

# **Les cellules solaires à colorants sensibilisateurs**

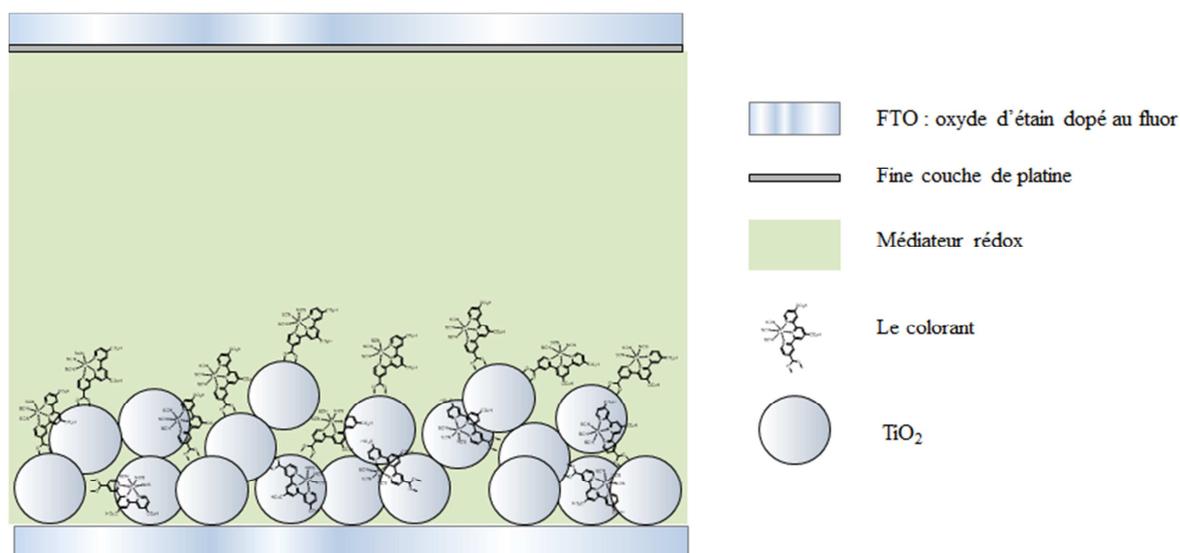


## I. Composition et principe de fonctionnement d'une cellule

### DSSC

Brian O'Regan et Michael Grätzel se sont inspirés d'étude de cellules à colorants avant de réaliser leur travaux de 1991. Celles-ci possédaient de faibles rendements de conversion de l'énergie solaire en électricité, dépassant rarement les 1 %<sup>11,12</sup>. La plupart du temps, le colorant sensibilisateur était déposé sur une surface lisse d'un semi-conducteur, ce qui limitait la quantité de molécules adsorbées à la surface de ce dernier. L'idée d'augmenter la rugosité du semi-conducteur et donc la surface spécifique a été proposée pour accroître la quantité de composés adsorbés à sa surface. M. Grätzel va donc mettre au point un nouveau dispositif de cellule<sup>8</sup>.

Ce nouveau dispositif est constitué, dans sa forme la plus simple (**Figure 1**), de deux électrodes transparentes (TCO) constituées d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) reliées entre elles.



**Figure 1** : Composition simplifiée d'une cellule DSSC

Une fine couche de platine est déposée sur une première électrode (la contre-électrode). La seconde se voit greffer d'un fin dépôt d'un semi-conducteur (comme l'oxyde de titane par exemple) et devient ainsi la photoanode.

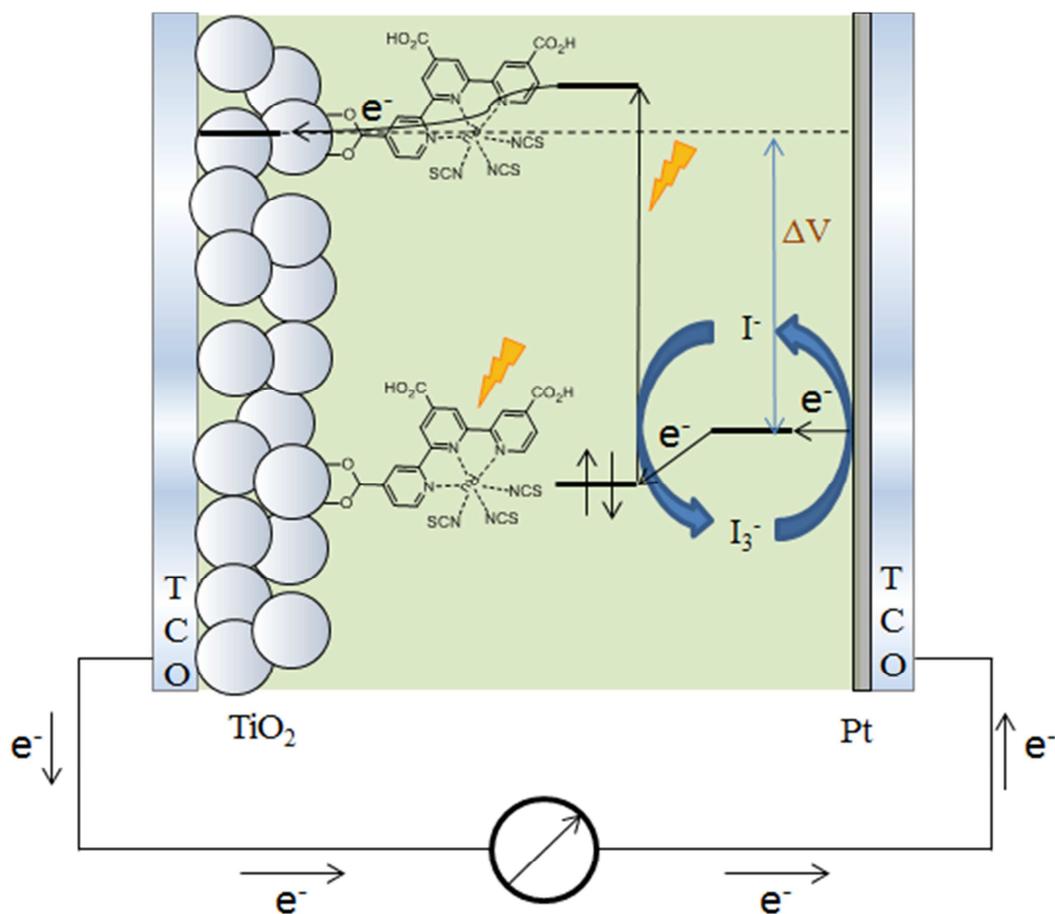
<sup>8</sup> Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

<sup>11</sup> Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R. & Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70**, 285 (1980)

<sup>12</sup> Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, L. & Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2988 (1985)

Un colorant (une molécule organique ou organométallique) est ensuite adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$  qui a la particularité d'être très poreux et présente donc une grande surface spécifique pouvant accueillir une grande quantité de molécules. Enfin, l'ajout d'un médiateur rédox en solution ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  dans l'acétonitrile par exemple) permet de compléter et de faire fonctionner le système.

Le fonctionnement d'une cellule solaire à colorant sensibilisateur (**Figure 2**) commence par l'arrivée de la lumière du soleil sur le dispositif et plus précisément sur le colorant. Grâce aux photons, la molécule de colorant va passer de son état fondamental à un état excité. Un électron est donc transféré depuis la HOMO (Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée) du composé vers sa LUMO (Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante) (**étape 1**).



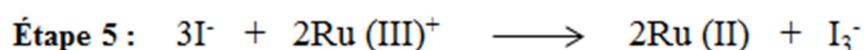
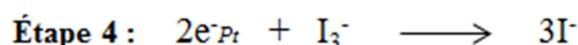
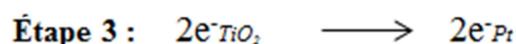
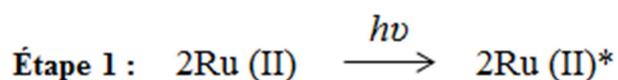
**Figure 2** : Fonctionnement d'une cellule DSSC

Depuis la LUMO du colorant, l'électron est ensuite transféré dans la bande de conduction de l'oxyde de titane (**étape 2**). Le colorant ayant perdu un électron se trouve donc sous sa forme oxydée. L'électron effectue ensuite son parcours à travers le semi-conducteur jusqu'à l'électrode. L'électron va ainsi circuler dans le circuit électrique externe jusqu'à la contre-électrode, ce qui va créer un courant électrique (**étape 3**). Le substrat TCO possède une haute résistance de transfert de charge<sup>13</sup>. Une fine couche de platine est donc déposée à la contre-électrode pour dans un premier temps améliorer le transfert des électrons à travers le circuit externe.

Dans le cas où le médiateur rédox choisi est le couple  $I_3^-/I^-$ , les ions triiodure vont récupérer les électrons arrivant à la cathode pour être réduit en ions iodure (**étape 4**). Cette réaction est catalysée grâce à la fine couche de platine.

