



HAL
open science

Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience

T. Le Bahers

► **To cite this version:**

T. Le Bahers. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . pastel-00661405

HAL Id: pastel-00661405

<https://pastel.hal.science/pastel-00661405>

Submitted on 19 Jan 2012

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Présentée le 19 Septembre 2011 par

Tangui LE BAHERS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole doctorale chimie physique et analytique de Paris VI (ED388)

**Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO
par une approche combinée théorie/expérience**

Devant le jury composé de :

Dr. Sautet Philippe	Directeur de Recherche - ENS Lyon	Rapporteur
Dr. Odobel Fabrice	Directeur de Recherche - Université de Nantes	Rapporteur
Pr. Chanéac Corinne	Université Pierre et Marie Curie	Examinatrice
Pr. Jacquemin Denis	Université de Nantes	Examineur
Dr. Pauporté Thierry	Directeur de Recherche - ENSCP	Directeur de thèse
Dr. Ciofini Ilaria	Directeur de Recherche - ENSCP	Co-directrice de thèse

Remerciements

La thèse est une expérience unique, l'intrication d'un travail scolaire et professionnel jalonnée de découvertes et de rencontres. D'un certain point de vue, elle pourrait être personnifiée par les différents individus qui y ont contribué. Ces prochaines lignes sont destinées à remercier ces personnes.

En premier lieu, mes remerciements vont à Ilaria et Thierry qui, pendant trois ans, m'ont encadré avec attention tout en me laissant les marges de liberté nécessaires pour qu'un étudiant devienne un chercheur autonome. Merci de m'avoir soutenu lors des moments difficiles, de m'avoir encouragé à persévérer et de m'avoir transmis une partie de votre expérience.

Merci à Frédéric Labat et Carlo Adamo qui ont toujours pris le temps de discuter avec moi, de science ou non, et de m'apporter leurs conseils. Qu'aurait-été cette thèse si je n'avais pas été formé à Crystal ?

Merci aussi Philippe Lainé pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir remotivé à plusieurs reprises durant cette période difficile et pleine de doute qu'a été la synthèse des colorants et pour tous ses conseils, pas toujours scientifiques, qu'il aimait me donner.

Je tiens de même à remercier Jérôme Fortage pour le nombre incalculable de RMN qu'il m'a passé et le temps qu'il a pris pour m'apprendre, calmement, les bases de la synthèse organique.

Je suis aussi très reconnaissant à Fabrice Odobel et Philippe Sautet qui ont accepté d'être mes rapporteurs ainsi qu'à Corinne Chanéac et Denis Jacquemin pour leur participation à mon jury.

Je remercie tout particulièrement mes collègues thésards avec qui j'ai directement travaillé, Constance, Cyril et Victoire pour avoir pris le temps de travailler avec moi sur de nombreux problèmes scientifiques et techniques.

Même si nous n'avons pas directement travaillé ensemble, la réalisation de cette thèse aurait probablement été plus difficile s'il n'y avait eu la présence des membres des deux équipes dont je fais partie. C'est pourquoi je remercie Antonio (en plus de son accueil en Sicile), Aurélien, Diane, Eric, Frédéric, Giuseppe, Guillaume (maintenant en Picardie à l'INERIS), Julie, Laurent (nommé professeur à Rouen), Oleg, Roberto, Stefania, Thomas, Vinca, Vincent (nommé maître de conférence à Rouen) et Xue.

Un merci à ma collaboratrice bénévole, Julie, dont les travaux et les gâteaux nous ont beaucoup intéressés.

Je remercie chaleureusement Laure Menville non seulement pour la relecture attentive du présent manuscrit mais aussi pour son soutien et sa curiosité permanente, pour les remarques et les conseils toujours pertinents sur mon travail et sa présentation. Son implication dépasse de loin ce que beaucoup imaginent...

Je remercie profondément mes parents, Marie-Thé et Gérard, ainsi que mon frère, ma sœur et ma presque belle-sœur, Goulven, Hoelle et Laurence pour l'intérêt qu'ils ont toujours eu pour mes travaux même s'ils peuvent paraître abscons aux yeux des personnes (très) étrangères au domaine, ainsi que pour les voyages qu'ils m'ont permis de faire (Malawi, Valencia...). Merci aussi à Françoise et Jean de leur chaleureux soutien durant ces trois années.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier Niagara pour son regard toujours plein de curiosité sur mes différents travaux qu'ils soient scientifiques ou non.

Table des matières

CHAPITRE I : DE LA PHOTOCHEMIE AUX DSSC	1
I.1 LE SPECTRE SOLAIRE.....	1
I.2 CONVERSION ET STOCKAGE DE L'ENERGIE LUMINEUSE	2
I.3 LES SEMICONDUCTEURS POUR LA CONVERSION DE LA LUMIERE.....	5
I.4 LES SYSTEMES HYBRIDES POUR LA CONVERSION DE LA LUMIERE	9
I.5 LES CELLULES SOLAIRES A COLORANTS	11
<i>Constituants des cellules solaires à colorants.....</i>	<i>13</i>
<i>Aspects cinétiques des DSSC.....</i>	<i>19</i>
<i>Production de panneaux solaires à colorants à grande échelle.....</i>	<i>20</i>
<i>Les DSSC et les autres modes de production d'énergie photovoltaïque</i>	<i>22</i>
I.6 OPTIMISATION DES DSSC ET PLAN DE THESE	24
I.7 RÉFÉRENCES	28
CHAPITRE II : FONDAMENTAUX.....	33
II.1 ELECTRODEPOT DE ZNO MESOPOREUX.....	33
<i>Structure du ZnO.....</i>	<i>34</i>
<i>Du dépôt dense à la structure mésoporeuse</i>	<i>34</i>
<i>Protocole d'électrodépôt</i>	<i>38</i>
<i>Caractérisation des dépôts.....</i>	<i>41</i>
II.2 FABRICATION D'UNE CELLULE SOLAIRE A COLORANTS.....	43
<i>La photoanode.....</i>	<i>43</i>
<i>L'électrolyte</i>	<i>44</i>
<i>La contre électrode</i>	<i>44</i>
<i>Assemblage.....</i>	<i>45</i>
II.3 CARACTERISATIONS	46
<i>La caractéristique intensité-potential (J-V).....</i>	<i>46</i>
<i>La réponse spectrale.....</i>	<i>47</i>
<i>La spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>49</i>
II.4 METHODES DE CHIMIE THEORIQUE	50
<i>L'équation de Schrödinger</i>	<i>50</i>
<i>La théorie de la fonctionnelle de la densité.....</i>	<i>51</i>
<i>La méthode Kohn-Sham.....</i>	<i>53</i>
<i>La fonctionnelle hybride PBE0.....</i>	<i>54</i>
<i>Les bases localisées.....</i>	<i>55</i>
<i>La DFT dépendante du temps</i>	<i>57</i>

<i>La théorie de la réponse linéaire</i>	58
<i>Les modèles de solvants</i>	59
<i>De la molécule au système périodique</i>	61
<i>Du bulk à la surface</i>	63
<i>Les supermailles</i>	63
II.5 REFERENCES	65
CHAPITRE III : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE SUR LA V_{oc}	69
III.1 INTRODUCTION.....	69
III.2 DETAILS CALCULATOIRES.....	71
III.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	72
<i>Réalisation du ZnO sensibilisé</i>	72
<i>Assemblage de la cellule</i>	72
<i>Mesure du potentiel E°</i>	72
III.4 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	73
<i>Performances des cellules</i>	73
<i>Etude théorique de l'adsorption des molécules de l'électrolyte</i>	74
<i>Détermination expérimentale du potentiel standard de I_3^-/I^-</i>	78
<i>Discussion</i>	79
III.5 CONCLUSION.....	81
III.6 REFERENCES.....	83
CHAPITRE IV : ETUDES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DE COLORANTS ISOLEES	85
IV.1 LES COLORANTS DES DSSC.....	85
<i>Propriétés des colorants et exemple de la famille des complexes de ruthénium</i>	85
<i>Les colorants organiques</i>	87
<i>Détermination de la portée du transfert de charge</i>	88
IV.2 ETUDE DE COLORANTS DE LA FAMILLE DES INDOLINES	90
<i>Introduction</i>	90
<i>Détails calculatoires</i>	93
<i>Détails expérimentaux</i>	94
<i>Résultats : rendements de photoconversion des DSSC</i>	94
<i>Résultats : structures géométriques et électroniques des colorants dans leurs états fondamentaux (S_0) et excités (S_1)</i>	95
<i>Résultats : spectres d'absorption et d'émission</i>	100
<i>Conclusion</i>	103
IV.3 ETUDE D'UNE NOUVELLE FAMILLE DE COLORANTS ORGANIQUES FONDEE SUR LE GROUPEMENT ACCEPTEUR PYRIDINIUM	
104	
<i>Présentation de la famille des accepteurs électroniques pyridiniums</i>	104

	<i>Choix des colorants</i>	106
	<i>Protocole de synthèse</i>	107
	<i>Détails calculatoires</i>	110
	<i>Résultats et discussions</i>	110
	<i>Conclusion</i>	118
IV.4	CONCLUSION SUR L'ETUDE DES COLORANTS ISOLES	119
IV.5	REFERENCES.....	120
CHAPITRE V : ETUDE DE NOUVEAUX GROUPEMENTS D'ANCRAGE		125
V.1	INTRODUCTION.....	125
V.2	METHODES.....	127
	<i>Approche théorique</i>	127
	<i>Protocole expérimental</i>	129
V.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	129
	<i>Structures géométriques et électroniques</i>	129
	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	133
V.4	BILAN SUR L'ADSORPTION DE L'ACETYLACETONE.....	136
V.5	ETUDES DE NOUVEAUX GROUPEMENTS D'ANCRAGE	137
	<i>Présentation</i>	137
	<i>Protocole calculatoire</i>	138
	<i>Structures géométriques et électroniques</i>	138
	<i>Spectres infrarouges</i>	142
	<i>Bilan sur l'adsorption du catéchol et de l'utilisation d'atomes de soufre</i>	144
V.6	CONCLUSION.....	144
V.7	REFERENCES.....	145
CHAPITRE VI : DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE AUX RENDEMENTS DE PHOTOCONVERSION.....		149
VI.1	ETUDE DU SYSTEME FNH ₂ CO ₂ /ZNO	149
	<i>Introduction</i>	149
	<i>Détails calculatoires</i>	150
	<i>Protocole expérimental</i>	151
	<i>Interaction entre le colorant et la surface vierge</i>	151
	<i>Surface {10-10} de ZnO hydratée</i>	152
	<i>Adsorption de FNH₂CO₂ sur une surface de ZnO hydratée</i>	154
	<i>Effet de la composition de l'électrolyte</i>	156
	<i>Confirmation expérimentale</i>	161
	<i>Conclusions sur le système FNH₂CO₂/ZnO</i>	164
VI.2	ETUDE DES COLORANTS PYRIDINIUM SUR ZNO ET TiO ₂	165
	<i>Protocole expérimental</i>	165

<i>Protocole théorique</i>	166
<i>Caractéristiques des cellules solaires à colorants</i>	166
<i>Etudes théoriques de l'adsorption des pyridiniums sur ZnO et TiO₂</i>	169
VI.3 CONCLUSION SUR L'ADSORPTION DES COLORANTS ORGANIQUES PYRIDINIUMS SUR LES SURFACES D'OXYDES	177
VI.4 REFERENCES	179
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	181
ANNEXES	A-1
ANNEXE I : APPLICATIONS DES DSSC	A-1
ANNEXE II : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	A-2
ANNEXE III : MODIFICATION DU GAP DU ZNO PAR DOPAGE AU CUIVRE OU AU CADMIUM.	A-6
<i>Réalisation des dépôts des nanofils de ZnO</i>	A-6
<i>Détails calculatoires</i>	A-6
<i>Résultats</i>	A-7
ANNEXE IV : INDICE DE TRANSFERT DE CHARGE	A-11
ANNEXE V : PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES COLORANTS PYRIDINIUMS.	A-14
ANNEXE VI : INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE VI	A-21
REFERENCES DES ANNEXES	A-23

Chapitre I : De la photochimie aux DSSC

“It is conceivable that we might make photoelectrical batteries or batteries based on photochemical processes”

G. Ciamician (1912)

Ce chapitre a pour but de placer les contextes scientifiques, technologiques et économiques dans lesquels s’insère ce doctorat.

I.1 Le spectre solaire

La finalité de ce travail de doctorat étant de convertir la lumière provenant du soleil en électricité, il convient, dans un premier temps, de présenter le spectre solaire. Ce spectre représente la distribution spectrale de la puissance lumineuse provenant du soleil arrivant sur la Terre. Il est en général caractérisé par la « masse d’air » (quantité d’atmosphère) traversée. Ainsi, le spectre AM0 est le spectre solaire lorsque la lumière a traversé 0 atmosphère, le spectre AM1 est le spectre solaire après que la lumière a traversé une atmosphère. Le spectre reconnu comme « standard » est le spectre AM1,5 car il est proche des conditions d’ensoleillement rencontrées sous des latitudes moyennes. Les spectres AM0 et AM1,5 sont représentés sur la Figure I-1. Le spectre AM0 est proche du spectre d’émission d’un corps noir à 5700K. Le spectre AM1,5 est très similaire au spectre AM0, à la différence près que des molécules présentes dans l’atmosphère ont absorbé certaines plages de longueurs d’onde. Parmi ces molécules, l’eau et le dioxyde de carbone sont majoritairement responsables de l’absorption dans l’infrarouge et l’ozone est responsable de l’absorption dans l’ultraviolet. L’intégration des courbes AM0 et AM1,5 donne les puissances lumineuses totales incidentes qui sont respectivement de 1,36 kW/m² et 1,00 kW/m² (appelées respectivement constantes solaires hors atmosphère et après 1,5 atmosphères). Enfin, les différentes zones du spectre AM1,5 sont l’ultraviolet (sous 400 nm, 4,6% du total), le visible (entre 400 nm et 800 nm, 54,2% du total) et l’infrarouge (au-dessus de 800 nm, 41,1% du total).

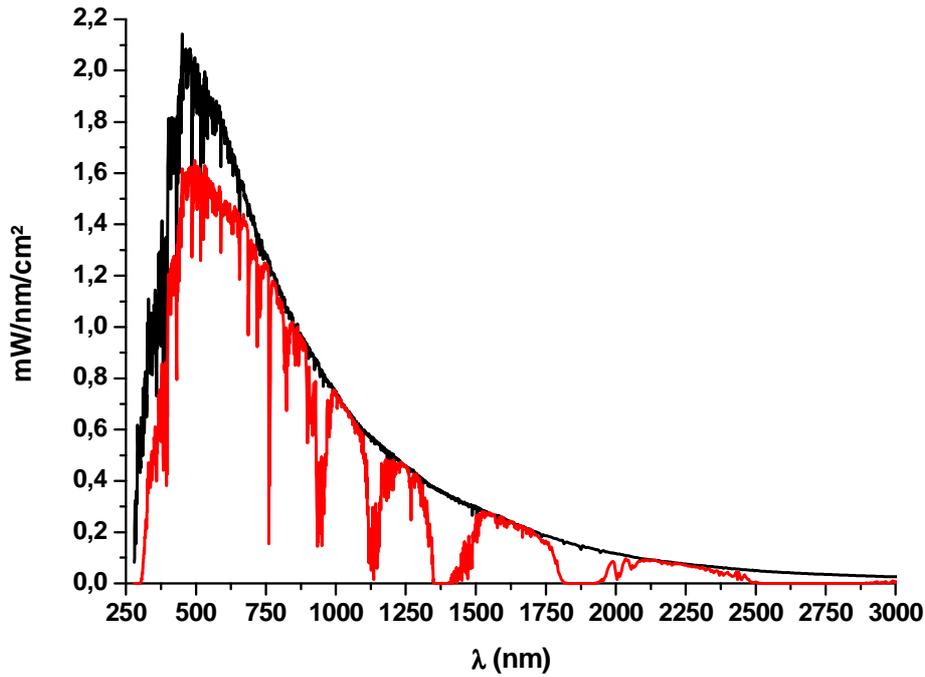
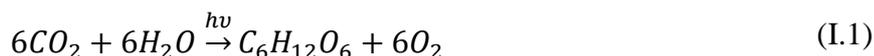


Figure I-1 : Les spectres solaires AM0 (noir) et AM1,5 (rouge).

I.2 Conversion et stockage de l'énergie lumineuse

Le constat initiateur de tous les travaux de conversion de l'énergie solaire est fondé sur la puissance lumineuse reçue sur la Terre depuis le soleil : 120000 TW (au niveau du sol). Ainsi, sachant qu'en 2001 la consommation énergétique de l'humanité était de 13,5 TW et que les prévisions évaluent cette consommation à 27,6 TW en 2050 et 43 TW en 2100 [1], l'énergie solaire pourrait aisément subvenir aux besoins de l'humanité. Bien entendu, il s'agit d'une remarque simpliste et il faut se demander par quels moyens cette énergie lumineuse pourrait être convertie sous des formes utilisables par l'humanité (électricité, chaleur, mouvement mécanique, potentiel chimique...).

De par son observation de la nature, l'Homme sait que la puissance lumineuse venant du soleil est exploitable. Dès l'antiquité, des textes font référence aux objets qui chauffent lorsqu'ils sont placés au soleil. Nous pouvons prendre pour exemple les bateaux des envahisseurs romains de Syracuse, dont les voiles ont été chauffées au point de s'enflammer par les rayons du soleil concentrés par des miroirs mis au point par Archimède vers 212 av. J.C. L'Homme sait aussi, depuis longtemps, que les plantes peuvent convertir la lumière en matière organique. Ce processus, appelé photosynthèse, permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique (formation de liaisons). En effet, cette opération prenant place dans les chloroplastes des plantes vertes permet de synthétiser des sucres à partir de dioxyde de carbone, d'eau et de lumière (équation I.1).



Néanmoins, l'utilisation de la lumière en général et de celle du soleil en particulier pour induire des réactions chimiques, au sens moderne du terme, ne fut découverte qu'en 1775 par Carl Scheele lorsqu'il observa qu'apparaissait de l'argent métallique dans le chlorure d'argent laissé au soleil. C'est Giacomo Ciamician, professeur italien à l'université de Bologne au début du XX^{ème} siècle, qui étudiera pour la première fois, de manière systématique, l'influence de la lumière du soleil sur différents composés chimiques (Figure I-2a). Il plaça sur le toit de son laboratoire des centaines de bouteilles contenant différents produits chimiques et les laissa à la lumière du soleil un certain temps avant de les analyser (Figure I-2b).

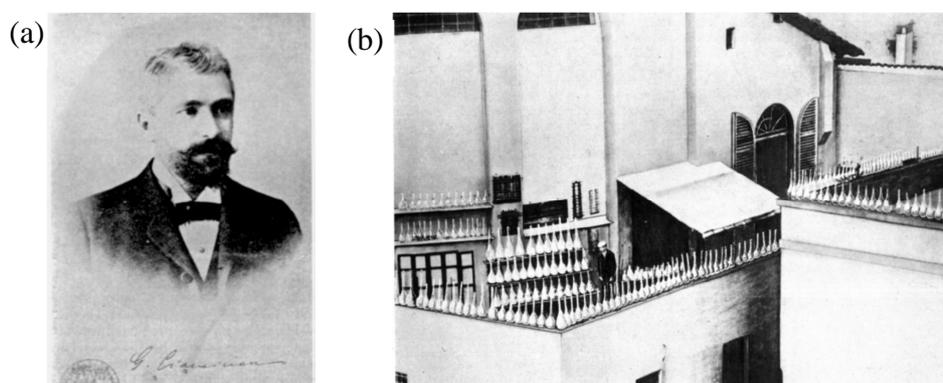


Figure I-2 (a) Portrait de G. Ciamician. (b) G. Ciamician inspectant des bouteilles contenant les produits chimiques exposés au soleil sur le toit de son laboratoire.[2]

En 1912, au congrès international de chimie appliquée, G. Ciamician proposa que l'énergie solaire puisse être stockée et utilisée à la place du charbon via des réactions chimiques photo-induites [3].

On appelle photosynthèse artificielle toutes les méthodes mises au point par l'Homme pour convertir l'énergie solaire sous des formes d'énergie utilisables. Kalyanasundaram propose de classer les réactions photochimiques à la base de la photosynthèse artificielle en trois catégories [4] :

- (i) Les clivages de liaisons homolytiques.

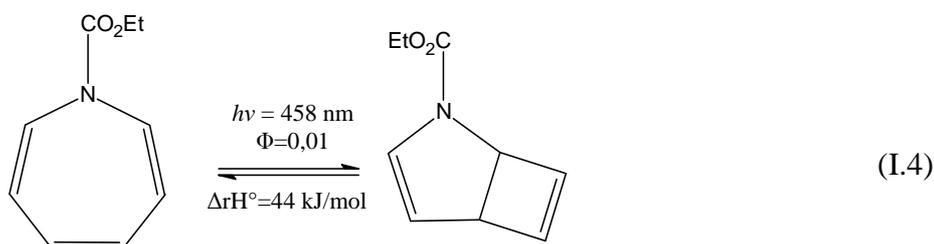
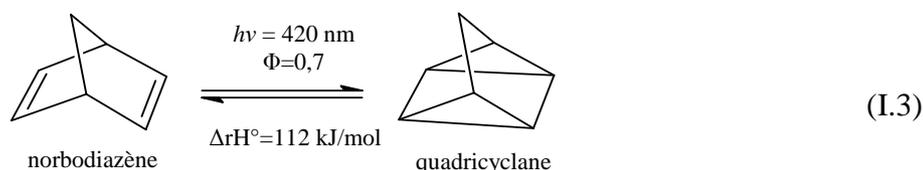


Dans ce type de conversions, la lumière permet de rompre une liaison chimique libérant des radicaux très énergétiques qui vont intervenir dans des réactions secondaires permettant de stocker l'énergie initialement absorbée. Pour exemple, nous pouvons citer la

photodissociation du glyoxal, CHOCHO, en radicaux carbonyl, CHO[•] avec un rendement de conversion de 74% à 400 nm [5]. La principale limite de ces systèmes est que l'énergie du photon incident doit être au moins égale (et généralement supérieure) à celle de la liaison AB. Pour des molécules organiques, les énergies de liaisons sont de l'ordre de 500 kJ/mol, soit 5,2 eV. Or on peut considérer que le spectre solaire ne possède aucune composante à ces hautes énergies (environ 240 nm). Il faut donc utiliser des molécules ayant des énergies de liaison d'au plus 300 kJ/mol (3,1 eV, 400 nm) pour que les rayons UV, représentant 4,6% du spectre solaire incident, puissent les cliver. C'est la raison pour laquelle peu de molécules ont été étudiées pour cette application.

(ii) Les réactions induisant un stockage d'énergie à l'intérieur de molécules

L'idée est ici de stocker l'énergie lumineuse sous forme de nouvelles liaisons chimiques, de contraintes stériques... dans une molécule suite à l'absorption de lumière. Le produit de cette réaction doit pouvoir revenir à la molécule initiale en libérant cette énergie, généralement sous forme de chaleur. Le cas le plus célèbre est celui de la conversion du norbodiazène en quadricyclane après absorption de lumière (~400 nm). Le retour du quadricyclane en norbodiazène libère environ 110 kJ/mol de chaleur (équation (I.3)). De nombreux autres systèmes ont été développés sur le même principe, dont la réaction (I.4) n'en est qu'un exemple [6].



Jones *et al.* suggérèrent que, pour qu'un tel système soit intéressant d'un point de vue pratique, il faut que l'enthalpie de réaction du retour à la molécule initiale soit supérieure à 40 kJ/mol[6]. A cela s'ajoute encore d'autres contraintes comme par exemple, que la photoconversion doit pouvoir se faire à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, que le rendement de conversion soit élevé et que la molécule stockant l'énergie soit stable (à

l'échelle de quelques heures, quelques jours, voire quelques mois). Toutes ces contraintes et les faibles rendements généralement obtenus sont des freins au développement de cette technique.

(iii) Les transferts d'électrons photo-induits

Dans ces réactions, un électron est transféré d'un donneur (D) à un accepteur (A) (équation (I.5)).



