peut pas être la densité de courant d'échange relative à la régénération du sensibilisateur par le médiateur. D'autre part, le temps caractéristique du transfert électronique ayant lieu à la photo-cathode, et modélisé par i^0_{PA} défini par $\tau_3 = \frac{1}{k_3}$, avec $k_3 = \omega_{PA} = \frac{1}{R_{PA}C_{PA}}$, a été expérimentalement évalué

à τ_3 = 1,7.10^{-3} s^{-1}, ce qui est en accord avec les valeurs publiées concernant les recombinaisons entre les électrons contenus dans le TiO_2 et S^+.[79]

La relativement bonne concordance des trois variations présentées en figure 2.14 nous permet de valider la présente approche considérant à la fois les processus photo-physiques et électrochimiques.

La différence entre les flux de génération d'états excités et leur consommation par injection correspond au flux de desactivation $x_{deact.}$, défini comme :

$$x_{deact.} = \frac{k_1[S^*]}{k_0[S]} = \frac{\frac{A\%\phi_P}{\mathscr{N}} - \frac{i_{PA}^0}{F}}{\frac{A\%\phi_P}{\mathscr{N}}} \text{ donc } k_1 = \frac{x_{deact.}k_0[S]}{[S^*]} \qquad (2.27)$$

A partir de la relation (2.27), nous avons donc postulé une relation permettant d'exprimer k_1 en fonction de k_2 :

$$x_{inject.} = 1 - x_{deact.} = \frac{k_2[S^*]}{k_0[S]} \text{ donc } k_2 = \frac{(1-x_{deact.})k_0[S]}{[S^*]}$$
$$\text{donc } k_1 = \frac{x_{deact.}}{(1-x_{deact.})}k_2 \qquad (2.28)$$

La part attribuée aux desactivations est de faible importance pour des longueurs d'onde λ inférieures à 470 nm et supérieures à 580 nm, mais elle peut atteindre près de 40% lorsque le flux de génération d'états excité est à son maximum (λ = 530 nm). La variation de ce rapport — calculée à partir de la valeur expérimentale du flux de consommation de S* par injection et du flux de génération de S* — présente un profil sigmoïde (figure 2.19) :

- Pour des faibles taux de génération de S*, le pourcentage de desactivation est d'environ 3%. Dans ces conditions, la concentration surfacique de l'électrode photo-sensible en états excités S* est relativement faible. Nous pouvons donc postuler que les desactivations sont majoritairement intramoléculaires. Si l'on considère que k_2 = 10^{12} s^{-1}, alors la constante de vitesse $k_{1,intra}$ est estimée à 3.10^{10} s^{-1} grâce à la relation (2.28)
- Pour des flux de génération de S* plus élevés, le pourcentage de desactivation augmente de manière linéaire, ce qui pourrait correspondre à l'apparition progressive de

desactivations inter-moléculaires. La linéarisation de cette partie de la courbe nous permet de postuler que le flux minimal de génération d'états excités à la surface de l'électrode pour observer des desactivation inter-moléculaires est de l'ordre de 1,8.10^{-8} mol.cm^{-2}.s^{-1} pour le système considéré (figure 2.19).

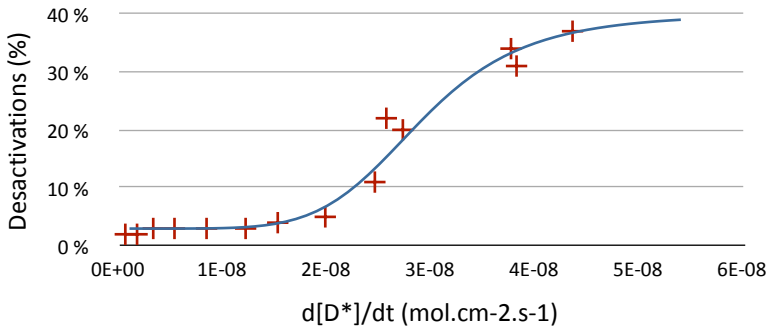


*Fig 2.19 : Taux de desactivation en fonction de la génération de S**
Valeurs expérimentales : croix rouges, fitting : courbe bleue

- Un second plateau, correspondant au maximum de taux de desactivation, atteignant environ 40%, correspond à une desactivation globale telle que $k_{1,max}$ = 5,9.10^{11} s^{-1}. La contribution intermoléculaire correspond à la différence entre les deux plateaux et la constante de vitesse de cette contribution, $k_{1,inter}$, vaut 5,6.10^{11} s^{-1}.

La signification de l'ensemble de ces processus de desactivation peut s'exprimer mathématiquement en utilisant une fonction sigmoïde empirique du flux de génération de S* :

$$x_{deact.total} = x_{deact.inter.} \frac{\theta^n}{\theta^n + \left(\frac{d[S^*]}{dt} \right)^n_{hv}} + x_{deact.intra.} \qquad (2.29)$$

Où θ est le point d'inflexion de la courbe sigmoïde et n un coefficient de valeur négative. Ces deux paramètres sont spécifiques à la cellule et caractérisent les propriétés des desactivations intermoléculaires. Pour le cas présent, un excellent fitting est obtenu avec θ = 3.10^{-8} mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = -7 et $x_{deact.inter}$ = 40% (Figure 2.19).

Les relations (2.22) et (2.29) permettent de proposer une loi mathématique modélisant la densité de courant d'échange à la photo-anode en fonction de la longueur d'onde:

$$i_{PA}^{0} = F\left(1 - x_{deact,total}\right)\left(\frac{d\left[S^{*}\right]}{dt}\right)_{h\nu} \qquad (2.30)$$

La concordance entre la courbe obtenue à partir de la relation (2.30) et les données expérimentales est présentée en figure 2.20. La différence entre les deux sources de données aux alentours de 350 nm est certainement due à la photoactivité intrinsèque du matériau semi-conducteur, qui n'est pas prise en compte dans le calcul relatif à l'activité du colorant.

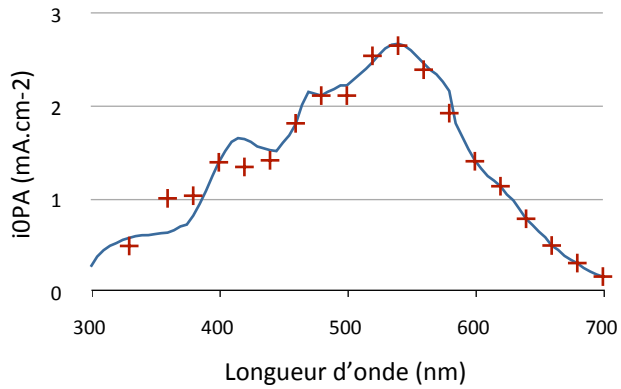


Figure 2.20 : Densité de courant d'échange à la photoanode (i^{0}_{PA}) en fonction de λ mesurée (croix rouges) et calculée (courbe bleue)

D'autre part, le rendement de conversion quantique (ou conversion photon—électron) intrinsèque au sensibilisateur peut être calculé selon la relation (2.31)

$$\eta_{quantum} = \frac{i_{PA}^{0}}{F}\frac{1}{\phi_{p}} \qquad (2.31)$$

Enfin, le rendement de conversion puissance de la photo-anode peut être calculé sur la base de la puissance électrique maximale produite à l'anode en comparaison de la puissance énergétique fournie par la lampe (ϕ_E) :

$$\eta_{Power} = \frac{i_{PA}^{0} V_{OC}}{\phi_{E}} \qquad (2.32)$$

Les spectres calculés de ces deux différents rendements de conversion sont représentés en figure 2.21. Le rendement de conversion quantique présenté ici est plus important que celui montré par la mesure IPCE (figure 2.9), puisque seul est pris en compte l'apport du

sensibilisateur. Ce rendement quantique correspond donc au rendement quantique maximal que cette cellule peut atteindre si aucun phénomène de recombinaison électronique n'existe. Les deux spectres présentent des profils comparables, avec néanmoins des amplitudes différentes sur les trois pics bien définis. Le pic de la région UV correspond majoritairement à l'activité du TiO_2, puisque l'activité du sensibilisateur est très faible dans cette région. D'autre part, les valeurs expérimentales de ces rendements de conversion sont — comme nous pouvions l'espérer — en accord avec les rendements connus et attendus dans le domaine visible et relatifs au colorant N719, mais aussi dans le domaine UV et relatifs au TiO_2 seul[80].

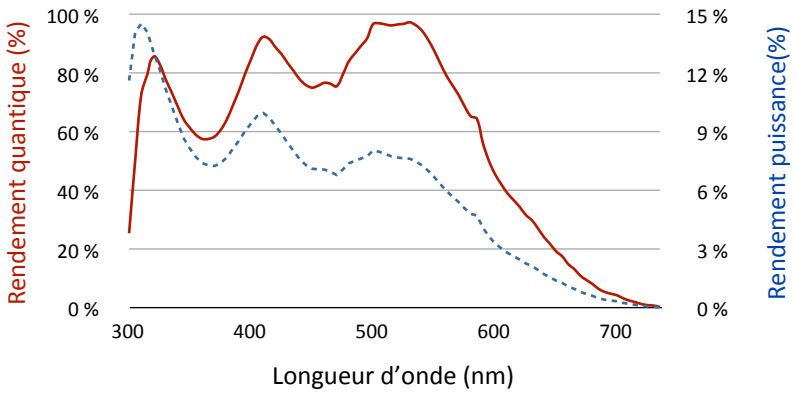


Figure 2.21 : Rendements de conversions quantique (Courbe pointillée bleue) et puissance (Courbe rouge) en fonction de la longueur d'onde

Ainsi, à travers la mesure et l'étude de i^0_{PA}, il est possible d'accéder à un certain nombre de paramètres propres au sensibilisateur, à savoir le taux de desactivation intramoléculaire, le taux de desactivation intermoléculaire et sa dépendance à la quantité d'états excités générés à la surface de l'électrode, ainsi que le rendement quantique intrinsèque au colorant, ou la vitesse de recombinaison des électrons injectés avec l'état oxydé du sensibilisateur. L'étude des paramètres i^0_k nous permettra d'accéder aux informations relatives à la recombinaison des électrons injectés avec l'état oxydé du médiateur à la surface de la photo-électrode.

2.4.5.2 Densité de courant de recombinaison i^0_k et de diffusion i^0_d

Nous tenterons ici d'interpréter la signification des densités de courant d'échange i^0_k et i^0_d. Comme exprimé précédemment, la recombinaison de charges exprimée par la densité de courant d'échange i^0_k représente une réaction parasite à la surface du semi-conducteur. Selon le modèle utilisé, les deux recombinaisons de charges possibles impliqueront les électrons du TiO_2 avec soit le sensibilisateur oxydé S^+, soit le médiateur oxydé M^+. La première ayant été attribuée à i^0_{PA} dans la section précédente, i^0_k doit donc nous permettre

d'accéder directement à la recombinaison avec les ions tri-iodures contenus dans l'électrolyte utilisé.

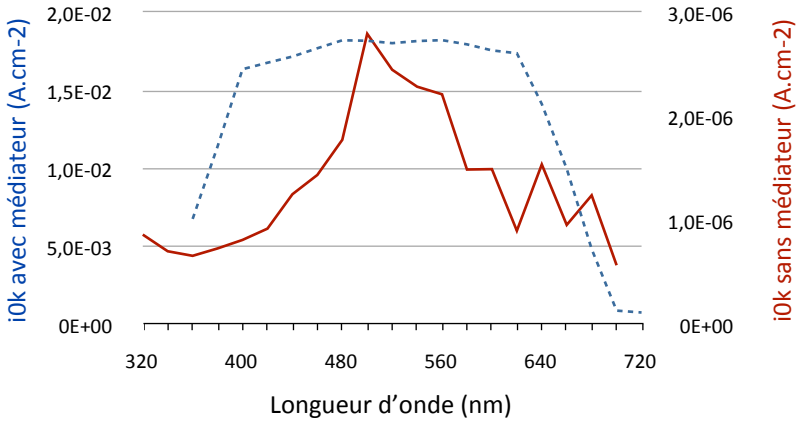


Figure 2.22 : Comparaison des densités de courant d'échange i^0_k d'une DSSC avec (courbe bleue pointillée) et sans (courbe rouge) couple médiateur

La densité de courant d'échange i^0_k mesurée pour une cellule avec un couple médiateur est de l'ordre de 15 mA.cm^{-2}. Cette valeur est comparable à celle obtenue sous irradiation complète (section 2.2.3). En parallèle de cela, la densité de courant d'échange i^0_k mesurée pour une cellule avec électrolyte inerte est plus faible d'un facteur 10^4 (figure 2.22). Ceci confirme l'hypothèse que i^0_k est caractéristique de la réaction entre le couple médiateur avec les électrons contenus dans la structure SC.

La constante de vitesse k_5 de cette recombinaison, moyennée sur l'intégralité du spectre — obtenues à partir des valeurs utilisées pour le fitting des spectres λ-EI — a été trouvée telle que k_5 = 153 s^{-1}. Cette valeur est en adéquation avec celle obtenue pour le spectre EI enregistré sous lumière blanche. La constante de temps correspondante est τ_5 = 6,54.10^{-3} s. Cette valeur est en accord avec celles reportées dans la littérature pour la réaction de transfert électronique $e^-_{TiO_2} + M^+ \rightarrow M$ pour ce type de cellule.

D'autre part, comme décrit également dans la littérature, la diffusion des électrons à travers le SC mésoporeux est modélisée à l'aide de la densité de courant d'échange i^0_d. Il est également reporté que cette valeur ne peut pas être explorée à U = V_{OC}. En effet, étant donné qu'un état global d'équilibre prévaut, la diffusion des électrons est largement défavorisée.

2.4.5.3 Interprétation à la cathode

La variation de la densité de courant d'échange à la cathode avec la longueur d'onde est représentée en figure 2.23a. La constante de vitesse expérimentale, k_4, a été calculée pour chaque longueur d'onde (non représenté) avec la relation (2.25). Une fois encore, les valeurs les plus élevées sont observées dans le domaine de longueur d'onde où la DSSC présente une grande activité (soit entre 400 et 600 nm).

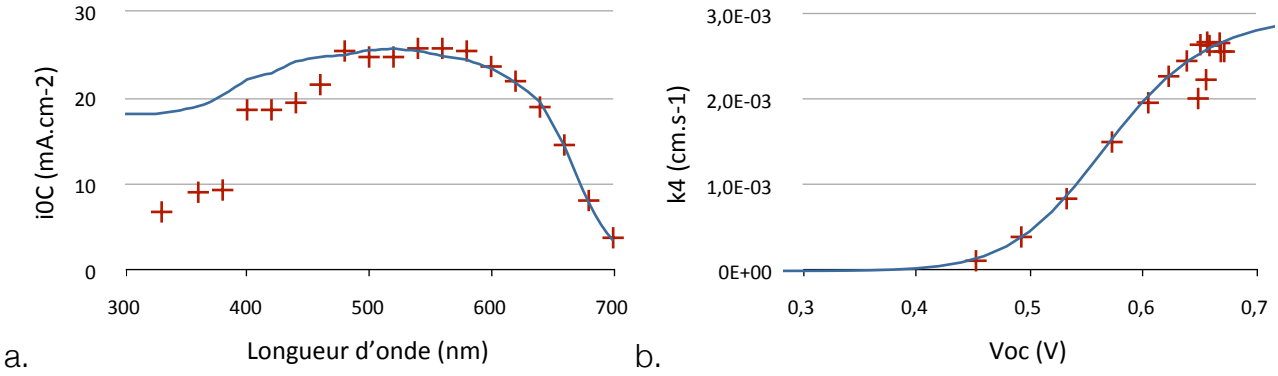


Fig 2.23 : a. Variation de i^0_C avec la longueur d'onde. b. Evolution de k_4 en fonction de la V_{OC} (Valeurs expérimentales : croix rouges, fitting : ligne bleue)

D'autre part, nous avons observé que la constante de vitesse relative au transfert électronique à la cathode suit une variation sigmoïdale en fonction de la tension de cellule en circuit ouvert (figure 2.23 b). Cette variation a été fittée par une loi empirique similaire à celle décrite dans la relation (2.29) :

$$k_{4,app} = k_{4,app}^{\max} \frac{\theta_c^{n_c}}{\theta_c^{n_c} + V_{OC}^{n_c}} \qquad (2.33)$$

La constante de vitesse k_4 diffère de la loi sigmoïdale et montre une hystérèse dans les hautes valeurs de tension de cellule en circuit ouvert. Ces valeurs ont été obtenues dans le domaine UV, dans lequel le comportement de la DSSC est affecté par l'activité intrinsèque du TiO_2. Nous avons précédemment rapporté que ce phénomène est indépendant de la conversion énergétique induite par le sensibilisateur. A partir de la loi de fitting postulée à l'aide de la relation (2.33), la valeur maximale trouvée pour la constante de vitesse est de $2{,}9.10^{-3}$ cm.s^{-1}. D'autre part, la densité de courant d'échange à la cathode a été calculée en fonction de la longueur d'onde en utilisant les relations (2.25) et (2.33), avec les paramètres suivants : $k_{4app}^{\max}$ = 0.0029 cm.s^{-1}, n_C = -13 and θ_C = 0.57 V. Une fois de plus, les valeurs

obtenues pour les longueurs d'onde en dessous de 400 nm ne prédisent pas convenablement le système étudié du fait de l'activité du TiO_2 dans ce domaine.

2.5 Conclusion

Ainsi, à partir des résultats présentés dans cette section, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Le sens physique de certains processus jouant un rôle majeur dans le fonctionnement des DSSC ont été clairement décrits et quantifiés grâce à la mesure EIS en faisant varier la longueur d'onde incidente. A travers les expérimentations de DSSC avec et sans courple médiateur dans l'électrolyte, la densité de courant d'échange i^0_{PA} a pu être attribuée à la recombinaison entre les électrons contenus dans le TiO_2 et la forme oxydée du sensibilisateur et i^0_k a été directement reliée à la recombinaison des électrons du TiO_2 avec la forme oxydée du médiateur. Le cycle de transfert électronique postulé pour le fonctionnement de la DSSC à un état quasi-stationnaire a été confirmé grâce à la similarité du comportement de la photo-anode dans les deux DSSC, avec et sans couple médiateur. Nous avons également mis en évidence le fait que deux desactivations de l'état excité du sensibilisateur pouvaient avoir lieu: l'une impliquant un mécanisme intramoléculaire, l'autre relevant d'un processus intermoléculaire, dont l'importance dépend de la quantité d'états excités générés à la surface du semi-conducteur, et de la distance entre deux molécules excitées. Les constantes de temps de ces deux processus, ainsi que leur dépendance avec la quantité d'états excités générés a été quantifié au cours de cette étude.

Pour résumer, et considérant la figure 1.11, les valeurs des différentes constantes relatives aux processus impliqués dans la DSSC ont été calculées à partir des différentes données obtenues par la mesure d'impédance EIS-λ, et en utilisant comme référence la valeur de k_2 postulée dans la littérature, à savoir 1.10^{-12} s^{-1}.

k_{1intra} (s^{-1})	k_{1inter} (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	k_3 (s^{-1})	k_{4app} (cm s^{-1})	k_5 (s^{-1})	k_6 (s^{-1})
$2.97\ 10^{10}$	$3.94\ 10^{11}$	$1\ 10^{12}$	$5.9\ 10^{2}$	$2.9\ 10^{-3}$	$1.53\ 10^{2}$	n.d.*
τ_{1intra} (s)	τ_{1inter} (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	τ_4 (s)	τ_5 (s)	τ_6 (s)
$3.37.10^{-11}$	$2.53\ 10^{-12}$	$1\ 10^{-12}$	$1.7\ 10^{-3}$	$1.5\ 10^{-5}$	$6.53\ 10^{-3}$	n.d.*

La spectroscopie photoélectrochimique présentée ici, combinant la spectroscopie d'impédance électrochimique et un balayage en longueur d'onde du faisceau lumineux incident à la DSSC a permis d'accéder à une caractérisation plus complète, ainsi qu'à une compréhension plus large du comportement photophysique et électrochimique de la DSSC.

A partir de la constante de vitesse relative à l'injection électronique à partir de l'état excité du sensibilisateur — qui dépend majoritairement du gap énergétique entre les niveaux fondamentaux et excités du sensibilisateur avec le niveau de Fermi du semi-conducteur — il a été possible de déduire les valeurs de paramètres caractéristiques de la DSSC sans avoir recours à la spectroscopie d'absorption transitoire, d'habitude utilisée dans cet objectif. Il a également été possible de déduire l'activité intrinsèque du sensibilisateur, c'est à dire sa capacité intrinsèque à convertir un photon en électron. Des travaux complémentaires pourront permettre de mieux comprendre et déterminer la V_{OC} de la cellule dans la région proche-UV. D'autre part, la mesure EIS-λ pourra être réalisée à courant non nul, afin d'explorer le fonctionnement de la DSSC dans des conditions réelles, entre autre concernant la vitesse de diffusion des électrons dans le semi-conducteur.

---

[50] Les images de DSSC proviennent de Solaronix : http ://www.solaronix.com/documentS/Sye_solar_cells_for_real.pdf

[51] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska M. Grätzel, *Progr. Photovolt. Res. Appl.* (**2007**), 15, 603–612

[52] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, J. A. M. Van Roosmalen, J. *Phys. Chem. B* (**2006**), 110, 19191-19197

[53] H. Choi, C. Nahm, J. Kim, J. Moon, S. Nam, D.-R. Jung, B. Park**,** *Current Applied Physics*, (**2012**), 12, 737-741

[54] Zhipeng Tian, H. Tian, X. Wang, S. Yuan, J. Zhang, X. Zhang, T. Yu, Z. Zou**,** *Appl. Phys. Lett.* (**2009**), 94, 031905

[55] F. Lv, S. Xiao, J. Zhu, H. Li, *RSC Adv.*, (**2014**), 4, 36206–36211

[56] M. Abdi-Jalebi, M. R. Mohammadi, D. J. Fra, *J Clust Sci*, (**2014**), 25, 1029–1045

[57] I. Jang, K. Sing, J-H. Park, S-G. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc*. (**2010**) 34 (10) 2883.

[58] J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, (**2002**), 106, 325-333

[59] H. Cachet, M. Keddam, H. Takenouti, R. Antaño-Lopez, T. Sergiopoulos, P. Falars, *Electrochimica Acta*, (**2004**), 49, 2541

[60] Q. Wang, J.-E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* (**2005**)**,** 109, 14945-14953

[61] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata and S. Isoda, J. *Phys. Chem. B* (**2006**), 110, 13872-13880

[62] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Serò, J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2011,** 13, 9083-9118

[63] L. Bertoluzzi, P. P. Boix, I. Mora-Serò, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* **2014,** 118, 16574-16580

[64] L.-L. Li, Y.-C. Chan, H.-P. Wu, E.W.G. Diau, *Int. Rev. Phys. Chem*, (**2012**), 1, 3, 420

[65] M. Itagaki, Y. Nakano, I. Shitanda, K. Watanabe, *Electrochimica Acta*, (**2011**), 56, 7975

[66] A. J. Bard, L. R. Faulkner, (**1980**) Electrochemical Methods, second edition, Chap. 3 John Wiley & Sons

[67] J. Bisquert, *J. Electroanal. Chem.*, (**2010**), 43, 646

[68] H. Bönnemann, G. Khelashvili, S. Behrend, A. Hinsch, K. Skupien, E. Dinjus, *J. of Cluster Science*, (**2007**), 18, 1, 141-155

[69] G. Khelashvili, S. Behrens, C. Weidenthaler, C. Vetter, A. Hinsch, R. Kern, K. Skupien, E. Dinjus, H. Bönnemann, *Thin Solid Film*, (**2006**), 511 - 512, 342 - 348

[70] R. Cisneros, M. Beley, J.-F. Fauvarque, F. Lapicque, *Electrochimica Acta*, (**2015**), 171, 49 — 58

[71] S. Kumar, P.K. Singh, G.S. Chilana, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (**2009**), 93, 1881 — 1884

[72] E.J. Meijer, A.V.G. Mangnus, B.-H. Huisman, G.W. 't Hooft, D.M. de Leeuw, T.M. Klapwijk, *Synth. Mat.*, (**2004**), 142, 53-56

[73] R. Khaton, T. Iimori, N. Ohta, *Journal of Physics: conference Series*, (**2009**) 148, 012021

[74] R. Memming, *Prog. Surf. Sci.*, (**1984**), 17, 7-74

[75] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, (**1960**), 26, 325-328

[76] R. Memming, *Surf. Sci.*, (**1980**), 26, 551-563

[77] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J.S. Newman, *J. Electrochem. Soc.* (**2000**), 147, 2930

[78] Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, J.-J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, M. Graetzel, *Coord. Chem. Rev.* 248 (**2004**) 1317–1328

[79] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* (**2002**) 106, 12693-12704

[80] A. Hagen, A. Barkschat, J.K. Dohrmann, H. Tributsch, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (**2003**) 1–13

Chapitre 3
Effet des co-adsorbants : Anti-π-stacking ou effet «shield»?

Chapitre 3
Effet des co-adsorbants : anti-*π-stacking* ou effet *shield*?

3.1 Intérêt et utilisation de co-adsorbants

Comme mis en évidence et discuté dans le chapitre précédent, il existe des phénomènes parasites au sein des DSSC : transfert électronique entre semi-conducteur et état oxydé du sensibilisateur, réduction du médiateur à la surface du TiO_2, ou encore desactivation intra et/ou inter-moléculaires des états excités du sensibilisateur. L'impact de certains de ces phénomènes peut être réduit par l'ajout de co-adsorbants qui pourront avoir plusieurs rôles :

- La séparation physique des molécules de sensibilisateurs pour diminuer l'effet des desactivations intermoléculaires qui peuvent être dues, entre autres, au «*π-stacking*». On parlera alors d'effet anti-*π-stacking*.
- Le recouvrement et la passivation du semi-conducteur vis-à-vis de l'électrolyte afin d'empêcher le médiateur d'accéder à la surface du matériau. Ceci diminue de fait la réduction du médiateur par les électrons contenus dans le semi-conducteur. On parlera ici d'écrantage de la surface du semi-conducteur vis-à-vis de l'électrolyte, ou effet «*shield*».

Cependant, l'ajout de co-adsorbant peut difficilement jouer un rôle important sur la desactivation intra-moléculaire des sensibilisateurs, ou encore sur la recombinaison entre S^+ et électrons du TiO_2.

Ainsi, plusieurs co-adsorbants, aux structures fort diverses, sont utilisés dans les DSSC. Leurs effets dépendent bien évidemment de cette structure, mais également du sensibilisateur avec lequel ils sont mis en jeu, et la concentration à laquelle ils sont utilisés. D'autre part, l'utilisation de ces co-adsorbants est relativement empirique, et même si leur efficacité est démontrée, la concentration optimale et leur mode d'action sont rarement explicités.

L'ajout d'une quantité trop importante de co-adsorbant diminuera nécessairement la quantité de sensibilisateur adsorbé à la surface du matériau semi-conducteur, engendrant donc une

diminution des capacités de la cellule. A contrario, une quantité trop faible risque de ne pas permettre d'amélioration sensible des capacités de la DSSC.

D'autre part, les facteurs à prendre en compte pour connaître la nature et la quantité de co-adsorbant à utiliser ne sont pas explicités en tant que tels. On peut néanmoins imaginer que le rapport des tailles des molécules co-adsorbant / sensibilisateur, l'affinité de ces deux molécules, leur vitesse d'adsorption, et donc la fonction d'accroche, leur capacité à former des agrégats, la nature du médiateur etc. sont autant de facteurs pouvant avoir une influence sur l'efficacité et le rôle de ces co-adsorbants.

L'objet du présent chapitre est de présenter trois co-adsorbants décrits dans la littérature très différents, puis d'essayer de comprendre leur mode d'action, mais également la concentration optimale à utiliser. Deux colorants seront étudiés : le N719, déjà explicité dans le précédent chapitre, et l'acide *p*-(diphenylamino)phenylcyanoacrylique, ou L_0 [81].

3.1.1 Co-adsorbants utilisés dans cette étude

3.1.1.1 L'acide chenodesoxycholique (CDCA)

L'acide chenodesoxycholique est un acide biliaire issu du cholestérol. Cette molécule naturelle polycyclique saturée, dont le noyau stérol est séparé de la fonction acide carboxylique par une chaine de 4 carbones (figure 1.3), est largement utilisée comme co-adsorbant dans les cellules solaires à colorant depuis que l'équipe de M. Grätzel a mis en évidence l'augmentation de la tension de cellule en circuit ouvert et du courant de court-circuit obtenues grâce à ce co-adsorbant [82] . Depuis, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt de l'utilisation de ce co-adsorbant avec des systèmes variés : sensibilisateurs organiques[83, 84], complexes de ruthénium [42, 85], porphyrines de métaux de transition [86, 87] etc.

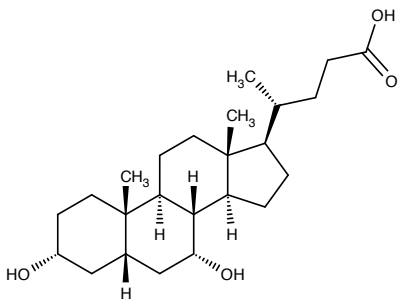


Figure 3.1 : Structure de l'acide chenodesoxycholique (CDCA)

Si il est communément admis que CDCA a un rôle anti-π-stacking, on trouve également des discussions sur sa capacité à empêcher le médiateur d'accéder à la surface du matériau semi-conducteur. Diverses études ont montré que CDCA avait la particularité de former facilement des agrégats en solution, et que ces agrégats pouvaient s'adsorber tel quel sur la surface du semi-conducteur[88]. Si l'adsorption d'agrégats peut ralentir l'accès de la surface semi-conductrice au médiateur, elle peut également gêner l'adsorption du sensibilisateur et limiter l'effet positif du co-adsorbant sur les capacités de la cellule. Cette même étude a montré que, si ces agrégats avaient un effet positif sur le «shielding» du semi-conducteur vis-à-vis de médiateurs encombrés (type complexes de cobalt ou ferrocène), il en est tout autre pour des petits médiateurs du type I^-/I_3^- qui ont la possibilité de diffuser à travers la couche d'agrégation.

Enfin, pas, ou peu d'études traitent de l'importance de la concentration de la solution d'imprégnation en CDCA. La plus souvent, le rapport [CDCA]/[S] est fixé entre 10 et 100 de manière empirique, quel que soit le sensibilisateur. Cependant, il pourrait être intéressant de savoir si ce rapport, qui correspond donc à un très fort excès de co-adsorbant, est le plus optimal, quels effets il engendre, et/ou s'il est le même quel que soit le colorant.

3.1.1.2 L'acide bis-methoxyphenylphosphinique (BMPP)

L'acide bis-methoxyphenylphosphinique est une petite molécule présentant la particularité d'avoir une fonction d'accroche non séparée des groupements responsables de l'activité du co-adsorbant (figure 3.2). Assez peu d'études font état de l'utilisation de cet acide phosphinique en tant que co-adsorbant, la plus intéressante étant celle publiée par Allegrucci *et al.* en 2009[38]. Cette étude a alors démontré la pertinence de l'utilisation de ce co-adsorbant avec une porphyrine de zinc comme sensibilisateur, dans une cellule montée avec un électrolyte iode / iodure.

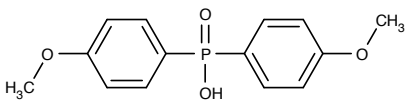


Figure 3.2 : Structure de l'acide bis(4-methoxyphenyl)phosphinique (BMPP)

Les auteurs font état de la capacité de ce co-adsorbant à limiter les recombinaisons entre le semi-conducteur et le médiateur. En effet, la petite taille et le relativement faible encombrement stérique de cette molécule lui permettent de pouvoir facilement s'intercaler entre deux molécules de sensibilisateur, offrant une bonne couverture du TiO_2 non sensibilisé.

Les auteurs ont fait le choix de sensibiliser l'électrode semi-conductrice et de plonger ensuite cette électrode dans une solution contenant le co-adsorbant pendant des durées variables. Cependant, l'étude ne mentionne pas la quantité de sensibilisateur adsorbé par rapport à la quantité de co-adsorbant et/ou si une désorption du sensibilisateur est observée. Le contrôle de la quantité de co-adsorbant greffé se fait par contrôle de la durée d'immersion de l'électrode pré-photosensibilisée dans une solution de co-adsorbant.

3.1.1.3 L'acide guanidinobutyrique (GBA)

L'acide guanidinobutyrique est un co-adsorbant zwitterionique dont la pertinence a été mise en évidence par l'équipe de Grätzel, à la fois dans les DSSC conventionnelles utilisant le thiocyanate de guanidinium comme additif dans l'électrolyte[89] et dans les DSSC tout solide [20], dans lesquelles le médiateur est remplacé par un conducteur organique de trous (typiquement spiro-OMeTAD).

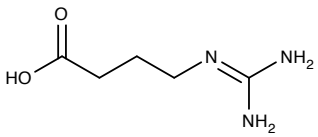


Figure 3.3 : Structure de l'acide guanidinobutyrique (GBA)

Sa structure linéaire et sa courte chaîne carbonée faiblement encombrée lui permettent de facilement s'insérer entre les molécules de sensibilisateur (figure 3.3). Les auteurs ont pris le parti de réaliser une sensibilisation de l'électrode semi-conductrice avec une solution équimolaire d'un complexe de ruthénium et de GBA, mettant en évidence que, dans de telles conditions, pratiquement 1/4 des molécules de sensibilisateur étaient remplacées par des molécules de co-adsorbant (en comparaison avec une électrode ne contenant pas de co-adsorbant). Néanmoins, la densité de courant J_{SC} de la cellule avec co-adsorbant n'est pas modifiée par la diminution de quantité adsorbée de sensibilisateur, et la tension de cellule en circuit ouvert et le ff sont améliorés. L'ajout de GBA permet donc d'améliorer les performances d'une DSSC sensibilisée avec un complexe de ruthénium en ralentissant la recombinaison entre les électrons du SC et le médiateur. Néanmoins, aucune étude n'est réalisée sur l'impact de la concentration en GBA dans la solution d'imprégnation.

3.1.2 Techniques de co-adsorption

Deux techniques de co-adsorption existent : soit le co-adsorbant est ajouté directement dans la solution d'imprégnation, soit il est ajouté dans un second temps, la sensibilisation et la co-adsorption étant réalisées dans deux bains séparés.

La technique la plus couramment employée est la première des deux mentionnées. Elle présente l'avantage d'obtenir un équilibre d'adsorption en fonction du rapport des concentrations [co-ads]/[S] et de la nature des molécules choisies. La réalisation de deux bains séparés a tendance à déplacer les équilibres et à désensibiliser plus fortement l'électrode, le contrôle se faisant par le temps d'immersion dans le bain de co-adsorption.

Pour cette étude, nous avons choisi de pratiquer la première technique, en privilégiant un équilibre tributaire du rapport des concentrations [co-ads]/[S] plutôt que du rapport des temps d'imprégnation dans des bains différents.

3.2 Etude de l'impact des co-adsorbant dans une DSSC avec L_0

Avec une masse molaire de 340 g.mol^{-1} l'acide *p*-(diphenylamino)phenylcyanoacrylique, ou L_0, est l'un des plus petits photo-sensibilisateurs connus. Malgré son faible poids moléculaire et son domaine d'absorption limité, ne dépassant pratiquement pas les 500 nm, il permet d'obtenir des DSSC optimisées atteignant des rendements de près de 3%.

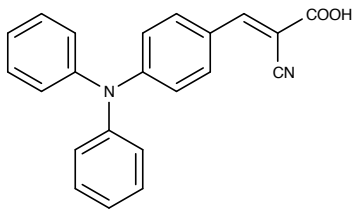


Figure 3.4 : Structure de l'acide p-(diphenylamino)phenylcyanoacrylique, ou L_0

Ce type de molécule, comme tous les sensibilisateurs, peut ne pas assurer une couverture optimale du semi-conducteur, et est susceptible de s'agréger. Nous avons voulu étudier l'impact de l'utilisation des co-adsorbants postulés en section 3.1.1 avec ce colorant modèle.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la concentration en co-adsorbant sur l'adsorption du sensibilisateur, et donc sur l'absorbance des électrodes photo-sensibles. Ensuite, nous avons réalisé les études classiques : J/V, IPCE et EIS.

Les solutions d'imprégnation ont été préparées dans le méthanol, avec une concentration fixe en sensibilisateur [S] = 0,5mM. Nous avons fait varier la quantité de co-adsorbant dans la solution de manière à ce que [co-ads]/[S] = 0,01; 0,1 et 1. Le temps d'imprégnation a été fixé à 3h. Les électrodes ont ensuite été rincées au MeOH avant d'en mesurer le spectre d'absorption dans le visible. Ensuite, nous avons monté les DSSC selon la procédure indiquée en chapitre 2.

3.2.1 Effet du rapport [S]/[co-ads] sur l'adsorption de L_0 sur le TiO_2

L'ajout de co-adsorbant permet, comme explicité précédemment dans ce chapitre, de réduire les recombinaisons et/ou les desactivations intermoléculaires. Néanmoins, les co-adsorbants ne font pas que s'intercaler entre les molécules de sensibilisateurs, ou combler les espaces inaccessibles à ces derniers. Ils déplacent en effet les équilibres de greffage et peuvent remplacer une partie des molécules photo-sensibles, ce qui peut engendrer une perte de sensibilité des DSSC.

Afin de déterminer l'impact de l'ajout de co-adsorbant sur la sensibilisation des électrodes semi-conductrices, nous avons réalisé une étude permettant de relier la quantité de co-adsorbant de la solution d'imprégnation à l'absorbance de la photo-électrode, et donc indirectement à la quantité de sensibilisateur greffé sur l'électrode (figure 3.5).

Nous avons évalué le coefficient d'extinction molaire ε de L_0 à 412 nm à 37 500 $M^{-1}.cm^{-1}$. L'épaisseur de l'électrode étant de 5 µm, à partir des spectres d'absorption des électrodes (figure 3.5) et de la loi de Beer-Lambert, nous pouvons donc estimer la quantité de sensibilisateur adsorbé sur la surface projetée électrode (en $mol.cm^{-2}$).

$$D.O. = \varepsilon.[C] \qquad (3.1)$$

La quantité de sensibilisateur adsorbé sur l'électrode sans co-adsorbant a été calculée être égale à $2{,}96.10^{-5}$ $mol.cm^{-2}$. La quantité de sensibilisateur adsorbé en fonction du co-adsorbant et de sa concentration relative dans la solution d'imprégnation est reportée dans le tableau 3.1. Ces valeurs, élevées par rapport à ce qui a été trouvé pour le colorant N719 (chapitre 2.1), sont néanmoins plausibles étant donné la très petite taille de ce sensibilisateur.

Tableau 3.1 : quantité de sensibilisateur absorbé sur la surface projetée de l'électrode en fonction de la nature et de la concentration en co-adsorbant dans la solution d'imprégnation

	[co-ads]/[S]= 1	***[co-ads]/[S]= 0,1***	***[co-ads]/[S]= 0,01***
CDCA	$1{,}62.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$1{,}98.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$2{,}51.10^{-5}$ mol.cm^{-2}
BMPP	$1{,}73.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$2{,}08.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$2{,}55.10^{-5}$ mol.cm^{-2}
GBA	$2{,}2.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$2{,}44.10^{-5}$ mol.cm^{-2}	$2{,}76.10^{-5}$ mol.cm^{-2}

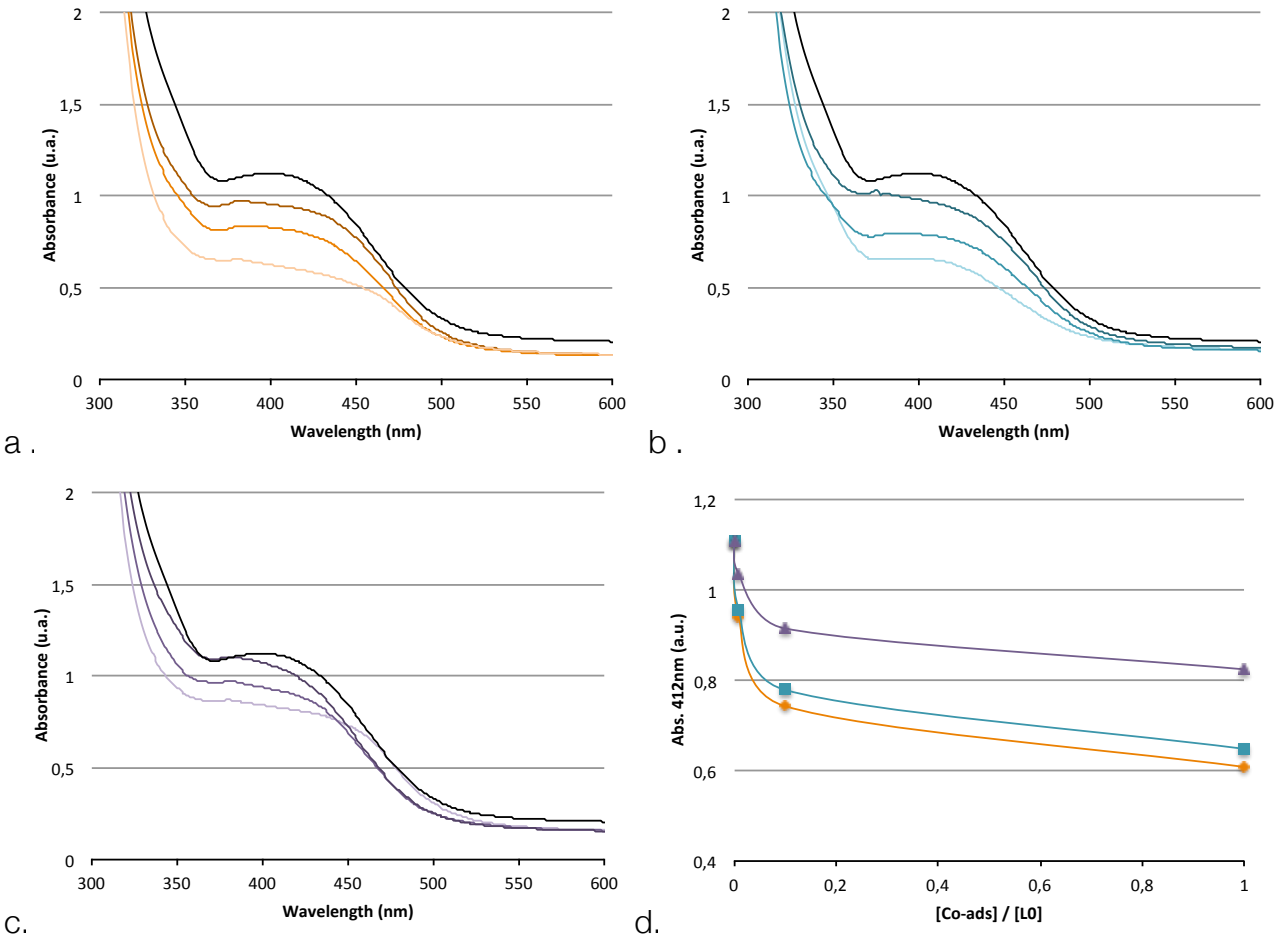


Figure 3.5 : Evolution de l'absorbance d'une électrode sensibilisée avec L_0 en fonction de la quantité et de la nature du co-adsorbant. Courbe noire : absorbance de l'électrode sans co-adsorbant. Courbe la plus claire [co-ads]/[S] = 1, courbe moyenne : 0,1 courbe la plus foncée : 0,01 a. : CDCA, b. : BMPP, c. : GBA, d. : comparaison de l'évolution de l'absorbance à 412 nm : courbe orange : CDCA, courbe bleue : BMPP, courbe violette : GBA

Nous avons pu mettre en évidence que, quelle que soit la nature du co-adsorbant, celui-ci déplaçait l'équilibre de l'accroche de L_0 et que, plus le rapport [co-ads]/[S] était grand, plus la quantité de sensibilisateur adsorbé était faible. Nous avons également pu mettre en évidence que, globalement, en dehors de la considération des fonctions chimiques très différentes portées par les co-adsorbants sélectionnés, plus celui-ci est volumineux, plus il empêche le

sensibilisateur de s'adsorber. Ainsi, CDCA empêche plus facilement l'adsorption de L_0 que BMPP, qui lui même a un effet plus prononcé que GBA.

Il est également intéressant de noter que certains co-adsorbants ont tendance à modifier légèrement le spectre d'absorption de l'électrode par rapport à la référence (L_0 seul). Si BMPP semble ne pas avoir d'effet trop important sur la forme de la courbe d'absorption (figure 3.5. b), il n'en est pas de même avec CDCA et GBA. L'ajout de ces deux co-adsorbants permet d'observer une décroissance de l'absorption moins forte à 470 nm, GBA ayant également un effet positif sur l'absorbance à 350 nm.

Cependant, ce n'est pas parce que l'absorbance de la photo-électrode est diminuée que le rendement global de la cellule l'est également. En effet, si une partie du sensibilisateur greffé est substituée au profit d'un co-adsorbant qui permet d'améliorer les capacités de la cellule en réduisant l'importance des recombinaisons et des desactivations, alors un compromis doit probablement exister entre réduction de l'absorbance et amélioration des processus de transfert électronique.

3.2.2 Etude IPCE et J/V : importance de la maîtrise du rapport [S]/[co-ads]

3.2.2.1 Etude IPCE

Dans un premier temps, nous avons effectué les mesures d'IPCE des cellules réalisées avec les électrodes décrites ci-avant. Nous avons pu constater que le lien entre absorbance et conversion photo-électrique n'était pas nécessairement direct et évident. La preuve en est que ce ne sont pas les photo-électrodes qui présentaient la plus grande absorbance qui donnent les DSSC les plus performantes en terme d'IPCE (figure 3.6).

Dans tous les cas, nous observons qu'un ajout trop important de co-adsorbant engendre une dégradation de l'IPCE des DSSC. Ce phénomène est observé, quel que soit le co-adsorbant, pour un rapport [co-ads]/[S] = 1. Cependant, l'impact de la quantité de co-adsorbant sur l'IPCE diffère grandement selon sa nature. En effet, si un rapport [co-ads]/[S] = 1 engendre une diminution de l'IPCE de près de 20% pour GBA et CDCA — en accord avec la diminution observée de l'absorbance des électrodes photo-sensibles — la diminution de l'IPCE est nettement moins marquée avec BMPP dans ces conditions, malgré la quantité plus faible de sensibilisateur adsorbé sur la surface de TiO_2.

Si l'on considère l'effet des co-adsorbants à plus faible concentration, l'amélioration est maximale pour CDCA et BMPP pour le rapport [co-ads]/[S] = 0,1 alors qu'il est relativement faible, voire quasi nul pour GBA dans ces conditions. A concentration encore plus faible, pour le rapport [co-ads]/[S] = 0,01, l'effet disparaît totalement pour CDCA et est grandement diminué pour BMPP, alors que c'est dans ces conditions que l'effet de GBA est maximal.

En comparant les IPCE réalisées dans les trois conditions de concentrations d'imprégnation, pour les trois co-adsorbants, on peut constater que l'augmentation maximale se fait avec l'acide guanidinobutyrique (GBA) utilisé en co-adsorption avec le rapport [co-ads]/[S] = 0,01. Il reste néanmoins à savoir si cet effet est dû à une augmentation des valeurs d'I_{SC}, de V_{OC}, du FF ou des trois paramètres en même temps. Ces informations seront apportées par l'étude J/V des cellules considérées.

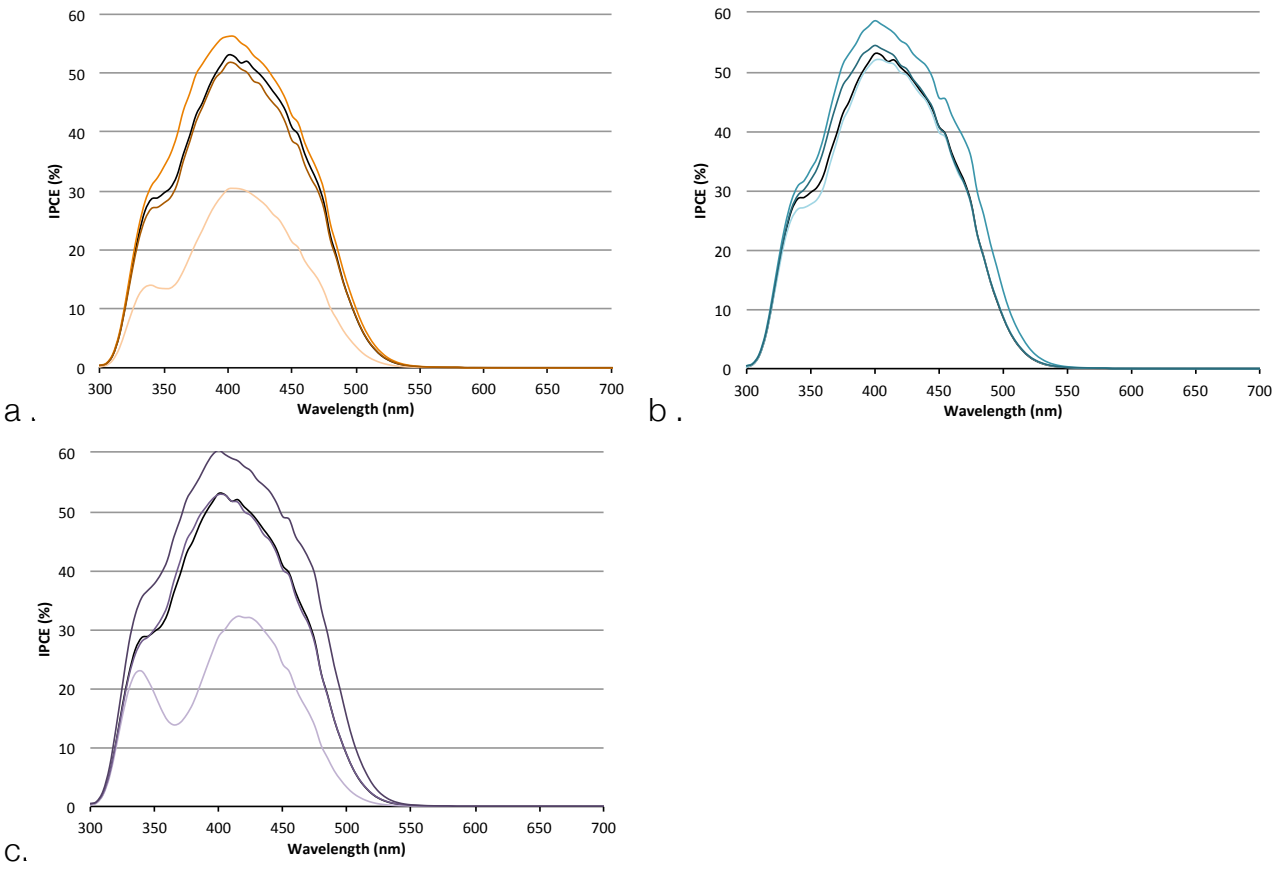


Figure 3.6 : Evolution de l'IPCE d'une DSSC sensibilisée avec L_0 en fonction de la quantité et de la nature du co-adsorbant dans la solution de sensibilisation. La courbe noire représente l'IPCE de l'électrode sans co-adsorbant. a. : CDCA, b. : BMPP, c. : GBA
Courbe claire [co-ads]/[S] = 1, courbe moyenne : 0,1 courbe foncée : 0,01

3.2.2.2 Etude des courbes intensité/potentiel (J/V)

L'étude des courbes J/V des cellules confirme ce qui est observé en IPCE, à savoir que l'ajout de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation, dans le bon rapport de concentration, permet d'améliorer sensiblement les capacités des DSSC. Les co-adsorbants ne fonctionnent pas nécessairement au mieux dans les mêmes conditions, BMPP et CDCA apportant des effets maximum à [co-ads]/[S] = 0,1, avec une amélioration plus prononcée pour BMPP dans ces conditions, alors que GBA apporte des effets maximum pour le rapport [co-ads]/[S] = 0,01. En ce qui concerne le rendement global des DSSC, c'est d'ailleurs cette dernière condition ([GBA]/[S] = 0,01) qui apporte les meilleurs résultats.

Néanmoins, il semble que les co-adsorbants n'agissent pas de la même manière sur les capacités de photo-conversion des DSSCs : CDCA modifie presque uniquement le courant de court-circuit des cellules, de même que BMPP, pour lequel une petite augmentation de la tension de cellule en circuit ouvert est observée, alors que GBA modifie les deux paramètres en même temps : dans les conditions optimales, la valeur de J_{SC} est augmentée de 0,4 $mA.cm^{-2}$ et celle de la V_{OC} de 40 mV, ce qui permet d'observer une augmentation du rendement global de 1,2 à 1,5%.

Concernant le facteur de forme — ou FF — (valeurs non représentées ici), un excès de CDCA ou de GBA engendre une diminution de la valeur de cette caractéristique. GBA modifie globalement peu le FF dans les rapports de concentrations assez faibles ([co-ads]/[S] = 0,1 et 0,01), alors que CDCA dans le rapport [co-ads]/[S] = 0,1 permet une amélioration sensible de ce paramètre (valeur référence : 0,718, avec [CDCA]/[S] = 0,1 : 0,732). D'ailleurs, c'est la seule condition expérimentée qui permet d'observer une amélioration significative du FF. De la même manière, nous observons que BMPP n'influence pratiquement pas le facteur de forme, quel que soit le rapport de concentration considéré dans cette étude.

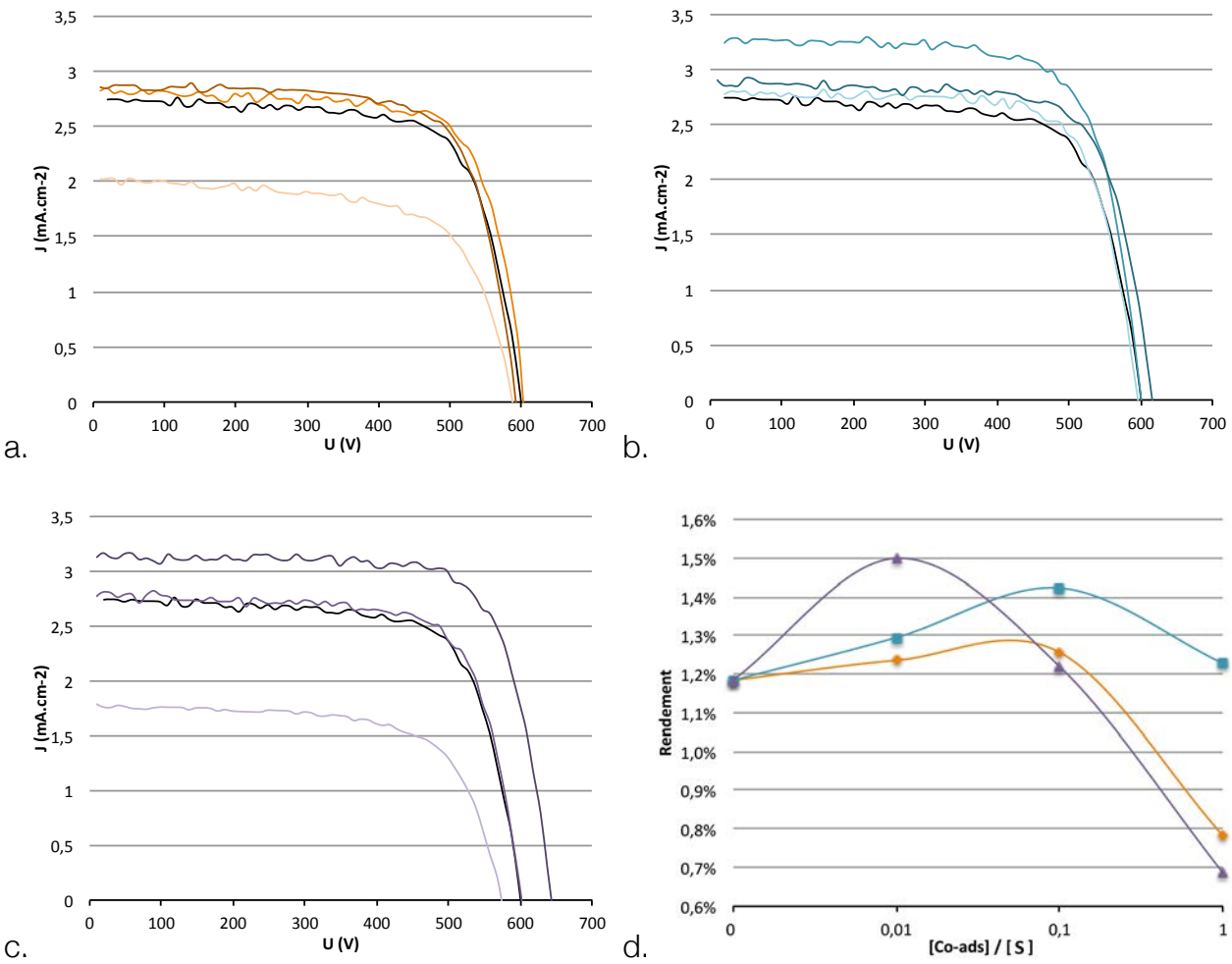


Figure 3.7 : Evolution de la courbe J/V d'une DSSC sensibilisée avec L_0 en fonction de la quantité et de la nature du co-adsorbant. a. : CDCA, b. : BMPP, c. : GBA, La courbe noire représente la courbe J/V de l'électrode sans co-adsorbant. Courbe claire [co-ads]/[S] = 1, courbe moyenne : 0,1 courbe foncée : 0,01 d. : comparaison de l'évolution du rendement global des DSSC : courbe orange : CDCA, courbe bleue : BMPP, courbe violette : GBA

Cependant, ni l'étude IPCE ni l'étude J/V ne nous permet de comprendre l'impact des co-adsorbant sur les différents mécanismes de transfert électroniques impliqués dans la DSSC. Afin de mieux appréhender ces phénomènes, nous avons réalisé une étude en spectroscopie d'impédance de ces cellules afin d'étudier l'évolution des différents paramètres explicités au chapitre 2.1.3.

3.2.3 Etude des DSSC par impédance : effet des co-adsorbants sur les transferts électroniques

Comme expliqué précédemment, les mesures IPCE ont été réalisées sous 1 soleil (100 $mW.cm^{-2}$) avec un spectre AM 1.5. Pour cette étude, le potentiel de mesure a été fixé tel que $U = V_{OC} \pm 5mV$ avec une fréquence variant de 10 kHz à 1 Hz.

A l'image de ce qui a été décrit au chapitre précédent, on observe nettement sur les spectres EI deux boucles dans la majeure partie des cas, la première, d'impédance plus faible et à haute fréquence, trouvant son maximum avec une fréquence aux alentours de 1 KHz, et la seconde, de plus grande impédance, centrée sur 3 Hz (Figure 3.8). Font exception les cellules montées avec un rapport [co-ads]/[S] = 1 en CDCA et en GBA, pour lesquels seul un léger épaulement est visible.

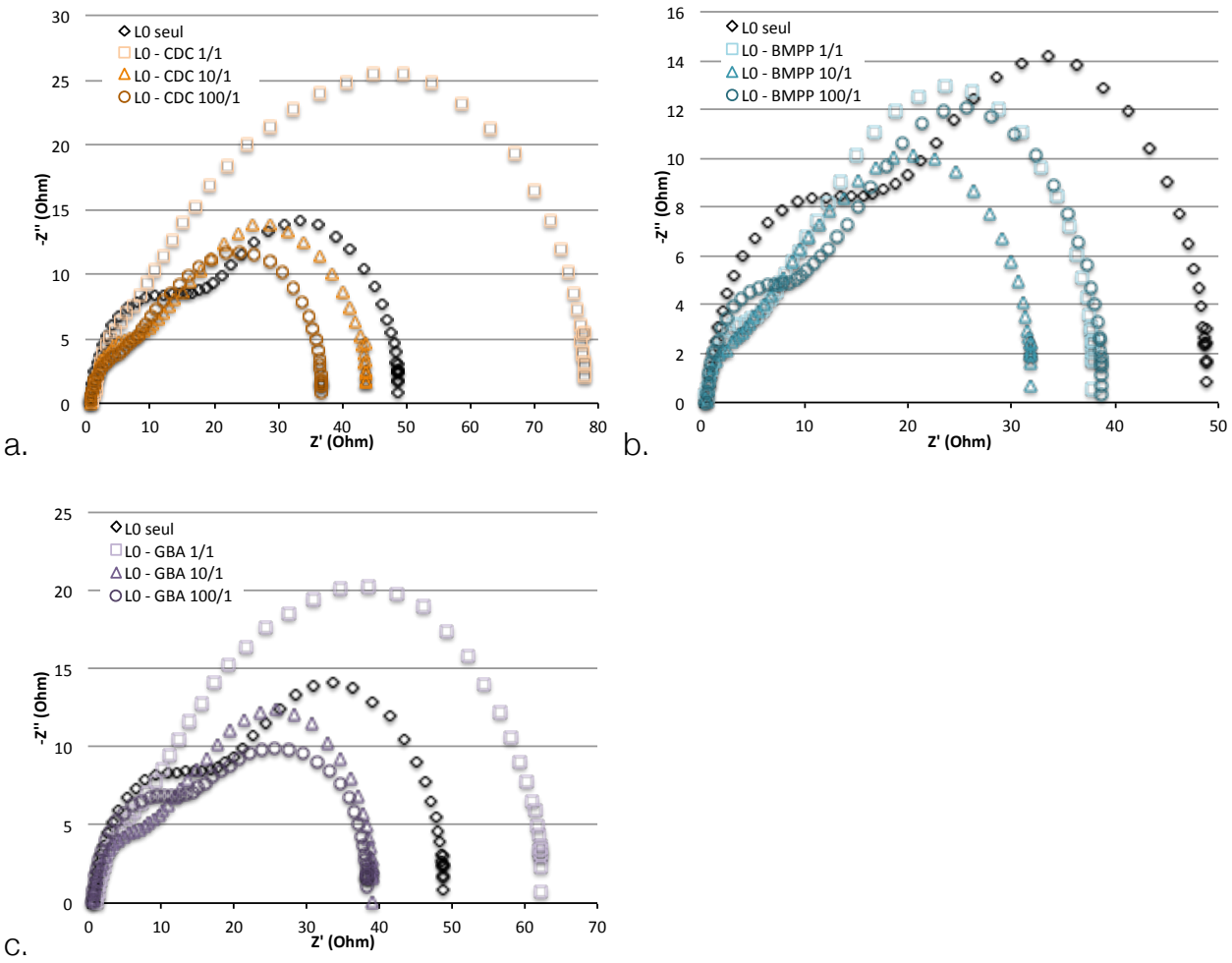


Figure 3.8 : Evolution des représentations de Nyquist des spectres d'impédance de différentes DSSC en fonction de la nature et de la quantité de co-adsorbant utilisée dans la solution de sensibilisation.