Par des phénomènes de diffusion des espèces oxydées et réduites du médiateur rédox à travers l'électrolyte dans toute la cellule, l'ion iodure va permettre la réduction de l'état oxydé du colorant vers son état fondamental (**étape 5**). Cette étape reconduit aussi à la formation de l'ion triiodure. La surface rugueuse du  $TiO_2$  va permettre un contact direct du colorant avec la solution électrolyte permettant d'avoir une plus grande quantité de transformations.

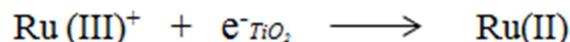
Le mécanisme de production de l'électricité peut ainsi être répété durant toute la durée de vie de la cellule grâce à la mise en œuvre de ce cycle. Dans le cas où le colorant choisi est un complexe de ruthénium (II) (leur utilisation offre les meilleures efficacités pour les dispositifs DSSC), voici le processus global :



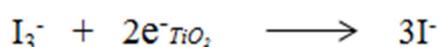

---

<sup>13</sup> Hauch, A. & Georg, A. *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)

Cependant, des phénomènes de recombinaisons de charges diminuent l'efficacité de ces cellules. En effet, l'électron injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur peut se recombiner avec l'état oxydé du colorant.



L'électron collecté à la bande de conduction de l'oxyde de titane peut aussi se recombiner avec la forme oxydée du médiateur rédox (espèce étant directement en contact avec la photoanode).



Et l'état excité du sensibilisateur peut tout simplement revenir à son état fondamental.



La plupart des cellules solaires utilisent des composés organométalliques comme colorant, offrant souvent les meilleurs rendements pour ces dispositifs. Le choix du composé est donc un critère essentiel à définir. L'efficacité de ces panneaux solaires n'est cependant pas liée uniquement à la molécule choisie. En effet chaque substance et chaque matériau retenus pour la fabrication des cellules auront une importance.

## ***II. Architectures des colorants***

Un des critères pour améliorer l'efficacité des cellules DSSC est le choix du colorant. Dans cette partie, il sera discuté des designs des colorants. Ceux-ci peuvent être organiques, organométalliques ou alors directement issus de substances naturelles comme la chlorophylle<sup>14</sup>. D'autres aspects de la cellule sont à prendre en compte comme le choix du semi-conducteur, des électrodes ou encore celui du médiateur rédox. Ces éléments seront étudiés dans le dernier chapitre de cette thèse.

---

<sup>14</sup> Kay, A., Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

Avant toute chose, il est nécessaire de rappeler quels sont les critères qui doivent être pris en compte sur la structure du colorant pour qu'il puisse apporter une efficacité optimale durant le fonctionnement de la cellule solaire.

Le colorant doit absorber sur une large gamme de longueur d'ondes, depuis l'ultra-violet jusqu'au proche infra-rouge en passant par le domaine du visible. En effet, le spectre solaire est principalement composé de lumière visible à 40 % et d'IR à 55 %. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption des composés entre 400 et 1000 nm (voir au-delà) pour augmenter l'efficacité des DSSC.

Une fonction d'ancrage se situe généralement sur le colorant. Il peut s'agir de la famille des acides carboxyliques ou encore des acides phosphoniques. Cette fonction chimique a deux rôles. Comme son nom l'indique, la fonction d'ancrage va permettre d'ancrer la molécule à la surface du  $\text{TiO}_2$ . L'injection des charges vers le semi-conducteur en sera améliorée pour une meilleure efficacité de la cellule. De plus, le caractère électro-attracteur de ces groupes d'ancrages est à l'origine d'une diminution du gap énergétique entre la HOMO et la LUMO du colorant. Ceci va créer une absorption de la lumière du soleil sur une gamme de longueurs d'ondes plus large.

Le sensibilisateur nécessite de posséder une LUMO localisée le plus près possible de sa fonction d'ancrage et avoir une énergie moins stabilisée par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur, pour permettre une bonne injection des électrons vers le  $\text{TiO}_2$ . Pour ce qui est de la HOMO du colorant, elle doit posséder une énergie plus stabilisée que celle du médiateur rédox pour que ce dernier puisse retourner à son état fondamental suite à son oxydation.

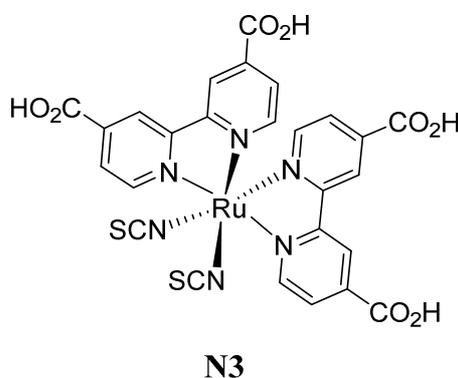
Un dernier point à éclaircir est évidemment la stabilité du colorant, celle-ci doit être suffisante pour que le cycle d'un électron puisse être effectué 100 millions de fois, soit une durée de vie de la cellule pouvant se rapprocher de celle des panneaux au silicium. Les stabilités électrochimiques et thermiques, ainsi qu'une faible toxicité sont aussi requises.

De nombreux travaux relatent l'utilisation de composés organométalliques, organiques ou naturels en considérant les critères qui viennent d'être définis.

## A. Les colorants organométalliques

### 1. *N3 et Black dye*

Le premier colorant utilisé pour les cellules DSSC était un complexe possédant plusieurs ruthéniums à ligands polypyridines<sup>15</sup> dont l'utilisation en cellule a donné un premier rendement déjà élevé de 7,12 %<sup>8</sup>. Très peu de temps après en 1993, ce composé a été simplifié par la même équipe. Cette molécule est appelée *N3* (**Figure 3**) et a permis d'atteindre un rendement de conversion de 10 %<sup>16</sup>. Ce fut une première référence pour les scientifiques qui se sont beaucoup inspirés de cette structure pour moduler les propriétés physico-chimiques.



**Figure 3** : Structure de la molécule *N3*.

Pour être plus précis, cette molécule *N3* possède un ruthénium à l'état d'oxydation (+II) connu pour ses propriétés sensibilisatrices. Ce métal est complexé par 2 ligands isothiocyanates à effets électro-donneurs permettant de déstabiliser la HOMO<sup>17</sup>. Les deux ligands 2,2'-bipyridines (bpy) présents sur le ruthénium portent des acides carboxyliques comme groupes d'ancrages. Le caractère électro-attracteur de ces fonctions chimiques est à l'origine d'une stabilisation de la LUMO<sup>17</sup>. Ces deux systèmes donneurs-accepteurs, connectés via un pont conjugué  $\pi$  jouant le rôle de chromophore (ici la bpy), permettent ainsi de réduire le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO. Une absorption de la lumière de la part du colorant peut donc avoir lieu sur une gamme de longueurs d'ondes plus importante, notamment vers les basses énergies.

<sup>8</sup> O'Regan, B. & Grätzel, M. *Nature* **353**, 737 (1991)

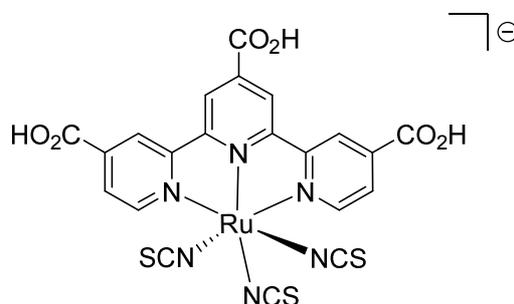
<sup>15</sup> Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Moser, J., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **73**, 1788 (1990)

<sup>16</sup> Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)

<sup>17</sup> Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P. & Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988)

Le colorant *N3* possède 2 transitions électroniques dans le visible. L'une est une transition  $\pi\text{-}\pi^*$  observable vers 370 nm (à la limite entre l'ultra-violet et le visible). La seconde, très majoritairement responsable de cette absorbance de la lumière du visible, est une MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) aux alentours des 520 nm selon les conditions de mesures. Le *N3* absorbe la lumière du soleil entre 250 et 800 nm. Pour augmenter l'efficacité des cellules DSSC, la première idée est d'étendre la réponse spectrale notamment celle représentée par la MLCT, dans le proche infra-rouge.

Le complexe *N749*<sup>18</sup> protoné (**Figure 4**) est une première réponse à cette exigence. Il s'agit d'un complexe de ruthénium (II) complexant un ligand 2,2':6',2''-terpyridine (terpy/tpy) portant des fonctions d'ancrages  $\text{CO}_2\text{H}$  et 3 ligands isothiocyanates.