L'absorption de la lumière peut être réalisée par le donneur ou l'accepteur, voire par une troisième entité chimique. L'unité photosensible sera par la suite notée S et S* dans son état excité, c.-à-d. après absorption d'un photon. Du point de vue des propriétés oxydoréductrices, une molécule à l'état excité verra sa capacité à s'oxyder comme celle à se réduire augmenter.

L'une des applications les plus célèbres du transfert d'électron à l'état excité est la photographie argentique. Dans ce système, la pellicule photosensible est composée de nanoparticules de bromure d'argent, AgBr, en suspension dans une matrice solide, généralement de la gélatine. Au contact de la lumière un électron est transféré de l'ion bromure vers l'ion argent, donnant un atome d'argent métallique. Lors de la révélation de la pellicule, un réducteur (l'hydroquinone) va réduire l'intégralité des ions argent présents dans les nanoparticules contenant déjà des atomes d'argent métalliques intensifiant l'image par un facteur 10^{10} et faisant apparaître l'image latente.

Le transfert d'électron photo-induit est le phénomène fondamental des cellules photovoltaïques et de nombreux systèmes de conversion de l'énergie lumineuse. Le mot photovoltaïque vient de l'observation d'une différence de potentiel apparaissant entre deux parties d'un système lorsqu'il est placé à la lumière. En pratique, on qualifie un système de photovoltaïque lorsqu'il convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique (c.-à-d. en courant électrique).

Nous allons, maintenant, présenter des cas concrets de systèmes utilisant des transferts d'électron photo-induits pour la production d'énergie électrique (systèmes photovoltaïques) ou pour réaliser des réactions chimiques. Tous ces systèmes auront pour point commun l'intervention d'un semiconducteur dans leurs mécanismes de fonctionnement.

I.3 Les semiconducteurs pour la conversion de la lumière

Dans les semiconducteurs, matériaux que nous supposerons cristallins, la notion d'orbitales localisées énergétiquement disparaît pour laisser place à des bandes qui s'étalent

sur une certaine largeur énergétique, conséquence de la périodicité et du grand nombre d'atomes dans le système (cf Figure I-3). La structure électronique des semiconducteurs est caractérisée par une bande de valence (notée BV, remplie d'électrons) et d'une bande de conduction (notée BC, vide d'électrons) séparées par une zone sans état électronique capable d'accepter des électrons. Le gap est le nom donné à la fois à cette zone vide d'état électronique et, à la fois, à l'écart d'énergie entre la BV et la BC.

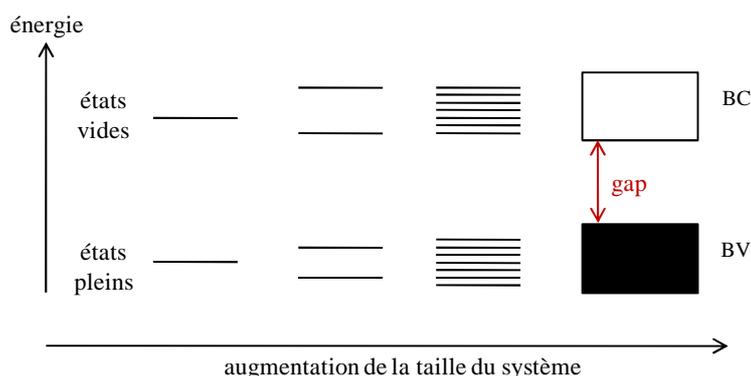
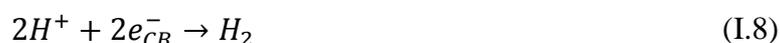


Figure I-3 : Evolution du diagramme orbitalaire d'un système lorsque la taille de celui-ci augmente

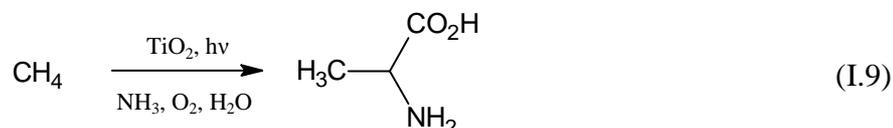
En absorbant la lumière, un semiconducteur promeut un électron de la BV à la BC, laissant une lacune électronique (le trou) dans la BV ce qui forme une entité nommée exciton. Ces espèces sont très réactives et peuvent être utilisées pour réaliser des réactions chimiques sur des molécules adsorbées en surface du semiconducteur.

Par exemple, le ZnO, semiconducteur de gap direct de 3,37 eV (370 nm), peut être utilisé pour produire du H₂ à partir de H₂S comme le propose Kanade *et al.* [7] et dont le schéma réactionnel est le suivant :



Une autre application, qui correspond à une conversion non photovoltaïque de l'énergie lumineuse, de la photogénération de paires électrons-trous consiste à utiliser les trous pour oxyder des molécules adsorbées en surface, avec une grande variété d'oxyde utilisé [8-11]. Ce phénomène trouve de nombreuses applications allant de la synthèse de molécules, dont l'équation (I.9) n'est qu'un exemple [9], aux surfaces autonettoyantes. Dans cette dernière application ce sont généralement les radicaux hydroxyles formés par l'oxydation de l'eau par les trous en surface du semiconducteur qui agissent [12]. Ces radicaux sont extrêmement oxydants comme le montre leur potentiel d'oxydation (2,80 V vs ENH) comparés à d'autres

oxydants couramment employés comme l’ozone (2,07 V vs ENH), le peroxyde d’hydrogène (1,78 V vs ENH) ou encore le dichlore (1,36 V vs ENH). Lors de ces réactions, les électrons sont en général captés par des molécules de dioxygène présentes dans le milieu, formant ainsi des anions superoxydes ou peroxydes.



Ces paires électron-trous peuvent aussi être utilisées pour produire de l’énergie électrique si elles sont transférées dans un circuit externe. Pour qu’il y ait un courant électrique, il faut que les paires électron-trous soient dissociées ce qui peut se faire en dopant le semiconducteur.

Un dopage est réalisé en introduisant dans le milieu un élément de valence différente de celle de l’élément constitutif. Si le dopant a une valence inférieure (par exemple le bore par rapport au silicium) il va introduire une lacune électronique (un trou, h^+) donnant un dopage de type p . Si le dopant possède une valence supérieure (par exemple le phosphore par rapport au silicium), il va introduire un électron excédentaire et induire un dopage dit de type n . A température ambiante, les dopants sont ionisés et des électrons et des trous vont être injectés dans la BC et la BV respectivement pour les dopages de type n et p . Le niveau de Fermi (E_F) du système, qui représente le potentiel chimique des électrons, va être modifié par la présence des dopants. Dans un semiconducteur intrinsèque (non dopé), ce niveau se situe au centre du gap, alors que dans les semiconducteurs dopés de type n et p , ce niveau se trouve rapprochés respectivement de la BC et la BV (cf Figure I-4).

La mise en contact d’un semiconducteur dopé de type n et d’un semiconducteur dopé de type p va induire une égalisation des niveaux de Fermi des deux matériaux imposant une courbure à la BV et la BC. Dans la zone autour du contact, les électrons excédentaires de la zone n vont se combiner aux trous de la zone p ce qui aura pour conséquence de laisser les dopants sous leurs formes ionisés (chargés positivement dans la zone n et négativement dans la zone p). Cette zone du matériau, où se situent ces deux régions de charges opposées, est appelée zone de charge d’espace (ZPE). La ZPE est le siège d’un champ électrique intense (de l’ordre de 10^6 V/m [13]). C’est ce champ électrique qui va être capable de séparer les paires électrons-trous générées par absorption de la lumière et qui permettra de générer un courant électrique. Il y a donc conversion de l’énergie lumineuse en énergie électrique dans ces systèmes.

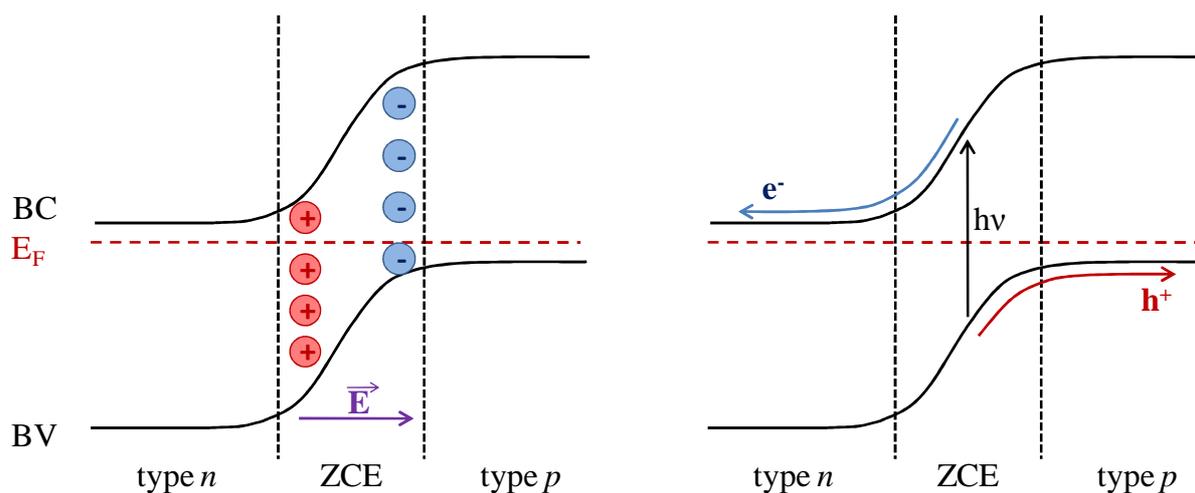


Figure I-4 : Représentation schématique de la structure de bande d'une jonction pn

Seuls les photons ayant une énergie supérieure à celle du gap seront absorbés par le semiconducteur. Pour avoir un rendement élevé de photoconversion, le semiconducteur doit donc avoir un gap faible afin d'absorber la plus grande quantité possible de photons provenant du soleil. Cette absorption doit se faire de manière quantitative et un semiconducteur de gap direct (cf partie Fondamentale) sera préféré. Le silicium, le semiconducteur le plus largement utilisé, possède un gap de 1,12 eV (1108 nm) donc absorbe une grande zone du spectre solaire. Il possède, hélas, un gap indirect ce qui oblige à utiliser une épaisse couche de matériau. De plus, pour éviter le plus possible les recombinaisons (annihilation électron-trou), il faut un matériau ayant le moins possible de défauts structuraux ce qui impose des conditions de synthèse très coûteuses [14].

Le principal frein à l'utilisation des semiconducteurs pour les applications photovoltaïques réside dans le fait que c'est un même matériau qui doit à la fois absorber la lumière, séparer les charges (les paires électron-trous) et assurer le transport des charges. Il est difficile d'optimiser chacune de ces propriétés sans en affecter les autres. Pour remédier à ce problème, des travaux ont été réalisés afin d'employer des matériaux différents pour chaque étape du processus photovoltaïque (absorption de lumière, séparation et transport des charges). L'idée motrice de ces recherches est qu'on peut optimiser chaque partie du système indépendamment des autres. L'optimisation des transferts de charges aux interfaces entre chaque élément du système représente la difficulté principale du développement de ces dispositifs. Les matériaux hybrides sont des candidats prometteurs pour réaliser de tels dispositifs. Comme nous allons le voir au prochain paragraphe, les paires électron-trous dans les systèmes hybrides, une fois séparées, peuvent être utilisées pour produire de l'énergie

électrique mais aussi d'autres types de réaction chimique de grande importance dans la chimie moderne.

I.4 Les systèmes hybrides pour la conversion de la lumière

Les systèmes hybrides sont des architectures chimiques comportant une interface entre un matériau inorganique et une molécule (organique ou inorganique). Cela se caractérise généralement par la fonctionnalisation de la surface du matériau inorganique par la physi- ou chimisorption de la molécule sur cette surface. Qualitativement, on parle de matériau hybride de classe I lorsque l'énergie d'interaction entre le matériau et la molécule est faible et de matériau hybride de classe II lorsque cette énergie est élevée.

Ces systèmes hybrides ont été développés pour une quantité innombrable d'applications : vitres autonettoyantes, surfaces superhydrophobes, panneaux solaires à colorants, diodes électroluminescentes organiques,... L'engouement des recherches pour ces nouvelles architectures provient de la grande diversité de matériaux (oxydes [15,16] ou métaux [17,18]) et de molécules (organiques [19,20] ou inorganiques [21-23]) utilisables.

De nombreuses applications ont été développées à partir des systèmes hybrides pour la conversion de l'énergie lumineuse que nous allons présenter sommairement. Tous ces systèmes ont une structure similaire. Un complexe métallique, en général à base de ruthénium même si d'autres métaux ont aussi été étudiés (l'osmium, l'iridium, le rhénium...) est adsorbé sur la surface d'un semiconducteur de large gap tel que TiO_2 (gap 3,2 eV). Le complexe métallique absorbe la lumière et injecte un électron dans la BC du semiconducteur. Le trou (localisé sur la molécule) et l'électron (localisé sur le semiconducteur) peuvent soit être utilisés pour induire des réactions chimiques soit être séparés pour produire un photocourant (système photovoltaïque). Nous pouvons citer comme exemples :

i- la dissociation de l'eau (water splitting, en anglais). L'objectif est dans ce cas de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau [23,24]. Les meilleurs rendements obtenus par ces dispositifs avoisinent 1% [23]. Ces faibles valeurs sont attribuées aux nombreuses réactions de recombinaisons parasites pouvant intervenir à chaque interface. Dans le cas particulier présenté ici (Figure I-5), le rendement inférieur à 1% serait dû au grand nombre de complexes de ruthénium qui absorbent la lumière mais qui ne sont pas adsorbés à la fois au TiO_2 et au IrO_2 et qui donc ne participent pas à la dissociation de l'eau.

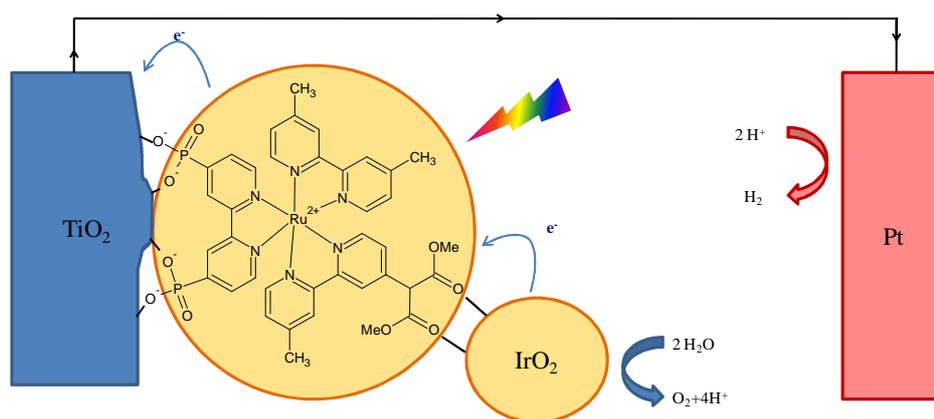


Figure I-5 : Schéma d'une cellule solaire pour la dissociation de l'eau proposé par Yougblood *et al* [23].

ii- la photoréduction du CO_2 . La réduction du CO_2 a fait l'objet de nombreux travaux motivés par la volonté de réduire la quantité de cette molécule dans l'atmosphère (afin de lutter contre l'effet de serre) et l'envie de produire un grand nombre de molécules de base de l'industrie chimique à partir de ce constituant abondant de l'atmosphère [25]. En effet, la photoréduction du CO_2 conduit à la formation de CO [26-28], d'acide formique, de formol ou encore de méthanol [25]. La majorité des réactions de photoréduction du CO_2 proposées sont réalisées en catalyse homogène. Néanmoins nous pouvons remarquer les travaux de Woolerton *et al.* [27] dans lesquels des nanoparticules de TiO_2 sont sensibilisées par un complexe de ruthénium et une enzyme (provenant de la bactérie *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*). Sous rayonnement (420 nm), le complexe de ruthénium absorbe la lumière et injecte un électron dans la bande de conduction de TiO_2 . Cet électron est ensuite transféré à l'enzyme qui l'utilise pour réduire le CO_2 . La régénération du complexe de ruthénium passe par l'oxydation du solvant (l'acide 2-N(morpholino)éthanesulfonique, MES) comme cela est présenté sur la Figure I-6. L'avantage du procédé présenté ici est que le CO_2 réduit ne se trouve uniquement que sous forme de CO, sans autres sous-produits.

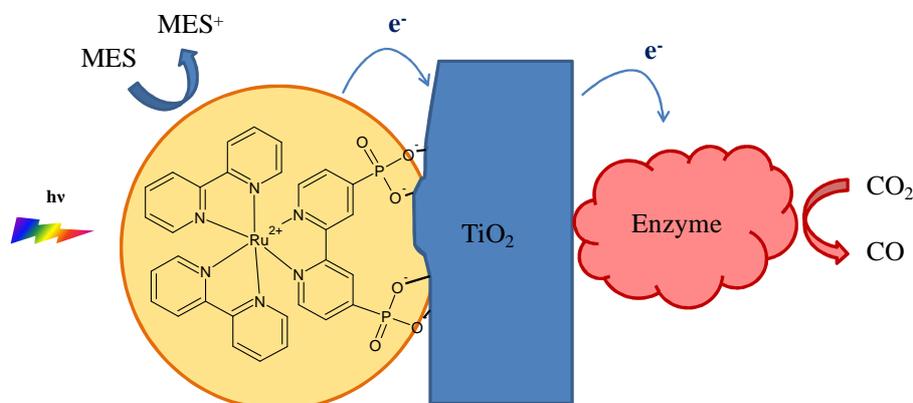


Figure I-6 : Schéma du procédé de photoréduction du CO_2 proposé par Woolerton *et al.* [27]

iii- les cellules photovoltaïques à colorants (DSSC, de l'anglais « Dye-Sensitized Solar Cells »). L'étude de ces systèmes est l'objet de cette thèse, la section suivante leur est donc consacrée.

I.5 Les cellules solaires à colorants

Le principe des cellules solaires à colorants date des années 1960-1970 grâce aux travaux de Gerischer *et al.* qui montrèrent qu'un courant électrique pouvait être généré en illuminant un monocristal d'oxyde de zinc en contact avec une solution de colorants [29]. Cette équipe montra ensuite que ce sont les molécules de colorants adsorbées sur la surface de l'oxyde qui étaient impliquées dans l'apparition du photocourant [30]. Certains travaux qui s'ensuivirent permirent d'atteindre des rendements de photoconversion d'environ 1,5 % (sous une irradiation monochromatique peu intense) vers la fin des années 1970 [31]. Néanmoins, ce sont les travaux de Michael Grätzel sur la sensibilisation de nanoparticules de TiO₂ par des colorants qui ont marqué l'essor des recherches sur ce sujet [32-35] dont l'un des aboutissements fut la publication, en collaboration avec Brian O'Regan, d'un rendement de photoconversion de 7,1% en 1991 [36]. Depuis ces premiers travaux, de grandes avancées ont été réalisées permettant de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement des DSSC et d'améliorer les rendements de photoconversion. Les connaissances actuelles dans ce domaine ont fait l'objet d'une revue rédigée par Hagfeldt *et al.* [37] et d'un livre réalisé sous la direction de Kalyanasundaram [4].

Les cellules solaires à colorants sont composées d'un semiconducteur à large gap (comme TiO₂, ZnO...) possédant une grande surface spécifique et sensibilisé par un colorant (tel qu'un complexe de ruthénium ou un colorant organique) et en contact avec un électrolyte contenant un couple redox (typiquement I₃⁻/I⁻), fermées par une contre électrode (généralement du platine). Le principe de fonctionnement est le suivant (cf Figure I-7). A l'état excité (D*), après absorption de lumière, le colorant injecte un électron dans la bande de conduction du semiconducteur. Le colorant oxydé est réduit par un agent réducteur (ex : I⁻) ce dernier étant régénéré à la contre électrode. Les équations de (I.6) à (I.9) résument l'ensemble des réactions mises en jeu lors du fonctionnement de la DSSC. Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement, du semiconducteur à la contre électrode sous l'action de la lumière. Il y a donc apparition d'un photocourant.

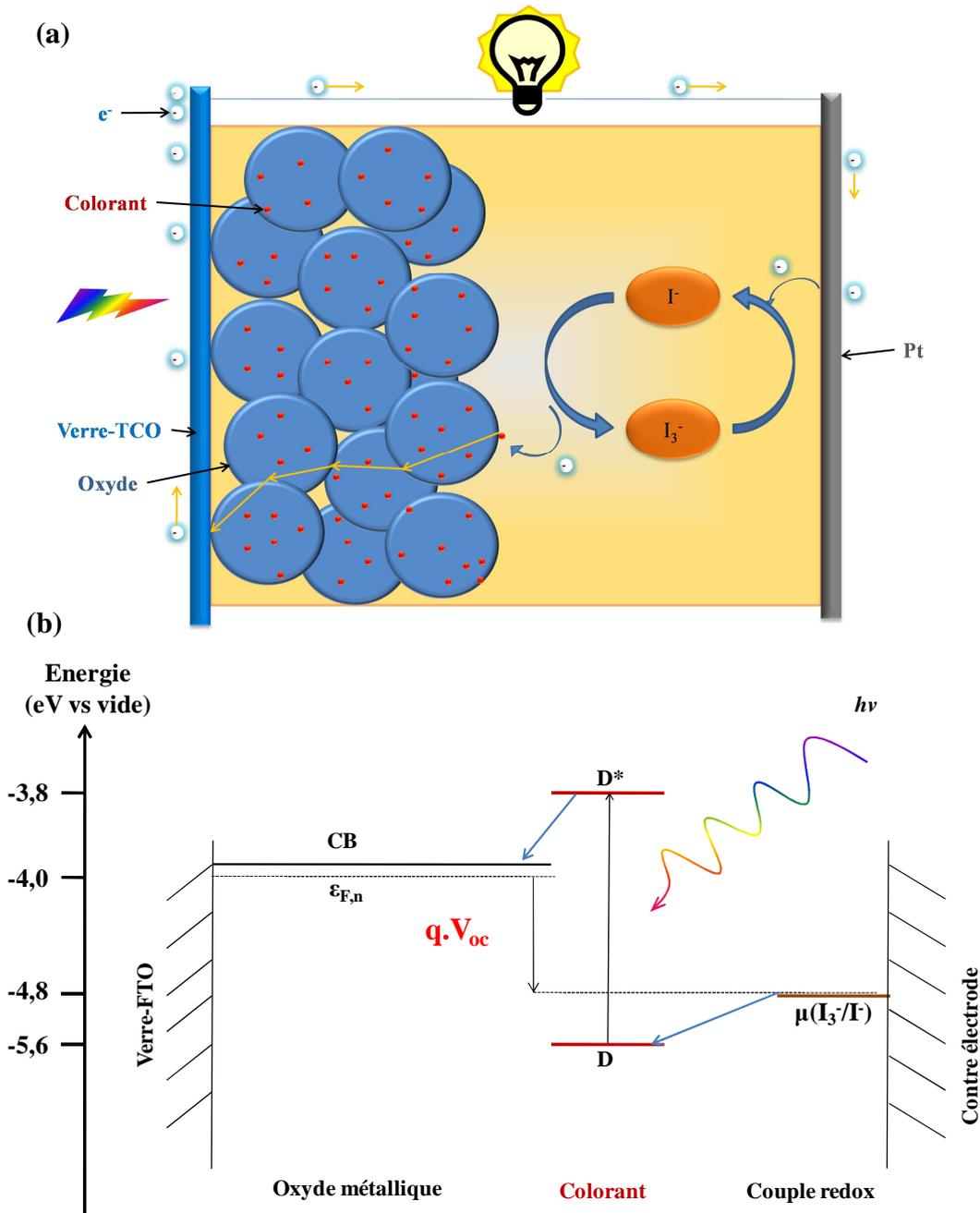


Figure I-7 : (a) Schéma et (b) principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. Les valeurs numériques correspondent au couple $\text{TiO}_2/\text{N719}$



Une phototension apparaît aussi dans le système, conséquence de la différence de potentiel chimique entre le couple redox et le semiconducteur (cf Figure I-7b). Ce sont les électrons injectés depuis le colorant dans le semiconducteur qui sont responsables de l'augmentation du niveau de Fermi de celui-ci et donc de l'apparition de la phototension.