La modélisation de ces différents spectres d'impédance, selon la méthode décrite dans le chapitre précédent (paragraphe 2.2.3), nous a permis d'accéder aux paramètres caractéristiques de chacune des cellules étudiées. Ainsi, nous remarquons qu'un certain nombre de paramètres restent quasi invariants quel que soit le système étudié. Par exemple, les paramètres liés à la cathode de platine sont relativement constants : on observe une

densité de courant d'échange i^0_C = 15 à 20 mA.cm^{-2} avec une capacité $C_C = 4.10^{-6}$ F. Les propriétés intrinsèques du semi-conducteur évoluent assez peu également : le nombre de porteurs de charge est compris entre 7 et 10.10^{17} cm^{-2}, et la vitesse de diffusion des électrons dans le semi-conducteur — estimée à partir du libre parcours moyen des électrons et de ω_d — est compris entre 7,5 et 10 µm.s^{-1}. Il semble cependant normal que ces paramètres évoluent relativement peu sous illumination et dans des conditions de quasi-équilibre ($U = V_{OC}$) puisqu'ils sont principalement liés à des matériaux et/ou des réactions dont les caractéristiques dépendent majoritairement de la différence de potentiel entre la photo-anode et de la cathode. Or, comme nous l'avons vu lors de l'étude des courbes J/V, la tension de cellule en circuit ouvert des différents système étudiés varie somme tout assez peu : entre 590 et 620 mV pour CDCA et BMPP. Dans le cas de GBA, la variation observée est plus importante et s'échelonne entre 580 et 660 mV.

Cependant, les paramètres relatifs aux interfaces sensibilisateur / semi-conducteur et médiateur / semi-conducteur, eux, varient d'une cellule à l'autre. Pour illustrer cela, nous avons pris en exemple les évolutions des densités de courant d'échanges i^0_{PA} et i^0_K, ainsi que les rapports entre i^0_{PA} et i^0_K et entre la densité de courant d'échange à la photo-anode et le courant de court-circuit, comparable à un taux de collecte des électrons photo-injectés (Figure 3.9).

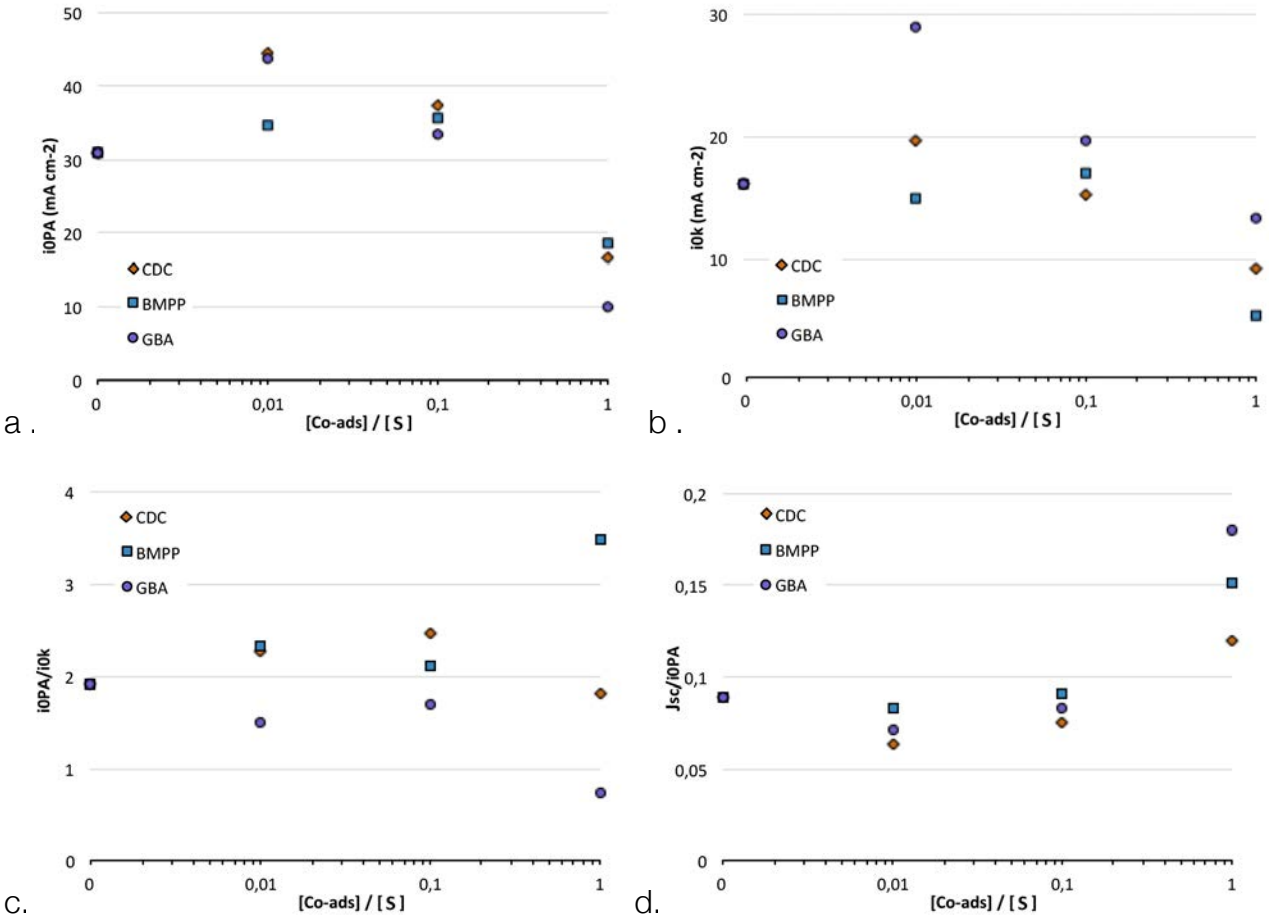


Figure 3.9 : Evolution des paramètres relatifs à la densité de courant d'échange aux interfaces semi-conducteur / sensibilisateur et semi-conducteur / électrolyte de différentes DSSC en fonction de la nature et de la quantité de co-adsorbant utilisé dans la solution de sensibilisation. a. densité de courant d'échange à l'interface semi-conducteur / sensibilisateur (i^0_{PA}). b. densité de courant d'échange à l'interface semi-conducteur / électrolyte (i^0_k) c. rapport de i^0_{PA} et de i^0_k d. rapport de i^0_{PA} et de J_{SC}.

Tout d'abord, nous avons précédemment démontré que i^0_{PA} correspondait directement à la recombinaison électronique des e^-_{TiO2} avec S^+. Rappelons qu'à U = V_{OC}, c'est à dire à un courant globalement nul, ou correspondant à un état globalement stationnaire de la cellule, la densité de courant d'échange de cette recombinaison équivaut à celle de l'injection. D'autre part, les valeurs globalement élevées de i^0_{PA} sont néanmoins compréhensibles étant donnée la grande concentration en sensibilisateur à la surface du matériau semi-conducteur. Rappelons également que, dans le cas d'un état stationnaire global de la cellule, les différents processus de recombinaison des électrons injectés dans le TiO_2 sont largement favorisés par rapport à leur diffusion et leur collection à la surface de TCO.

Pour des rapports [co-ads]/[S] compris entre 0,1 et 0,01, nous observons ainsi une amélioration de l'efficacité de l'injection avec l'ajout de co-adsorbant, malgré une absorbance réduite, et ce, quel que soit le co-adsorbant choisi. Ceci est dû à une diminution des desactivations inter-moléculaires, et démontre l'activité anti-π-stacking des co-adsorbants. Néanmoins, c'est avec le CDC et GBA que cette activité est la plus marquée (figure 3.9.a).

Concernant les recombinaisons entre e^-_{TiO2} et M^+, il est intéressant de constater que l'augmentation de i^0_{PA} s'accompagne d'une augmentation de i^0_k (figure 3.9.b), sauf avec BMPP. Nous avons donc étudié le rapport entre i^0_{PA} et i^0_k (figure 3.9.c) afin de déterminer si, pour une amélioration de la capacité de L_0 à injecter, nous observions une augmentation ou une diminution (par effet «*shield*») de l'importance de la recombinaison à la surface du semi-conducteur avec le médiateur. Avec BMPP, une réduction sensible de la vitesse de recombinaison est observée, surtout lorsqu'il est utilisé en grande concentration. BMPP a donc un effet «*shield*» bien observable. Au contraire, il semblerait que GBA ait tendance, même à de faibles concentrations, à favoriser les recombinaisons entre TiO_2 et médiateur. Concernant CDCA, même si un effet sensible est observé à de faibles rapports [co-ads]/[S] (0,1 ou 0,01), l'effet shield est relativement peu présent.

Enfin, nous avons étudié le rapport J_{SC} / i^0_{PA} afin d'évaluer la quantité d'électrons injectés à être efficacement collectés à la surface de TCO. Les électrons non collectés sont donc soit recombinés avec l'état oxydé du médiateur, soit recombinés avec l'état oxydé du sensibilisateur. Tout d'abord, nous constatons que, dans le cas de la cellule sans co-adsorbant, 9% seulement des électrons injectés sont collectés. L'ajout d'une faible quantité de co-adsorbant, et ce, quelle que soit la molécule utilisée, a tendance à faire légèrement chuter l'efficacité de cette collection. Seul BMPP ne modifie que peu ce rapport. Ajoutés en grande quantité, les trois co-adsorbants améliorent le rendement de collection, avec la plus forte amélioration pour GBA avec lequel il est possible d'atteindre 18% de collecte des électrons injectés.

3.2.4 Synthèse de l'impact des co-adsorbants sur une DSSC avec L_0

Cette première étude a permis de mettre en évidence que les co-adsorbants ont des effets relativement variés sur le fonctionnement des DSSC. Deux effets ont été explicités : l'effet «*anti-π-stacking*» et l'effet «*shield*», le premier étant relatif à la séparation physique des molécules de sensibilisateurs à la surface du semi-conducteur afin de limiter l'importance des

desactivations intermoléculaires, le second étant relatif à la capacité du co-adsorbant à couvrir la surface du semi-conducteur afin d'en empêcher l'accès à l'électrolyte, minimisant ainsi les recombinaisons entre électrons injectés et la forme oxydée du médiateur.

Tout d'abord, nous avons pu mettre en évidence qu'avec un sensibilisateur de petite taille, un excès de co-adsorbant nuisait facilement à l'adsorption du sensibilisateur sur le TiO_2, et que cette diminution de quantité de sensibilisateur entraînait une baisse du rendement de photo-conversion pour des rapports [co-ads]/[S] > 0,1 et ce, quel que soit le co-adsorbant sélectionné. Les études IPCE et J/V nous ont montré qu'au-delà de ce rapport de concentrations, les effets bénéfiques des co-adsorbant étaient contre-balancés par la perte de photo-sensibilisation de la cathode.

D'autre part, l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de comprendre plus profondément les modes d'action des co-adsorbants étudiés. Nous avons mis en évidence que CDCA avait une activité majoritairement «*anti-π-stacking*», et assez peu d'effet «*shield*», alors que c'est l'inverse pour BMPP. GBA, quant à lui, semble avoir une très bonne activité d' «*anti-π-stacking*» vis-à-vis du sensibilisateur L_0. GBA engendre également une augmentation de la tension de cellule en circuit ouvert lorsqu'il est utilisé en faible quantité, néanmoins il favorise les recombinaisons entre électrons du TiO_2 et la forme oxydée du médiateur.

Cette étude préliminaire nous a donc permis de mieux comprendre le mode d'action des co-adsorbants. Le prochain sous-chapitre a pour but de compléter cette étude avec le cas d'un sensibilisateur de référence d'un poids moléculaire plus important : le N719.

3.3 Etude de l'impact des co-adsorbants dans une DSSC avec N719

Le sensibilisateur N719 est une molécule bien plus volumineuse que le L_0. Nous allons donc dans un premier temps étudier l'impact de la quantité de co-adsorbant sur la capacité de N719 à se fixer sur la surface du TiO_2. Nous avons décidé de n'utiliser que CDCA et BMPP puisqu'il est apparu dans l'étude préliminaire avec L_0 que GBA avait tendance à favoriser les recombinaisons électroniques avec le médiateur à la surface du semi-conducteur. Dans cette étude, les électrodes de TiO_2 ont subit un pré et un post traitement avec le $TiCl_4$, comme décrit dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.1.

3.3.1 Effet du rapport [co-ads]/[S] sur l'adsorption du N719 sur le TiO_2

A l'image de ce qui a été réalisé avec le sensibilisateur L_0, dans un premier temps nous avons étudié l'impact de l'ajout de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation sur l'adsorption de sensibilisateur sur le semi-conducteur.

L'étude de l'absorbance de l'électrode photo-sensible nous montre que l'ajout de BMPP, du moins en petite quantité, améliore l'absorbance du système entre 400 et 800nm mais réduit de manière non négligeable l'absorbance dans le proche UV. Ce phénomène est certainement dû à la diminution de l'absorbance du TiO_2 dans cette région. Cette amélioration de l'absorbance du système décroît avec l'augmentation de la quantité de co-adsorbant, jusqu'à devenir inférieure à l'absorbance de l'électrode de référence — c'est à dire sans BMPP — pour un rapport [co-ads]/[S] > 1.

D'autre part, l'ajout de CDCA tend à réduire directement l'adsorption du sensibilisateur, engendrant une chute de l'absorbance de l'électrode photo-sensible même avec un rapport [co-ads]/[S] égal à 0,01 (figure 3.10)

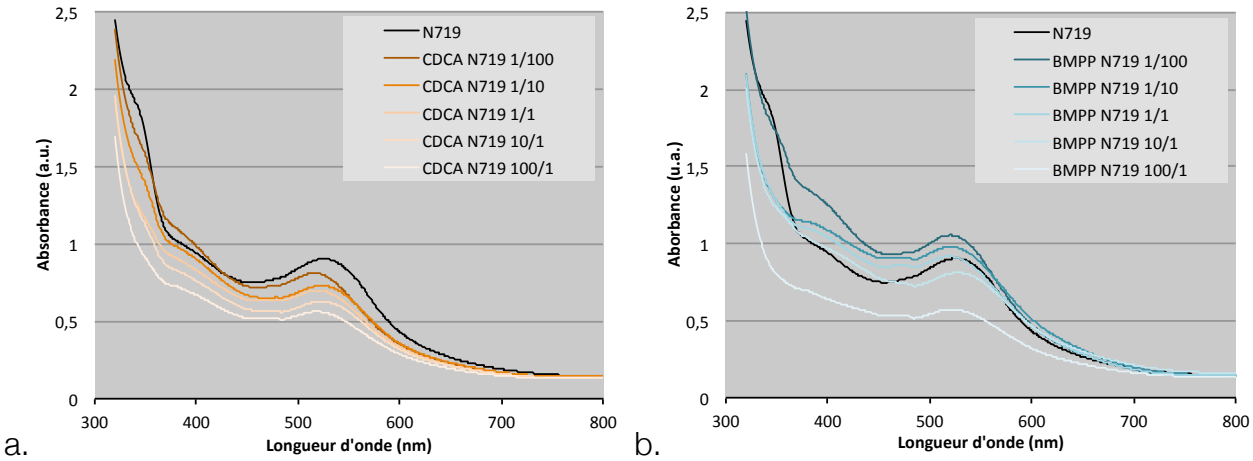


Figure 3.10 : Evolution de l'absorbance d'électrodes photo-sensibilisées en fonction de la quantité de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation a. : effet de CDCA, b :. effet de BMPP

Contrairement à ce qui était observé avec le sensibilisateur de petite taille L_0, l'absorbance des électrodes ne décroît pas nécessairement dès l'ajout d'une petite quantité de co-adsorbant. Au contraire, avec BMPP, elle est d'abord améliorée avant d'observer une compétition d'adsorption entre co-adsorbant et sensibilisateur, ce qui est préjudiciable à l'absorbance globale de l'électrode.

3.3.2 Etude IPCE et J/V : importance de la maîtrise du rapport [S]/[co-ads]

3.3.2.1 Etude IPCE

Nous avons ensuite réalisé l'étude IPCE des DSSC élaborées à partir des électrodes photo-sensibles décrites ci-avant.

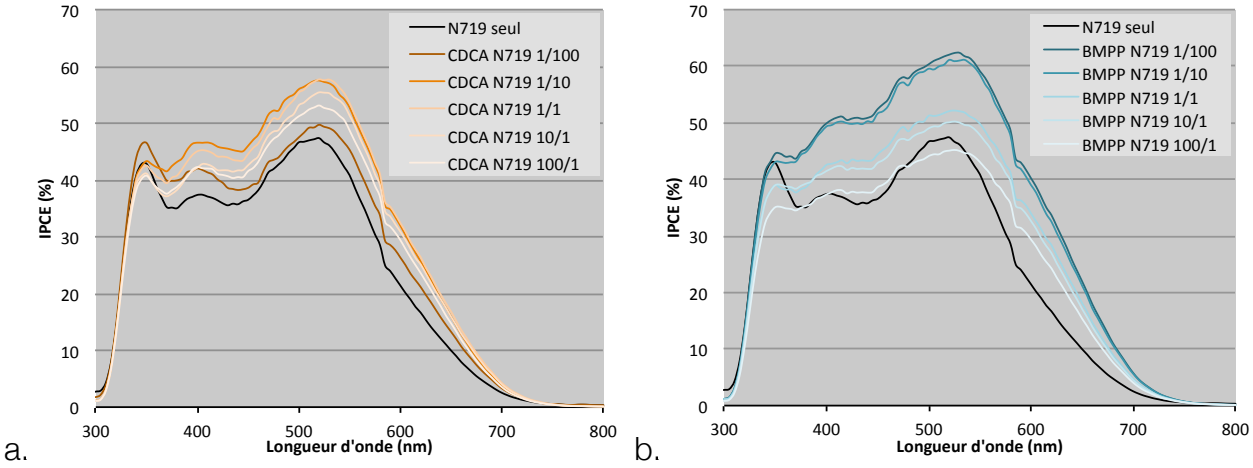


Figure 3.11 : Evolution de l'IPCE des DSSCs en fonction de la quantité de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation. a. : effet de CDCA, b :. effet de BMPP

Nous pouvons observer sur les graphes présentés en figure 3.11 que, quelle que soit la quantité de co-adsorbant utilisée, dans la limite des rapports [co-ads]/[S] étudiés, CDCA comme BMPP, apportent une amélioration significative des IPCE. Cependant, deux points sont frappants :

- Concernant l'utilisation de CDCA : ce n'est pas la cellule avec l'électrode présentant la plus grande absorbance que les meilleurs résultats d'IPCE sont obtenus, le maximum d'IPCE étant obtenu avec le rapport [co-ads]/[S] = 0,1 alors que la plus grande absorbance est obtenue pour le rapport [co-ads]/[S] = 0,01.

- L'ajout de BMPP engendre un élargissement du pic d'activité autour de 540 nm, effet relativement peu marqué sur les spectres d'absorption des électrodes photo-sensibles qui, au mieux, présentent un léger déplacement bathochrome.

Le rôle des co-adsorbants semble donc ne pas uniquement se limiter à la diminution du π-stacking et des recombinaisons entre les électrons du semi-conducteur et l'électrolyte. Néanmoins, l'étude de cet effet dépasse l'objet du présent travail, et nécessiterait une étude tant expérimentale que théorique afin de comprendre les interactions entre N719 et BMPP.

3.3.2.2 Etude J/V

Comme précédemment, nous avons tiré et étudié 4 variables caractéristiques : la tension de cellule en circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme (ff) et le rendement global de l'étude J/V des différentes DSSC réalisées. L'évolution de ces valeurs caractéristiques en fonction du rapport [co-ads]/[S] sont repris en figure 3.12.

Dans un premier temps, l'étude de la variation de la valeur de l'I_{SC} nous montre que les co-adsorbants ont un effet non négligeable sur l'intensité en court circuit des DSSC (figure 3.12 a). Nous observons qu'un maximum est obtenu à environ 18 $mA.cm^{-2}$ avec BMPP pour un rapport [co-ads]/[S] = 0,01, puis le courant de court-circuit décroît. Concernant CDCA, le maximum est atteint pour un rapport [co-ads]/[S] = 0,1. La valeur de J_{SC} reste stable, aux alentours de 15 $mA.cm^{-2}$, jusqu'à un rapport [co-ads]/[S] = 10, avant de décroître au-delà de cette limite.

Concernant la tension de cellule en circuit ouvert, l'ajout de BMPP permet une augmentation du potentiel en circuit ouvert, celui-ci atteignant un maximum d'environ 760 mV pour un rapport [co-ads]/[S] = 1 (figure 3.12 b). S'ensuit une décroissance rapide au-delà de cette valeur. L'évolution de la tension de cellule en circuit ouvert avec CDCA n'est pas aussi tranchée puisque l'on observe un maximum relatif à presque 740 mV pour un rapport [co-ads]/[S] de 0,1, suivi d'un plateau quand ce rapport varie jusqu'à 10. L'augmentation de la tension de cellule en circuit ouvert avec CDCA a été mise en évidence[37] grâce à sa capacité à déplacer le potentiel de bande du TiO_2.

L'évolution du facteur de forme (FF) en fonction de la quantité de co-adsorbant est difficilement interprétable (figure 3.12 c). Néanmoins on observe une baisse globale de ce facteur avec l'augmentation de la quantité de co-adsorbant, hormis dans une condition : l'utilisation de BMPP à un rapport [co-ads]/[S] = 1. L'interprétation des variations de FF est difficile à réaliser de prime abord car elles peuvent être dues à différents facteurs sur lesquels les co-adsorbants influent. A partir de ces courbes, il est difficile de tirer des informations concernant les différents phénomènes modifiés par la présence de co-adsorbant, et ce sont les études par EIS et EIS-λ qui devraient nous éclairer d'avantage sur cet aspect plus mécanistique du fonctionnement des DSSC.

L'étude du rendement global des DSSC nous permet d'appréhender l'efficacité globale de photo-conversion des dispositifs mis en oeuvre (figure 3.12 d). Si l'effet des co-adsorbants

est globalement favorable à la photo-conversion, c'est néanmoins avec BMPP que les meilleurs rendements sont obtenus. Entre 0,1 < [co-ads]/[S] < 1, le rendement global est supérieur à 8%. Au-delà de ce ratio, la chute de la tension de cellule en circuit ouvert engendre nécessairement une chute du rendement global. De plus, l'utilisation de CDCA permet d'atteindre un maximum de rendement d'un peu plus de 7%, pour un rapport [co-ads]/[S] compris entre 0,1 et 10. Au-delà de cette valeur, on observe une chute de rendement due à la fois à la chute de l'intensité de court circuit et dans une moindre mesure à une légère diminution du facteur de forme.

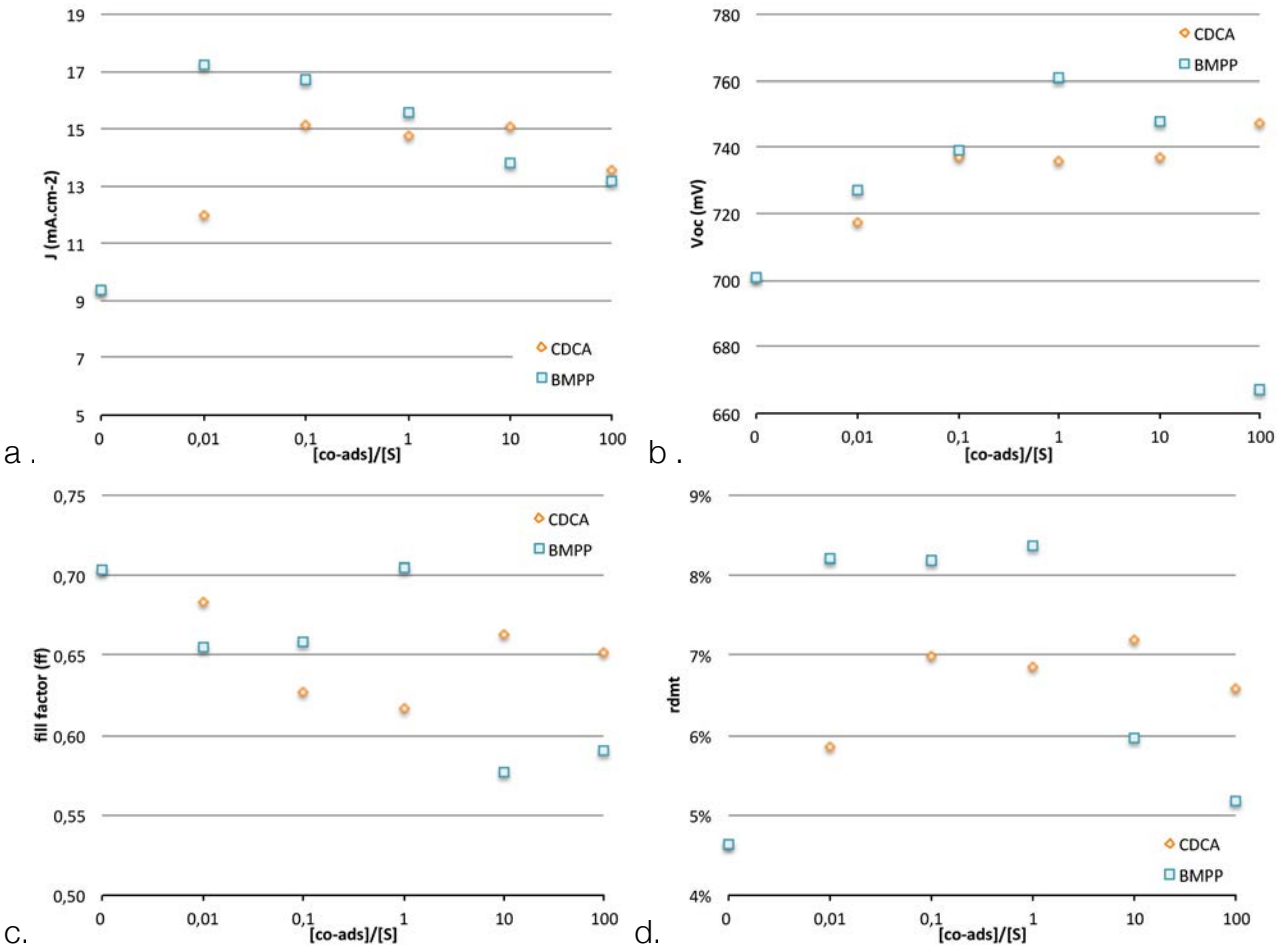


Figure 3.12 : Evolution des paramètres des courbes J/V des DSSC en fonction de la quantité de co-adsorbant dans la solution d'imprégnation. a. : évolution de l'intensité en court circuit, b. : évolution du potentiel en circuit ouvert c. : évolution du facteur de forme, d. : évolution du rendement global

On observe donc que, concernant BMPP, la plage d'utilisation optimale de ce co-adsorbant se situe dans un ratio 0,01 < [co-ads]/[S] < 1, alors que pour CDCA les meilleurs résultats sont obtenus dans un ratio 0,1 < [co-ads]/[S] < 10, en accord avec de nombreux travaux.

Néanmoins, si l'étude des courbes J/V et IPCE nous donne des informations pertinentes sur la capacité globale des DSSC à convertir la lumière en électricité, elle ne nous permet pas de comprendre le mode d'action des co-adsorbants vis-à-vis des différents processus impliqués dans une DSSC sensibilisée avec le colorant N719. Elle permet en effet seulement de quantifier l'effet des co-adsorbants sur le fonctionnement général de la DSSC. Pour compléter cette première partie d'étude, et comprendre si les effets des co-adsorbants BMPP et CDCA sont de même nature avec N719 qu'avec L_0, nous avons réalisé une étude d'impédance électrochimique.

3.3.3 Etude EIS : impact du rapport [S]/[co-ads] sur les différents processus impliqués dans la DSSC

La mesure d'impédance électrochimique, une fois traitée (le protocole de fitting et de traitement est décrit dans le chapitre 2, paragraphe 2.2.3) nous donne accès à un certain nombre de paramètres dont trois seront retenus pour l'étude de l'impact des co-adsorbants sur le fonctionnement de la cellule sous irradiation AM 1.5. : i^0_{PA}, i^0_k et ω_k. toutes choses étant relativement similaire par ailleurs (propriété de diffusion des électrons, nombre de porteurs de charge, propriétés de la cathode, etc.). Nous nous intéresserons également au rapport i^0_{PA}/I_{SC}, qui peut indiquer une estimation du taux de collecte des électrons photo-injectés, comme nous l'avons vu précédemment. Concernant les valeurs de i^0_k que nous allons discuter, il convient de ne pas oublier que, dans le cas présent d'EIS réalisé à courant nul ($U = V_{OC}$) les phénomènes de diffusion électronique dans le semi-conducteur sont largement réduits, au profit des recombinaisons avec le médiateur. Il s'agit donc de valeurs théoriques maximales des paramètres relatifs à la recombinaison entre les électrons photo-injectés et le médiateur.

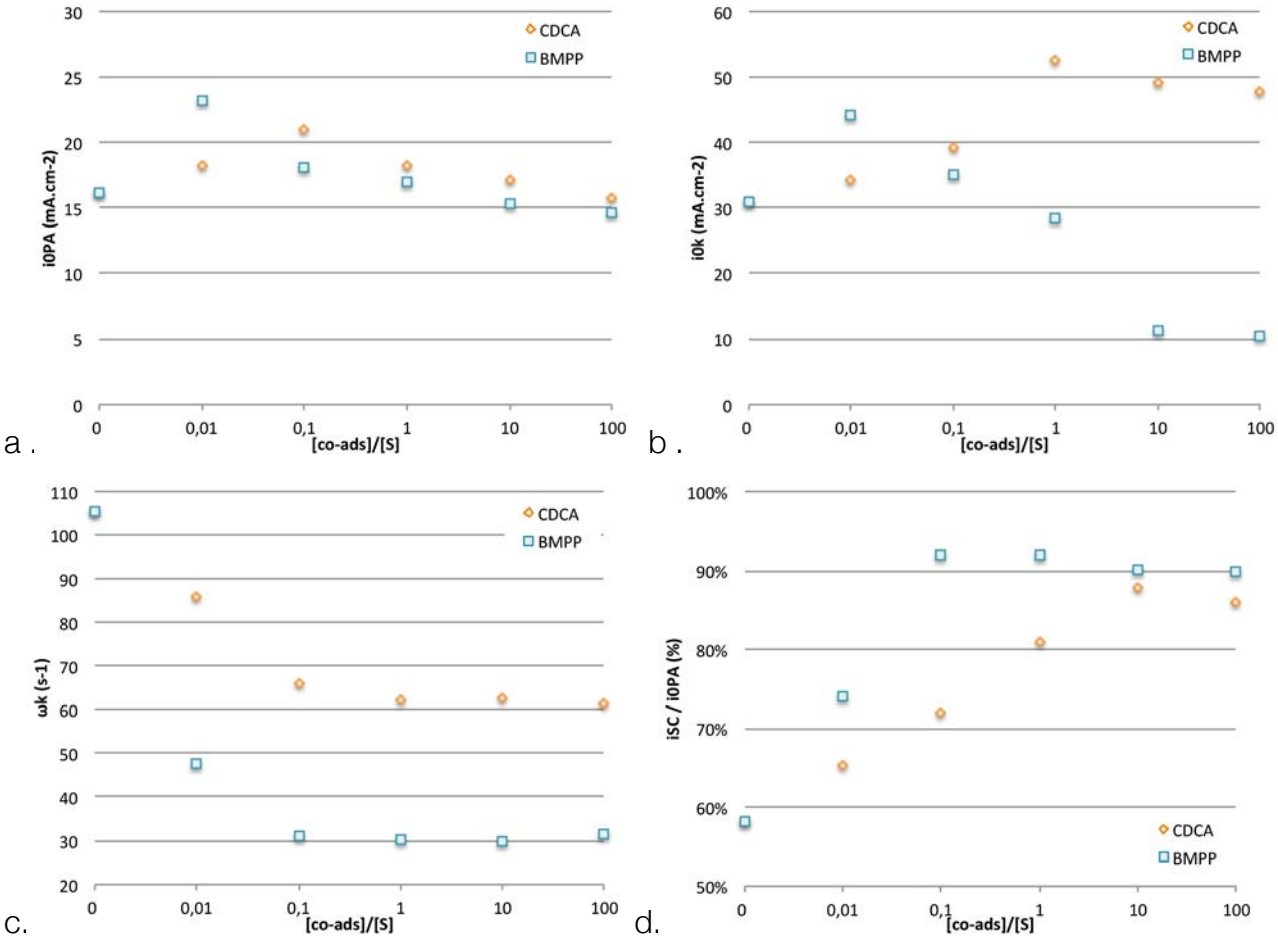


Figure 3.13 : Evolution des paramètres relatifs à l'injection et à la recombinaisons des électrons photo-injectés avec le médiateur en fonction du rapport [co-ads]/[S] a. : densité de courant d'échange entre TiO_2 et sensibilisateur, b. : densité de courant d'échange entre c. : vitesse de transfert électronique entre TiO_2 et médiateur, TiO_2 et médiateur, d. : taux de collecte des électrons photo-injectés,

Lorsque l'on examine la variation de i^0_{PA} en fonction du rapport [co-ads]/[S] (figure 3.13 a), conformément à ce que nous avions observé en IPCE et avec le courant de court-circuit, nous observons une amélioration de la quantité d'électrons photo-injectés, et ce, quel que soit le co-adsorbant considéré. D'ailleurs, l'évolution globale de la valeur de i^0_{PA} avec le rapport [co-ads]/[S] est homologue à celle de J_{SC}. Néanmoins, cette variation n'est pas de la même ampleur que celle observée pour les valeurs de J_{SC} : pour BMPP, le rapport entre les valeurs maximales d'I_{SC} est d'environ 2, alors que pour i^0_{PA} ce rapport est d'environ 1,4. De même pour CDCA, le rapport entre les valeurs maximales d'I_{SC} est d'environ 1,6, alors que pour i^0_{PA} ce rapport est d'environ 1,3. La capacité du sensibilisateur à photo-injecter des électrons n'est donc pas la seule donnée à considérer pour relier le courant de court-circuit à l'activité du colorant.

Si l'on considère les données relatives à la recombinaison entre médiateur et électrons du matériau semi-conducteur (figures 3.13 b et 3.13 c), on remarque que, conformément à ce qui est décrit dans la littérature[36], CDCA a tendance à augmenter la densité de courant d'échange entre le semi-conducteur et le médiateur (i^0_k). Néanmoins, on observe également que la vitesse de ce transfert électronique (ω_k) est réduite jusqu'à un facteur 1,7 par la présence de ce co-adsorbant. Si l'on regarde les valeurs obtenues avec BMPP, on remarque alors que à la fois i^0_k et ω_k sont diminuées et ce, dans des proportions plus importantes que ce qui est obtenu avec CDCA pour ω_k : cette pulsation est réduite jusqu'à un facteur 3,3 dans des conditions [co-ads]/[S] > 0,1 par rapport à la DSSC de référence. L'activité «*shield*» de BMPP semble donc être bien plus prononcée que celle observable avec CDCA.

Par ailleurs, si l'on se penche sur le rendement de collection des électrons photo-injectés (figure 3.13 d), on remarque que CDCA et BMPP l'augmentent tous deux de manière non négligeable. Cependant, l'effet BMPP est plus prononcé, et à partir de concentrations plus faibles, que celui CDCA.

Enfin, il est surprenant d'observer que la quantité d'électrons photo-injectés par les cellules avec CDCA soit supérieure à celle des cellules sensibilisées avec BMPP au-delà du rapport [co-ads]/[S], dans la mesure où l'absorbance des photo-électrodes avec BMPP est supérieure à celles réalisées avec CDCA. Comme nous l'avions expliqué précédemment avec le cas de L_0, CDCA doit également jouer un effet sur la desactivation intermoléculaire. Cette participation peut être estimée par la technique décrite au chapitre précédent : l'EIS-λ.

3.3.4 Etude EIS-λ

Comme nous l'avons montré précédemment, la mesure d'impédance couplée à un balayage en longueur d'ondes permet d'accéder à un certain nombre de constantes relatives aux phénomènes de transfert électroniques au sein des DSSC, et leur dépendance à la puissance et à la longueur d'onde du faisceau lumineux incident. Pour un souci de présentation, nous avons choisi de ne représenter les évolutions des différents paramètres étudiés avec la longueur d'onde uniquement dans les meilleurs conditions d'utilisation de CDCA et BMPP, à savoir respectivement avec les rapports [co-ads]/[S] = 10 et 1. Les évolutions de ces paramètres en fonction du rapport [co-ads]/[S] seront présentées pour une longueur d'onde incidente de 540 nm.

3.3.4.1 Etude des paramètres i^0_k, ω_k et i^0_{PA} en fonction de λ

L'étude des différents paramètres relatifs à la recombinaison électronique à la surface du matériau semi-conducteur entre les électrons photo-injectés et le médiateur — à savoir la densité de courant d'échange i^0_k et la vitesse du transfert électronique ω_k — en fonction de la longueur d'onde nous renseigne un peu plus encore sur la capacité du médiateur à écranter le TiO_2 vis-à-vis de l'électrolyte. D'un point de vue général, en accord avec ce qui a été décrit précédemment, on observe que BMPP permet de réduire à la fois la densité de courant d'échange de recombinaison ainsi que la vitesse de transfert électronique liée à cette réaction. D'autre part, CDCA permet certes de réduire la vitesse du transfert électronique, mais il engendre une augmentation de la densité de courant d'échange de recombinaison.

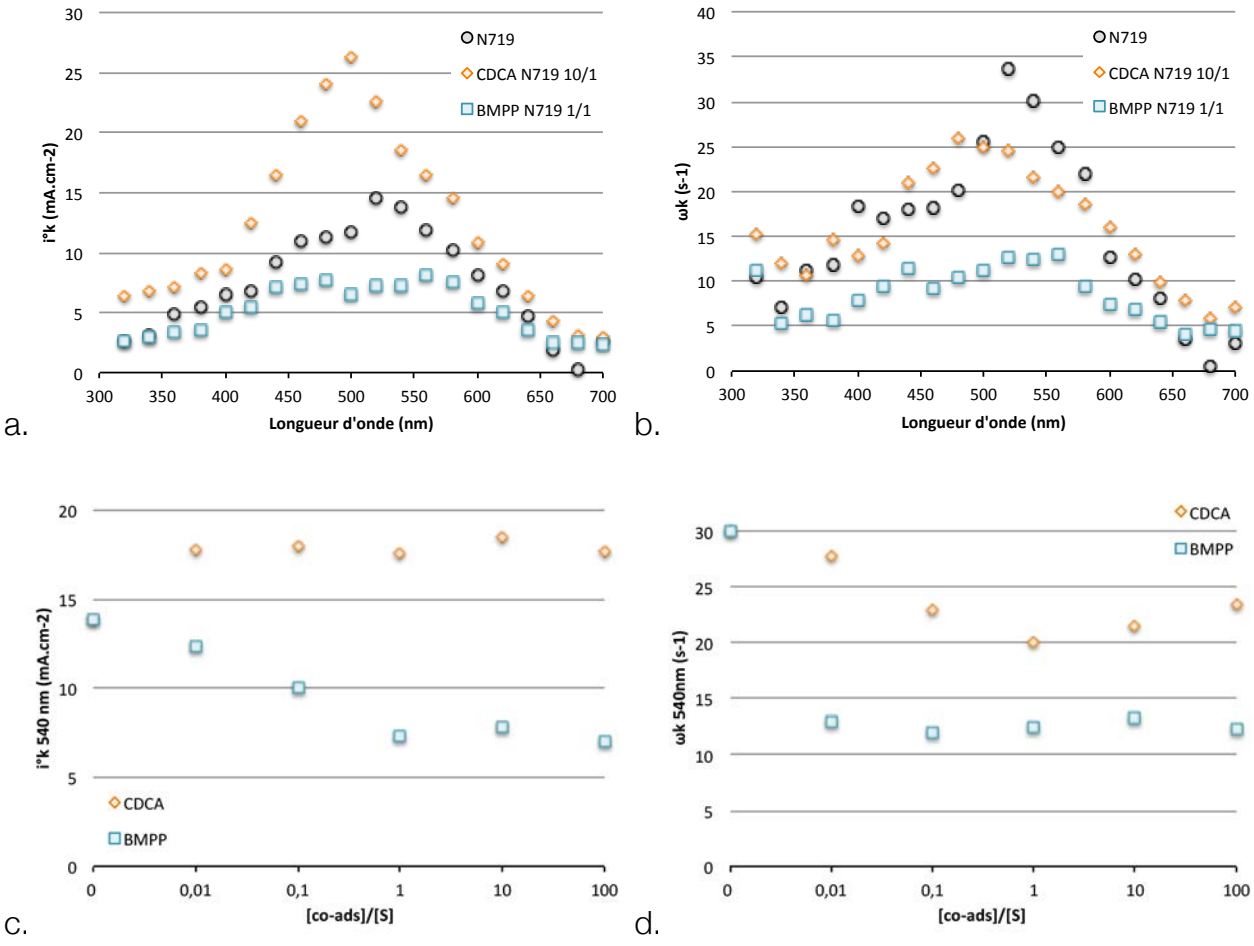


Figure 3.14: Evolution des paramètres relatifs à la recombinaison électronique à la surface du TiO2 entre électrons photo-injectés et médiateur en fonction de la longueur d'onde. Dans trois conditions de sensibilisation différentes: N719 seul, N719 + CDCA [co-ads]/[S] = 10 et N719 + BMPP [co-ads]/[S] = 1. a.: évolution de la densité de courant d'échange i^0_k b.: évolution de la vitesse de recombinaison électronique ω_k. Pour toutes les conditions, à 540 nm. c.: évolution de i^0_k d.: évolution de ω_k.

Pour approfondir l'examen de la variation des paramètres relatifs au processus de recombinaison étudié ici en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, on peut estimer que les zones comprises entre 300 et 350 nm d'une part et entre 650 et 700 nm d'autre part correspondent à des zones de faible densité d'électrons photo-injectés dans le semi-conducteur, et donc assimilables au comportement observable dans le noir (données non représentées car les spectres EIS dans le noir ne sont pas exploitables étant donnée la très grande impédance obtenue). A partir de là, et prenant en considérations les conditions [BMPP]/[N719] = 1 et [CDCA]/[N719] = 10, on observe que l'utilisation de BMPP permet de réduire la dépendance du phénomène de recombinaison observé à la densité en électrons photo-injectés dans le semi-conducteur puisque l'écart observé entre la valeur minimale — obtenue au-dessus de 650 nm — et la valeur maximale — obtenue à 550 nm — de i^0_k est de 5 mA.cm^{-2}, alors qu'elle est de près de 10 mA.cm^{-2} pour le N719 seul (figure 3.14 a.). On notera par ailleurs que les valeurs les plus faibles dans ces deux conditions sont relativement similaires. Concernant l'utilisation de CDCA, il semble que celui-ci augmente la dépendance des recombinaisons avec la densité d'électrons photo-injectés dans le semi-conducteur. En effet, dans ce cas particulier, on observe un écart entre les valeurs maximales et minimales observées de près de 20 mA.cm^{-2}, avec là aussi des valeurs de i^0_k de l'ordre de 5 mA.cm^{-2} à 650 nm

Par ailleurs, si l'on étudie la vitesse de transfert électronique relative à cette recombinaison, on peut tirer les mêmes conclusions que précédemment: la dépendance entre densité d'électrons photo-injectés du semi-conducteur et vitesse de transfert électronique est réduite par l'utilisation BMPP (5 $s^{-1} < \omega_k < 12$ s^{-1}) par rapport à la cellule sans co-adsorbant (5 $s^{-1} < \omega_k < 35$ s^{-1}), mais également dans une moindre mesure par CDCA (5 $s^{-1} < \omega_k < 25$ s^{-1}). Ainsi, l'étude par EIS-λ des paramètres relatifs à la recombinaison à la surface semi-conducteur des électrons photo-injectés avec le médiateur confirment et complète ce qui a été décrit précédemment par EIS sous spectre lumineux AM1.5: BMPP permet de réduire la densité de courant d'échange i^0_k, mais également d'en limiter la dépendance avec la densité d'électrons photo-injectés dans le semi-conducteur, alors que CDCA a l'effet inverse. D'autre part, BMPP, et CDCA dans une moindre mesure, permet de réduire la vitesse du transfert électronique impliqué dans la recombinaison considérée ici.

Nous pouvons également étudier la dépendance de la densité de courant d'échange i^0_{PA}, homogène à l'injection électronique à partir du niveau excité du sensibilisateur, en fonction de

la longueur d'onde. Au préalable, nous pouvons comparer l'absorbance des photo-électrodes ayant servi à réaliser les trois DSSC considérées ici (figure 3.15 a.).

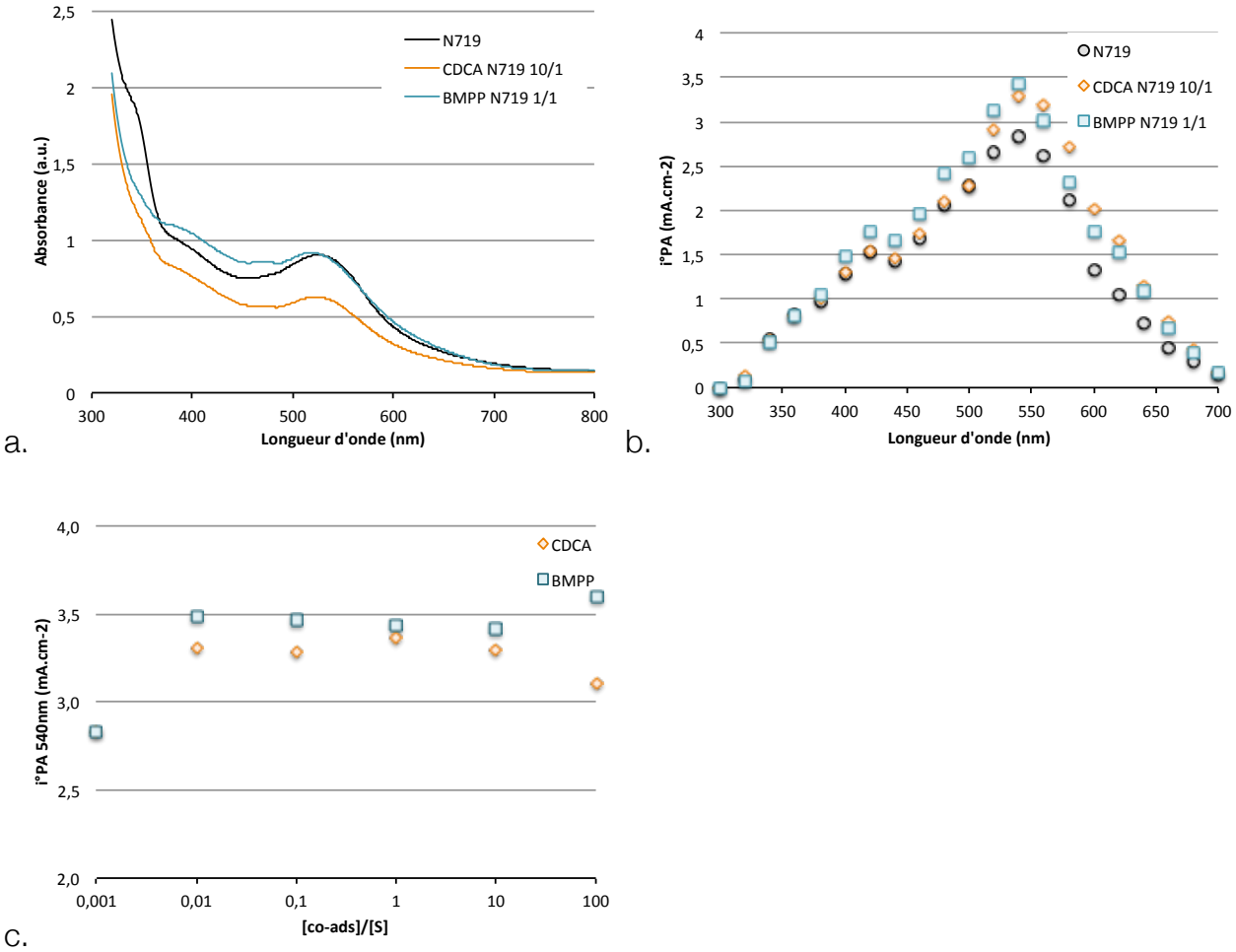


Figure 3.15 : a. : Comparaison des absorbances des photo-électrodes sensibilisées par N719 seul, [CDCA]/[N719] = 10 et [BMPP]/[N719] = 1 b. : comparaison de l'évolution des densités de courant d'échange i^0_{PA} en fonction de la longueur d'onde pour les DSSC réalisées avec les photo-électrodes sensibilisées par N719 seul, [CDCA]/[N719] = 10 et [BMPP]/[N719] = 1. c.: évolution de i^0_{PA} à 540 nm en fonction des rapports [co-ads]/[S].

On remarque d'emblée que la photo-électrode de la cellule de référence (N719 seul) présente un spectre d'absorption relativement similaire à celui de la photo-électrode avec BMPP entre 380 et 700 nm. En revanche, l'absorbance de la photo-électrode avec CDCA leur est bien inférieure. Si, maintenant, on compare l'évolution de la densité de courant d'échange i^0_{PA} en fonction de la longueur d'onde incidente des trois DSSC étudiées, on remarque que quel que soit le co-adsorbant utilisé, la densité de courant d'échange obtenue en est augmentée et ce, surtout dans la zone de plus grande activité du sensibilisateur (entre 500 et 600 nm). Cependant, il est surprenant de constater à quel point CDCA permet d'améliorer l'injection à

partir de l'état excité du sensibilisateur, dans la mesure où i^0_{PA} est plus importante avec CDCA que sans, alors même que l'absorbance de l'électrode photo-sensible est réduite en présence de ce co-adsorbant. Cette augmentation peut s'expliquer par la diminution drastique des desactivations grâce à ce co-adsorbant.

Comme nous l'avons montré lors du chapitre 2, paragraphe 2.3.5.1, à partir de la variation de i^0_{PA} en fonction de la longueur d'onde incidente, du spectre d'absorption du sensibilisateur et du spectre d'émission de la lampe, il est possible de modéliser ces phénomènes de desactivations intra et intermoléculaires. L'impact des co-adsorbants sur ces desactivations nous renseignera sur leur capacité à limiter le «*π-stacking*» entre les différentes molécules de sensibilisateur.

3.3.4.2 Quantification des effets «*anti-π-stacking*»

La technique d'EIS-λ s'est également révélée efficace pour mettre en lumière et quantifier les différents phénomènes de desactivations que peut subir le sensibilisateur. Deux voies de desactivations bien distinctes ont été mises en évidence : une voie intramoléculaire, dépendant uniquement des propriétés électroniques et orbitalaires des sensibilisateurs, et une voie intermoléculaire dépendant de la proximité physique des sensibilisateurs à la surface du semi-conducteur, ainsi que leur capacité à se désactiver entre elles.

Ainsi, comme décrit précédemment, le pourcentage de desactivations en fonction de la quantité d'états excités photo-générés peut être exprimé par une loi sigmoïde de type :

$$x_{deact.total} = x_{deact.inter.} \frac{\theta^n}{\theta^n + \left(\frac{d[S^*]}{dt} \right)^n_{h\nu}} + x_{deact.intra.}$$

où n est un facteur adimensionnel représentant la vitesse d'apparition des phénomènes de desactivations intermoléculaires. Plus la valeur absolue de ce facteur est petite, moins l'apparition des phénomènes de desactivations intermoléculaire est rapide. θ est le point d'inflexion de la courbe, $x_{deact.intra.}$ est le pourcentage de desactivations intramoléculaires et $x_{deact.inter.}$ est le pourcentage maximal de desactivations intermoléculaires atteignable.

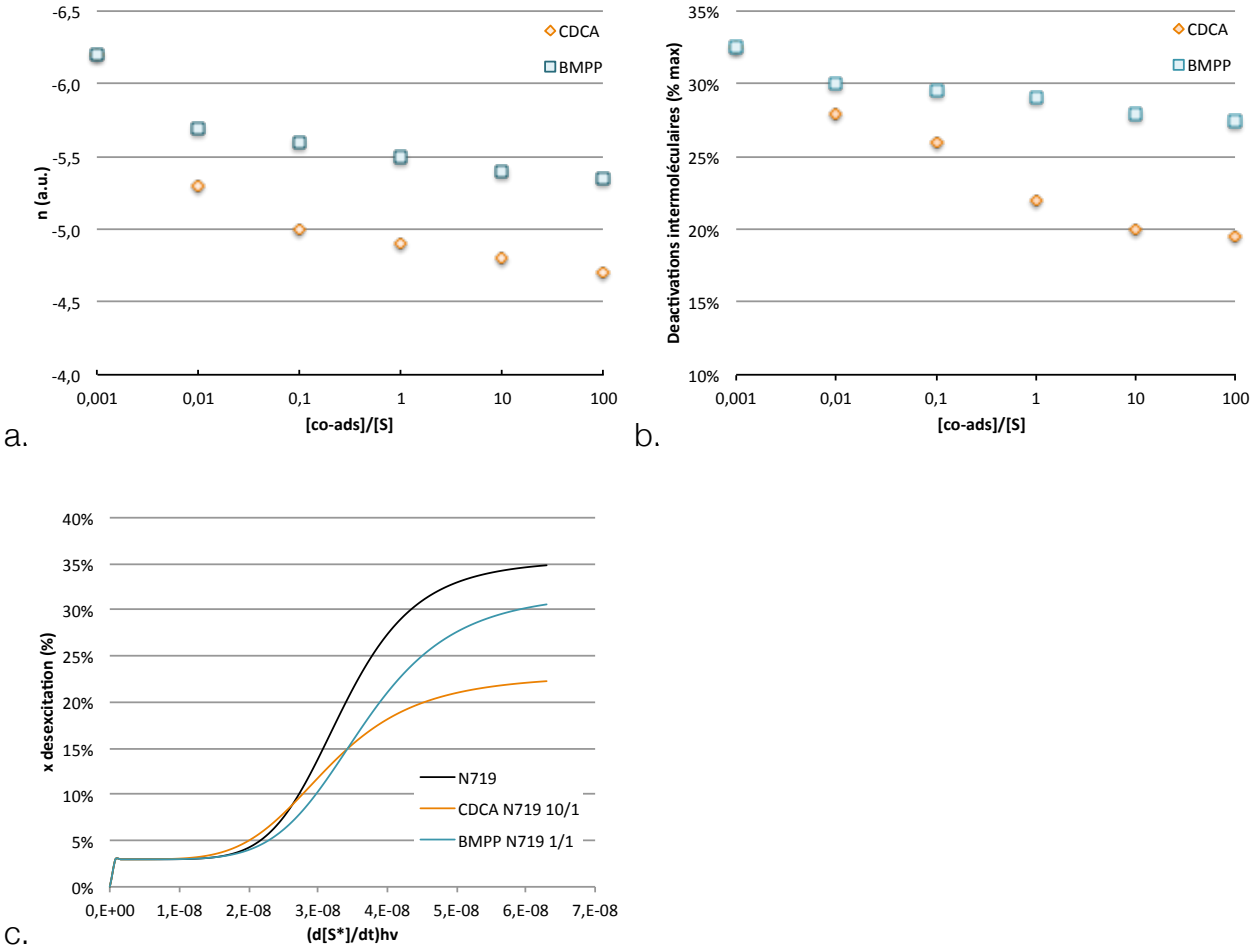


Figure 3.16 : Evolution des facteurs relatifs à la desactivation intermoléculaire en fonction du rapport [co-ads]/[S]. a. : évolution du facteur n. b. : évolution du pourcentage maximal de desactivations intermoléculaires. c. : exemple de l'évolution du pourcentage de désexcitation en fonction de la densité d'états excités S générés, dans le cas de N719 seul, [CDCA]/[N719] = 10 et [BMPP]/[N719] = 1*

Nous avons choisi d'étudier l'évolution des paramètres n et $x_{deact.inter.}$ en fonction du rapport [co-ads]/[S] (respectivement figures 3.16 a et 3.16 b). On remarque d'emblée que l'ajout de co-adsorbant, quel qu'il soit et quelle que soit la proportion dans laquelle il est ajouté, permet de réduire ces deux facteurs. Cependant, CDCA réduit de manière bien plus efficace à la fois la vitesse d'apparition des phénomènes de desactivation intermoléculaires et leur intensité. Si, dans la DSSC témoin, à savoir sans co-adsorbant, jusque près de 32% des états excités générés se désactivent sans injecter, CDCA permet de faire chuter ce taux à moins de 20% au-delà de [co-ads]/[S] = 10 contre environ 27% pour BMPP dans les mêmes conditions.

L'étude plus approfondie du facteur n nous permet également de constater que l'inflexion de la partie linéaire reliant les deux plateaux de la courbe sigmoïde — $x_{deact.intra.}$ et $x_{deact.inter.}$ — est

largement modifiée par la présence de co-adsorbants, et ce dans une plus grande mesure avec CDCA qu'avec BMPP. L'augmentation de la vitesse de desactivation intermoléculaire avec la densité d'états excités de sensibilisateur à la surface du semi-conducteur est donc nettement plus faible avec CDCA qu'avec BMPP.

L'étude de ces deux facteurs obtenus par spectroscopie EIS-λ nous permet de comprendre que l'effet «*anti-π-stacking*» CDCA, c'est à dire sa capacité à séparer physiquement les molécules de sensibilisateur à la surface du matériau semi-conducteur, est plus prononcé que celui BMPP, et ce quel que soit le rapport [co-ads]/[S] considéré.

3.3.5 Synthèse de l'étude sur l'impact des co-adsorbants sur une DSSC avec N719

Cette étude nous a permis de comprendre de manière plus précise et plus approfondie les effets CDCA et BMPP sur les rendements et processus de transferts électroniques dans une DSSC utilisant le N719 pour sensibilisateur. En effet, nous avons pu démontrer que les effets de ces deux co-adsorbants différaient grandement, CDCA ayant des propriétés «*anti-π-stacking*» plus prononcées que BMPP — ce que nous avions par ailleurs supposé lors de l'étude avec L_0 — et ce même utilisé en petites concentrations. L'effet maximal est observé à partir du rapport [co-ads]/[S] = 10, permettant de réduire de plus de 36% les desactivations intermoléculaires. Dans le même ratio, BMPP ne permet qu'une diminution d'environ 15% des desactivations intermoléculaires.

En regard de quoi, BMPP possède une activité «*shield*» bien plus efficace que CDCA, puisqu'avec un rapport [co-ads]/[S] aussi faible que 0,1 nous pouvons observer un net ralentissement de la vitesse de transfert électronique entre TiO_2 et le médiateur : elle est diminuée de près de 70% alors que dans les mêmes conditions, CDCA ne permet qu'une diminution de 40%. La densité de courant d'échange maximale est elle aussi affectée puisque, si BMPP permet une diminution de i^0_k, CDCA engendre une augmentation sensible des recombinaisons à la surface du semi-conducteur.

Enfin, si l'on considère le taux de collecte global des électrons photo-injectés, CDCA et BMPP permettent tous deux une nette amélioration des capacités de la cellule. Cependant, l'effet le plus marqué est, encore une fois, celui de BMPP, avec un maximum de plus de 90% dans l'intervalle $0,1 < [co\text{-}ads]/[S] < 1$, pour un maximum observé de 87% avec CDCA utilisé dans un rapport [co-ads]/[S] = 10.

Au regard de cette étude, il apparaît que, d'un point de vue global des DSSC sensibilisées avec N719, BMPP soit un co-adsorbant plus efficace que CDCA puisqu'il permet un gain en rendement global bien plus important, du fait de sa plus grande capacité à réduire les recombinaisons à la surface du semi-conducteur, mais également à élargir légèrement le pic d'activité du sensibilisateur, ce qui est mis en évidence par les courbes IPCE présentées dans ce chapitre. Néanmoins, les capacités *anti-π-stacking* de CDCA ne sont pas négligeables, et permettent d'imaginer qu'un co-adsorbant alliant les propriétés de CDCA et de BMPP devraient permettre d'améliorer à la fois la collecte des électrons photo-injectés et le rendement d'injection à partir des états excités en diminuant les desactivations intermoléculaires.

3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu étudier et comprendre plus en détail l'action des co-adsorbants sur les différents processus et mécanismes régissant le fonctionnement d'une DSSC avec deux sensibilisateurs modèles : L_0 et N719.

Tout d'abord, nous avons constaté que le rapport optimal [co-ads]/[S] diffère selon la nature du co-adsorbant et du sensibilisateur. Une étude plus approfondie, avec d'autres sensibilisateurs présentant des tailles variées, ainsi que des fonctions d'accroche de nature (cyanoacide, acide carboxylique, acide phosphonique, gallol, etc.) et de nombre différents (1, 2 ou 3 par sensibilisateur) pourrait permettre de rationaliser l'utilisation des co-adsorbants en fonction de la nature du sensibilisateur. Néanmoins, au vu des résultats obtenus, il apparaît clair que pour un «petit» sensibilisateur avec une seule fonction d'accroche, la quantité de co-adsorbant optimale est bien plus faible que pour un «gros» sensibilisateur avec deux fonctions d'accroche.