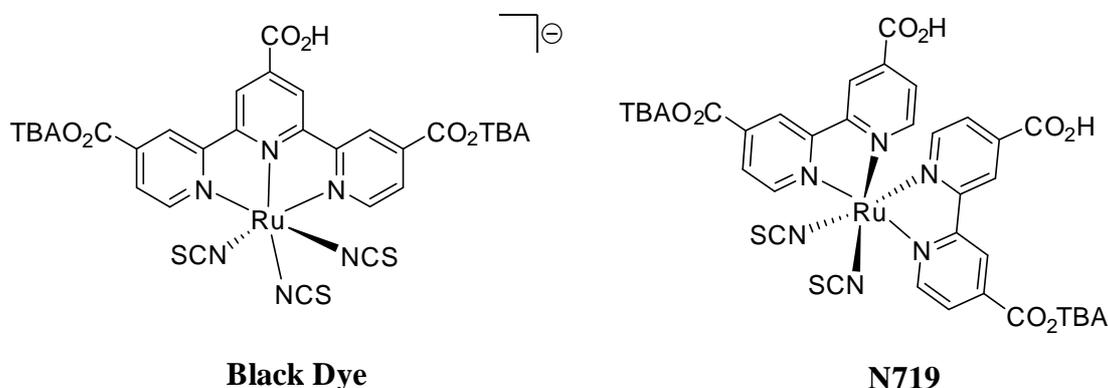
**N749 protonée**

**Figure 4** : Structure du *N749* protoné

Ici, l'ajout d'un ligand NCS électro-donneur supplémentaire va déstabiliser encore plus la HOMO du complexe par rapport au *N3*. Cela a pour effet de réduire le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO et donc de créer un décalage de la MLCT jusqu'à 920 nm, c'est-à-dire le proche IR. Le colorant est alors dit « panchromatique » puisqu'il absorbe la lumière sur l'ensemble du visible et le proche IR. Cependant, les coefficients d'extinctions molaires sont plus faibles comparés à ceux du *N3*. En effet, les systèmes  $\pi$ -conjugués sont moins nombreux.

<sup>18</sup> Nazeeruddin, M. K., Péchy, P. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **18**, 1705 (1997)

L'efficacité de conversion est alors de 10,4 % et il peut être augmenté à 11,2 % en déprotonant 2 fonctions d'ancrage par réaction avec l'hydroxyde de *n*-tétrabutylammonium (**Figure 5**). Le composé porte alors le nom de *Black Dye*. Il en va de même pour le colorant *N3* devenu *N719*<sup>19</sup> avec une efficacité proche des 11 %.



**Figure 5** : Structures du *Black dye* et du *N719*

Les efficacités de ces différents colorants comme sensibilisateurs peuvent être comparés grâce aux courbes IPCE (Incident-Photon-to-Current Efficiency)<sup>20</sup>. C'est une caractéristique importante du dispositif qui définit à une longueur d'onde donnée, le nombre d'électrons injecté dans le circuit comparé au nombre de photons incidents arrivant sur le photosensibilisateur. Cela signifie que plus la valeur de l'IPCE est grande, plus le colorant est apte à générer et transférer des charges sous irradiation lumineuse. Sa valeur est calculée selon l'équation suivante :

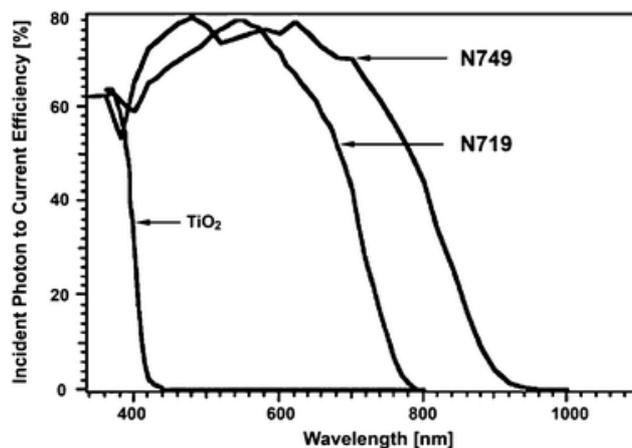
$$\text{IPCE (\%)} = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{J_{sc}}{\Phi_{in}(\lambda)} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{\lambda \times \Phi_{in}(\lambda)}$$

où  $J_{sc}$  est la densité de courant générée exprimée en  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $\Phi_{in}$  est le flux de photons arrivant sur le sensibilisateur à la longueur d'onde  $\lambda$ , exprimé en  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $h$  et  $c$  sont respectivement la constante de Planck et la célérité de la lumière dans le vide. Le produit de ces deux constantes est égal à  $1240 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ .

<sup>19</sup> Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., Shklover, V., Fischer, C. H. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **38**, 6298 (1999)

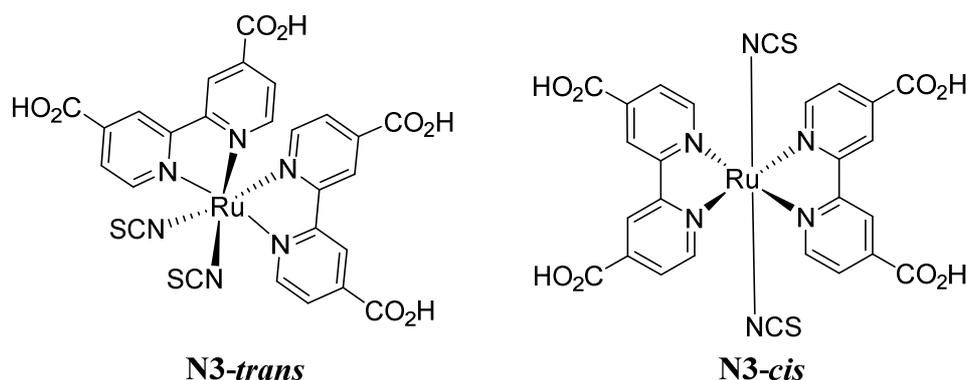
<sup>20</sup> Nazeeruddin, M. K., Branoff, E. & Grätzel, M. *Sol. Energy* **85**, 1172 (2011)

En observant les courbes IPCE du TiO<sub>2</sub> sensibilisé par le *N749* et le *N719*<sup>21</sup> (**Figure 6**), il est appréciable de distinguer des rendements élevés de 80 %. De plus, ces courbes reflètent ce qui a déjà été dit précédemment sur le fait que le *black dye* peut absorber la lumière sur un large spectre, jusqu'à 920 nm.



**Figure 6 :** Courbes IPCE du TiO<sub>2</sub> seul, puis du TiO<sub>2</sub> sensibilisé par le *N749* et le *N719*.

La modification des ligands polypyridines inclut aussi les tétrapyrindines, aussi appelées quaterpyridines (qtpy). Leur utilisation est de plus en plus importante dans le domaine des DSSC<sup>22</sup>. Cette structure permet de s'affranchir des problèmes des complexes à ligands bipyridines liés à leur géométrie *cis* ou *trans* (**Figure 7**). En effet, l'isomère *trans* montre de meilleures propriétés photophysiques mais est converti thermiquement en une forme plus stable qu'est l'isomère *cis*, possédant une moins bonne absorption panchromatique<sup>23</sup>.



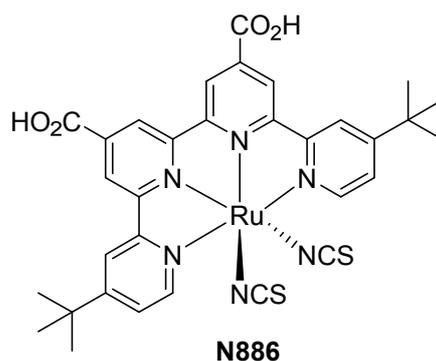
**Figure 7 :** Structures *cis* et *trans* du colorant *N3*.

<sup>21</sup> Yum, J. H., Baranoff, E., Wenger, S., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **4**, 842 (2011)

<sup>22</sup> Saccone, D., Magistris, C., Barbero, N., Quagliotto, P., Barolo, C. & Viscardi, G. *Materials* **9**, 137 (2016)

<sup>23</sup> Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Gorelsky, S. I., Lever, A. B. P. & Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **208**, 213 (2000)

Pour exemple, le colorant *N886* (**Figure 8**) synthétisé par Barolo et son équipe<sup>24</sup> est un complexe de ruthénium (II) à ligand quaterpyridine substitué en 4 et 4''' par des groupes *tert*-butyles à effets électro-donneurs, et en position 4' et 4'' par des acides carboxyliques. Malgré une absorption de la lumière jusqu'à 900 nm, ce type de composé a donné une IPCE de seulement 40 %. Les coefficients d'extinctions molaires sont plus faibles que ceux du *black dye*, ce qui lui vaut un rendement de conversion de 5,9 % seulement.



**Figure 8** : Structure du colorant *N886*.

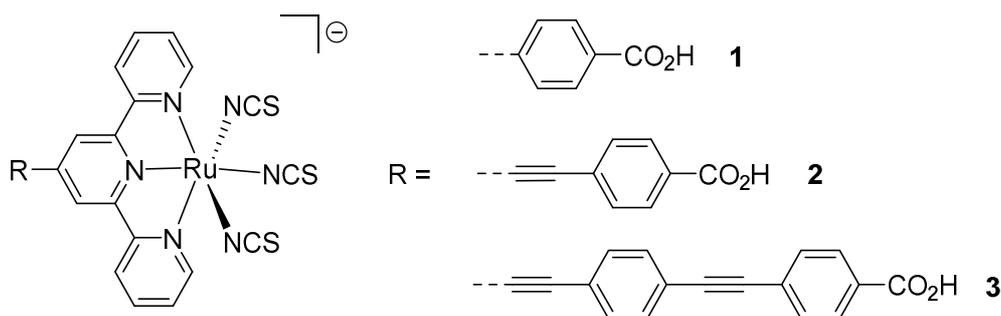
Le but maintenant est donc d'identifier des composés qui pourraient avoir une IPCE et des coefficients d'extinctions molaires élevés tout en absorbant sur une grande gamme spectrale, ce qui pourrait augmenter l'efficacité des cellules DSSC. L'extension de conjugaison des ligands polypyridines par ajouts de groupes aryles ou hétérocycles aromatiques sur le *N3* ou encore le *black dye* a donc été une première réponse.