Ainsi, la mesure de la tension aux bornes de la DSSC en fonctionnement est un indicateur de la densité d'électrons injectés comme nous allons le montrer maintenant. En effet, à l'obscurité il n'y a pas de différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semiconducteur (ε_F) et le potentiel du couple redox (μ_{redox}) (équation (I.14)), alors qu'à la lumière une tension apparaît (équation (I.15)). Le niveau de Fermi dans un semiconducteur de type n (tel que TiO_2 ou ZnO) est lié au niveau de la BC (E_C), à la densité d'électrons dans la BC (n_c) et à la densité d'états dans le bas de la BC (N_c) par les relations (I.16) et (I.17). Les exposants D et L font référence respectivement au système à l'obscurité et à la lumière.

$$\text{A l'obscurité : } 0 = \varepsilon_F^D - \mu_{redox} \quad (\text{I.14})$$

$$\text{A la lumière : } qV_{oc} = \varepsilon_F^L - \mu_{redox} \quad (\text{I.15})$$

$$\varepsilon_F^D = E_C + kT \ln \left(\frac{n_c^D}{N_c} \right) \quad (\text{I.16})$$

$$\varepsilon_F^L = E_C + kT \ln \left(\frac{n_c^L}{N_c} \right) \quad (\text{I.17})$$

En combinant les équations (I.14) à (I.17), nous obtenons la relation (I.18) liant les densités électroniques dans la BC dans l'obscurité et sous éclaircissement à la V_{oc} .

$$\frac{n_c^L}{n_c^D} = e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} \quad (\text{I.18})$$

Sachant que dans les DSSC les tensions sont de l'ordre de 0,6 V, nous en déduisons que la densité électronique dans la BC du semiconducteur est multipliée par $1,4 \cdot 10^{10}$ à 298 K lorsque la cellule est placée à la lumière.

Le prochain paragraphe est consacré à une description sommaire de chaque constituant de la DSSC.

Constituants des cellules solaires à colorants.

i- Le verre-TCO

Dans la grande majorité des travaux réalisés sur les DSSC, le semiconducteur est déposé sur un verre à la surface duquel une couche d'un oxyde métallique conducteur et transparent a été déposée (TCO, « thin conductive oxide »). Dans le domaine des DSSC, il s'agit généralement d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor ($SnO_2:F$, FTO) mais quelques études ont aussi été réalisées avec l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($In_2O_3:Sn$, ITO) [38]. Ce verre-TCO doit être à la fois très transparent afin de laisser entrer le plus de lumière possible

dans la cellule et très conducteur pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule. Il faut donc trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche d'oxyde conducteur car plus elle est épaisse plus elle sera bonne conductrice mais moins elle sera transparente. Cette considération est représentée sur la Figure I-8 où sont tracés trois spectres en transmission de trois verres-FTO avec des épaisseurs différentes de FTO et donc trois résistivités différentes. De nombreuses recherches sont actuellement en cours pour mettre au point de nouveaux TCO. Dans ce contexte, il semblerait que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) soit un TCO d'avenir [39,40].

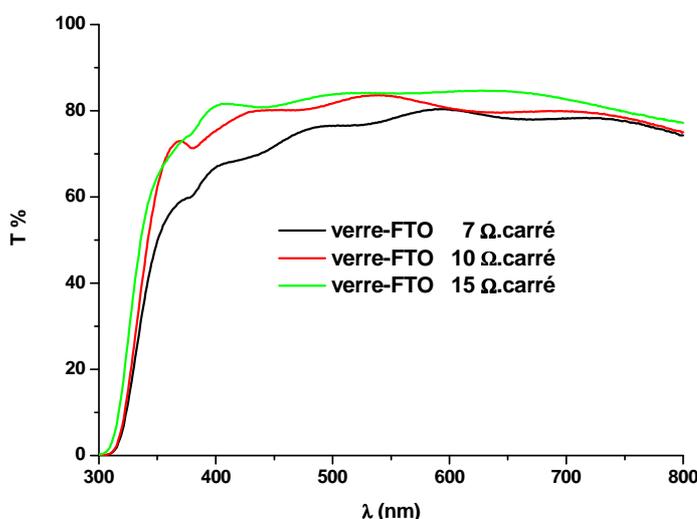


Figure I-8 : Spectres en transmission de trois verres-FTO ayant des résistivités (c-à-d des épaisseurs) différentes.

ii- Le semiconducteur

Le semiconducteur employé doit avoir un large gap afin de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire. Le semiconducteur le plus utilisé est très largement l'oxyde de titane (TiO_2) sous forme d'anatase. La Figure I-9 présente les niveaux de BC et BV de différents semiconducteurs [15]. Il apparaît que TiO_2 et ZnO ont, de ce point de vue, des structures électroniques très proches. Le potentiel du couple redox (I_3^-/I^-) dans les concentrations classiques utilisées dans les DSSC (0,55 mol/L pour I^- et 0,05 mol/L pour I_3^-) ainsi que les niveaux énergétiques du colorant N719 ont aussi été ajoutés sur la Figure I-9. Il apparaît que la phototension maximale que l'on peut espérer obtenir pour des cellules à base de TiO_2 ou ZnO, utilisant le couple redox I_3^-/I^- , est d'environ 0,9 V. Nous pouvons aussi ajouter que le ZnO possède une mobilité électronique supérieure à celle du TiO_2 ($200\text{-}300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ pour ZnO contre $0,1\text{-}4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) [41].

D'un point de vue structural, le semiconducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, Grätzel *et al.* ont

montré que le taux de conversion des photons incidents en électrons en sortie de la DSSC (IPCE, « incident-photon-to-current conversion efficiency ») était multiplié par 700 lorsqu'on passait d'un monocristal d'anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules d'anatase (haute surface spécifique), les systèmes étant sensibilisés par un complexe de ruthénium [36,42]. Ces résultats montrent l'importance de la morphologie de la couche de semiconducteur. Partant de ce constat, un grand nombre d'études ont porté sur le développement de nouvelles architectures de couches à l'échelle nanométrique : nanoparticules [43,44], nanocolonnes [45], mésopores [16,44], nanofils [46,47], nanofleurs [48], nanotubes [49-51]... Nous pouvons aussi citer quelques morphologies davantage remarquées à cause de leur « exotisme » que par les rendements de photoconversion qu'elles donnent : les « DNA-like » [52] ou encore les nanostructures obtenues à partir d'ailes de papillons [53] ainsi que les micro-ceintures [54]. Zhang *et al.* ont regroupés les résultats dans le domaine des DSSC des différentes morphologies développées pour le ZnO [41], montrant que les meilleurs résultats sont obtenus avec le ZnO mésoporeux préparé par électrodépôt [16]. D'autres semiconducteurs que le TiO₂ ou le ZnO ont aussi été étudiés, tel que le SnO₂ [55], le Nb₂O₅ [56], le WO₃ [57]...

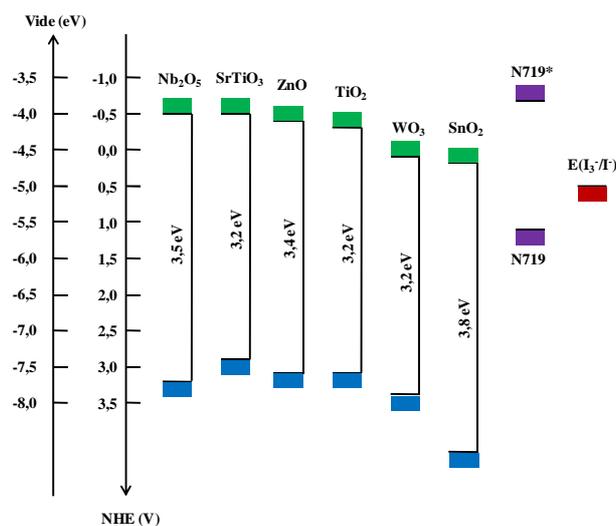


Figure I-9 : Position des bandes de valence (bleu) et de conduction (vert) de différents oxydes utilisés dans les DSSC. Position du potentiel du couple I₃/I aux concentrations classiques d'utilisation dans les DSSC (rouge) et des niveaux énergétiques du colorant N719 (violet).

iii- Le colorant.

La description des colorants utilisés dans le domaine des DSSC sera présentée de manière approfondie dans le chapitre IV de ce manuscrit. Néanmoins, nous pouvons définir succinctement quelques caractéristiques que doivent avoir ces colorants. Ces derniers doivent absorber quantitativement la lumière du soleil, ce qui leur impose d'avoir un spectre d'absorption ayant un bon recouvrement avec le spectre solaire et des coefficients

d'absorption molaires très intenses (au-delà de 10^4 mol/L/cm). De plus, pour pouvoir injecter un électron dans le semiconducteur, leur potentiel d'oxydation à l'état excité doit être supérieur à l'affinité électronique du semiconducteur (i.e. au niveau de la bande de conduction). Enfin, le colorant doit posséder un groupement chimique lui permettant de s'adsorber sur la surface de l'oxyde (groupement ancreur).

Un nombre très important de familles de colorants a été développé pour les applications dans les DSSC. La plus célèbre est la famille des complexes de ruthénium polypyridines dont le « N719 » est le membre le plus célèbre [21]. De nouvelles familles de colorants entièrement organiques ont aussi été développées afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium. Le Tableau I-1 présente quelques colorants de différentes familles ainsi que les rendements de photoconversion obtenus avec eux.

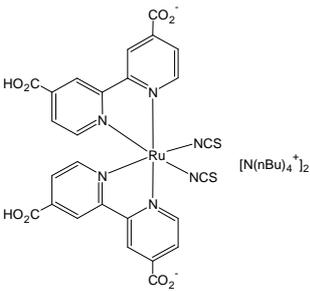
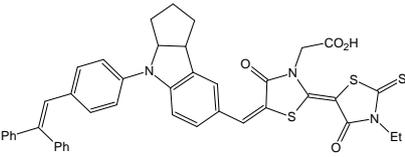
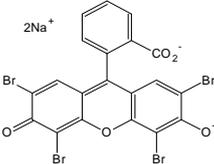
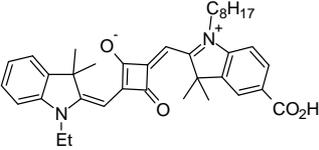
Famille	Exemple	λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^4$)	η
Complexe de métaux de transition [21]	N719 	535 (1,4) (EtOH)	11,0% (TiO ₂)
	D149 	550 (6,8) (CHCl ₃)	9,0% (TiO ₂) 5,6% (ZnO)
Fluoresceine [44]	Eosine Y 	515 (9,0) (H ₂ O)	1,6% (ZnO)
Squaraine [59]		636 (15,9) (EtOH)	4,5% (TiO ₂)

Tableau I-1 : Exemple de familles de colorants. Les longueurs d'onde sont en nm et les coefficients d'absorption molaire en mol/L/cm

iv- L'électrolyte

L'électrolyte est constitué d'un couple redox en solution dans un solvant auquel on ajoute, parfois, des additifs. Le couple redox le plus utilisé est le couple I_3^-/I^- (équation (I.19)) car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant et que la capture par I_3^- d'électrons injectés dans l'oxyde est un processus faisant intervenir deux électrons, donc peu probable (cette capture est l'une des principales causes des faibles rendements des DSSC) [60].



Ce couple possède quelques inconvénients :

- Il absorbe une fraction significative de la lumière sous 500 nm (cf Figure I-10).
- Il corrode les différents matériaux utilisés pour la fabrication de la cellule.
- Il peut attaquer le colorant [61].

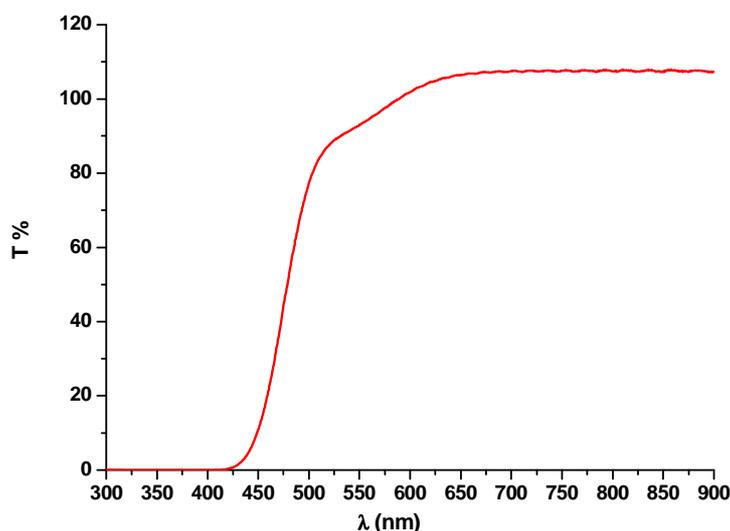


Figure I-10 : Spectre en transmission d'une cavité de 90 µm d'épaisseur contenant un électrolyte usuel des DSSC (0,55 mol/L de I^- et 0,05 mol/L de I_3^- dans l'acétonitrile)

C'est pourquoi d'autres couples redox ont été étudiés tel que le couple Br_3^-/Br^- [62], des complexes de cobalt [63-65] ou encore des molécules possédant des ponts disulfures [66]. Le choix du solvant est aussi un paramètre important lors de la conception de l'électrolyte. Celui-ci doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox. Il ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement. Le solvant va aussi influencer les rendements des cellules comme cela sera présenté dans le chapitre III [67]. C'est l'acétonitrile qui est classiquement utilisé comme solvant dans les DSSC.

De nombreux additifs sont généralement ajoutés. Ils agissent de différentes manières sur le fonctionnement de la cellule. Certains additifs, tels la 4-tert-butylpyridine (TBP), vont bloquer la capture par I_3^- des électrons injectés. D'autres vont permettre de modifier le niveau

de la bande de conduction du colorant comme la TBP, les ions Li^+ ou encore le thiocyanate de guanidinium. Afin d'améliorer la diffusion de l'iodure et du triiodure, certains cations comme Li^+ sont aussi ajoutés dans le milieu. Certains groupes de recherche ont aussi travaillé sur l'ajout de molécules ou de particules de silice pour gélifier l'électrolyte et le rendre moins volatil.

Nous constatons donc que l'électrolyte possède un grand nombre de paramètres ajustables (choix des composés chimiques, de leurs concentrations...) et est un degré de liberté important lors de la conception de la cellule. Même si le comportement qualitatif de chaque constituant de l'électrolyte peut être connu (variation du niveau de la BC, effet bloquant,...), la détermination de sa composition précise relève plus de la science de la formulation que d'une méthode « *ab initio* ».

v- La contre électrode

La contre électrode va fermer la DSSC. Son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la DSSC. C'est le platine qui est principalement utilisé comme contre électrode car ce métal offre une surtension très faible (quasi nulle) à la réduction de I_3^- en I^- . Il limite ainsi la perte de tension aux bornes de la cellule. La contre électrode est fabriquée en grillant à 385°C un sel de platine (H_2PtCl_6) sur du verre-FTO. Cette méthode permet de minimiser la quantité de platine utilisée (environ 5 nmol/cm^2) car ce métal est onéreux [68].

Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Le carbone semble être le candidat le plus prometteur pour ce remplacement. En effet, bien que le graphite présente une faible activité catalytique vis-à-vis de la réduction de I_3^- , ses analogues à haute surface spécifique (noir de carbone, nanotubes de carbones,...) présentent des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine [68-71].

Comme autres alternatives au platine, nous pouvons aussi citer le TiO_2 dopé au Niobium [72] et les couches CoS réalisées par Wang *et al.* [73]. Cette dernière technologie possède l'avantage de produire des contre électrodes transparentes ayant une activité catalytique supérieure à celle du platine.

Nous allons maintenant caractériser le fonctionnement de la cellule solaire à colorants du point de vue de la cinétique des réactions qui y prennent place. Cela sera l'occasion d'introduire les différents mécanismes responsables de la chute du rendement de la cellule.

Aspects cinétiques des DSSC.

Le fonctionnement des DSSC tient dans les différentes cinétiques des réactions qui y interviennent, rassemblées sur la Figure I-11. A l'état excité, le colorant injecte l'électron dans le semiconducteur avec des temps caractéristiques allant 10^{-13} à 10^{-9} s. Ce temps d'injection dépend énormément du couple colorant/oxyde. Pour les injections les plus rapides (10^{-13} s), le colorant s'oxyde avant thermalisation de l'état excité, c-à-d à partir d'un état vibrationnel excité. Le colorant doit aussi injecter avant la perte par fluorescence de l'énergie lumineuse absorbée, qui a lieu en environ 10^{-8} s (temps dépendant du colorant). La régénération du colorant oxydé se fait par Γ en 10^{-6} s, ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (10^{-4} s environ). Les électrons dans le semiconducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semiconducteur sont trop petites (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse y prendre place [15]. Un champ électrique ne peut pas non plus se propager dans l'électrolyte à cause de la grande concentration en espèces chargées qui écrantent les charges pouvant générer ce champ. Ainsi le transport des électrons dans le semiconducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique. Le temps de diffusion est de l'ordre de la milliseconde.

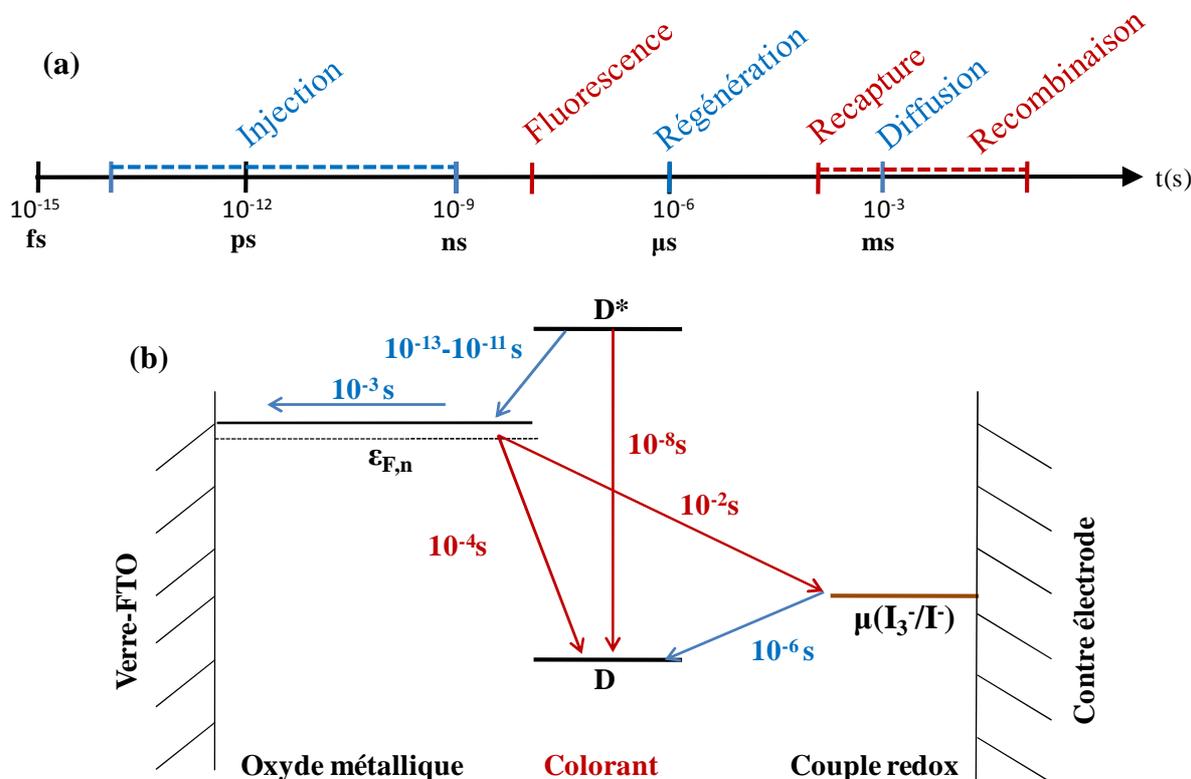


Figure I-11 : (a) Echelle des temps caractéristiques des réactions intervenant dans une DSSC. (b) Représentation de ces temps sur le diagramme énergétique de fonctionnement de la DSSC.

Deux des principaux mécanismes parasites au fonctionnement de la cellule sont la capture des électrons dans le semiconducteur par le colorant oxydé (la recapture) ou par l'oxydant du couple redox (la recombinaison). La régénération du colorant oxydé par le réducteur de l'électrolyte étant, en général, plus rapide que la recapture, la perte de rendement de la cellule par ce mécanisme est marginale. Par contre, la recombinaison peut être un véritable facteur de chute de rendement. Différents moyens peuvent être employés pour la limiter, à commencer par travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle de I^-). Il est aussi possible de bloquer l'accès de la surface à I_3^- en co-adsorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant (Figure I-12a) [74], soit des molécules ajoutées à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tertbutyl-pyridine n'est qu'un exemple (Figure I-12b) [75,76]. Le colorant peut aussi posséder des groupements stériquement encombrant comme des chaînes alkyles qui vont empêcher I_3^- de s'approcher de la surface [77,78]. Le D205 (Figure I-12c) est une version améliorée du D149 (Figure I-12b) dans lequel l'ajout de la chaîne octyl a permis de faire passer le rendement photovoltaïque de 8,8% à 9,4% (sur TiO_2).

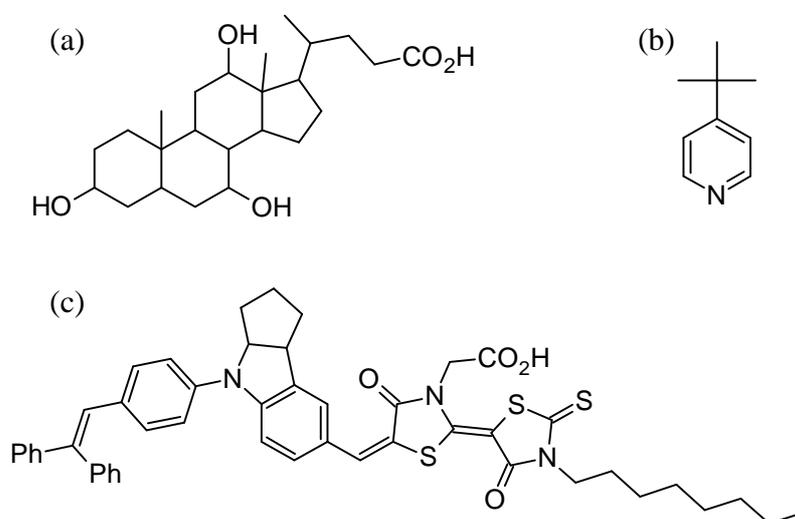


Figure I-12 : (a) Acide cholique, (b) 4-tert-butylpyridine, (c) D205

Production de panneaux solaires à colorants à grande échelle.

Les cellules solaires à colorants sont sorties des laboratoires dans les années 2000 pour pouvoir être développées à l'échelle industrielle. La société G24i est une des entreprises pionnières dans la production de DSSC à grande échelle [79]. Ce paragraphe présente les problématiques que soulèvent le passage à la production industrielle des DSSC.

Pour pouvoir passer à la production à l'échelle industrielle, les cellules solaires à colorants doivent être scellées, c.-à-d. que l'ensemble des composants doivent être liés de manière imperméable les uns aux autres. Cette étape permet d'éviter l'évaporation de l'électrolyte et d'empêcher l'entrée d'eau dans la cellule, qui doit rester inférieure à 10^{-6} g d'eau/m²/jour [4]. L'humidité est la principale source de détérioration de la cellule dans le temps car l'eau s'adsorbe à la surface du semiconducteur et désorbe le colorant [80]. Cela a pour conséquence de diminuer la réponse de la cellule à la lumière, donc de diminuer le photocourant. Deux grandes méthodes ont été mises au point afin de sceller les DSSC. La première, la plus utilisée à l'échelle des laboratoires [43], consiste à utiliser un polymère thermocollant. L'étape de collage est effectuée entre l'adsorption du colorant sur la surface et l'addition de l'électrolyte (qui est injecté dans la cellule à partir d'un trou dans la contre électrode). La seconde méthode emploie du verre fritté [81]. Il s'agit de l'encapsulation la plus efficace pour lutter contre l'entrée d'humidité. L'inconvénient est que le frittage se fait à des températures supérieures à 600°C donc incompatibles avec l'utilisation de substrats plastiques. De plus le colorant doit être adsorbé après le frittage (car les colorants ne résistent généralement pas à plus de 100°C-120°C) ce qui nécessite de mettre en place des techniques d'adsorption et de rinçage à l'intérieur d'une cellule scellée.