Mais au-delà de ces notions somme-toute empiriques et nécessitant une étude complémentaire pour être confirmées et rationalisées, les co-adsorbants semblent présenter des propriétés similaires quel que soit le sensibilisateur utilisé. En effet, dans les deux cas étudiés, c'est à dire avec L_0 et N719, BMPP présente une activité «*shield*» plus importante que CDCA, alors que ce dernier présente une activité «*anti-π-stacking*» plus développée. Cependant, comme démontré dans d'autres études même si CDCA réduit la vitesse de transfert électronique entre le semi-conducteur et le médiateur, celui-ci à tendance à augmenter la densité de courant d'échange maximale i^0_k. Enfin, GBA présente une bonne

activité «*anti-π-stacking*» vis-à-vis du colorant L_0 mais favorise grandement les recombinaisons électroniques entre médiateur et électrons du TiO_2, il ne constitue donc pas un candidat pertinent pour la suite de l'étude.

A partir de la présente étude sur les co-adsorbants, dans les sections suivantes nous étudierons donc l'effet de CDCA et de BMPP respectivement dans des rapports [co-ads]/[S] = 10 et 1, notamment avec des électrolytes aqueux, partant du principe que ces conditions sont celles optimales pour ces deux co-adsorbants lorsqu'ils sont utilisés avec des complexes de ruthénium bis- ou tris-hétéroleptiques avec deux ligands thiocyanates et deux ligands bipyridines substituées, à l'image du N719 (Figure 3.17).

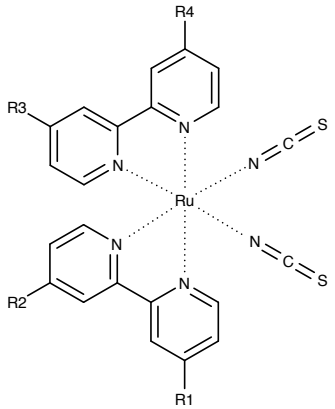


Figure 3.17 : Structure générale des complexes bis- et tris-hétéroleptiques de ruthénium. Exemples : N719: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = COOH$ — Z907: $R_1 = R_2 = COOH$ et $R_3 = R_4 = C_9H_{19}$

---

[81] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N.A. Anderson, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* (**2004**), 16, 1806 — 1812

[82] A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem* (**1993**), 97, 6272 — 6277

[83] J. Li, W. Wu, J. Yang, J. Tang, Y. Long, J. Hua, *Sci. China Chem.* (**2011**), 54, 4, 699 — 706

[84] T. Marinado, M. Hahlin, X. Jiang, M. Quintana, E.M.J. Johansson, E. Gabrielsson, S. Plogmaker, D.P. Hagberg, G. Boschloo, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Sun, A. Hagfeldt, H. Rensmo, *J. Phys. Chem. C* (**2010**) 114, 11903–11910

[85] 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

[86] A. 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

[87] E.M. Barea, V. Gonzales-Pedro, T. Ripollés-Sanchis, H.P. Wu, L.L. Li, C.Y. Yeh, E. Wei-Guang Diau, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* (**2011**), 115, 10898–10902

[88] P. Salvatori, G. Marotta, A. Cinti, C. Anselmi, E. Mosconi, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* (**2013**), 117, 3874–3887

[89] Z. Zhang, S.M. Zakeeruddin, B.C. O'Regan, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* (**2005**) 109, 21818-21824

Chapitre 4
DSSC et électrolytes aqueux

Chapitre 4
DSSC et électrolytes aqueux

L'utilisation d'électrolytes aqueux est un enjeu majeur dans la recherche des DSSC. En effet, le remplacement des électrolytes contenant solvants organiques et liquides ioniques, potentiellement très polluants en cas de fuite, par des électrolytes à base d'eau motive de plus en plus la communauté scientifique[90]. De l'ajout de quelques pour-cents [91, 92, 93, 94], au remplacement total [95, 96] du solvant organique par l'eau, plusieurs pistes ont déjà été envisagées et étudiées. De plus, si l'utilisation de tensioactifs a montré sa pertinence lors de l'utilisation de sensibilisateurs classiques — généralement hydrophobes — utilisés dans les DSSC en milieu aqueux afin de faciliter les transferts de charge entre médiateur et sensibilisateur, il semblerait que le design et la synthèse de sensibilisateurs hydrophiles puissent permettre de s'affranchir de l'utilisation de tels additifs [97].

Dans le déroulement de la présente étude, nous nous pencherons dans un premier temps sur la question du co-adsorbant à employer dans le cas de DSSC faisant appel à des électrolytes aqueux, avec le colorant de référence choisi jusqu'alors: le N719. Nous utiliserons comme co-adsorbant CDCA et BMPP, dont on a vu les mérites dans le chapitre précédent. Ces deux co-adsorbants seront utilisés avec des concentrations respectives dans la solution d'imprégnation identiques à celles ayant démontré la plus grande efficacité lors de l'étude réalisée et exposée dans le chapitre précédent, à savoir [CDCA]/[S] = 10 et [BMPP]/[S] = 1.

Deux types de contre-électrode seront testés: clusters de platine, à l'image des électrodes utilisées jusqu'à présent dans l'étude, ou PEDOT (poly(3,4-ethylènedioxythiophène), ce dernier type d'électrode ayant montré une meilleure efficacité dans le cas de DSSC en milieux aqueux [95], et similaire au platine en milieux organique [98]. Puis, nous étudierons l'impact de la présence de chaînes hydrophiles type polyéthylène glycol sur des sensibilisateurs à base de complexes de ruthénium. Les résultats obtenus avec ces sensibilisateurs seront comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions (contre-électrodes, électrolytes, co-adsorbants, etc.) avec N719. Il est à noter que les premiers complexes de ruthénium porteurs de motifs polyéthylène glycol ont été synthétisés par

l'équipe de Grätzel afin de mesurer l'intérêt de la complexation d'ions Li^+ par le sensibilisateur afin de polariser positivement la surface du semi-conducteur pour faciliter la régénération du sensibilisateur par les ions I^- [99,100]. Cependant, les complexes ainsi synthétisés n'ont pas, jusqu'ici, été testés en milieu aqueux.

4.1. N719 et électrolyte aqueux pour DSSC

Dans l'intégralité de cette section, nous utiliserons des photo-anodes de TiO_2 d'une épaisseur de 5 µm, pré et post-traitées par $TiCl_4$ (comme décrit dans le chapitre 2, section 2.1.1) photo-sensibilisées avec une solution méthanolique de 0,5mM de N719 et 5mM de CDCA ou 0,5mM de BMPP. Nous avons préparé un électrolyte aqueux à base d'iode / iodure identique à ceux décrits dans la bibliographie[95] : 4 M d'iodure de potassium, 20 mM de diiode et saturé en co-adsorbant (CDCA ou BMPP). Nous avons ensuite comparé l'impact de la nature de la contre-électrode sur les performances des DSSC. Dans un premier temps, nous avons réalisé des DSSC avec une contre-électrode de platine, puis, nous avons effectué plusieurs essais avec des électrodes de poly(3,4-ethylenedioxythiophène) (PEDOT) par électrodépôt.

Le TiO_2 permet la photolyse de l'eau sous illumination UV. Ce phénomène connu peut avoir un intérêt important dans la dépollution grâce à la formation d'espèces radicalaires [101, 102, 103]. Néanmoins, la formation de tels radicaux peut être néfaste à la durée de vie des DSSC. Deux réactions sont observables à la surface du TiO_2 impliquant les hydroxydes de surface:

1. $e^- + Ti_{IV}(OH)^- \rightarrow Ti_{III}(OH)^-$
2. $h^+ + Ti_{IV}(OH)^- \rightarrow Ti_{IV}(OH)^{\bullet}$

La réduction du Ti_{IV} hydroxylé en Ti_{III} hydroxylé peut être observé par voltampérométrie cyclique, alors que le mécanisme conduisant à la formation d'un radical hydroxy $HO^{\bullet}$ en surface du matériau est photo-dépendant[104]. Il est donc important que le sensibilisateur et/ou le co-adsorbant protègent parfaitement la surface du semi-conducteur vis-à-vis du solvant aqueux utilisé pour les électrolytes décrits. Si, dans la littérature citée jusqu'ici dans ce chapitre, la pertinence de l'utilisation de CDCA comme co-adsorbant pour les DSSC en milieux aqueux a été démontrée, rien n'a été publié sur la pertinence de l'utilisation de BMPP. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire de la capacité de BMPP à passiver

convenablement le TiO_2 vis-à-vis de l'eau avant de l'utiliser comme co-adsorbant dans les DSSC à électrolytes aqueux.

Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures de voltampérométrie cyclique d'une électrode de TiO_2 non photo-sensibilisée, avec et sans BMPP, en présence ou en absence de lumière, dans une solution aqueuse à 0,1 M de chlorure de potassium.

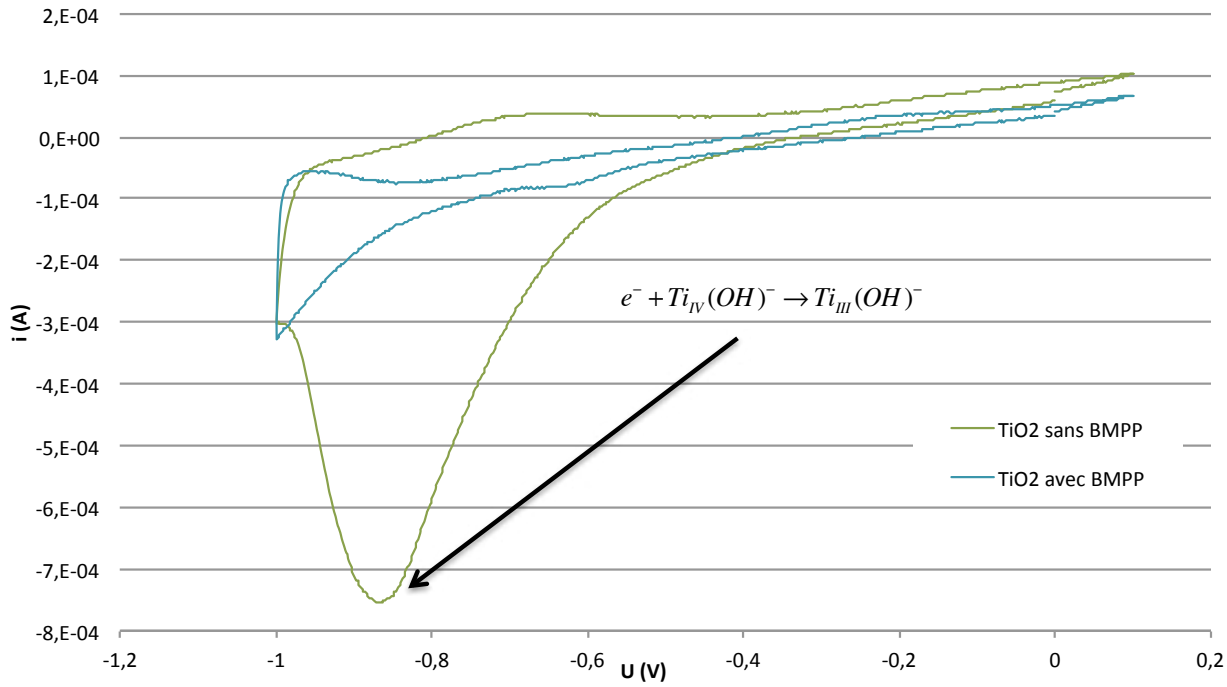


Figure 4.1: Voltampérométrie cyclique d'une solution aqueuse 0,1 M de KCl avec une électrode de travail de TiO_2 mésoporeux, avec ou sans BMPP, sous lumière.

L'électrode de TiO_2 utilisée pour cette mesure est en tout point identique à celle utilisée pour réaliser les DSSCs. En cela, l'électrolyte peut aisément diffuser jusqu'à la couche de verre conducteur support, et l'on pourra observer la dégradation de l'eau sur ITO si le potentiel imposé par la mesure de voltampérométrie cyclique le permet. Concernant le TiO_2, son niveau de Fermi se situe théoriquement aux alentours de -0,5 V vs ESH à pH = 7 (-0,74 V vs ECS). Une vague est observée en réduction avec un maximum aux environs de -0,85 V vs ECS (figure 4.1). Le traitement préalable de l'électrode avec une solution à 5 mM de BMPP dans le méthanol permet de faire disparaître cette vague en réduction du voltampérogramme. Ceci démontre que les groupements —OH de surface du semi-conducteur ont été en tout ou partie remplacés par les molécules de co-adsorbant. Cela tend également à conforter notre opinion sur l'effet «shield» de BMPP mis en évidence lors du précédent chapitre dans le cas de l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant d'électrolyte. Cette expérience préalable nous

montre que cet effet semble être également valable dans le cas de l'utilisation de l'eau comme solvant d'électrolyte.

4.1.1. DSSC avec contre-électrode de platine

Dans un premier temps, nous avons réalisé une DSSC sensibilisée par une solution d'imprégnation contenant le colorant de référence N719 et 10 équivalents de CDCA, avec une contre-électrode de platine, afin de définir un point de comparaison homogène à ce qui est habituellement décrit dans la littérature pour la suite de l'étude.

Comme nous pouvions l'imaginer, l'analyse de ces courbes nous permet de constater que la cellule montée avec un électrolyte aqueux présente des caractéristiques de photo-conversion bien inférieures à celles obtenues avec un électrolyte formulé à partir de l'acétonitrile (figure 4.2). Ainsi, pour le système mis en place avec le co-adsorbant de référence CDCA, nous observons une V_{OC} de 470 mV, une J_{SC} de 2,09 mA.cm^{-2}, un ff de 0,67 pour un rendement global de cellule de 0,66%. Bien que ces valeurs soient basses au regard de ce qui peut être obtenu avec un électrolyte organique, elles sont néanmoins en accord avec ce qui est décrit dans la littérature pour un système similaire (sans ajout de tensioactifs ni de thiocyanate de guanidinium afin d'éviter le remplacement des ligands —SCN par des molécules de solvant et pour faciliter le transfert électronique entre le sensibilisateur et le médiateur)[73, 105]. Cette cellule constituera la DSSC de référence pour la suite de l'étude des DSSC possédant un électrolyte aqueux puisqu'elle a été préparée selon les conditions communément utilisées dans la littérature.

Nous avons également réalisé une DSSC avec une électrode photo-sensibilisée avec une solution de N719 contenant du BMPP dans un ratio [BMPP]/[N719] = 1, toute chose étant égale par ailleurs, ceci dans le but de confirmer l'intérêt de l'utilisation du co-adsorbant BMPP, y compris avec des électrolytes aqueux. Ainsi, de manière analogue à ce qui avait été obtenu avec l'électrolyte commercial AN50, nous observons une nette amélioration dans le domaine du visible, accompagnée d'un léger élargissement du pic d'activité autour de 540 nm (figure 4.2, courbes bleues). Cette modification de l'IPCE par rapport à la DSSC de référence avec électrolyte aqueux se traduit dans la courbe J/V par une augmentation de 10% de la densité de courant en court-circuit, qui atteint alors 2,33 mA.cm^{-2}. Cependant, la tension de circuit ouvert n'est quasiment pas modifiée (473 mV contre 470 mV pour la DSSC avec CDCA). Une légère amélioration du facteur de forme est également observée, celui-ci

atteignant une valeur de 0,70 contre 0,67 pour la cellule de référence. Ceci conduit également à une amélioration de 15% du rendement de photo-conversion, donnant une DSSC avec BMPP comme co-adsorbant avec un rendement global de 0,76 %. Ainsi, conformément à ce que nous pouvions attendre, BMPP permet d'améliorer le rendement global de photo-conversion et l'IPCE des DSSC sensibilisées avec N719, et ce, quel que soit le solvant de médiateur utilisé.

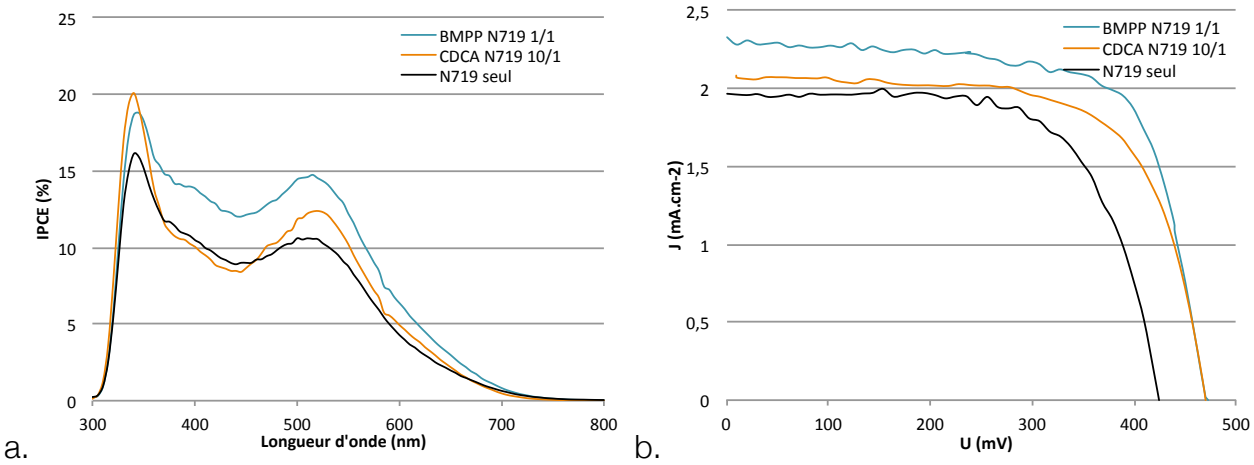


Figure 4.2 : Comparaison des mesures IPCE (a.) et J/V (b.) de DSSC sensibilisées avec N719 seul, avec CDCA ([co-ads]/[S] = 10) ou BMPP ([co-ads]/[S] = 1) et montées avec un électrolyte aqueux et une contre-électrode de platine

Tableau 4.1 : Comparaison des caractéristiques de photo-conversion des DSSC sensibilisées par N719 seul, avec CDCA ou BMPP avec un électrolyte aqueux

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 seul	424	1,97	0,66	0,55
CDCA N719 10/1	470	2,09	0,67	0,66
BMPP N719 1/1	473	2,33	0,70	0,76

4.1.2. DSSC avec contre-électrode de PEDOT

Comme explicité dans la littérature présentée précédemment, l'utilisation d'une contre-électrode de PEDOT à la place d'une contre-électrode de Pt dans les DSSC s'est révélée pertinente car elle permet d'augmenter sensiblement à la fois la V_{OC} et l'I_{SC} de la cellule, sans modifier son facteur de forme.

Nous avons donc assemblé une DSSC avec N719 comme sensibilisateur et CDCA comme co-adsorbant et un électrolyte aqueux, en remplaçant uniquement la cathode de Pt par une

cathode de PEDOT afin de voir si nous observions une évolution similaire des caractéristiques des cellules similaire à celle décrite dans la littérature[95].

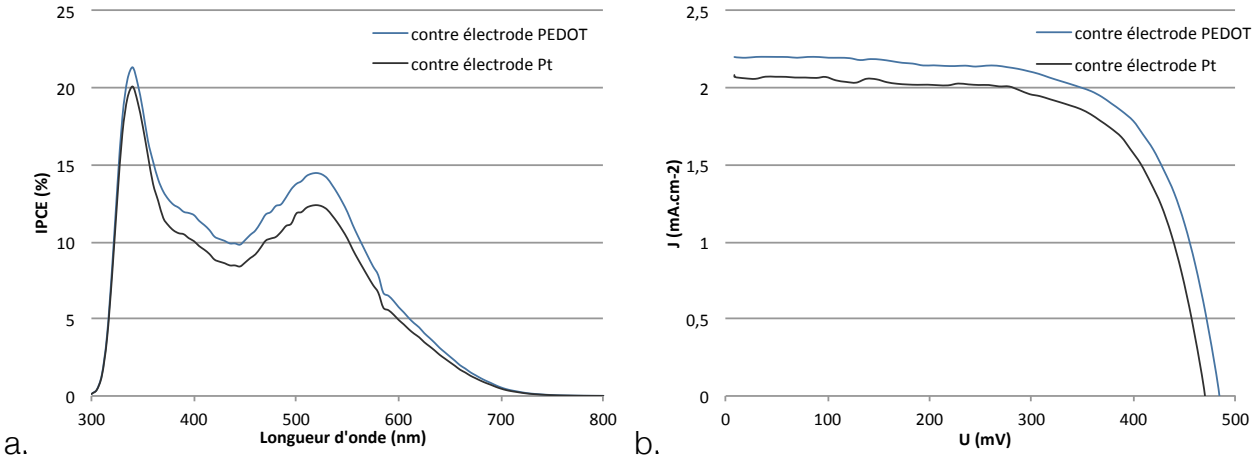


Figure 4.3 : Mesures IPCE (a.) et J/V (b.) d'une DSSC sensibilisée avec N719 et CDCA [co-ads]/[S] = 10, électrolyte aqueux et contre-électrode de PEDOT

Une analyse directe de la mesure IPCE nous montre qu'il n'y a globalement pas de modification du profil d'efficacité de la cellule (figure 4.3). Ceci n'est pas surprenant puisqu'aucune modification de l'électrode photo-sensible n'est apportée. Seule la vitesse de régénération du médiateur à la surface de la cathode est améliorée, et ce processus n'est pas directement dépendant de la photo-sensibilité de la cellule.

L'utilisation d'une contre-électrode de PEDOT conduit ainsi à une augmentation d'environ 3% de la V_{OC} et de 5% de J_{SC}. Le facteur de forme n'étant pas modifié, cela conduit à une augmentation du rendement global de la cellule de près de 10%. Ainsi, la cellule préparée avec une cathode de PEDOT présente une V_{OC} de 484 mV, une J_{SC} de 2,20 mA.cm^{-2}, un ff de 0,67 pour un rendement global de photo-conversion de 0,72%.

4.2. Synthèse et caractérisation de sensibilisateurs pour milieu aqueux

4.2.1. Design et synthèse de complexes de ruthénium hydrophiles

Afin d'augmenter l'hydrophilie du sensibilisateur, nous avons synthétisé une série de complexes tris-hétéroleptiques de ruthénium présentant une bipyridine dicarboxylique, deux thiocyanates ainsi qu'une bipyridine hydrophile présentant des motifs glycols. Nous avons fait varier le nombre de motifs glycols sur les bipyridines soit en greffant des chaînes plus ou moins longues, soit en faisant varier le nombre de chaînes greffées.

4.2.1.1 Synthèses de ligands bipyridiniques hydrophiles

Synthèse de 4,4'-di(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine (bpddeg) 5

Dans un premier temps, nous avons synthétisé une bipyridine substituée par deux motifs diéthylène glycol en positions 4 et 4'.

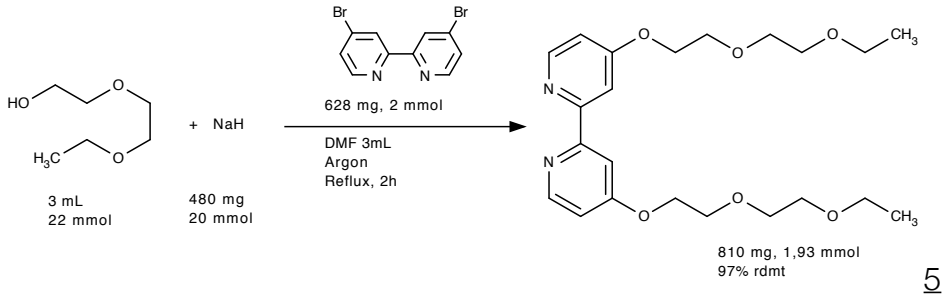


Figure 4.4 : Schéma de synthèse du ligand (bpddeg)

Cette bipyridine est facilement synthétisée à partir de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine et de l'alcoolate du diéthylèneglycol monoéthyléther (figure 4.4). En effet, après élimination du solvant de réaction et de l'excès de glycol par distillation sous pression réduite, seule une extraction liquide/liquide eau/DCM est nécessaire pour obtenir le produit désiré pur de manière quasi quantitative.

Synthèse de 4,4'-di(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine (bpdteg) 6

Afin d'explorer l'impact de la longueur de la chaîne glycol sur les capacités de photo-conversion des sensibilisateurs, nous avons également synthétisé une bipyridine substituée par deux motifs triéthylène glycol en positions 4 et 4'.

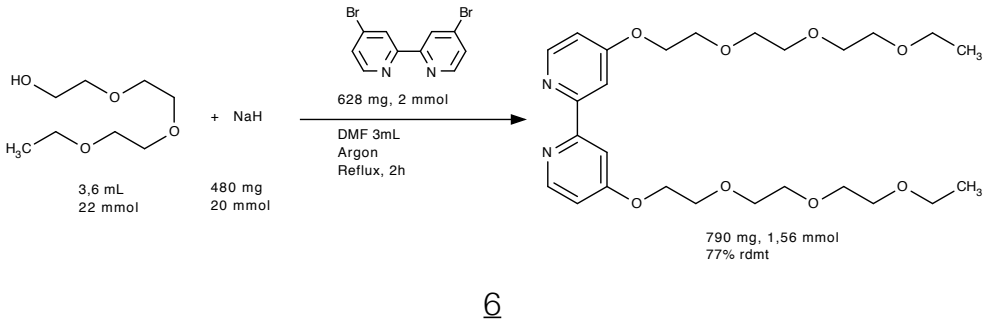


Figure 4.5 : Schéma de synthèse du ligand (bpdteg)

Cette bipyridine est également facilement synthétisée, à partir du même mode opératoire que la bipyridine substituée par deux chaînes diéthylène glycol (figure 4.5). Néanmoins, le rendement global de la synthèse est plus faible du fait de la grande solubilité du composé

dans l'eau. En effet, son extraction de la phase aqueuse lors de l'étape de purification n'est pas totale, ce qui diminue le rendement de synthèse.

Synthèse de 4,4'-bis(2,4-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)-2,2'-bipyridine (bpdPhddeg) 9

Enfin, nous avons synthétisé une bipyridine portant un groupement phényl bis(diéthylène glycol) en positions 4 et 4', afin d'évaluer l'intérêt d'augmenter le nombre de chaînes glycol plutôt que d'en augmenter la taille.

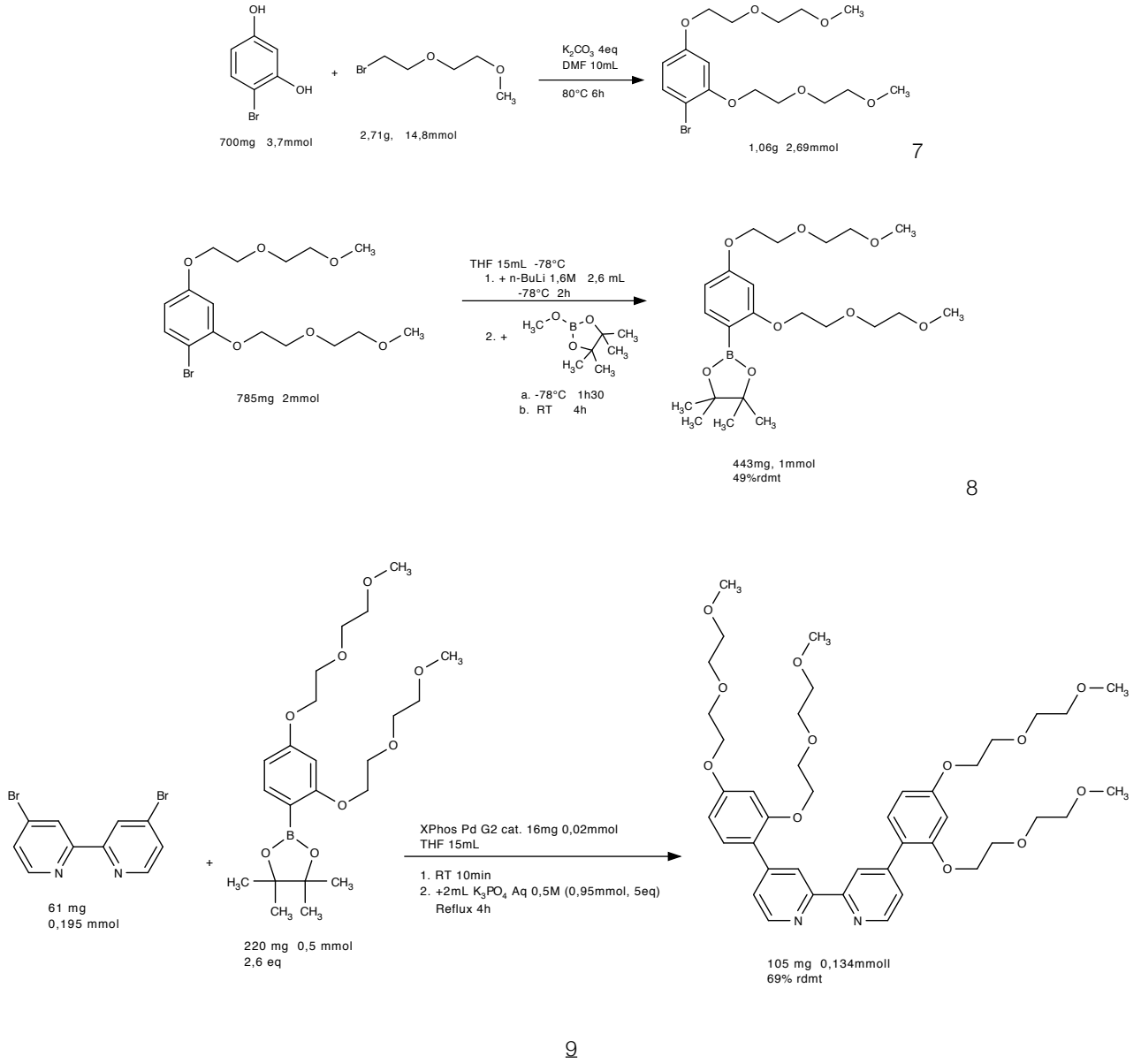


Figure 4.6 : Schéma de synthèse du ligand (bpPhddeg)

La synthèse de cette bipyridine s'effectue en trois étapes, dont les deux premières sont décrites dans la littérature, à partir du 4-bromoresorcinol (figure 4.6)[95]. La première étape

consiste en la construction du motif 2,4-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl (produit 7), la seconde consiste en la substitution du brome par un groupement boronique (produit 8), pour enfin réaliser un couplage de Suzuki avec la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine. Le produit de couplage est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice.

4.2.1.2 Synthèses de complexes de Ruthénium hydrophiles

La synthèse de complexes tris-hétéroleptiques de ruthénium à partir du ruthénium *p*-cymène et des trois bipyridines ainsi synthétisées se fait selon le même mode opératoire (figure 4.7), par ailleurs largement décrit dans la littérature [106,107,108,109].

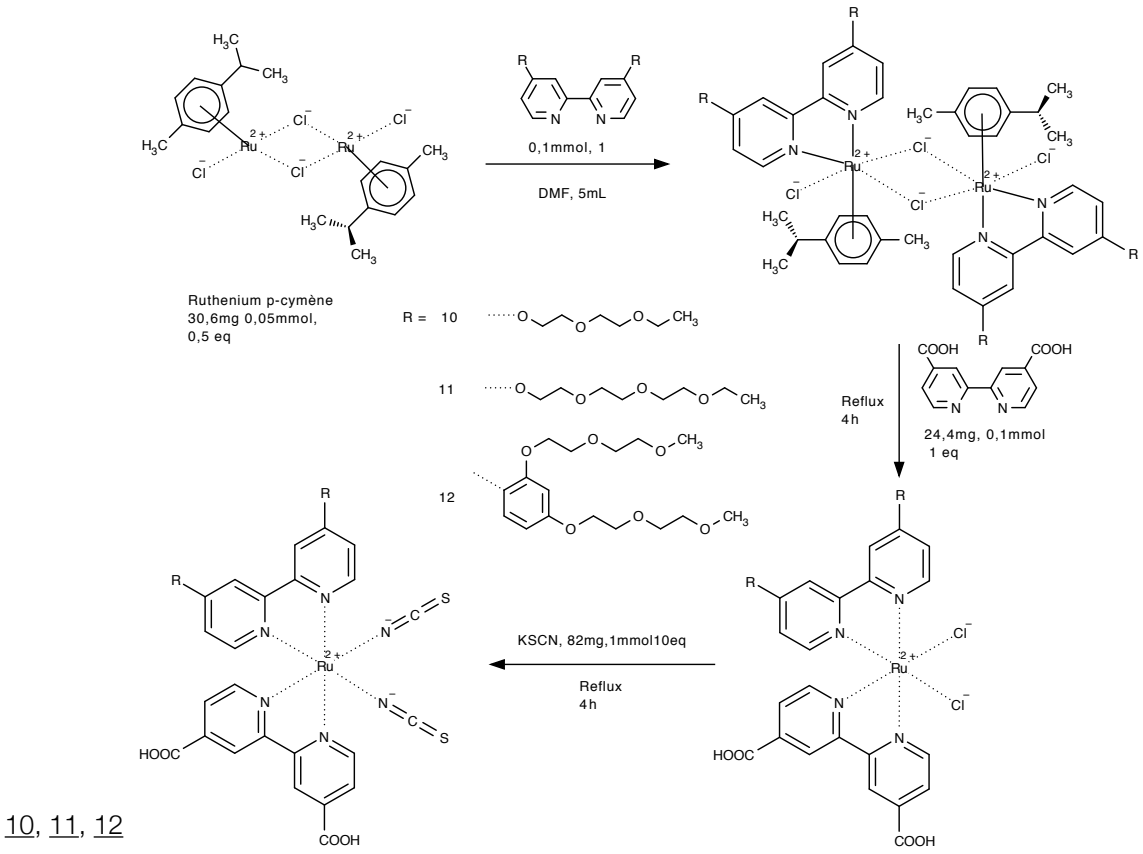


Figure 4.7 : Schéma de synthèse des complexes tris-hétéroleptiques de Ruthénium
10 Ru(bpdc)(bpddeg)(NCS)$_2$ ou R5, 11 Ru(bpdc)(bpdteg)(NCS)$_2$ ou R6
12 Ru(bpdc)(bpdPhddeg)(NCS)$_2$ ou R7

La purification des complexes ainsi obtenus est assez aisée, et ne nécessite pas de purification par chromatographie sur colonne. Une fois la DMF évaporée, le solide obtenu est mis en suspension dans l'eau puis filtré sur fritté. Le solide résiduel est ensuite lavé avec MeOH puis MeCN, donnant le complexe pur sous forme d'une poudre noire. A titre de comparaison, le complexe 10 ou R5 possède quatre unités glycols (O-CH2-CH2-O) réparties

en deux chaînes, le composé 11 ou R6 en possède six, réparties en deux chaînes aussi, et le composé 12 ou R7 en possède huit, réparties en quatre chaînes.

Ces complexes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique, ainsi que par spectroscopie électronique d'émission et d'absorption.

4.2.2 Etude électrochimique et spectroscopique des sensibilisateurs

Les voltampérométries cycliques ont été réalisées dans des cellules d'électrochimie. 3 à 4 mg de complexe sont dissous dans 6 mL de solvant avec 0,1M d'un sel de fond. Dans l'eau, le sel de fond utilisé est KCl et dans les solvants organiques, nous avons utilisé $TBAPF_6$. La solution est dégazée 10 min à l'argon avant de procéder à la mesure. Dans tous les cas, la référence est une électrode au calomel saturé par une solution de KCl. Dans le cas de mesures dans des solvants organiques, celle-ci est doublée par une allonge à embout en verre fritté rempli d'une solution du solvant avec sel de fond. Pour les balayages de potentiels positifs, l'électrode de travail est un fil de platine de surface voisine de 0,01 cm^2, la contre électrode est une électrode en carbone vitreux. Pour les balayages de potentiels négatifs, c'est l'inverse. La vitesse de balayage est de 100 $mV.s^{-1}$.

4.2.2.1. Etude du complexe $Ru(bpdc)(bpddeg)(NCS)_2$ 10 ou R5

Le complexe R5 présente un potentiel d'oxydo-réduction de 0,69 V (ECS) correspondant au couple $Ru^{II/III}$ (figure 4.8). L'allure du voltampérogramme, indique que ce couple est réversible et rapide.

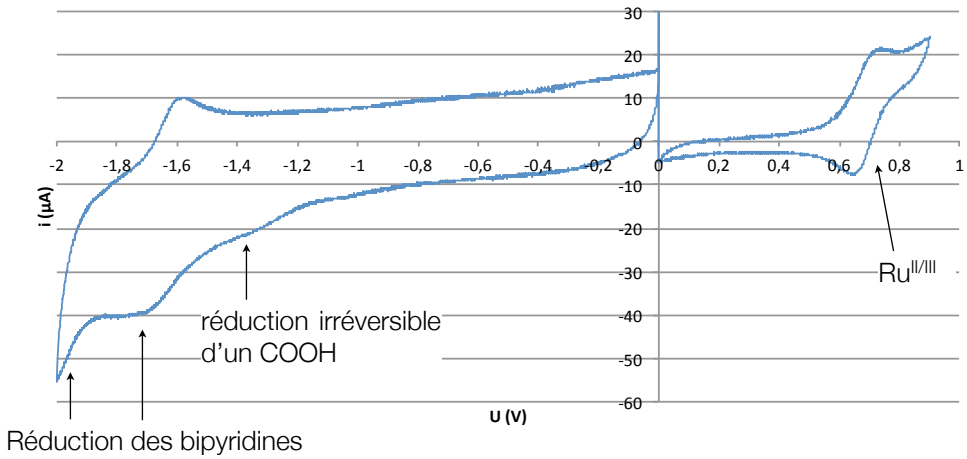


Figure 4.8 : Voltampérogramme du complexe $Ru(bpdc)(bpddeg)(NCS)_2$ 10 ou R5 dans la DMF

Concernant les phénomènes d'oxydoréduction ayant lieu à des potentiels négatifs, on observe trois vagues distinctes: l'une vers -1,35 V (ECS) correspondant à la réduction irréversible d'une fonction acide carboxylique, et deux autres, vers -1,65 V (ECS) et -1,95 V (ECS), réversibles, correspondant à la réduction des bipyridines par ajout d'un électron dans leur système π.

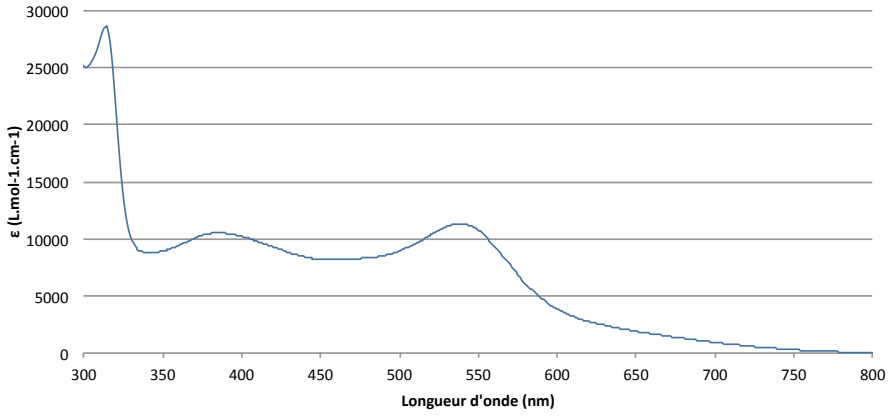


Figure 4.9 : Spectre d'absorption du complexe R5 dans la DMF

Le spectre d'absorption dans la DMF du composé R5 (figure 4.9) présente deux maximums relatifs bien définis à 385 et 539 nm, avec des coefficients d'exctinction molaire respectifs de 10 530 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et 11 340 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, comparables à ceux observés pour le N719.

4.2.2.2. Etude du complexe Ru(bpdc)(bpdteg)$(NCS)_2$ 11 ou R6

Le complexe R5 présente un potentiel d'oxydo-réduction de 0,66 V (ECS) correspondant au couple $Ru^{II/III}$. Comme le voltampérogramme précédent, celui présenté en figure 4.10 indique le caractère réversible et rapide du couple $Ru^{II/III}$. Là encore, dans les potentiels négatifs on observe trois phénomènes d'oxydoréduction correspondant à la réduction irréversible d'une fonction acide carboxylique vers -1,4 V (ECS) et la réduction réversible des bipyridines à -1,64 V (ECS) et -1,95 V (ECS).

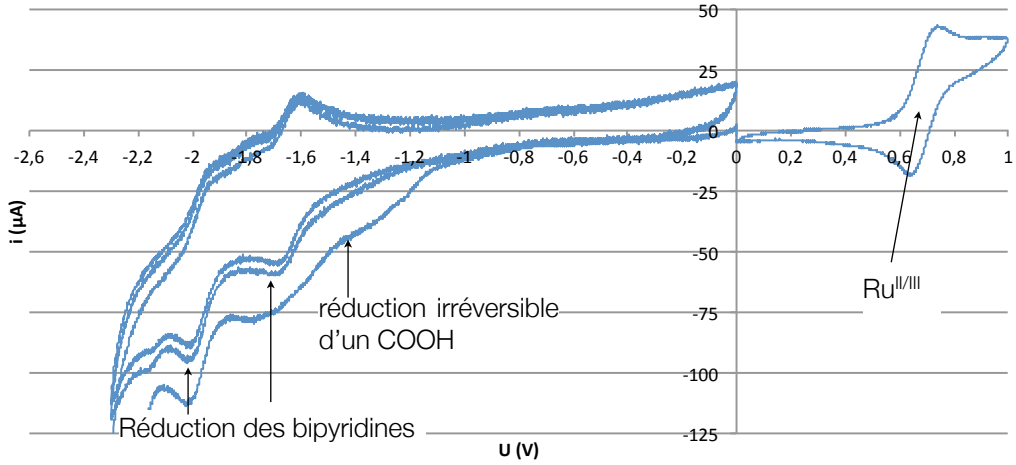


Figure 4.10 : Voltampérogramme du complexe Ru(bpdc)(bpdteg)(NCS)$_2$ 11 ou R6 dans la DMF

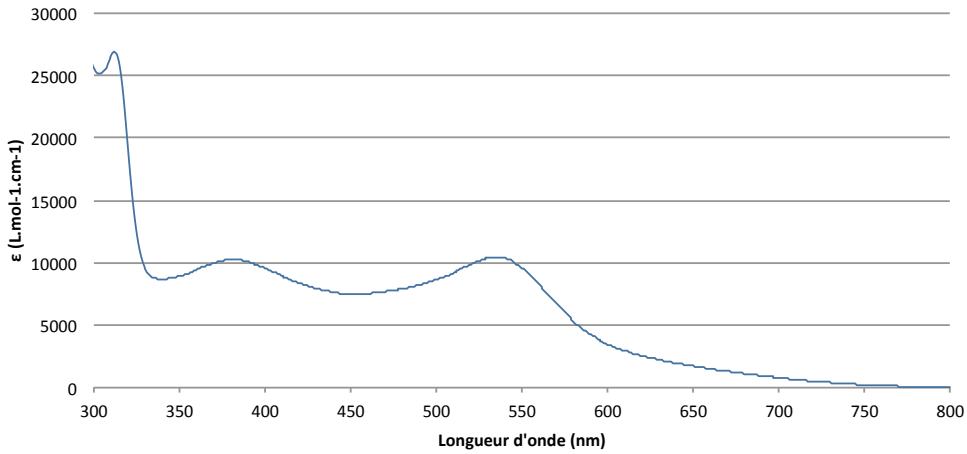


Figure 4.11 : Spectre d'absorption du complexe R6 dans la DMF

Une analyse directe des figures 4.8 à 4.11 nous permet de constater que la longueur de la chaîne glycol greffée sur les bipyridines influence relativement peu les propriétés optiques et électrochimiques des complexes de ruthénium résultants. En effet, les potentiels d'oxydoréduction des deux complexes R5 et R6 se situent dans le domaine 0,65 — 0,70 V (ECS). Ces valeurs, légèrement inférieures au potentiel du couple $Ru^{II/III}$ dans N719 s'explique par l'effet donneur des chaînes glycol fixées par l'oxygène sur les bipyridines. De plus les maximums d'absorbance sont relevés à 381 et 536 nm avec des coefficients d'extinction molaire approximativement égaux à 10 260 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et 10 460 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ respectivement, soit des valeurs quasiment identiques à celles obtenues pour R5, à des longueurs d'ondes très voisines.

4.2.2.3. Etude du complexe Ru(bpdc)(bpdPhddeg)$(NCS)_2$ 12 ou R7

Le complexe R7 présente un potentiel d'oxydo-réduction de 0,72 V (ECS) correspondant au couple $Ru^{II/III}$, légèrement supérieur à celui des composés R5 et R6 (figure 4.12), ceci étant très certainement dû au fait que les groupements phényls amortissent les effets donneurs des fonctions glycoles portées par le ligand hydrophile. Le voltampérogramme de ce composé indique que le couple redox est rapide, mais pas totalement réversible. On n'observe que deux phénomènes d'oxydoréduction dans les potentiels négatifs, correspondant à la réduction réversible des bipyridines à -1,61 V (ECS) et -1,9 V (ECS). Cependant, la réduction irréversible de l'acide carboxylique semble ne pas être visible, étant donné la faible concentration de la solution d'analyse (environ 0,5 mM).

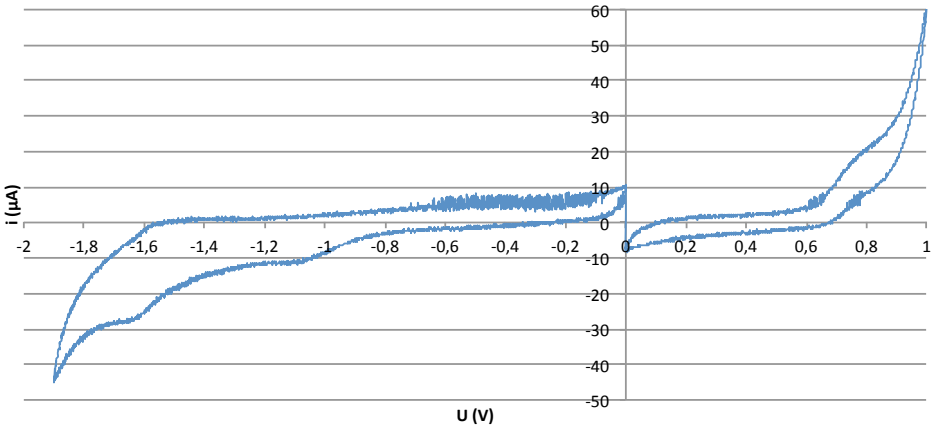


Figure 4.12 : Voltampérogramme du complexe Ru(bpdc)(bpdPhddeg)$(NCS)_2$ 12 ou R7 dans la DMF

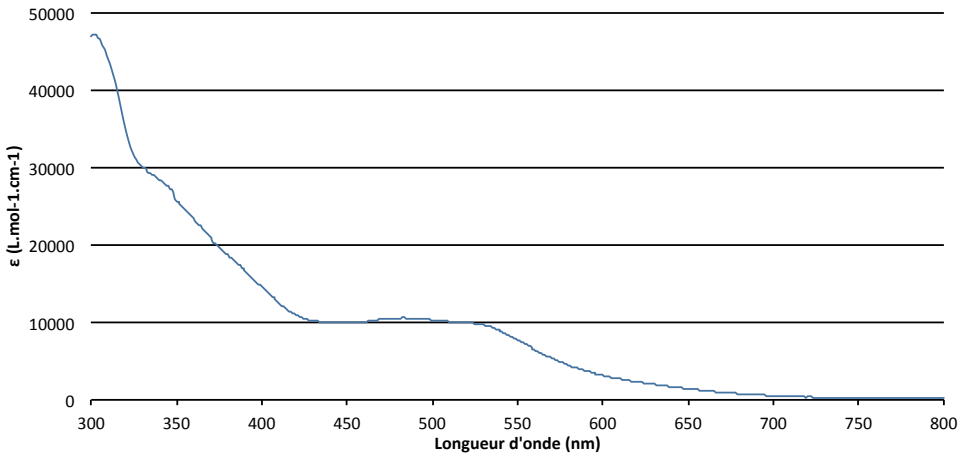


Figure 4.13 : Spectre d'absorption du complexe R7 dans la DMF

Le spectre d'absorption du complexe R7 (figure 4.13) diffère de celui des composés R5 et R6 par le fait que l'on voit nettement l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire, centrée sur 486 nm et présentant un maximum relatif d'absorbance, avec un coefficient d'extinction molaire de 10 580 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. La bande d'absorption dans le vert est toujours présente, centrée sur 530 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 9 680 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. D'autre part, le complexe R7 présente une absorbance accrue par rapport aux composés R5 et R6 en dessous de 400 nm avec l'apparition très nette d'un large épaulement, centré sur 340 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 28 470 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

4.2.3 Résumé des propriétés physicochimiques des composés R5, R6 et R7

Le tableau suivant résume les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés R5, R6 et R7, avec une comparaison au N719. Les données d'émission sont données pour les composés dans la DMF.

Tableau 4.2 : Propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes R5, R6 et R7 dans la DMF

	***abs* λ_{max} [ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)]**	***em.* λ_{max} (nm)**	**λ_{00} et E_{00}**	**$E_{1/2}$ $Ru^{II/III}$ (V/ECS)**	**$E_{1/2}$ L^{-}/L (V/ECS)**	**$E^{*}_{1/2}$ $Ru^{II/III}$ (V/ECS)**
R5	310 nm [29 500] 385 nm [10 530] 539 nm [11 340]	760 nm exc. 539 nm	640 nm 1,9 eV	0,69	-1,65	-1,21
R6	310 nm [22 500] 381 nm [10 260] 536 nm [10 460]	745 nm exc. 533 nm	620 nm 2,0 eV	0,66	-1,64	-1,34
R7	340 nm [28 470] 486 nm [10 580] 530 nm [9 680]	710 nm exc. 530 nm	591 nm 2,2 eV	0,72	-1,61	-1,48
N719	320 nm [48 000] 405 nm [14 400] 530 nm [14 200]	748 nm exc. 530 nm	635 nm 1,9 eV	0,82	-1,55	-1,13

Tout d'abord, les potentiels des états fondamentaux comme des états de première excitation des complexes synthétisés sont compatibles avec leur utilisation en DSSC. En effet, les potentiels indiqués semble permettre à la fois leur régénération par le médiateur, mais aussi l'injection d'un électron dans le semi-conducteur. Ensuite, leurs spectres d'absorption dans le

visible présentent des réponses tout à fait honorables avec des coefficients d'extinction molaire maximums de l'ordre de 10 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Les valeurs obtenues en voltampérométrie cyclique ainsi que les maximums d'absorption montrent que l'utilisation de ces trois complexes comme sensibilisateurs de TiO_2 dans le cadre des DSSC est envisageable. En effet, les valeurs de $E_{1/2}$ des couples $Ru^{II/III}$ des trois complexes, obtenus à partir de leurs voltampérogrammes respectifs, présentent un écart d'environ +0,5 V par rapport au couple médiateur (E_{I^-/I_3^-} = 0,2 V/SCE).

$$E_{1/2}^{*} = E_{1/2} - E_{00}$$
$$E_{00} = \frac{1240}{\lambda_{00}} \qquad (4.1)$$

λ_{00} : longueur d'onde correspondant à 5% du maximum d'intensité du spectre d'émission à 298°K

D'autre part, les niveau énergétique des couple $Ru^{II*/III}$ des complexes présentés ici, et définis selon la relation 4.1[110], présentent un écart de plus de 0,5 V avec le niveau de Fermi du semi-conducteur. Ceci semble donc favorable avec l'injection d'un électron à partir des états excités des sensibilisateurs. Ces deux critères sont en accord avec l'utilisation de ces complexes comme sensibilisateurs dans une cellule DSSC.

4.2.4. Impact de l'eau sur les propriétés physicochimiques des composés R5, R6 et R7

Nous avons également voulu observer l'impact de l'eau sur les propriétés physico-chimiques des complexes R5, R6 et R7. En effet, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, ainsi que dans le chapitre suivant traitant du photo-accumulateur, la mise en oeuvre de ces électrodes photo-sensibilisée est envisagée en milieu aqueux et non en milieu organique. La figure 4.14 montre que les coefficients d'extinction molaire sont relativement peu modifiés, néanmoins un effet hypsochrome de près de 30 nm de la bande d'absorption dans le vert est observé (de 539 nm à 507 nm pour R5 par exemple). D'autre part, un effet hypsochrome également de 10 nm de la bande d'absorption dans le violet est également observé (de 385 nm à 378 nm pour R5 par exemple).

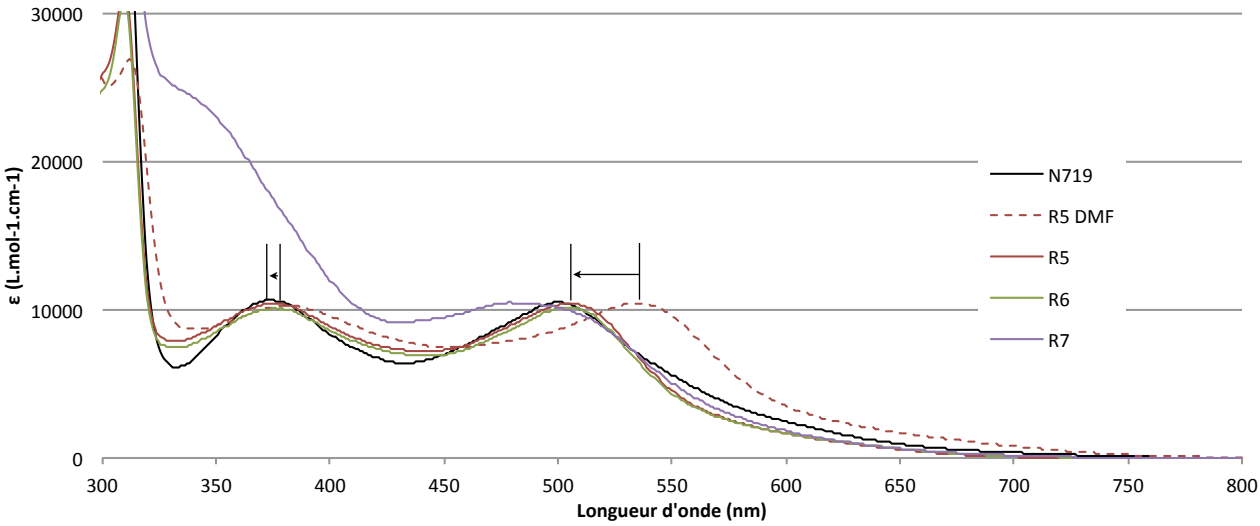


Figure 4.14 : Comparaison du coefficient d'extinction molaire des sensibilisateurs N719, R5, R6 et R7 dans l'eau (lignes pleines). Le spectre en ligne pointillées représente le coefficient d'extinction molaire du sensibilisateur R5 dans la DMF, à titre de comparaison

Concernant le composé R7, aucune modification des bandes d'absorption à 485 et 340 nm n'est observée, néanmoins, la bande d'absorption à 530 nm, bien visible dans la DMF, ne représente plus dans l'eau qu'un épaulement avec un maximum relatif aux alentours de 495 nm. Les décalages observés entre les spectres d'absorption des sensibilisateurs dans la DMF et dans l'eau pourrait être due à une différence de sphères de solvatation des composés.

Par ailleurs, les voltampérométries cycliques des composés R5, R6 et R7, ainsi que les spectres d'émissions ont été également réalisés dans l'eau, ce qui a conduit à des valeurs de potentiels d'état fondamentaux et d'états excités relativement différents et résumés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes R5, R6 et R7 dans H_2O

	***abs* λ_{max} [ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})]**	***em.* λ_{max} (nm)**	**λ_{00} et E_{00}**	**E_{ox} $Ru^{II/III}$ (V/ECS)**	**$E_{1/2}$ L^{-}/L (V/ECS)**	**E^{*}_{ox} $Ru^{II/III}$ (V/ECS)**
R5	310 nm [26 000} 374 nm [10 360] 505 nm [10 160]	725 nm exc. 505 nm	590 nm 2,1 eV	0,57	-1,56	-1,53
R6	310 nm [27 000] 377 nm [10 040] 508 nm [10 110]	670 nm exc. 505 nm	680 nm 1,8 eV	0,58	-1,55	-1,22

R7	340 nm [24 670] 480 nm [10 430] 495 nm [10 280]	630 nm exc. 490 nm	560 nm 2,2 eV	0,62	-1,50	-1,58
N719	308 nm [42 000] 374 nm [10 610] 502 nm [10 450]	715 nm exc. 502 nm	620 nm 2,0 eV	0,65	-1,60	-1,35

Hormis le fait que les sensibilisateurs présentés dans le tableau 4.3 ne soient pas des couples réversibles dans l'eau, on observe un décalage des potentiels d'oxydation d'environ -100 mV par rapport à ceux observés dans la DMF. Ce décalage peut s'expliquer, entre autres, par la présence d'un potentiel de jonction non négligeable entre la référence en milieu aqueux (ECS) et le milieu organique dans le cas des mesures faites dans la DMF. Par ailleurs, le fait que les couples en question ne soient pas réversibles dans l'eau sur une électrode de carbone vitreux n'empêche pas nécessairement leur régénération par le médiateur contenu dans les DSSC. En effet, d'un point de vue cinétique, les vitesses mises en jeu en voltampérométrie cyclique et les vitesses de transfert de charge intermoléculaires pour la régénération des sensibilisateurs en DSSC sont d'ordres de grandeurs largement différents[36].

Les modifications des propriétés physico-chimiques des différents composés R5, R6 et R7 engendrées par l'eau semblent ne pas remettre en cause leur utilisation comme sensibilisateurs dans des DSSC en milieu aqueux.

4.3 Propriétés photo-voltaïques de DSSCs sensibilisées par des complexes de ruthénium hydrophiles: comparaison au N719

Les trois sensibilisateurs synthétisés ont été également testés avec l'électrolyte commercial AN50. Les résultats de cette étude sont consignés en annexe.

Tout d'abord, il est à noter que les imprégnations des électrodes de TiO_2 ont été réalisées dans une solution 0,5 mM de sensibilisateur dans un mélange DMF / MeOH 1 / 9. Du fait de leur faible solubilité, les sensibilisateurs sont d'abord dissous dans la DMF. La solution obtenue est ensuite diluée avec MeOH afin d'obtenir le volume final désiré. Afin d'évaluer l'intérêt de l'utilisation des complexes R5, 6 et 7 dans les DSSC à électrolyte aqueux, trois conditions ont été étudiées : avec le sensibilisateur seul, avec BMPP dans un rapport [co-ads]/[S] = 1 et avec CDCA dans un rapport [co-ads]/[S] = 10. Nous avons choisi ces conditions conformément aux conclusions tirées grâce à l'étude décrite au cours du chapitre

3 concernant l'utilisation des co-adsorbants. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la DSSC sensibilisée avec N719 et dix équivalents de CDCA, avec le même électrolyte aqueux et une contre électrode de platine.

4.3.1 Etude de la désorption des sensibilisateurs

Trois conditions de désorption dans l'eau ont été mises en oeuvre afin d'étudier l'impact du pH sur la désensibilisation de l'électrode. Les photo-électrodes ont été plongées dans des bains à pH 4, 7 et 10, et l'évolution de l'absorbance de ces électrodes a été mesurée par spectroscopie UV-visible. Ces désorptions ont été effectuées à l'abri de la lumière afin d'éviter tout autre phénomène, tel que la substitution des thiocyanates par le solvant ou la photo-isomérisation des complexes.

Nous avons choisi de représenter l'évolution de l'absorbance des photo-électrodes à 500 nm, normalisées à 100% pour l'absorbance initiale des électrodes, c'est à dire avant leur immersion dans les bains de désorption.

D'une manière générale, on observe que, quel que soit le sensibilisateur étudié, la désorption dans une solution aqueuse basique est rapide et pratiquement totale en moins de 20h, excepté pour le sensibilisateur R7 (figure 4.15).

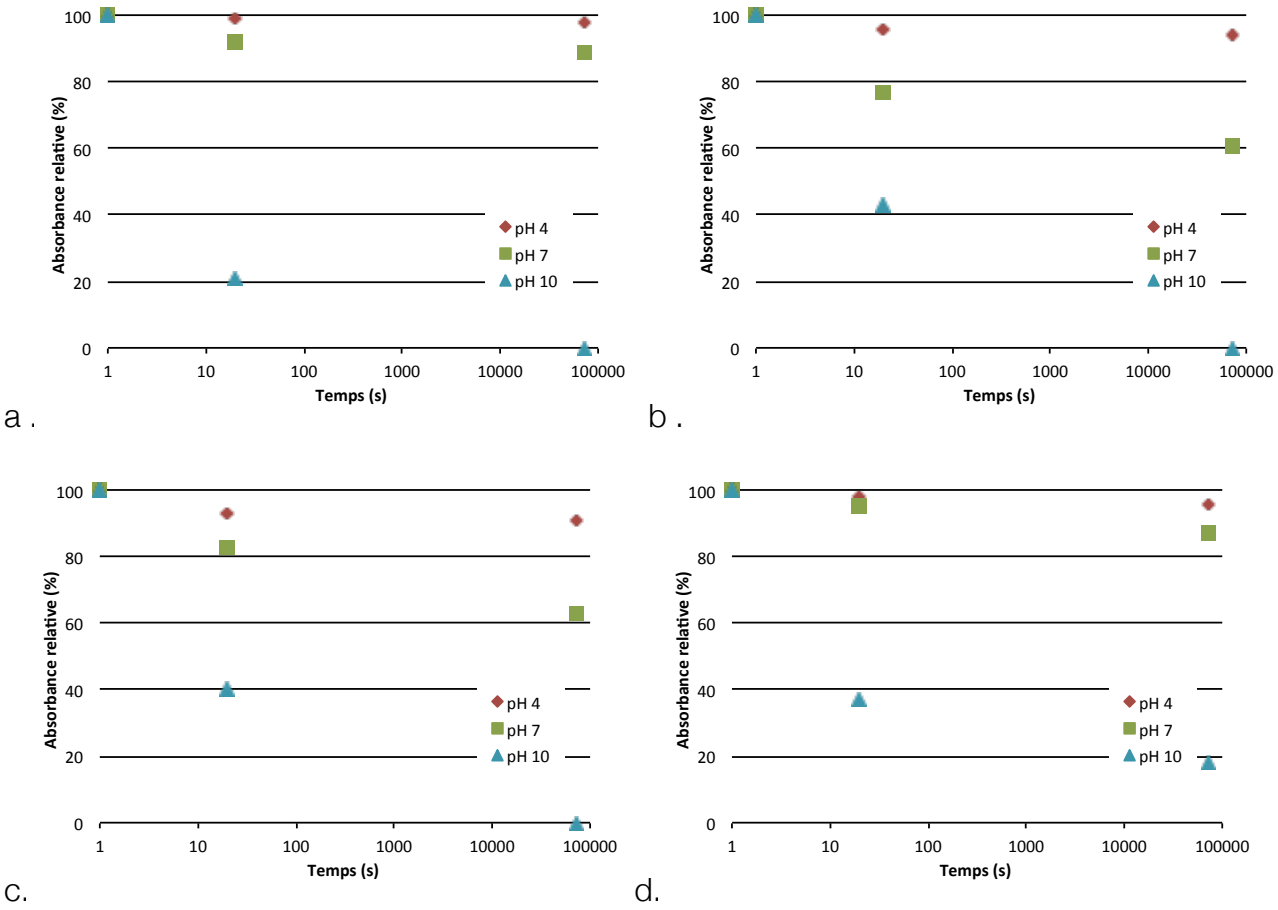


Figure 4.15 : Evolution de l'absorbance relative à 500 nm au cours du temps et en fonction du pH d'électrodes photosensibilisées avec N719 (a.), R5 (b.), R6 (c.) et R7 (d.)