## 2. Les extensions de conjugaisons par ajouts de groupes $\pi$ -conjugués

En 2002, Wang et ses collègues synthétisent un colorant dérivé du *black dye* avec une substitution en 4' par un groupe 4-carboxyphényle<sup>25</sup> (**Figure 9**). Un effet bathochrome est observable comparé au *N3* mais avec une efficacité plus faible en cellule (3,9 %). Cela est dû à l'unique fonction d'ancrage ne favorisant pas l'adsorption du composé à la surface du TiO<sub>2</sub>.

<sup>24</sup> Barolo, C., Nazeeruddin, M. K., Fantacci, S., Di Censo, D., Comte, P., Liska, P., Viscardi, G., Quagliotto, P., De Angelis, F., Ito, S. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **45**, 4642 (2006)

<sup>25</sup> Wang, Z. S., Huang C. H., Huang Y. Y., Zhang, B. W., Xie, P. H., Hou, Y. J., Qian, H. J. & Liu, F. Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 261 (2002)



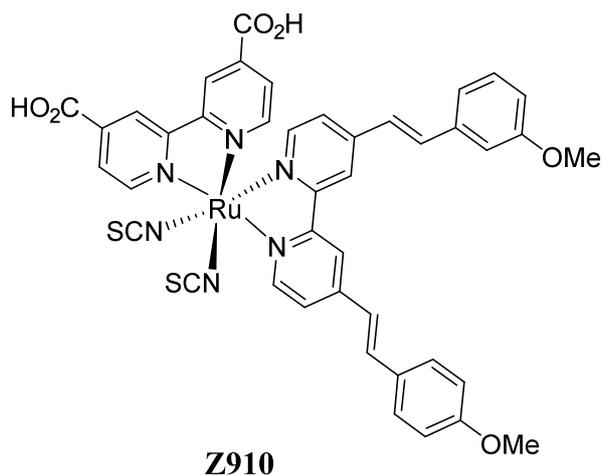
**Figure 9** : Structures proposées par Wang *et al.* (1) et Funaki *et al.* (2), (3).

L'équipe de recherche de Funaki<sup>26</sup> propose ensuite une structure similaire en insérant un groupe phénylacétylénique entre la fonction d'ancrage CO<sub>2</sub>H et la terpy (**Figure 9**). L'injection des charges vers le semi-conducteur est moins performante comparé au *black dye*. Cependant, les coefficients d'extinctions molaires sont bien meilleurs et ils le sont d'autant plus avec l'ajout d'un second groupe phénylacétylénique en série, qui provoque également un léger effet bathochrome au niveau de l'absorption. Mais une diminution considérable de la densité de courant a lieu attribuée à une augmentation des agrégations du colorant, nuisant à l'efficacité de la cellule solaire.

Il a été prouvé grâce à la structure du Z910<sup>27</sup> (**Figure 10**) qu'améliorer le coefficient d'extinction molaire est une bonne stratégie pour augmenter les performances des DSSC. Le colorant Z910 est un dérivé du N3 où un groupe auxiliaire a été proposé, le 4,4'-di(3-méthoxystyryl)-2,2'-bipyridine, groupe à effet électro-donneur pour réduire le gap énergétique. Par conséquent, un décalage vers le rouge a été observé comparé au *black dye* avec des coefficients d'extinctions molaires plus élevés, et une stabilité du colorant plus performante. Une IPCE atteignant 87 % dans la bande MLCT a permis d'avoir un dispositif solaire avec une efficacité de 10,2 %.

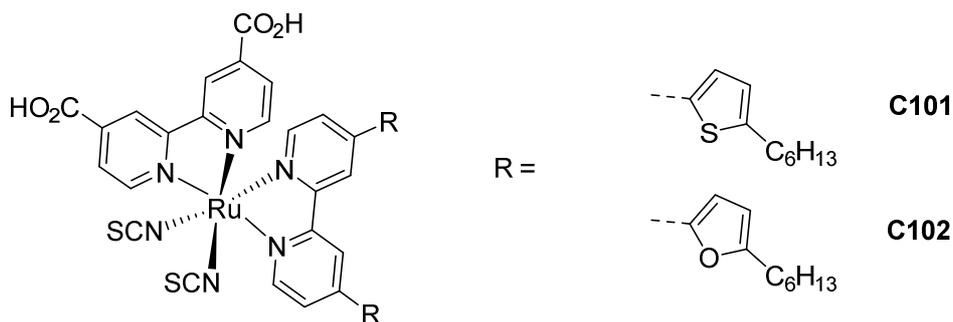
<sup>26</sup> Funaki, T., Yanagida, M., Onozawa-Komatsusaki, N., Kawanishi, Y., Kasuga, K. & Sugihara, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 729 (2009)

<sup>27</sup> Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Humphru-Baker, R., Comte, P., Aranyos, V., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Adv. Mater.* **16**, 1806 (2004)



**Figure 10** : Structure du complexe *Z910*.

L'extension de conjugaison peut aussi se faire par des bpys fonctionnalisées en 4 et 4' par des hétérocycles aromatiques. Les complexes de ruthénium (II) sont connus pour avoir des coefficients d'extinctions molaires très élevés comme pour les colorants *C101* et *C102*<sup>28</sup> (**Figure 11**).



**Figure 11** : Structures des colorants *C101* et *C102*.

Les dérivés thiophènes et furanes à chaînes hexyles en positions 5 sont des groupes très riches en électrons et donc fortement électro-donneurs. L'absorption s'étend alors jusqu'au proche IR. Et parce que leurs coefficients d'extinctions molaires sont élevés, l'épaisseur du film TiO<sub>2</sub> peut être réduite, ce qui favorise les transferts de charges. Des rendements de conversion de l'ordre de 11 % ont été obtenus.

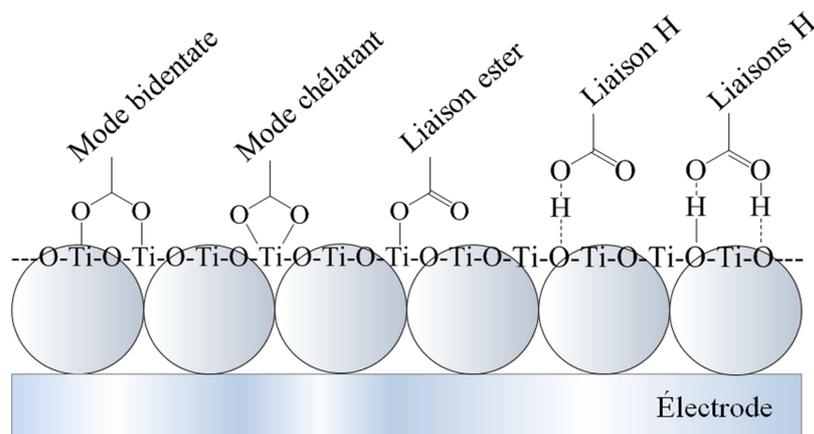
Les propriétés photophysiques et électrochimiques peuvent aussi être modulées par le choix des fonctions d'ancrages. En effet, il s'agit d'étudier leur caractère électro-attracteur sans oublier leur capacité à faire adsorber le colorant à la surface du TiO<sub>2</sub> grâce à un bon ancrage.

<sup>28</sup> Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10720 (2008)

### 3. Les fonctions d'ancrages

Les fonctions d'ancrages les plus utilisées sont les acides carboxyliques<sup>9</sup> et ses dérivés comme les acides cyanoacryliques<sup>29</sup>. L'injection des charges est d'autant plus efficace quand le colorant est bien ancré à la surface du TiO<sub>2</sub>. De plus, elles possèdent un effet électro-attracteur, ce qui favorise une stabilisation de la LUMO du colorant. Une étude a traduit l'importance des modes de liaisons entre le photosensibilisateur et la surface du TiO<sub>2</sub> sur l'efficacité des cellules<sup>30</sup>.

5 modes de liaisons sont répertoriées. Les plus courantes sont les coordinations entre le titane et les oxygènes des points d'ancrages<sup>31</sup>. Le type de coordination dépend de la structure du composé, du pH, des fonctions d'ancrages choisies ou encore de la nature du métal<sup>32</sup>. Les modes de liaisons les plus courantes sont bidentates, chélatantes et esters (**Figure 12**). Et deux autres modes sont encore en discussions, il s'agit de liaisons hydrogènes<sup>33</sup> (**Figure 12**).



**Figure 12** : Modes d'ancrages des colorants à la surface du TiO<sub>2</sub>.

Pour les complexes de ruthénium (II) à fonctions d'ancrage acide carboxylique, le mode de liaison le plus courant serait bidentate. Ces groupes CO<sub>2</sub>H se lient à la surface du semi-conducteur avec les hydroxyles présents à la surface du TiO<sub>2</sub>.