Une fois scellée, les cellules sont assemblées entre elles pour former des modules. De nombreuses géométries d'assemblage ont été étudiées afin de maximiser le rendement. Les cellules sont électriquement connectées entre elles par un matériau conducteur, typiquement de l'argent, qui doit être protégé de l'attaque de l'iode par un matériau protecteur.

Le coût de production d'un panneau solaire à colorants a été déterminé par Desilvestro *et al.* dans [4]. Ces coûts sont rassemblés dans le Tableau I-2, par masse de matière et par mètre carré de panneau solaire. Le prix total des matériaux d'une cellule est d'environ 70 US\$/m². Il apparaît que les éléments les plus onéreux d'une DSSC sont le verre-TCO et le TiO₂ (sous forme de nanoparticules). Contrairement à ce qu'on aurait pu penser, le platine et le ruthénium ne sont pas les constituants les plus chers d'une DSSC car ils sont utilisés en très petite quantité. Les ressources à long terme en ces deux éléments ne sont pas non plus un frein au développement des DSSC car elles sont évaluées à 100 ans au rythme de la consommation actuelle. Néanmoins, les fluctuations du prix de ces éléments précieux ne sont pas très appréciées lors de la mise en place d'une production industrielle. C'est pourquoi les efforts dépensés pour se séparer du platine et du ruthénium sont toujours importants. Par contre, des pénuries d'étain et d'indium lors des décennies à venir font craindre que le prix du verre-TCO ne diminuera pas.

Composé	Prix actuel du composé	Prix actuel/m ² de DSSC	Prix visé
Colorant (N719)	15 \$/g	15-21 \$/m ²	<10 \$/g
dont Ru	3000-28000 \$/kg	0,2-3,0 \$/m ²	
TiO ₂	~500 \$/kg	10-12,5 \$/m ²	~250 \$/kg
Electrolyte	<140 \$/kg	< 7 \$/m ²	Atteint
Verre-TCO	> 10 \$/m ²	> 20 \$/m ²	< 20 \$/m ²
Pt	32000-70000 \$/kg	0,6-1,4 \$/m ²	Atteint
Ag	300-600 \$/kg	3-12 \$/m ²	Atteint

Tableau I-2 : Prix des différents constituants d'une DSSC selon Desilvestro *et al.*[4] Les prix sont en US\$.

La durée de vie d'un panneau solaire installé sur un bâtiment ou dans un champ de panneaux solaires doit être d'au moins 25 ans. Grätzel montra, sur des considérations cinétiques, qu'un colorant du type N719 adsorbé sur TiO₂ devait pouvoir faire en moyenne 100 millions de cycles absorption-injection-régénération avant de se dégrader [82], ce qui correspond à 20 ans de fonctionnement sous une illumination moyenne. Des tests réalisés par la société Dyesol de vieillissement accéléré de cellules pendant 20600 heures d'illumination sous un spectre solaire de 0,8 AM1,5 induisant une température d'environ 60°C dans la cellule montrèrent que le rendement de la cellule chutait de 4,3% à 3,8%. Dans ces conditions, la cellule a reçu une énergie lumineuse de 16600 kWh/m² et sachant qu'au centre de l'Europe la quantité d'énergie lumineuse reçue par an est d'environ 1000 kWh/m² et que la température d'une cellule dans ces conditions ne dépassera pas 45°C (ce qui divise par 2 la vitesse de vieillissement de la cellule comparé à 60°C), on peut en déduire que la chute de rendement mesurée dans cette expérience sera celle mesurée sur un panneau solaire après 33 ans de fonctionnement au centre de l'Europe. De nombreux autres tests ont été réalisés par Dyesol, Sony, Toyota... permettant de conclure qu'un module bien scellé pourra sans difficulté fonctionner pendant 25 ans.

Les DSSC et les autres modes de production d'énergie photovoltaïque

Les cellules solaires sont classiquement classées en trois générations :

- La première génération rassemble les technologies coûteuses à mettre en place mais donnant de bons rendements de photoconversion. Il s'agit principalement des filières du silicium mono et polycristallin (noté respectivement c-Si et p-Si). Cette filière représente plus de 80% de la production actuelle de panneaux solaires.
- La seconde génération correspond aux technologies peu coûteuses à la production mais possédant des rendements plus faibles que la première génération. Il s'agit de technologies en couches minces, en comparaison avec la première génération faisant intervenir des

couches épaisses de silicium (nécessaire pour compenser la faible absorption du silicium cristallin). Dans cette génération, nous pouvons citer les panneaux à base de silicium amorphe (nommé a-Si), de CdTe ou encore de composés ternaires tels que CuInSe₂ (noté CIS). Des rendements plus faibles sont en effet obtenus avec ces composés mais leurs coûts de production sont nettement plus bas. Nous pouvons remarquer la technologie mise au point par la société Nanosolar permettant d'imprimer des cellules CuInGaSe₂ (CIGS) à partir d'une encre contenant des précurseurs de ce composé.

- La troisième génération rassemble toutes les technologies encore au stade de recherche. Elles devraient être aussi performantes voire plus que les cellules « première génération » mais avoir des coûts de production plus faibles que les cellules de seconde génération. C'est dans cette catégorie que nous trouvons les DSSC, les cellules entièrement organiques à base de polymères conducteurs, ainsi que les jonctions multiples. Nous voyons là que les critères de coûts et de rendements demandés à cette troisième génération ne sont pas encore atteints car les rendements des cellules hybrides et organiques restent encore relativement bas et les coûts de production des cellules multijonctions sont colossaux.

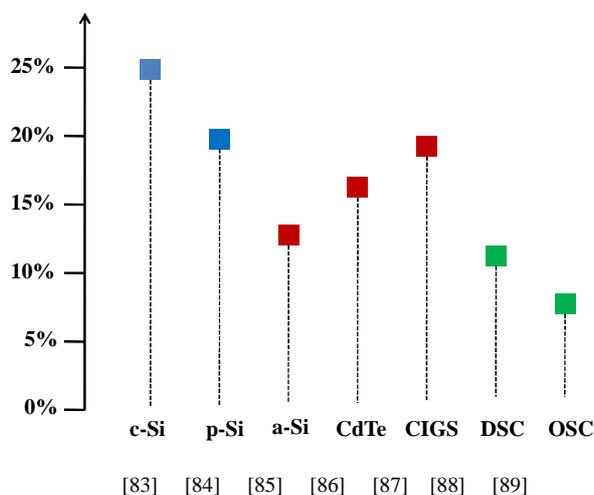


Figure I-13 : Meilleurs rendements de photoconversion obtenus en laboratoire pour différentes technologies photovoltaïques

Même si les DSSC n'ont pas encore des rendements aussi élevés que les autres technologies photovoltaïques exploitées actuellement, elles présentent des avantages qui compensent ces faibles rendements :

- Leurs coûts de production sont très bas, de l'ordre de 70 US\$/m² comme nous l'avons vu plus haut.
- Les DSSC sont plus robustes que les autres technologies photovoltaïques lorsqu'elles sont utilisées loin de leurs conditions idéales d'utilisation [90]. Ainsi, la société Dyesol a

montré que lorsqu'on augmentait la température de 20°C à 50°C une DSSC voyait son rendement diminuer de 5%, alors que dans les mêmes conditions une cellule au silicium cristallin voyait son rendement diminuer de 19,5%. Les DSSC gardent un rendement proche du maximum lorsque la luminosité devient diffuse contrairement aux cellules au silicium qui voient leurs rendements chuter rapidement lorsque la proportion de lumière directe est réduite. Les DSSC sont aussi plus tolérantes vis-à-vis d'un ombrage partiel des panneaux ou d'un mauvais angle d'inclinaison par rapport au soleil.

- Les cellules à colorants sont aisément intégrables dans le bâtiment à cause de la grande variété de colorants utilisables et de la possibilité d'ajuster la transparence du semiconducteur (lorsqu'il s'agit de TiO₂ mésoporeux).
- Ce type de cellule est globalement peu toxique, comparé aux cellules solaires à base de cadmium.

Ce sont pour toutes ces raisons que certains industriels ont commencé à développer des produits utilisant des DSSC. Des exemples d'applications sont présentés en Annexe I.

I.6 Optimisation des DSSC et plan de thèse.

Comme nous l'avons vu plus haut, depuis l'article publié par B. O'Regan et M. Grätzel dans Nature en 1991 [36], de nombreux travaux ont été réalisés par un grand nombre d'équipes de part le monde dont les finalités furent de comprendre les mécanismes de fonctionnement des DSSC. L'objectif technologique de ces travaux était d'augmenter les rendements de photoconversion de cette nouvelle famille de cellules solaires ainsi que d'accroître leurs durées de vie afin qu'elles deviennent des solutions viables de production d'électricité dans de nombreuses conditions (insertion dans de grosses infrastructures, dans des bâtiments isolés, utilisation nomade...). Cet engouement s'est caractérisé par un nombre grandissant d'articles scientifiques publiés chaque année, comme cela est représenté sur la Figure I-14.

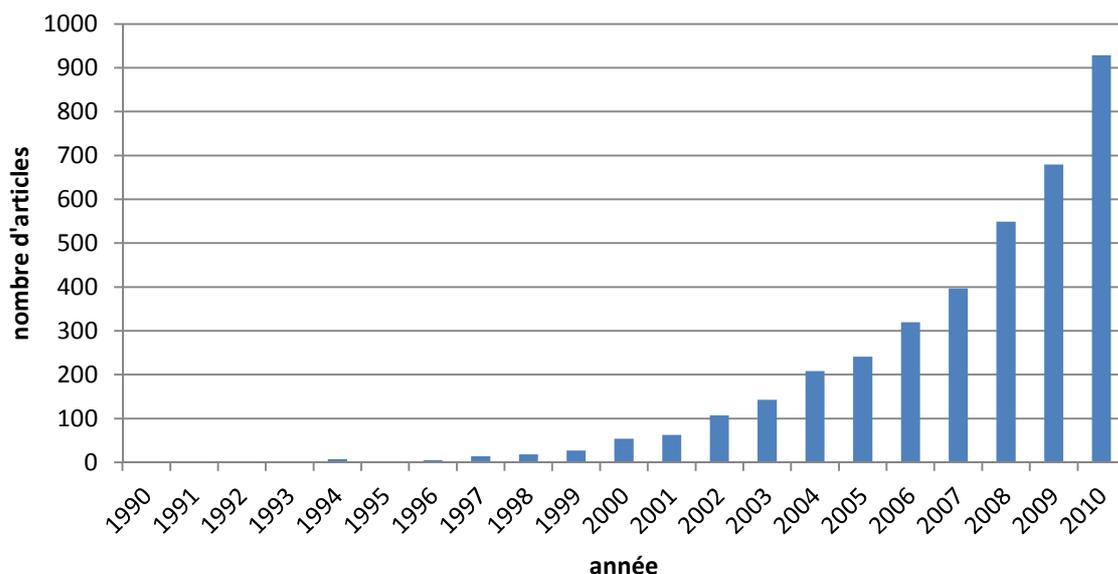


Figure I-14 : Nombre de publications, classées par année, retourné par Web Of Science avec le mot clé "dye-sensitized solar cells"

Malgré ces efforts, beaucoup de travaux restent à faire. Les principaux axes d'études actuellement développés sont les suivants :

- Améliorer les colorants à base de ruthénium afin d'augmenter leurs gammes de réponse spectrale, afin de les rendre hydrophobes et d'augmenter leurs stabilités chimiques.
- Trouver de nouveaux colorants totalement organiques (c.-à-d. sans ruthénium) afin de réduire, encore et toujours, les coûts de production.
- Améliorer l'électrolyte principalement en remplaçant le couple redox I_3^-/I^- mais aussi en trouvant de nouveaux solvants et de nouveaux additifs.
- Trouver de nouveaux matériaux catalysant la réduction de I_3^- pour remplacer le platine.
- D'un point de vue purement scientifique, de nombreux mécanismes intervenant lors du fonctionnement des DSSC ne sont pas encore totalement élucidés. Ainsi, le « multi trap model » [37], qui explique la diffusion des électrons dans le semiconducteur, ne permet pas encore d'expliquer quantitativement le comportement de la tension aux bornes de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse incidente. Ces mécanismes dépendent de la combinaison oxyde/colorant/électrolyte utilisée ce qui rend leurs déterminations très difficiles et pas toujours transférables d'un système à l'autre.

Dans ce contexte, les méthodes théoriques fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permettent d'étudier les propriétés liées à la structure électronique des systèmes chimiques via une approche quantique, apparaissent de plus en plus aptes à étudier les DSSC. En effet, les développements réalisés ces dernières années permettent d'étudier l'interaction

de molécules avec des surfaces, l'interaction de molécules avec des rayonnements et la prise en compte de l'environnement (généralement le solvant) par des modèles implicites très performants. A cela s'ajoute l'augmentation des puissances de calculs accessibles aujourd'hui et l'optimisation des algorithmes de calculs. Nous voyons que ces divers développements permettent d'étudier des systèmes aussi complexes que les DSSC, complexes par les phénomènes chimiques y prenant place et complexes par le grand nombre d'atomes y intervenant.

Ce travail de doctorat prend place dans ce contexte. L'objectif est d'étudier une nouvelle famille de colorants organiques afin de déterminer leurs capacités à générer un photocourant dans le domaine des DSSC. La méthodologie employée est une approche mixte expérience/théorie. Du point de vue expérimental, ce doctorat est caractérisé par la mise en place d'un protocole de fabrication de cellules puis, via la synthèse de trois colorants d'une nouvelle famille, leurs tests comme colorants de DSSC dans des conditions standards et l'optimisation de l'électrolyte pour améliorer les rendements de photoconversion. Du point de vue théorique, les colorants isolés et adsorbés sur la surface de l'oxyde sont étudiés. L'influence de l'électrolyte sur le système oxyde/colorant est aussi investigué. Ce document est organisé de la manière suivante :

Dans le **chapitre II** sont présentées les méthodes expérimentales et théoriques utilisées au cours de cette thèse. Il s'agit, pour la partie expérimentale, des méthodes d'électrodépôt de ZnO mésoporeux, de fabrication d'une DSSC et des différentes techniques de caractérisation d'une DSSC. Pour la partie théorique, la théorie de la fonctionnelle de la densité sera présentée ainsi que son extension dépendante du temps pour le traitement des états excités. Nous présenterons succinctement les manières dont cette théorie s'applique aux molécules et aux systèmes périodiques. Les méthodes de représentation des solvants par des continums polarisables seront aussi introduites.

Le **chapitre III** est une première illustration du fonctionnement d'une DSSC. L'influence du solvant et d'additifs dans l'électrolyte sur un des paramètres de fonctionnement de la cellule, la tension de circuit ouvert, est investiguée au moyen de calculs théoriques, de mesures électrochimiques et de caractérisations de cellules. Cette première étude nous permettra de nous familiariser avec le principe de fonctionnement des DSSC et avec les méthodes de calculs qui seront ensuite utilisées sur des systèmes plus complexes dans les chapitres suivants.

Le **chapitre IV** est destiné à l'étude des colorants isolés. Après une première introduction détaillée de ce que doivent être les propriétés d'un colorant utilisé dans une DSSC, nous aborderons l'étude théorique d'une famille de colorants largement employée dans les DSSC, les indolines. Nous déterminerons les propriétés intrinsèques de ces molécules qui les rendent capables de générer un photocourant. Nous présenterons ensuite une nouvelle famille de colorants fondée sur le groupement accepteur pyridinium. Les meilleurs candidats de cette famille pour une application dans les DSSC seront sélectionnés à partir du calcul de leurs propriétés.

Le **chapitre V** présente un premier examen de l'interaction colorant/surface de l'oxyde. Pour ce faire, nous calculerons l'adsorption de nouveaux groupements d'ancrage, tels que l'acétylacétone et le catéchol, sur une surface de ZnO. Ces calculs seront étayés par des mesures expérimentales de spectres ATR-IR. Nous verrons ainsi les propriétés que doivent avoir ces groupements pour adsorber les colorants sur les surfaces de semiconducteur dans les DSSC.

Dans le **chapitre VI** nous terminons les études théoriques et expérimentales des colorants de la famille des pyridiniums pour leurs applications dans les DSSC commencées au chapitre IV. Nous étudierons en détail l'adsorption du colorant le plus prometteur de cette famille sur la surface de ZnO. Cela nous permettra de mettre en place une méthodologie pour simuler le rendement d'injection du colorant vers l'oxyde, de simuler la réponse spectrale du système et donc le courant de court-circuit de la cellule. Basée uniquement sur ces résultats théoriques, une composition d'électrolyte sera proposée. La fabrication et la caractérisation des DSSC confirmeront les prévisions théoriques. Enfin, une étude systématique des colorants pyridiniums sur les surfaces de ZnO et de TiO₂ sera effectuée.

La **conclusion** générale reprendra les principaux résultats présentés au cours de ce document et aboutira sur les perspectives scientifiques et technologiques liés aux DSSC.

I.7 Références

- [1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, P. Natl. Acad. Sci. USA 103 (2006) 15729-15735.
- [2] M. Venturi, M.T. Gandolfi, C.G. Ciamician, Dipartimento Di Chimica (G. Ciamician) Bologna.
- [3] G. Ciamician, Science (1912) 385-394.
- [4] K. Kalyanasundaram, Dye-Sensitized Solar Cells, EPFL Press, 2010.
- [5] J. Tadic, G. Moortgat, K. Wirtz, J. Photochem. Photobiol. A 177 (2006) 116-124.
- [6] G. Jones II, S.-H. Chiang, P.T. Xuan, J. Photochem. 10 (1979) 1-18.
- [7] K. Kanade, B. Kale, J. Baeg, S. Lee, C. Lee, S. Moon, H. Chang, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 98-104.
- [8] T. Pauporte, J. Rathousky, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7639-7644.
- [9] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341-357.
- [10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
- [11] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Chem. Mat. 14 (2002) 2812-2816.
- [12] O. Legrini, E. Oliveros, a M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.
- [13] D. Gourier, Structure Électronique Des Solides, ENSCP, 2006.
- [14] B. Equer, Energie Solaire Photovoltaïque, Ellipses, 1993.
- [15] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Chem. Rev. 95 (1995) 49-68.
- [16] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 17-43.
- [17] M.-C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. 104 (2004) 293-346.
- [18] S.T. Selvan, T.T.Y. Tan, D.K. Yi, N.R. Jana, Langmuir 26 (2009) 11631-11641.
- [19] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle, Angew. Chem. Int. Edit. 48 (2009) 2474-2499.
- [20] M.R. Wasielewski, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1910-1921.
- [21] M. Grätzel, Inorg. Chem. 44 (2005) 6841-6851.

- [22] P.D. Tran, V. Artero, M. Fontecave, *Energ. Environ. Sci.* 3 (2010) 727-747.
- [23] W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1966-1973.
- [24] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, A.O.T. Patrocinio, N.Y. Murakami Iha, J.L. Templeton, T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1954-1965.
- [25] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3451-3458.
- [26] A.J. Morris, G.J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1983-1994.
- [27] T.W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S.W. Ragsdale, F. a Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2132-2133.
- [28] M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1974-1982.
- [29] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 72 (1968) 437.
- [30] H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 143.
- [31] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* 261 (1976) 401.
- [32] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1216-1220.
- [33] J. Moser, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6557-6564.
- [34] P. Liska, N. Vlachopoulos, M.K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3686-3687.
- [35] J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2988-2990.
- [36] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [37] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595-6663.
- [38] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7802-7806.
- [39] T. Minami, *Semicond. Sci. Tech.* 20 (2005) S35-S44.
- [40] C.G. Granqvist, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 1529-1598.
- [41] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087-4108.
- [42] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338-344.

- [43] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613-4619.
- [44] V.M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Inter.* 2 (2010) 3677-3685.
- [45] R. Zhang, S. Kumar, S. Zou, L.L. Kerr, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 381-383.
- [46] T. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud, F.J. Vermersch, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 194-202.
- [47] N.O.V. Plank, I. Howard, A. Rao, M.W.B. Wilson, C. Ducati, R.S. Mane, J.S. Bendall, R.R.M. Louca, N.C. Greenham, H. Miura, R.H. Friend, H.J. Snaith, M.E. Welland, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18515-18522.
- [48] K. Prabakar, M. Son, W.-Y. Kim, H. Kim, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 12-14.
- [49] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J.T. Hupp, M.J. Pellin, *Nano Lett.* 7 (2007) 2183-2187.
- [50] Z. Liu, C. Liu, J. Ya, E. Lei, *Renew. Energ.* 36 (2011) 1177-1181.
- [51] H. Park, W.-R. Kim, H.-T. Jeong, J.-J. Lee, H.-G. Kim, W.-Y. Choi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 95 (2011) 184-189.
- [52] Y. Wang, Y. Liu, H. Yang, H. Wang, H. Shen, M. Li, J. Yan, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 119-123.
- [53] W. Zhang, D. Zhang, T. Fan, J. Gu, J. Ding, H. Wang, Q. Guo, H. Ogawa, *Chem. Mat.* 21 (2009) 33-40.
- [54] M. Li, Y. Liu, H. Wang, H. Shen, *Appl. Energ.* 88 (2011) 825-830.
- [55] E. Ramasamy, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22032-22037.
- [56] A.L. Viet, R. Jose, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. C* (2010) DOI : 10.1021/jp106515k.
- [57] H. Zheng, Y. Tachibana, K. Kalantar-Zadeh, *Langmuir* 11 (2010) 19148-19152.
- [58] S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1202-1205.
- [59] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10320-10321.
- [60] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1819-1826.
- [61] H. Tanaka, A. Takeichi, K. Higuchi, T. Motohiro, M. Takata, N. Hirota, J. Nakajima, T. Toyoda, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93 (2009) 1143-1148.

- [62] Z.-S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22449-55.
- [63] M.J. DeVries, M.J. Pellin, J.T. Hupp, *Langmuir* 26 (2010) 9082-9087.
- [64] S.M. Feldt, E. a Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16714-16724.
- [65] E.A. Gibson, A.L. Smeigh, L.L. Pleux, L. Hammarstr, F. Odobel, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* (2011) DOI : 10.1021/jp110473n.
- [66] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 2 (2010) 385-389.
- [67] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14710-14719.
- [68] T.N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 572-580.
- [69] J.D. Roy-mayhew, D.J. Bozym, C. Punckt, I.A. Aksay, *ACS Nano* 4 (2010) 6203-6211.
- [70] B.-xin Lei, W.-jie Fang, Y.-fang Hou, J.-yun Liao, D.-bin Kuang, C.-yong Su, *J. Photochem. Photobiol. A* 216 (2010) 8-14.
- [71] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen, Q. Meng, *Electrochemi. Commun.* 9 (2007) 596-598.
- [72] P. Hasin, M.A. Alpuche-aviles, Y. Li, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7456-7469.
- [73] M. Wang, A.M. Anghel, N.-le C. Ha, N. Pootrakulchote, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15976-15977.
- [74] X. Jiang, T. Marinado, E. Gabrielsson, D.P. Hagberg, L. Sun, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2799-2805.
- [75] S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1343-1349.
- [76] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* 20 (2004) 4205-4210.
- [77] J.E. Kroeze, N. Hirata, S. Koops, M.K. Nazeeruddin, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16376-16383.
- [78] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Comm.* (2008) 5194-5196.
- [79] <http://www.g24i.com/>.