De plus, on observe également que la vitesse de désorption diminue fortement avec le pH. Néanmoins, des quatre sensibilisateurs étudiés, c'est visiblement N719 et R7 qui se désorbent le moins à pH 7 et 4. En effet, après 20h d'immersion dans une solution à pH = 4, les absorbances relatives des électrodes sensibilisées avec N719 et R7 sont respectivement de 98 % et 96 % de la valeur initiale alors que pour R5 et R6, elles n'atteignent respectivement que 94 % et 91 %. Ainsi, à pH = 4, R6 se désorbe légèrement plus que R5, alors R7 et N719 se désorbent assez peu. Cet effet est encore plus marqué à pH = 7 où, encore une fois, après 20h de bain, les désorptions de N719 et R7 sont similaires, avec des absorbances respectives de 89 % et 87 %, alors que pour R5 et R6 elle est bien plus importante, avec une absorbance relative proche de 60 % seulement pour les deux sensibilisateurs. Ainsi, afin de pallier à la désorption des sensibilisateurs lorsque les photo-électrodes seront implantées dans des dispositifs mettant en oeuvre des solvants aqueux, il conviendra idéalement de conserver un pH ≤ 4.

4.3.2 Etude des propriétés photo-voltaïques des DSSC sensibilisées par les composés R5, R6 et R7

L'étude de désorption ayant montré qu'il convenait d'utiliser une solution légèrement acide afin de limiter la désensibilisation des électrodes photo-sensibles, le pH des électrolytes a été ramené à pH ≃ 4 avec addition d'une solution d'acide nitrique, et contrôlé par papier pH.

Comme expliqué précédemment, deux co-adsorbants ont été testés comme additifs aux sensibilisateurs: CDCA et BMPP. Ces co-adsorbants ont été ajoutés dans les solutions d'imprégnation des photo-électrodes, aux concentrations ayant été mesurées comme optimales dans le chapitre 3, à savoir [CDCA]/[S] = 10 et [BMPP]/[S] = 1.

4.3.2.1 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R5

La comparaison des mesures J/V et IPCE des différentes DSSC assemblées avec le sensibilisateur R5 nous montre l'intérêt de l'utilisation des co-adsorbants CDCA et BMPP, permettant tout deux une amélioration sensible des propriétés de photo-conversion des DSSC. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec R5 et ceux obtenus avec la DSSC de référence décrite ci-avant, nous montre que, quelles que soit les conditions expérimentales mises en oeuvre au cours de cette étude, une nette amélioration des capacités de photo-conversion est obtenue grâce à l'augmentation de l'hydrophilie du sensibilisateur (figure 4.16).

D'autre part, le sensibilisateur R5 ne présente pas la légère perte d'efficacité autour de 450 nm observée pour N719 en IPCE.

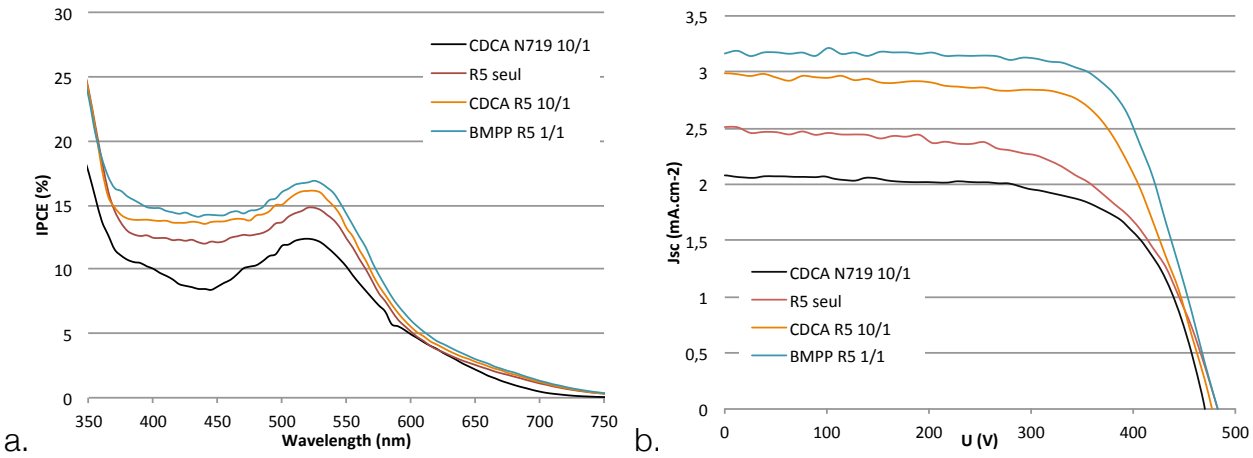


Figure 4.16: IPCE et courbes J/V des DSSC réalisées avec le sensibilisateur R5 en milieu aqueux à pH 4

Les propriétés de photo-conversion obtenues à partir des mesures J/V des différentes DSSC sensibilisées avec le composé R5 sont résumées dans le tableau 4.3. Les résultats obtenus avec N719 sont rappelés à titre de comparaison.

Tableau 4.3 : Résumé des caractéristiques de photo-conversion des DSSC sensibilisées par R5 avec un électrolyte aqueux

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 CDCA 1/10 Pt	470	2,09	0,67	0,66
R5 seul / Pt	481	2,51	0,59	0,72
R5 CDCA 1/10 Pt	476	2,99	0,67	0,96
R5 BMPP 1/1 Pt	482	3,19	0,70	1,07

4.3.2.2 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R6

A l'image des résultats obtenus avec le composé R5, le composé R6 permet d'obtenir des résultats relativement intéressants puisque, pour toutes les conditions testées, des rendements de photo-conversion supérieurs à ceux de la DSSC sensibilisée avec N719 ont été obtenus.

La forme des courbes IPCE obtenues pour le sensibilisateur R6 sont comparables à celle des courbes relatives au sensibilisateur R5 (figure 4.17). Ceci n'est en rien étonnant étant donnée la ressemblance de leurs spectres d'absorption respectifs.

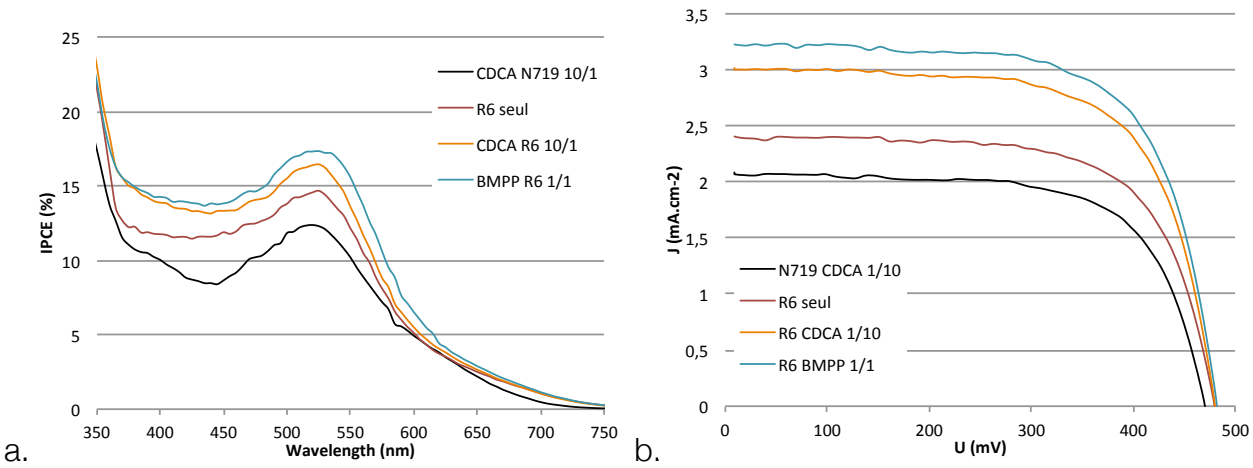


Figure 4.17: IPCE et courbes J/V des DSSC réalisées avec le sensibilisateur R6 en milieu aqueux à pH 4

Les propriétés de photo-conversion obtenues à partir des mesures J/V des différentes DSSC sensibilisées avec le composé R6 sont résumées dans le tableau 4.4. Les résultats obtenus avec N719 sont rappelés à titre de comparaison.

Tableau 4.4 : Résumé des caractéristiques de photo-conversion des DSSC sensibilisées par R6 avec un électrolyte aqueux

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 CDCA 1/10 Pt	470	2,09	0,67	0,66
R6 seul / Pt	479	2,40	0,68	0,78
R6 CDCA 1/10 Pt	480	3,01	0,72	1,04
R6 BMPP 1/1 Pt	482	3,23	0,72	1,12

4.3.2.3 Etude des DSSC sensibilisées avec le complexe R7

Des trois sensibilisateurs synthétisés, c'est R7 qui présente les propriétés de photo-conversion les plus intéressantes (figure 4.18). En effet, c'est celui qui permet d'obtenir la plus grande densité de courant en court circuit, quasiment 4 mA.cm^{-2}, et le meilleur rendement : 1,31%, soit près de deux fois le rendement de photo-conversion obtenu avec les conditions usuelles d'utilisation du N719 avec un électrolyte aqueux (tableau 4.5).

Il est cependant surprenant de constater que le profil IPCE des cellules sensibilisées avec R7 ne diffèrent que peu de ceux observés avec les complexes R5 et R6, alors que le spectre d'absorption de R7 diffère de manière assez importante de ceux de ces composés. Cependant, les contributions des groupes phényles à l'absorbance globale du complexe peut effectivement n'avoir aucun effet sur sa photo-activité, et ce pour plusieurs raisons: d'une part le plan des phényles est perpendiculaire au plan de la bipyridine, ce qui fait qu'aucune conjugaison électronique n'est observable. Ainsi, seuls les effets électroniques inductifs ont un impact sur le comportement du complexe. D'autre part, les bandes des absorptions spécifiques aux transitions électroniques «intra-ligand» peuvent n'avoir qu'un faible effet sur l'activité globale du complexe, ce qui semble être ici le cas pour la large bande d'absorption du complexe R7 centrée sur 380 nm (figure 4.14) et qui ne permet ici d'observer qu'un léger épaulement de l'IPCE autour de cette valeur.

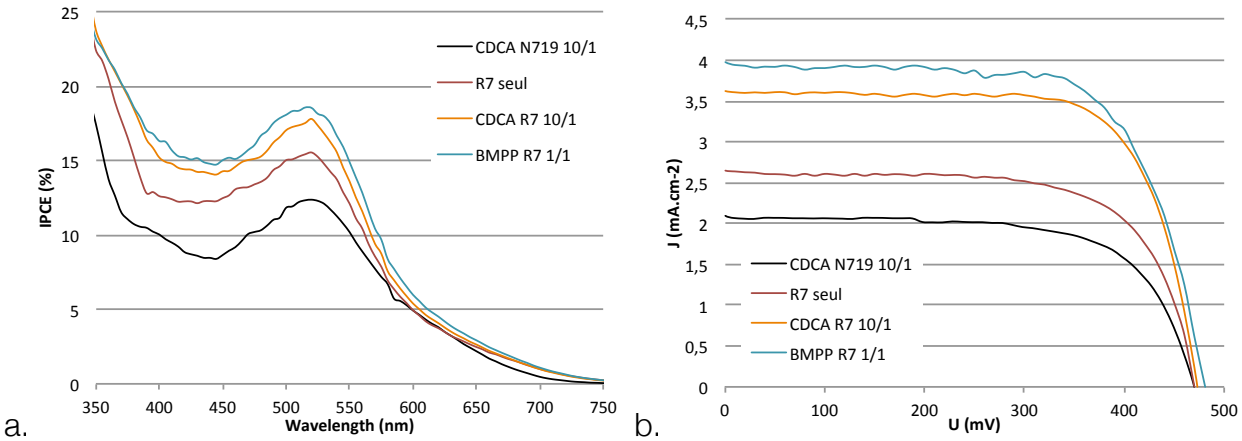


Figure 4.18: IPCE et courbes J/V des DSSC réalisées avec le sensibilisateur R7

Les propriétés de photo-conversion obtenues à partir des mesures J/V des différentes DSSC sensibilisées avec le composé R7 sont résumées dans le tableau 4.5. Les résultats obtenus avec N719 sont rappelés à titre de comparaison.

Tableau 4.5 : Résumé des caractéristiques de photo-conversion des DSSC sensibilisées par R7 avec un électrolyte aqueux

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 CDCA 1/10 Pt	470	2,09	0,67	0,66
R7 seul / Pt	470	2,64	0,68	0,84
R7 CDCA 1/10 Pt	473	3,62	0,72	1,23
R7 BMPP 1/1 Pt	481	3,97	0,68	1,31

4.4 Conclusion

Trois complexes hydrophiles de ruthénium originaux ont été synthétisés au cours de cette étude. Les dispositifs réalisés permettent de comparer l'impact du nombre de chaînes glycol greffées sur les sensibilisateurs, ainsi que leur longueur. Si les trois complexes synthétisés permettent d'obtenir des DSSC en milieu aqueux avec des rendements supérieurs à ceux obtenus avec N719 dans des conditions similaires, c'est le composé possédant le plus d'unités glycol qui permet d'obtenir les meilleurs résultats (R7). A contrario, c'est le composé avec le moins d'unités glycol qui donne les résultats les plus faibles (R5).

Cette étude a permis également de démontrer que, même dans le cas d'électrolytes aqueux, le co-adsorbant BMPP permet d'obtenir les meilleurs résultats en terme de rendement de photo-conversion, et ce quel que soit le sensibilisateur utilisé. Ainsi, le complexe R7, en

combinaison avec BMPP dans un rapport [BMPP] / [R7] = 1, permet d'atteindre un rendement de photo-conversion de 1,31 %. Ces résultats confirment l'intérêt de l'utilisation BMPP en tant que co-adsorbant qui offre de meilleurs résultats que CDCA malgré sa modeste contribution quant à la diminution des effets du *π-stacking*.

L'obtention de meilleurs rendements de photo-conversion pour de telles cellules passera par la recherche d'une tension en circuit ouvert plus élevée, ce qui peut se résoudre en partie par le remplacement de la contre-électrode platinée par une contre électrode de PEDOT, comme a pu nous le montrer l'étude préliminaire avec N719, ou encore l'optimisation de la couche mésoporeuse de TiO_2 dont l'épaisseur n'est ici que de 5 µm, sans optimisation particulière outre les pré et post traitements avec $TiCl_4$. Par ailleurs, une étude du vieillissement de ces DSSC sera nécessaire afin de confirmer l'intérêt de tels composés.

Les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre font l'objet d'une publication acceptée dans un journal à comité de lecture[111].

---

[90] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, *Chem. Soc. Rev.*, (**2015**), 44, 11, 3431-3473

[91] C. Law, S. C. Pathirana, X. Li, A. Y. Anderson, P. R. F. Barnes, A. Listorti, T. H. Ghaddar, B. C. O'Regan, *Adv. Mater.* (**2010**), 22, 4505–4509

[92] Y.-S. Jung, B. Yoo, M. K. Lim, S. Y. Lee, K.-J. Kim, *Electrochimica Acta,* (**2009**), 54, 6286–6291

[93] S. J. Park, K Yoo, J.-Y. Kim, J. Y. Kim, D.-K. Lee, B.S. Kim, H. Kim, J. H. Kim, J. Cho, M. J. Ko, *ACSNano*, (**2013**), 7, 5, 4050 - 4056

[94] Y. Yang, C.-H. Zhou, S. Xu, J. Z., S.-J. Wu, H. Hu, B.-L. Chen, Q.-D. Tai, Z.-H. Sun,W. Liu, X.-Z. Zhao, *Nanotechnology*, (**2009**), 20, 105204

[95] H. Zhang, L. Qiu, D. Xu, W. Zhang, F. Yan, *J. Mater. Chem. A*, (**2014**), 2, 2221–2226

[96] C. Law, O. Moudam, S. Villarroya-Lidon, B. O'Regan, *J. Mater. Chem.*, (**2012**), 22, 23387–23394

[97] V. Leandri, H. Ellis, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (**2014**) 16, 19964 - 19971

[98] S. Ahmad, T. Bessho, F. Kessler, E. Baranoff, J. Frey, J. Yi, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (**2012**), 14, 10631–10639

[99] D. Kuang, C. Klein,H. J. Snaith, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte; S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Letters*, (**2006**), 6, 4, 769-773

[100] D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, (**2007**), 17, 154-160

[101] P. Chatterjee, V.R. Patnam, A. Sikdar, P. Joshi, R. Misra, N.N. Rao, *Photocatalyst. J. Hazard. Mater*., (**2008**), 156, 435-441

[102] T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, L. M. Bawa, B. Gombert, N. Alonso-Vante, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* (**2011**), 5, 1, 232-246

[103] V. Diessen, M. Jonsson, *J. Phys. Chem. C*, (**2014**), 118, 10083**–**10087

[104] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, G. Marta, *J. Phys. Chem. C*, (**2010**), 114, 21531-21538

[105] H. Saito, S. Uegusa, T.N. Murakami, N. Kawashima, T. Miyasaka, *Electrochemistry*, (**2004**), 72, 310-316

[106] C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, P. Liska, M. Grätzel**,** *Inorg. Chem.*, (**2004**), 43,14, 4216–4226

[107] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* (**2006**), 128, 4146-4154

[108] P. Wang, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel**,** *Chem. Mater.*, (**2004**), 16, 3246-3251

[109] K. Ocakoglu, C. Zafer, B. Cetinkaya, S. Icli**,** *Dyes and Pigments*, (**2007**), 75, 385-394

[110] P.D. Fleischauer, A.W. Adamson, *Inorganic Reaction Mechanisms, J. Wiley & Sons*, New York, (**1972**) *Part. II, Chap. 1*

[111] R. Cisneros, F. Lapicque, M. Beley, P. G. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (**2016**), 1, 33-39

Chapitre 5
Vers un photo-accumulateur

Chapitre 5
Vers un photo-accumulateur

5.1 Concept et dispositif

5.1.1 Généralités

La question de la production et du stockage de l'énergie constitue un défi scientifique, sociétal et environnemental majeur. L'évolution des électrodes photo-sensibles mésoporeuses fonctionnalisées a été largement impulsée par les DSSC, dispositifs qui, comme nous l'avons vu, permettent de convertir la lumière en électricité de manière économique et écologique. Cependant, à l'heure actuelle, ces dispositifs ne permettent pas, en eux-mêmes, de stocker l'énergie qu'elles produisent.

Ainsi, à partir du schéma de principe des DSSC, nous avons imaginé un dispositif capable de produire et stocker concomitamment l'énergie, convertissant l'énergie lumineuse en énergie chimique, restituable sous forme d'énergie électrique. Pour cela, nous avons du concevoir un accumulateur électrochimique original, répondant à certaines contraintes. Tout d'abord, si l'on postule que le point de départ est une DSSC, les électrolytes de cet accumulateur devront être liquides. A partir de là, deux compartiments électrolytiques séparés sont nécessaires. L'interface entre ces deux compartiments pourra être matérialisée par une membrane. Il conviendra donc que les couples engagés pour constituer la charge de l'accumulateur partagent le même contre-ion. D'autre part, l'électrode photo-sensible de la DSSC étant semi-conductrice, elle ne pourra servir qu'à la charge. Nous avons donc imaginé un dispositif à trois électrodes, à l'image de celui présenté figure 1.13: un jeu de deux électrodes, anode et cathode, conductrices ainsi qu'une électrode photo-sensible capable d'assurer la charge. A partir de ces divers postulats, en prenant en compte le mode de fonctionnement d'une DSSC, nous avons donc pu établir un schéma de principe théorique régissant les différents mécanismes impliqués dans le dispositif imaginé.

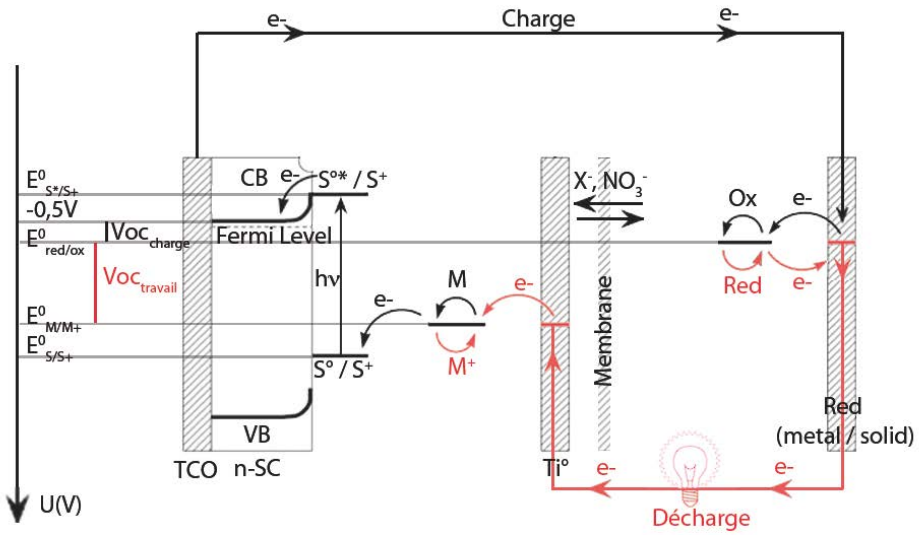


Fig 5.1 : Fonctionnement d'un photo-accumulateur basé sur le principe de la DSSC. Le circuit de transfert électronique en noir représente la charge, celui en rouge représente la décharge.

Ce schéma de principe, représenté dans la figure 5.1, illustre le prototype que nous avons réalisé. Comme expliqué précédemment, il implique deux couples distincts, M/M^+ et Red/Ox, solubilisés dans l'eau, responsables de la charge efficace de la batterie qui se décharge entre une électrode de titane ou en feutre de carbone et une électrode qui peut être constituée d'un des deux états Ox ou Red. Les deux électrolytes sont séparés par une membrane anionique. Le dispositif est équipé d'une électrode photo-sensible identique à celle utilisée dans les DSSC, permettant la photo-recharge.

Ce schéma de principe permet d'imaginer ainsi photo-charge et décharge selon les étapes élémentaires suivantes, dont certaines sont identiques à celles observées dans la DSSC, notamment pour ce qui est les mécanismes d'excitation, d'injection et de diffusion électroniques à la photo-cathode:

Charge	Décharge
$1.\ D + h\nu \rightarrow D*$	$1.\ Red \rightarrow e^-_{contre-électrode} + Ox$
$2.\ D* \rightarrow D^+ + e^-_{TiO_2}$	$2.\ e^-_{contre-électrode} \rightarrow e^-_{electrode\ Ti^0}$
$3.\ e^-_{TiO_2} \rightarrow e^-_{contre-électrode}$	$3.\ e^-_{Ti^0} + M^+ \rightarrow M$
$4.\ e^-_{contre-électrode} + Ox \rightarrow Red$	
$5.\ D^+ + M \rightarrow M^+ + D$	

A partir de ce concept, dont une partie de l'historique a été présenté en introduction (paragraphe 1.2.3) nous avons réalisé un dispositif démontable, permettant de tester divers

couples redox et matériaux. Le prototype a d'abord été dessiné et réalisé par conception et fabrication assistées par ordinateur (CFAO) (figure 5.2 et 5.3) par l'atelier de mécanique du LRGP (ENSIC).

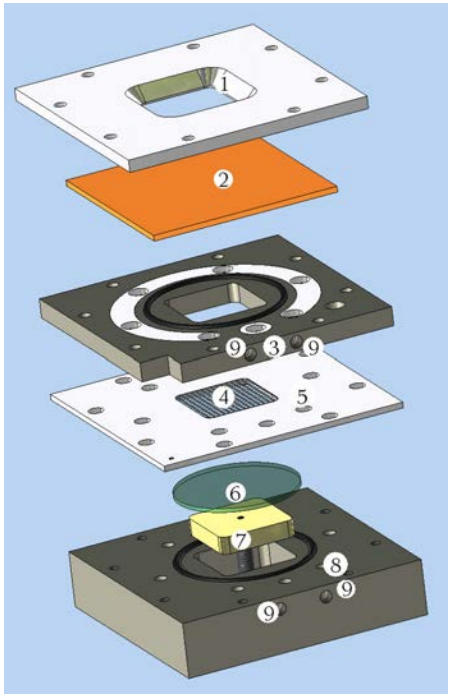


Figure 5.2 : Schéma 3D du prototype de photo-batterie réalisé. 1. cadre de serrage de l'électrode photosensible. 2. Electrode photo-sensible. 3. cadre-réservoir catholytique. 4. cathode en feutre de carbone. 5. cadre de cathode en titane. 6. membrane anionique. 7. anode métallique. 8. support-réservoir anolytique. 9. trous taraudés d'injection des électrolytes.

Le prototype réalisé intègre les différents compartiments nécessaires à la réalisation des étapes élémentaires proposées dans le schéma de principe. Chaque compartiment électrolytique représente un volume de 20 cm^3, et les différentes surfaces d'échange (électrodes et membranes) sont de 16 cm^2.

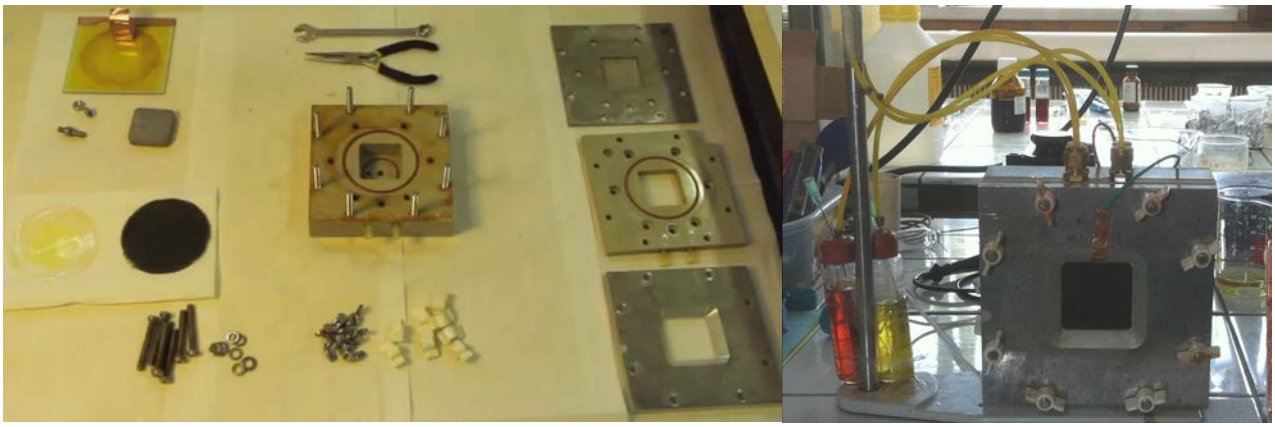


Figure 5.3 : Photos du prototype de photo-accumulateur démonté et monté

5.1.2 Matériaux

5.1.2.1 La photo-électrode

Toutes les photo-électrodes mises en oeuvre dans cette étude ont été préparées sur un verre ITO de 10x10 cm, pré-traité par une solution de $TiCl_4$ par la même méthode que celle explicitée précédemment, sur lequel est réalisé un dépôt de 8 µm de TiO_2 mésoporeux (6 cycles d'impression sérigraphie / séchage) recuit à 450°C pendant 30 min puis post-traité au $TiCl_4$, et enfin recuit une dernière fois à 450°C pendant 30 min.

Les apports des différents chapitres précédents nous ont permis de sélectionner trois systèmes distincts de sensibilisateurs / co-adsorbant. Nous avons choisi d'utiliser BMPP plutôt que CDCA comme co-adsorbant du fait de sa capacité à écranter le TiO_2 vis-à-vis de l'électrolyte bien plus importante.

- N719 / BMPP, [co-ads]/[S] = 1 avec [S] = 0,5 mM dans le méthanol — Ce système met en oeuvre le sensibilisateur de référence des DSSC. Il servira de point de départ et de comparaison à l'étude.

- R6 / BMPP, [co-ads]/[S] = 1 avec [S] = 0,5 mM dans un mélange DMF / MeOH 1/9— Ce système implique un des complexes de ruthénium hydrophile que nous avons synthétisé au cours de cette étude et présentant de bonnes capacités de photo-conversions dans l'eau.

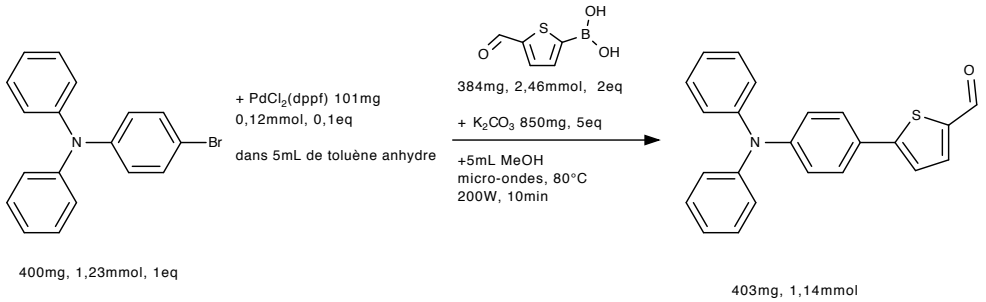
- V35 / BMPP, [co-ads]/[S] = 1 avec [S] = 0,5 mM dans le méthanol — Ce système met en jeu le meilleur sensibilisateur organique impliqué dans les DSSC en milieu aqueux aujourd'hui publié. La méthode de synthèse de ce composé est exposée ci-après.

Les électrodes de TiO_2 ont été plongées dans les bains d'imprégnation durant 24 h avant d'être rincées au MeOH, puis séchées et enfin stockées dans un dessiccateur rempli d'argon à l'abri de la lumière afin d'éviter toute dégradation.

Synthèse du sensibilisateur organique V35 [97]

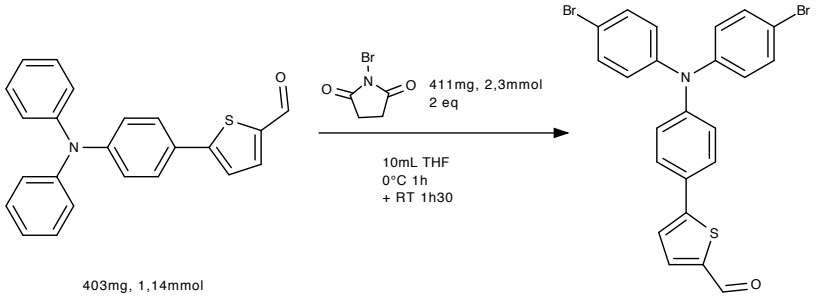
Ce sensibilisateur est synthétisé en 4 étapes, et inclut l'utilisation du synthon 8, utilisé dans la synthèse du complexe de ruthénium 12 (ou R7 — figure 4.6). La première étape de synthèse est la construction du motif triphenylamine-thiophène-carbaldéhyde 13 par couplage de Suzuki entre la 4-bromotriphenylamine et l'acide formylthioheneboronique (figure 5.3). Ce motif est ensuite dibromé sélectivement au NBS en *para* de l'azote sur les deux phényls non

substitués, donnant l'intermédiaire 14. Celui-ci est couplé au synthon 8 également par couplage de Suzuki, donnant l'intermédiaire 15, présentant une fonction carbonyle sur laquelle est condensé l'acide cyanoacétique afin de donner l'acide cyano-acrylique 16, ou le sensibilisateur V35.



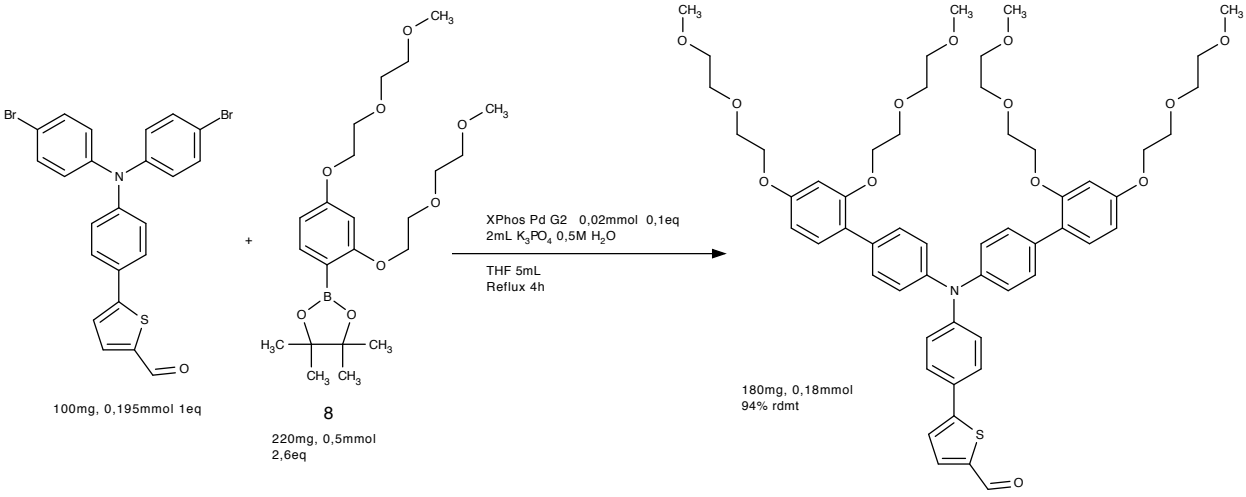
13

Etape décrite dans la référence [112]



14

Etape décrite dans la référence [113]



15

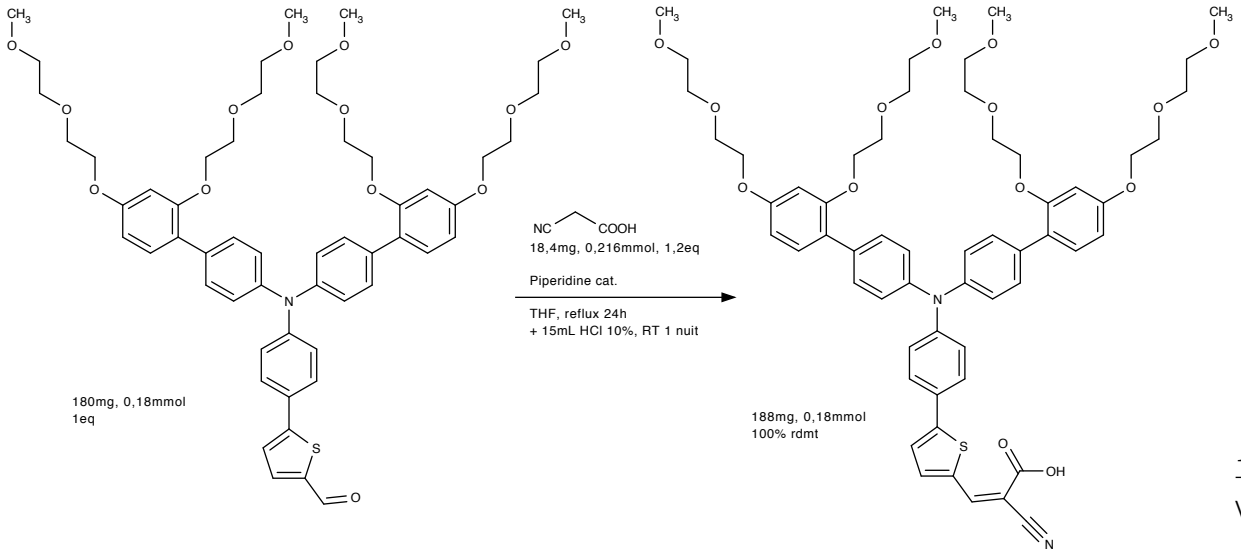


Figure 5.3 : Schéma de synthèse du sensibilisateur organique V35

Ce sensibilisateur ayant été totalement caractérisé par ailleurs, nous n'avons pas ré-effectué ses caractérisations électrochimiques et optiques[74].

5.1.2.2 La membrane et la cathode de décharge

Pour cette étude, nous avons sélectionné la membrane échangeuse d'anions RD.SY.ZEDAN. 22, mise au point par l'équipe du Pr. Jean-François Fauvarque à Paris. Cette membrane à trame de nylon est basée sur une matrice de polyepichlorhydrine substituée par la quinuclidine et le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO). La diamine DABCO permet la réticulation entre les chaînes de la matrice polyepichlorhydrine (figure 5.4), lui conférant une plus grande stabilité thermique et chimique[114]. La membrane obtenue est donc chargée positivement (ammoniums quaternaires) et porteuse d'ions chlorures.

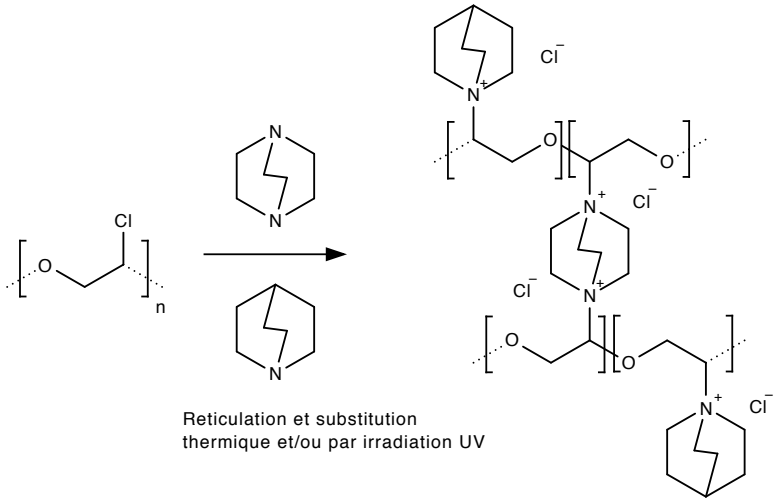


Figure 5.4 : Formation de la membrane RD.SY.ZEDAN.22

Ces ions chlorures pourront être déplacés par des nitrates ou autres anions par simple traitement par une solution concentrée d'un sel ou d'un acide correspondant.

La membrane est en contact direct avec la cathode de décharge constituée d'un cadre en titane dans lequel est inséré un feutre de carbone.

5.1.2.3 Les électrolytes

La formulation des électrolytes devra respecter un certain nombre de contraintes, dont la plupart sont imposées par la membrane. Les solutions électrolytiques devront être aqueuses pour être parfaitement compatibles avec la membrane, et les deux couples engagés dans les solutions catholytiques et anolytiques devront être cationiques afin d'éviter leur diffusion à travers la membrane. D'autre part, pour éviter toute interaction indésirable, leur contre-anion devra être de même nature. Au cours de cette étude, nous avons choisi d'utiliser des anions nitrate du fait de leur compatibilité électrochimique vis-à-vis du système envisagé.

a) Catholyte et couple M/M^+

Deux types de couple médiateur ont été envisagés : le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} et un complexe de cobalt de type $[Co(phen)_3]^{2+}/[Co(phen)_3]^{3+}$. Si le premier est très soluble dans l'eau, le second l'est moins puisqu'il est difficile d'obtenir des solutions de concentration supérieure à 0,1 M. De plus, la densité relative d'un électron disponible dans un complexe de cobalt est beaucoup plus élevée, du fait de la masse moléculaire du couple — au moins 599 $g.mol^{-1}$ — que dans le cas du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} dont le potentiel est également plus élevé. C'est donc à priori le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} qui permettrait d'obtenir des tensions de circuit ouvert de décharge

les plus élevées, avec des densités de charge les plus importantes. Cependant, le domaine de pH d'utilisation du complexe de cobalt est plus large que celui du fer dont les hydroxydes précipitent facilement (figure 5.5). D'autre part, les couples de type $[Co(phen)_3]^{2+}$/ $[Co(phen)_3]^{3+}$ sont généralement plus rapides que le couple Fe^{2+}/Fe^{3+}, bien que cela dépende également du matériau d'électrode.

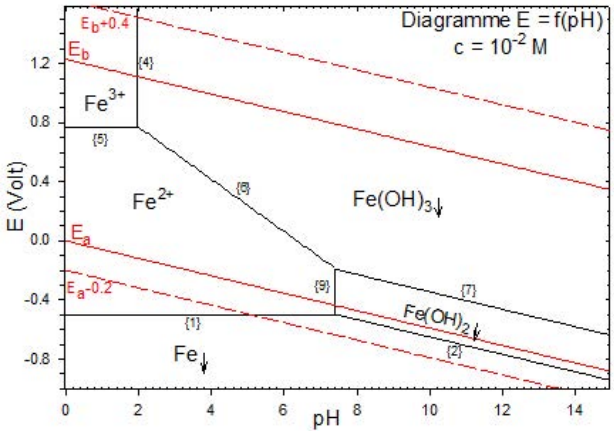


Figure 5.5 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau

Synthèse et caractérisation de complexes de cobalt

Le tris(1,10-phenanthroline)Cobalt(II) dinitrate 1

La complexation du cobalt par les phenanthrolines est relativement rapide et généralement quantitative. Si, dans la littérature, il est préconisé de mettre le mélange à reflux de méthanol durant 2 ou 4h [115, 116], la complexation est en réalité quasi instantanée (figure 5.6).

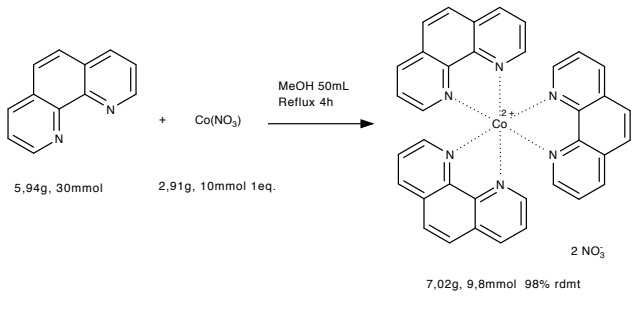


Figure 5.6 : Schéma de synthèse du complexe tris(1,10-phenanthroline)Cobalt(II) dinitrate

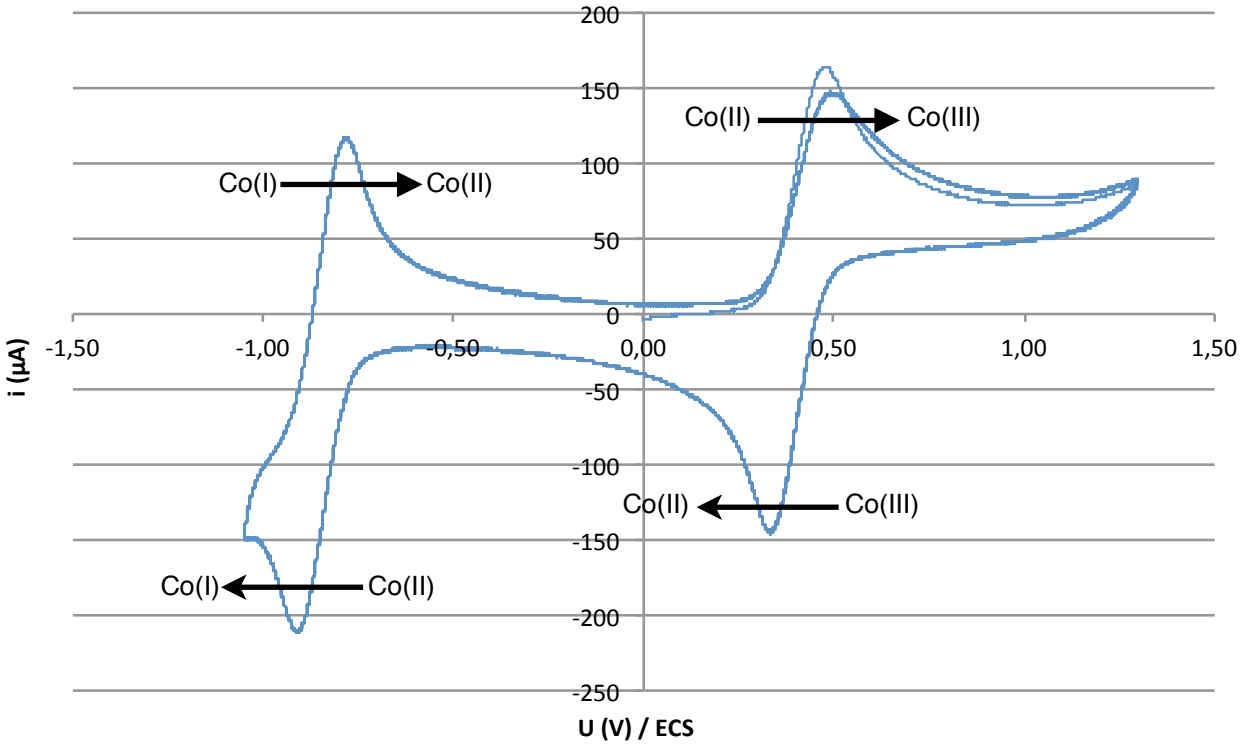


Figure 5.7 : Voltampérogramme du complexe Co(phen)$_3$ 2(NO$_3$) 1 dans la DMF, 0,1M TBAPF$_6$, électrode travail: Pt, contre électrode: CV, ref: ECS, balayage: 100 mV.s^{-1}

L'examen du voltampérogramme du complexe de cobalt 1 (figure 5.7) nous permet de définir le potentiel du couple $Co^{II/III}$ comme étant égal à 0,41 V vs ECS, soit 0,66 V vs ESH. Le potentiel de ce couple, visiblement rapide et réversible, en fait un bon candidat pour la photo-batterie en tant que couple couple M/M^+ (figure 5.1). Dans les potentiels négatifs, on observe le couple $Co^{I/II}$, réversible et rapide également, avec un potentiel égal à -0,85 V vs ECS. L'observation de ces deux couples distincts est en accord avec ce qui peut être trouvé dans la littérature par ailleurs[117]. Cependant, le complexe 1 a une solubilité limitée dans l'eau (environ 0,1M), ce qui peut éventuellement être un problème si l'on souhaite travailler à forte concentration de couple médiateur. Nous avons donc décidé de synthétiser également un complexe de cobalt qui devrait être plus soluble dans l'eau.

Le tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline)Cobalt(II) dinitrate 3

Nous avons synthétisé une phénanthroline substituée par des motifs hydroxy afin d'en augmenter la solubilité dans l'eau. La synthèse de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline est décrite dans la littérature et se réalise aisément en deux étapes[118] (figure 5.8).

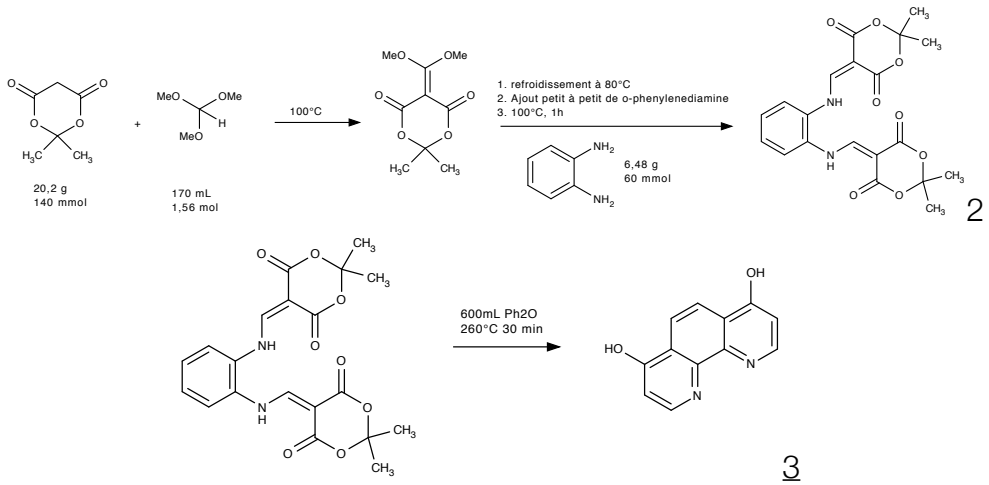


Figure 5.8 : Schéma de synthèse de la 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline phen ou $(OH)_2$

La synthèse du complexe de cobalt correspondant ne se fera néanmoins pas de la même manière que celle du complexe 1. En effet, la faible solubilité de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline dans le méthanol ne permet pas de procéder selon le même mode opératoire (figure 5.9).

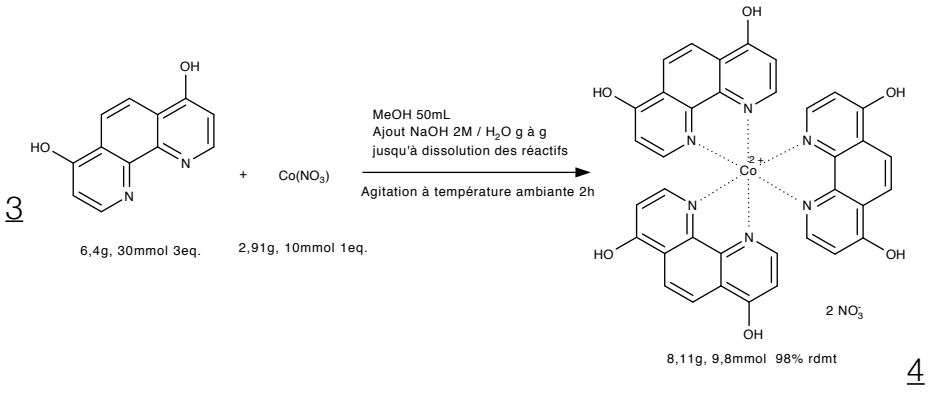


Figure 5.9 : Schéma de synthèse du complexe
tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline)Cobalt(II) dinitrate

Il convient de noter que la dihydroxyphénantroline est très soluble en milieu basique aqueux. Pour cette raison, une fois le nitrate de cobalt (II) solubilisé et la dihydroxyphénanthroline mise en suspension, nous avons donc ajouté goutte à goutte une solution de soude à 2M jusqu'à obtenir une dissolution totale du ligand dans le milieu réactionnel. La complexation est quasi instantanée car on n'observe à aucun moment la précipitation de l'hydroxyde de cobalt. Après 2h d'agitation à température ambiante, le complexe désiré est précipité quantitativement avec une solution d'acide nitrique aqueux 1M.

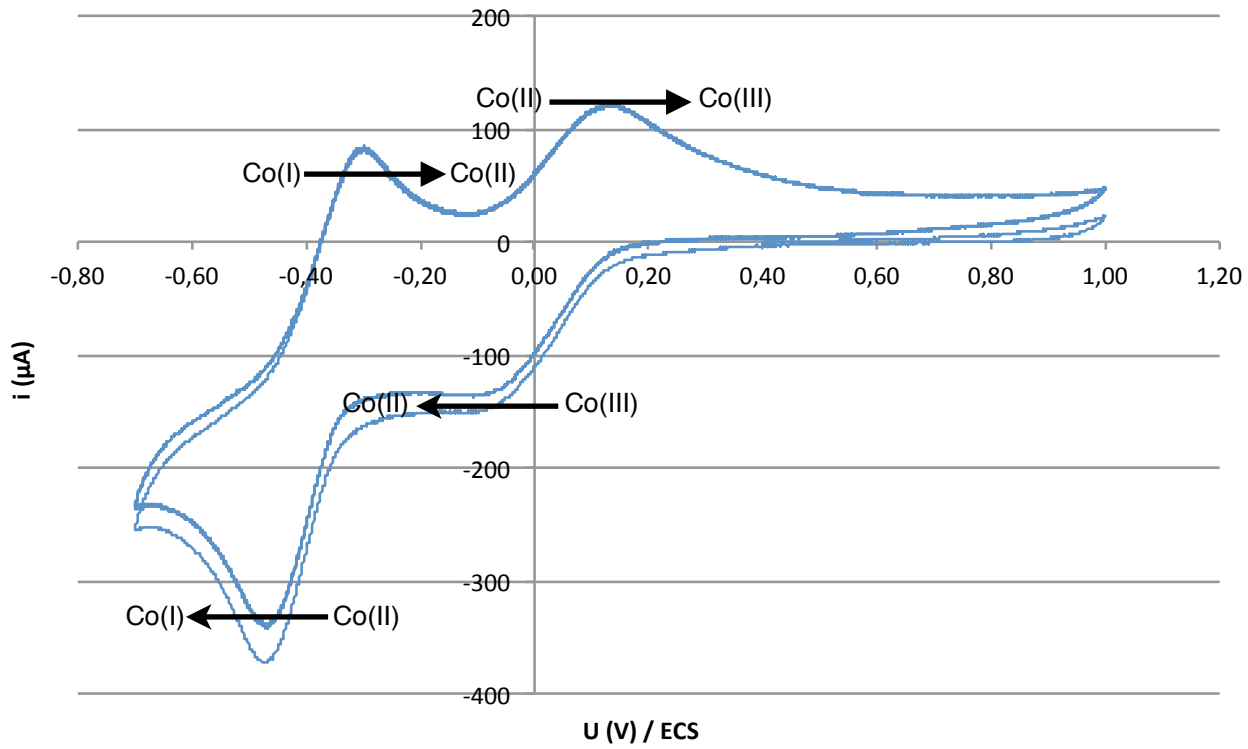


Figure 5.10 : Voltampérogramme du complexe $Co(phenOH)_3\ 2(NO_3)$ 4 dans la DMF, 0,1M $TBAPF_6$, électrode travail: Pt, contre électrode: CV, ref: ECS, balayage: 100 $mV.s^{-1}$

Deux inconvénients majeurs apparaissent à l'examen des propriétés physicochimiques du complexe 4: d'une part, ce complexe n'est très soluble que dans les milieux basiques, dont le pH est supérieur à 10. Ceci peut poser un problème vis-à-vis du couple anolytique, qui lui doit se trouver dans des conditions acides, comme on le verra par la suite. D'autre part, le potentiel du couple $Co^{II/III}$ de ce complexe est plus bas que celui du complexe de cobalt 1 comme on le voit sur la figure 5.10 (0,03 V pour le complexe 4 contre 0,41 V / ECS pour le complexe 1). De plus, on observe que le couple $Co^{I/II}$ du complexe 4 a un potentiel de -0,38 V / ECS.

Synthèse des propriétés des trois couples envisagés

Les caractéristiques, avantages et inconvénients des trois couples peuvent se résumer aisément dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: Comparaison de quelques propriétés des couples M/M^+ envisagés pour le comportement catholytique du photo-accumulateur

	Fe^{2+}/Fe^{3+}	$[Co(phen)_3]^{2+}/[Co(phen)_3]^{3+}$	$[Co(phen(OH)_2)_3]^{2+}/[Co(phen\ (OH)_2)_3]^{3+}$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	56 (sans contre-ion)	599 (sans contre-ion)	695 (sans contre-ion)
Potentiel (ESH)	0,77 V	0,66 V	0,27 V
Couple réversible	Oui	Oui	Oui
Couple rapide (sur Pt)	Non	Oui	Oui
Solubilité	> 2 M	≈ 0,1 M	> 1M
Gamme d'utilisation (pH)	pH ≤ 2	0 < pH < 10	pH > 10

Dans un premier temps, nous testerons le couple $[Co(phen)_3]^{2+}/[Co(phen)_3]^{3+}$ qui semble plus aisé à mettre en oeuvre d'un point de vue électrochimique, mais qui présente un certain nombre d'inconvénients, notamment en ce qui concerne sa solubilité et son grand poids moléculaire par rapport au nombre d'électrons disponibles par complexes (quasiment 600 $g.mol^{-1}$ pour un électron par complexe, à titre de comparaison, pour le lithium, 7 $g.mol^{-1}$ par électron disponible). Dans la suite des travaux présentés dans ce manuscrit, nous essayerons de développer la piste du couple Fe^{2+}/Fe^{3+}. Le couple $[Co(phen(OH)_2)_3]^{2+}/[Co(phen(OH)_2)_3]^{3+}$ présente un inconvénient majeur : la nécessité d'avoir un pH élevé pour pouvoir le solubiliser. Ainsi, malgré une grande solubilité à pH > 10, son utilisation semble compromise, du moins dans les conditions envisagées pour ces travaux de recherche.

b) Anolyte et couple Red/Ox

Là aussi, deux couples ont été envisagés dans un premier temps. Les couples Pb^0/Pb^{2+} et Bi^0/Bi^{3+} ont été sélectionnés car ils présentent un certain nombre d'intérêts. En dehors de leur disponibilité environnementale, de leur coût relativement faible, la chimie de ces deux éléments est bien maîtrisée. La galvanoplastie de ces éléments sur leurs électrodes solides métalliques respectives est relativement aisée, et les sels de nitrates correspondants sont commerciaux. Cependant, comme pour le catholyte, chacun des couples présente

avantages et inconvénients qui peuvent être, entre autres, repérés sur leur diagramme de Pourbaix respectifs[119] (figure 5.11)

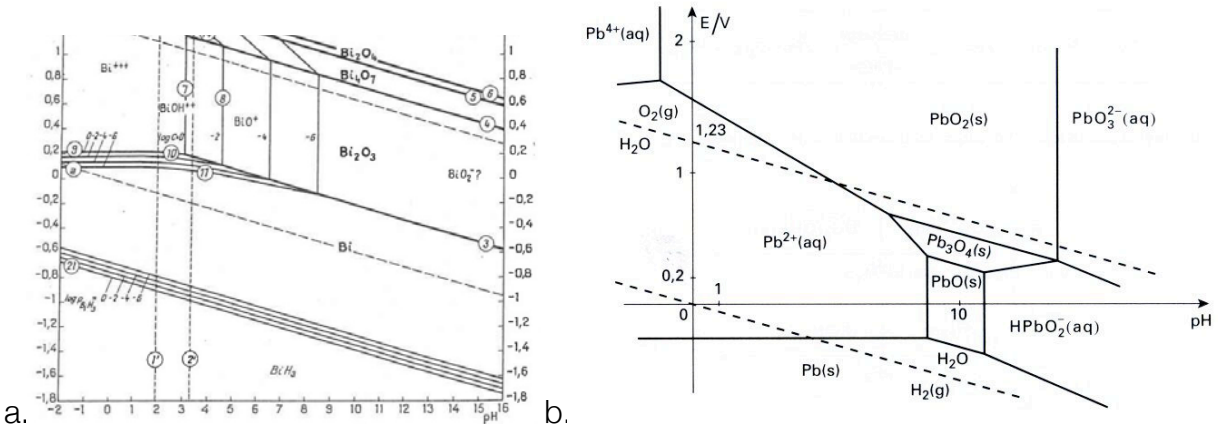


Figure 5.11 : Diagrammes potentiels-pH du bismuth (a.) et du plomb (b.) dans l'eau

Le potentiel du couple Pb^0/Pb^{2+} est plus bas que celui du couple Bi^0/Bi^{3+}. Ceci peut représenter un avantage certain dans la tension de court circuit en décharge, mais peut éventuellement poser problème durant l'étape de photo-charge si la force électromotrice imposée par la photo-électrode n'est pas suffisante. Les avantages et inconvénients respectifs des deux matériaux sélectionnés sont résumés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2: Comparaison de quelques propriétés des couples Red/Ox envisagés pour le compartiment anolytique du photo-accumulateur

	Pb^0/Pb^{2+}	Bi^0/Bi^{3+}
Potentiel (ESH)	-0,3 V	0,2 V
Couple réversible	Oui	Oui
Galvanoplastie aisée	Oui	Oui
Nécessité de vieillissement de l'électrode	Oui	Oui
Solubilité du sel (pH = 0)	> 2 M, stables jusqu'à pH 5 sans précipitation d'hydroxydes	> 1 M mais formation d'oxynitrates peu solubles dans l'eau à pH > 1
Toxicité	importante	faible
Poids moléculaire / e^-	207/2 = 103,5	209/3 = 70

Dans un premier temps, nous explorerons des systèmes mettant en oeuvre le bismuth afin de favoriser la photo-recharge et de mettre en place une série d'expérience afin de réaliser la preuve du concept. Dans un second temps, nous étudierons l'intérêt d'utiliser le plomb, si la driving force imposée par l'électrode de photo-charge le permet.

5.2 Méthodologie de calcul du rendement des photo-accumulateurs

5.2.1 Calcul de rendement quantique de charge

Le calcul du rendement quantique de charge peut être défini comme le nombre de photons incidents au dispositif permettant d'accumuler un électron dans l'accumulateur. Ce rendement peut être exprimé ainsi:

$$Q_c\% = 100 \times \frac{n_{e^-}}{S\phi_P t} = 100 \times \frac{Q}{S\phi_P t\left|e^-\right|} \qquad (5.1)$$

avec S la surface de l'électrode photo-sensible, ϕ_P le flux de photon incident, n_{e^-} le nombre d'électrons collectés durant la période de temps t, correspondant à la charge électrique Q en coulombs et $|e^-|$ la charge élémentaire. Le flux de photons peut être obtenu à partir de la relation (2.19) si l'on prend λ comme la longueur d'onde moyenne, pondérée par la puissance à chaque longueur d'onde, du spectre d'émission du simulateur solaire, à savoir 550 nm. Le rendement de photo-charge dépend également du taux de charge de l'accumulateur: plus sa charge sera proche de 100%, plus le rendement de photo-charge sera faible pour des raisons cinétiques liées à la consommation de matière.