<sup>9</sup> Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

<sup>29</sup> Vincent Joseph, K. L., Anthonysamy, A., Easwaramoorthi, R., Shinde, D. V., Ganapathy, V., Karthikeyan, S., Lee, J., Park T., Rhee, S. W., Kim, K. S. & Kim, J. K. *Dyes Pigments* **126**, 270 (2016)

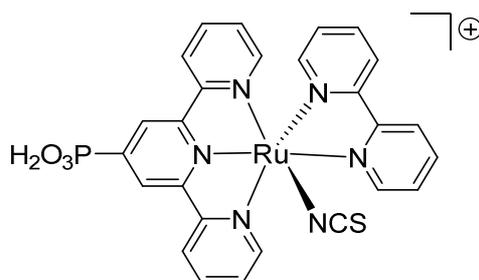
<sup>30</sup> Murakoshi, K., Kano, G., Wada, Y., Yanagida, S., Miyasaki, H., Matsumoto, M. & Murasawa S. J. *Electroanal. Chem.* **396**, 27 (1995)

<sup>31</sup> Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1283 (2004)

<sup>32</sup> Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1300 (2000)

<sup>33</sup> Lee, K. E., Gomez, M. A., Elouatik, S. & Demopoulos, G. P. *Langmuir* **26**, 9575 (2010)

D'autres fonctions d'ancrages sont aussi utilisées comme les acides sulfoniques<sup>3</sup> ou les acides boroniques<sup>34</sup>. Cependant, ce sont les acides phosphoniques qui concurrencent le plus les acides carboxyliques. En effet, une étude a montré qu'un complexe de ruthénium avec une seule fonction « PO<sub>3</sub>H » (**Figure 13**) a un ancrage au TiO<sub>2</sub> 80 fois supérieur que le *N3* possédant pourtant 4 groupes « CO<sub>2</sub>H »<sup>35</sup>. Cependant, les acides carboxyliques sont privilégiés pour leurs stabilités et des accès simples en synthèses.



**Figure 13** : Complexe de ruthénium (II) à fonction d'ancrage PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

Le problème majeur des acides carboxyliques, c'est qu'ils peuvent se désorber du TiO<sub>2</sub> en présence d'une infime quantité d'eau<sup>36</sup>, ce qui entraîne une perte de l'efficacité de la cellule à long terme. Pour résoudre ce problème, des chaînes alkyles peuvent être intégrées à la structure des colorants pour les rendre hydrophobes.

#### 4. Utilisation de chaînes alkyles hydrophobes

Initialement, les chaînes alkyles ont été étudiées dans le but de former une couche hydrophobe au sein des dispositifs pour prévenir de la désorption des colorants de la surface du semi-conducteur. C'est ainsi que le colorant *Z907* (**Figure 14**) dérivé du *N3*, a démontré que l'ajout de 2 chaînes hydrophobes sur une bpy entraîne une stabilité thermique de la cellule solaire<sup>37</sup>. Ajouté à cela un effet inductif donneur de la part de ce nouveau ligand, une IPCE de 75 % fut obtenue avec un rendement de conversion de 10,2 %.

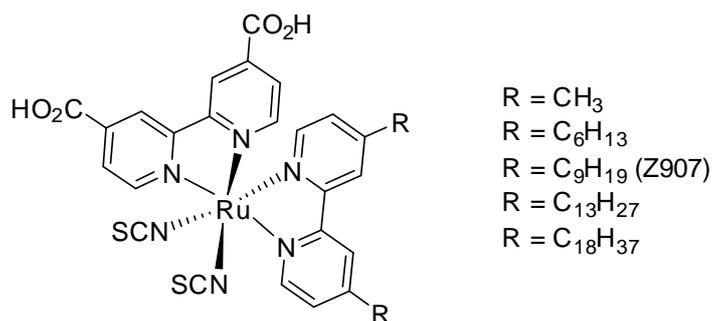
<sup>3</sup> Ardo, S. & Meyer, G. G. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 115 (2009)

<sup>34</sup> Altobello, S., Bignozzi, C. A., Caramori, S., Larramona, G., Quici, S., Marzanni, G. & Lakhmiri R. J. *Photochem. Photobiol. Chem.* **166**, 91 (2004)

<sup>35</sup> Péchy, P., Rotzinger, F. P., Nazeeruddin, M. K., Kohle, O., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M. & Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 65 (1995)

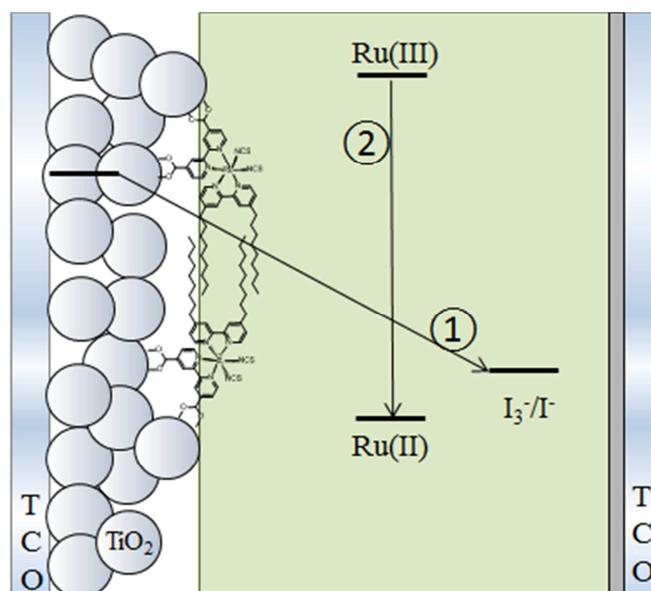
<sup>36</sup> Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X. R. & Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 267 (1998)

<sup>37</sup> Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Exnar, I. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **24**, 2972 (2002)



**Figure 14** : Étude sur l'insertion de chaînes alkyles sur les colorants.

L'étude a été poussée plus loin en insérant différentes longueurs de chaînes alkyles sur un des ligands bpy du  $N3^{20}$  (**Figure 14**). Avec de longues chaînes hydrophobes, il y a alors formation d'un réseau aliphatique jouant un rôle de barrière entre l'électrolyte d'un côté et la surface du  $\text{TiO}_2$  de l'autre, sans nuire à l'efficacité de la cellule<sup>38</sup>. Cela diminue donc les recombinaisons de charges entre les électrons injectés dans le  $\text{TiO}_2$  et le couple rédox  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  qui nuisent au bon fonctionnement du matériel (**Figure 15**, réaction ①). Cependant, des chaînes trop longues (C13 et C18) entraînent une diminution de la cinétique de la réaction de réduction entre l'état oxydé du colorant et le médiateur rédox<sup>39</sup>. Les chaînes C6 et C9 ne relatent pas ce problème.



**Figure 15** : Les recombinaisons de charges.

<sup>20</sup> Nazeeruddin, M. K., Branoff, E. & Grätzel, M. *Sol. Energy* **85**, 1172 (2011)

<sup>38</sup> Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *Phys. Rev. B* **63**, 205321 (2001)

<sup>39</sup> Kroeze, J. E., Hirata, N., Koops, S., Nazeeruddin, M. K., Schmidt-Mende, L., Grätzel, M. & Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16376 (2006)

Les groupes alkyles ne jouent pas seulement le rôle de barrière. En effet, ils gardent les molécules à bonnes distances les unes des autres, ce qui supprime les interactions intermoléculaires et donc la formation d'agrégats à la surface du TiO<sub>2</sub><sup>40</sup>. Ces agrégats diminuent l'adsorption du composé au TiO<sub>2</sub> et favorisent malheureusement le retour de l'état excité du colorant vers son état fondamental<sup>41</sup> (**Figure 15**, réaction ②).

Le problème de désorption du colorant n'est pas le seul inconvénient. En effet, les ligands NCS sont la partie la plus fragile des complexes de ruthénium nuisant à la stabilité chimique de ces composés.

### 5. Études des complexes de ruthénium à ligands polypyridines

Parce qu'ils sont monodentates, les ligands isothiocyanates peuvent facilement se décoordonner par rapport aux ligands bidentates que sont les bpys. Cela crée une perte de l'efficacité des cellules au fil des années. De plus, les NCS sont des ligands ambidentates, ils peuvent se coordonner aussi bien par l'atome d'azote que par l'atome de soufre pouvant diminuer les rendements de synthèses dus à la formation d'isomères<sup>42,43</sup>.

Beaucoup de publications sont décrites pour remplacer les ligands isothiocyanates souvent par des bpys ou des tpys fonctionnalisées<sup>22</sup>. Cependant, les nouveaux ligands proposés doivent être aussi bon électro-donneurs que le sont les NCS. Ils sont la principale cause de l'absorption panchromatique des complexes de ruthénium (II) possédant des IPCE élevés proches du domaine de l'infra-rouge.