- [80] H.-L. Lu, Y.-H. Lee, S.-T. Huang, C. Su, T.C.-K. Yang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 95 (2011) 158-162.
- [81] A. Hinsch, H. Brandt, W. Veurman, S. Hemming, M. Nittel, U. Würfel, P. Putyra, C. Lang-Koetz, M. Stabe, S. Beucker, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93 (2009) 820-824.
- [82] M. Gratzel, *C. R. Chimie* 9 (2006) 578-583.
- [83] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, V.A.D. Andrea, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1991-1993.
- [84] O. Schultz, S.W. Glunz, G.P. Willeke, *Prog. Photovoltaics* 12 (2004) 553-558.
- [85] A. Baumann, Y. Bhargava, Z.X. Liu, G. Nemet, *Photovoltaic Technology Review* (2004).
- [86] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C.D. Hart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, in: *The 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, 2001*, pp. 995-1000.
- [87] M. a Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovoltaics* 13 (2005) 209-216.
- [88] M.K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16835-16847.
- [89] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* 22 (2010) E135-E138.
- [90] H. Desilvestro, H. Ravi, in: *3rd Dye Solar Cell Industrialisation Conference, Nara, Japan, 2009*.

Chapitre II : Fondamentaux

*« Instruis-toi, fouine, furète,
Regarde tout, fais parler et parle peu »*
M. Druon, **Le Roi de Fer**

II.1 Electrodepôt de ZnO mésoporeux

Bien que le ZnO fût le premier oxyde utilisé pour les DSSC, aujourd'hui l'oxyde de titane est le semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication des DSSC. L'engouement pour ce matériau remonte à la publication de B. O'Regan et M. Grätzel dans laquelle ils montrent qu'il est possible d'utiliser une encre contenant des nanoparticules de TiO_2 pour réaliser la couche mésoporeuse de semiconducteur [1]. L'intérêt de cette méthode réside dans la simplicité de sa mise en œuvre. La synthèse des nanoparticules se fait par voie sol-gel (à basse température), l'encre ensuite élaborée n'a besoin que d'être étalée sur le verre conducteur avant d'être chauffée à 500°C [2]. Le TiO_2 , en plus de présenter un large gap (3,2 eV), d'avoir une bande de conduction sous le potentiel d'oxydation des complexes de ruthénium polypyridines à l'état excité et d'être synthétisable par voie sol-gel, est un matériau très stable chimiquement. Cette stabilité le rend compatible avec de nombreux groupements d'ancrage utilisés pour les colorants (acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques...) et avec les différentes molécules formant l'électrolyte. Néanmoins, c'est cette très grande stabilité qui oblige à passer par une étape de cuisson à 500°C afin de fritter les nanoparticules entre elles. Cette haute température empêche l'utilisation de substrats flexibles qui sont très intéressants pour fabriquer des systèmes photovoltaïques plus légers et indispensables pour fabriquer des cellules flexibles. Certaines techniques ont été mises au point pour fritter le TiO_2 à basse température, mais donnent des cellules avec des rendements beaucoup plus faibles.

L'oxyde de zinc est un candidat sérieux pour remplacer le TiO_2 . En effet, comme nous l'avons vu en introduction, il possède un large gap (3,37 eV), une mobilité électronique supérieure à celle du TiO_2 et des BV et BC aux mêmes énergies que celles de TiO_2 [3,4]. Le ZnO est un matériau plus réactif que le TiO_2 , ce qui permet de le synthétiser avec une grande

qualité cristalline et une diversité de structures importante à basse température [3,5]. Rappelons aussi, qu'historiquement, la première DSSC fut réalisée avec du ZnO par Gerischer *et al.*[6].

Structure du ZnO

Dans les conditions standards (température ambiante, pression atmosphérique), le ZnO cristallise dans une structure type wurtzite dont la maille conventionnelle est représentée sur la Figure II-1. Dans la nature, le ZnO est uniquement trouvé sous cette forme et il est appelé zincite par les minéralogistes (Figure II-1). Notons que la zincite est toujours trouvée sous des formes colorées (de l'orange au rouge foncé) à cause d'impuretés et que les cristaux, pyramidaux, sont très rares. La structure wurtzite correspond à deux sous-réseaux hexagonal-compacts formés respectivement par les atomes d'oxygène et de zinc. Les atomes de zinc occupent les sites tétraédriques du sous-réseau d'oxygènes et les oxygènes occupent les sites tétraédriques du sous-réseau de zinc. Cet environnement tétraédrique est caractéristique des semiconducteurs covalents (tel que le silicium, le carbone diamant...). Cette structure correspond au groupe d'espace $P6_3mc$. Les paramètres de maille, noté a et c , ont été déterminés expérimentalement et valent respectivement 3,2496 Å et 5,2042 Å [7]. Néanmoins, ses similarités avec des solides isolants ioniques (tels que MgO) font dire que le ZnO est un cas extrêmement ionique des solides covalents.

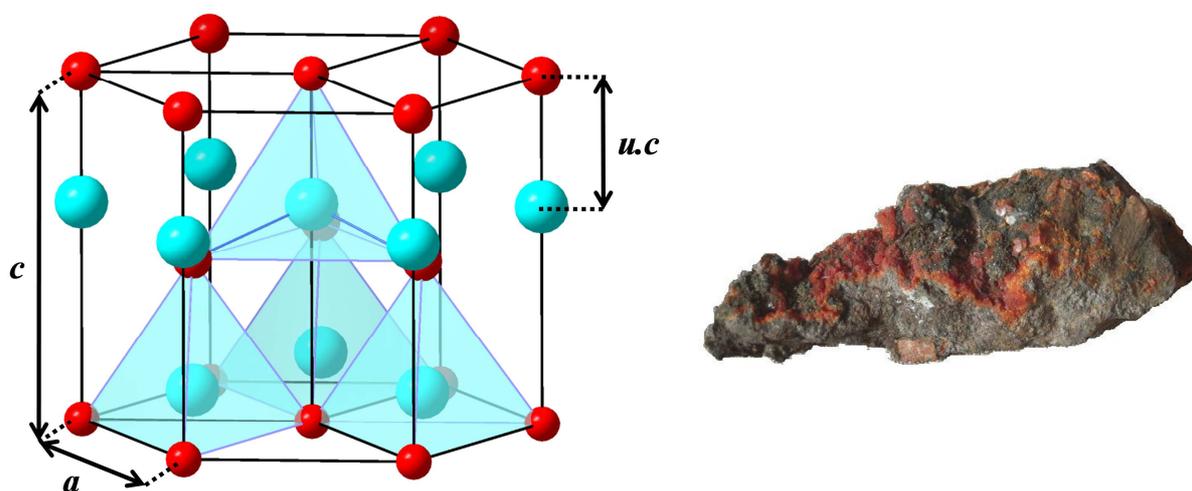


Figure II-1 : Maille conventionnelle de ZnO wurtzite (atomes de zinc en bleu et atomes d'oxygène en rouge) et photo d'un cristal de zincite (Natural history museum, London)

Du dépôt dense à la structure mésoporeuse

Comme nous l'avons dit précédemment, grâce à sa grande réactivité de surface, le ZnO peut être synthétisé à basse température par des méthodes douces. Parmi ces méthodes, la croissance hydrothermale de ZnO est probablement la plus employée. Elle consiste à

précipiter le ZnO, soit en solution, soit sur une surface (de verre-TCO pour l'application aux DSSC) sous forme d'un film, à partir d'un précurseur (ex : $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OAc)_2$...) en présence de molécules (ex : hexaméthylènetétramine, diéthylène glycol...) qui vont orienter la croissance du film en s'adsorbant sur certaines surfaces spécifiques de la structure cristalline. Cette croissance se fait en solution aqueuse, donc à moins de 100°C. Suivant les conditions de dépôt, de nombreuses structures peuvent être obtenues comme des nanofils [8-10], des nanocolonnes [11], des nanotubes [12], des nanoparticules [13,14]... Cette méthode possède néanmoins un inconvénient majeur qui est la présence de molécules organiques dans le film de ZnO à la fin de la préparation. Afin de les retirer, de nombreuses équipes passent par une étape de calcination (à environ 450°C), ce qui retire tout l'intérêt de la synthèse à basse température.

Le dépôt de ZnO par voie électrochimique est une autre manière, douce, de réaliser des films de ZnO. Cette méthode a été développée entre autre par Izaki et Omi [15] ainsi que Lincot *et al.* à la fin des années 1990 [5,16,17].

Le dépôt est réalisé dans un réacteur électrochimique, avec un montage à trois électrodes. L'électrode de travail est le verre-FTO. La contre électrode est un fil de zinc et l'électrode de référence est, dans notre cas, une électrode au calomel saturé (ECS). Le milieu réactionnel est composé d'un électrolyte support (ex : KCl [18]), d'un précurseur oxygéné (ex : O_2 [16], NO_3^- [15], H_2O_2 [19]...) et d'un sel de zinc (II) (ex : $ZnCl_2$) en solution dans l'eau. Si le potentiel cathodique appliqué entre l'électrode de travail et la référence est suffisamment élevé, le précurseur oxygéné va se réduire et former des ions hydroxydes suivant les réactions (II.1), (II.2) ou (II.3). Le pH augmente alors localement, au niveau de l'électrode de travail, comme cela a été mesuré par Peulon *et al.*[17]



Les ions Zn(II) vont précipiter pour former de l'hydroxyde de zinc(II) (réaction (II.4)). Si la température est suffisamment élevée, cet hydroxyde se déshydrate pour former de l'oxyde de zinc(II) (réaction (II.5)). Pauporté et Jirka ont montré que, cinétiquement, cette déshydratation est très lente à température ambiante (autour de 25°C) [20]. Néanmoins, même si d'un point de vue thermodynamique le ZnO est plus stable que le $Zn(OH)_2$ quelle que soit la température, il est nécessaire de travailler à des températures supérieures à 35°C pour avoir une déshydratation rapide, quantitative et donnant un ZnO possédant peu de défauts [18].



Dans ces conditions, le ZnO est naturellement dopé de type *n* (principalement à cause de défauts intrinsèques tel que des atomes de zinc interstitiels et des lacunes d'oxygène). La morphologie des films ainsi obtenus va dépendre de la concentration en Zn(II) initiale, de l'électrolyte support et de la température [18]. Ainsi, avec une concentration de 5 mM en ZnCl₂, KCl comme électrolyte support, à 70°C, on réalise un dépôt dense de ZnO. Par contre, si la concentration en ZnCl₂ est diminuée pour atteindre 0,2 mM, ce sont des nanofils qui seront obtenus. Pour ces deux conditions, les spectres de diffraction de rayons X des dépôts révèlent que le ZnO est cristallisé et texturé, c-à-d que la croissance du film s'est faite suivant un axe privilégié, ici l'axe *c*.

C'est par cette méthode que sont réalisés les nanofils de ZnO publiés par Lupan *et al.* [21] et utilisés pour faire des DSSC. Beaucoup d'équipes de recherche pensent que les nanofils de ZnO vont jouer un rôle important dans le domaine des DSSC à base de ZnO [22] car ces nanofils ont une très grande mobilité électronique (environ 1000 cm².V.s⁻¹[3]) due à leurs très bonnes cristallinités.

Afin d'obtenir du ZnO électrodéposé ayant une structure mésoporeuse, un agent structurant est ajouté dans le réacteur lors du dépôt : l'éosine Y (EY, Tableau I-1).

L'idée initiale était de réaliser lors du dépôt, *in situ*, un film hybride de ZnO sensibilisé par de l'EY. Il s'est avéré que, lors du dépôt, l'EY modifie la morphologie du ZnO. Lorsque le dépôt est réalisé à un potentiel de -0,8 V (vs ECS) et en présence d'EY, il ressort du bain électrochimique avec une couleur rouge. Des travaux [23] ont montré que l'EY était prisonnière de la matrice de ZnO et ne pouvait être retirée, ce qui signifiait que ce matériau hybride avait une porosité fermée. Par contre, si le dépôt est réalisé à un potentiel de -1,0 V, alors le film ressort incolore, et prend petit à petit une couleur rouge au contact de l'air et de la lumière. L'EY présente dans ce film peut être désorbée en plongeant l'échantillon dans une solution de KOH à un pH de 10,5, montrant que la porosité est, dans ces conditions, ouverte. Les mécanismes permettant d'expliquer ce comportement ont fait l'objet de nombreuses études. Notons l'article de Goux *et al.* qui couple des techniques de voltampérométrie, de spectroscopie et de RPE pour étudier ces mécanismes [24]. Ces résultats ont fait l'objet d'une revue écrite par Yoshida *et al.* [23] dont nous allons donner quelques conclusions. Lorsque l'EY est dans une solution de KCl (0,1 M), son potentiel de réduction est d'environ -1,1 V (vs ECS) et il s'agit d'une réduction monoélectronique. Mais lorsque des ions Zn²⁺ sont ajoutés

au milieu, ce potentiel augmente à -1,0 V (vs ECS) et des études électrochimiques ont montré qu'il s'agissait d'une réduction biélectronique. Les voltampérogrammes réalisés lors de ces études révélèrent que l'EY seule se réduit réversiblement (observation d'un pic en oxydation). Par contre en présence de Zn^{2+} , un pic retour n'est observé qu'à des potentiel très positifs (~0,6 V vs ECS). On peut donc parler de réduction quasi-irréversible. Des études RPE ont montré que l'EY forme des complexes avec Zn^{2+} et que la forme deux fois réduite de l'EY (noté EY^{2-}) forme des complexes extrêmement stables avec le zinc, ce qui explique qu'il n'y pas de pic retour en oxydation dans les voltampérogrammes d'EY en présence de Zn^{2+} [24]. De plus, il a été montré que l' EY^{2-} catalyse la réduction de l'oxygène lors du dépôt. Le mécanisme proposé pour la formation de ZnO poreux est donc le suivant :

- Dans le milieu réactionnel, l'EY interagit avec le Zn^{2+} ce qui abaisse son potentiel de réduction.
- Lorsque le potentiel imposé lors du dépôt est suffisamment bas (inférieur à -1,0 V (vs ECS)), l'EY est réduite deux fois et forme des complexes avec le Zn^{2+} . La nature exacte et l'arrangement de ces complexes restent encore indéterminés mais ce sont eux qui vont former des agrégats dans la matrice de ZnO en croissance lui donnant sa porosité ouverte. De plus, l' EY^{2-} va accélérer la réduction de l'oxygène. Dans ces conditions, la croissance est orientée suivant l'axe *c*.
- A la sortie de bain, le dépôt est incolore car l' EY^{2-} (dans les complexes avec le zinc) n'absorbe pas la lumière visible. Mais au contact de l'air et de la lumière, la molécule se réoxyde pour redonner sa forme native colorée.

Yoshida *et al.* ont montré que le film hybride ainsi formé ne générerait qu'un faible photocourant (0,33 mA/cm²) [25]. Par contre, en désorbant l'EY en plaçant l'échantillon dans une solution de KOH à un pH de 10,5, et en réadsorbant de l'EY sur la surface vierge de l'échantillon, ils montrèrent que le photocourant passait à 5,9 mA/cm². La différence entre ces deux résultats vient de l'arrangement de l'EY dans les pores du ZnO. En effet, l'EY dans le dépôt, à la sortie du bain, remplit l'intégralité des pores. Or, seules les molécules de surface sont actives pour la photoconversion. Donc, dans le cas de l'échantillon brut (à la sortie du bain), la majeure partie de la lumière est absorbée par des molécules qui ne sont pas en contact avec la surface et qui donc n'injecteront pas d'électrons dans le ZnO. Dans les échantillons désensibilisés puis resensibilisés, seule une monocouche d'EY est adsorbée à la surface des pores. La lumière est absorbée uniquement par des molécules en contact avec la surface et qui pourront injecter un électron dans la BC du ZnO.

En conclusion, le ZnO électrodéposé en présence d'EY (à un potentiel adapté) permet de donner un matériau poreux. La surface des pores est rendue accessible par un traitement doux, à température ambiante. Ce ZnO peut être utilisé comme semiconducteur pour les DSSC, comme l'ont montré Yoshida *et al.* [25]. Ce matériau a de même trouvé des applications dans le domaine de la photodégradation de polluants [26].

Notons aussi que de nombreuses autres molécules ont été étudiées comme agent structurant lors de l'électrodépôt du ZnO telles que le dodécylsulfate [27] ou encore des phtalocyanines [28]. Dans ce dernier cas, l'orientation des films a été modifiée par rapport aux films déposés en présence d'EY avec un axe *c* non pas perpendiculaire à la surface mais parallèle à celle-ci.

Protocole d'électrodépôt

Un protocole a été mis au point pour réaliser les dépôts de ZnO pour fabriquer des DSSC. Ces dépôts ont été réalisés sur du verre-FTO (nommé substrat par la suite) d'une dimension d'environ 3x3 cm². A toutes les étapes, l'eau utilisée est de qualité milliQ (18,2 MΩ). Avant le dépôt, le verre-FTO est lavé avec du liquide dégraissant, puis il est placé dans 30 mL d'acétone dans un bain à ultrasons pendant 5 min. L'acétone est ensuite remplacée par 30 mL d'éthanol suivi de 5 min d'ultrasons. Ces premières étapes ont pour objectif de nettoyer la surface du verre-FTO. Le substrat est ensuite sorti de l'éthanol, est rincé abondamment avant d'être placé dans 30 mL d'une solution d'acide nitrique à 45% sous ultrasons pendant 2 min. Cette étape est un premier traitement de surface qui facilite la nucléation du ZnO à la surface du FTO. Le substrat est ensuite rincé abondamment et placé sur une électrode tournante. Cette électrode est introduite sur un pentacol (Figure II-2). Le précurseur oxygéné qui est utilisé est l'oxygène moléculaire car sa cinétique de réduction est élevée et car il ne forme pas de sous-produits. Différents traitements électrochimiques sont alors appliqués sur l'électrode.

- Un prétraitement. Cette étape consiste à réduire de l'oxygène moléculaire sur la surface du verre-FTO. Elle se fait à -1,05 V (vs ECS), à 70°C, dans une solution de KCl à 0,1 M après que la solution a été saturée en oxygène. Un bullage d'oxygène est conservé pendant le traitement. La vitesse de rotation de l'électrode est de 300 tr/min et la contre électrode est un fil de platine. Cette étape permet d'accélérer la réduction de l'oxygène sur la surface et de rendre le dépôt de ZnO qui suivra plus adhérent. Cette accélération de la réduction est caractérisée par l'augmentation de la densité du courant circulant dans le système en fonction du temps (Figure II-3a). On peut aussi remarquer un décalage du pallier de réduction de l'oxygène vers les faibles potentiels cathodiques (Figure II-3b) en

accord avec une réduction plus « facile » de l'oxygène au fur et à mesure du prétraitement. Qualitativement, nous avons observé que les dépôts de ZnO qui suivent le prétraitement sont plus adhérents pour des temps de prétraitement inférieurs à 15 min et sont moins pour des temps supérieurs. C'est la raison pour laquelle nous avons fixé le temps de prétraitement à 15 min.

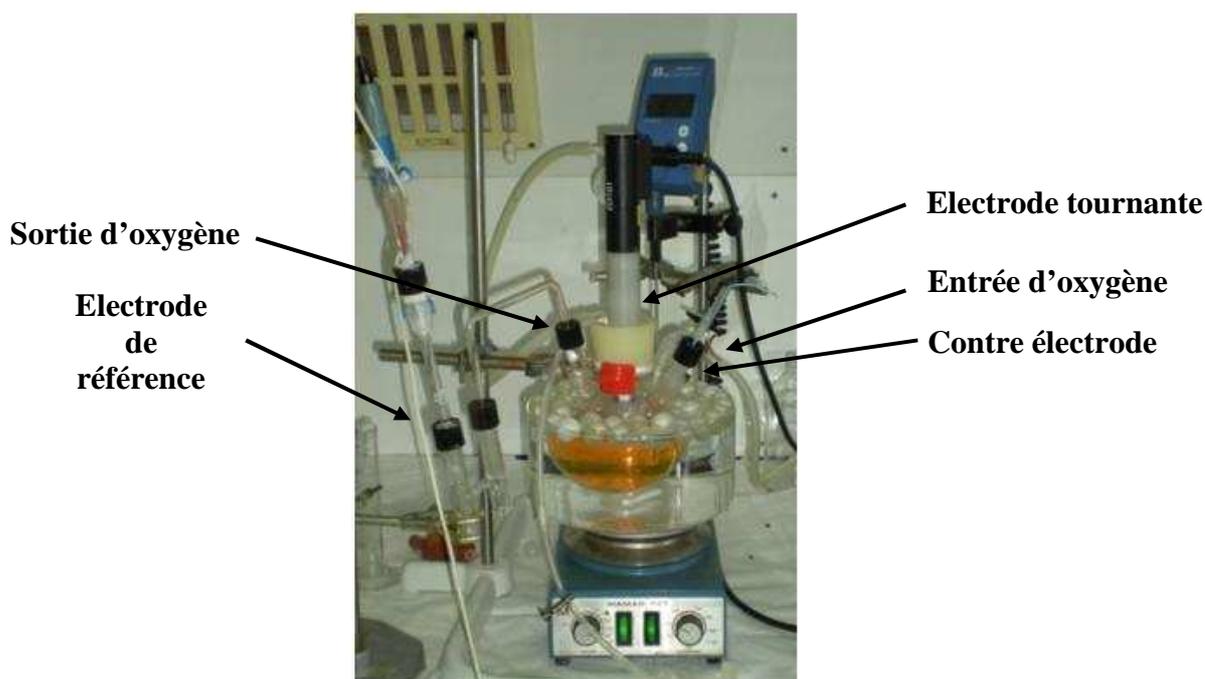


Figure II-2 : Photo du montage d'électrodépôt de ZnO

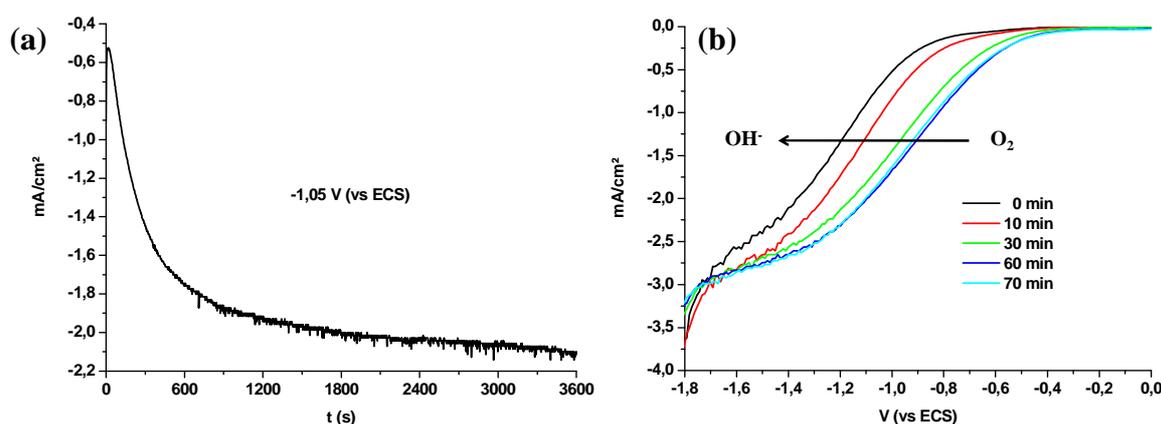


Figure II-3 : (a) Evolution du courant en fonction du temps lors du prétraitement. (b) Voltampérogrammes linéaires en fonction du temps de réduction de l'oxygène.

- Dépôt d'une couche dense de ZnO. Ce premier dépôt de ZnO sur la surface doit permettre d'empêcher le contact entre l'électrolyte et le verre-FTO dans la cellule finale, limitant ainsi le phénomène de recombinaison. Il permet aussi d'améliorer l'adhérence du dépôt poreux qui sera fait ensuite. Cette sous couche a été proposée par Dentani *et al.* [29] Pour réaliser ce dépôt, une solution concentrée de ZnCl₂ est ajoutée au milieu réactionnel après

le prétraitement, permettant d'atteindre une concentration de 5 mM en ZnCl_2 . Le film dense est réalisé en imposant un potentiel de -1,0 V (vs ECS) pendant 10 min, à 70°C et en utilisant une contre électrode de zinc métallique. La densité de courant en fonction du temps est représentée sur la Figure II-4. Il s'agit de la forme standard de la densité de courant lors d'un dépôt de ZnO dense [5]. Sa forme caractéristique s'explique de la manière suivante. Au début du dépôt, des germes de ZnO se forment à la surface du FTO augmentant la surface pour le passage du courant ce qui augmente l'intensité du courant cathodique. Les germes de ZnO finissent par fusionner, diminuant du même coup la surface de contact entre la surface de l'oxyde et la solution et donc la densité de courant cathodique. L'épaisseur du dépôt ainsi obtenu est d'environ 700 nm.