5.2.2 Calcul du rendement énergétique global

Nous pouvons estimer un rendement en énergie de photo-conversion et restitution par la formule suivante:

$$R_E\% = 100 \times \frac{E_{out}}{E_{in}} = 100 \times \frac{Uit_2}{S\phi_E t_1} \qquad (5.2)$$

avec E_{in} l'énergie lumineuse incidente, E_{out} l'énergie restituée par la batterie, S la surface de l'électrode photo-sensible, ϕ_E la puissance de l'éclairement en $W.cm^{-2}$, t_1 la durée d'irradiation nécessaire pour obtenir une charge Q, U la tension de décharge, i l'intensité de décharge et t_2 le temps de décharge pour restituer la charge Q dans les conditions fixées.

5.2.3 Estimation du rendement énergétique global maximum

Si l'on part du principe d'un système idéal dans lequel l'intégralité des électrons emmagasinés sont restitués, le rendement énergétique global maximum est régi d'une part par le rendement quantique de charge, et d'autre part par la tension optimale de décharge. Nous prendrons un cas simplifié d'une batterie dont les cycles seront réalisés dans le domaine de linéarité théorique de fonctionnement dans les régimes de charge et décharge, c'est à dire entre 15% et 85% de charge.

Compte tenu du schéma présenté en figure 5.1, si l'on part du principe que le couple S/S^+ a un potentiel d'équilibre de +1,1 V (ENH) et que, dans les conditions opératoires, le niveau de Fermi du TiO_2 se trouve à -0,5 V (ENH), considérant la différence de potentiel de 0,3 V entre les couples impliqués dans le dispositif pour se placer dans des conditions thermodynamiquement favorables, le couple M/M+ aura idéalement un potentiel de +0,8 V (ENH) et le couple Red/Ox un potentiel de -0,2 V (ENH). La tension maximale de décharge d'un tel photo-accumulateur sera donc de 1 V.

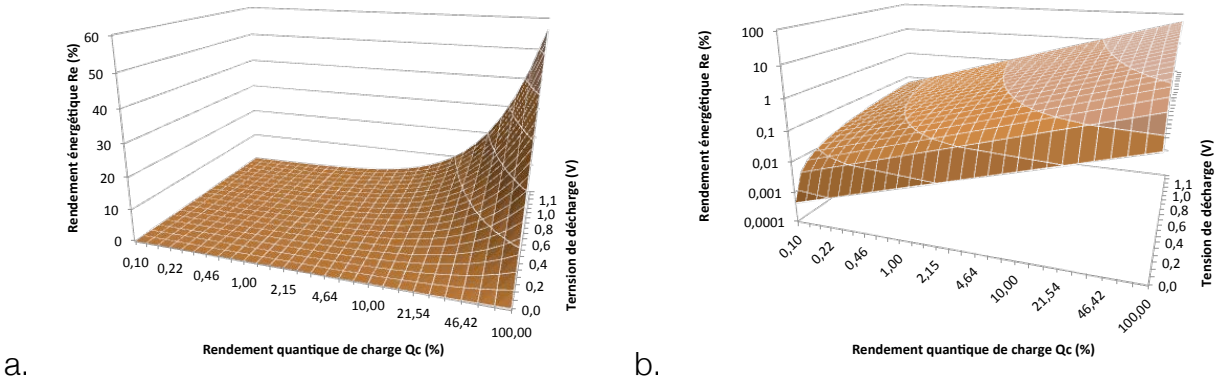


Figure 5.12: Illustration de l'évolution du rendement énergétique en fonction du rendement quantique de charge et de la tension de décharge. a.: représentation en log de Qc b.: représentation en log de Q_c et R_E

Comme l'illustre la figure 5.12, le rendement énergétique maximal que l'on puisse atteindre avec un tel système, pour une tension de décharge de 1 V, est de 45%. Si il était possible de construire un dispositif permettant d'atteindre 1,2 V, alors le rendement maximal de conversion énergétique serait de 53 %.

5.3 Premiers dispositifs: mise en oeuvre des couples $Bi^{0/3+}$ et $[Co(phen)_3]^{2+/3+}$

Pour cette première série de dispositifs, nous avons réalisé des électrolytes à 0,1 M de nitrate de Bi^{3+} et 0,1 M de nitrate de $[Co(phen)_3]^{2+}$ dans de l'eau dont le pH a été ramené à 1 grâce

à une solution d'acide nitrique 3 M. Les solutions électrolytiques ont été dégazées par barbotage d'argon pendant 10 min avant de les injecter dans le dispositif. Durant les cycles de charge et décharge, les électrolytes sont en constante agitation au moyen d'un barreau aimanté.

5.3.1 Utilisation du sensibilisateur de référence N719: Validation du principe et expérience préliminaire

5.3.1.1 Un premier dispositif…

Lors de sa mise en oeuvre, la batterie est déchargée puisque le complexe de cobalt est injecté dans son état réduit $[Co(phen)_3]^{2+}$.

La première étape a été de mettre en évidence l'inversion du sens du potentiel entre les électrodes photo-sensibles et métalliques en présence de lumière. En effet, avec ou sans lumière, la couche de verre conducteur est accessible à l'électrolyte cobalt, et une décharge de la batterie peut être observée entre ITO et Bi^0. Le potentiel observé sans lumière entre ces deux électrodes doit être proche de celui observé entre l'électrode de décharge et l'électrode de bismuth métallique. En regard de quoi, l'illumination de l'électrode photo-sensible devrait permettre d'observer une modification du potentiel, voire un changement de signe de celui-ci, sans quoi aucune photo-charge n'est envisageable.

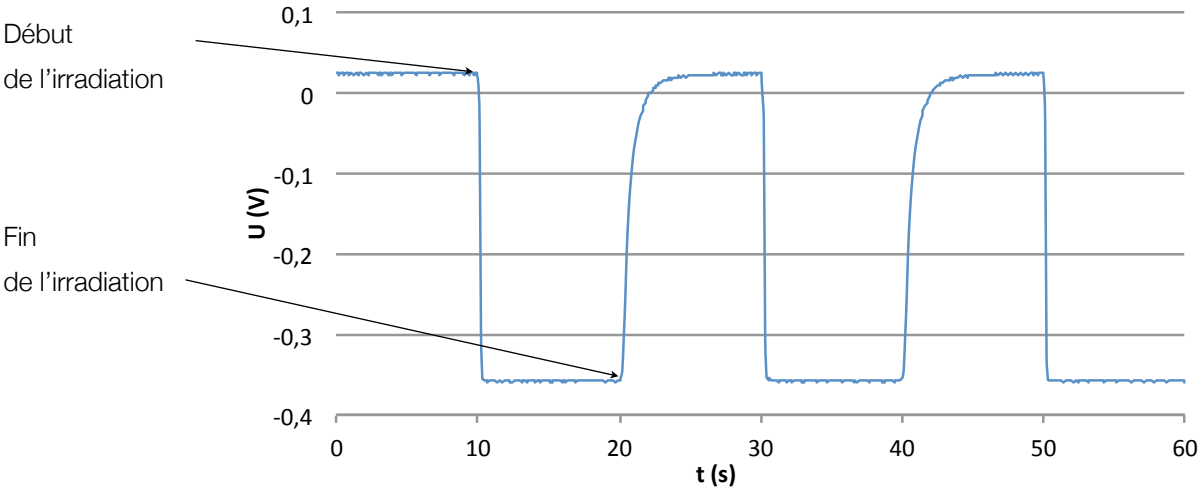


Figure 5.13 : Evolution du potentiel entre l'électrode de photo-recharge et l'électrode de bismuth métallique en présence ou non de lumière.

L'examen de la figure 5.13 nous permet de confirmer la possibilité d'observer une photo-charge de l'accumulateur, puisque une inversion du sens du potentiel est bien observée en

présence de lumière. Nous avons donc réalisé trois cycles complets de charge et décharge afin de s'assurer de la pertinence de ce montage. Les étapes de charges ont été réalisées en plaçant les électrodes de Bi^0 et de photo-charge en court-circuit, les étapes de décharges ont été réalisées à un potentiel imposé de 60 mV entre les électrodes en feutre de carbone et Bi^0, correspondant à la tension permettant d'obtenir une puissance de décharge maximum après la première charge (courbe I/V non représentée ici). Charges et décharges ont été suivies par coulométrie et ampérométrie (Figure 5.14). En dehors de la première charge, les cycles de charges et décharges ont été, dans la mesure du possible, réalisés à charge Q approximativement égale, et comprise entre un minimum de 15% et un maximum de 85% de la charge totale de l'accumulateur.

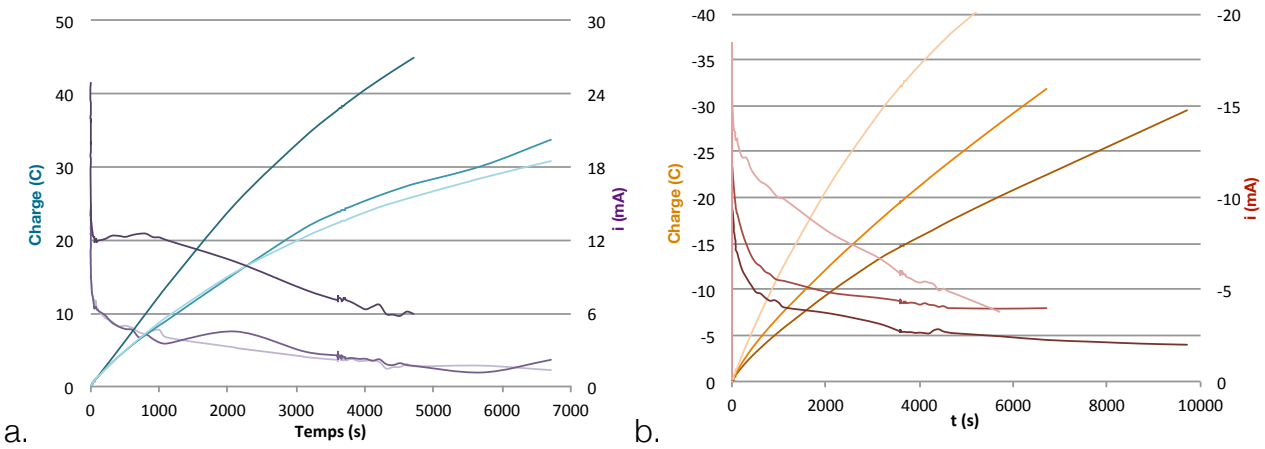


Figure 5.14 : Coulométries et ampérométries de trois cycles de charge (a.) et décharge (b.). Les courbes les plus foncées sont celles relatives au premier cycle, les plus claires celles relatives au dernier cycle.

Au cours de cette expérience préliminaire, on remarquera que la vitesse de la photo-recharge semble diminuer entre le premier et le second cycle, et ne plus évoluer entre le second et le troisième cycle. Il conviendra évidement de multiplier les cyclages pour voir si cette tendance se confirme et si la vitesse de photo-recharge se stabilise au fur et à mesure des cycles. Concernant la décharge, on observe une nette amélioration du courant de décharge au cours des trois cycles réalisés. L'augmentation du nombre de cycles devrait permettre d'atteindre un équilibre également, dû au vieillissement de l'électrode métallique de Bi^0 dont la surface spécifique augmente au fil des cycles.

5.3.1.2 Calcul du rendement quantique de charge et du rendement énergétique global

Le rendement quantique de charge peut être obtenu grâce à la relation 5.1. Il évolue en fonction des cycles de la batterie, et du pourcentage de charge auquel il est calculé.

La figure 5.15 illustre l'évolution du rendement quantique de photo-charge de la batterie. D'une manière globale, on observe que ce rendement décroît lorsque le pourcentage de charge augmente quel que soit le cycle considéré. D'autre part, on observe également que le rendement quantique de charge diminue au cours des cycles si l'on considère sa valeur pour un état de charge donné.

D'autre part, la relation 5.2 nous permet de calculer le rendement énergétique global du photo-accumulateur en comparant l'énergie lumineuse incidente nécessaire à l'accumulation d'une charge Q, et l'énergie électrique restituée correspondant à cette même charge Q.

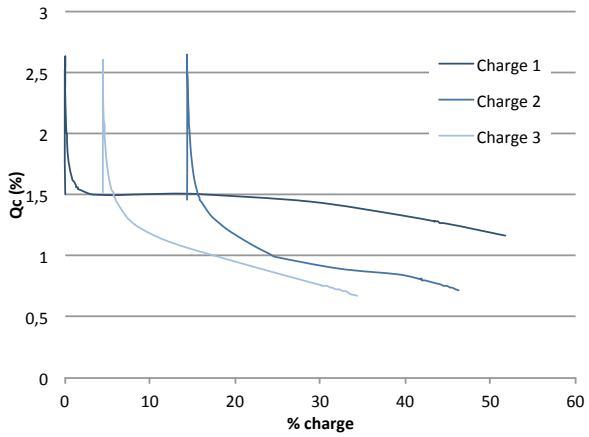


Figure 5.15: Evolution du rendement quantique de charge en fonction de l'état de charge et du cycle.

Pour chaque décharge, nous avons ainsi calculé le rendement énergétique global du dispositif de photo-accumulateur mis en place (tableau 5.3). Pour chaque décharge, le rendement global est calculé à partir des propriétés de la charge directement précédente à partir la formule 5.2 dans laquelle le temps t_1 est la durée nécessaire à la photo-accumulation de la charge Q au cours de la charge précédent la décharge dont on veut mesurer le rendement énergétique global. Dans le cas présent, le rendement de la troisième décharge n'a pas pu être calculé car le nombre de coulombs déchargés était supérieur au nombre de coulombs chargés au cour de la charge précédente, cette dernière n'ayant pas été assez longue.

On observe une nette chute du rendement global énergétique entre le premier et le second cycle, dûe à la perte d'efficacité de la photo-charge.

Tableau 5.3: Propriétés des décharges et calcul du rendement énergétique global
**Eq temps de charge = équivalent temps de charge, soit le temps nécessaire à accumuler la quantité de charges déchargées*

	Energie déchargée (J)	***Décharge (C)***	***Eq.* temps de charge (s)***	***Energie reçue (J)***	***Rendement global R_E(%)***
Décharge 1	1,67	-29,51	2500	4000	0,042
Décharge 2	1,89	-31,83	6700	10720	0,018
Décharge 3	2,39	-42,33	n.d.	n.d.	n.d

Ce premier dispositif, dans lequel ni le sensibilisateur, ni le pH, ni les matériaux d'électrodes n'ont été optimisés, avait pour but de démontrer la faisabilité d'un tel photo-accumulateur, et de valider son schéma de principe. Nous avons ensuite travaillé à améliorer l'électrode de photo-charge en utilisant des sensibilisateurs hydrophiles tels que le complexe R6, dont la synthèse et les propriétés ont été exposées au cours du précédent chapitre, ou le sensibilisateur organique V35, sensibilisateur organique décrit dans la littérature et discuté dans ce chapitre.

5.3.2 Dispositif photosensibilisé avec R6 : vers une amélioration de la photo-charge

Les mêmes mesures ont été conduites avec R6 que celles décrites dans le précédent paragraphe. Nous avons également tenté de suivre l'évolution de la qualité de la décharge en traçant la courbe I/V de l'accumulateur entre le feutre de carbone et l'électrode métallique après chaque photo-charge. D'autre part, afin de limiter la dégradation de la batterie, nous nous sommes limités à des cycles de charge et de décharge d'environ 30 C sur une capacité maximale de 133 C, hormis pour la première charge. Les décharges ont été réalisées à une tension imposée de 60 mV. Le pH des électrolytes a été préalablement ajusté à 3 grâce à une solution d'acide nitrique, ceci entre autres afin d'éviter la désorption du sensibilisateur de l'électrode semi-conductrice de TiO_2.

En fin d'expérimentation, après vidange des compartiments électrolytiques et démontage du photo-accumulateur, un précipité blanc était présent sur l'électrode de bismuth. Celui-ci a été collecté et analysé par diffraction des rayons X sur poudre. La poudre en question s'est révélée être un oxynitrate de bismuth de formule $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5(H_2O)_3$, cristallisant dans le groupe d'espace $P_{21/C}$ avec pour paramètres de mailles a = 17,152, b = 9,181 et c = 17,752. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'Institut Jean Lamour, dans l'équipe du

Pr. Michel Vilasi. Il semble donc nécessaire d'abaisser encore le pH des solutions électrolytiques afin d'empêcher la formation d'oxynitrate de bismuth.

5.3.2.1 Caractérisation des cycles

Au total, 10 cycles ont été réalisés sur ce dispositif. La première observation que nous puissions faire est que le courant de photo-charge est plus important avec R6 qu'avec N719, conformément à ce que nous pouvions attendre en regard des performances de ce sensibilisateur en DSSC (figure 5.16 a.).

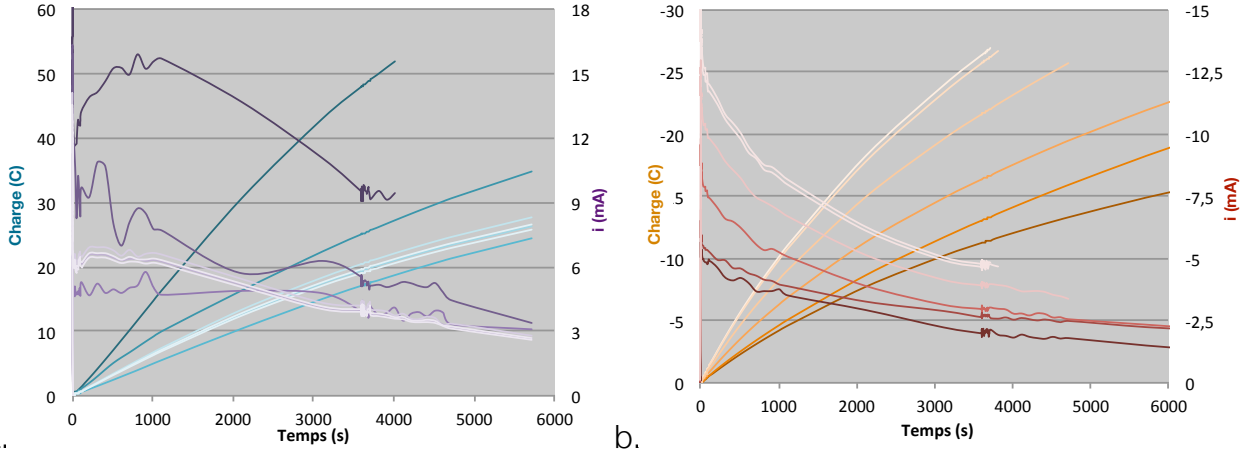


Figure 5.16 : Coulométries et ampérométries des charges (a.) et décharges (b.). Les courbes marron et bleu représentent les coulométries, les courbes rouge et violettes les ampérométries. Les courbes les plus foncées sont celles relatives au premier cycle, les plus claires celles relatives au dernier cycle. Cycles représentés: 1, 2, 3, 4, 7 et 10

Après chaque étape de photo-charge, une mesure I/V de la batterie entre les électrodes de décharge a été effectuée (figure 5.17). Nous avons ainsi pu réaliser une caractérisation sommaire du vieillissement de l'électrode de bismuth dont la surface spécifique doit augmenter au cours des cycles, entraînant une augmentation du courant de court-circuit en décharge. Par ailleurs, une augmentation de la tension en circuit ouvert et de l'intensité de court-circuit est observée au cours des cycles. Celle-ci peut être due à une modification de la coordination des ions bismuth en solution, qui peut, dans les conditions de pH observée, se déplacer progressivement vers la formation d'oxynitrates dont le potentiel apparent est différent de celui du nitrate de bismuth de départ.

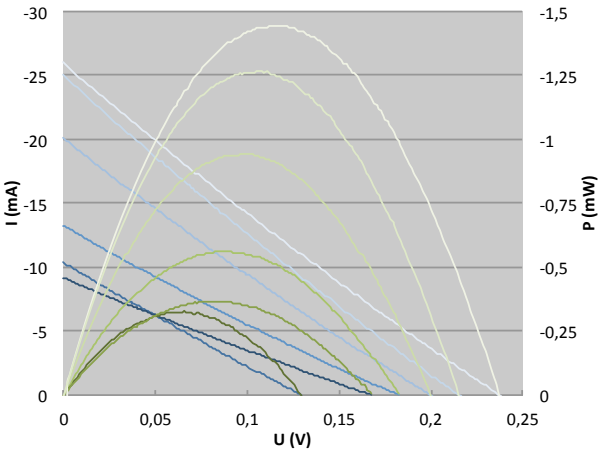


Figure 5.17 : Evolution de la courbe I/V (courbes bleues) et P/V (courbes vertes) de l'accumulateur après photo-charge. Les courbes les plus foncées sont celles relatives au premier cycle, les plus claires celles relatives au dernier cycle. Cycles représentés: 1, 2, 3, 4, 7 et 10

Etant donné qu'après 10 cycles nous n'observons pas de réelle stabilisation des courbes I/V de la batterie chargée, nous avons préféré arrêter le cyclage dans un premier temps.

5.3.2.2 Calcul des rendements

La variation des rendements de charge en fonction de l'état de charge et du nombre de cycles du photo-accumulateur réalisé avec une électrode de recharge sensibilisée avec le composé R6 est représentée en figure 5.18. En dehors de la nette chute d'efficacité entre le cycle initial et le second cycle, on remarque que le rendement de charge en fonction de l'état de charge au cours des cycles suivants évolue relativement peu, contrairement à l'importante chute de rendement observée dans le cas du photo-accumulateur assemblé avec une électrode photo-sensibilisée avec N719. Ceci nous conforte dans l'intérêt de l'utilisation de sensibilisateurs hydrophiles concernant la mise en place de tels dispositifs impliquant des électrolytes aqueux.

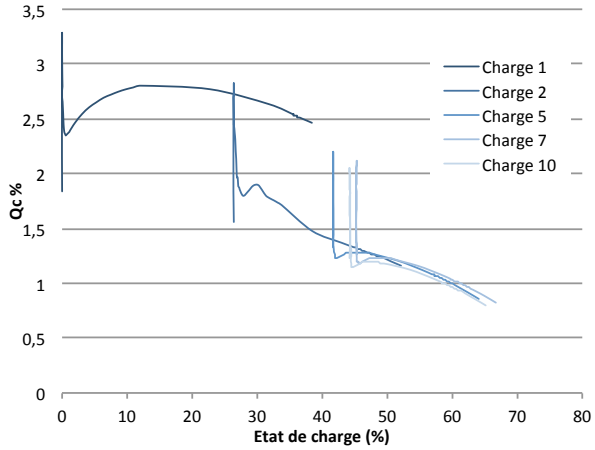


Figure 5.18: Evolution du rendement quantique de charge en fonction de l'état de charge et du nombre de cycles.

Tableau 5.4: Propriétés des décharges et calcul du rendement énergétique global

	Energie déchargée (J)	***Décharge (C)***	***Eq. temps de charge (s)***	***Energie reçue (J)***	***Rendement global R_P(%)***
Décharge 1	0,93	-16,30	1100	162	0,053
Décharge 2	1,18	-20,43	3300	5280	0,022
Décharge 3	1,37	-24,14	5700	9120	0,015
Décharge 4	1,46	-25,73	5000	8000	0,018
Décharge 7	1,50	-26,71	5000	8000	0,019
Décharge 10	1,51	-26,92	5000	8000	0,019

Les valeurs de rendements énergétiques globaux, ainsi que les énergies reçues et restituées au cours des différents cycles de charge et décharge du dispositif présenté ici sont reportées dans le tableau 5.4. Bien que les valeurs de rendement global soient encore faibles, nous avons néanmoins pu réaliser une dizaine de cycles complets avec ce dispositif. Ces faibles valeurs de rendement énergétique global s'expliquent néanmoins aisément par le relativement faible rendement quantique de charge, mais également par la faiblesse de la tension de décharge du système considéré. L'amélioration du système de photo-accumulateur passera donc nécessairement par la recherche d'une tension de décharge plus élevée, mais également par la recherche d'un meilleur rendement quantique de charge.

5.3.2.3 Une hypothèse de la chute de rendement Q_C%

Lors des expériences effectuées avec les sensibilisateurs N719 et R6, nous avons observé une chute de rendement sensible de photo-charge entre le premier et le second cycle (approximativement 37% dans les deux cas). Dans le cas de R6, le rendement de photo-charge se stabilise dès le troisième cycle. L'une des explications à cette chute de rendement est le déplacement des groupements -NCS coordinés au ruthénium par des molécules d'eau. Ce remplacement des groupements -NCS photo-induit en présence d'eau est par ailleurs décrit dans la littérature[120]. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons solubilisé le complexe N719 dans l'eau (0,05mM), en présence ou non de thiocyanate de potassium en solution (0,1M), et nous avons placé les flacons sous le simulateur solaire durant 22h. Un témoin a été gardé à l'obscurité.

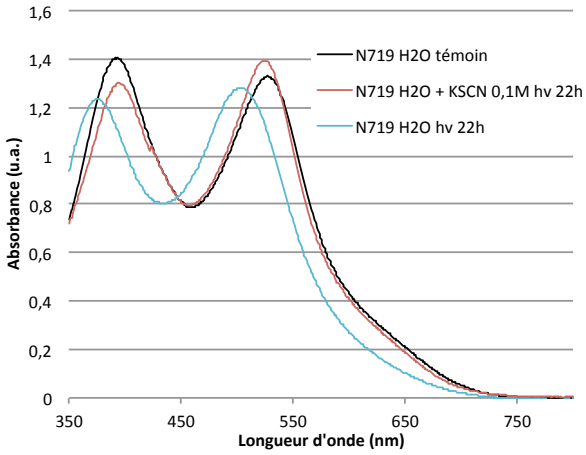


Figure 5.19: Evolution de l'absorbance d'une solution de N719 placée à la lumière en présence ou non de KSCN

Nous avons suivi l'évolution de l'absorbance des solutions en question afin de comparer l'effet d'une exposition prolongée à la lumière sur le spectre d'absorption du sensibilisateur en solution aqueuse. Les résultats de cette expérience, représentés en figure 5.19, montrent très clairement, sous lumière dans l'eau et sans apport en ions SCN^-, un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption centrée sur 550 nm et caractéristique de la complexation du ruthénium par les thiocyanates. Ce déplacement hypsochrome n'est pas observé en présence d'ions thiocyanate, ni en l'absence de lumière (données non représentées). Nous observons donc bien un échange de ligand photo-dépendant, pouvant clairement expliquer la chute de rendement quantique de charge par une diminution de l'absorbance globale du photo-sensibilisateur. Deux solutions sont alors envisageables: ajouter des ions SCN^- en solution, ce qui peut poser des problèmes de complexation des

cations responsables de la charge de la batterie, ou bien utiliser des sensibilisateurs organiques tel le V35.

5.3.3 Dispositif photosensibilisé avec V35 : un premier pas vers l'optimisation

Comme exposé précédemment, le sensibilisateur V35 est celui publié fournissant les meilleurs rendements de photo-conversion avec un électrolyte aqueux. En effet, sous 1 soleil, dans les conditions optimales, celui-ci permet d'atteindre un rendement de 2,20 % avec une contre électrode de platine et 15 équivalents de CDCA ([CDCA]/[V35] = 15). Nous avons donc réalisé une électrode photo-sensible pour la photo-batterie photo-sensibilisée avec V35. Cependant, nous avons préféré utiliser le co-adsorbant dont nous avons mis en avant l'efficacité en terme d'effet *shield*, à savoir le BMPP, dans un ratio [BMPP]/[V35] = 1.

D'autre part, nous avons réalisé des solutions électrolytiques à pH = 1 afin de limiter la formation des oxynitrates de bismuth. Enfin, l'électrode de bismuth ayant bénéficié du vieillissement de l'expérience précédente avec R6, pour cette expérience, les décharges ont été conduites à une tension de 110 mV, tension pour laquelle la puissance délivrée par la batterie est maximale.

5.3.3.1 Caractérisation des cycles

Au total, cinq cycles complets ont pu être réalisés avec ce dispositif. Une fuite survenue sur le prototype nous a contraint de stopper l'expérimentation à ce stade. Néanmoins, ces cinq cycles, dont les courbes de charge et de décharge sont représentées en figure 5.20, nous permettent de tirer deux conclusions: le sensibilisateur V35 permet une photo-charge plus efficace, et le vieillissement de l'électrode de bismuth continue de cycle en cycles, permettant d'obtenir des courants de décharge plus importants. Néanmoins, aucune amélioration du facteur de forme des courbes I/V de la batterie en décharge n'est observable (données non représentées ici), et la tension de circuit ouvert augmente de manière moins marquée: le maximum observé avant la cinquième décharge étant de 272 mV, soit une amélioration d'environ 30 mV entre le premier et le cinquième cycle.

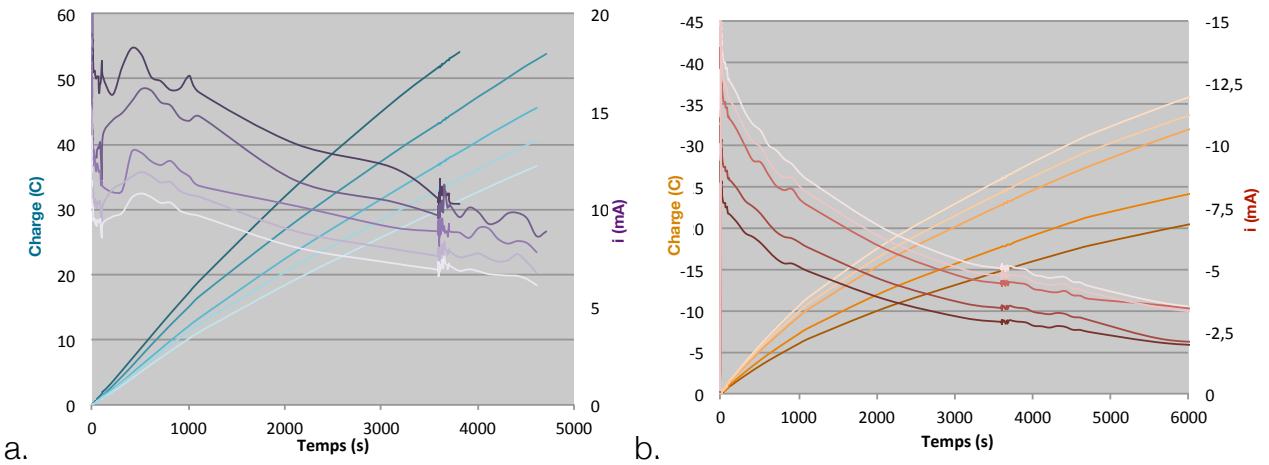


Figure 5.20 : Coulométries et ampérométries des charges (a.) et décharges (b.). Les courbes marron et bleu représentent les coulométries, les courbes rouge et violettes les ampérométries. Les courbes les plus foncées sont celles relatives au premier cycle, les plus claires celles relatives au dernier cycle. Cycles représentés: 1, 2, 3, 4 et 5

Pour mémoire, lors de l'expérience avec le sensibilisateur R6, l'écart de potentiel entre la première et la cinquième mesure était de près de 80 mV. Il semblerait donc que l'évolution des paramètres de décharge — tension et courant — apportés par le vieillissement commencent à se stabiliser. Cependant, aucune conclusion définitive ne peut être tirée dans la mesure où les conditions de pH entre les deux expérimentations n'étaient pas rigoureusement identiques.

5.3.3.2 Calcul des rendements

L'étude de l'évolution du rendement de photo-charge par rapport à l'état de charge nous permet de confirmer le fait que le sensibilisateur V35 semble apporter de meilleurs résultats que les complexes de ruthénium N719 et R6 étudiés jusqu'alors (figure 5.21). Des rendements de conversion photon - électron variant de quasiment 4% à un peu moins de 2% en fonction de l'état de charge de la batterie sont obtenus avec ce sensibilisateur. On constate également que le rendement de photo-charge suit une décroissance linéaire en fonction du taux de charge. Ceci confirme la tendance que l'on supposait lors de l'expérience réalisée avec une électrode photo-sensibilisée avec R6. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'on n'observe pas de dégradation de la qualité de la photo-charge entre le premier et le second cycle. Celle-ci avait été identifiée comme la conséquence de l'échange des ligands thiocyanates par des molécules d'eau dans le cas des sensibilisateurs N719 et R6.

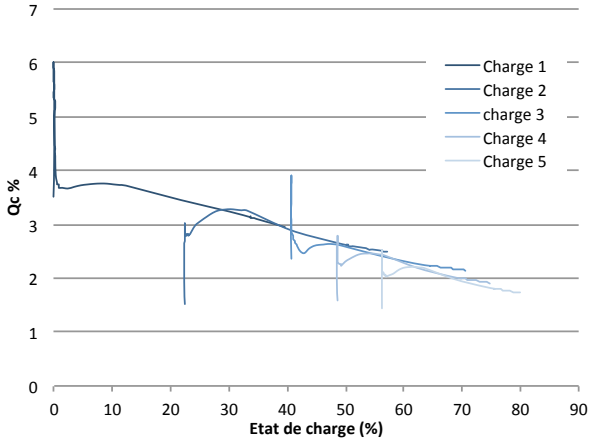


Figure 5.21: Evolution du rendement quantique de charge en fonction de l'état de charge et du nombre de cycles.

Tableau 5.5: Propriétés des décharges et calcul du rendement énergétique global

	Energie déchargée (J)	***Décharge (C)***	***Eq. temps de charge (s)***	***Energie reçue (J)***	***Rendement global R_P(%)***
Décharge 1	2,18	-21,76	1500	2400	0,091
Décharge 2	2,56	-25,56	3110	4976	0,051
Décharge 3	3,41	-34,12	3600	5760	0,059
Décharge 4	3,58	-35,81	3900	6240	0,057
Décharge 5	3,82	-38,16	5000	8000	0,048

L'examen du tableau 5.5 nous permet de constater que le dispositif réalisé avec une électrode de photo-charge sensibilisée avec V35, et avec une électrode de bismuth ayant déjà subit un vieillissement, même non contrôlé, permet d'obtenir des rendements globaux de quasiment 0,1% sur le premier cycle de charge - décharge. La chute du rendement global entre le premier et le dernier cycle s'explique aisément par le fait que la décharge réalisée entre deux charge n'est pas totale, comme l'illustre la figure 5.21. Etant donné que le rendement global dépend du rendement de charge, et que ce dernier décroît de manière linéaire avec le taux de charge, il est normal que le rendement de photo-conversion entre 60 et 80% de charge soit plus faible qu'entre 20 et 40%.

5.4 Conclusion

Ce chapitre ouvre une porte vers un domaine encore peu exploré: celui d'un accumulateur photo-rechargeable à colorants. Nous avons conçu une cellule de batterie innovante à partir

des contraintes et demandes imposées par le système envisagé. La validation expérimentale de ce dispositif original a été faite avec trois systèmes de photo-anode différents, mettant en jeu un sensibilisateur de référence dans le domaine des DSSC — N719 — un complexe de ruthénium photo-sensible hydrophile original — R6 — ainsi qu'un sensibilisateur organique récemment publié et ayant démontré son efficacité dans les DSSC en milieu aqueux — V35. Certes, les rendements obtenus sont très en deçà des performances des batteries commerciales, mais les chiffres donnés pour au maximum une dizaine de cycles, sans aucune optimisation des électrodes de décharge et des électrolytes, sont tout de même prometteurs, en ce sens que nous pouvons aisément en expliquer la modicité. Faute de temps, nous n'avons pas pu aller plus loin dans ces travaux qui devraient absolument être poursuivis.

Par ailleurs, il conviendra, par la suite, d'étudier plus avant les phénomènes de vieillissement observés au cours des différentes expériences, en particulier en réalisant des cyclages électrochimiques (sans participation de la lumière) pour comprendre de manière plus précise le comportement de l'accumulateur en lui-même au cours du temps. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pourront à ce titre se révéler utiles.

Enfin, l'augmentation du rendement énergétique global devra passer par la recherche et/ou la mise en oeuvre de couples électrochimiques permettant une tension de décharge plus importante. A ce titre, le plomb ($Pb°/Pb^{2+}$) et le fer (Fe^{2+}/Fe^{3+}) ont été évoqués dans ce chapitre, mais il pourra être intéressant de se pencher sur les couples du vanadium (V^{2+}/V^{3+} et V^{4+}/V^{5+} par exemple) aujourd'hui largement explorés dans les technologies telles que les batteries en flux[121, 122], technologies de stockage de l'énergie dont le couplage avec le photo-accumulateur proposé ici est largement envisageable.

---

[112] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Quin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.*, (**2007**), 72, 9550 — 9556

[113] D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabrielsson, M. Linder, C. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun**,** *J. Mater. Chem.*, (**2009**), 19, 7232–7238

[114] C. Sollogoub, A. Guinault, C. Bonnebat, M. Bennjima, L. Akrour, J.F. Fauvarque, L. Ogier, *J. Mem. Sci.* (**2009**), 335, 37–42

[115] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, J. Am. Chem. Soc. (**2002**) 124, 11215 — 11222

[116] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Eur. J*. (**2003**) 9, 3756 — 3763

[117] Y. Voloshin *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (**2010**), 5401-5415

[118] R. A. Altman, E. D. Koval, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, (**2007**), 72,16, 6190-6199

[119] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars,. **1963**

[120] H. Greijer Agrel, J. Lindgren, A. Hagfeldt, *Solar Energy*, (**2003**), 75, 169–180

[121] P. Alotto,M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (**2014**), 29, 325–335

[122] C.R. Dennison, M. Beidaghi, K. Hatzell, J. Campos, Y. Gogotsi, E.C. Kumbur, *J. Power Sources*, (**2014**), 247, 489-496.

Chapitre 6
Conclusion générale

Chapitre 6
Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été de trouver un lien entre la DSSC, système de photo-conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, et un photo-accumulateur, dispositif original capable de convertir la lumière en énergie chimique stockée, grâce à un dispositif unique. Un certain nombre d'étapes ont été nécessaires avant la mise au point d'un tel dispositif, notamment concernant la compréhension plus profonde des différents mécanismes de transfert électronique photo-dépendant de la DSSC, ou encore le mode d'action des co-adsorbants et la mise en oeuvre de sensibilisateurs hydrophiles. Ce travail de thèse a permis d'apporter quelques éléments nouveaux à cette thématique liée à la conversion et au stockage de l'énergie. Les avancées obtenues au cours de ce travail sont décrites et discutées plus longuement par rubriques ci-dessous.

6.1 Méthodes spectroscopiques

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en place une nouvelle technique de spectroscopie permettant d'identifier et quantifier les différents phénomènes de transfert électroniques, ainsi que les différents modes de desactivation des sensibilisateurs, ayant lieu dans les DSSC. Pour ce faire, nous avons couplé une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique à un balayage en longueur d'onde. Nous avons nommé le jeu de spectre ainsi obtenu «mesure EIS-λ». L'interprétation des spectres d'impédances obtenus à chaque longueur d'onde, grâce aux études théoriques et pratiques publiées sur le sujet, ainsi que la mise en place d'une théorie complémentaire afin de rationaliser la dépendance des différents phénomènes observés avec la longueur d'onde incidente, nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement des DSSC. En effet, nous avons pu mettre en avant de manière assez aisée, avec un équipement scientifique relativement commun, un certain nombre de paramètres:

- Le rendement de photo-conversion intrinsèque du sensibilisateur
- Les vitesses de desactivations intra et intermoléculaires
- Le rendement de collecte des électrons photo-injectés

Nous avons également pu mettre en évidence que le pourcentage de desactivation des sensibilisateur est modélisable par une fonction sigmoïde du flux de formation d'états excités générés à la surface du semi-conducteur. Le plateau bas de cette sigmoïde représente les desactivations intramoléculaires alors que le plateau haut englobe l'ensemble des desactivations intra- et intermoléculaires, ayant certainement lieu entre un état excité S^* et un état oxydé S^+ du sensibilisateur. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'avoir accès à des données d'habitude obtenues par absorption transitoire avec un simple potentiostat et un balayage de la longueur d'onde incidente de la cellule. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal *Electrochimica Acta*.

6.2 Effet des co-adsorbants

L'impact des co-adsorbants sur le rendement global de photo-conversion des DSSC est globalement positif. En effet, l'utilisation de ces molécules, généralement non photo-actives, permet d'améliorer sensiblement le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert ou le facteur de forme des DSSC, voire dans certains cas, plusieurs de ces facteurs en même temps. Néanmoins, trois effets distincts de ces co-adsorbants peuvent être rappelés: un déplacement du potentiel de bande plate du semi-conducteur, une séparation physique des molécules de sensibilisateurs, limitant les desactivations intermoléculaires, effet appelé généralement *anti-π-stacking*, ou encore le masquage de la surface du semi-conducteur vis-à-vis du médiateur, effet appelé ici *shield*. Cependant, l'identification et la quantification des modes d'action de ces co-adsorbants sont rarement explicitées.

Afin d'apporter des éclaircissements sur ces modes d'actions, nous avons réalisé une étude préliminaire avec le sensibilisateur L_0, avec trois co-adsorbants décrits dans la littérature: CDCA, BMPP et GBA. Nous avons fait varier la concentration des co-adsorbants dans les solutions d'imprégnation des photo-électrodes, et avons étudié la compétition entre la fixation du sensibilisateur et celle du co-adsorbant. Ensuite, nous avons réalisé les études J/V, IPCE et EIS des différentes DSSC réalisées, afin de comprendre plus avant le mode d'action des co-adsorbants sélectionnés. Dans cette étude préliminaire, nous avons mis en avant le fort effet *anti-π-stacking* du CDCA et du GBA et le fort effet *shield* du BMPP. Néanmoins, nous avons également mis en évidence qu'un excès de co-adsorbant entraînait nécessairement une diminution des capacités de photo-conversion des DSSC, et qu'il

existait une concentration optimale d'utilisation pour chaque co-adsorbant. Cependant, avec le sensibilisateur L_0, GBA s'est montré très efficace à faible concentration. Néanmoins, le fait qu'il favorise les recombinaisons entre les électrons du semi-conducteur et la forme oxydée du médiateur nous a poussés à l'écarter de la suite de l'étude.

Dans le but de compléter cette étude préliminaire, nous avons étudié l'impact du BMPP et du CDCA sur des DSSC sensibilisées avec le colorant de référence: le N719. En plus de l'étude de compétition d'adsorption entre sensibilisateur et co-adsorbant, des études J/V, IPCE et EIS, nous avons réalisé une étude EIS-λ. Celle-ci nous a permis de quantifier les contributions *anti-π-stacking* et *shield* des deux co-adsorbants, et montré que BMPP permettait d'obtenir un rendement de collecte des électrons photo-injectés supérieur au CDCA, et ce dans des concentrations plus faibles, grâce à un effet *shield* très marqué, et malgré un faible effet *anti-π-stacking.* En regard de quoi, CDCA permet un *anti-π-stacking* efficace mais un effet *shield* somme toute limité, ce qui se traduit par une plus grande quantité d'électrons photo-injectés. Cette étude a également permis de montrer que BMPP permettait, globalement, d'obtenir des rendements de photo-conversion plus importants et à des rapports [co-ads]/[S] plus faibles que CDCA, du moins avec le sensibilisateur N719.

6.3 Sensibilisateurs hydrophiles

Le remplacement des solvants organiques impliqués dans les DSSC par de l'eau est un enjeu de chimie verte conséquent pour le développement de ces dispositifs de photo-conversion. Le design et la synthèse de sensibilisateurs hydrophiles s'inscrit donc dans cette optique.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé trois sensibilisateurs hydrophiles différents, R5, R6 et R7. Ces trois composés sont des complexes tris-hétéroleptiques de ruthénium porteurs de deux motifs 2,2'-bipyridine et deux groupements thiocyanates. Pour les trois complexes, l'une des bipyridines est substituée en positions 4 et 4' par des groupements acide carboxyliques afin d'en assurer l'accroche sur le semi-conducteur. La seconde bipyridine est substituée par différents motifs en positions 4 et 4': concernant R5, il s'agit de deux chaînes diéthylène glycol, pour R6 ce sont des chaînes triéthylène glycol et pour R7, des motifs phényles substitués en positions 2 et 4 par des chaînes diéthylène glycol. R5 est donc porteur de deux chaînes glycol courtes, R6 de deux chaînes glycol longues, et R7 de quatre chaînes glycol courtes. Ces trois composés ont été caractérisés par électrochimie,

spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie de fluorescence. Une étude de leur désorption après greffage sur TiO_2 a été réalisée à différents pH, et nous avons pu démontrer qu'en dessous de pH = 4, les phénomènes de désorption étaient de faible importance.

Les sensibilisateurs R5, R6, R7 et N719 ont été adsorbés sur TiO_2 avec CDCA et BMPP dans les conditions identifiées comme optimales, à savoir [BMPP]/[S] = 1 et [CDCA]/[S] = 10. A partir de ces électrodes, nous avons réalisé un jeu de DSSC avec un électrolyte aqueux à pH = 4. Ces DSSC ont été caractérisées par mesures J/V et IPCE après un vieillissement de 16h en simulateur solaire. Nous avons pu remarquer que, plus l'hydrophilie du sensibilisateur était importante, meilleur était le rendement de photo-conversion observé, à savoir 1,31% dans le cas de R7 avec BMPP comme co-adsorbant, soit près de deux fois plus que le N719 dans les mêmes conditions.

6.4 Vers un photo-accumulateur

A partir des résultats obtenus au cours des études décrites, nous avons réalisé une électrode photo-sensible à partir de trois sensibilisateur: deux explorés précédemment, à savoir N719 et R6 et un sensibilisateur organique hydrophile original: V35. Ces trois sensibilisateurs ont été adsorbés avec BMPP dans un ratio [BMPP]/[S] = 1 sur des électrodes de TiO_2 d'une épaisseur de 8 µm. Ces électrodes ont été placés dans des dispositifs originaux de photo-accumulateurs à 3 électrodes. Le catholyte est constituée par une solution aqueuse d'un sel métallique en contact avec l'électrode métallique correspondante. L'anolyte est constitué d'une solution d'un couple dont les deux états redox considérés sont solubles dans l'eau, en contact avec l'électrode photo-sensible d'une part et une électrode de décharge en feutre de graphite d'autre part. Les électrolytes aqueux des photo-accumulateurs ainsi réalisés sont séparés par une membrane échangeuse d'anions assurant la conductivité ionique entre les deux électrolytes. Lorsque la photo-anode est mise en court-circuit avec la cathode métallique sous lumière, un courant de photo-charge est observé quel que soit le système mis en oeuvre. Néanmoins, nous observons que le sensibilisateur R6 permet un courant de photo-charge plus important que N719. Le sensibilisateur V35 est lui-même plus efficace en terme de photo-conversion que le composé R6. D'autre part, la décharge du photo-accumulateur s'améliore au cours du temps, du fait du vieillissement des électrodes métalliques, engendrant une augmentation de leur surface spécifique. Ainsi, bien que les électrodes métalliques engagées dans le système réalisé n'aient en rien été optimisées

(surface plane et lisse, métal pur), et bien que nous n'ayons pas réalisé un nombre de cycles suffisant pour atteindre un régime de décharge stable, nous avons pu mettre en évidence qu'il était possible de réaliser des dispositifs de photo-accumulateur à partir d'une électrode mésoporeuse photo-sensibilisée et d'électrolytes aqueux. Les premiers dispositifs, impliquant le couple $Bi^{0/3+}$ et le complexe $Co(phen)_3^{2+/3+}$ ont ainsi permis de réaliser un premier dispositif avec un rendement quantique de charge de près de 4 % sur le premier cycle avec le sensibilisateur V35 et un rendement énergétique brut de quasiment 0,1 %. Les résultats obtenus avec ce simple démonstrateur de principe, mis en perspective de sa rusticité, permettent de penser qu'il serait aisément possible d'améliorer ces rendements.

6.5 Perspectives

Les principales perspectives de cette thèse sont de trois ordres:

- Un ordre spectrométrique avec l'extension du modèle mise en place pour l'EIS-λ à d'autres dispositifs photo-électrochimiques, tels les cellules solaires de type perovskites, mais aussi les dispositifs de water-splitting ou de photodécomposition supportée du CO_2 ou encore relatif au dispositif de photo-accumulateur mis en place durant les travaux présentés dans ce manuscrit.

- Un ordre plus fondamental concernant la rationalisation de l'utilisation des co-adsorbants en fonction de la taille et de la nature des sensibilisateurs, et des interactions possibles entre co-adsorbants et colorants, ou encore la recherche d'un co-adsorbant alliant à la fois des capacités *d'anti-π-stacking* et de *shielding*.

- Et enfin, un ordre plus technologique avec le perfectionnement du dispositif de photo-accumulateur, en explorant d'autres couples red/ox, d'autres solvants, d'autres membranes et d'autres matériaux d'électrodes, mais aussi en essayant d'améliorer l'électrode de photo-charge qui n'est, aujourd'hui, pas optimale. L'une des pistes pouvant être de recouvrir l'ITO d'une fine couche semi-conductrice de TiO_2 qui soit imperméable à l'électrolyte afin de prévenir la décharge résiduelle sur le verre conducteur pouvant nuire à une charge convenable.

Chapitre 7
Matériels et méthodes

Chapitre 7
Matériel et Méthodes

7.1 Matériel d'analyse

7.1.1 Analyses chimiques et spectroscopiques

Les analyses RMN réalisées au cours de ce travail ont été effectuées sur un spectromètre RMN Bruker Advance III 200 MHz, DPX 250 MHz ou Advance III 400 MHz. Les spectres ^{1}H, ^{13}C et 2D ont été traités avec le logiciel TopSpin.

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées sur un spectromètre Bruker micrOTOF-Q, avec une ionisation par électronébuliseur (ESI) à 4,5 kV à 190°C.

Les courbes d'absorption UV-Vis ont été réalisées sur un spectromètre d'absorption Perkin-Elmer Lambda 1050 et les mesures d'émissions ont été réalisées sur un spectrofluorimètre Jobin Yvon Fluorolog 3.

7.1.2 Analyses électrochimiques

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur un potentiostat galvanostat Voltalab PST006 et exploitées avec le logiciel VoltaMaster 4.

7.1.3 Analyses J/V, IPCE, EIS et EIS-λ

7.1.3.1 Lampes et dispositifs d'illumination

Les analyses J/V, les mesures EIS sous illumination, ainsi que les cycles de photo-charge du photo-accumulateur ont été réalisées sous une lampe *Lumixo Class A light engine* de Solaronix® (spectre d'émission AM 1.5) montée sur une cage en acier inoxydable poli équipé d'un système d'extraction d'air chaud par ventilation. Les mesures ont été conduites sous une puissance lumineuse de 1 soleil (100 $mW.cm^{-2}$) à une température de 30°C, sauf autres indications.

Les analyses IPCE et EIS-λ ont été conduites sous lumière avec un balayage monochromatique. La source lumineuse est une lampe Xe Newport — Oriel 66924 450 - 100W. Le balayage en longueur d'onde a été réalisé à l'aide d'un monochromateur Newport — Oriel Cronerstone 260.

7.1.3.2 Matériels d'analyse

Les courbes J/V ont été enregistrées avec un sourcemètre Keithley 2401.

Les analyses IPCE ont été réalisées avec un puissancemètre haute performance Newport 1936-R.

Les mesures EIS et EIS-λ ont été faites soit avec un potentiostat galvanostat Gamry 38033, soit avec un potentiostat galvanostat Metrohm Autolab PGSTAT12.

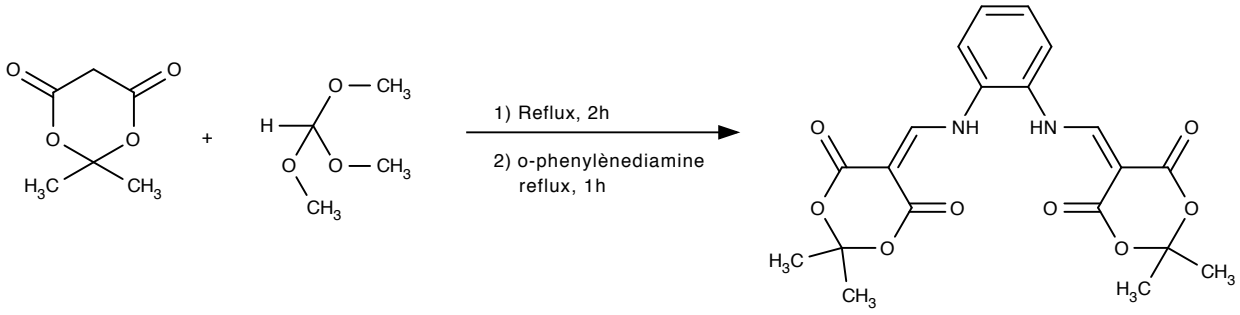
Les mesures de charge et décharge du photo-accumulateur, ainsi que les courbes I/V et les voltamétries ont été enregistrées avec un potentiostat galvanostat Gamry 38033.

7.2 Méthodologie de synthèse

7.2.1 Synthèse de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline 3

Les protocoles décrits dans le paragraphe 7.2.1 sont tirés de la référence [117].