---

<sup>22</sup> Saccone, D., Magistris, C., Barbero, N., Quagliotto, P., Barolo, C. & Viscardi, G. *Materials* **9**, 137 (2016)

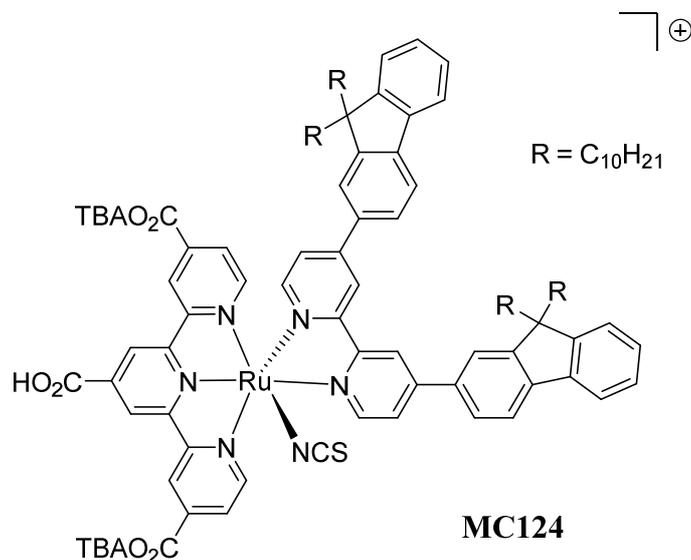
<sup>40</sup> Jiang, X., Marinado, T., Gabrielsson, E., Hagberg, D. P., Sun, L. & Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. C* **128**, 16376 (2006)

<sup>41</sup> Yum, J. H., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **1**, 699 (2008)

<sup>42</sup> Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **145**, 79 (2001)

<sup>43</sup> Yang, S. H., Wu, K. L., Chi, Y. M. & Chou, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8270 (2011)

En 2016, Koyyada *et al.* ont remplacé deux ligands NCS par un ligand 4,4'-fluoren-2-yl-2,2'-bipyridine<sup>44</sup> (**Figure 16**).



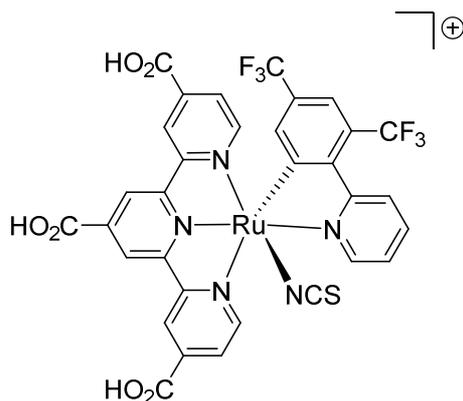
**Figure 16** : Structure du *MC124*.

Ce complexe n'absorbe pas vers les basses énergies dû à l'absence de plusieurs ligands NCS. Mais ce nouveau colorant appelé *MC124* possède des coefficients d'extinctions molaires élevés dans le visible comparés à ceux du *black dye*. Cependant, l'IPCE est seulement de 20 %. L'efficacité de la cellule est donc affaiblie (2,3 %). Cela est causé par une faible injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur car pour ce type de complexe, la LUMO est défavorablement située loin de la fonction d'ancrage et donc loin du TiO<sub>2</sub>.

Funaki *et al.*<sup>45</sup> ont proposé un groupe phénylpyridine comme ligand auxiliaire où l'ajout de substituants trifluorométhyle à caractères électro-attracteurs a fortement stabilisé la LUMO (**Figure 17**). Le gap énergétique a donc été réduit permettant une absorption vers les basses énergies avec une IPCE de 75 % dans la MLCT. Une efficacité de 10,7 % a été obtenue.

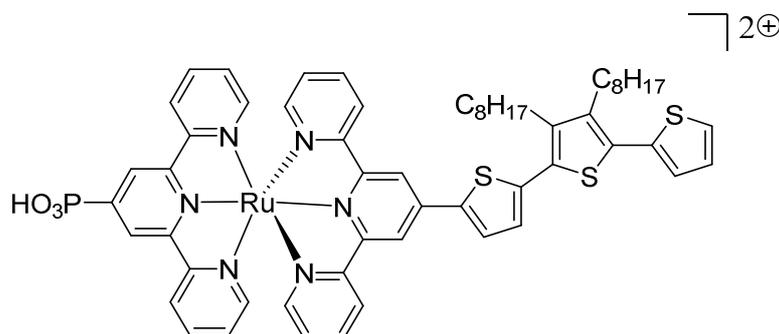
<sup>44</sup> Koyyada, G., Kumar CH, P., Salvatori, P., Marotta, G., Lobello, M. G., Bizzarri, G., De Angelis, F. & Malapaka, C. *Inorg. Chim. Acta* **442**, 158 (2016)

<sup>45</sup> Funaki, T., Funakoshi, H., Kitao, O., Onozawa-Komatsusaki, N., Kasuga, K., Sayama, K. & Sugihara H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7528 (2012)



**Figure 17** : Complexe de ruthénium proposé par Funaki *et al.*

Les complexes de ruthénium (II) coordonnés à 2 ligands terpyridines sont aussi un moyen de s'affranchir des ligands NCS. En effet, comme pour la structure de Houarner *et al.*<sup>46</sup>, il suffit d'opposer à un ligand électro-donneur, un ligand électro-attracteur (**Figure 18**). De faibles performances sont observées pour ce type de complexe attribuées à une localisation de la LUMO sur les groupes donneurs et donc loin du TiO<sub>2</sub>. Ceci qui provoque une injection de charge difficile vers le semi-conducteur.



**Figure 18** : Complexe de ruthénium hétéroleptique à ligands terpyridines.

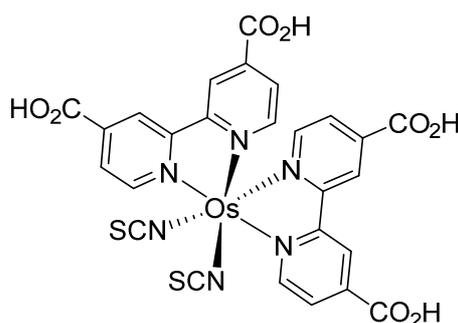
D'autres ligands différents des bпыs et tпыs ont été étudiés, comme les porphyrines ou encore les phthalocyanines. Il en va de même pour le métal où les choix sont nombreux notamment pour réduire le coût économique par rapport au ruthénium qui se fait aussi de plus en plus rare sur terre.

<sup>46</sup> Houarner, C., Blart, E., Buvat, P. & Odobel, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 200 (2005)

### 6. Modification du métal des complexes organométalliques

Beaucoup de métaux ont été testés pour être complexés par des polypyridines à la place du ruthénium et ainsi réduire la toxicité, le coût économique ou encore étudier tout simplement les propriétés photophysiques et électrochimiques. Nous pouvons citer le fer<sup>47</sup> qui est plus abondant sur terre que le ruthénium mais les complexes ont des IPCE de seulement 10 %, le platine<sup>43</sup>, le rhénium<sup>48</sup> ou encore le cuivre<sup>49</sup>.

Le métal secondaire le plus utilisé est l'osmium pour complexer les ligands polypyridines<sup>50,51</sup> (**Figure 19**). Les complexes d'osmium sont prometteurs grâce à une large absorption de la part de la MLCT et une IPCE pouvant atteindre 50 % dans le proche IR. Cependant, les DSSC basées sur l'osmium ont de faibles efficacités exprimées par un retour difficile de l'état oxydé du colorant vers l'état fondamental dû à de faibles transferts de charges<sup>52</sup> avec le couple rédox. De plus, comme tout composé à l'osmium, la toxicité de ces molécules est aigüe.



**Figure 19** : Complexe d'osmium (II) à ligands bpy et NCS.

Un autre métal souvent utilisé est le zinc mais dans ce cas-là les ligands sont très souvent différents. En effet, les porphyrines<sup>53</sup> et les phtalocyanines<sup>54</sup> vont faire leurs apparitions avec de très nombreuses études à leurs sujets.