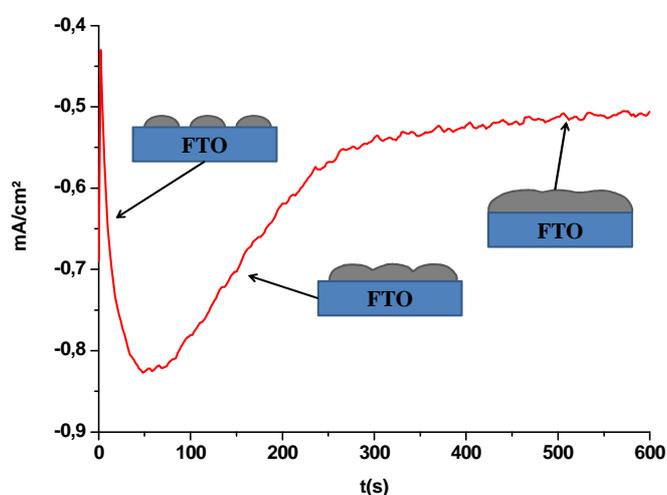


Figure II-4 : Densité de courant en fonction du temps lors d'un dépôt de ZnO dense. Les zones grises des schémas représentent le ZnO en croissance

- Le dépôt de la couche mésoporeuse. Une solution aqueuse d'EY est ajoutée dans le milieu réactionnel afin d'atteindre une concentration 50 μM en EY. Cette concentration a été déterminée par Pauporté *et al.* comme étant celle maximisant la surface spécifique de la structure mésoporeuse [26]. Le dépôt est réalisé à 70°C avec un potentiel de -1,0 V (vs ECS) et en utilisant un fil de zinc comme contre électrode. La gamme de potentiel exploitable est réduite, car celui-ci doit être suffisamment négatif (inférieur à -0,9 V) pour réduire l'EY mais doit rester supérieur au potentiel de réduction des Zn^{2+} en zinc métallique (-1,3 V vs ECS). La densité de courant en fonction du temps est rapportée sur la Figure II-5. Nous pouvons noter que le courant est plus intense en présence de l'EY que lors du dépôt du ZnO dense, conséquence de l'activité catalytique de l'EY²⁻.
- L'EY est ensuite désorbée du film en laissant tremper le dépôt pendant 3-4h dans une solution de KOH à un pH de 10,5.

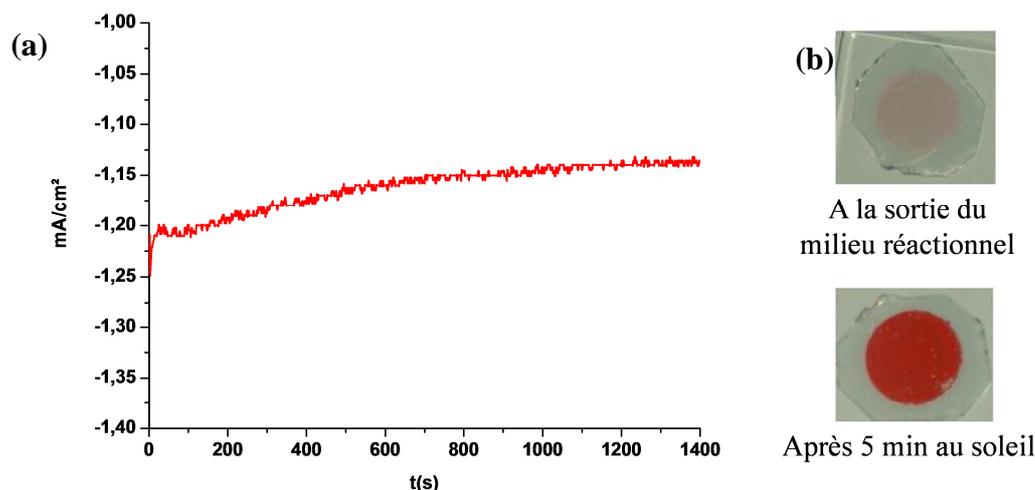


Figure II-5 : (a) Densité de courant en fonction du temps lors du dépôt mésoporeux. (b) Aspect de l'échantillon lorsqu'il est sorti du bain de dépôt et après 5 min à l'air et la lumière.

Caractérisation des dépôts.

La texturation des dépôts de ZnO mésoporeux est très nettement visible sur leurs diffractogrammes (Figure II-6). On ne voit que les pics de diffraction des plans $\{0002\}$ et $\{10-13\}$. Cela révèle que ces plans sont très largement majoritaires dans la structure du dépôt et donc que le ZnO a crû selon l'axe c . Nous en déduisons aussi que les plans de surface majoritaires sont ceux parallèles à l'axe c , c'est-à-dire la famille de plans $\{10-10\}$. Ce sera donc cette surface qui sera ensuite modélisée pour simuler l'adsorption de molécule lors des calculs théoriques.

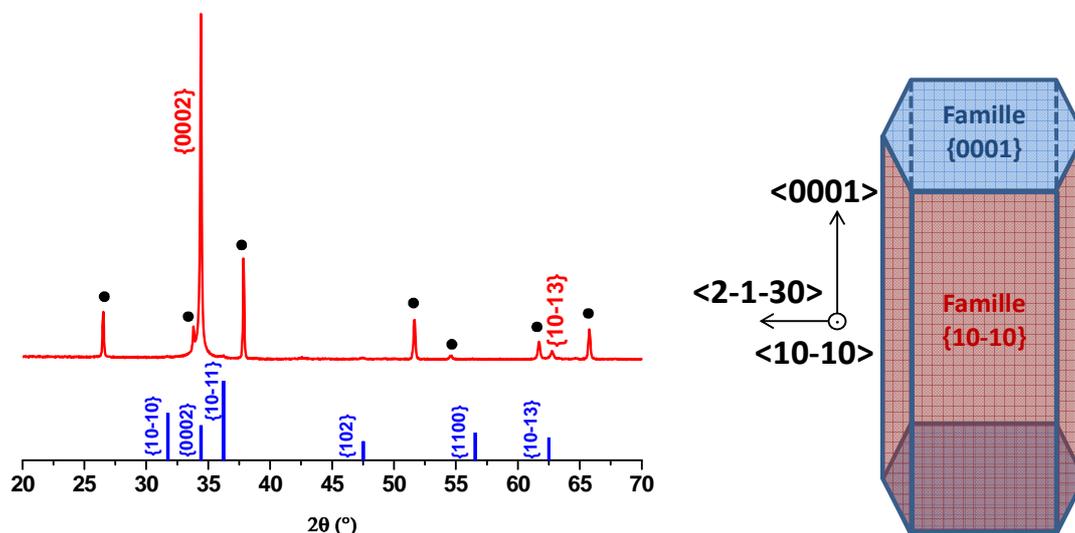


Figure II-6 : Diffractogramme d'un dépôt de ZnO mésoporeux, $\text{CuK}\alpha$ (à gauche). La courbe rouge est la courbe expérimentale (en points noirs les pics du FTO) et les histogrammes bleus représentent les pics de diffraction d'un ZnO bulk. A droite, représentation schématique des familles de plans équivalents aux plans $\{0001\}$ et $\{10-10\}$ sur une maille hexagonale conventionnelle et certaines directions caractéristiques

La porosité des films électrodéposés est observable par microscopie électronique à balayage (MEB), Figure II-7. Il apparaît qu'avant la désorption de l'EY, la structure possède

un aspect dense (Figure II-7a et b). La structure poreuse est dévoilée une fois que l'EY est désorbée (Figure II-7c et d). Notons que les pores ont une dimension de l'ordre de 10-20 nm, ce qui permet bien de parler de structure mésoporeuse selon la définition de l'IUPAC.

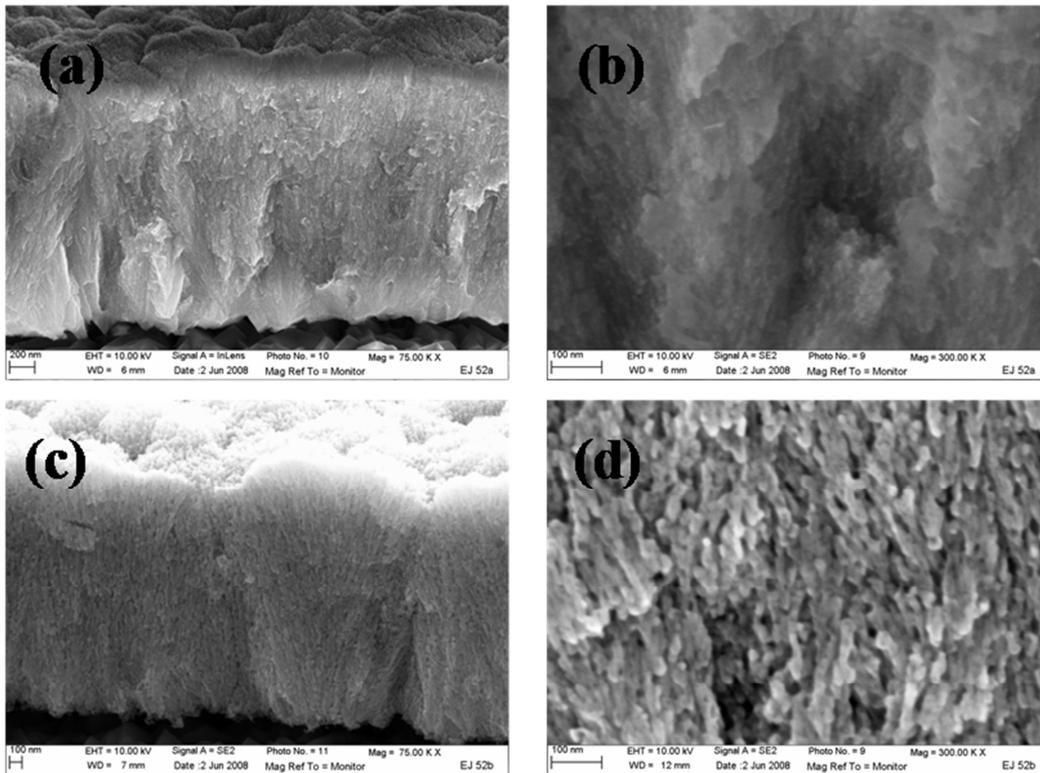


Figure II-7 : Images MEB de couches de ZnO avant désorption (a et b) et après désorption de l'EY (c et d)

La surface spécifique de ces échantillons a été déterminée par les isothermes d'adsorption de Kr, par J. Rathousky [30]. Pour les échantillons bruts, à la sortie du bain d'électrodépôt, la surface spécifique mesurée est pratiquement nulle. Après désorption de l'EY, une surface spécifique de $28 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ est observée, révélant à la fois la grande porosité de l'échantillon et que la porosité est ouverte. Une observation intéressante a été faite sur ces échantillons. Si de l'EY est de nouveau adsorbée puis désorbée de l'échantillon, la surface spécifique augmente à $62 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Cela signifie qu'il y a une modification structurale, réduisant la taille des pores, de l'échantillon lors de l'adsorption du colorant dans la structure.

Enfin, le spectre UV-Vis en transmission du film de ZnO mésoporeux est représenté sur la Figure II-8. Nous observons qu'au-dessus de 370 nm, le dépôt laisse passer plus de 80% de la lumière (les 20% restants sont rétrodiffusés) alors qu'au-dessous toute la lumière est absorbée. Ce phénomène est en accord avec un ZnO possédant un gap direct d'environ 3,4 eV. Les fluctuations de la transmission observée au-dessus de 370 nm sont des franges d'interférence liées aux couches minces de ZnO et FTO.

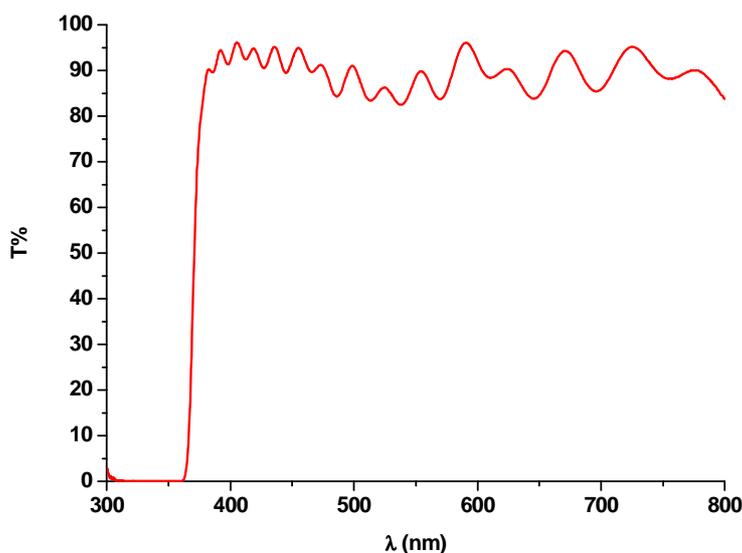


Figure II-8 : Spectre UV-Vis en transmission (référence verre-FTO) d'une couche de ZnO mésoporeux

Ces différentes caractérisations nous ont donc révélé que le ZnO obtenu par le procédé électrochimique présenté plus haut possède une texturation très marquée, une grande surface spécifique et une bonne transparence. Ce ZnO est donc un candidat intéressant comme semiconducteur pour les DSSC. Notons que le meilleur rendement de photoconversion obtenu avec une cellule à base de ZnO, 5,6%, l'a été avec ce ZnO mésoporeux électrodéposé par Yoshida *et al.* [23]

L'influence de la morphologie du ZnO sur le rendement de photoconversion a été l'objet d'une publication dans le journal *ACS Applied Materials and Interfaces* [30].

II.2 Fabrication d'une cellule solaire à colorants.

Cette section présente le protocole de réalisation d'une cellule tel qu'il a été mis au point lors de ce doctorat.

La photoanode

- L'échantillon de ZnO mésoporeux est placé dans une étuve à 150°C pendant une heure. Cette étape permet de bien sécher les pores et, de plus, nous avons montré que ce passage à moyenne température induisait une diminution du gap (qui passait de 3,45 eV à 3,38 eV), Figure II-9, et une diminution du paramètre de maille c [30]. Notre interprétation de ces phénomènes est qu'il doit rester de l'hydroxyde de zinc dans le film à la fin de l'électrodépôt et que le passage à 150°C finit par le déshydrater complètement. Notons que la température utilisée ici est compatible avec les substrats en plastique.

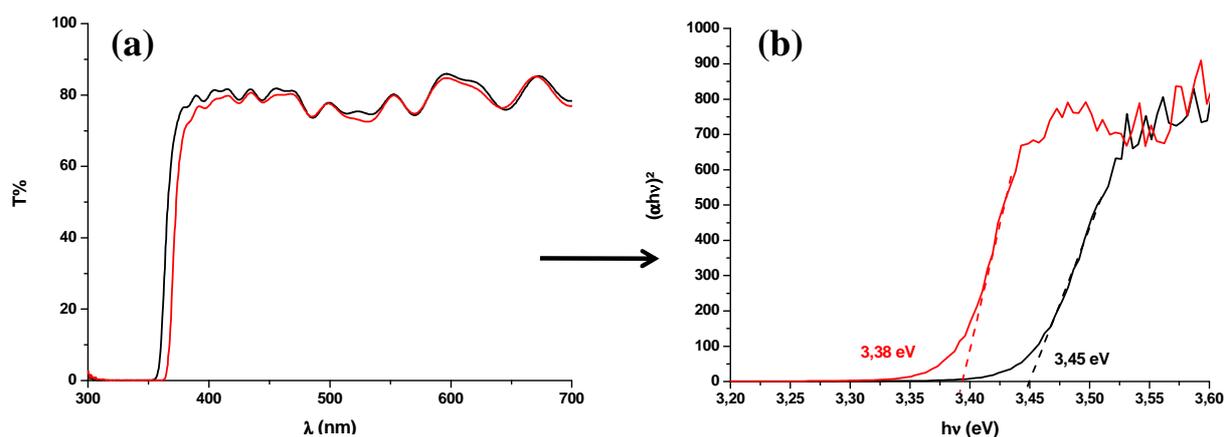


Figure II-9 : (a) Spectres UV-Vis (en transmission) d'un échantillon avant (noir) et après (rouge) passage à 150°C. (b) Détermination des gaps des échantillons à partir des spectres UV-Vis.

- A la sortie de l'étuve, l'échantillon est placé dans une solution de colorants (avec une concentration autour de 0,5 mM, dépendante du colorant). Le solvant est un composé organique (éthanol, acétonitrile...) et est fraîchement distillé. La température de la solution de colorant et le temps de la sensibilisation dépendent du colorant. Il est possible d'ajouter l'acide cholique, mentionné auparavant (Figure I-12), dans la solution de colorant, à une concentration de 1 mM.
- Après adsorption du colorant, l'échantillon est rincé par un solvant sec.

L'électrolyte

La composition de l'électrolyte dépend beaucoup du colorant utilisé, car certains additifs ne sont pas compatibles avec certains couples oxyde-colorant. Voici l'électrolyte standard pour une cellule à base de ZnO [29,31,32] :

- 0,5 M de I^- (sous forme d'iodure de tétrabutylammonium ou d'iodure de 1-propyl-3-méthylimidazolium).
- 0,05 M de I_2
- Solvant : acétonitrile

La contre électrode

- Un échantillon de verre-FTO est placé dans 30 mL d'acétone pendant 5 min aux ultrasons. L'opération est recommencée avec de l'éthanol.
- Le verre-FTO est ensuite chauffé à 450°C dans un four pendant 30 min.
- Une fois que le verre est revenu à température ambiante, une goutte d'une solution de H_2PtCl_6 (5 mM dans de l'isopropanol) est déposée à sa surface.
- Lorsque la solution de sel de platine a séché, l'échantillon est chauffé à 385°C pendant 30 min.

- A la sortie du four, la contre électrode est toujours transparente et possède un reflet gris.
Par cette méthode, le platine déposé n'est pas une couche homogène sur la surface mais prend plutôt l'aspect d'îlots déposés sur le verre-FTO [33].

Assemblage

L'assemblage des différents éléments d'une cellule scellée est le suivant :

- La photoanode et la contre électrode (percée) sont placées en décalé l'une au-dessus de l'autre et sont séparées par une feuille de Surlyn (plastique thermocollant) qui permettra de sceller la cellule.
- L'ensemble est tenu par deux pinces Aclé et chauffé 40 s à 120°C. Les deux pinces sont ensuite retirées et la structure photoanode/Surlyn/contre électrode est solidaire (Figure II-10).



Figure II-10 : Vue en coupe de l'assemblage photoanode/Surlyn/contre électrode

- L'électrolyte est injecté dans la cellule par le trou de la contre électrode au moyen d'une seringue. La cellule est placée sous vide afin que les dernières bulles d'air présentes dans la cavité qui contient l'électrolyte s'échappent.
- Le trou de la contre électrode est bouchée par une feuille de papier aluminium sur laquelle du Surlyn a été déposé.
- Un cache est posé sur la photoanode afin de ne pas illuminer la zone de la cellule en vis-à-vis du trou de la contre électrode. Afin d'améliorer les contacts, du cuivre est déposé au bout des deux électrodes.

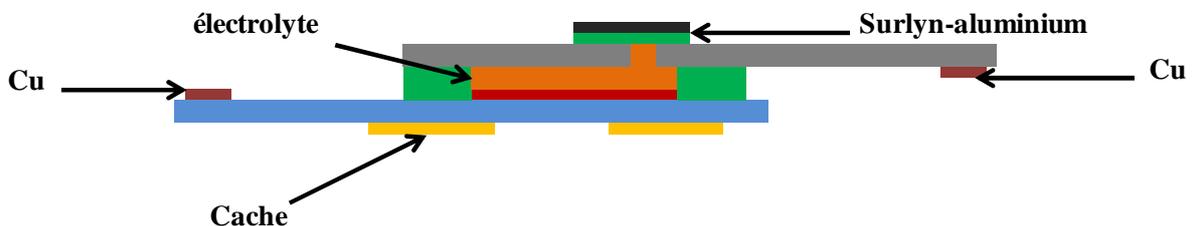


Figure II-11 : Vue en coupe d'une cellule scellée

Le résultat final est représenté sur la Figure II-11. Notons qu'il est possible de ne pas sceller la cellule. Dans ce cas, la contre électrode est placée directement sur la photoanode et l'ensemble est tenu par des pinces Aclé. L'électrolyte est déposé par une pipette entre les deux plaques et pénètre par capillarité dans la cellule. Les cellules non scellées sont très

rapides à assembler mais ne fonctionnent que quelques minutes. Il faut donc choisir le protocole de montage des cellules en fonction de l'étude que l'on souhaite faire.

II.3 Caractérisations

Une fois montée, la cellule peut être caractérisée par différentes techniques qui vont nous permettre non seulement d'accéder au rendement global de photoconversion mais aussi d'étudier différents mécanismes intervenant lors de son fonctionnement.

La caractéristique intensité-potentiel (J-V)

Il s'agit de la caractéristique fondamentale des cellules solaires (quel que soit le type de cellule). Elle permet d'accéder au rendement de photoconversion du dispositif (noté η). Elle est obtenue en effectuant un balayage en tension de la cellule, d'une surface définie, sous un éclairage défini (généralement AM1,5). La forme mathématique générale d'une telle courbe est donnée par la relation suivante où J_{ph} est le photocourant, J_D le courant à l'obscurité, V la tension aux bornes de la cellule, k la constante de Boltzmann, T la température, R_S une résistance série, R_{SH} une résistance parallèle et m le facteur de diode.

$$J = -J_{ph} + J_D \left(e^{\frac{e(V+JR_S)}{mkT}} - 1 \right) + \frac{V + JR_S}{R_{SH}} \quad (\text{II.6})$$

Lorsque la cellule est en mode production de courant, J et V sont de signes opposés (car la puissance fournie doit être négative). Néanmoins, par convention, on trace, après la mesure, la caractéristique J-V dans le premier quadrant du plan (J et V positifs).

Un exemple de courbe J-V est présenté sur la Figure II-12. La tension de circuit ouvert (V_{oc}) est définie comme la tension à laquelle le courant est nul. Le courant de court-circuit (J_{sc}) est défini comme le courant auquel la tension est nulle. Le rendement de photoconversion est le rapport de la puissance maximale débitée par la cellule (notée P_m) et de la puissance lumineuse incidente (notée P_i , et qui vaut 100 mW/cm^2 pour un spectre AM1,5). Le facteur de forme (FF) représente la non idéalité de la courbe par rapport à une fonction « marche ». Son calcul est réalisé via l'équation (II.7). Il vaut 100% si la caractéristique est une fonction « marche » et 25% si la caractéristique est une droite.

$$FF = \frac{J_m V_m}{V_{oc} J_{sc}} \quad (\text{II.7})$$

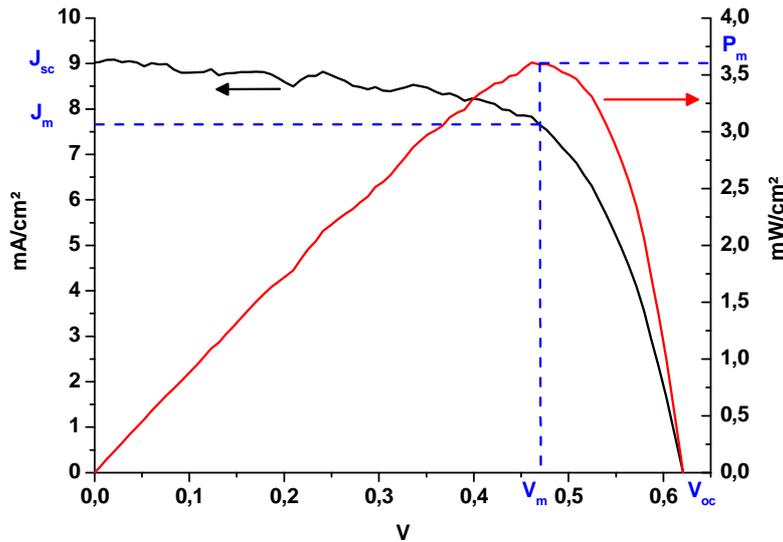


Figure II-12 : Caractéristique J-V (noir) et puissance correspondante (rouge) d'une cellule (ZnO/D149) sous éclairage AM1,5. Les paramètres de cette cellule sont $J_{sc} = 9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,62 \text{ V}$, $FF = 64\%$ et $\eta = 3,6 \%$.