7.2.1.1 Synthèse et caractérisation du 1,2-bis-[(2,2-diméthyl-4,6-dioxo-1,3-5-ylideneméthyl)amino]benzène (2)

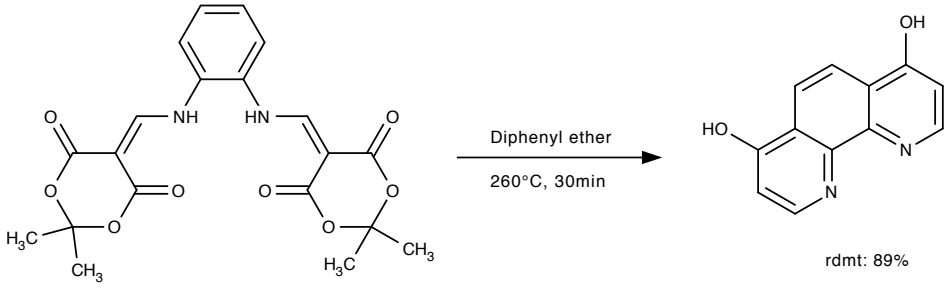


rdmt: 60%

2

Dans un ballon bicol de 250mL, équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique, 20,2g (140mmol) d'acide de Meldrum (2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione) sont dissous dans 170mL d'orthoformiate de triméthyle, puis porté à reflux pendant 2h sous argon. 6,48g (60mmol) d'*o*-phenylènediamine sont ajoutés en petites portions dans le mélange qui est maintenu à reflux pendant 1h supplémentaire. Le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'acétone (2 fois 10mL) avant d'être séché sous pression réduite afin de donner 15 g (36 mmol, 60%) du produit 2, sous forme d'une poudre jaune pâle. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ ppm 11,34 (d, 2H), 8,50 (d, 2H), 7,41 (m, 4H), 1,74 (s, 12H)

7.2.1.2 Synthèse et caractérisation de la 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline 3

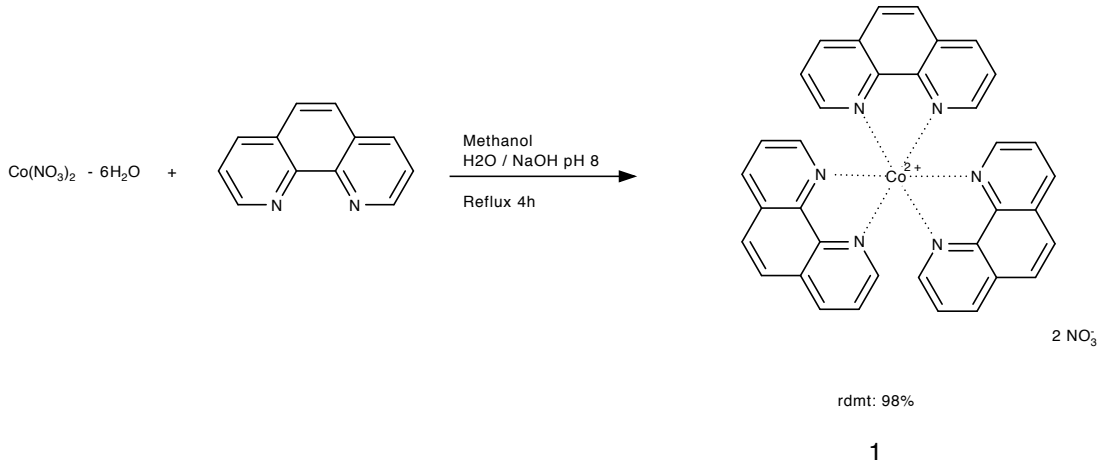


3

Dans un ballon bicol de 1L, équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique, 500 mL de diphényl éther sont portés à 240°C. Le précurseur 2 est introduit en petites portions, générant un important dégagement gazeux. Une fois l'ajout terminé, le mélange est porté à reflux (260°C) durant 30min. Une fois la température de la solution redescendue à 80°C, le précipité formé est filtré sous vide puis lavé à l'acétone (2 fois 50 mL), à l'hexane (2 fois 50 mL) et enfin à l'éther diéthylique (2 fois 50 mL). Le produit obtenu est séché sous vide (0,1 mbar) à 60°C, donnant 6,8 g (32 mmol, 89%) du produit 3 sous forme d'une poudre marron. RMN ^{1}H (NaOD, D_2O 200 MHz) δ ppm 8,17 (d, 2H) 7,75 (s, 2H) 6,43 (d, 2H)

7.2.2 Synthèse des complexes de cobalt 1 et 4

7.2.2.1 Synthèse et caractérisation du complexe tris(1,10-phénanthroline) Cobalt (II) dinitrate 1

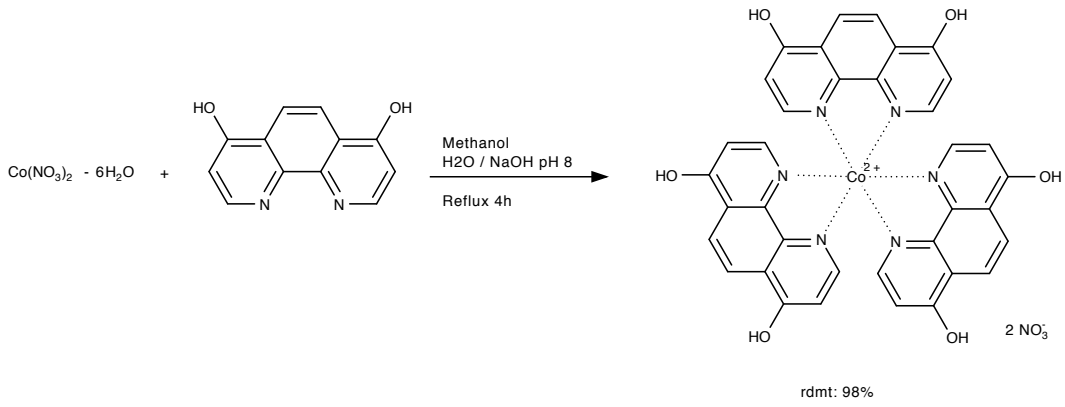


1

Dans un ballon monocol de 100mL équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique, 2,91 g (10 mmol) de dinitrate de cobalt hexahydraté et 5,94g (30 mmol) de 1,10-phénanthroline sont dissous dans 50mL de méthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 4h. Environ 25 mL de méthanol sont ensuite évaporés sous pression réduite, puis

50 mL de diéthyl éther sont ajoutés à la solution, générant la formation d'un précipité jaune. Le précipité est isolé par filtration sous vide et lavé à l'éther diéthylique (3 fois 20 mL) puis séché sous vide, donnant 7,02 g (9,8 mmol, 98%) du produit 1 pur sous forme d'une poudre jaune. MS ESI M^+ m/z calculé sans les contres-ions nitrates: 599,1394 ; mesuré : 599,1421

7.2.2.2 Synthèse et caractérisation du complexe tris(4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline) Cobalt (II) dinitrate 4



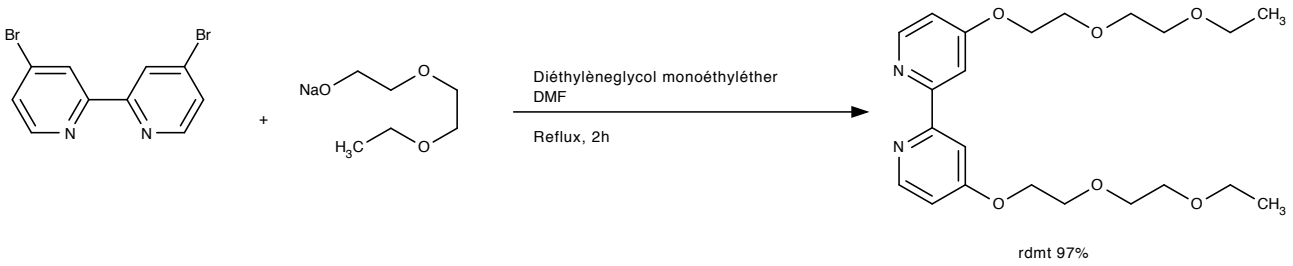
rdmt: 98%

4

Dans un ballon monocol de 100mL équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique, 2,91 g (10 mmol) de dinitrate de cobalt hexahydraté et 6,4 g (30 mmol) de 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline (3) sont dissous dans 50 mL de méthanol. Goutte à goutte, une solution aqueuse de soude 0,1M est ajoutée jusqu'à dissolution totale des composés. Le pH obtenu de la solution est d'environ 8. Le mélange est porté à reflux durant 4h, puis, une fois revenu à température ambiante, 5 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique 0,1M sont ajoutés, provoquant la formation d'un précipité brun. Le précipité est isolé par filtration sous vide puis lavé à l'éther diéthylique (3 fois 20 mL) pour donner 8,11g (9,8 mmol, 98%) du produit 4 pur sous forme d'une poudre brune. MS ESI M^+ m/z calculé sans les contres-ions nitrates: 695,1089 ; mesuré : 695,1121

7.2.3 Synthèse des bipyridines 5, 6 et 9

7.2.3.1 Synthèse et caractérisation de la 4,4'-di(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine 5



rdmt 97%

5

Dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique et sous flux d'argon, 3 mL de diéthylène glycol monoéthyl éther (22 mmol) sont ajoutés goutte à goutte sur 480mg (20 mmol) d'hydrure de sodium. La formation de l'alcoolate s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la solution est agitée sous flux d'argon jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. 628 mg (2 mmol) de 4,4'-dibromo-2,2' bipyridine sont dissous dans 3 mL de DMF anhydre. La solution obtenue est dégazée à l'argon pendant 5 min avant d'être introduite goutte à goutte sur la solution d'alcoolate précédemment obtenue. Le mélange est porté à reflux pendant 2h. Une fois revenu à température ambiante, 5 mL d'eau miliQ sont ajoutés au mélange réactionnel. L'eau et la DMF sont évaporées sous pression réduite. La solution résultante est distillée sous vide (0,1 mbar) afin d'éliminer l'excès de diéthylène glycol monoéthyl éther. L'huile obtenue est reprise dans 20 mL d'eau miliQ et extraite au dichlorométhane (DCM) (3 fois 50 mL). La phase organique est collectée, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée, donnant 810 mg (1,93 mmol, 97%) du produit 5 pur sous forme d'une huile jaune pâle. RMN ^1H ($CDCl_3$ 200 MHz) δ ppm 8,46 (d, j = 5,6 Hz, 2H), 7,98 (d, ^4j = 2,4 Hz, 2H), 6,87 (dd, j = 5,6 Hz, ^4j = 2,4 Hz, 2H), 4,31 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,91 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,73 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,59 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,52 (q, j = 7 Hz, 4H), 1,21 (t, j = 7 Hz, 6H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 50 MHz) δ ppm 165,84 ; 157,77 ; 150,11 ; 111,45 ; 106,67 ; 70,96 ; 69,84 ; 69,36 ; 67,45 ; 66,69 ; 15,14, MS ESI M^+ m/z calculé : 421,2333 ; mesuré : 421,2365

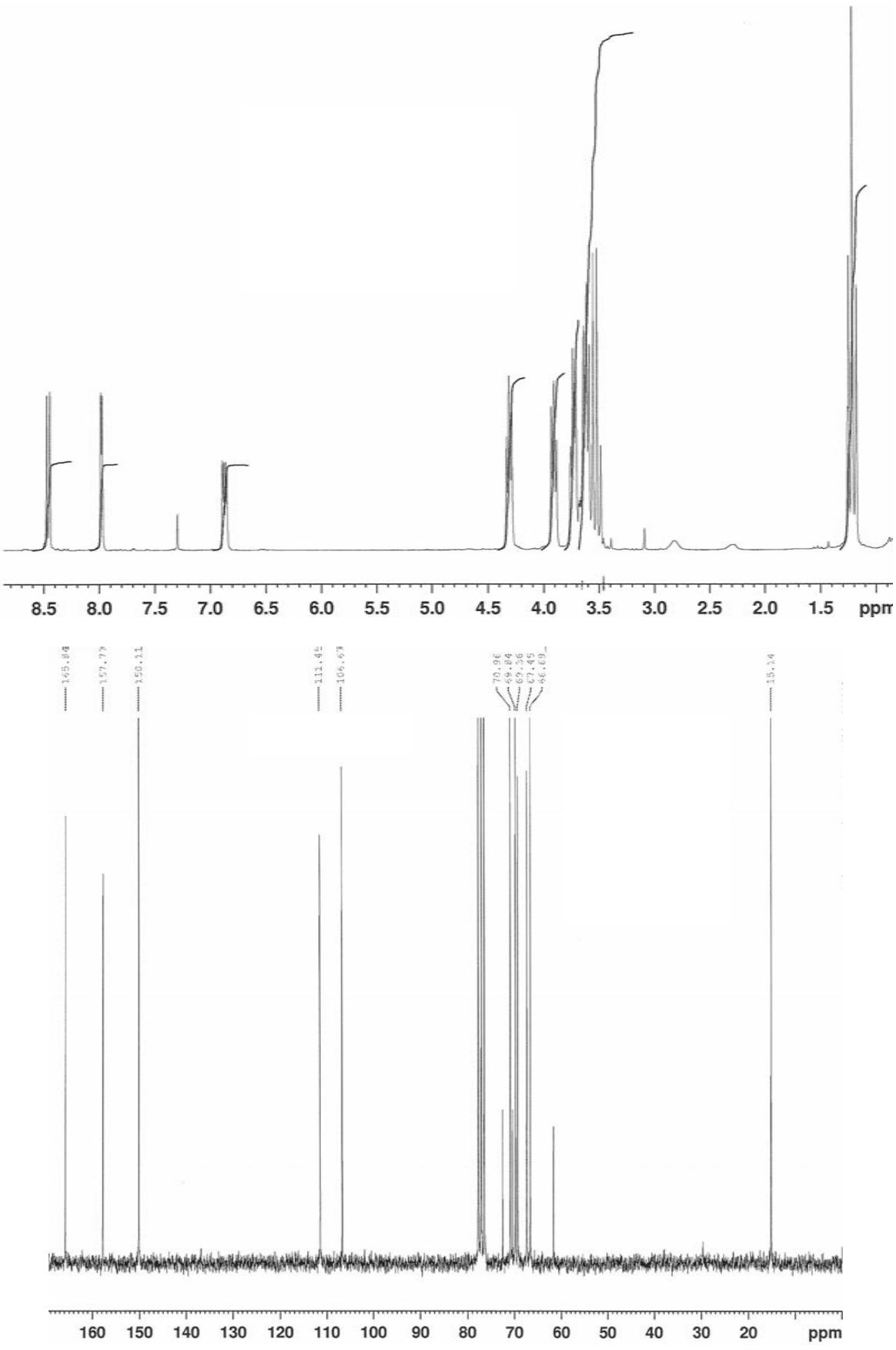
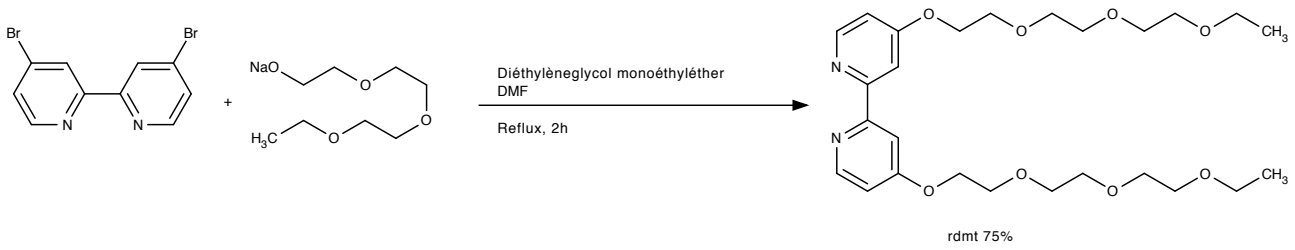


Figure 7.1 : Spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de la 4,4'-di(2-(2-éthoxyéthoxy)éthoxy)-2,2'-bipyridine

7.2.3.2 Synthèse et caractérisation de la 4,4'-di(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-2,2'-bipyridine **6**



rdmt 75%

6

Dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique et sous flux d'argon, 3,6 mL de triéthylène glycol monoéthyl éther (22 mmol) sont ajoutés goutte à goutte sur 480mg (20 mmol) d'hydrure de sodium. La formation de l'alcoolate s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la solution est agitée sous flux d'argon jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. 628 mg (2 mmol) de 4,4'-dibromo-2,2' bipyridine sont dissous dans 3 mL de DMF anhydre. La solution obtenue est dégazée à l'argon pendant 5 min avant d'être introduite goutte à goutte sur la solution d'alcoolate précédemment obtenue. Le mélange est porté à reflux pendant 2h. Une fois revenu à température ambiante, 5 mL d'eau miliQ sont ajoutés au mélange réactionnel. L'eau et la DMF sont évaporées sous pression réduite. La solution résultante est distillée sous vide (0,1 mbar) afin d'éliminer l'excès de diéthylène glycol monoéthyl éther. L'huile obtenue est reprise dans 20 mL d'eau miliQ et extraite au DCM (3 fois 50 mL). La phase organique est collectée, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée, donnant 790 mg (1,56 mmol, 77%) du produit 6 pur sous forme d'une huile jaune. Le rendement obtenu est plus faible pour le produit 6 que pour le produit 5 car sa solubilité dans l'eau est plus importante, et l'extraction au DCM ne permet pas d'extraire l'intégralité du composé 6 solubilisé dans l'eau. RMN ^{1}H ($CDCl_3$ 200 MHz) δ ppm 8,46 (d, j = 5,6 Hz, 2H), 7,98 (d, ^4j = 2,4 Hz, 2H), 6,87 (dd, j = 5,6 Hz, ^4j = 2,4 Hz, 2H), 4,30 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,90 (t, j = 5 Hz, 4H), 3,73 - 3,57 (m, 16H), 3,52 (q, j = 7 Hz, 4H), 1,20 (t, j = 7 Hz, 6H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 50 MHz) δ ppm 165,83 ; 157,77 ; 150,11 ; 111,46 ; 106,68 ; 70,90 ; 70,71 ; 70,63 ; 69,80 ; 69,34 ; 67,45 ; 66,60 ; 15,15. MS ESI M^+ m/z calculé : 509,2857 ; mesuré : 509,2871

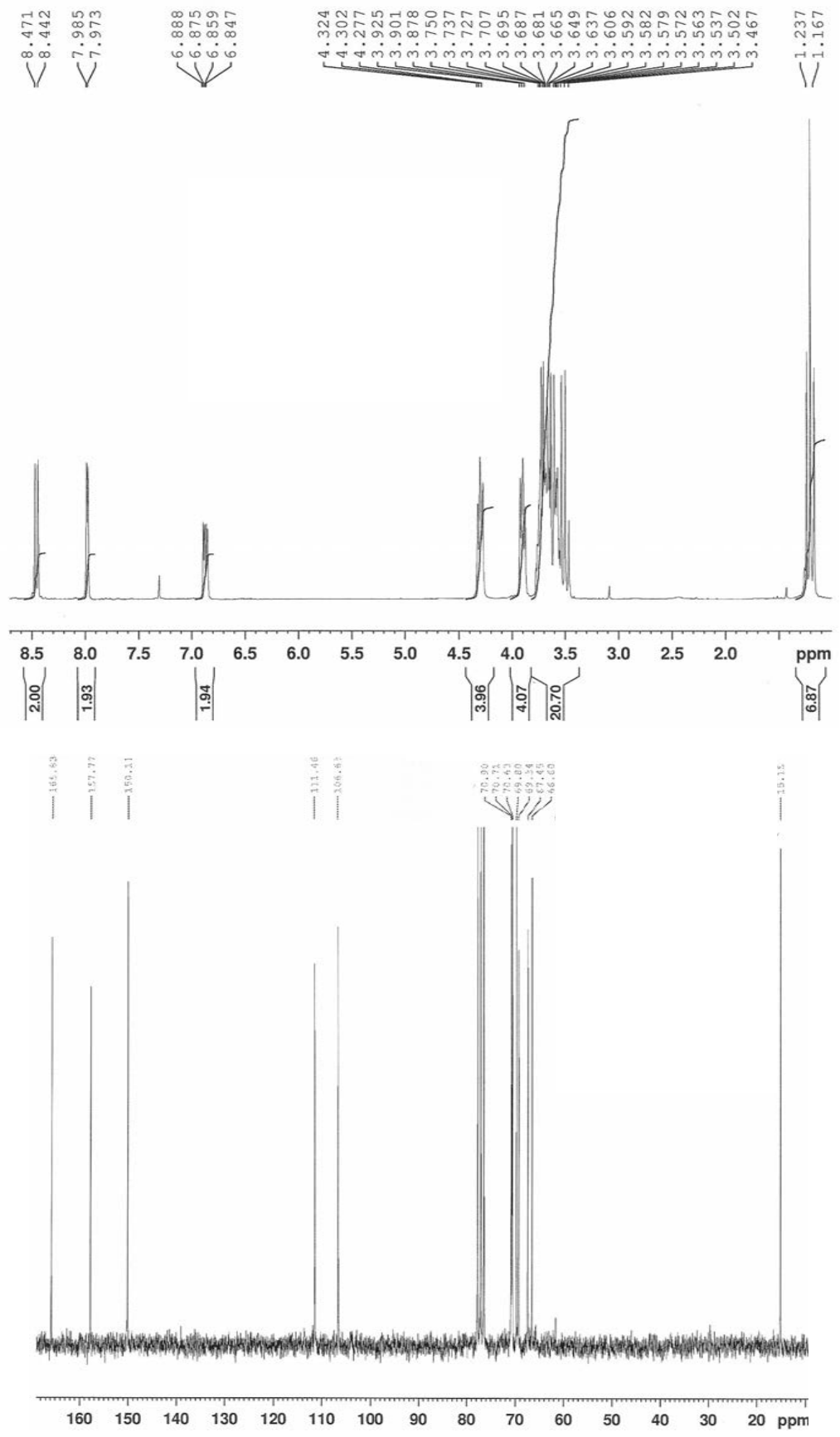
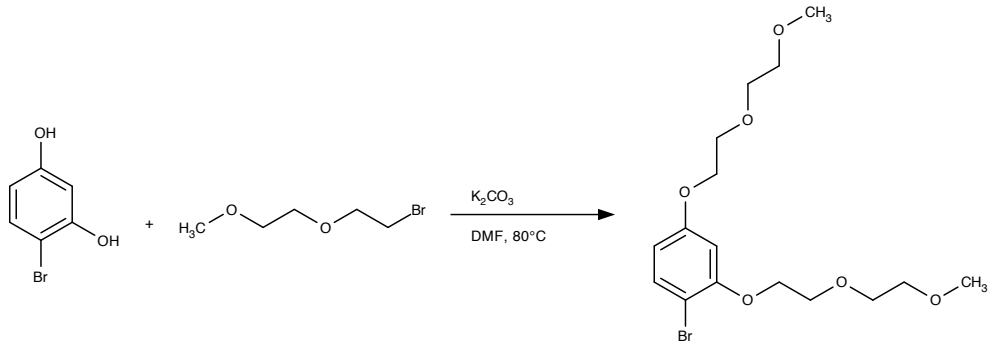


Figure 7.2 : Spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de la 4,4'-di(2-(2-(2-éthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)-2,2'-bipyridine

7.2.3.3 Synthèse de la 4,4'-di(2,4-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)phényl)-2,2'-bipyridine 9

Synthèse du 1-bromo-2,4-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)benzène 7

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [97].

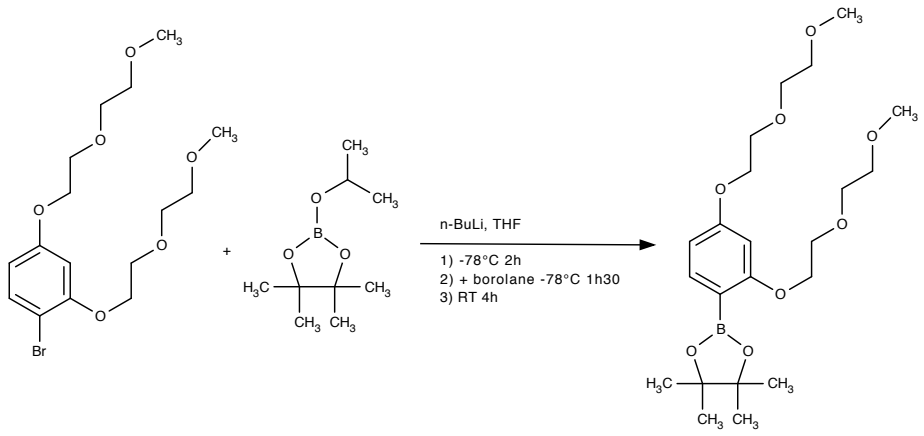


rdmt 73%

7

Dans un ballon monocol de 50 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules, sont introduits 700 mg (3,7 mmol) de 4-bromoresorcinol dans 10 mL de DMF anhydre. 2,71 g (14,8 mmol) de 1-bromo-2-(2-méthoxyéthoxy)éthane et 2,05 g (14,8 mmol) de K_2CO_3 sont alors ajoutés dans la solution. Le mélange réactionnel est porté à 80°C durant 6h. Une fois revenu à température ambiante, 30 mL d'éther diéthylique sont ajoutés afin de faire précipiter l'excès de K_2CO_3. Celui-ci est alors retiré par filtration. L'éther diéthylique et la DMF sont évaporés sous pression réduite, puis la solution résultante est distillée sous vide (0,1 mbar). L'huile résiduelle est reprise dans 30 mL d'eau et extraite à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée, donnant 1,06 g (2,7 mmol, 73%) du produit 7 sous forme d'une huile jaune très pâle. RMN ^1H ($CDCl_3$ 200 MHz) δ ppm 7,35 (d, j = 8,7 Hz, 1H), 6,51 (d, ^4j = 2,6 Hz, 1H), 6,38 (dd, j = 8,7 Hz, ^4j = 2,6 Hz, 1H), 4,12 (t, j = 4,8 Hz, 2H), 4,08 (t, j = 4,6 Hz, 2H), 3,88 (t, j = 5,0 Hz, 2H), 3,82 (t, j = 4,9 Hz, 2H), 3,78 - 3,76 (m, 2H), 3,69 - 3,67 (m, 2H), 3,56 - 3,54 (m, 4H), 3,37 (s, 6H)

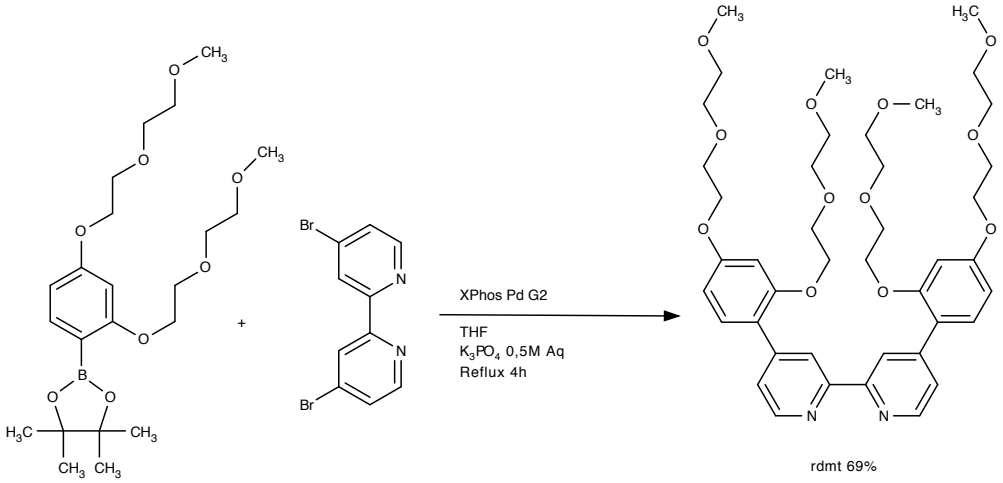
Synthèse du 2-(2,4-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)phényl)-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3-dioxaborolane 8



8

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [97]. Dans un ballon monocol de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique et sous argon, 785 mg (2 mmol) du composé 7 sont dissous dans 15 mL de THF anhydre. La solution est refroidie à -78°C avec un bain de glace d'acétone. 1,6 mL d'une solution 2,5M de n-BuLi dans l'hexane (soit 4 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité à -78°C durant 2h. Goutte à goutte, 1,16 mL (6 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3-dioxaborolane sont ajoutés au milieu réactionnel maintenu à -78°C et agité à cette température 1h30 avant de le laisser revenir à température ambiante. Après 4h à température ambiante, 100 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel, qui est ensuite extrait à l'éther diéthylique (3 fois 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée sous pression réduite, donnant 443 mg (0,1 mmol, 50% estimé à partir de la RMN) du composé 8, utilisé sans autre purification lors des prochaines étapes de synthèse. RMN ^1H ($CDCl_3$ 200 MHz) δ ppm 7,56 (d, j = 8,2 Hz, 1H), 6,45 (dd, j = 8,2 Hz, ^4j = 1,8 Hz, 1H), 6,40 (d, ^4j = 1,8 Hz, 1H), 4,13 - 4,07 (m, 4H), 3,88 - 3,80 (m, 4H), 3,70 - 3,65 (m, 4H), 3,37 (s, 6H), 1,31 (s, 12H)

Synthèse de la 4,4'-di(2,4-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)phényl)-2,2'-bipyridine 9



9

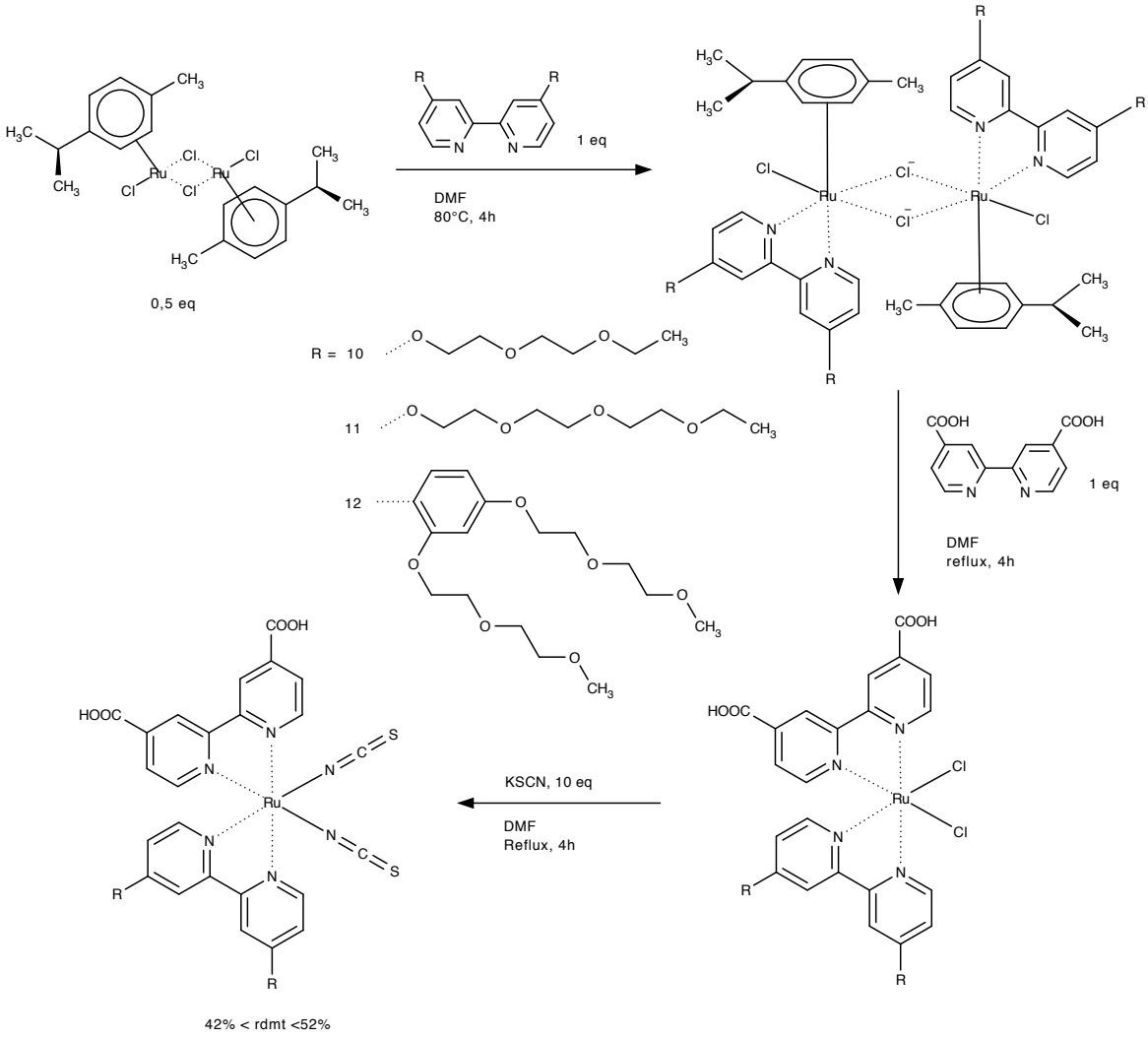
Dans un ballon monocol de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules sont dissous dans 12 mL de THF anhydre : 7,6 mg (0,01 mmol) du pré-catalyseur XPhos PdG2, 220 mg (0,5mmol) du composé 8 et 61 mg (0,195 mmol) de 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine. La solution est agitée durant 10 min avant d'ajouter 1,53 mL (0,77 mmol) d'une solution aqueuse de K_3PO_4 à 0,5M. La solution obtenue est chauffée à reflux pendant 4h, puis, une fois à température ambiante, 50 mL d'eau miliQ sont ajoutés. Le mélange est filtré sur celite puis extrait à l'EtOAc (3 fois 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée sous pression réduite. L'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur gel de silice et éluée à l'acétate d'éthyle, donnant 55 mg (0,07 mmol, 36%) du produit 9 sous forme d'une huile jaune dans laquelle subsiste une impureté qui n'est pas séparable par chromatographie sur gel de silice. La bipyridine 9 a été engagée tel quel sans autre purification dans l'étape de complexation.

7.2.4 Synthèse des complexes de Ruthenium (II) 10, 11 et 12

Le protocole de synthèse est identique pour les trois complexes 10, 11 et 12.

Dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules, à l'abri de la lumière et sous flux d'argon sont dissous dans 5 mL de DMF anhydre: 92 mg (0,15 mmol) de dimère de dichloro(p-cymène)ruthénium(II) et 0,3 mmol de bipyridine 5, 6 ou 9. Le mélange est porté à 80°C et agité pendant 4h (12h dans le cas du complexe 12), donnant une solution rouge orangée. 72 mg (0,3 mmol) d'acide 2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylique sont ajoutés à la solution qui est alors portée à reflux pendant 4h supplémentaires, donnant une solution bleue violacée très foncée. 291 mg (3 mmol) de

thiocyanate de potassium sont ajoutés à la solution, maintenue à reflux durant 4h supplémentaires, donnant une solution rouge très foncé. La DMF est évaporée sous pression réduite, puis le solide obtenu est repris à l'eau et filtré sur fritté. Le solide obtenu est ensuite lavé au MeOH (3 fois 10 mL), collecté puis séché sous vide, donnant le complexe désiré sous forme d'une poudre noire.



Composé R5:

R5 : 52% de rendement, RMN ^{1}H (DMF D_7 400 MHz) δ ppm 9,63(d, *j* = 6,4 Hz, 1H), 9,31 (s, 1H), 9,17 (s, 2H), 9,14 (d, *j* = 6,4 Hz, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,34 (m, 2H), 8,14 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,75 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,64 (d, *j* = 1 Hz, 1H), 7,44 (d, *j* = 6,4 Hz, 1H), 6,90 (d, *j* = 5,2 Hz, 1H), 4,60 (m, 2H), 4,37 (m, 2H), 4,00 (m, 2H), 3,82 (m, 2H), 3,75 (m, 2H), 3,61 (m, 4H), 3,54 - 3,49 (m, 4H), 3,40 (q, *j* = 6,8 Hz, 2H), 1,53 (t, *j* = 7,2 Hz, 3H), 1,05 (t, *j* = 7,2 Hz, 3H). RMN ^{13}C (DMF D_7 100 MHz) δ ppm 168,13 ; 168,07 ; 167,78 ; 167,52 ; 162,00 ; 161,44 ; 160,25 ;

155,50 ; 155,01 ; 154,94 ; 154,59 ; 141,63 ; 140,87 ; 137,43 ; 135,97 ; 127,85 ; 127,12 ; 124,77 ; 124,49 ; 116,10 ; 115,35 ; 112,61 ; 112,47 ; 72,54 ; 72,38 ; 71,73 ; 71,61 ; 71,05 ; 71,00 ; 70,80 ; 70,75 ; 67,99 ; 67,89 ; 16,83 ; 16,75. MS ESI M^+ m/z calculé : 921,0930 ; mesuré : 921,0873

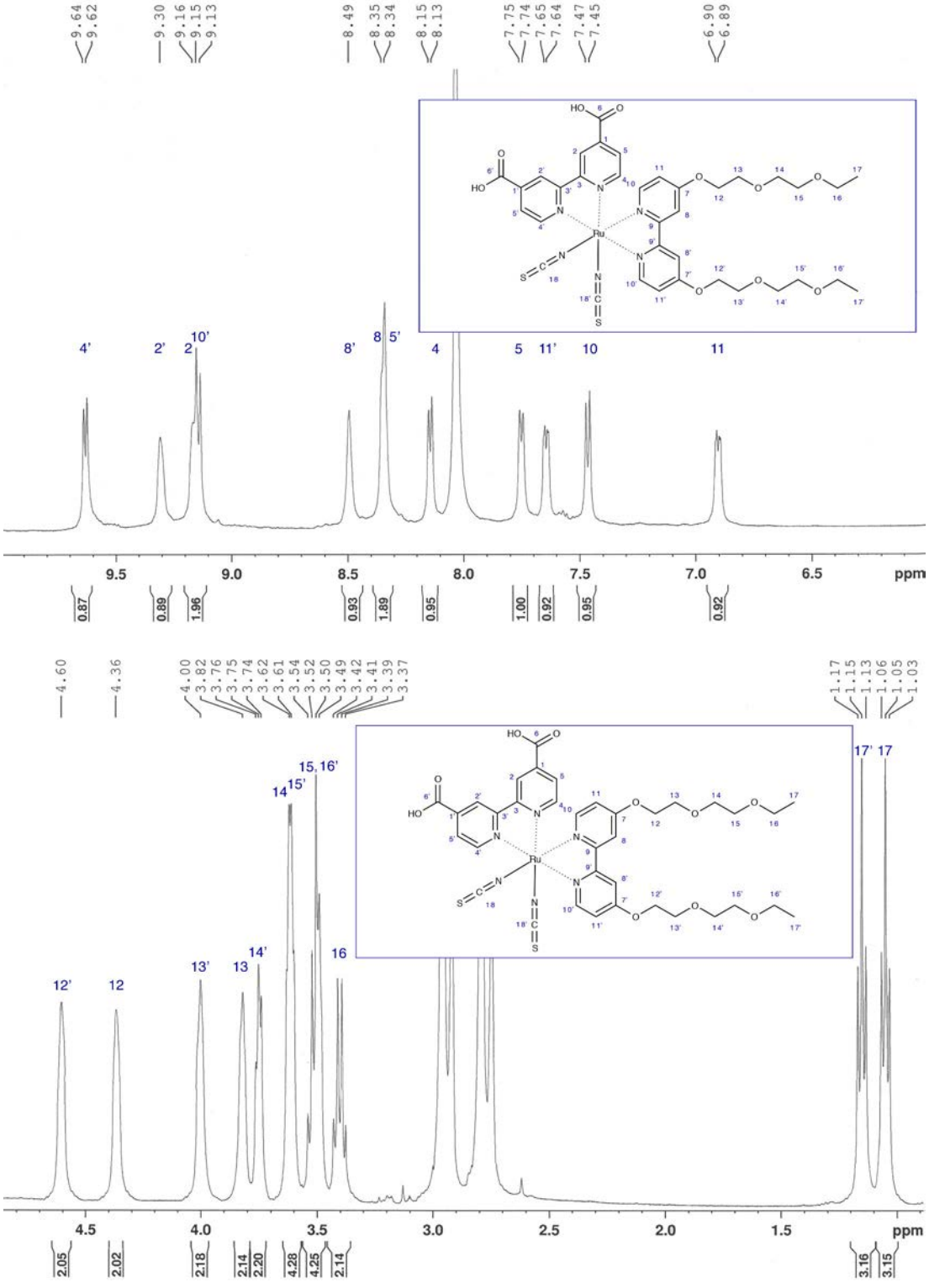


Figure 7.3 : Spectres RMN ^1H du complexe 10 ou R5

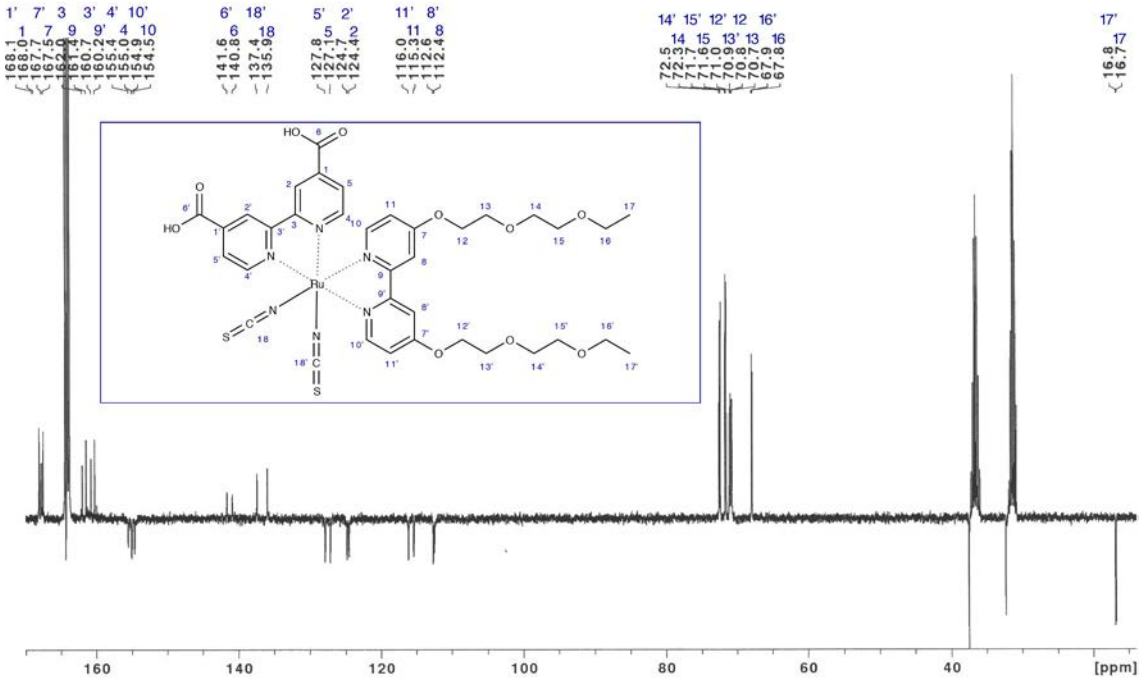


Figure 7.4 : Spectres RMN ^{13}C «J-modulé» du complexe 10 ou R5

Composé R6 :

R6 : 43% de rendement, RMN ^{1}H (DMF D_7 400 MHz) δ ppm 9,62(d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 9,31 (s, 1H), 9,17 (s, 2H), 9,13 (d, *j* = 6,4 Hz, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,34 (m, 2H), 8,13 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,74 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,63 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,43 (d, *j* = 6,4 Hz, 1H), 6,89 (d, *j* = 5,2 Hz, 1H), 4,59 (m, 2H), 4,35 (m, 2H), 3,99 (m, 2H), 3,81 (m, 2H), 3,75 (m, 2H), 3,73 (m, 2H), 3,70 - 3,43 (m, 14H), 3,39 (q, *j* = 6,8 Hz, 2H), 1,11 (t, *j* = 7,2 Hz, 3H), 1,05 (t, *j* = 7,2 Hz, 3H). RMN ^{13}C (DMF D_7 100 MHz) δ ppm 166,57 ; 166,24 ; 165,99 ; 160,49 ; 159,93 ; 159,26 ; 158,74 ; 153,95 ; 153,49 ; 153,37 ; 153,06 ; 140,19 ; 139,44 ; 135,92 ; 134,48 ; 126,31 ; 125,59 ; 123,23 ; 122,97 ; 114,56 ; 113,80 ; 111,10 ; 10,98 ; 70,98 ; 70,86 ; 70,82 ; 70,77 ; 70,71 ; 70,17 ; 70,09 ; 69,48 ; 69,26 ; 66,38 ; 66,31 ; 15,29 ; 15,23. MS ESI M^+ m/z calculé : 970,1819 ; mesuré : 970,1777

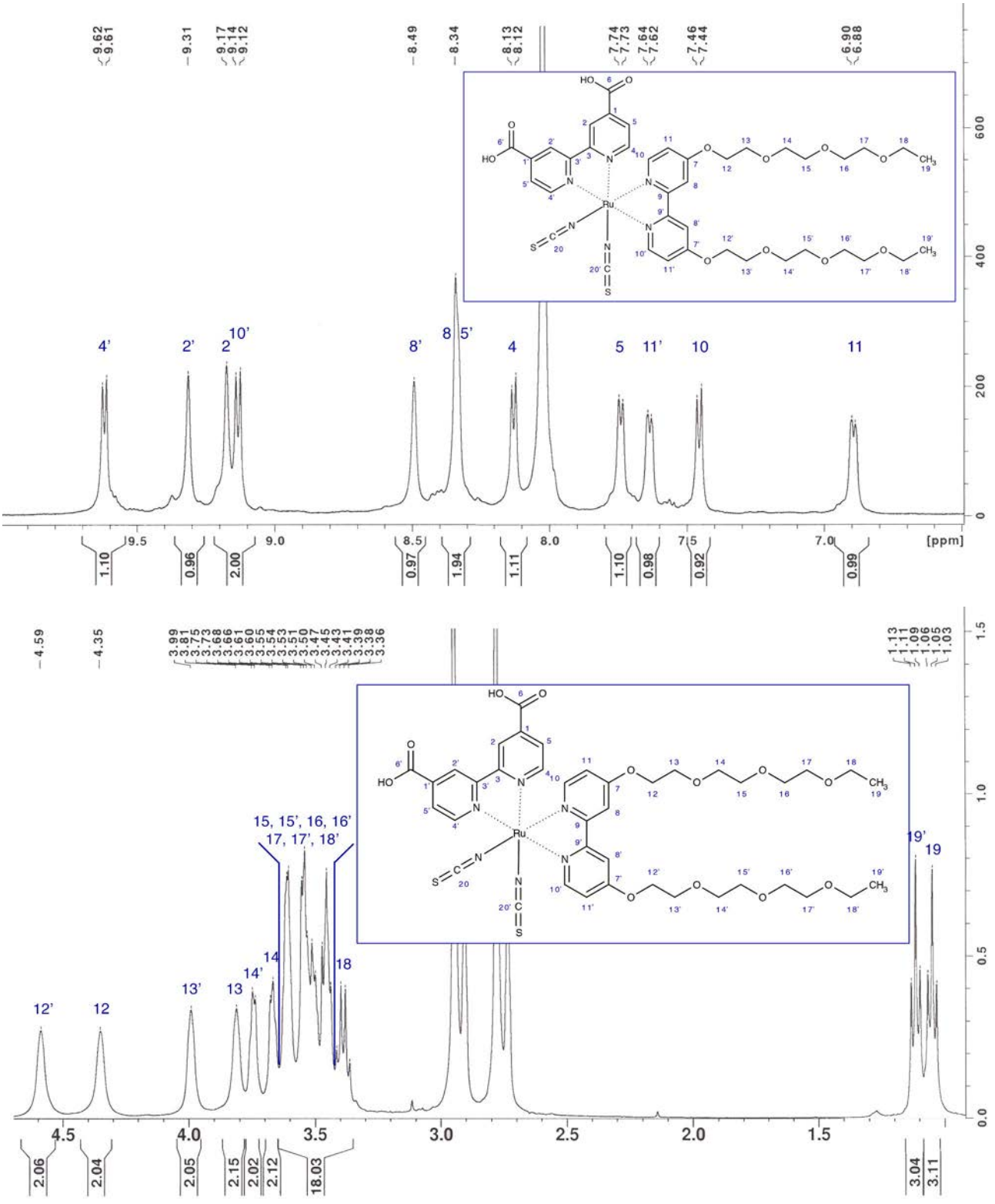


Figure 7.5 : Spectres RMN ^{1}H du complexe 11 ou R6

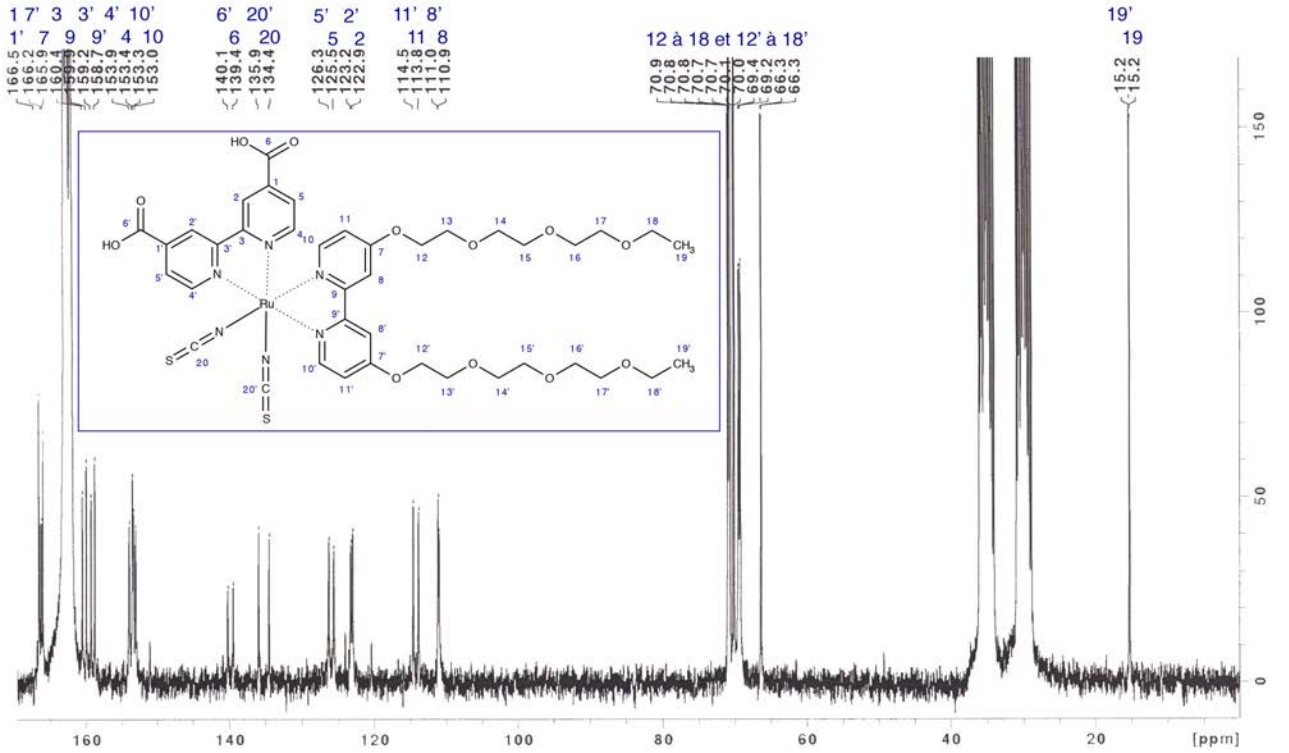


Figure 7.6 : Spectre RMN ^{13}C du complexe 11 ou R6

Composé R7 :

R7 : 42% de rendement, RMN ^{1}H (DMF D_7 400 MHz) δ ppm 9,73 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 9,36 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 9,25 (s, 1H), 9,11 (s, 1H), 9,10 (s, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 8,43 (dd, *j* = 5,6 Hz, ^{4}j = 2 Hz, 1H), 8,39 (dd, *j* = 5,6 Hz, ^{4}j = 0,5 Hz, 1H), 8,17 (d, *j* = 5,6 Hz, 1H), 7,92 (d, *j* = 8,8 Hz, 1H), 7,78 (m, 2H), 7,67 - 7,63 (m, 2H), 6,94 (d, *j* = 2,4 Hz, 1H), 6,85 (dd, *j* = 8,8 Hz, ^{4}j = 2,4 Hz, 1H), 6,94 (d, *j* = 2,4 Hz, 1H), 6,71 (dd, *j* = 8,8 Hz, ^{4}j = 2,4 Hz, 1H), 4,42 - 4,23 (m, 8H), 3,94 - 3,80 (m, 8H), 3,70 - 3,39 (m, 16H), 3,32 (s, 3H), 3,28 (s, 3H), 3,19 (s, 3H), 3,06 (s, 3H). RMN ^{13}C (DMF D_7 100 MHz) δ ppm. Le produit n'est pas visible en spectrométrie de masse MS ESI. Il est en cours d'analyse en MS APCI et en MALDI-TOF.

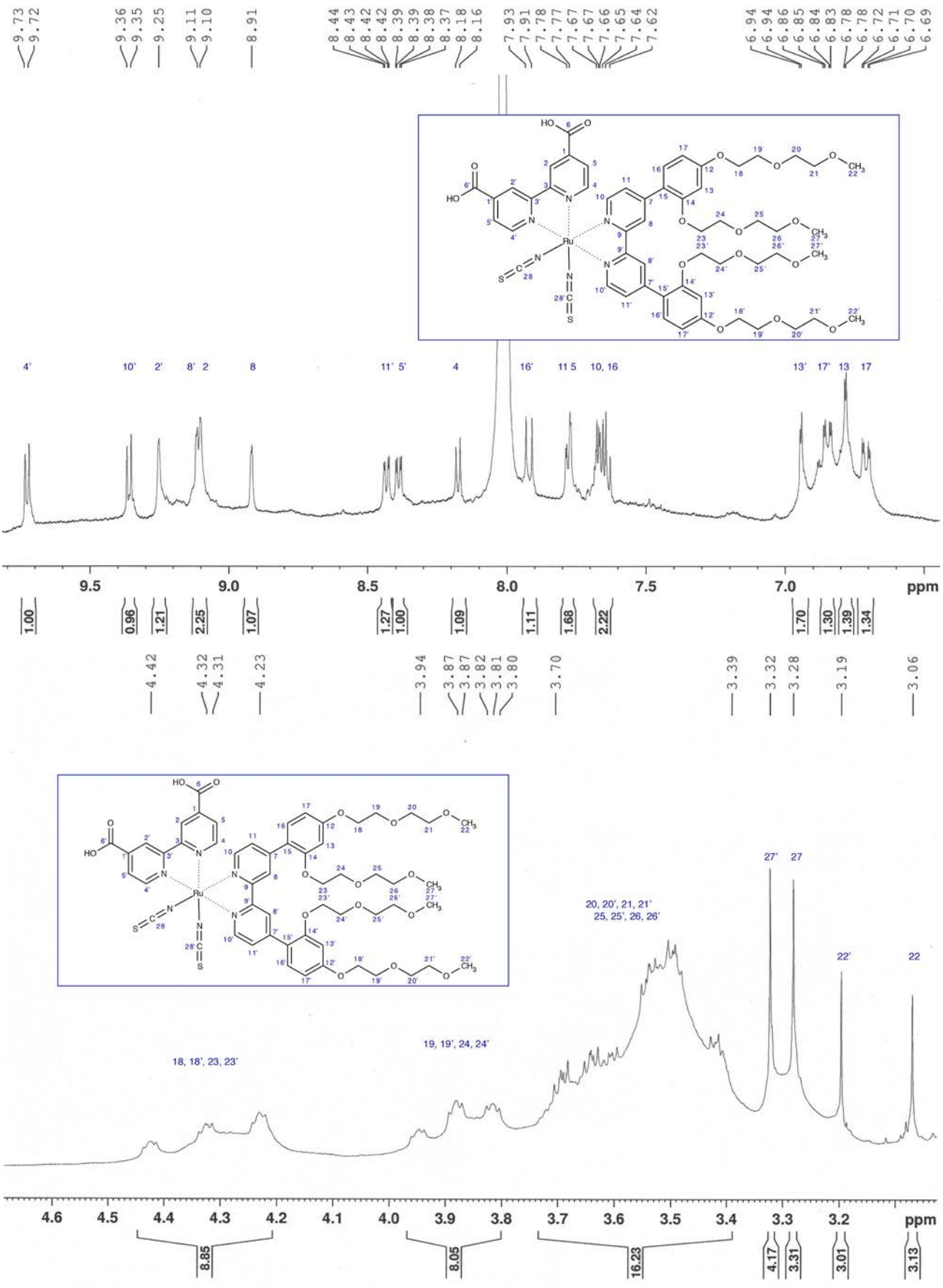
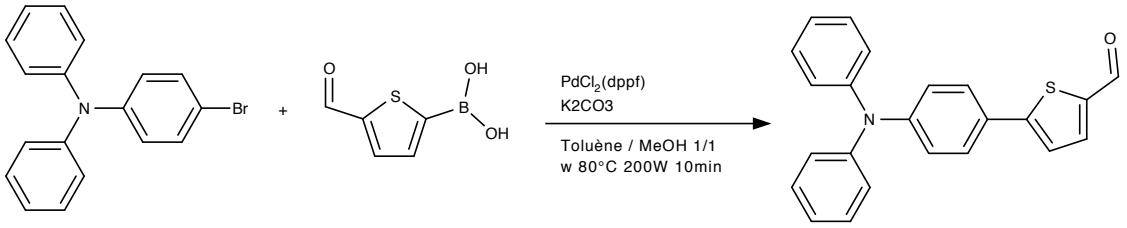


Figure 7.7 : Spectre RMN ^{1}H du composé 12 ou R7

7.2.5 Synthèse du sensibilisateur organique V35 (16)

7.2.5.1 Synthèse du 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophène-2-carbaldehyde 13

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [111].

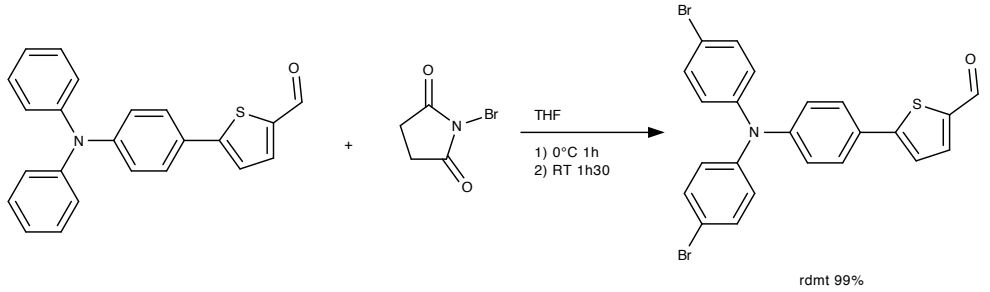


rdmt 92%

13

Dans un ballon monocol de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules sont introduits 400 mg (1,23 mmol) de 4-bromo-N,N-diphenyaniline et 101 mg (0,12 mmol) de catalyseur $PdCl_2$(dppf) dissous dans 5 mL de toluène anhydre. Une solution de 384 mg (2,46 mmol) d'acide 5-formylthiophène-2-yl-boronique et 850 mg (6,15 mmol) de K_2CO_3 dans 5 mL de méthanol anhydre est ajoutée dans le mélange réactionnel. La solution obtenue est portée au reflux sous agitation magnétique par micro-ondes durant 10 min (consigne: 80°C, 200 W). Une fois revenu à température ambiante, 60 mL d'eau est ajoutée à la solution. Le mélange est extrait au DCM (3 fois 30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée sous pression réduite. L'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant: DCM / Cyclohexane 8/2), donnant 403 mg (1,14 mmol, 92%) du composé 13 sous forme d'une huile jaune. RMN ^1H ($CDCl_3$ 200 MHz) δ ppm 9,80 (s, 1H), 7,66 (d, *j* = 2,6 Hz, 1H), 7,51 (d, *j* = 3,8 Hz, 2H), 7,31 (m, 5H), 7,10 - 7,01 (m, 8H)

7.2.5.2 Synthèse du 5-(4-(bis(4-bromophenyl)amino)phenyl)thiophène-2-carbaldéhyde

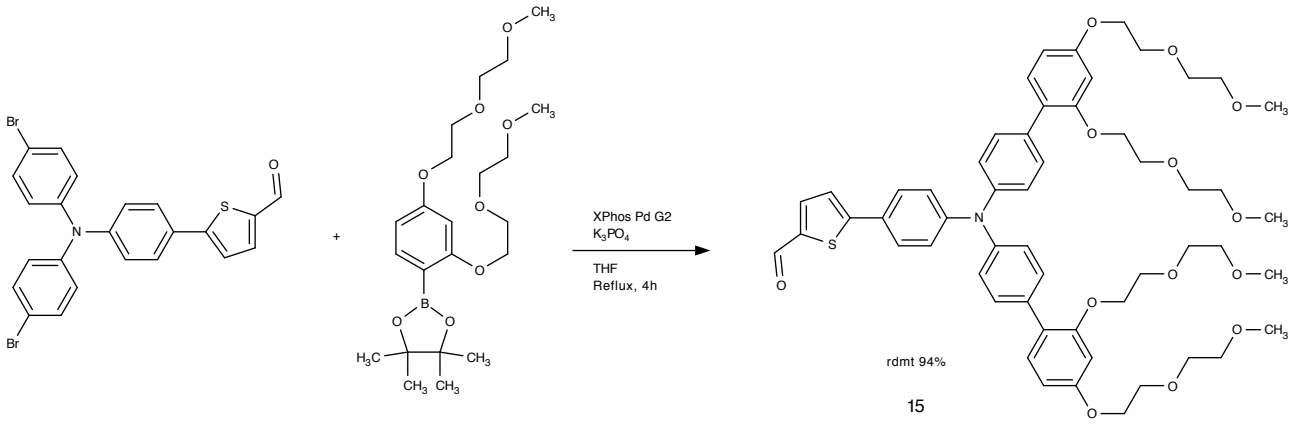


14

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [112]. Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits 400 mg (1,13 mmol) du produit 13, dissous dans 50 mL de THF. La solution est portée à 0°C par un bain de glace additionnée d'une solution aqueuse saturée de NaCl. 411 mg (2,31 mmol) de NBS sont ajoutés en une fois à la solution. Le mélange est maintenu à 0°C et agité pendant 1h. La solution est ensuite portée à température ambiante et agitée pendant 1h30 supplémentaire. La réaction est stoppée par l'addition de 50 mL d'eau, puis extraite à l'éther diéthylique (3 fois 30 mL). La phase organique est collectée et lavée à l'eau (3 fois 50 mL) puis purifiée par filtration sur un tampon de gel de silice avec du DCM. La solution est évaporée sous pression réduite, donnant 558 mg (1,09 mmol, 99%) du produit 14 sous forme d'un solide jaune. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 9,87 (s, 1H), 7,72 (d, *j* = 2,9 Hz, 1H), 7,54 (d, *j* = 4,7 Hz, 2H), 7,39 (d, *j* = 5,8 Hz,4H), 7,32 (d, *j* = 2,9 Hz,1H), 7,06 (d, *j* = 4,7 Hz, 2H), 6,99 (d, *j* = 5,8 Hz, 4H)

7.2.5.3 Synthèse du 5-(4-(bis(2,4'-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)biphényl-4-yl)amino)phényl)thiophène-2-carbaldéhyde 15

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [97].

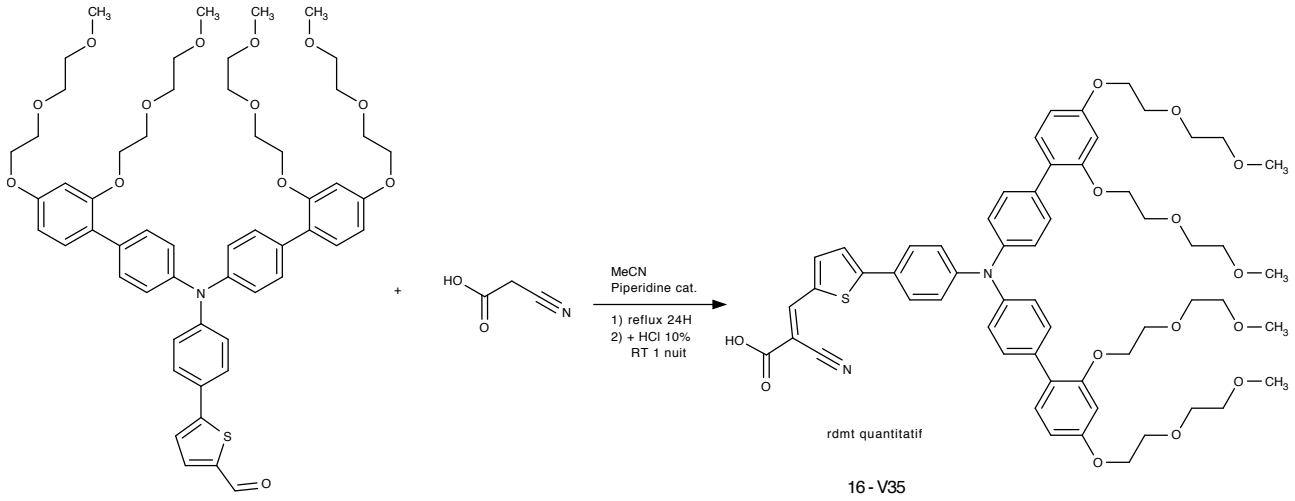


15

Dans un ballon monocol de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules sont dissous dans 12 mL de THF anhydre : 7,6 mg (0,01 mmol) du pré-catalyseur XPhos PdG2, 220 mg (0,5mmol) du composé 8 et 100 mg (0,195 mmol) du composé 14. La solution est agitée durant 10 min avant d'ajouter 1,53 mL (0,77 mmol) d'une solution aqueuse de K_3PO_4 à 0,5M. La solution obtenue est chauffée à reflux pendant 4h, puis, une fois à température ambiante, 50 mL d'eau miliQ sont ajoutée. Le mélange est filtré sur celite puis extrait à l'EtOAc (3 fois 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Le substrat obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: EtOH / EtOAc 1/4), donnant 180 mg (0,18 mmol, 92%) de produit 15 sous forme d'un solide jaune. RMN ^{1}H (400 MHz, Acetone-d6), δ 9,90 (s, 1H), 7,91 (d, *j* = 3,9 Hz, 1H), 7,69 (d, *j* = 8,6 Hz, 2H), 7,61 (d, *j* = 8,5, 4H), 7,53 (d, *j* = 3,9, 1H), 7,29 (d, *j* = 8,4, 2H), 7,17 (d, *j* = 8,5 Hz, 4H), 7,12 (d, *j* = 8,6 Hz, 2H), 6,70 (d, ^{4}*j* = 2,0 Hz, 2H), 6,62 (dd, *j* = 8,4, ^{4}*j* = 2,0 Hz, 2H), 4,20-4,15 (m, 8H), 3,84-3,77 (m, 8H), 3,67-3,63 (m, 4H), 3,61-3,57 (m, 4H), 3,53-3,50 (m, 4H), 3,46-3,42 (m, 4H), 3,30 (s, 6H), 3,19 (s, 6H).

7.2.5.3 Synthèse de l'acide 5-(4-(bis(2,4'-bis(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)biphényl-4-yl)amino)phényl)thiophène-2-cyanoacrylique V35 (16)

Ce protocole de synthèse est tirée de la référence [97].



Dans un ballon monocol de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à boules sont dissous dans 10 mL de l'acétonitrile 180 mg (0,18 mmol) du composé 15 et 18,4 mg (0,216 mmol) d'acide cyanoaétique, ainsi qu'une quantité catalytique de pipéridine (3 gouttes). La solution est portée à reflux pendant 24h, puis versée dans un erlenmeyer de

250 mL équipé d'un agitateur magnétique et contenant 100 mL d'une solution aqueuse à 10% de HCl. Le mélange est agité une nuit à température ambiante puis les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner 188 mg (0,18 mmol, quantitatif) du produit 16 sous forme d'un solide rouge sombre très hygroscopique, formant une huile une fois hydraté. RMN ^{1}H (400 MHz, Acetone-d6) δ 8,43 (s, 1H), 7,97 (d, *j* = 4,0 Hz, 1H), 7,75 (d, *j* = 8,7 Hz, 2H), 7,66-7,61 (m, 5H), 7,32 (d, *j* = 8,4, 2H), 7,21 (d, *j* = 8,5, 4H), 7,16 (d, *j* = 8,7 Hz, 2H), 6,71 (d, ^{4}j = 2,1 Hz, 2H), 6,64 (dd, *j* = 8,4, ^{4}j = 2,1 Hz, 2H), 4,21-4,17 (m, 8H), 3,84-3,78 (m, 8H), 3,68-3,65 (m, 4H), 3,62- 3,59 (m, 4H), 3,53-3,50 (m, 4H), 3,47-3,43 (m, 4H), 3,31 (s, 6H), 3,21 (s, 6H)

7.2.6 Mise en forme des électrodes PEDOT par électro-polymérisation

Les électrodes de PEDOT sont réalisées par électropolymérisation du monomère d'EDOT sur un support de verre ITO pré-percé. L'électropolymérisation est réalisée par 20 cycles de voltampérométrie cyclique d'une solution de 25 mM d'EDOT dans MeCN avec 0,1 M de $TBAPF_6$ comme sel support. La vitesse de balayage est fixée à 100 $mV.s^{-1}$ dans une plage de potentiels allant de - 0,8 V/ECS à +1,5 V/ECS, comme décrit dans la référence[123].

7.2.7 Mise en forme des électrodes métalliques engagées dans le photo-accumulateur

Les électrodes métalliques à partir de plomb ou de bismuth pour le photo-accumulateur ont été réalisées comme suit:

• Une première étape de chauffe lente du four (5°C/min) jusqu'au point de fusion des métaux est réalisée (327 °C pour le plomb, 272 °C pour le bismuth) avec l'équivalent de 20 cm^3 de métal découpé en copeaux (soit 227 g de plomb ou 195 g de bismuth), dans un creuset en alumine.

• La température du four est porté à la température de fusion des métaux +10 °C à la vitesse de 1°C/min et, une fois l'intégralité du contenu du creuset en fusion, l'électrode est coulée lentement dans un moule, en prenant garde de ne pas verser le laitier, constitué des oxydes s'étant formés durant la fonte.