<sup>43</sup> Yang, S. H., Wu, K. L., Chi, Y. M. & Chou, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8270 (2011)

<sup>47</sup> Duchanois T., Etienne, T., Cebrián, C., Liu, L., Monari, A., Beley, M., Assfeld, X., Haacke, S. & Gros, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, 2469 (2015)

<sup>48</sup> Hasselmann, G. M. & Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7671 (1999)

<sup>49</sup> Sakaki, S., Kuroki, T. & Hamada, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **6**, 840 (2002)

<sup>50</sup> Sauv , G., Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauer mann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6821 (2000)

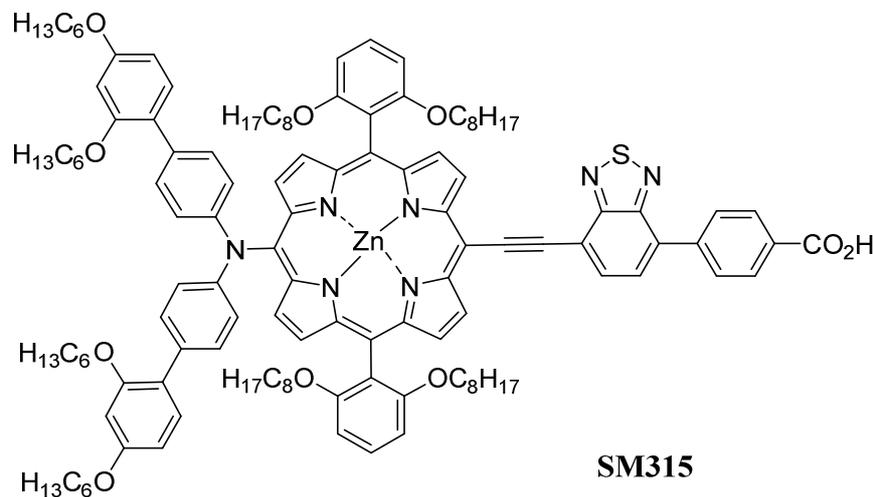
<sup>51</sup> Sauv , G., Cass, M. E., Doig, S. J., Lauer mann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3488 (2000)

<sup>52</sup> Altobello, S., Argazzi, R., Caramori, S., Contado, C., Da Fr , S., Rubino, P., Chon , C., Larramona, C. & Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15342 (2005)

<sup>53</sup> Li, L. L. & Diau, E. W. G. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 291 (2012)

<sup>54</sup> Ragoussi, M. E., Ince, M. & Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **29**, 6475 (2013)

Ces ligands ont été choisis au départ car ils sont semblables aux colorants naturels comme la chlorophylle à l'origine de la photosynthèse des plantes, possédant donc une absorption efficace de la lumière du soleil. D'ailleurs aujourd'hui, c'est un complexe de zinc (II) à ligand porphyrinique qui détient le record d'efficacité d'une cellule DSSC (13 %), il s'agit du *SM315*<sup>55</sup> (**Figure 20**).



**Figure 20** : Structure du complexe *SM315*.

Les systèmes porphyrines et phthalocyanines sont de bons candidats grâce à une réponse spectrale importante dans le visible et le proche IR<sup>56</sup> comparés aux complexes à ligands polypyridines. Ils possèdent de bonnes stabilités chimiques, thermiques et photophysiques. Ces nouveaux complexes ont malheureusement plusieurs défauts.

La plupart des dérivés porphyriniques ont des efficacités inférieures à celles des complexes de ruthénium. Cela provient d'un retour rapide de l'état excité du composé vers l'état fondamental, diminuant les injections de charges vers le semi-conducteur. Ceci est provoqué par des agrégations accrues du colorant à la surface du TiO<sub>2</sub><sup>57,58</sup>. D'ailleurs, un co-adsorbant est requis lors de la fabrication de la cellule pour diminuer ces agrégations. Il en va de même pour la famille des phthalocyanines<sup>59</sup>.

<sup>55</sup> Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Nat. Chem.* **6**, 242 (2014)

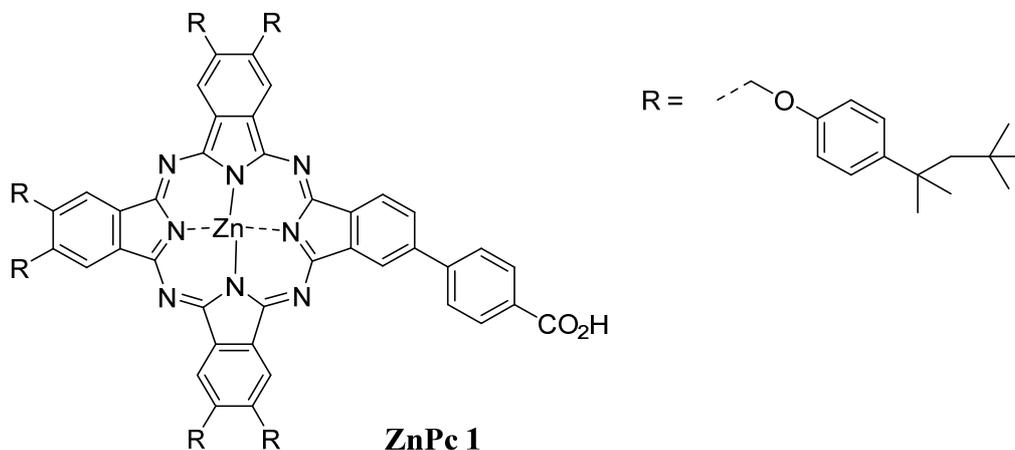
<sup>56</sup> Kay, A. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

<sup>57</sup> Tachibana, Y., Haque, S. A., Mercer, I. P., Durant, J. R. & Klug, D. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1198 (2000)

<sup>58</sup> Mozer, A. J., Wagner, P., Officer, D. L., Wallace, G. G., Campbell W. L., Miyashita, M., Sunahara, K. & Mori, S. *Chem. Commun.* **39**, 4741 (2008)

<sup>59</sup> He, J., Benkő, G., Korodi, F., Polívka, T., Åkerman, B., Sun, L., Hagfeldt, A. & Sundström, V. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4922 (2002)

Le composé *ZnPc 1* a été proposé et testé en cellule très récemment par Martín-Gomis *et al.* sans ajout de co-adsorbant<sup>60</sup> (**Figure 21**). Le rendement obtenu reste faible (0,73%) dû à un problème de sensibilisation à la surface du semi-conducteur et à des phénomènes d'agrégations.



**Figure 21** : Structure du *ZnPc 1*.

Les colorants testés au sein des cellules solaires ne sont pas seulement de forme organométallique. De bons rendements de conversions ont aussi été mesurés avec des colorants organiques.

## B. Les colorants organiques

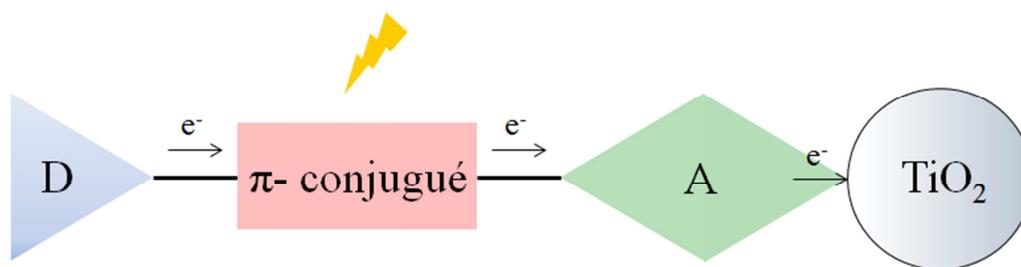
Les colorants organiques<sup>9,61</sup> possèdent des spectres d'absorptions moins larges que les complexes de ruthénium car la majorité ne possèdent qu'une seule bande dans le visible correspondant à une transition  $\pi-\pi^*$ . Mais ces composés stables chimiquement ont des coefficients d'extinctions molaires beaucoup plus élevés.

En général, les colorants organiques sont composés d'un groupe donneur hydrophobe riche en électron connecté via un pont conjugué  $\pi$  à un groupe accepteur hydrophile déficient en électron, rôle joué par la fonction d'ancrage (**Figure 22**).

<sup>9</sup> Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

<sup>60</sup> Martín-Gomis, L., Parejo, C., Álvarez, J. C., Fernández-Lázaro, F. & Sastre-Santos, Á. *Inorg. Chim. Acta* (2017). doi:10.1016/j.ica.2017.07.043

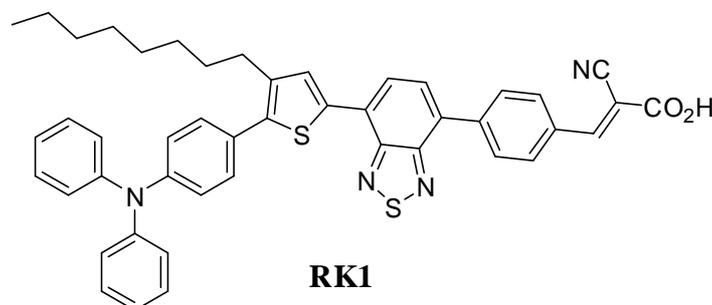
<sup>61</sup> Mishra, A., Fischer, M. K. R. & Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2474 (2009)



**Figure 22** : Système D -  $\pi$  - A.

Les colorants les plus étudiés sont les structures utilisant les dérivés coumarines<sup>62,63</sup>, indolines<sup>64</sup> ou encore triphénylamine<sup>65</sup>. Les modifications des propriétés photophysiques et électrochimiques se font d'ailleurs de la même façon que pour les complexes.

Récemment, Joly *et al.* ont obtenus une efficacité de 10,2 % pour un colorant organique avec le *RK1*<sup>66</sup> (**Figure 23**). On y retrouve la triphénylamine qui est un très bon groupe donneur et limitant les recombinaisons de charges<sup>67</sup>. La fonction acide cyanoacrylique sert d'ancrage à la surface du TiO<sub>2</sub>. C'est d'ailleurs la plus utilisée pour les colorants organiques. Ces deux systèmes sont reliés par un cœur benzothiadiazole qui est un très bon chromophore<sup>68</sup> et par un espaceur thiophène possédant une longue chaîne alkyle rendant la molécule hydrophobe.



**Figure 23** : Structure du colorant *RK1*.

Il existe une multitude de colorants organiques. D'ailleurs, certains sont issus directement de substances naturelles.