Nous pouvons aussi tracer la caractéristique J-V dans l'obscurité. Cela donne accès au courant d'obscurité qui nous renseigne sur les processus de recombinaison. Une surface de ZnO bien passivée vis-à-vis de la recombinaison aura un faible courant d'obscurité.

La réponse spectrale

La réponse spectrale (IPCE, de l'anglais « incident-photon-to-electron-conversion-efficiency ») est une technique qui permet de déterminer, à une longueur d'onde donnée, le taux de photons convertis en électrons dans le circuit externe par une cellule. Cette mesure se fait à des puissances faibles pour que le photocourant ne soit pas limité par les phénomènes de diffusion dans l'électrolyte. L'IPCE est obtenue en mesurant le courant à la sortie de la cellule et la puissance lumineuse incidente par la relation (II.8).

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{e} \frac{J(\lambda)}{\lambda \phi(\lambda)} = 1239,84 \frac{J(\text{mA/cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \phi(\text{mW/cm}^2)} \quad (\text{II.8})$$

La réponse spectrale peut aussi être formulée sous la forme d'un produit de trois rendements :

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) * \phi_{inj} * \eta_{coll} \quad (\text{II.9})$$

où $LHE(\lambda)$ représente le rendement d'absorption des photons (light-harvesting-efficiency) par le colorant, ϕ_{inj} représente le rendement d'injection de l'électron du colorant au semiconducteur et η_{coll} est le rendement de collection des charges par l'électrode.

La Figure II-13 présente les réponses spectrales d'une cellule ZnO/D149 illuminée respectivement du côté de la photoanode et du côté de la contre électrode. Lors de l'illumination du côté de la photoanode, nous pouvons supposer que, compte tenu de la faible intensité lumineuse, toute la lumière est absorbée très rapidement par le colorant proche du

FTO. Les électrons injectés, dans ce cas, atteignent rapidement le contact arrière de l'électrode (c-à-d le FTO) et ne sont pas capturés par I_3^- . Cela signifie que η_{coll} est proche de 100% et que LHE est aussi proche de 100% pour les longueurs d'onde d'absorption maximum du colorant. La courbe rouge représente donc l'injection électronique du colorant vers le semiconducteur, Φ_{inj} (qui est d'environ 70% autour de 530 nm). L'IPCE lors de l'illumination du côté de la contre électrode est aussi intéressante. Nous observons que sous 440 nm, il n'y a presque plus de photons convertis en électrons dans le circuit externe. Cela est dû à l'absorption de l'électrolyte (cf Figure I-10). A 530 nm, par contre, l'absorption de l'électrolyte ne peut pas être responsable de la faible valeur d'IPCE (21%). En supposant que tous les photons sont absorbés par le colorant (LHE de 100%) et qu'ils sont injectés avec un rendement de 60%, alors cette baisse est due à une chute de rendement de collecte des électrons injectés, η_{coll} . Cela s'interprète de la manière suivante : lors d'une illumination par la contre électrode, les colorants absorbant puis injectant les électrons sont loin du contact arrière de la photoanode. Les électrons doivent donc diffuser dans tout le film de ZnO avant d'atteindre le FTO, ce qui implique une probabilité importante de se faire capturer par I_3^- . A 530 nm, on peut estimer η_{coll} à seulement 30% lors d'un éclairage par la contre électrode (rapport entre les deux valeurs d'IPCE à 530 nm).

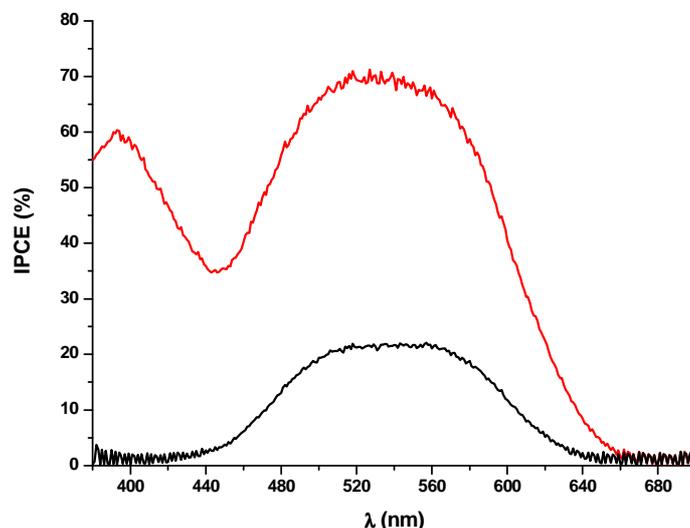


Figure II-13 : IPCE d'une cellule (ZnO/D149) illuminée par la photoanode (rouge, corrigée par la réflexion du verre-FTO) ou par la contre électrode (noir, corrigée par la réflexion de la contre électrode).

La réponse spectrale permet aussi, en appliquant la relation (II.10), d'accéder au courant de circuit ouvert, J_{sc} , de la cellule. Nous avons donc deux méthodes à notre disposition pour mesurer ce courant : la réponse spectrale et la caractéristique J-V.

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int IPCE(\lambda) \times \lambda \times \phi_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (II.10)$$

La réponse spectrale de la cellule caractérisée sur la Figure II-12 est représentée sur la Figure II-14a. En appliquant la relation (II.10) (Figure II-14b) nous déduisons un courant de court-circuit d'environ 8,5 mA/cm² ce qui est proche de la valeur obtenue sur la courbe J-V, 9,0 mA/cm².

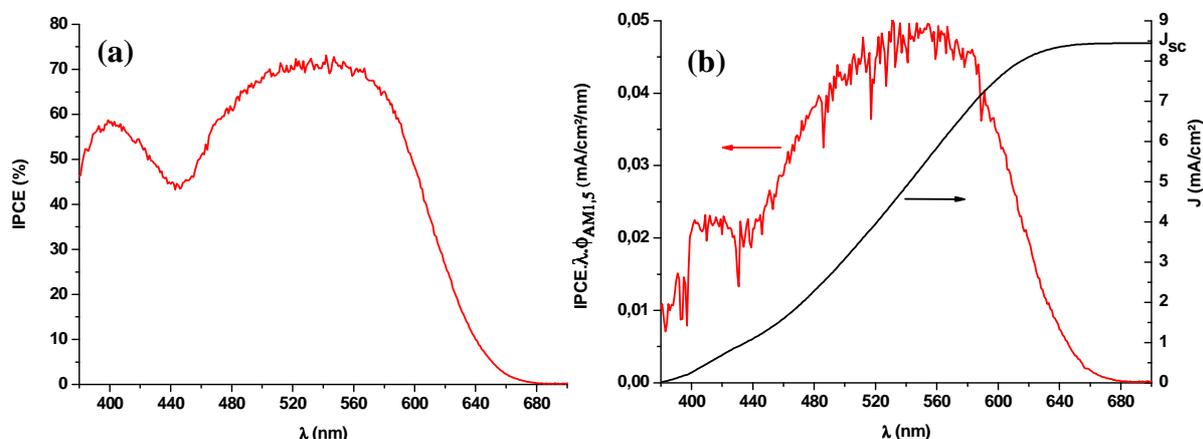


Figure II-14 : (a) IPCE d'une cellule ZnO/D149 et (b) détermination de J_{sc} à partir de la réponse spectrale

La réponse spectrale est donc une méthode complémentaire aux caractéristiques J-V. Elle permet d'étudier certains mécanismes intervenant dans le fonctionnement des DSSC comme l'injection électronique du colorant vers le semiconducteur.

La spectroscopie d'impédance

Cette méthode de caractérisation pour les DSSC a été développée par J. Bisquet [34], [35].

La spectroscopie d'impédance est très utilisée dans le domaine des DSSC car elle permet de décomposer les différentes étapes de fonctionnement de la cellule.

Bien que cette méthode de caractérisation a été couramment utilisée durant ce doctorat, elle n'est pas une des méthodes privilégiées pour les études présentées dans ce document. Ainsi une description plus détaillée est faite en Annexe II.

Sa principale utilité est de mesurer le temps de vie d'un électron injecté dans le semiconducteur. Ce temps est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes dans le cas de ZnO [30] et peut atteindre quelques centaines de millisecondes pour le TiO₂ [36]. Le temps de vie de l'électron injecté est fini à cause de la recombinaison avec I₃⁻. Si ce temps est long, cela signifie que la vitesse de recombinaison est faible.

Cette section sur les caractérisations de cellules nous a permis de voir qu'il était possible à la fois de déterminer le rendement global de photoconversion mais aussi d'étudier plus finement différents mécanismes intervenant dans la cellule.

Nous allons maintenant présenter les méthodes théoriques utilisées pour étudier les DSSC lors de ce doctorat.

II.4 Méthodes de chimie théorique

Etant donné que nous nous intéressons à des processus électroniques (absorption UV-Visible, transferts d'électrons...), l'approche théorique que nous devons utiliser doit étudier la structure électronique de la matière au niveau quantique.

L'équation de Schrödinger

L'objectif de cette thèse est d'étudier les différents constituants des DSSC ainsi que leurs interactions. Du point de vue de la modélisation, ces études ont été réalisées soit par une approche moléculaire (pour les colorants et les additifs) soit par une approche périodique (lors de l'adsorption de molécules sur la surface du ZnO). Nous avons utilisé des méthodes de calculs dites *ab initio* pour réaliser ces travaux. Ces méthodes essaient de résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps qui permet de décrire de manière quantique la structure électronique des atomes et des molécules.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation, l'opérateur H est l'Hamiltonien du système, E et Ψ étant respectivement une valeur propre de H (correspondant à l'énergie du système) et Ψ le vecteur propre de H associé à E (correspondant à la fonction d'onde multiélectronique du système).

Dans le cas de molécules polyatomiques et multiélectroniques, l'Hamiltonien prend la forme suivante (en unité atomique¹).

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{II.13})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_i^{\text{électrons}} \nabla_i^2 + \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_{B>A}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_i^{\text{électrons}} \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_i^{\text{électrons}} \sum_{j>i}^{\text{électrons}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.14})$$

Dans cette équation, le premier terme correspond à l'énergie cinétique des noyaux, le second à l'énergie cinétique des électrons, le troisième à la répulsion coulombienne des noyaux, le quatrième à l'attraction coulombienne des électrons et des noyaux et le dernier à la répulsion coulombienne des électrons.

¹ $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

Afin de rendre cette équation plus aisée à résoudre, une première approximation (dite approximation de Born-Oppenheimer) est généralement faite. Selon cette approximation, étant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, on peut considérer que le nuage électronique s'adapte instantanément au mouvement des noyaux. Autrement dit, les électrons ne voient que le potentiel généré par les noyaux immobiles. Nous pouvons donc découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux. L'Hamiltonien est alors la somme d'un Hamiltonien nucléaire, H_{nucl} , et d'un Hamiltonien électronique, H_{el} (équation II-15). Si nous figeons la position des noyaux, il est possible d'écrire une équation de Schrödinger ne dépendant que des positions des électrons (les positions des noyaux n'étant que des paramètres dans cette nouvelle équation). Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde totale du système est le produit d'une fonction d'onde électronique, Ψ_{el} , et d'une fonction d'onde nucléaire, Ψ_{nucl} .

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (II.15)$$

$$H_{el} \Psi_{el}^{RA}(r_i) = E_{el}^{RA} \Psi_{el}^{RA}(r_i) \quad (II.16)$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{électrons}} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_i^{\text{électrons}} \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_i^{\text{électrons}} \sum_{j>i}^{\text{électrons}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (II.17)$$

L'énergie totale du système est alors la suivante.

$$E_{tot} = E_{el}^{RA} + \sum_A^{\text{noyaux}} \sum_{B>A}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (II.18)$$

A partir de maintenant, nous nous placerons systématiquement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'Hamiltonien du système sera l'Hamiltonien électronique et la fonction d'onde sera la fonction d'onde multiélectronique.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique, faisant appel à différents types d'approximations. Elles peuvent être classées en deux catégories : les méthodes fondées sur la théorie Hartree-Fock et les méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DTF). Ce sont ces dernières que nous avons utilisées lors des différentes études présentées dans ce document.

La théorie de la fonctionnelle de la densité.

La DFT est une méthode quantique permettant d'étudier la structure électronique des systèmes. Elle se distingue des méthodes dites post-Hartree-Fock par l'utilisation de la densité électronique du système et non de sa fonction d'onde multiélectronique.

Le principe initial de la DFT vient, historiquement, du modèle de Thomas-Fermi élaboré en 1927. Selon ce modèle, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interagissant ne dépend que de la densité électronique de ce nuage. Il a été ensuite complété par Dirac, qui y ajouta une énergie d'échange ne dépendant elle aussi que de la densité électronique du système. Cela permettait de s'affranchir d'une fonction d'onde, Ψ , dépendante des $3N$ coordonnées cartésiennes des N électrons d'un système en la remplaçant par la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, qui ne dépend que de 3 coordonnées. La densité électronique et la fonction d'onde sont reliées par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_2} \dots \int_{\vec{r}_N} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.19})$$

Mais c'est en 1964 que l'idée d'utiliser la densité électronique comme fondement de calculs quantiques va être formulée de manière exacte par Hohenberg et Kohn [37] sous la forme de deux théorèmes.

1) Théorème d'existence

Selon ce théorème, toute observable d'un système à l'état fondamental, et particulièrement son énergie, est une fonctionnelle de la densité électronique. Une fonctionnelle est une application qui associe à une fonction un nombre (c-à-d qu'une fonctionnelle est une fonction de fonction). Ainsi, l'énergie électronique d'un système chimique peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

où chacun des termes a la même signification que dans l'équation (II.14). Le potentiel généré par les noyaux peut être considéré comme un cas particulier de potentiel externe, v_{ext} , ressenti par les électrons. Il est donc possible de généraliser l'équation (II.20) sous la forme de l'équation (II.21).

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

La fonction F_{HK} regroupe l'énergie cinétique des électrons et leurs interactions. Cette dernière fonctionnelle est appelée fonctionnelle universelle car elle ne dépend pas du potentiel externe donc pas du système étudié. L'énergie d'un système est *a priori* accessible de manière exacte par la seule connaissance de F_{HK} et de la densité électronique.

2) Principe variationnel

Ce second théorème applique le principe variationnel de la mécanique quantique au cas particulier de la DFT. Ainsi, l'énergie d'un système calculée au moyen d'une densité électronique approchée sera toujours supérieure à l'énergie exacte obtenue avec la densité exacte.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = E[\rho(\vec{r})] \geq E_{exacte}[\rho_{exacte}(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Ce principe variationnel permet de sélectionner la densité électronique la plus proche de la densité réelle sur un ensemble de densité d'essai comme étant celle minimisant l'énergie totale.

Ces deux théorèmes montrent que seule la densité électronique d'un système définit à la fois son Hamiltonien et la valeur des observables qui en découlent. Par contre, ils ne donnent aucun moyen de déterminer cette densité électronique, toujours rendu impossible par la présence du terme d'interaction interélectronique, V_{ee} . Ou, dit autrement, car nous ne connaissons pas la forme analytique exacte de la fonctionnelle universelle.

La méthode Kohn-Sham

Kohn et Sham proposèrent en 1965 une méthode exacte pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental d'un système ainsi que son énergie [38]. Leur méthode (méthode Kohn-Sham) se fonde sur le constat suivant : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interagissant, notée T_s , est connue de manière analytique (alors que la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction ne l'est pas). Elle prend la forme de l'équation (II.23), où nous avons introduit les orbitales moléculaires monoélectroniques ψ_i .

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{électrons}} \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{II.23})$$

Les orbitales moléculaires, introduites pour appliquer la forme analytique de T_s , sont utilisées pour former la fonction d'onde multiélectronique du système qui prend la forme d'un déterminant de Slater. Rappelons que le déterminant de Slater est une manière simple (mathématiquement) d'approximer la fonction d'onde multiélectronique d'un système car il respecte le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde pour les fermions, imposé par la non discernabilité des particules en mécanique quantique.

$$\Psi_{Slater}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.24})$$

L'introduction d'orbitales et l'utilisation de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libres conduit à un système de N équations monoélectroniques couplées dont les solutions permettent de calculer la fonction d'onde et, par voie de conséquence, la densité électronique ((II.25) à (II.27)). Pour résumer, cette méthode permet de calculer la structure électronique d'un gaz d'électrons sans interaction soumis à un potentiel effectif, v_{eff} , qui possède la même densité électronique que le système réel.

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II.25})$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{II.27})$$

Le premier terme de l'Hamiltonien est un terme d'énergie cinétique, le second représente la partie classique de l'interaction coulombienne entre les électrons, le troisième est le potentiel externe (c-à-d l'interaction avec les noyaux) et le dernier, v_{xc} , représente le potentiel d'échange-corrélation et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière énergie s'exprime de la manière suivante.

$$E_{xc} = (T_{réelle} - T_s) + \left(V_{ee} - \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \quad (\text{II.28})$$

Cette relation permet de corriger le remplacement de l'énergie cinétique réelle par l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction et permet de prendre en compte (seconde parenthèse) les interactions non classiques entre les électrons.

Ainsi, Kohn et Sham, en remplaçant la densité électronique d'un système réel par celle d'un système d'électrons sans interaction, ont mis en place une méthode pour calculer l'énergie d'un système dans son état fondamental. Cette méthode est en théorie exacte si le potentiel d'échange-corrélation est connu. Hélas, il ne l'est pas. Il faut donc développer des fonctionnelles d'échange-corrélation approchées.

La fonctionnelle hybride PBE0.

Comme nous l'avons vu, toute la méthode développée par Kohn et Sham pour utiliser en pratique la DFT repose sur la fonctionnelle d'échange-corrélation. De nombreuses fonctionnelles ont été développées à la fois sur des considérations purement théoriques mais

aussi en ajustant des paramètres qui les constituent sur des jeux de données expérimentales. Notons qu'il n'existe pas aujourd'hui de fonctionnelle parfaite, c-à-d capable de décrire correctement tous les types de propriétés physico-chimiques (structures, énergies d'excitation, barrières d'énergie...) possibles sur tous les types de systèmes (molécules, surface, solide...) possibles.

Dans le cadre de ce doctorat nous avons utilisé la fonctionnelle dite PBE0. Elle a été proposée par Adamo *et al.* en 1999 [39]. Elle est construite à partir de la fonctionnelle PBE [40], qui fait partie la famille des GGA (Generalized Gradient Approximation) et ne contient aucun paramètre empirique. A cette dernière fonctionnelle, 25% d'échange PBE sont remplacés par 25% d'échange exact Hartree-Fock pour former la fonctionnelle PBE0 (II.29). Notons que ce taux d'échange Hartree-Fock a été proposé par Perdew sur des considérations purement théorique [41] ce qui permet de dire que PBE0 est une fonctionnelle hybride (car elle contient une partie d'échange Hartree-Fock) sans paramètre ajusté (justifiant le « 0 » dans son nom).

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (\text{II.29})$$

Cette fonctionnelle a été choisie car elle reproduit correctement de nombreuses propriétés :

- les spectres UV-Vis des molécules (organiques ou inorganiques) [42,43];
- les structures géométriques et électroniques des solides [44];
- les structures géométriques et électroniques des systèmes composés de molécules adsorbées sur des surfaces d'oxyde [45,46];

Les bases localisées

Comme nous l'avons vu auparavant, la méthode Kohn-Sham fait intervenir explicitement des orbitales moléculaires. En pratique, ces orbitales sont décomposés sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions mathématiques centrées sur les atomes (développement LCAO). La détermination des orbitales revient à déterminer les coefficients des combinaisons linéaires qui les composent en appliquant le principe variationnel présenté auparavant.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Pour avoir les orbitales moléculaires exactes du système, il faudrait avoir une base de taille infinie. Cela reviendrait à déterminer une infinité de coefficients dans les combinaisons linéaires ce qui est impossible. Il faut donc travailler avec une base de taille finie. Plus elle

sera petite, moins il y aura de coefficients à calculer pour déterminer les orbitales moléculaires et plus vite iront les calculs. Le choix de la forme analytique des fonctions de bases est alors primordial. Plus ces fonctions auront un comportement reproduisant correctement la structure électronique, moins il en faudra pour avoir une bonne description des orbitales moléculaires. Nous pouvons citer deux types de familles de fonction de bases : les fonctions de Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

i- Les fonctions de Slater

Il s'agit d'exponentielles décroissantes centrées sur les noyaux des atomes. Elles prennent la forme mathématique suivante

$$\chi^{STO}(\vec{r}) = AY_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (\text{II.31})$$

où ζ est le coefficient de l'exponentielle, A est le terme de normalisation, Y_l^m est une harmonique sphérique, n est le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire et m le nombre quantique magnétique. Ces fonctions reproduisent correctement le comportement des électrons au niveau des noyaux. Rappelons que les solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène sont des fonctions de Slater.

ii- Les fonctions gaussiennes

Cette fois ci, la partie radiale de la fonction de base sera une gaussienne (II.32). Dans cette dernière équation A et Y_l^m ont le même sens que précédemment, i, j, k sont des entiers naturels et α est le coefficient de la gaussienne. L'intérêt des gaussiennes réside dans leurs facilités d'implémentation dans des codes de calcul. L'intégrale d'une gaussienne est connue et le produit de deux gaussiennes est une gaussienne. Cela rend très rapide et très simple le calcul des intégrales à plusieurs centres que l'on rencontre lors de l'implémentation des méthodes Hartree-Fock et Kohn-Sham en chimie théorique.

$$\chi^{GTO}(\vec{r}) = AY_l^m(\theta, \varphi)x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II.32})$$

Etant donné que les gaussiennes reproduisent mal le comportement des électrons aux voisinages de noyaux, on réalise des combinaisons linéaires de gaussienne dites *primitives* pour former des fonctions dites gaussiennes *contractées* afin de mimer le bon comportement des STO au niveau des noyaux. Ce sont ces gaussiennes contractées (CGTO) qui sont ensuite utilisées comme fonctions de base.

$$\chi^{CGTO}(\vec{r}) = \sum_{\mu} d_{\mu} \chi_{\mu}^{GTO}(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Dans le cadre des études présentées dans ce document, ce sont des bases gaussiennes qui seront utilisées à la fois pour les calculs moléculaires et pour les calculs périodiques.

La DFT dépendante du temps

Les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham présentés précédemment permettent d'étudier des systèmes à l'état fondamental. Par contre, ils ne permettent pas de décrire le comportement du système lorsqu'il est soumis à un potentiel dépendant du temps (pour prédire, par exemple, l'interaction de la matière avec la lumière). La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) permet de décrire ce comportement. Elle fut introduite par Runge et Gross en 1984 [47]. Selon leurs théorèmes, lorsqu'un système multiélectronique est soumis à un potentiel dépendant du temps, toutes les observables sont déterminées à partir de la seule densité électronique dépendante du temps et de sa valeur à un instant t . En particulier, lorsqu'un système est dans son état fondamental, caractérisé par sa fonction d'onde Ψ_0 , avant un instant t_0 et qu'à partir de ce moment, le potentiel dépendant du temps est appliqué, alors toutes les observables sont des fonctionnelles de la densité seule à t_0 .