• Une fois refroidie, l'électrode est ramenée à un volume de 16 cm^3 (4 x 4 x 1 cm) par fraisage.

• Un trou taraudé est ménagé sur 8 mm au centre de l'électrode et une tige filetée en acier inoxydable de 2 cm y est vissée afin de permettre le serrage de l'électrode et la connection électrique.

[123] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H.J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *Electrochimica Acta*, (**1999**), 44, 2739-2750

Annexes

Annexes

A.1 Complexes R5, R6 et R7 et DSSC en milieu organique

Les conditions de sensibilisation des électrodes photo-sensibles de cette annexe sont celles communément décrites dans la littérature, à savoir 0,5 mM de sensibilisateur et 10 équivalents de CDCA.

A.1.1. Avec un médiateur commercial: AN50

Les différents complexes synthétisés durant ces travaux ont également été testés dans des DSSC avec l'électrolyte de référence AN50. Ceci a pu nous montrer que les nouveaux sensibilisateurs R5 et R6 permettaient d'obtenir des rendements de photo-conversion dans des DSSC conventionnelles, le sensibilisateur R5 donnant même une DSSC avec un courant de court-circuit supérieur au colorant de référence N719 (Figure A.1).

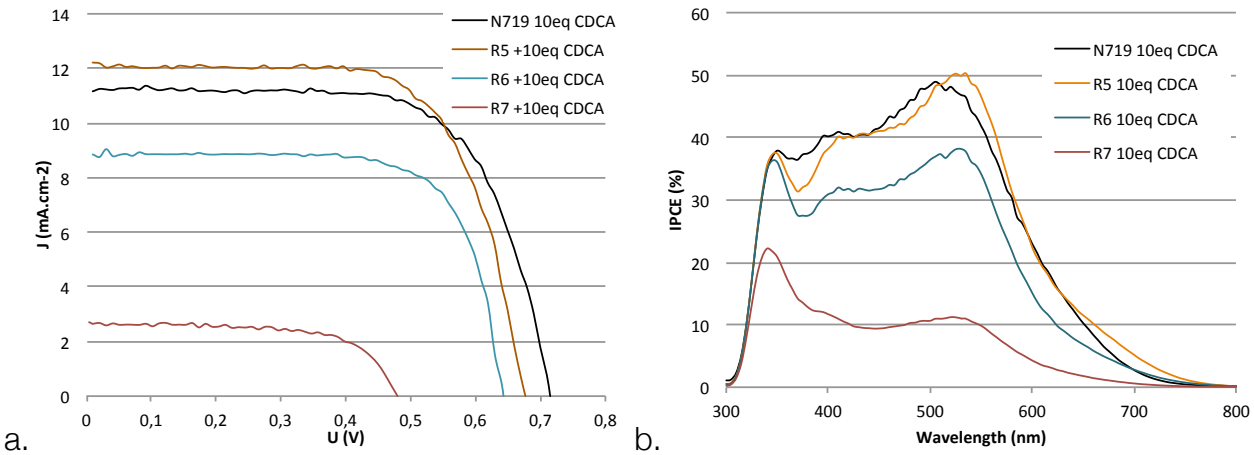


Figure A.1: Caractérisation J/V et IPCE des DSSC sensibilisées avec les complexes R5, R6 et R7, avec 10 équivalents de CDCA, dans l'électrolyte de référence AN50. Comparaison avec N719 dans les mêmes conditions.

Cependant, le complexe R7 s'est révélé extrêmement peu efficace avec un électrolyte à solvant organique, même moins que dans une DSSC avec un électrolyte aqueux. Ceci est certainement du fait de l'encombrement apporté par les deux phényles et les quatre chaînes glycol hydrophyles à sa surface qui peuvent, dans le cas présent, empêcher grandement la régénération du sensibilisateur dans un milieu globalement hydrophobe.

Concernant le facteur de forme, si le sensibilisateur R5 n'amène pas d'effet, le composé R6 permet une amélioration sensible de ce paramètre. Enfin, la tension en circuit ouvert est maximale dans le cas du N719 (tableau A.1). Cependant, la littérature décrit que, pour ce type de composés amphiphiles, l'ajout d'un cation qui puisse être complexé par les chaînes glycol permet une amélioration des propriétés de photo-conversion, et notamment concernant la valeur de J_{SC}.

Tableau A.1: Résumé des propriétés de photo-conversion des DSSC sensibilisées avec R5, R6 et R7 et ayant pour médiateur la solution AN50

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 CDCA 1/10	715	11,2	0,69	5,49
R5 CDCA 1/10	677	12,2	0,68	5,60
R6 CDCA 1/10	643	8,8	0,73	4,15
R7 CDCA 1/10	480	2,7	0,64	0,85

A.1.2 Avec un médiateur contenant 50mM de $LiClO_4$

Afin de vérifier si un effet de cation par complexation des chaînes glycol peut améliorer les performances de photo-conversion des DSSC, nous avons ajouté 50 mM de perchlorate de lithium à l'électrolyte commercial AN50.

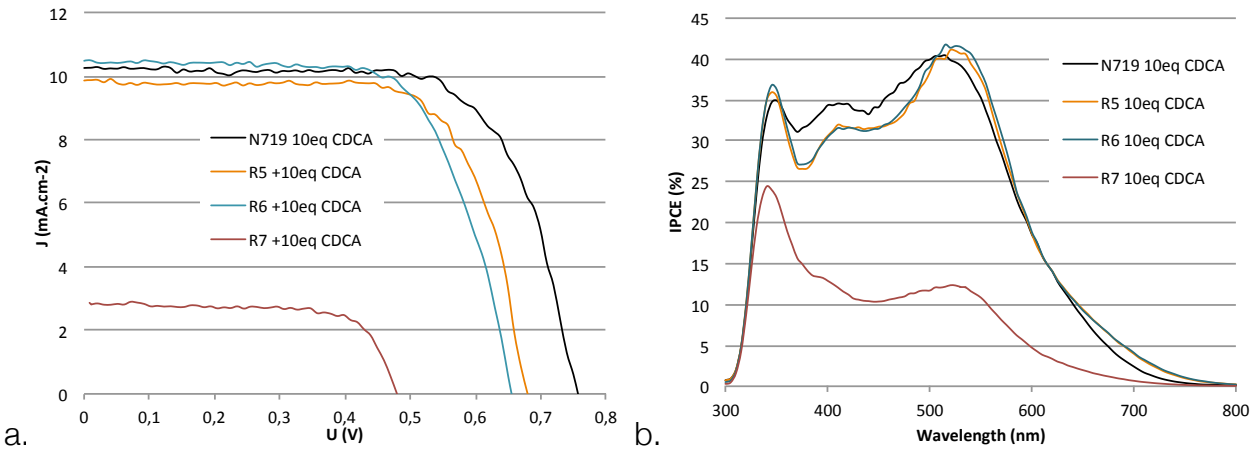


Figure A.2: Caractérisation J/V et IPCE des DSSC sensibilisées avec les complexes R5, R6 et R7, avec 10 équivalents de CDCA, dans l'électrolyte de référence AN50 dans lequel ont été ajoutés 50mM de $LiClO_4$. Comparaison avec N719 dans les mêmes conditions.

Un examen rapide des mesures J/V et IPCE des DSSC réalisées avec l'électrolyte AN50 modifié (figure A.2) nous montre que l'ajout de $LiClO_4$ dans la solution du médiateur engendre

une perte de l'efficacité de photo-conversion des sensibilisateurs N719 et R5 alors qu'il permet une amélioration sensible des capacités de R6 et R7. Nous observons ainsi une augmentation de la tension de circuit ouvert des DSSC sensibilisées avec N719 et R6, alors que ce paramètre reste inchangé pour les DSSC avec R5 et R7. Les intensité de court-circuit des DSSC sensibilisées avec R6 et R7 sont améliorées, ce paramètre étant diminué pour les DSSC avec R5 et N719. Enfin, concernant le facteur de forme, il semble globalement amélioré par l'addition de $LiClO_4$. Les valeurs de ces différents paramètres sont repris dans le tableau A.2.

Tableau A.2: Résumé des propriétés de photo-conversion des DSSC sensibilisées avec R5, R6 et R7 et ayant pour médiateur la solution AN50 dans lequel ont été ajoutés 50mM de $LiClO_4$

	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	ff	η (%)
N719 CDCA 1/10	760	10,3	0,69	5,38
R5 CDCA 1/10	680	9,9	0,71	4,76
R6 CDCA 1/10	670	10,4	0,70	4,72
R7 CDCA 1/10	480	3,0	0,72	1,01

L'ajout de cation Li^+ dans les solutions électrolytiques est censé permettre une amélioration de la densité de courant en court-circuit en favorisant l'injection des électrons à partir de l'état excité du sensibilisateur, et en diminuant la recombinaison avec une molécule de sensibilisateur oxydée[124,125]. Cependant, cet effet bénéfique peut être accompagné d'une diminution de la tension de circuit ouvert des DSSC puisqu'il engendre une augmentation de la vitesse de collecte des électrons photo-injectés, et donc une diminution de la densité de charge dans le semi-conducteur[126].

Dans le cas présent, de telles conclusions ne peuvent pas êtres tirées. D'autre part, la formulation de l'électrolyte AN50 n'est pas similaire à celle de l'électrolyte de base utilisé dans la littérature lorsqu'il y a ajout de perchlorate de lithium, ou autre source de cation alcalin.

[124] S. Pelet, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.*, (**2000**), 104, 1791-1795

[125] S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, (**2002**), 106, 2967-2972

[126] A.J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, *Coord. Chem. Rev.*, (**2004**), 248, 1165-1179

A.2 Publications

Electrochimica Acta 171 (2015) 49–58

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Investigation of electron transfer processes involved in DSSC's by wavelength dependent electrochemical impedance spectroscopy (λ-EIS)

Robin Cisneros [a,b,c], Marc Beley [b], Jean-François Fauvarque [d], François Lapicque [c,*]

[a] IS2, 10 Place de l'Hotel de Ville, F-57620 Dieuze, France
[b] Structures et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, UMR 7565, CNRS-Lorraine University, Faculty of Sciences, F-54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France
[c] Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274, CNRS-Lorraine University, 1 rue Grandville, PO Box 20451, F-54001 Nancy Cedex, France
[d] Chaire de Chimie Industrielle, CNAM, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 January 2015
Received in revised form 26 April 2015
Accepted 26 April 2015
Available online 28 April 2015

Keywords:
DSSC
electron transfer
photon-to-electron
electrochemical impedance spectroscopy
light wavelength dependence
recombination processes

ABSTRACT

For two decades, DSSC's have shown promising performance for high yielding conversion of solar energy to electricity under mild conditions. However, the related investigation techniques rely either on pure electrochemical techniques regardless of the light source wavelength either on photochemical processes with a poor electrochemical description. The present study aims at bridging together these two domains using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) through wavelength scanning using a monochromator. The main electrochemical features of the DSSC and parameters of the EIS model were examined depending on light wavelength. The technique has been developed at open circuit voltage, using the Ru-based N719 sensitizer impregnating a thin mesoscopic TiO_2 layer, with I_2/I^- mediating redox couple. Tests were carried out with and without mediator, thus resulting in precise interpretation of the various electron transfers occurring at the photo-anode. The time constants of the various processes involved could be obtained without the use of transient absorption or emission spectroscopy: comparison of the data with formerly published results could validate the original method. Moreover interpretation of the wavelength-dependent spectra revealed the existence of two deactivation processes in the cell — which have been identified and quantified — depending on the density of excited states generated at the SC-electrolyte interface. Finally, in relation to IPCE measurements and absorption spectra, the exchange current density of the cathode for I^- regeneration was also found affected by wavelength. The approach could be applied to non-zero currents and to other sensitizer-semiconductor systems.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as an important class of photovoltaic device since the first works by O'Regan and Grätzel [1]. The operating principle is depicted in Fig. 1. Photosensitivity of the DSSC is insured by a transparent photoanode made of a large band gap semiconductor — currently a TiO_2 nanocrystalline n-type semiconductor (gap: 3.2 eV) — which is sensitized by a dye D grafted on its surface. The photosensitizer harvests the sunlight to produce excited state D^* (route 0). The larger the domain of absorption is (350–800 nm), the higher is sensitivity. D^* injects an electron into the conduction band (route 2). The electron diffuses through the semi-conductor and reaches the external circuit (route 6). Then, still on the surface of the photoanode, the oxidized form D^+ is reduced by electron donor M of the redox mediator couple M/M^+ (route 7): it thus regenerates ground state D while oxidizing M into M^+, which diffuses to the cathode (Pt) and is in turn reduced (route 4). According to this simplified-mechanism, electric power can be generated without irreversible chemical modification. However, the excited state D^* can decay following intra or intermolecular deactivation (route 1). A back transfer from TiO_2 photoinjected electrons to D^+ can occur (route 3) called back electron transfer hereafter. Another drawback process is the recombination between the injected electron and the oxidized redox species M^+ (route 5).

Different levels of characterization of DSSCs can be considered. A practical level consists in the determination of the DSSC performances under standard solar illumination conditions

* Corresponding author.
E-mail address: francois.lapicque@univ-lorraine.fr (F. Lapicque).

http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.149
0013-4686/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

(usually AM1.5G 100 mW.cm^{-2}). The parameters characterizing the overall performance of the solar cell are the cell efficiency (η%) and the fill factor (FF), calculated from data obtained by I-V measurements. Another important parameter is the incident photon-to-current efficiency (IPCE) spectrum. A more fundamental level of characterization allows understanding the physical and chemical processes involved in DSSC's operation. In these studies, inducing a link between practical application and fundamental understanding, different methods can be used such as transient spectroscopy, electrochemical and spectroelectrochemical measurements, theoretical and model system calculations [2,3]. Among these different methods, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is performed to quantify the rates of the electrochemical processes under solar illumination [2–6]: various EIS models for DSSC's have been proposed to describe the involved phenomena, namely charge transfer at the electrode surfaces, electron diffusion and loss through undesired processes [2,4–6].

Furthermore, development of DSSC's is still hindered by two significant issues to be solved. On the first hand, the high cost and finite availability of ruthenium, the reference metal in coordination complexes because of its well-known photosensitive properties. The use of metal-free organic dyes can partly solve this issue [7–10]. However, their efficiency in energy conversion is far below those of many Ru-based sensitizers. On the other hand, previously described side reactions (Fig. 1, routes 1, 3 and 5) are to reduce the energy conversion yield. The significance of recombination, back electron transfer or deactivation phenomena can be reduced by addition of co-adsorbents [11–12], which are known to shield the uncovered TiO_2 surface and to inhibit π-stacking process. However, in return, the presence of co-adsorbents can reduce light absorption by the sensitizer, then hinder electron extraction and injection, as previously reported [13].

Besides, light-dependent phenomena are not fully highlighted and described, in spite of the numerous papers edited. Most published investigations rely either on electrochemical impedance spectroscopy [2],[6], [14–16] which allows electrochemical characterization of the cell and indicates on the various photon and charge transfers in the entire spectrum of the irradiation source, either on incident photo-to-current conversion (IPCE), producing a photophysical description of the cell, however regardless of electrochemical processes. Fundamental investigations for the determination of transfer constants, kinetic rates and lifetimes of excited states or electrons are usually carried out by transient absorption — which is, most of the time, performed in solutions — or by emission spectroscopy: depending on the process investigated, the characteristic time can be as low as a few femtoseconds, so complex and expensive facilities are required for their determination.

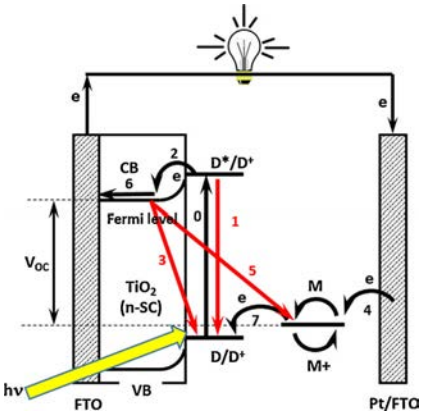


Fig. 1. Electron transfer processes in a DSSC. The black arrows represent processes required for photovoltaic function and the red arrows loss mechanisms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The present investigation deals with development of an EIS wavelength dependent method, named λ-EIS, to combine the two techniques in view to obtain both photophysical and electrochemical characterization of the cell, in terms of exchange current densities, from which injection, relaxation (deactivation), recombination and back electron transfer rates can be deduced as explained in the paper. The method has been already used for more accurate characterization of solar cells based on solid semiconductors [17–19] or for combined metal-insulator semiconductor diodes [20]. Up to now, varying the excitation wavelength in EI measurements has not been reported for DSSC's. The approach limited here to open-circuit conditions was aimed at assessing the potential of λ-EIS technique for determination of these rates and to improve understanding of the processes involved at the TiO_2 interface and structure, as a possible alternative to transient spectroscopy. The impedance model used here relies upon the models developed by [2,4–6]. Under open circuit conditions, during illumination, no net current is transferred from the positive electrode to the negative electrode (route 6), but electrons are transferred from D* to TiO_2 SC and captured by D^+ at the surface of TiO_2 (exchange current i^o). Exchange currents are key factors for understanding electrochemical kinetics. They are inversely proportional to charge transfer resistances (R), which can be easily determined by EIS techniques, only upon open circuit conditions. Similarly, at the platinum negative electrode, an exchange current exists between the electrode and the mediator couple upon open circuit conditions.

On the basis of Grätzel cells, prepared with reference N719 dye grafted on mesoporous TiO_2 layer and using (I_3^-/I^-) couple, IPCE and EIS have been applied separately. Then λ-EIS was thoroughly investigated. Interpretation of the various data at open circuit could improve the physical understanding of rates for both charge transfer at the photo-anode, back electron transfer and recombination: comparison of the results obtained with formerly published data - when available - could validate the technique developed here. In addition the existence of two deactivation processes depending on the density of excited states generated, could be evidenced.

2. Experimental section

2.1. Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cell

A sandwich-type cell was assembled from a transparent photosensitive electrode, a platinum electrode and I^-/I_3^- electrolyte. Titania films (0.6 × 0.6 cm^2) were obtained by screen-printing technique using the Ti-nanoxide T/SP (Solaronix) ink on a fluorine-doped tin oxide, FTO, conductive glass plates (TEC Glass-TEC 8, solar 2.3 mm thickness 2 × 2 cm), . First, the TiO_2 film was dried at 150 °C for 10 min and then heated under an air atmosphere at 450 °C for 30 min. The thickness of transparent TiO_2 layer was measured at 5 μm. The film was then immersed in a 0.5 mM methanol solution of *di-tetrabutylammonium-bis(isothiocyanato) bis(2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylato) ruthenium(II)* (N719) overnight to stain the sensitizer. Finally, the electrode was rinsed with the solvent before assembly with the counter electrode. A thin Pt layer was used as counter electrode which was also prepared by screen-printing of Pt ink (Platisol, Solaronix) onto the FTO coated glass substrate and then heated at 450 °C for 30 min under air atmosphere. The platinum counter electrode and the dye-adsorbed

TiO_2 electrode were assembled together by heating at 110 °C a hot-melt film (30 μm spacer Surlyn, Solaronix) sandwiched between the two electrodes. Then the Iodolyte AN50-electrolyte (Solaronix) consisting of 0.05 M of triodide, 0.1 M LiI, 0.5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide and 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile was filled between the two electrodes by a syringe. N719 was selected since it is considered as a reference dye for DSSC [21,22], with a very fast injection rate, reported in the literature to be in the order of $k_2 = 10^{12}\ s^{-1}$.

The reproducibility of DSSC preparation was controlled by preparing several replicates and performing various tests described below.

2.2. Photoelectrochemical measurements

The photovoltaic characterization of the cells was obtained at room temperature using three complementary techniques. The parameters characterizing the overall performance of the solar cell are the cell efficiency (η) and the fill factor (*FF*) expressed as $FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{OC} I_{SC}}$ and $\eta(\%) = 100\frac{V_{OC} I_{SC} FF}{\phi_E}$ where I_{SC} is the short-circuit current density (mA.cm^{-2}) and ϕ_E the incident light power. I_{max} and V_{max} are the current and voltage values, respectively, corresponding to the maximum power output of the cell [23]. The incident photon to current efficiency (IPCE) spectrum is calculated using $Q(E) = \frac{1240 I(\mu A cm^{-2})}{\lambda(nm)\phi_E(Wm^{-2})}$, where I is the photocurrent density generated by monochromatic light with wavelength λ and power density ϕ_E [23].

The spectral response was determined by measuring the wavelength dependence of the incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) using light from an ORIEL 300-W xenon lamp coupled to a Newport monochromator (Oriel Cornerstone 260). Photocurrents were measured under short circuit conditions (DC mode) using a Newport 1936R optical power meter. Incident irradiance was measured with a 1 cm^2 calibrated silicon photodiode.

The current–voltage characteristics were determined by applying an external potential bias to the cell and measuring the photocurrent using a Keithley 2401 digital source meter. The irradiation source was a Solaronix Lumixo A lamp which matches the AM 1.5 solar spectrum, the irradiance, measured with a Thorlabs light power meter, was fixed at 100 mW.cm^{-2} (AM 1.5). Warm air was continuously extracted from the cage to avoid too significant temperature increase in the irradiated area: the temperature could then be kept below 40 °C to avoid degradation of the DSSC's.

Electrochemical impedance (EI) measurements have been carried out with a PGSTAT 30 Autolab potentiostat without bias ($V = V_{OC}$), under illumination at AM1.5 with Lumixo engine, and at different wavelengths in the domain 300–800 nm using the lamp and the monochromator previously described for IPCE measurements. Scanning around the steady state of the DSSC, with $i = 0$, avoided progressive change in the excitation state of the dye and its regeneration by the mediator. The voltage amplitude was 5 mV and the frequency range was 10 kHz to 0.1 Hz with ten points per decade.

3. Theoretical considerations

3.1. EIS global model and fitting

Impedance spectroscopy of the cell can provide useful information after interpretation of recorded spectra. Spectra in Nyquist plot consist of a large main loop at intermediate-low frequency domain, with a maximum of the imaginary part near 3 Hz, and a smaller one with characteristic frequency near 1 kHz (data not shown).

For interpretation purpose, an equivalent circuit of the cell has been designed in view to model the various electrochemical processes involved on the basis of former works [2,4,14,24]. This circuit, reported in Fig. 2, consists of an ohmic resistance covering all ohmic contributions in the prepared cell, two (R-C) systems and a complex circuit related to electron transport and recombination, as explained below. The small loop, with characteristic frequency of 1 kHz corresponds to the regeneration of iodide by cathodic reduction of triiodide anions on Pt clusters, with charge transfer resistance R_C and capacitance C_C in parallel. No control by I_3^- diffusion rate to the cathode has been considered since the cell has been investigated at V_{OC}: diffusion impedance Z_{diff} appearing in Fig. 2 was then taken at zero. The larger loop, with characteristic frequency of 3 Hz, is for electronic processes involved at the photoanode, with charge transfer resistance R_{PA} and capacitance C_{PA} in parallel. Its exact meaning will be developed and figured out hereafter. The component appearing between the two (R-C) circuits in Fig. 2 describes the electron transport through the n-type semiconductor by means of diffusion resistance R_d, with a specific rate ω_d ($\omega_d = D_{eff}/L^2$) where D_{eff} is the effective diffusivity of electrons and L the TiO_2 layer thickness. Also included in the circuit are the charge recombination processes that are occurring at the TiO_2 surface upon reaction with iodide ions or back electron transfer with D^+. The overall resistance R_k and characteristic pulsation ω_k is supposed to describe the set of these various electron transfer processes. The expression for the overall impedance for electron transport is given below [2,4,6]:

$$Z_{transport} = R_d \left(\frac{1}{\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right)\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)} \right)^{1/2} \coth\left[\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right)\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

with $j^2 = -1$.

Because of the complexity of the equivalent circuit and the large number of parameters involved in the fitting, an interpretation procedure of the spectra by numerical fitting had to be thoroughly developed. Preliminary simulation of simplified circuits with dummy components could guide in the development of the fitting procedure, considering both Nyquist and Bode plots. As a matter of fact, the presence of all the components in the overall equivalent circuit (Fig. 2) was shown to be required for satisfactory fitting of the data [13]. Fitting the high frequency domain — the small loop and part of the larger loop, for frequencies over 20 Hz — yielded estimates for the components of the two electrodes (R_c, C_c, R_{PA}, C_{PA}) and the ohmic contribution. Fitting the low frequency part of the spectrum led to estimates for parameters involved in the diffusion impedance and recombination. Then, the fitting was refined considering the entire spectra, allowing more accurate values for the various parameters.

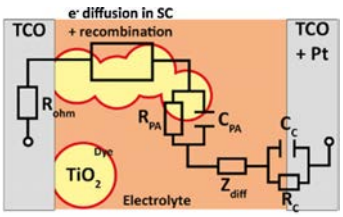


Fig. 2. Equivalent circuit developed for modeling EIS of N719-based DSSC. NB. For the present investigation at V_{OC}, Z_{diff} was taken at zero.

The model was shown to allow accurate prediction of the experimental spectra (data not shown). Charge transfer resistances were expressed in the form of "exchange" current density i^0 i.e. at open circuit voltage as follows [25]:

$$i_j^0 = \frac{RT}{FR_jS} \tag{2}$$

where R is the resistance charge transfer for $j = C$ (Cathode), *PA* (Photo Anode), *k* (recombination) and *d* (diffusion) and S the surface of the electrode. Besides from rel. (1), features of the DSSC, namely the effective diffusion of the electrons, D_{eff}, the effective recombination rate constant, k_{eff}, and the steady state density of charge carriers in the conduction band of TiO_2, n_s, were deduced as follows:

$$D_{eff} = \omega_d L^2,\ k_{eff} = \omega_k,\ n_s = \frac{RT}{R_d AF^2}\mathbf{N}\frac{L}{D^*},$$

$$R_k = \frac{RT}{AF^2 L k_{eff}}\frac{1}{} \tag{3}$$

where *R* is the gas constant, *T*, the temperature, *A*, the electrode area, *F*, Faraday's constant, *L* the thickness of the TiO_2 layer, and **N** represents Avogadro number.

3.2. Wavelength dependent λ-EIS

3.2.1. Excitation – Injection – Back electron transfer

It is often postulated [26] that potential of redox species is equivalent to the Fermi level of a semi-conducting material. Following Gerischer's model [27], electron states of a redox system are not discrete energy levels but they are distributed around energies E^0_{ox} and E^0_{red}. The density of occupied states is distributed around E^0_{red} material while the density of empty states is distributed around E^0_{ox}, the two potentials being analogous to the valence and the conducting band levels of a semi-conducting material, respectively. As the sensitizer is a redox species, it can be assimilated to a molecular semi-conductor. Furthermore, Memming described the electron transfer reaction of excited Ru(bipy) complexes over a semiconductor material as charge transfer at a PN-junction [28]. Then, exchange current density between the sensitizer and the SC TiO_2 can be considered for characterization.

Considering steady state and neglecting dye regeneration by the mediator, the various reactions occurring at the photo-anode can be summarized as shown in Fig. 3. Process (0) with rate constant k_0 (Figs. 1 and 3) is dye excitation by light irradiation, Process (1) corresponds to the deactivation of excited D^* species. Rate constants k_2 and k_3 for processes (2) and (3) are for electron generation by injection, and back electron transfer respectively. Assuming first-order kinetics and one electron exchange, current density, *i*, can be expressed as functions of D^+ and D^* concentrations as follows:

$$i = Fk_2[D^*] - Fk_3[D^+] \tag{4}$$

where k_2 and k_3 depend on the potential of the considered electrode. At equilibrium potential, i.e. at zero overall current, the two terms in the expression of *i* are equal to the exchange current density of the photo-anode i^0_{PA}.

Production rate of D^* and related constants can be attained by using absorption spectra of the electrode. This rate can be postulated as proportional to the flux of incident photons and the absorption of the photo-anode at the considered wavelength, if measurements are made in the linearity domain of Beer-Lambert law.

$$\phi_p = \phi_E \frac{\lambda}{hc} \tag{5}$$

$$\left(\frac{d[D^*]}{dt}\right)_{h\nu} = \frac{A\%\phi_p}{\mathbf{N}} \tag{6}$$

where ϕ_p refers to the photon flux and $\boldsymbol{\Phi}_E$ to the energy of the irradiating light beam, N is the Avogadro constant and *A%* is the dye absorbance normalized by the photosensitive electrode absorbance at 540 nm. All variables depend on wavelength λ.

The variation of D^* concentration due to injection can be expressed from the exchange current density i^0_{PA}:

$$\left(\frac{d[D^*]}{dt}\right)_{inj} = -k_2[D^*] = -\frac{i^0_{PA}}{F} \tag{7}$$

The overall rate for deactivation can be expressed as the difference between the rates of excited state generation and injection, as follows:

$$\left(\frac{d[D^*]}{dt}\right)_{deact} = -\frac{A\%\varphi_p}{\mathbf{N}} + \frac{i^0_{PA}}{F} = -k_1[D^*] \tag{8}$$

The deactivation process shown in Fig. 3, covering several processes and expressed by constant k_1 is more completely developed in Section 4.2.

3.2.2. Mediator regeneration on the counter electrode

Regeneration of I^- mediator is achieved on the cathode platinum surface, according to the reaction:

$I_3^- + 2e^-_{Pt} \rightarrow 3\ I^-$, with electrode rate constant k_4

The equilibrium potential of the above reaction is expressed according Nernst's law wih standard potential $E^0_{I^-/I_3}$ is equal to 0.536 V (NHE) at 25 °C. The current density at V_{OC} can be defined as the exchange current density:

$$i^0_c = 2Fk_4[I_3^-] \tag{9}$$

The concentration of I_3^- species in electrolyte solution depends on the ability of the photo-anode to produce I_3^- species, which may be directly linked to the surface concentration in $[D^+]$. Generation of D^+ species depends directly on the ability of sensitizer D to inject electrons in TiO_2 by photo-excitation. In case that the sensitizer photo-activity is low e.g. at an inappropriate wavelength or that the kinetics of its regeneration at the photo-anode is sluggish, the cathode exchange current density could be limited through a reduced production of I_3^- species. Then, the exchange current density at the cathode measured in the DSSC are to be dependent on irradiation.

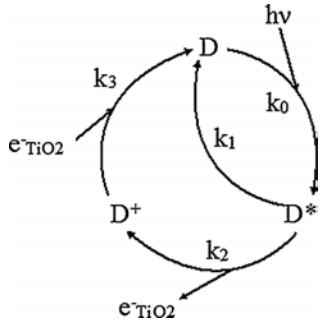


Fig. 3. Excitation-Injection-recombination cycle postulated at steady state.

Table 1
Experimental performance of the N719 sensitized cell.

P_{max} (W.cm^{-2})	$4.47\,10^{-3}$
$P_{théo}$ (W.cm^{-2})	$6.39\,10^{-3}$
Fill factor (%)	0.70
V_{oc} (V)	0.701
i_{sc} (mA.cm^{-2})	9.12
Yield (%)	4.47%

4. Results and discussions

4.1. Global measurements

4.1.1. I-V curve and IPCE

Current density vs. voltage curves (I-V) of the cell revealed its good efficiency, with a current density near 9 mA.cm^{-2} in a broad range of voltage and a V_{OC} slightly over 0.7 V, as expected from the characteristic potentials of the systems used. Interpretation of the curve (not shown here) led to the features of the cell: the values reported in Table 1. The V_{OC}, the energy conversion efficiency and the fill factor were found to be comparable with those reported in previous works, confirming the validity of the preparation technique of the cells.

The IPCE curve of the cell shown in Fig. 4a exhibits three maxima near 350, 400 and 520 nm. The first one is more related to the intrinsic activity of TiO_2, whereas the two others refer to strong absorption by the dye and correspond to metal to ligand charge transfer (MLCT) activity. The three above peaks are also present in the absorption spectrum of the dye solution impregnating the semiconducting (SC) layer (Fig. 4b). Desorption of the dye from the SC layer by addition of 4 M KOH and UV-visible spectroscopy allowed the surface concentration of sensitizer D near $4.8\,10^{-8}$ mol.cm^{-2}, taking into account the extinction coefficient of the dye at 520 nm. The surface concentration is in good agreement with that reported in literature at $5.52\,10^{-8}$ mol.cm^{-2} [29].

In spite of their photochemical interest, these data provide no information on the rates of the various charge transfer phenomena involved, namely injection, collection, recombination and back electron transfer.

4.1.2. Electrochemical impedance spectroscopy

The electrochemical features of the cell obtained by fitting of the experimental spectra following the procedure described in Section 3.1, are reported in Table 2: the values obtained for the charge carrier density and the exchange current densities at the electrodes, are in agreement with formerly published data on the same DSSC system [5,6]. Moreover, the two above current densities and that for recombination processes, i^0_k, are of the same order of magnitude, i.e. in the range 20–40 mA.cm^{-2}, all of them noticeably larger than I_{SC} (Table 1): the three electron transfer phenomena have comparable rates, at least at open circuit voltage. In particular, the exchange current density at the cathode is in agreement with values found in the literature, which vary from a few mA cm^{-2} to hundreds of mA cm^{-2}, depending on the preparation of Pt clusters and the literature source [30,31]. Reaction constant k_4 at the cathode can be estimated at $2.4\,10^{-3}$ cm.s^{-1} using rel. (9) and assuming a concentration of I_3^- species equal to 0.05 M. Besides, the characteristic time for I^- regeneration at the Pt/FTO cathode and defined as $\tau_4 = \frac{1}{\omega_c}$ with $\omega_C = \frac{1}{R_c C_c}$, is found at $1.5\,10^{-5}$ s, expressing the fast electrochemical reduction.

The capacitance of the cathode is two orders of magnitude smaller than that of the photoanode: this may be linked to the very different nature of the interfaces. The cathode consists of Pt clusters, and the photo-anode is a mesoscopic SC TiO_2 layer, both deposited by screen-printing on a flat FTO surface.

In relation to the impedance describing diffusion and recombination in the TiO_2 layer, given in [2], it is possible to estimate the electron diffusion length L_n as:

$$L_n = L\sqrt{\frac{R_k}{R_d}} \tag{10}$$

The resistance values reported in Table 2 lead to ratio (L_n/L) near 0.43: for values of this ratio noticeably below unity, the impedance spectra resemble a Gerischer impedance [27,32], for which recombination and diffusion loops actually appear in a unique large loop, also together with the response of the photoanode which explains the profile of EI spectra in Nyquist plot.

The recombination rate expressed by ω_k, found at 138 s^{-1}, indicates the characteristic time of a (R_k-C_k): therefore the chemical capacitance of the semi-conductor in the equivalent circuit model C_k can be calculated as equal to $\frac{1}{R_k \omega_k}$, i.e. at $4.0\,10^{-3}$ F: this value is of acceptable agreement with that obtained by Liu et al. [32] at V_{OC}.

The values for ω_d — analogous to the recombination rate constant around 25 s^{-1} at V_{OC} — are probably far smaller during DSSC operation at non-zero currents, while no or little significant diffusion can be expected at steady state ($U = V_{OC}$).

4.2. Experimental results of λ-EIS cell characterization at V_{OC}

As explained previously, wavelength was scanned using a monochromator and electrochemical measurements were performed every 20 nm with a 10 nm opening window. The open circuit voltage of the cell is expressed by the difference between the potential of the mediator redox couple and the apparent Fermi level of the semiconducting material. Apparent Fermi level is a function of the electron density in the semiconducting material. Its lowest value, near - 0.5 V (NHE) is attained with a very high electron density in the TiO_2 bulk, corresponding to V_{OC} up to 1 V. So, the V_{OC} directly depends on the electron density of TiO_2, thus on the photo-activity of the sensitizer. As a matter of fact the open-

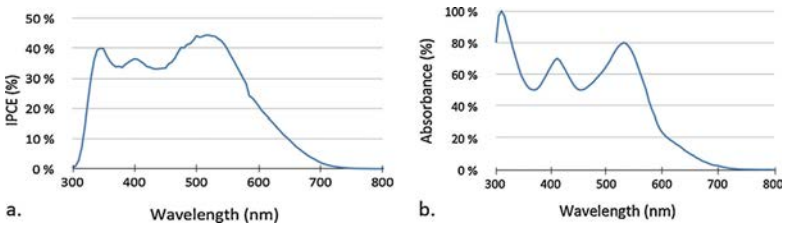


Fig. 4. a) IPCE (for quantum efficiency QE) curve of the DSSC prepared with N719 sensitizer at AM1.5; b) absorption spectrum of N719 in solution.

Table 2
N719 sensitized cell characteristics extracted from EI spectroscopy.

L(TiO_2) (cm)	$5\,10^{-4}$	D_{eff} ($cm^2.s^{-1}$)	$6.21\,10^{-6}$
S (cm^2)	0.36	k_{eff} (s^{-1})	13.80
R_C (Ohm)	3.07	Con (W.cm/s)	0.12
R_{PA} (Ohm)	4.48	n_s ($1/cm^2$)	$3.64\,10^{18}$
C_C (F)	$5.0\ 10^{-6}$	R_d (Ohm)	9.74
C_{PA} (F)	$3.80\ 10^{-4}$	R_k (Ohm)	1.77
R_dR_k	17.42	i^{0}_{C} ($mA.cm^{-2}$)	23.2
ω_k (s^{-1})	138.2	i^{0}_{PA} ($mA.cm^{-2}$)	15.9
ω_d (s^{-1})	24.84	i^{0}_{k} ($mA.cm^{-2}$)	40.3

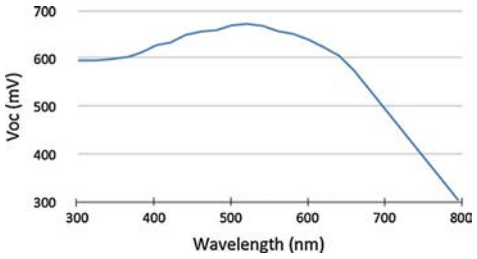


Fig. 5. Open-circuit voltage of the DSSC depending on the excitation wavelength.

circuit voltage varies to some extent with the wavelength of the light source, as shown in Fig. 5. In the UV domain of excitation the voltage measured is likely affected by the appreciable photo-activity of TiO_2 below λ = 370 nm. The cell performance vanishes over 650 nm because of the reduced absorbance of the photo-anode in this domain:

Examples of EI spectra of the cell submitted to the solar lamp filtered by the monochromator are given in Fig. 6. Lower impedances of the cell corresponding to higher possible current density offered by the DSSC, are obtained in the domain 480–560 nm. The profiles of the λ-EI spectra do not differ so much from that of the cell submitted to full irradiation, consisting of a large main loop at intermediate-low frequency domain, with a maximum of the imaginary part near 3 Hz, and a smaller one in the 1 kHz domain.

Lambda-EI spectra of the cell were interpreted using the EI model described above, using the same technique as for the cell submitted to full light spectrum. The exchange current density at the photoanode, in the order of a few $mA.cm^{-2}$ (Fig. 7) exhibits two well-defined maxima near 400 and 540 nm. It can be observed that the location of the two maxima corresponds fairly well to the maxima of absorption spectra of the dye solution (Fig. 4b): this fact is analogous to the observation reported in [17] with silicon solar cells, as the resistance to photocarrier generation upon illumination corresponded to the maximal spectral response of the cell. Fig. 7 shows that the current density of the cathode is one order of magnitude larger: i^{0}_{c} spectrum exhibits two shoulders near 350 and 400 nm before attaining a flat maximum in the range 480–600 nm. It was observed that the use of a monochromator, reducing greatly the overall irradiation power to the cell, had no real impact on i^{0}_{c}, whereas i^{0}_{PA} is decreased accordingly.

Interpretation of the raw data shown above has been carried out with higher emphasis on the photo-anode: the question is to know if the behavior of the photoanode at $U = V_{OC}$ depends on the composition of the electrolyte solution at steady state.

For this purpose, additional measurements without I_2/I^- mediating couple have been performed, tetrabutylammonium hexafluorophosphate at 0.1 M in acetonitrile replacing here the above commercial mediator solution. EI spectra recorded in the absence of the mediating couple actually exhibited very different profiles as exemplified in Fig. 8, showing only one part of the spectra in Nyquist plot. Without mediator, no real loops were observed, but only a little visible shoulder. When decreasing the frequency of the signal, both imaginary and real parts increased very rapidly below 10 Hz, with an angle in the Nyquist plot near 70°. As a matter of fact, without iodide/iodine species, no current could be expected at the cathode, which should correspond to infinite impedance. In the present case, impurities or the solvent itself may exhibit a low activity, corresponding to impedance modules up to 50 kOhm at 1 Hz. The particular profile of the Nyquist plot is somewhat similar to that exhibited in Lithium-ion batteries [33] involving the sluggish diffusion of Li^+ ion in the carbon anode, and whose equivalent circuit comprises a Warburg in parallel to a blocking capacitor. Modelling the behaviour of this

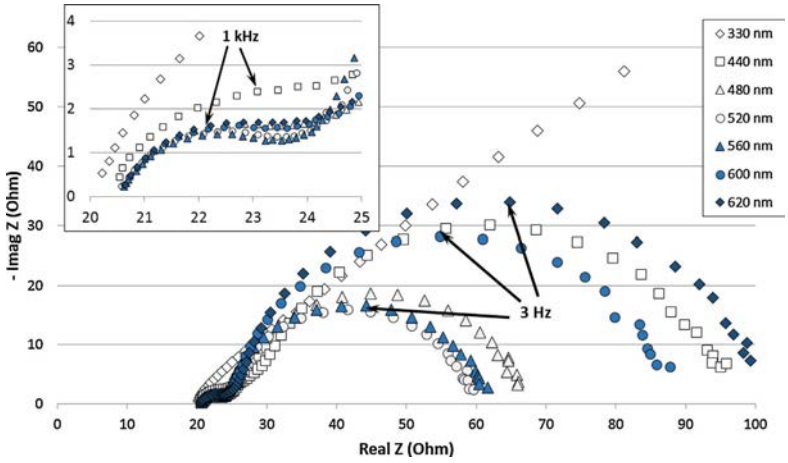


Fig. 6. Examples of λ-EI spectra of the N719-DSSC. The zoomed view better displays the high frequency domain of the spectra.

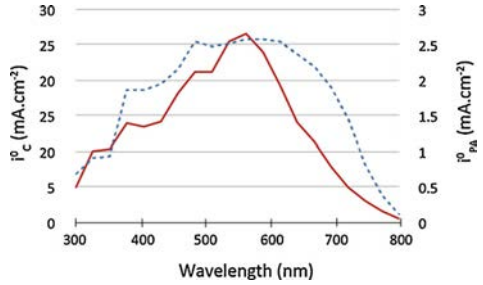


Fig. 7. Variations of the exchange current density of the photoanode (red line) and of the cathode (blue line) with the excitation wavelength. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

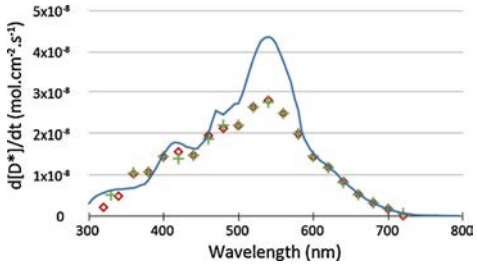


Fig. 9. Rate of D* generation (blue line) and consumption (green dots: with mediator, red diamond shape: without mediator) by injection vs. wavelength. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

mediator-free DSSC is far beyond the scope of the present investigation, therefore we focused here on the high frequency part of the spectrum, i.e. for frequency higher than 20 Hz, and impedance modulus lower than 1 kOhm: in this restricted frequency domain, the equivalent circuit shown in Fig. 2 was used. Performing the fitting yielded various resistances and pulsations estimates, which were compared with those exhibited by the mediator-containing DSSC. This point is discussed in the following sub-section.

4.2.1. Interpretation of phenomena occurring at the photo-anode

Injection and back electron transfer rates are equivalent, as expressed by rel. (4), because it is considered that an overall equilibrium prevails in the tests carried out at open circuit.

From the absorbance spectrum of the dye and the emission spectrum of the lamp, rel. (6) allows the rate of D^* generated on the TiO_2 surface to be calculated. The spectrum of generation rate shown in Fig. 9 exhibits three peaks: the first one of moderate significance around 330 nm corresponds to the high absorption of dye but dampened by the moderate power of the lamp in this wavelength domain, a second one near 415 nm, of a higher importance, due to the higher yield of the sun simulator, and the highest near 540 nm benefiting from efficient absorption of the dye and high power of the lamp.

Using rel. (7), the rate of D* consumption by electron injection can be directly calculated from i^0_{PA}: Fig. 9 compares the spectrum of the rates of generated D* species to that of D* consumed by injection (in absolute value) with light excitation, with and without presence of the mediator. Direct analysis of Fig. 9 led to the following comments:

- First, the generation of species D* and its consumption by injection of electrons in SC appeared to be of comparable significance to one another, in spite of the occurrence of deactivation phenomena;
- The two spectra of consumption/injection rates, i.e. with or without mediator, were very close to each other.

As a matter of fact, the characteristic injection time — in the order of 10^{-12} s [14] — is far too short to be observed by impedance measurements with potentiostates used in electrochemistry. It appeared that, at V_{OC}, current density i^0_{PA} actually represents the consumption rate of electrons injected into the semiconducting material by back electron transfer. This was confirmed by the experiments performed with the mediator-free cell, in which i^0_{PA} cannot correspond to the exchange current density related to regeneration of the sensitizer by the electrolyte solution. Furthermore, characteristic time for electron transfer reaction occurring at the photo-anode, and modeled by i^0_{PA}, defined as $\tau_3 = \frac{1}{k_3}$with $k_3 = \omega_{PA} = \frac{1}{R_{PA}C_{PA}}$, was found at $1.7\,10^{-3}$ s, which is in a good agreement with what is already published concerning back electron transfer [34].

The relative agreement between the three variations validated the present approach considering both photophysical and electrochemical processes.

The difference between the generation and the injection fluxes was quantified in terms of relative significance of deactivation, x_{deact}, defined as:

$$x_{deact.} = \frac{k_1[D*]}{\frac{A\%\varphi_p}{N}} = \frac{\frac{A\%\varphi_p}{N} - \frac{i^0_{PA}}{F}}{\frac{A\%\varphi_p}{N}} \text{ then } k_1 = \frac{x_{deact.}\frac{A\%\varphi_p}{N}}{[D*]} \quad (11)$$

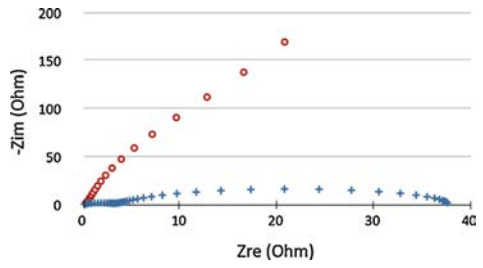


Fig. 8. Examples of λ-EI spectra of the N719-DSSC recorded at 520 nm, with (blue crosses) and without I_2/I^- mediator (red circles) (zoomed view). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

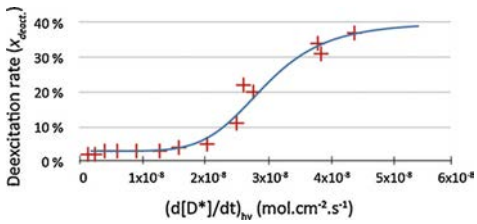


Fig. 10. Deactivation ratio versus the rate of generation of D*. Experiment values: red dots, fitting curve: blue line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

From Relation (16) we postulated a relation to express k_1 as a function of k_2:

$$x_{inject.} = 1 - x_{deact.} = \frac{k_2[D*]}{\frac{A\%\varphi_P}{\mathbf{N}}} \text{ then } k_2 = \frac{(1 - x_{deact.})\frac{A\%\varphi_P}{\mathbf{N}}}{[D*]} \quad (12)$$
$$\text{then } k_1 = \frac{x_{deact.}}{(1 - x_{deact.})} k_2$$

The fraction attributed to deactivation is little significant for λ below 470 nm and over 580 nm, but it can attain approx. 40% at the maximum of the generation flux, near 530 nm. The variations of this ratio calculated from the experimental values with the rate of D* generation, exhibited a sigmoidal profile (Fig. 10), commented below:

- For low generation rates, ratio x_{deact} is in the order of 3%. As the density of excited state D* at the electrode surface is low in such conditions, this deactivation process was considered as mainly intramolecular. In fact, the probability to generate two excited states close enough for easy interaction is low in such conditions. Assuming $k_2 = 10^{12}\,s^{-1}$, rate constant $k_{1,Intra.}$ was estimated near $3\,10^{10}\,s^{-1}$ thanks to Relation (12).
- For higher rates, the percentage of deactivation increases linearly, which may correspond to apparition of inter-molecular deactivation. Linearization of this part of the curve yielded a minimal value for the generation rate near $1{,}8\,10^{-8}$ mol.cm^{-2}.s^{-1} for the system considered.
- A second plateau corresponding to the maximum rate of deactivation, attaining 40%, corresponds to an overall deactivation rate constant $k_{1,max} = 5{,}9\,10^{11}\,s^{-1}$. The intermolecular contribution was assumed to correspond to the gap between the two plateaus, with a rate constant $k_{1,Inter.}$ near $5.6\,10^{11}\,s^{-1}$.

Significance of the overall deactivation process was expressed by using the empirical sigmoidal function of D* generation rate as follows:

$$x_{deact.total} == x_{deact.intermolecular}\frac{\theta^n}{\theta^n + \left(\frac{d[D^*]}{dt}\right)^n_{h\nu}} + x_{deact.intramolecular} \quad (13)$$

where θ is the knee point of the sigmoidal curve and n a negative coefficient. These two parameters are specific of the type of cell and characterize intermolecular deactivation properties. For the present case, excellent fitting was obtained for $\theta = 3\,10^{-8}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, $n = -7$ and $x_{deact.intermolecular} = 40\%$ (Fig. 10). Those values was used for a fitting law for the exchange current density at the photoanode by using rel. (13):

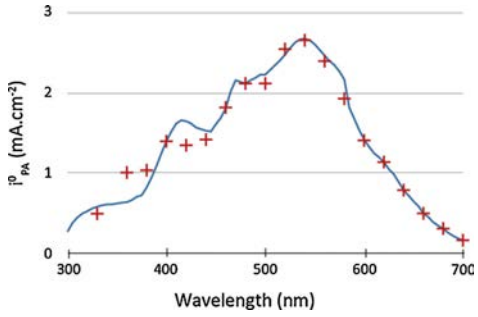


Fig. 11. Exchange current density of the photoanode measured (green dots) and calculated (blue line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

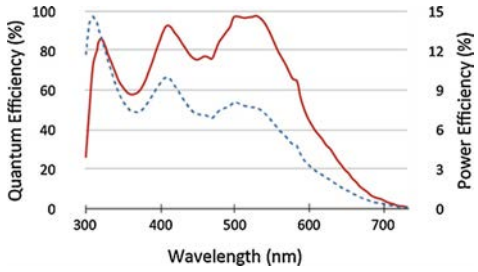


Fig. 12. Quantum and power conversion efficiency vs. excitation wavelength. Power efficiency is in blue dotted line whereas the quantum efficiency is given by the red solid line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$$i^0_{PA} = F(1 - x_{deact.total})\left(\frac{d[D^*]}{dt}\right)_{h\nu} \quad (14)$$

Good agreement between the experimental values and application of rel. (14) is shown in Fig. 11. The little significant discrepancy between the two sources of data near 350 nm is likely due to intrinsic photoactivity of TiO_2, which was not accounted for in the calculation of dye activity.

Moreover the intrinsic quantum conversion (or photon-to-electron conversion) efficiency due to the photo-sensitizer was calculated as the ratio of injected electrons and incident photons:

$$\eta_{quantum} = \frac{i^0_{PA}}{F}\frac{1}{\phi_p} \quad (15)$$

Finally, the power conversion efficiency of the photoanode was calculated on the basis of the maximal electrical power produced at the anode in comparison to the power consumed by the lamp (φ_E):

$$\eta_{Power} = \frac{i^0_{PA} V_{OC}}{\phi_E} \quad (16)$$

Calculated spectra of the two efficiencies are shown in Fig. 12. The power conversion efficiency calculated here is however lower than the actual power efficiency since only exchange current density, i.e. at V_{OC} conditions have been considered. In addition, no rate control by the cathode has been considered here. The two spectra exhibited comparable profiles, although with different amplitudes, with the three peaks commented above: the peak in the UV region corresponds mainly to TiO_2 activation, with far lower

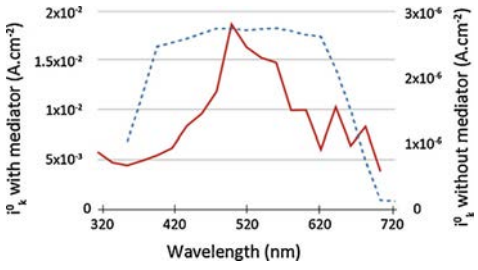


Fig. 13. Comparison of recombination current density i^0_k between a DSSC filled with an electrolyte with (blue dotted line) and without (red curve) mediator. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

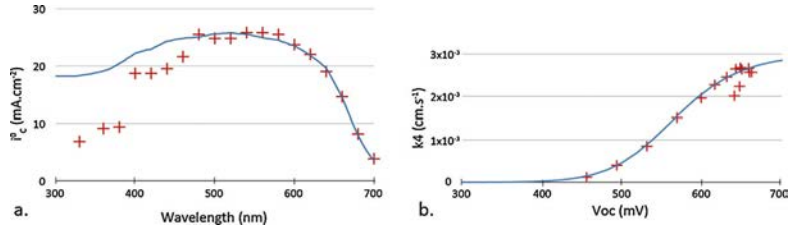


Fig. 14. (a) Exchange current density at the cathode vs. wavelength: experimental data and theoretical variation calculated using rel. (13); (b) Rate constant at the cathode versus the open circuit voltage: experimental data and fitted by empirical sigmoid law.

activity of the dye in this region, as shown by experiments; moreover, experimental values of these efficiencies are — as expected — in perfect agreement with the calculated profiles, except in the UV domain.

4.2.2. Recombination current density i^0_k and diffusion current density i^0_d

As expressed above, the exchange current density i^0_k is considered to cover side-reactions at the TiO_2 surface, either with oxidized sensitizer D^+ or with triiodide ions. In the present case, two reactions are considered as side-reaction processes: back electron transfer - which has been attributed to i^0_{PA} in Section 4.2.1 - and recombination $e^-_{(TiO2)} + M^+ \rightarrow M$. Fig. 13 shows that in the presence of iodine/iodide couple, the recombination rate attains a plateau, and the corresponding exchange current density i^0_k is in the order of 15 mA.cm^{-2}. This value is comparable to the one obtained upon full irradiation of the cell (Section 4.1). In contrast, value of this current density is approx. 10^4 times lower without I^-/I_2 system (Fig. 13). It may therefore be considered that current density i^0_k expresses the reaction rate between triiodide ions with the electron injected into TiO_2 structure. This result is consistent with formerly reported conclusions with Ru-based dyes whose structure, with good spatial separation between injected electrons and the oxidized dye, prevents from appreciable reduction to D form [9,26].

The characteristic rate of this recombination averaged over the light spectrum - obtained in the set of the values used for the fitting of EI spectra - at 153 s^{-1} is consistent with the rate obtained with irradiation without monochromator. Corresponding time constant was found equal to $\tau_5 = 6{,}54\,10^{-3}$ s, in agreement with values reported in literature for this reaction $e^-_{(TiO2)} + M^+ \rightarrow M$ for this type of DSSC.

Otherwise, as reported in literature, electron diffusion through mesoporous TiO_2 is modeled by i^0_d exchange current density. It is known that this value cannot actually be considered at $U = V_{OC}$. Electrons cannot easily reach the counter electrode as steady state conditions were assumed here.

4.2.3. Interpretation of phenomenon occurring at the cathode

The variation of the exchange current density at the cathode with the wavelength is given in Fig. 14a. Experimental rate constant, k_4, was calculated for each wavelength (data not shown) thanks to rel. (9). Once again high values for the cathode features was shown in the wavelength domain for which DSSC exhibits a high activity, i.e. from 400 to 600 nm.

Moreover, it was observed that cathode rate constant obeys a sigmoidal variation of the open circuit voltage (Fig. 14b) since they are indirectly linked to each other by the formation of both D^+ and e^-_{TiO2} from D^*. An empirical law — analogous to rel. (13) — was used to fit the experimental data. This variation was fitted by an empirical law similar to the one described in rel. (13). Rate constant k_4 slightly differs from this sigmoidal law, shown in the plot in the form of hysteresis pattern at high V_{OC}. These values were obtained in the UV domain, in which the behavior of the DSSC is affected since the open circuit voltage at this domain is affected by the side absorption of TiO_2. We previously discussed that this phenomenon is independent of the energy conversion induced by the sensitizer. From the sigmoidal law found by fitting the experimental data in Fig. 14b, a maximal rate constant at the cathode was found a $2.9\,10^{-3}$ cm.s^{-1}. In addition, the exchanged current density at the cathode was calculated depending on the wavelength by using rel. (9) and the sigmoidal function (with parameters $k_4{}^{max} = 0.0029$ cm.s^{-1}, $n_c = -13$ and $\theta_c = 0.57$ V) (Fig. 14b): again the three data obtained below 400 nm were not well predicted by the numerical law found because of the side-absorption by TiO_2 in this wavelength domain.

5. Conclusion

The photoelectrochemical spectroscopic method, combining EIS and wavelength scan presented here, allows characterization and understanding on DSSC photophysical and electrochemical behavior and can be an alternative to transient spectroscopy in the determination of time constants of some of the processes involved in the cell.

Thanks to experiments carried out without mediator, photo-anode current density i^0_{PA} was directly attributed to back electron transfer, and i^0_k to recombination between e^-_{TiO2} and the oxidized mediator. Postulated electron transfer cycle at steady state was confirmed by the similarity of results obtained for DSSC with and without mediator by examination of photo-anodic parameters. We also shown that two different deactivations occur in DSSC: one indicating occurrence of intramolecular mechanism and another one involving an intermolecular process whose relative significance depends on the excitation rate and on the estimated distance between two excited molecules. Time constants of these two processes together with the dependence of quantity of excited states generated at the SC electrode surface were quantified.

To summarize, considering Fig. 1, the values for the various constants for processes involved in DSSCs were estimated, using the value for k_2 from the literature at $1\,10^{12}$ s^{-1}.

k_{1intra} (s^{-1})	k_{1inter} (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	k_3 (s^{-1})	k_{4app} (cm s^{-1})	k_5 (s^{-1})	k_6 (s^{-1})
$2.97\,10^{10}$	$3.94\,10^{11}$	$1\,10^{12}$	$5.9\,10^2$	$2.9\,10^{-3}$	$1.53\,10^2$	n.d.*
τ_{1intra} (s)	τ_{1inter} (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	τ_4 (s)	τ_5 (s)	τ_6 (s)
$3{\cdot}37{\cdot}10^{-11}$	$2{\cdot}53\,10^{-12}$	$1\,10^{-12}$	$1{\cdot}7\,10^{-3}$	$1.5\,10^{-5}$	$6{\cdot}53\,10^{-3}$	n.d.*

From the injection rate constant, which mainly depends on the energy gap between the fundamental and the excited levels of the sensitizer, and on the Fermi level of the semiconductive material, it is possible to deduce the values of the characteristic parameters of the cell, without transient spectroscopy as often carried out for this purpose. It is also possible to deduce the intrinsic activity of the

sensitizer in a photon-to-electron conversion process, which is much more related to the absorbance of the sensitizer in solution than on the SC support.

Further work will be required for better understanding and more accurate determination of the actual V_{OC} of the cell in the near UV region of the light spectrum. Moreover, λ-EIS has to be carried out at non-zero currents, for examination of DSSC's under real operation. Besides, complementary work with other mediators and sensititizers should allow more complete validation of the approach proposed here of investigation of photo-to-electron processes in DSSC's. Finally the original method proposed here can be applied to photo-induced phenomena occurring in other systems e.g. water-splitting, perovskite photovoltaic materials or organic cells.