<sup>62</sup> Hara, K., Saamya, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S. & Arakawa, H., *Chem. Commun.* **6**, 569 (2001)

<sup>63</sup> Hara, K., Kurashige, M., Dan-Oh, Y. & Arakawa, H. *New J. Chem.* **27**, 783 (2003)

<sup>64</sup> Dentani, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Minoura, H., Miura, H. & Matsui, M. *New J. Chem.* **33**, 93 (2009)

<sup>65</sup> Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q. & Wang, P. *Chem. Commun.* **16**, 2198 (2009)

<sup>66</sup> Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clifford, J. N., Palomares, E. & Demadrille R. *Sci. Rep.* **N°4033** (2014)

<sup>67</sup> Haque, S. A., Handa, S., Peter, K., Palomares, E., Thelakkat, M. & Durrant, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5740 (2005)

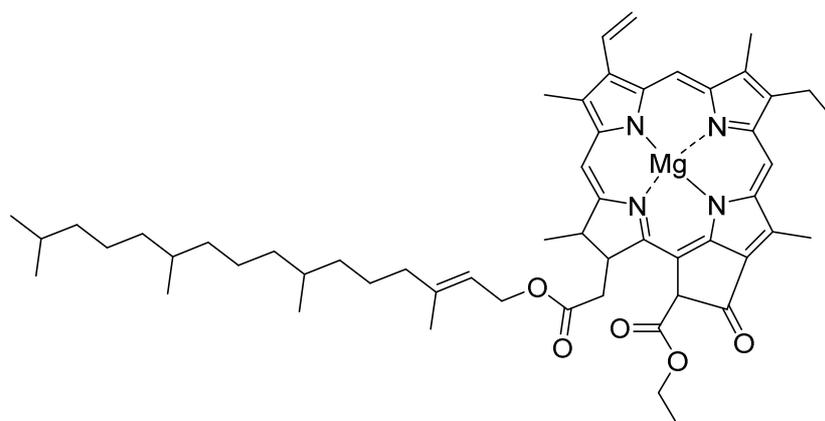
<sup>68</sup> Velusamy, M., Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Hsu, Y. C. & Ho, K. C. *Org. Lett.* **7**, 1899 (2005)

### C. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont attractifs du fait de leur simple accessibilité. Ils sont peu chers, biodégradables, abondants, écologiques et non toxiques<sup>69,70</sup>. Ils peuvent être extraits depuis les fruits<sup>71</sup>, les feuilles<sup>72</sup>, les algues ou encore les fleurs<sup>73</sup>, et possèdent une large bande d'absorption dans le visible correspondant à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  avec de bonnes réponses sous faibles illuminations<sup>74</sup>.

En cellule DSSC, les colorants naturels les plus communs appartiennent à la famille des flavonoïdes<sup>75</sup> (fougères, conifères,...), caroténoïdes<sup>76</sup> (carottes, tomates,...) ou encore bétalaïnes<sup>77</sup> (betteraves, figes, ...). Il ne faut pas aussi oublier la famille des chlorophylles qui sont des pigments verts présents dans les feuilles de la plupart des plantes. Il est donc naturel d'utiliser le pigment qui est à l'origine de la photosynthèse.

Cette approche a été proposée dès 1993, lorsque Kay *et al.* ont mis en évidence la photosensibilisation par la chlorophylle A (**Figure 24**) au sein des cellules DSSC avec un rendement de 2,6 %<sup>56</sup>.



**Figure 24** : Structure de la chlorophylle A.

<sup>56</sup> Kay, A. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

<sup>69</sup> Hao, S., Wu, J., Huang, Y. & Lin, J. *Sol. Energy* **80**, 209 (2006)

<sup>70</sup> Sinha, K., Saha, P. D. & Datta, S. *Dyes Pigments* **2**, 212 (2012)

<sup>71</sup> Calogero, G. & Marco, G. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1341 (2008)

<sup>72</sup> Chang, H. & Lo, Y. J. *Sol. Energy* **84**, 1833 (2010)

<sup>73</sup> Shalini, S., Balasundara Prabhu, R., Prasanna, S., Mallick, T. K. & Senthilarasu, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 1306 (2015)

<sup>74</sup> Freeman, D. & Sridhar, N. *26th Eur. Photovoltaic. Sol. Energy Conf. Exhib.*, 232 (2011). doi: 10.4229/26thEUPVSEC2011-1CO.10.5

<sup>75</sup> Harborne, J. B. *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. Chapman & Hall, Londres, Royaume Uni (1994)

<sup>76</sup> Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N. & Glossman-Mitnik, D. *Molecules* **15**, 4490 (2010)

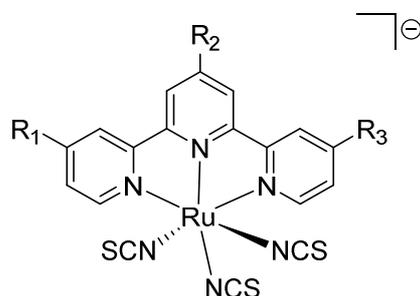
<sup>77</sup> Isahn K. U., Ahmadu, U., Idris, A., Kimpa, M. I., Uno, U. E., Ndamitso, M. M. & Noble, A. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **4**, 39 (2015)

Et comme pour cette substance, les pigments naturels ont des fonctions d'ancrage du type carbonyle, ou même hydroxyle, loin des fonctions acides carboxyliques habituellement voulues. Il en résulte de faibles performances dépassant rarement les 2% de rendement de conversion.

#### D. Les objectifs de la thèse

L'objectif du travail effectué pendant cette thèse, consiste en la synthèse de nouveaux complexes de ruthénium (II) analogues au *black dye*. En s'appuyant sur ce qui vient d'être décrit, des modifications structurales vont être apportées dans le but d'obtenir une meilleure efficacité des DSSC. Et nous allons voir que les calculs DFT ont permis de cibler des molécules prometteuses.

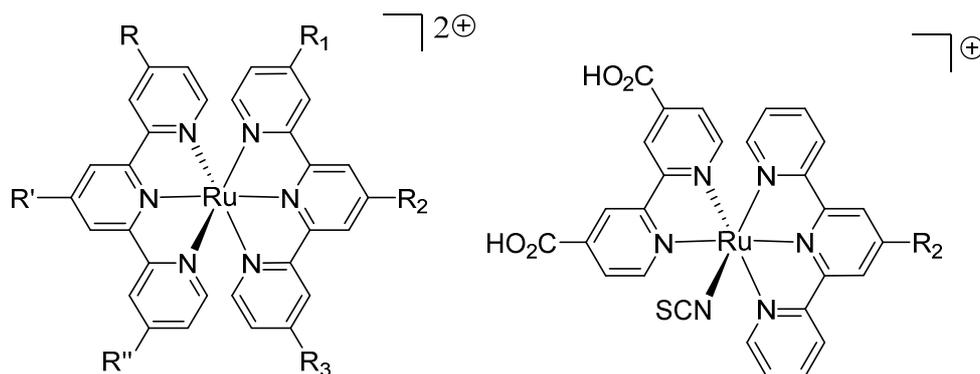
Néanmoins, on peut déjà retrouver le ruthénium, métal connu pour ses propriétés sensibilisatrices. Ce dernier sera complexé par 3 ligands isothiocyanates pour garder l'effet panchromatique du système. Et c'est sur le ligand 2,2':6',2''-terpyridine que des substitutions vont être effectuées pour moduler les propriétés photophysiques et électrochimiques des colorants (**Figure 25**).



**Figure 25** : Squelette moléculaire des différents complexes étudiés.

Des extensions de conjugaisons vont avoir lieu par substitution de différents groupes phényles ou hétérocycles aromatiques en position 4'. Le but est d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires et par la même occasion ajouter des groupes à effets électro-donneurs sur les colorants. L'insertion de chaînes alkyles sera privilégiée pour rendre les colorants hydrophobes et par la même occasion limiter les recombinaisons de charges durant le fonctionnement du dispositif photovoltaïque. Les fonctions d'ancrages que nous avons privilégiées sont les acides carboxyliques et les acides cyanoacryliques.

Nous nous sommes également intéressés à l'élaboration de complexes bis-terpyridine et terpyridine-bipyridine notés  $[Ru(tpy)_2]$  et  $[Ru(tpy)(bpy)NCS]$  respectivement (**Figure 26**).



**Figure 26** : Structures moléculaires des colorants [Ru(tpy)<sub>2</sub>] et [Ru(tpy)(bpy)NCS].

L'idée est de se séparer entièrement ou partiellement des ligands isothiocyanates afin d'accéder à des composés plus stables dans le temps. Pour ce faire, certaines terpyridines fonctionnalisées par des groupes à effets électro-donneurs vont être opposées à des terpyridines ou bipyridines à caractères électro-attracteurs.

De plus, nous avons souhaité lier la synthèse des ligands terpyridines à la chimie verte, notamment en utilisant des aldéhydes de départ dérivés de la biomasse comme la vanilline, le syringaldéhyde ou encore le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) (**Figure 27**). Il s'agit de produits abondants et bons marchés.



**Figure 27** : Structures de la vanilline, du syringaldéhyde et du 5-HMF.