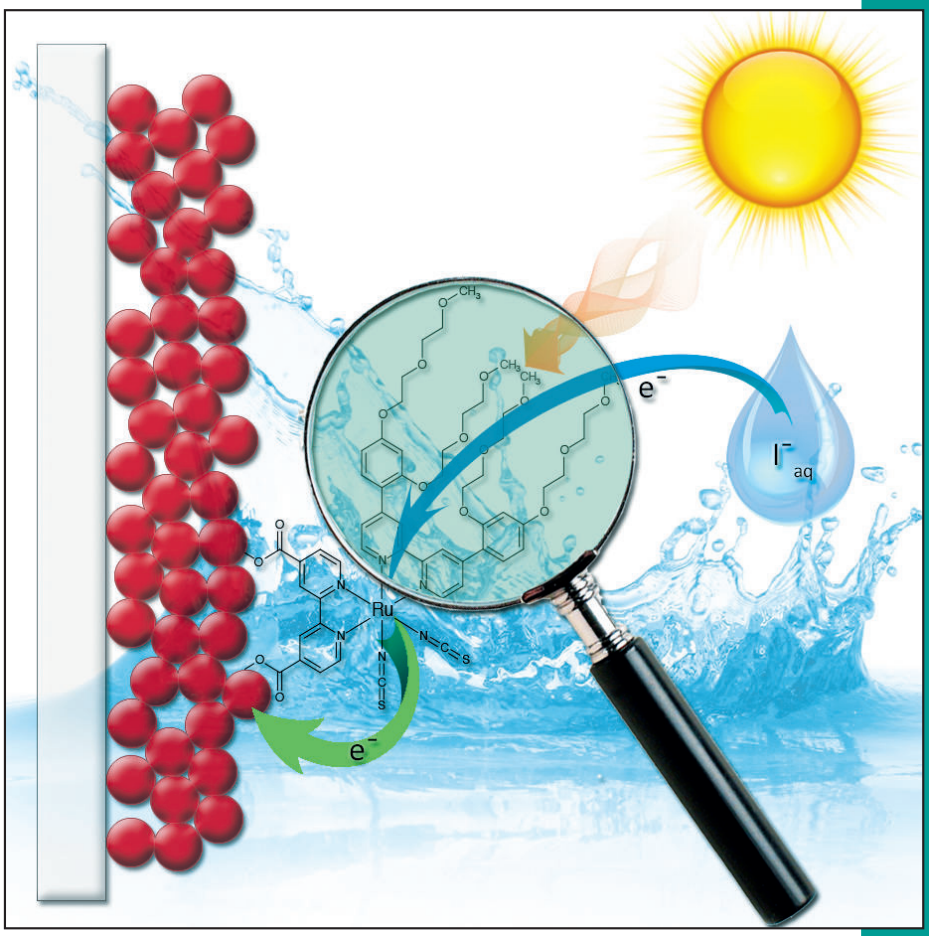
References

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.
[2] J. Bisquert, Theory of the Impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 325.
[3] H. Cachet, M. Keddam, H. Takenouti, R. Antano-Lopez, T. Sergiopoulos, P. Falaras, Capacitance probe of the electron displacement on a dye sensitized solar cell by an intermodulation technique: a quantitative model, Electrochim. Acta 49 (2004) 2451.
[4] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, Electrochemical Impedance spectroscopy analysis of dye-sensitized solar cells, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14945.
[5] J. Bisquert, Theory of the impedance of charge transfer via surface states in dye-sensitized solar cells, J. Electroanal. Chem. 646 (2010) 43.
[6] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13872.
[7] Y.S. Chen, C. Li, Z.H. Zeng, W.-B. Wang, Efficient electron injection due to a special adsorbing groups combination of carboxyl and hydroxyl: dye-sensitized solar cells based of new hemicyanine dyes, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1654.
[8] D. Martineau, M. Beley, P.C. Gros, S. Cazzanti, S. Caramori, C.A. Bignozzi, Tuning of ruthenium complex properties using pyrrole- and pyrrolidine-containing polypyrridine ligands, Inorg. Chem. 46 (6) (2007) 2272.
[9] E.M. Barea, J. Bisquert, Properties of chromophore determining recombination at the TiO_2-dye-electrolyte interface, Langmuir 29 (2013) 8773.
[10] D.P. Hagberg, T. Marinado, K.M. Karlssonn, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeld, L. Sun, Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells, J. Org. Chem. 71 (25) (2007) 9551.
[11] N.R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, A.J. Frank, Effect of a coadsorbent on the performance of due-sensitized TiO_2 solar cells: shielding versus band-edge movement, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 23183.
[12] N.C.D. Nath, J.J. Lee, W.-Y. Choi, Effects of phenylalkanoic acids as co-adsorbents on the performance of dye-sensitized solar cells, J. Nano Nanotech. 13 (2013) 7880.
[13] R. Cisneros, M. Beley, F. Lapicque, Electrochemical impedance model of a (low-cost) dye-sensitized solar cell, Chem. Eng. Trans. 41 (2014) 193.
[14] M. Wang, P. Chen, R. Humphry-Baker, S.K. Zakeeruddin, M. Grätzel, The influence of charge transport and recombination on the performance of dye-sensitized solar cells, Chem. Phys. Phys. Chem. 10 (2009) 290.
[15] L.-L. Li, Y.-C. Chan, H.-P. Wu, E.W.G. Diau, Characterisation of electron transport and charge recombination using temporally resolved and frequency-domain techniques for dye-sensitized solar cells, Int. Rev. Phys. Chem. 1 (3) (2012) 420.
[16] C.-H. Yang, P.-Y. Chen, W.-J. Chen, T.-L. Wang, Y.-T. Shieh, Spectroscopic evidences of synergetic co-sensitization in dye-sensitized solar cells via experimentation of mixture design, Electrochim. Acta 107 (2013) 170.
[17] S. Kumar, P.K. Singh, G.S. Chilana, Study of silicon solar cell at different intensities of illumination and wavelengths using impedance spectroscopy, Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1881.
[18] A.N. Jansen, M.E. Orazem, Optically stimulated deep-level impedance spectroscopy, J. Electrochem. Soc. 143 (12) (1996) 4074.
[19] R. Khaton, T. Iimoriu, N. Ohta, Excitation wavelength dependence of photoinduced phase transition in polycrystalline AgI at room temperature, J. Physics Conference Series 148 (2009) 10221.
[20] E.J. Meijer, A.V.G. Mangnus, B.-H. Huisman, G.W. 'tHooft, D.M. de Leeuw, T.M. Kalpwijk, Photoimpedance spectroscopy of poly(3-hexyl thiophene) metal-sinulator-semiconductor diodes, Synthetic Metals 142 (2004) 53.
[21] M.K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, A swift dye uptake procedure for dye sensitized solar cells, Chem. Commun. 12 (2003) 1456.
[22] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, Chem. Rev. 110 (2010) 6595.
[23] K. Kalyanasundaram, Dye Sensitized Solar Cells, Chap. 1. EPFL Press, Lausanne (2010).
[24] M. Itagaki, Y. Nakano, I. Shitanda, K. Watanabe, Faradaic impedance to analyse charge recombination in photoelectrode of dye-sensitized solar cell, Electrochim. Acta 56 (2011) 7975.
[25] A. J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods, second edition, Chap. 3 p. 102, Wiley, New-York.
[26] R. Memming, Electron transfer processes with excited molecules at semiconductor electrodes, Prog. Surf. Sci. 17 (1984) 7–74.
[27] H. Gerischer, Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. II-Metall-Elektroden, Z. Phys Chem. Neue Folge 26 (1960) 325-328. [in German].
[28] R. Memming, Electrodes transfer reactions of excited Ruthenium (II) complexes at semiconductor electrodes, Surf. Sci. 101 (1980) 551–563.
[29] I. Jang, K. Sing, J.-H. Park, S.-G. Oh, Enhancement of dye adsorption on TiO_2 surface through hydroxylation process for dye-sensitized solar cells, Bull. Korean Chem. Soc. 34 (10) (2010) 2883.
[30] G. Khelashvili, S. Behrens, C. Weidenthaler, C. Vetter, A. Hinsch, R. Stern, K. Skupien, E. Dinjus, H. Bönnemann, Catalytic platinum layers for dye solar cells: a comparative study, Thin Solid Films 511–512 (2006) 342.
[31] H. Bönnemann, G. Khelashvili, S. Behrens, A. Hinsch, K. Skupien, E. Dinjus, Role of the platinum nanoclusters in the iodide/triiodide redox systems of dye solar cells, J. Clust. Sci. 18 (2007) 141.
[32] Y. Liu, J.R. Jennings, Y. Huang, Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 18847.
[33] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J.S. Newman, The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2930.
[34] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, Interfacial electron-transfer dynamics in $Ru(tcterpy)(NCS)_3$-sensitized TiO_2 nanocrystalline solar cells, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12693.

EurJIC
European Journal of Inorganic Chemistry

A Journal of
ChemPubSoc Europe

1/2016
www.eurjic.org



Front Cover

Philippe C. Gros et al.
Hydrophilic Ethylene-Glycol-Based Ruthenium Sensitizers

WILEY-VCH

ChemPubSoc Europe

DOI: 10.1002/ejic.201501026

EurJIC European Journal of Inorganic Chemistry

Full Paper

Sensitizers for DSSCs



Hydrophilic Ethylene-Glycol-Based Ruthenium Sensitizers for Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells

Robin Cisneros,[a,b,c] Marc Beley,[b,c] François Lapicque,[a] and Philippe C. Gros*[b,c]

Abstract: Three ruthenium complexes bearing glycol chains of varied length and number have been prepared and evaluated as hydrophilic sensitizers in aqueous dye-sensitized solar cell (DSSC) devices. The new complexes performed better than N719 in a 100 % aqueous electrolyte. The use of co-adsorbents and particularly bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (BMPP) improved the efficiency and short-circuit photocurrent.

Introduction

The optimal development of renewable resources is a current challenge for our modern society. Among the available energy sources, sunlight is the most abundant and light harvesting and its conversion into electricity is being actively investigated. Dye-sensitized solar cells (DSSCs)[1] are promising photovoltaic devices because of their low cost and transparency. The principle behind them is to collect photons by using a dye linked to a photoanode (coated with nanocrystalline TiO_2 semiconductor). The light-induced dye excitation is followed by fast electron injection into the TiO_2. A redox electrolyte subsequently regenerates the dye's ground state. The oxidized form of the mediator is finally regenerated by reduction at the cathode, thus creating an electric circuit. The electrolyte has a crucial role in transporting the charges in the device and, therefore, has a deep impact on the performance. To date, the most efficient DSSCs use organic-based electrolytic systems associated with Ru-based dyes (N719 or black dye), which give impressive efficiencies in the 9–11 % range.[2]

However, the use of liquid organic solvents can have serious consequences on the environment and safety as well as on the health of everyday users of the photovoltaic devices. Thus, the possibility of using alternative electrolytes has been investigated; among them water-operating DSSCs have been the focus of much attention during the past three years[3] and the topic was recently reviewed by Bella and Grätzel.[4] The development of 100 % aqueous DSSCs is still a big challenge as well as an exciting way to turn these solar cells into green devices amenable to large-scale production.

[a] *CNRS-Université de Lorraine (ENSIC), 1, rue Grandville, B. P. 20451, 54001 Nancy, France*
[b] *Université de Lorraine, HecRIn, SRSMC, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy, France*
E-mail: philippe.gros@univ-lorraine.fr
www.srsmc.univ-lorraine.fr
[c] *CNRS, HecRIn, SRSMC, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-Lès Nancy, France*
www.srsmc.univ-lorraine.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201501026.

Among the other DSSC components, the dye and its surrounding environment have a pivotal role, and issues to be faced are multiple when designing it for water compatible applications. When placed in an aqueous medium, the sensitized anode has the tendency to undergo fast desorption from the TiO_2 surface owing to hydrolysis of the ester linkages.[5]

Additionally, water molecules present on the TiO_2 surface can trap the holes generated in the cell upon injection, resulting in recombination.[6]

Another problem identified is the very low solubility of iodine in water electrolyte, which limits the efficiency of the regeneration step by the I_2/I^- redox couple.[4] Several works have been reported involving combinations of hydrophobic dyes (bearing linear alkyl chains) and surfactants, the former protecting the anchoring group at the surface, whereas the latter allows better wettability of the mesoporous TiO_2 and access of the redox mediator.[3b,3c] In view of developing simple devices, and thus avoiding potential additional perturbations of the

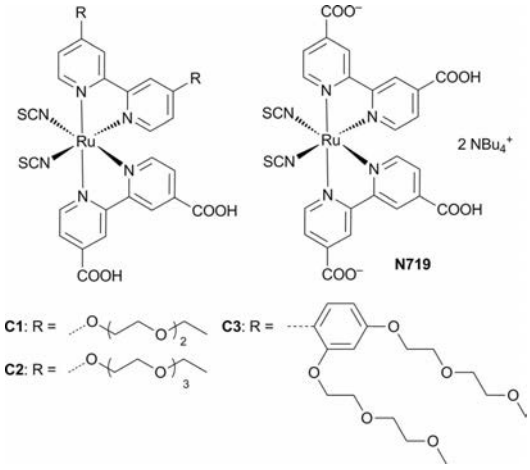


Figure 1. Complexes studied in this work.

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

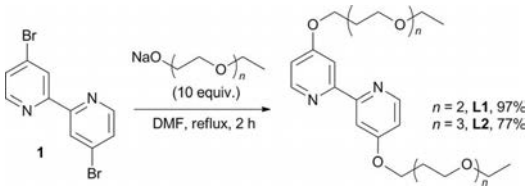
operating cycle, only a few components must be considered. In this context, the incorporation of ethylene glycol chains[7,8,9] on the ancillary ligand could be the way to increase the wettability of the Ru-sensitized photoanodes and, thus, increase the interfacial interactions with the water electrolyte.

To the best of our knowledge such an approach has not been investigated for the application of Ru dyes in water. Herein, we report the synthesis and characterization of a set of water-compatible tris-heteroleptic dyes, **C1**, **C2**, and **C3** (Figure 1), in which the ethylene glycol moieties have been varied in length and number, and we report their evaluation in water-based DSSCs.

Results and Discussion

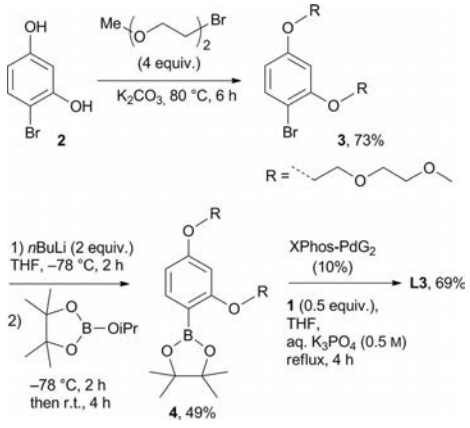
Synthesis of Ruthenium Complexes

The synthesis of the targeted complexes required the synthesis of ligands **L1**, **L2**, and **L3**. **L1** and **L2** were prepared in good yields according to Scheme 1 by reaction of the appropriate sodium glycolate with 4,4′-dibromo-2,2′-bipyridine.



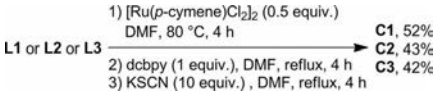
Scheme 1. Synthesis of ligands **L1** and **L2**.

Ligand **L3** was obtained by using a boronation–Suzuki coupling sequence (Scheme 2).[7]



Scheme 2. Synthesis of ligand **L3**.

The tris-heteroleptic complexes were prepared by using the sequential addition of the appropriate ligand to the dinuclear $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ complex. Complexes **C1**, **C2**, and **C3** were obtained in 52, 43, and 42 % yield, respectively (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of heteroleptic complexes **C1**, **C2**, and **C3** (dcbpy = 4,4′-dicarboxy-2,2′-bipyridine).

Optical and Electrochemical Characterization of Complexes

The complexes have been characterized by UV/Vis spectroscopy and electrochemistry and the data are gathered in Table 1.

The electronic spectra of the complexes measured in DMF are shown in Figure 2. The absorption spectra of the heteroleptic complexes showed a strong analogy with those of other $[Ru(L)(L')(NCS)_2]$ complexes [where L is a bipyridine (bpy)-type ligand and L′ is dcbpy] that have been thoroughly investigated, for example, N719[10] (Table 1). The absorption spectra of complexes **C1** and **C2** consist of three bands. Sharp and intense bipyridine-centered π–π* transitions were found at high energy near 300 nm. The band at 380 nm is the characteristic metal-to-ligand charge-transfer band, that is, dπ(Ru)–π*(bpy). The lowest energy absorption near 530 nm corresponds to the dπ(Ru)–π*(dcbpy) transition and is followed by a long tail up to 750 nm, which is characteristic of transitions from non-bonding NCS orbitals to the π* bipyridine orbital.[11]

In complex **C3**, the effect of the aromatic ring on the bipyridine ligand is clearly shown by the intense and wide absorption band from 250 to 400 nm. This signal is immediately followed by another wide absorption at lower energy, in the 420–650 nm range. A significant blueshift is observed in this region compared with the absorption of **C1** and **C2**. This behavior is in agreement with the decreased electron-donating effect resulting from the phenyl substituent, which is buffering the electron–donating ability of the ethylene glycol groups. As a result, the Ru d orbitals are more stabilized compared with **C1** and **C2**. All the complexes were found to be emissive in fluid solutions at 298 K with maxima observed in the 700–780 nm range.

Cyclic voltammetry (Table 1) showed reversible Ru^{II}/Ru^{III} oxidation waves for all complexes (see the Supporting Information) with $E_{1/2}$ ranging from 0.66 to 0.72 V/SCE; these are at least 100 mV lower than those of N719 owing to the donating effect of the glycol chains. The highest oxidation potential (0.72 V) was obtained for **C3**, which is in agreement with the blueshift observed in the absorption spectrum (Figure 2).

As the respective potential of the commonly used redox mediator I_3^-/I^- is found at 0.2 V/SCE, the regeneration of the dye ground state should be thermodynamically favored ($\Delta E \approx 0.5$ V). In addition, the excited-state oxidation potentials [$E^*_{1/2ox}$ (Ru^{III}/Ru^{II*})] (Table 1) were –1.21, –1.34, and –1.48 V for **C1**, **C2**, and **C3**, respectively. This clearly indicated that the excited states of the complexes exhibit sufficient reducing abilities to allow for electron injection into the conduction band of TiO_2, which is estimated to lie at approximately –0.5 V/SCE in water at pH 4.[12] It is worth noting that the equivalent value is –0.7 V/SCE in organic electrolytes.[13] Thus, the measured V_{oc} in aqueous DSSCs at pH 4 are expected to be lower than for organic-based ones. The first reduction process was found to be irreversible and is attributable to the injection of one electron into

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ChemPubSoc Europe

EurJIC European Journal of Inorganic Chemistry

Full Paper

Table 1. Photophysical and electrochemical properties of the complexes.

Dye	$\lambda_{abs\text{-}max}$ [nm] (ε [10^3 M^{-1} cm^{-1}])[a]	$\lambda_{em\text{-}max}$ [nm][b] (λ_{excit} [nm])	$E_{1/2}$ Ru^{III}/Ru^{II} [V/SCE][c]	E_{pc}[d]	$E_{1/2}$ red [L/L$^-$][e]	$E^*_{1/2}$ Ru^{III}/Ru^{II*} [V/SCE][f]	$E_{0\text{-}0}$ [eV][g]
C1	539 (11.6) 385 (10.8) 310 (29.5)	760 (539)	0.69	−1.40	−1.65	−1.21	1.9
C2	533 (10.4) 388 (10.2) 310 (22.5)	745 (533)	0.66	−1.38	−1.64	−1.34	2.0
C3	530 (9.7) 486 (10.6) 340 (28.5)	710 (530)	0.72	n.d.	−1.61	−1.48	2.2
N719	530 (14.2) 381 (14.4) 320 (48.0)	748 (530)	0.82	−1.40	−1.55	−1.13	1.95

[a] Measured in DMF at 25 °C. [b] Photomultiplier-corrected emission maxima in DMF. [c] First oxidation potential standardized with Fc^+/Fc as internal standard and converted into the saturated calomel electrode (SCE) scale by adding 0.45 V ($E_{1/2}Fc^+/Fc$). Recorded in DMF with $Bu_4N^+BF_4^-$ as the supporting electrolyte at 100 mV s^{-1}. [d] First reduction potential (irreversible). [e] Second reduction potential (reversible). [f] First oxidation potential of the excited state. [g] Energy gap between vibrational levels (v = 0) of the ground and excited states. Determined by taking the wavelength ($\lambda_{0.05}$) corresponding to 5 % of the maximum intensity of the emission spectrum recorded at 298 K ($E_{0\text{-}0}$ = 1240/$\lambda_{0.05}$).[16]

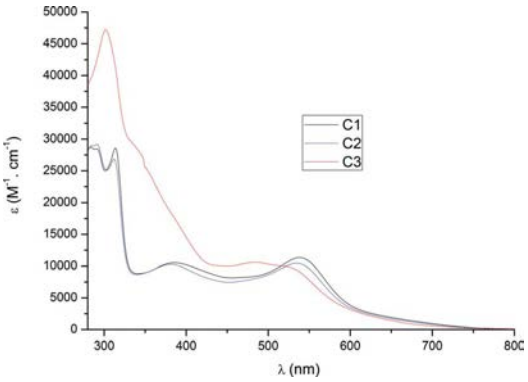


Figure 2. UV/Vis spectra of complexes **C1**, **C2**, and **C3** in DMF.

the dcbpy ligand. The second reduction process was reversible and corresponded to electron injection into the ancillary ligand bearing the glycol chains.

Photovoltaic Measurements

The dyes were dissolved in a DMF/MeOH (1:9) solvent mixture and chemisorbed onto TiO_2 films. From previous work, it is known that pH conditions have an impact on the desorption of the dyes in water through the hydrolysis of ester links. Thus, we first investigated this effect by analyzing the absorption spectra of chemisorbed electrodes in the presence of acidic (pH 4) aqueous media as a function of time. All electrodes (sensitized with N719, **C1**, **C2**, or **C3**) appeared to have the same behavior in such conditions, with a desorption rate lower than 7 %, which remained stable, after 20 h dipping.

The sensitization of TiO_2 by our dyes was monitored by UV/Vis spectroscopy (Figure 3). As shown, all the dyes exhibited the same absorption profile when chemisorbed on the TiO_2 surface in agreement with the spectra in solution. The absorbance was optimal at 510 nm and slowly decreased until 700 nm. All the absorption maxima of the chemisorbed complexes were blue-shifted by 20 nm compared with the solution spectra as a consequence of weakening of the electronic dye's charge by the electron-withdrawing TiO_2 and electron delocalization through titanates at the TiO_2–dye interface inducing HOMO stabilization. All the complexes harvest solar light with the same efficiency, taking into account the similar adsorbances on TiO_2 and molar extinction coefficients in solution.

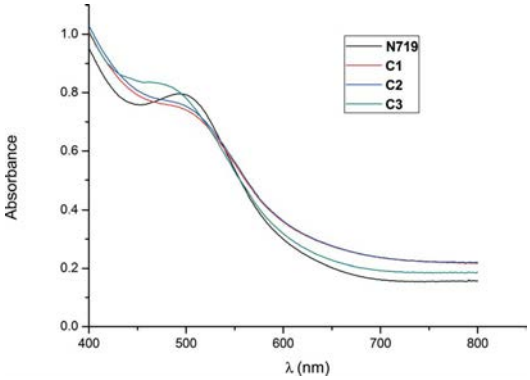


Figure 3. Overlay absorption spectra of TiO_2 photoanodes modified with the dyes.

Next, DSSCs were assembled with the new dyes and N719, known to be one of the most efficient dyes in non-aqueous electrolytes. The electrolyte was a mixture of KI (4 M) and I_2 (20 mM) in acidified (pH 4, HNO_3) deionized water. To investigate the effect of co-adsorbing agents (Figure 4), cells were also prepared by incorporation of chenodesoxycholic acid (CDCA)[14] and bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (BMPP),[15] which are known for their positive effects in organic electrolyte DSSCs.

The results obtained under the standard AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}) are gathered in Table 2. As a general trend, all the new complexes performed better than N719 in water. The co-adsorbents have a beneficial effect in terms of photocurrent

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

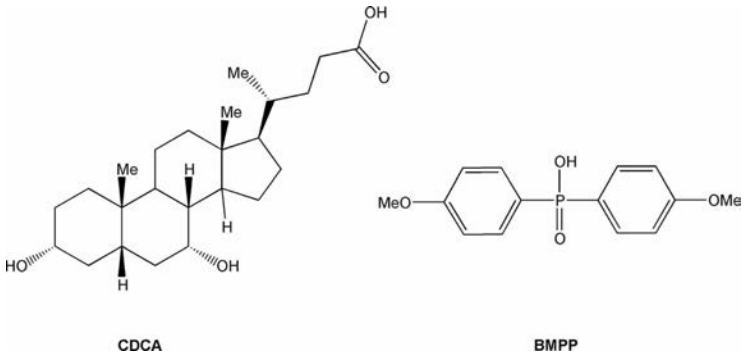


Figure 4. Co-adsorbents used in this work.

Table 2. Photovoltaic data for DSSCs with **C1**, **C2**, **C3**, and N719.[a]

Dye	Additive	J_{sc} [mA cm^{-2}]	V_{oc} [mV]	FF	η [%]
C1	–	2.51± 0.018	481± 3.367	0.59± 0.015	0.72± 0.007
	CDCA[b]	2.99± 0.021	476± 3.332	0.67± 0.017	0.96± 0.009
	BMPP[c]	3.19± 0.022	482± 3.374	0.70± 0.017	1.07± 0.011
C2	–	2.40± 0.017	479± 3.353	0.68± 0.017	0.78± 0.008
	CDCA[b]	3.01± 0.022	480± 3.360	0.72± 0.018	1.04± 0.010
	BMPP[c]	3.23± 0.023	482± 3.374	0.72± 0.018	1.12± 0.011
C3	–	2.64± 0.018	470± 3.290	0.68± 0.017	0.84± 0.008
	CDCA[b]	3.62± 0.025	473± 3.311	0.72± 0.018	1.23± 0.012
	BMPP[c]	3.97± 0.028	481± 3.367	0.68± 0.017	1.34± 0.013
N719	–	2.09± 0.015	424± 2.968	0.66± 0.016	0.55± 0.005
	CDCA[b]	2.09± 0.015	470± 3.290	0.67± 0.017	0.66± 0.007
	BMPP[c]	2.33± 0.016	473± 3.311	0.69± 0.017	0.76± 0.008

[a] Measurements performed under AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}), irradiated area: 0.36 cm^2 on thin TiO_2 layers (5 μm). All data are averaged values obtained from a series of at least three DSSCs. The cell performances were found to be similar after 72 h under AM 1.5 G irradiation. [b] Photoanode sensitized by using dye/CDCA (1:10) in deionized water saturated with CDCA. [c] Photoanode sensitized by using dye/BMPP (1:1) in deionized water saturated with BMPP.

production as well as efficiency of the DSSCs. The effect of the co-adsorbents on the performance of the cell and related short-circuit photocurrent was much less significant with N719 than with the other dyes.

BMPP gave the best performance in each case with an improvement of the fill factor (FF) in the 0.68–0.72 range. DSSCs based on **C1** and **C2** had similar performance profiles, showing the only marginal effect of the glycol chains length. In contrast, the **C3**-sensitized DSSC turned out to be the best, with an increased efficiency of 25 % compared with **C1** and **C2** and doubled that of N719 under the same conditions. Thus, it appears that the number of glycol substituents on the complex, that is, four in **C3** versus two in **C1** and **C2**, affected the performance.

The dye wettability in water-based solar cells is critical to ensure its compatibility with the redox mediator and subsequent efficient regeneration of the ground state. To investigate the hydrophilicity brought about by the glycol chains, the contact angles after deposition of a water drop on the surface of the photoanodes sensitized by our complexes have been measured (see the Supporting Information). The values obtained were 35.4°, 24.1°, and 17.1° for **C1**, **C2**, and **C3**, respectively. As shown, **C3** offered the best wettability in the series, which is associated with the best performance of the corresponding DSSC sensitized by this dye.

Figure 5 shows the incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra of the DSSCs sensitized by the dyes in the absence of co-adsorbents. Although almost no difference was observed between **C1**, **C2**, and **C3**, these three dyes exhibited higher IPCE values than N719 as they can absorb photons in the 380–480 nm range and generate photocurrent as indicated by the IPCE value of almost 12 % in this window, which is not the case for N719. As far as the co-adsorbents were concerned (Figure 6), the **C3**-sensitized DSSC clearly showed that the injection from the MLCT transition near 520 nm was much more efficient than those with N719 and that the additives significantly improve the IPCE maximum values from 12 % for N719 to 20 % with **C3** in the presence of BMPP. Interestingly, light absorption occurring in the 380–480 nm region was also converted into photocurrent, to an even greater extent than that in the 380–480 nm range, by using the new **C3** dye in the presence of CDCA or BMPP. It is also noteworthy that BMPP is required to make N719 perform as well as pure **C3**.

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ChemPubSoc Europe

EurJIC European Journal of Inorganic Chemistry

Full Paper

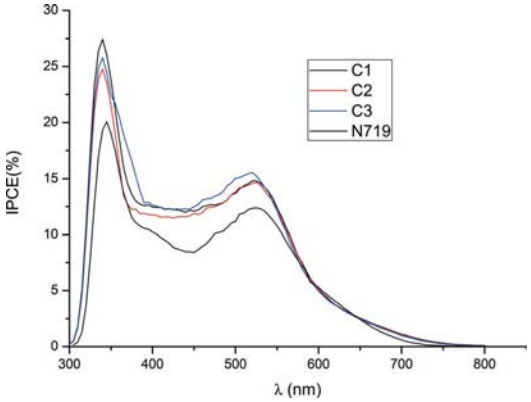


Figure 5. Action spectra of DSSCs sensitized with pure complexes (absence of co-adsorbents).

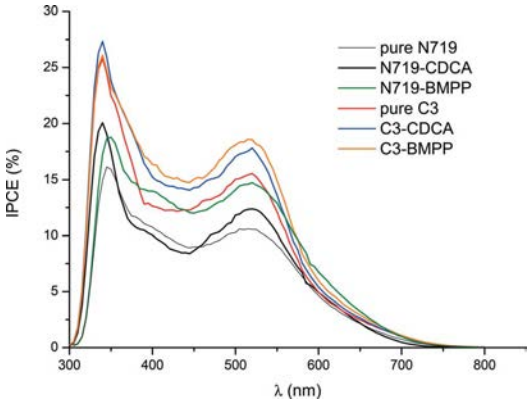


Figure 6. Comparison of action spectra of **C3**- and N719-sensitized DSSCs in the presence of co-adsorbents.

J/*V* curves (Figure 7) also clearly supported the increased photocurrent density in the presence of BMPP on going from N719 to **C3** with an almost doubled value of 4 mA cm^{-2}.

The results in Table 2 and Figure 6 reveal that whatever the dye and the co-adsorbent, the open-circuit voltage values are only marginally modified, remaining in the 470–482 mV range. However, the co-adsorbents could be expected to increase the V_{oc} value by shifting the potential of the conduction bad (CB, pseudo Fermi level) of TiO_2 towards more negative values.[17] An explanation could be that the acidic medium used to prevent the desorption polarizes the surface in a positive way, leading to a reversal effect on CB potential, which is now shifted to more positive values.[5a]

The improved performance obtained with BMPP most likely results from the induced hydrophobicity of the anisyl groups when chemisorbed on the semiconductor. This effect is clearly seen by comparing the contact angles measured on untreated and BMPP-treated TiO_2 electrodes (17.6 and 36.8°, respectively, see the Supporting Information). The consequence is the prevention of accumulation of hydrophilic I_3^- species near the surface and, thus, the limitation of photoinjected electron recapture. In addition to its better wettability, **C3** also has the ability to better trap potassium cations of the electrolyte with its four glycol chains, preventing their access to the surface and recombination.[8]

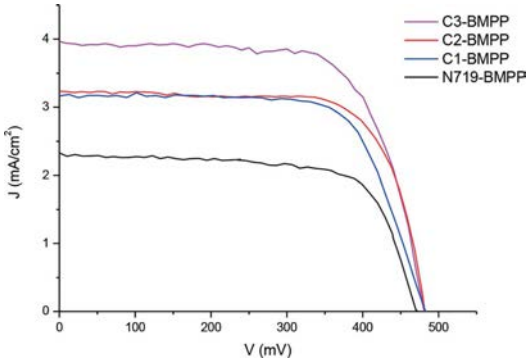


Figure 7. Comparison of *J*/*V* curves for the complexes in the presence of BMPP.

Conclusion

New ruthenium complexes have been designed for application as sensitizers in challenging 100 % aqueous DSSCs. The complexes were made by introducing glycol chains of varied length and number. All the dyes performed better than N719 under AM 1.5 G illumination (1 Sun). The complex bearing four glycol chains on its ancillary ligand was found to be the most efficient. The addition of co-adsorbents, especially BMPP, to the electrolyte improved the photocurrent density, leading to 1.34 % efficiency when using thin 5 μm TiO_2 photoanodes. Work is in progress to develop the concept of hydrophilic Ru dyes and to optimize their interaction with specifically designed water-compatible redox mediators.

Experimental Section

DSSC Assembly: Sandwich-type cells were assembled from a transparent photosensitive electrode, a platinum electrode, and a 4 M KI, 20 mM I_2 aqueous (pH = 4, HNO_3) electrolyte, saturated by co-adsorbent (CDCA or BMPP). Titania films (0.6 × 0.6 cm) were obtained by the screen-printing technique by using the Ti nanoxide T/SP (Solaronix) ink on a fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass plates (TEC Glass-TEC 8, solar, 2.3 mm thickness, 2×2 cm) pretreated with an aqueous solution of $TiCl_4$ (5 mM) for 30 min at 70 °C. First, the TiO_2 film was dried at 150 °C for 10 min and then heated in an air atmosphere at 450 °C for 30 min. Electrodes were post-treated by $TiCl_4$ for 30 min at 70 °C and heated one more time at 450 °C for 30 min. The thickness of the transparent TiO_2 layer was measured as 5 μm by using a profilometer. The film was then immersed in a 0.5 mM solution of sensitizers with BMPP in a ratio [BMPP]/[S] = 1 or CDCA in a ratio [CDCA]/[S] = 10 overnight. The solvent for N719 was 100 % methanol, whereas the **C1**, **C2**, and **C3** sensitizers were first dissolved in DMF and diluted by methanol to obtain a ratio of

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

DMF/methanol = 1:9. Finally, electrodes were rinsed with methanol before assembly with the counter electrode. A thin Pt layer was used as the counter electrode, which was also prepared by screen-printing of Pt ink (Platisol, Solaronix) onto the FTO-coated glass substrate and then heated at 450 °C for 30 min under an air atmosphere. The platinum counter electrode and the dye-adsorbed TiO_2 electrode were assembled together by heating a hot-melt film (30 μm spacer Surlyn, Solaronix) sandwiched between the two electrodes at 110 °C. Then, the electrolyte was added between the two electrodes by using a syringe.

Optical and Electrochemical Characterization

The absorption spectra of the complexes were recorded with a Perkin–Elmer Lambda 1050 UV/Vis spectrometer. The emission spectra were determined with a Jobin Yvon Fluorolog 3 spectrofluorometer. Cyclic voltammetry was performed with a Radiometer PST006 potentiostat galvanostat by using a conventional three-electrode cell purged with argon. The scan rate was 100 mV s^{-1}, the solution was DMF containing 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$ as the supporting electrolyte. NMR spectra were recorded with a Bruker Advance III 200 MHz or a Bruker Advance III 400 MHz spectrometer.

The photovoltaic characterization of the cells was obtained at room temperature by using two complementary techniques. The spectral response was determined by measuring the wavelength dependence of the incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) by using light from an ORIEL 300-W xenon lamp coupled to a Newport monochromator (Oriel Cornerstone 260). Photocurrents were measured under short circuit conditions (DC mode) by using a Newport 1936R optical power meter. Incident irradiance was measured with a 1 cm^2 calibrated silicon photodiode.

The current–voltage characteristics were determined by applying an external potential bias to the cell and measuring the photocurrent by using a Keithley 2401 digital source meter. The irradiation source was a Solaronix Lumixo A lamp, which matches the AM 1.5 solar spectrum, the irradiance, measured with a Thorlabs light power meter, was fixed at 100 mW cm^{-2}. Warm air was continuously extracted from the cage to maintain the temperature below 35 °C in the irradiated area. A light-shading mask (Solaronix, 8×8 mm aperture) was used to reduce scattered light from the edge of the electrodes.

Synthesis of Ligands

4,4′-Bis[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]-2,2′-bipyridine (L1): Diethylene glycol monoethyl ether (3 mL, 22 mmol) was added dropwise to sodium hydride (480 mg, 20 mmol) under argon flux with constant stirring until H_2 evolution ceased. 4,4′-Dibromo-2,2′-bipyridine (628 mg, 2 mmol) was dissolved in 3 mL of anhydrous DMF and added dropwise to the glycolate solution. The mixture was heated at reflux whilst stirring for 2 h. Once the solution had cooled to room temperature, distilled water (5 mL) was added to quench the reaction. The solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting oil was distilled under vacuum (10 mbar, 120 °C) and the residue was dissolved in distilled water (20 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The organic phases were collected, dried with $MgSO_4$, filtered, and evaporated to give the desired product as a pale yellow oil (810 mg, 1.93 mmol, 97 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): δ = 8.46 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 7.98 (d, J = 2.4 Hz, 2 H), 6.87 (dd, J = 5.6, 2.4 Hz, 2 H), 4.31 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.91 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.73 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.59 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.52 (q, J = 7 Hz, 4 H), 1.21 (t, J = 7 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$ 50 MHz): δ = 165.84, 157.77, 150.11, 111.45, 106.67, 70.96, 69.84, 69.36, 67.45, 66.69, 15.14 ppm. HRMS (ESI) calcd. for $C_{22}H_{32}N_2O_6$, M^+: 421.2333, found 421.2365.

4,4′-Di{2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}-2,2′-bipyridine (L2): The procedure used for the synthesis of **L2** was the same as that used for **L1**, using triethylene glycol monoethyl ether instead of diethylene glycol monoethyl ether. **L2** was obtained as a pale yellow oil (790 mg, 1.56 mmol, 77 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): δ = 8.46 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 7.98 (d, J = 2.4 Hz, 2 H), 6.87 (dd, J = 5.6, 2.4 Hz, 2 H), 4.30 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.90 (t, J = 5 Hz, 4 H), 3.73–3.57 (m, 16 H), 3.52 (q, J = 7 Hz, 4 H), 1.20 (t, J = 7 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$ 50 MHz): δ = 165.83, 157.77, 150.11, 111.46, 106.68, 70.90, 70.71, 70.63, 69.80, 69.34, 67.45, 66.60, 15.15 ppm. HRMS (ESI) calcd. for $C_{26}H_{40}N_2O_8$, M^+: 509.2857, found 509.2871.

1-Bromo-2,4-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]benzene (3):[7] 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (2.71 g, 14.8 mmol) and K_2CO_3 (2.05 g, 14.8 mmol) were added to a solution of 4-bromoresorcinol (700 mg, 3.7 mmol) in dry DMF (10 mL) at room temperature. After being stirred at 80 °C for 6 h, the mixture was cooled to room temperature and petroleum ether was added. The mixture was filtered to remove excess K_2CO_3, then, petroleum ether was evaporated under reduced pressure and the resulting solution was distilled. The residual oil was poured into H_2O (30 mL) and extracted with Et_2O (2 × 50 mL). The organic phase was dried with $MgSO_4$, filtered, and concentrated in vacuo to give the desired product as a colorless oil (1.064 g, 2.7 mmol, 73 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): δ = 7.35 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.38 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1 H), 4.12 (t, J = 4.8 Hz, 2 H), 4.08 (t, J = 4.6 Hz, 2 H), 3.88 (t, J = 5.0 Hz, 2 H), 3.82 (t, J = 4.9 Hz, 2 H), 3.78–3.76 (m, 2 H), 3.69–3.67 (m, 2 H), 3.56–3.54 (m, 4 H), 3.37 (s, 3 H), 3.36 (s, 3 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$ 50 MHz): δ = 159.27, 155.85, 133.09, 107.18, 103.16, 101.86, 72.03, 71.93, 71.07, 70.76, 69.66, 69.44, 69.04, 67.72, 59.09, 59.07 ppm.

2-{2,4-Bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolane (4):[7] Under an argon atmosphere, a solution of 1-bromo-2,4-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]benzene **3** (785 mg, 2 mmol) in anhydrous THF (15 mL) was cooled to −78 °C. To this, *n*BuLi (1.6 mL, 4 mmol, 2.5 M solution in hexanes) was added dropwise from a syringe, and the reaction mixture was stirred at −78 °C for 2.5 h. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.16 mL, 6 mmol) was added to the mixture, which was kept at −78 °C for 1.5 h, and then allowed to reach room temperature. After 4 h, the reaction was poured into H_2O and extracted with Et_2O (3 × 50 mL). The organic phase was dried with $MgSO_4$, filtered, and concentrated in vacuo, affording the crude compound (443 mg, 0.1 mmol, 50 % estimated from NMR spectroscopic data), which was used in the following step without further purification. ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 200 MHz): δ = 7.57 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 6.45 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 1 H), 6.40 (d, J = 1.8 Hz, 1 H), 4.13–4.07 (m, 4 H), 3.88–3.86 (m, 2 H), 3.82–3.80 (m, 2 H), 3.70–3.67 (m, 4 H), 3.56–3.54 (m, 4 H), 3.36 (s, 6 H), 1.29 (s, 12 H) ppm.

4,4′-Bis{2,4-bis[2-(2methoxyethoxy)ethoxy]phenyl}-2,2′-bipyridine (L3): X-Phos aminobiphenyl palladium chloride precatalyst (7.6 mg 0.024 mmol) and 4,4′-dibromo-2,2′-bipyridine (61 mg, 0.195 mmol) were dissolved in anhydrous THF (12 mL) and stirred for 10 min before adding an aqueous solution of K_3PO_4 (1.53 mL, 0.5 M , 0.77 mmol). The resulting solution was heated at reflux for 4 h, after which, and once the solution had cooled down to room temperature, distilled water (50 mL) was added. The mixture was filtered through Celite and extracted with EtOAc (3 × 50 mL). The organic phases were collected, dried with $MgSO_4$, filtered, and evaporated under reduced pressure. The resulting oil was purified by column chromatography over silica gel eluted by EtOAc, giving **L3** (55 mg, 0.07 mmol, 36 %) as a yellow oil, in which an impurity still subsisted. Ligand **L3** was used to form complex **C3** without further purification.

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ChemPubSoc Europe

EurJIC European Journal of Inorganic Chemistry

Full Paper

Synthesis of Complexes C1, C2 and C3

All complexes were synthesized through the same protocol, protecting the reactor from light with aluminium foil. Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) complex dimer (92 mg, 0.15 mmol) and **L1**, **L2**, or **L3** ligand (0.3 mmol) were dissolved in anhydrous DMF (5 mL) and stirred under an argon atmosphere at 80 °C for 4 h (12 h for **C3**). 2,2′-Bipyridin-4,4′-dicarboxylic acid (72 mg, 0.3 mmol) was added to the solution, which was heated at reflux for 4 h. KSCN (582 mg, 6 mmol) was added, and the solution was heated at reflux once again for 4 h. After cooling, the DMF was evaporated under reduced pressure. The resulting solid was suspended in distilled water and filtered through fritted glass, and washed with methanol (3 × 10 mL), collected, and dried in vacuo, giving the desired complex as a dark-red powder.

C1: 52 % yield. ^{1}H NMR ([D$_7$]DMF, 400 MHz): δ = 9.63 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 9.31 (s, 1 H), 9.17 (s, 2 H), 9.14 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 8.49 (s, 1 H), 8.34 (m, 2 H), 8.14 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.75 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.64 (d, J = 1 Hz, 1 H), 7.44 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 6.90 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 4.60 (m, 2 H), 4.37 (m, 2 H), 4.00 (m, 2 H), 3.82 (m, 2 H), 3.75 (m, 2 H), 3.61 (m, 4 H), 3.54–3.49 (m, 4 H), 3.40 (q, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.53 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.05 (t, J = 7.2 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C NMR ([D$_7$]DMF, 100 MHz): δ = 168.13, 168.07, 167.78, 167.52, 162.00, 161.44, 160.25, 155.50, 155.01, 154.94, 154.59, 141.63, 140.87, 137.43, 135.97, 127.85, 127.12, 124.77, 124.49, 116.10, 115.35, 112.61, 112.47, 72.54, 72.38, 71.73, 71.61, 71.05, 71.00, 70.80, 70.75, 67.99, 67.89, 16.83, 16.75 ppm. HRMS (ESI) calcd. for $C_{36}H_{40}N_6O_{10}S_2Ru$, M + K$^+$: 921.0930, found 921.0873.

C2: 43 % yield. ^{1}H NMR ([D$_7$]DMF, 400 MHz): δ = 9.62 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 9.31 (s, 1 H), 9.17 (s, 2 H), 9.13 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 8.49 (s, 1 H), 8.34 (m, 2 H), 8.13 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.74 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.63 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.43 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 6.89 (d, J = 5.2 Hz, 1 H), 4.59 (m, 2 H), 4.35 (m, 2 H), 3.99 (m, 2 H), 3.81 (m, 2 H), 3.75 (m, 2 H), 3.73 (m, 2 H), 3.70–3.43 (m, 14 H), 3.39 (q, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.11 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.05 (t, J = 7.2 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C NMR ([D$_7$]DMF, 100 MHz): δ = 166.57, 166.24, 165.99, 160.49, 159.93, 159.26, 158.74, 153.95, 153.49, 153.37, 153.06, 140.19, 139.44, 135.92, 134.48, 126.31, 125.59, 123.23, 122.97, 114.56, 113.80, 111.10, 110.98, 70.98, 70.86, 70.82, 70.77, 70.71, 70.17, 70.09, 69.48, 69.26, 66.38, 66.31, 15.29, 15.23 ppm. HRMS (ESI) calcd. for $C_{40}H_{48}N_6O_{12}S_2Ru$, M$^+$: 970.1819, found 970.1777.

C3: 42 % yield. ^{1}H NMR ([D$_7$]DMF, 400 MHz): δ = 9.73 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 9.36 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 9.25 (s, 1 H), 9.11 (s, 1 H), 9.10 (s, 1 H), 8.49 (s, 1 H), 8.92 (s, 1 H), 8.43 (dd, J = 5.6, 2 Hz, 1 H), 8.39 (dd, J = 5.6, 0.5 Hz, 1 H), 8.17 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.92 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 7.78 (m, 2 H), 7.67–7.63 (m, 2 H), 6.94 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 6.85 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H), 6.94 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 6.71 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H), 4.42–4.23 (m, 8 H), 3.94–3.80 (m, 8 H), 3.70–3.39 (m, 16 H), 3.32 (s, 3 H), 3.28 (s, 3 H), 3.19 (s, 3 H), 3.06 (s, 3 H) ppm. MS (MALDI-TOF) calcd. for $C_{56}H_{64}N_6O_{16}S_2Ru$, M$^+$ + K$^+$ – H$^+$: 1280, found 1279.635 (M$^+$ + K$^+$ – H$^+$) and 1184.564 (M$^+$ – C_3H_6O).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): NMR spectra, cyclic voltamperograms for all new compounds and additional data.

Acknowledgments

Support from the Université de Lorraine and Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) is gratefully acknowledged. IS2-SAS and the Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) are also thanked for a grant to R. C. The authors thank S. Parant for UV/Vis spectroscopy, B. Fernette for NMR spectroscopy, and F. Lachaud for mass spectrometry.

Keywords: Redox chemistry · Renewable resources · Dyes/pigments · Sensitizers · Solar cells · Aqueous solar cells · Ruthenium · Hydrophilic complexes

[1] a) B. O'Regan, M. Gräzel, *Nature* **1991**, *353*, 737; b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49; c) R. Argazzi, C. A. Bignozzi, G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *27*, 4533; d) A. E. Curtright, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **1999**, *35*, 7032; e) M. I. J. Polson, N. J. Taylor, G. S. Hanan, *Chem. Commun.* **2002**, 1356; f) P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808; g) S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, *26*, 2792; h) N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398; i) M. K. Nazeeruddin, S. Zakeerudin, J.-J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, M. Graetzel, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1317; j) For a recent book, see: *Dye-Sensitized Solar Cells* (Ed.: K. Kalyanasundaram), EPFL Press, Lausanne, **2010**.

[2] a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382; b) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, 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.

[3] a) H. Tian, E. Gabrielsson, P. W. Lohse, N. Vlachopoulos, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9752; b) C. Law, O. Moudam, S. Villarroya-Lidon, B. O'Regan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23387; c) T. Daeneke, Y. Uemura, N. W. Duffy, A. J. Mozer, N. Koumura, U. Bach, L. Spiccia, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1222; d) W. Xiang, F. Huang, Y.-B. Cheng, U. Bach, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 121.

[4] F. Bella, C. Gerbaldi, C. C. Barolo, M. Grätzel, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3431.

[5] a) Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 267; b) M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19849.

[6] M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19849.

[7] V. Leandri, H. Ellis, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19964.

[8] D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, J. E. Mose, R. Humphry-Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 769.

[9] R. Y.-Y. Lin, F.-L. Wu, C.-T. Li, P.-Y. Chen, K. C. Ho, J. T. Lin, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2503.

[10] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

[11] H. Zabri, I. Gillaizeau, C. A. Bignozzi, S. Caramori, M. F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6655.

[12] R. Memming, *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 77.

[13] M. Gratzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.

[14] X. Ren, Q. Feng, G. Zhou, C.-H. Huang, Z.-S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7190.

[15] A. Allegrucci, N. A. Lewcenko, A. J. Mozer, L. Dennany, P. Wagner, D. L. Officer, K. Sunahara, S. Moric, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1069.

[16] A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1975**.

[17] J.-H. Yum, S.-r. Jang, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J.-J. Cid, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Langmuir* **2008**, *24*, 5636.

Received: October 29, 2015
Published Online: December 7, 2015

 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

A.3 Posters

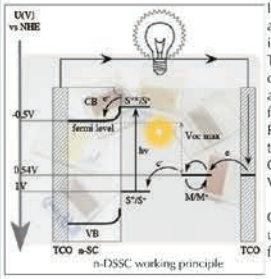
Energy production and storage from light
DSSC model

Robin Cisneros[a,b,c], François Lapique[b], Marc Beley[c], Jean-François Fauvarque[d]
[a] iS2-sas, Dieuze, [b] UPR 3349 LRGP, ENSIC, Nancy, [c] UMR 7565 SRSMC, Vandoeuvre-les-Nancy, [d] CNAM Paris

Introduction

Dye sensitized solar cells (DSSC), also known as Grätzel cells, have an operation principle that resembles the natural photosynthesis in some extents. In the DSSC, the "electron pump" is no longer chlorophyll but is being replaced by a dye, which injects electron in the conduction band of titanium dioxide.
Since realization of firsts DSSC by M. Grätzel et al. in 1991[1], a lot of progresses have been made regarding dyes, electrolytes, electrodes and building process, mechanismes of electron injection, exploration by spectroscopy, etc. One of the main problems regarding those cells is back reactions, which lower efficiency of DSSC. But adjunction of a co-adsorbent can lower electronic recombinations. The other problem is the absence of a direct possibility for energy storage with the model imagined by M. Grätzel.

DSSC model and components



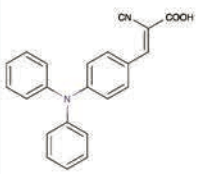
n-DSSC working principle

In DSSC, the sensitizer is the eletron pump, activated by light. Dye excited state is able to inject one electron in n-SC conduction band. This electron crosses external electrical circuit to the platinum coated counter-electrode and reduce mediator (M/M : I^-/I_3^- AN50 for all following experiments)
Reduced mediator brings back one electron to the sensitizer, and regenerate it.
Open circuit voltage (VOC) of this system is: $VOC=E^0_{M/M^-} - E_{TiO2\ fermi\ level} = 1V$

Co-adsorbents can be used to prevent from undesired recombinations, improving fill factor and current density.

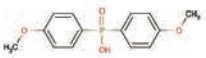
Used sensitizer and co-adsorbents

Dye / sensitizer

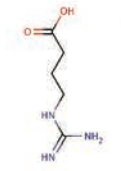


Triphenylaminocyanoacrylic acid (L0)

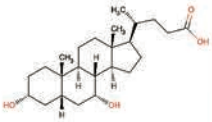
Co-adsorbents



bis-(4-methoxyphenyl)phosphonic acid (BMPP)



Guanidinobutyric acid (GBA)

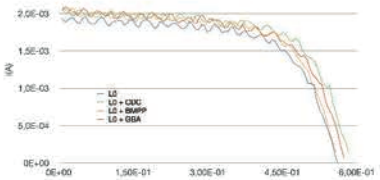


Chenodesoxycholic acid (CDC)

Those sensitizerand co-adsorbent are well known and described in litterature. Co-adsorbents have been compared together, with the same sensitizer and the same electrolyte. So we will try to understand how they act, and if theirs efficiency to lower back reactions are the sames.

Spectro-photo-electrochemistry

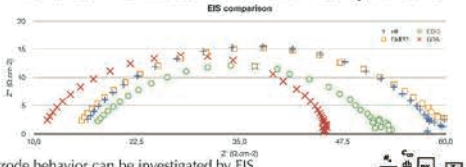
IV curves: yield and fill factor



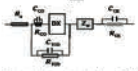
Sample	Isc (mA)	n-I_{sc} (mA.cm^{-2})	Voc (V)	ff	yield
L0	1,96	5,44	0,560	0,65	1,97%
L0+CDC	2,10	5,83	0,582	0,65	2,20%
L0+BMPP	2,07	5,75	0,560	0,65	2,09%
L0+GBA	2,09	5,81	0,573	0,66	2,10%

According to I/V study, a significant improvement of yield and Isc can be observed. But fill factor doesn't move a lot.
Those improvement might be due to lower recombination. Impedance spectroscopy will allow us to understant correctly how it works and what are the real effects of co-adsorbents.

EIS under illumination: mechanism comprehension

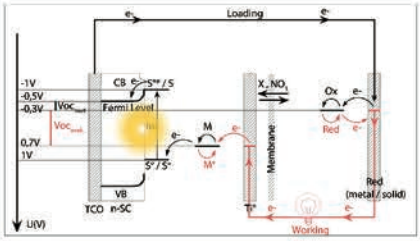


Electrode behavior can be investigated by EIS
A small loop means:
- Faster regenerator oxidation
- More efficient dye regeneration
- More active sensitizer


Equivalent circuit of a DSSC for impedance fitting

In conclusion, we are able to improve DSSC efficiency by adding a co-adsorbent. We also now how co-adsorbent act to modify cell efficiency: by surface modification and shielding uncovered TiO_2.

Energy Production and Storage



If DSSC working principle have no more secrets for you, you might easily understand how our photo-reloadable battery is to work.

During loading (black pathway):
Sensitizer S still injects its electron into fermi level of n-SC, which goes to metal electrode and reduce the red/ox couple. The mediator couple regenerates the sensitizer. Once loading is completed, M is in its oxidized form, Red/Ox is in its reduced form. $VOC=E^0_{Red/Ox} - E_{TiO2\ fermi\ level} = -0,2V$

During discharge (red pathway):
As in classical electrochemical batteries, discharge occurs when Ti° electrode is in short circuit with the metal electrode. $VOC=E^0_{M/M^+} - E^0_{Red/Ox} = 1V$

So, we have a new battery system which is able to reload itself with sunlight, and provide constant energy for around 8h: 12Ah/L. We have to reduce the reloading time and increase the charge concentration.

References
1) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737
2) Method and device for producing and storing energy, WO 2009/130562 A
3) N. Bouslimani, R. Welter, et al. European Journal of Inorganic Chemistry, (2009), 3734-3741

Acknowledgment
iS2-sas and ANR-t for fundings
Thibaut Duchanois for providing molecules
And all others that I have not place to mention here.

Watch battery working!

La batterie photo-rechargeable:

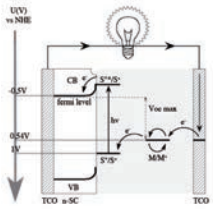
Production et stockage de l'énergie à partir de la lumière

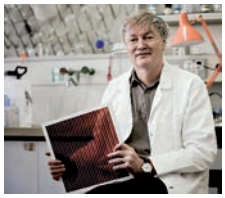
• 80% de l'énergie consommée sur terre vient de la combustion de ressources fossiles. Et la question du stockage de l'énergie reste un enjeu majeur pour les décénies à venir.

• Le soleil apporte à la terre l'équivalent d'un an de consomation énergétique mondiale toutes les deux minutes: comment capter et stocker une partie de cette énergie de manière non polluante et non dangereuse pour l'homme?

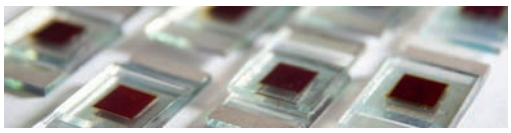


Production: la réponse de Michaël Grätzel



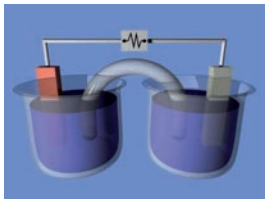


En 1991, l'équipe du chercheur suisse met en place un panneau solaire translucide, à partir d'une molécule photo-sensible (chlorophylle) et d'un semi-conducteur (le TiO_2, utilisé industriellement par ailleurs), assemblés simplement par une technique bien connue: la sérigraphie.



Stockage: l'accumulateur électrochimique

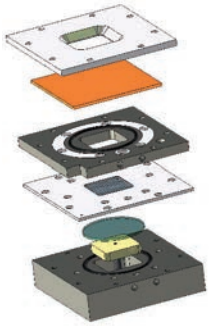
Depuis plusieurs centaines d'années, de nombreux types de piles électrochimiques acqueuses, composées de métaux variés, ont été inventées. Nous avons choisis d'utiliser les matériaux les mieux maîtrisés, les plus faciles à mettre en oeuvre, disponibles partout, et les moins cher.



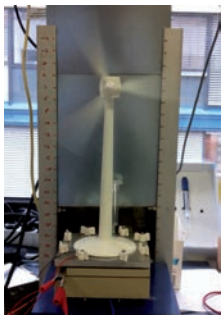




La solution: combiner les deux technologies en une seule!



A partir de ces deux technologies, nous avons conçu une batterie capable de se charger d'elle même à la lumière. Elle est donc totalement autonome, et ne nécessite pas d'apport extérieur d'énergie. Regardez-la fonctionner sur votre SmartPhone en flashant ce code:



Projet porté par l'entreprise iS2 sas et soutenu par l'Université de Lorraine
Poster réalisé par Robin Cisneros. Encadrement Marc Beley et François Lapicque

Pour découvrir tout le projet, visionez cette vidéo:

A.4 Communications Orales et présentations de posters

28 Mars 2013: présentation du projet de photo-accumulateur pour une levée de fonds au fond d'investissement Masdar City, Dubai, Emirat Arabes Unis

18 Avril 2013: présentation du projet de photo-accumulateur pour une levée de fonds au fond d'investissement Pricewater House Coopers, Luxembourg

16 Janvier 2014: Poster pour la journée de l'école doctorale RP2E

24 Avril 2014: Présentation de la *Thèse en 180*"

18 - 23 Mai 2014: Doctoriales de Lorraine

31 Juillet 2014: Oral Communication, IPS-20, international congress, Berlin: *A New Way to Explore Photoelectron-induced Processes in DSSC's*

Résumé

L'objectif de ce travail a été de mettre en place un système original capable de produire et stocker l'énergie à partir de la lumière dans un dispositif unique. Pour ce faire, nous avons choisi d'adapter l'électrode photo-sensible d'une DSSC sur un système d'accumulateur électrochimique. La première partie de ce travail a été de mettre en place la technique de spectroscopie EIS-λ, basée sur la spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à un balayage en longueur d'onde de la lumière incidente. L'objectif de cette mesure est d'identifier et de quantifier les différents mécanismes de transfert électroniques, photo-dépendant ou non, ayant lieu à la surface de l'électrode photo-sensible, ainsi que les processus de désactivation des états excités des sensibilisateurs. Nous nous sommes ensuite penchés sur la recherche des conditions optimales d'utilisation de deux co-adsorbants — l'acide bismethoxyphenyl phosphinique ou BMPP et l'acide chenodesoxycholique ou CDCA — avec le sensibilisateur de référence N719. Nous avons également quantifié leurs activités *shield* et *anti-π-stacking* grâce à la technique EIS-λ. Nous avons ainsi réalisé une DSSC présentant un rendement de photo-conversion de 8,3% en utilisant le co-adsorbant BMPP dans un ratio [co-ads]/[S] = 1, contre 7,2% dans les conditions de référence — avec le coadsorbant CDCA utilisé dans un ratio [co-ads]/[S] = 10. Par la suite, nous avons imaginé et synthétisé trois complexes de ruthénium hydrophiles originaux dont nous avons testé le pouvoir de photo-conversion dans des DSSC à électrolyte 100% aqueux, en présence des co-adsorbants sélectionnés. Ces systèmes ont permis de dépasser le pouvoir de photo-conversion du sensibilisateur N719, dans l'eau, avec un rendement maximal obtenu de 1,31%. Enfin, nous avons sélectionné la meilleure combinaison sensibilisateur / co-adsorbant afin de réaliser une électrode photo-sensible que nous avons implémentée dans un système original d'accumulateur électrochimique à base d'électrolytes aqueux. Le système ainsi mis en place constitue aujourd'hui le premier dispositif fonctionnel d'accumulateur 100% aqueux photo-rechargeable à partir d'une électrode mésoporeuse photo-sensibilisée.

Mots clef: DSSC, photo-accumulateur, complexes de ruthénium, EIS, spectroscopie, électrochimie, sensibilisateurs, transfert d'électrons, dioxyde de titane, co-adsorbants, complexes de cobalt, énergie, prototypage, électrolytes aqueux, plomb, bismuth, fer.

Summary

The aim of this work was to imagine and to develop a new system able to produce and store energy from sunlight in a single device. For this purpose, the photo-sensitive electrode of a DSSC has been adapted to an electrochemical accumulator. The first part of this work was to develop a new spectroscopic technique, called EIS-λ and based on electrochemical impedance spectroscopy combined to incident light wavelength sweep. This technique has proved its capacity to identify and quantify the different mechanisms of electron transfer over the surface of the semiconducting material and their dependency to incident wavelength, together with the various deactivation processes of the excited state of the sensitizer. Then, we investigated the best conditions to use two different co-adsorbents — namely bis-methoxyphenylphosphinic acid, or BMPP, and chenodesoxycholic acid, or CDCA — with the reference sensitizer N719. The *shield* and *anti-π-stacking* activities of the two co-adsorbents has been characterized using EIS-λ technique. DSSC with a photo-conversion yield of 8,3% has been prepared in the lab using BMPP in a ratio [co-ads]/[S] = 1 while reference conditions – namely with CDCA in a ratio [co-ads]/[S] = 10 — only gave 7,2%. Besides, we have designed and synthesized three original hydrophilic ruthenium complexes, then tested their photo-conversion properties in DSSC with 100% aqueous electrolytes. Such systems, with the selected co-adsorbents, allowed 1,31% photo-conversion yield to be obtained, which is two times larger than the efficiency exhibited by N719 in the same electrolyte conditions. Finally the best combination sensitizer / co-adsorbent has been selected to achieve a photo-sensitive electrode which has been implemented in an original electrochemical accumulator with aqueous electrolytes. This system represents the first functional device of a 100% aqueous accumulator, which is photo-reloadable with a photosensitized mesoporous electrode.

Keywords: DSSC, photo-accumulator, ruthenium complexes, EIS, spectroscopy, electrochemistry, sensitizers, electron transfer mechanisms, titanium dioxide, co-adsorbents, cobalt complexes, energy, prototyping, aqueous electrolytes, lead, bismuth, iron.