Les théorèmes de Runge et Gross sont le pendant des théorèmes d'Hohenberg et Kohn lorsqu'un potentiel dépendant du temps est appliqué. Il assure une correspondance unique entre $v(\vec{r}, t)$ et $\rho(\vec{r}, t)$. Selon les travaux Runge et Gross, le point stationnaire de l'action, $A[\rho]$ définie par l'équation (II.34), est la densité exacte du système $\rho(\vec{r}, t)$.

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| \hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (\text{II.34})$$

Il est alors possible de construire, par équivalence aux équations de Kohn-Sham, un jeu d'équations monoélectroniques (de (II.35) à (II.37)), dont la solution permet d'accéder à la densité électronique de l'état excité.

$$H_{RG}\psi_i = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i \quad (\text{II.35})$$

$$H_{RG} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}, t) + v_{xc}[\rho](\vec{r}, t) \quad (\text{II.36})$$

$$= -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho](\vec{r}, t)$$

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (\text{II.37})$$

Nous nous heurtons ici, comme en DFT indépendante du temps, au fait que la fonctionnelle A_{xc} n'est pas connue de manière analytique. Une première approximation, dite approximation adiabatique, permet d'écrire cette fonctionnelle sous la forme suivante.

$$A_{xc}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt \quad (\text{II.38})$$

Le terme E_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation introduite dans la méthode Kohn-Sham et ρ_t est la densité électronique évaluée à un temps t . Cette approximation n'est valable que si le potentiel externe varie lentement dans le temps. Le potentiel d'échange-corrélation est calculé pour la densité évaluée à l'instant t uniquement, nous perdons donc tout effet de mémoire. Il s'agit d'une approximation locale dans le temps.

Le potentiel d'échange-corrélation est alors donné par la relation (II.39) :

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \approx \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho_t(\vec{r})} = v_{xc}[\rho_t](\vec{r}) \quad (\text{II.39})$$

Nous voyons donc que, en appliquant l'approximation adiabatique, le potentiel d'échange-corrélation utilisé sera celui de la théorie de la DFT indépendante du temps. Néanmoins, un autre problème subsiste : comment résoudre le jeu d'équations proposé par Runge et Gross pour un potentiel extérieur dépendant du temps quelconque ?

La théorie de la réponse linéaire

Ecrivons le potentiel externe dépendant du temps comme une somme d'un terme indépendant du temps et d'un terme dépendant du temps.

$$v_{ext}(\vec{r}, t) = v_{ext}^{(0)}(\vec{r}) + v_{ext}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (\text{II.40})$$

Nous pouvons développer la densité électronique en fonction de ce potentiel externe, en ne gardant que le terme linéaire de cette expansion.

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \rho^{(1)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (\text{II.41})$$

La correction de la densité au premier ordre est calculée via la relation (II.42) qui fait intervenir la fonction de réponse linéaire, $\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$.

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') v_{ext}^{(1)}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \quad (\text{II.42})$$

Dans le cas où la perturbation externe est un champ électromagnétique oscillant, de pulsation ω , les pulsations auxquelles la fonction de réponse linéaire diverge correspondent aux transitions électroniques (c-à-d à l'absorption) du système.

Dans le cas d'un système d'électrons sans interaction, la fonction de réponse linéaire, χ_s , prend la forme d'une somme de fractions ayant au dénominateur la différence entre la

pulsation du champ et l'écart énergétique entre une orbitale vide et une orbitale occupée. Dans ce cas là, les transitions se font à des énergies correspondant aux écarts énergétiques entre orbitales pleines et orbitales vides.

$$\chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_i^{\text{occupées}} \sum_j^{\text{vides}} \frac{\psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{\omega - \varepsilon_j + \varepsilon_i + i\eta} \quad (\text{II.43})$$

Dans l'expression (II.43), les termes avec les indices i et j font références à des propriétés liées respectivement aux orbitales occupées et vides. Le terme η est un infinitésimal.

Dans les systèmes réels, les électrons interagissent et la fonction de réponse linéaire prend une forme plus générale.

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int \int \chi_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \kappa(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \chi_s(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.44})$$

La fonction $\kappa(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega)$, le kernel, permet de prendre en compte les interactions entre les électrons. Les énergies d'excitation ne sont plus les différences d'énergie entre les orbitales moléculaires.

Casida proposa, à partir de la forme générale de la réponse linéaire et du kernel vu plus haut, une équation aux valeurs propres dont les solutions sont les énergies d'excitation [48]. Les forces d'oscillateur de la transition entre deux états électroniques, Ψ_0 et Ψ_I , représentant l'intensité d'une transition, sont obtenues par le calcul suivant.

$$f = \frac{2}{3} (E_I - E_0) |\langle \Psi_I | \vec{R} | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (\text{II.45})$$

Lorsqu'un phénomène de fluorescence est étudié (retour d'un système de l'état excité à l'état fondamental par émission de lumière), cette force d'oscillateur peut être reliée au coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, A (équation (II.46), en unité SI) ce qui permet d'évaluer le temps de vie de l'état excité, τ .

$$A = \frac{(E_I - E_0)^2}{2\varepsilon_0 \pi \hbar^4 c^3} f \quad (\text{II.46})$$

$$\tau = \frac{1}{A} \quad (\text{II.47})$$

Cette méthode permet de calculer les spectres d'absorption et de fluorescence de molécules et de systèmes avec une précision importante et pour un temps de calcul inférieur à certaines méthodes post-Hartree-Fock.

Les modèles de solvants

Jusqu'à présent, aucune interaction avec l'environnement n'était envisagée. Le système étudié était supposé seul dans le vide, parfois appelé en phase gaz (parfait). En pratique, le

système interagit avec son environnement. Dans les cas qui vont nous intéresser ici, l'environnement sera soit la surface sur laquelle les molécules seront adsorbées, soit le solvant dans lequel elles seront solubilisées.

Pour représenter l'influence du solvant sur la structure géométrique et électronique des molécules, deux grandes familles de modèles ont été développées : le modèle explicite et le modèle implicite. Le premier consiste à ajouter des molécules de solvant autour du soluté. Cette méthode permet d'intégrer toutes les interactions possibles entre le solvant et le soluté dans le calcul et donc de décrire de manière exacte l'influence de la solvation. Par contre, le temps de calcul devient considérable (surtout pour des calculs quantiques) si la couche de solvation doit faire intervenir un grand nombre de molécules de solvant. La méthode implicite, quant à elle, remplace le solvant par un milieu diélectrique polarisable (PCM). Elle fut développée par Tomasi *et al.* [49], [50]. Plusieurs variantes ont été développées mais le principe reste toujours le même. La molécule est placée dans une cavité. A l'intérieur de la cavité, la constante diélectrique relative est de 1, $\epsilon_{int}=1$, et à l'extérieur cette constante correspond à la constante diélectrique du solvant, $\epsilon_{ext} = \epsilon_{solvant}$. L'énergie d'interaction du soluté avec le solvant, W_{int} , est ajoutée à l'énergie électronique du soluté. $\rho_M(\vec{r})$ désigne ici la densité de charges totale de la molécule (électronique + nucléaire).

$$W_{int} = \int \rho_M(\vec{r}) \Phi_\sigma(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.48})$$

Cette interaction est purement électrostatique et il est nécessaire de connaître le potentiel électrostatique, Φ_σ , pour pouvoir la calculer. Ce potentiel est déterminé à partir de la densité de charge de surface apparaissant sur la surface de la cavité, σ_s (équation (II.49)). D'un point de vue numérique, la surface est subdivisée en parcelle, les *tesserae*, et une charge ponctuelle, q_k , est placée au centre de chaque parcelle (équation (II.50) et Figure II-15). Les charges sont calculées de manière autocohérente (à cause de la polarisation croisée des charges et de la densité électronique) lors de la procédure SCF déterminant la fonction d'onde du système.

$$\Phi_\sigma(\vec{r}) = \oint_{\Sigma} \frac{\sigma_s}{|\vec{r} - \vec{s}|} d^2s \quad (\text{II.49})$$

$$\Phi_\sigma(\vec{r}) = \sum_k \frac{q_k}{|\vec{r} - \vec{s}_k|} \quad (\text{II.50})$$

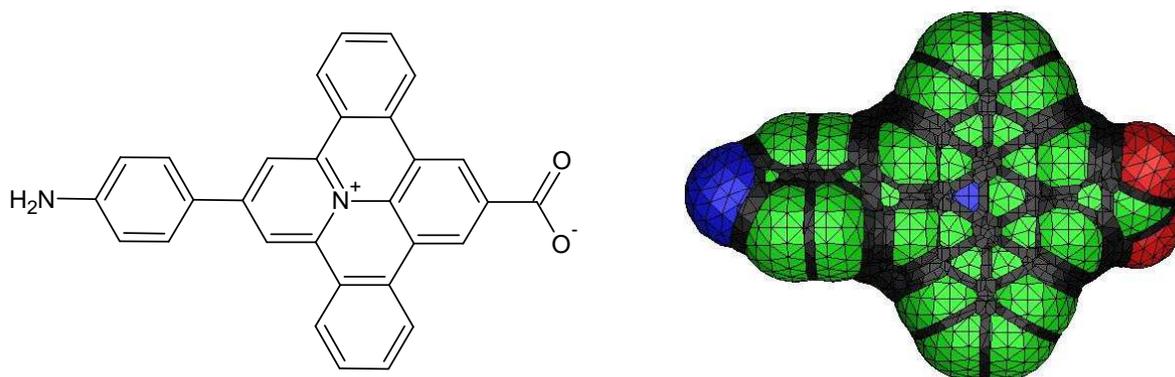


Figure II-15 : Représentation de la cavité pour une molécule. Les couleurs correspondantes aux atomes d'oxygène, d'azote et de carbone sont respectivement le rouge, le bleu et le vert. Le noir correspond à des zones lissées.

L'enthalpie libre de solvation obtenue par cette méthode se met sous la forme d'une somme.

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{rep} \quad (\text{II.51})$$

Dans cette dernière équation les termes ont la signification suivante :

ΔG_{el} (<0) est liée à l'énergie d'interaction entre le solvant et la densité de charge de la molécule, W_{int} .

ΔG_{cav} (>0) représente l'enthalpie libre qu'il faut apporter pour générer la cavité dans le solvant.

ΔG_{disp} (<0) correspond aux forces de dispersion (Van der Waals) entre le solvant et la molécule.

ΔG_{rep} (>0) permet de prendre en compte la réorganisation du solvant.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, c'est cette approche de continuum polarisable qui sera majoritairement utilisée. Nous avons utilisé, en particulier, la variante CPCM (conducteur like PCM) de la méthode PCM, implémentée par Barone *et al.* dans le code Gaussian [51]. Parfois, un modèle hybride implicite/explicite sera employé afin de prendre en compte des interactions directes entre le solvant et le soluté (telles que des liaisons hydrogènes).

De la molécule au système périodique

Lorsqu'on passe d'un système moléculaire à un système étendu, le nombre d'atomes qui le compose augmente considérablement. Cela a pour effet de modifier sa structure électronique. En effet, les orbitales moléculaires, localisées en énergie, vont laisser la place à des bandes s'étalant sur toute une gamme d'énergie (Figure I-3). On peut ensuite classer ces structures suivant la manière dont les bandes d'énergie sont occupées. Par exemple, si la

dernière bande remplie n'est que partiellement occupée alors le matériau aura un comportement métallique, lié à la présence d'états infiniment proches donc accessibles aux électrons du haut de la bande partiellement remplie. Si la dernière bande occupée est totalement remplie d'électrons et est séparée par un gap de la bande suivante (vide) alors on parlera soit de semiconducteur soit d'isolant (suivant la valeur du gap).

D'un point de vue méthodologique, ces systèmes peuvent présenter une périodicité dans leur structure, c-à-d que la structure globale de l'édifice est la répétition dans l'espace d'une structure élémentaire appelée maille élémentaire. Les systèmes cristallins font partie de ce type d'architecture. C'est le cas du ZnO électrodéposé qui est parfaitement cristallisé comme le montre son diffractogramme (Figure II-6). Dans ces conditions, le système peut être étudié, en mécanique quantique, grâce à un Hamiltonien possédant la même périodicité que le système et en imposant des conditions périodiques aux limites de la maille élémentaire (dites conditions aux limites de Born-Von Karman ou encore periodic boundary conditions, PBC, en anglais). Bloch démontra que, dans ces conditions, les fonctions d'ondes monoélectroniques doivent s'écrire sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.52})$$

$$u(\vec{r} + \vec{T}) = u(\vec{r}) \quad (\text{II.53})$$

où \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{T} est un vecteur du réseau direct. Les vecteurs \vec{k} peuvent s'étendre sur toutes les valeurs possibles de la zone de Brillouin (qui est la maille élémentaire dans le réseau réciproque). Dans les codes de calculs périodiques, les fonctions de bases formant les orbitales cristallines (pendant des orbitales moléculaires dans les conditions périodiques) sont des fonctions de Bloch. Dans le cadre de la méthode Kohn-Sham appliquée aux systèmes périodiques, il faudrait résoudre N_k (le nombre de vecteurs \vec{k}) fois le jeu d'équations monoélectroniques, ce qui est impossible si N_k est infini. En pratique, les propriétés calculées (telles que l'énergie totale) d'un système convergent avec le nombre de vecteurs \vec{k} utilisés. Il suffit de déterminer, à partir d'un critère de convergence, le nombre fini de ces vecteurs pour considérer que ces propriétés sont arrivées à convergence. Par la suite nous parlerons de points k pour désigner les vecteurs \vec{k} .

Lors de cette thèse, les calculs périodiques ont été réalisés avec le code Crystal. Ce code développe les orbitales cristallines sur des bases de fonctions gaussiennes. L'utilisation de bases localisées (*a contrario* des codes de calculs périodiques utilisant des bases d'ondes planes délocalisées) permet de calculer efficacement l'échange Hartree-Fock et donc d'utiliser des fonctionnelles hybrides comme PBE0.

Du bulk à la surface

Plusieurs méthodes ont été développées pour étudier les surfaces de matériaux. Parmi ces méthodes, l'une des plus utilisées est celle dite du « slab ». Elle consiste à « découper » dans le bulk du solide une surface suivant les indices de Miller (hkl) qui la définissent. Suivant cette procédure, le slab est une couche de matière délimitée par deux surfaces. Deux méthodes de réalisation de slab ont été développées (Figure II-16). La première consiste à garder une périodicité dans les trois dimensions de l'espace (3D-périodique). Suivant la direction perpendiculaire à la surface, le paramètre de maille est pris suffisamment grand pour éviter toute interaction entre les slabs. La seconde méthode ne garde une périodicité que dans les deux directions qui forment la surface (2D-périodique). Par cette méthode, le slab est réellement isolé. C'est cette dernière manière de construction des slabs que nous utiliserons par la suite.

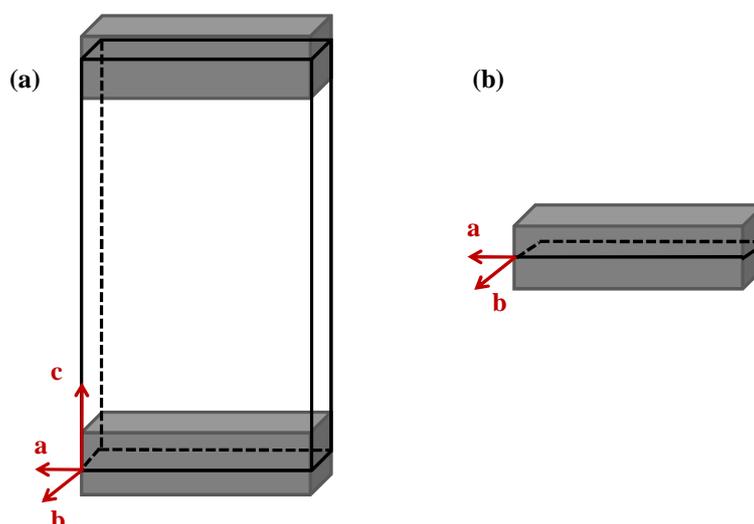


Figure II-16 : Représentation des deux méthodes de construction de slab, en gardant la périodicité dans les 3 directions (a) ou en ne gardant que 2 directions périodiques (b).

L'influence de l'épaisseur du slab sur différents paramètres électroniques a été étudiée par Labat *et al.* pour des surfaces {10-10} de ZnO [44]. Dans les différentes études qui seront présentées par la suite, la surface sera représentée par un slab d'épaisseur 4 couches atomiques. Afin d'être certain que l'épaisseur du slab n'aura pas d'influence sur certains résultats, lorsque cela sera spécifié, nous réaliserons des calculs avec des slabs de 8 couches atomiques.

Les supermailles

La maille élémentaire de surface est généralement trop petite pour réaliser des adsorptions de molécules. C'est la raison pour laquelle on travaille avec des supermailles. Une supermaille est la multiplication de la maille élémentaire dans les deux directions de

périodicité de la surface. La taille de la supermaille est choisie de telle sorte que les interactions entre adsorbats, d'une supermaille à l'autre, soient négligeables. Le concept de supermaille est représenté sur la Figure II-17. Les dimensions des supermailles étant dépendantes de l'adsorbat, celles-ci seront spécifiées dans les détails calculatoires de chaque étude.

D'un point de vue calculatoire, le nombre de points k nécessaires pour réaliser le maillage de la première zone de Brillouin est dépendant de la taille de la supermaille. En effet, le volume de la première zone de Brillouin est inversement proportionnel à celui de la supermaille. Ainsi, plus la supermaille sera grande, plus la première zone de Brillouin sera petite et moins il y aura besoin de points k pour obtenir la densité de points- k désirée. Une étude de convergence en point k a été systématiquement réalisée pour chaque supermaille afin de déterminer le nombre optimal de points k à utiliser lors des calculs.

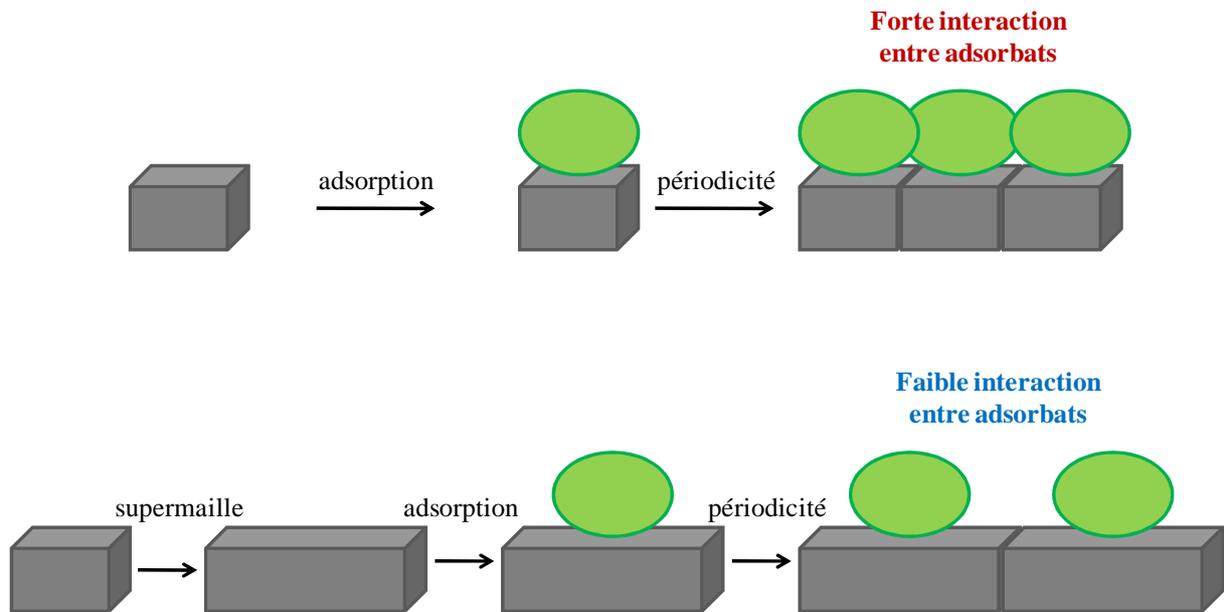


Figure II-17 : Représentation de l'adsorption d'une molécule (en vert) sur une maille de surface (en gris), dans le cas d'une maille élémentaire (en haut) et d'une supermaille (en bas).

II.5 Références

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [2] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613-4619.
- [3] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087-4108.
- [4] T. Pauporté, in: Wang (Eds.), *Toward Functional Nanomaterials*, Springer, 2009, pp. 77-127.
- [5] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3345-3353.
- [6] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 72 (1968) 437.
- [7] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. Kalvius, D. Mitchell, T. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425-11438.
- [8] H.-ming Cheng, W.-hao Chiu, C.-hua Lee, S.-yeu Tsai, W.-feng Hsieh, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16359-16364.
- [9] Y. Gao, M. Nagai, T.-C. Chang, J.-J. Shyue, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 2467-2471.
- [10] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455-459.
- [11] Y.-S. Fu, J. Sun, Y. Xie, J. Liu, H.-L. Wang, X.-W. Du, *Mat. Sci. Eng. B* 166 (2010) 196-202.
- [12] Z. Liu, C. Liu, J. Ya, E. Lei, *Renew. Energ.* 36 (2011) 1177-1181.
- [13] T.P. Chou, Q. Zhang, G.E. Fryxell, G.Z. Cao, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2588-2592.
- [14] J. Das, I.R. Evans, D. Khushalani, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3508-3510.
- [15] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2439.
- [16] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.* 8 (1996) 166-170.
- [17] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864-875.
- [18] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, P. Aschehoug, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10422-10431.
- [19] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C310.

- [20] T. Pauporté, I. Jirka, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7558-7564.
- [21] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté, *J. Photochem. Photobiol. A* 211 (2010) 65-73.
- [22] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, *Energ. Environ. Sci.* 2 (2009) 19-34.
- [23] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 17-43.
- [24] A. Goux, T. Pauporté, D. Lincot, L. Dunsch, *ChemPhysChem* 8 (2007) 926-931.
- [25] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *Chem. Comm.* 38 (2004) 400-401.
- [26] T. Pauporte, J. Rathousky, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7639-7644.
- [27] T. Pauporte, J. Rathousky, *Micropor. Mesopor. Mat.* 117 (2009) 380-385.
- [28] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem. Mat.* 11 (1999) 2657-2667.
- [29] T. Dentani, K. Nagasaka, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, M. Matsui, *Dyes Pigments* 77 (2008) 59-69.
- [30] V.M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Inter.* 2 (2010) 3677-3685.
- [31] M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, *Dyes Pigments* 80 (2009) 233-238.
- [32] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14710-14719.
- [33] P. Hasin, M.A. Alpuche-aviles, Y. Li, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7456-7469.
- [34] J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 325-333.
- [35] J. Bisquert, *J. Electrochem. Soc.* 646 (2010) 43-51.
- [36] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13872-13880.
- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [38] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [39] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158-6170.

- [40] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [41] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982-9985.
- [42] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326-334.
- [43] M. Rekhis, F. Labat, O. Ouamerali, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 13106-13111.
- [44] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044708.
- [45] S. Hazebroucq, F. Labat, D. Lincot, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 7264-7270.
- [46] F. Labat, I. Ciofini, H.P. Hratchian, M.J. Frisch, K. Raghavachari, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 4297-4306.
- [47] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997-1000.
- [48] M.E. Casia, in: D.P. Chong (Ed.), *Recent Advances In Density Functional Methods Part I*, World Scie, 1995, p. 155.
- [49] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027-2094.
- [50] R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti, V.R. Saunders, *ChemInform* 36 (2005).
- [51] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995-2001.

Chapitre III : Etude de l'influence de l'électrolyte sur la V_{oc}

« Arthur établit la table ronde dont les bretons disent maintes fables.
Ses vassaux siégeaient là, tous nobles, tous égaux.
Ils étaient assis à la Table également et également étaient servis. »

Wace, **Roman de Brut**

Cette première étude va nous permettre de nous familiariser avec certains phénomènes intervenant dans le fonctionnement d'une DSSC et avec les concepts présentés dans le chapitre II. Elle a fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* [1].

III.1 Introduction

La tension de circuit-ouvert (V_{oc}) est un paramètre de fonctionnement important à déterminer lors de la réalisation d'une cellule solaire car il intervient directement dans l'expression classique du rendement de photoconversion (équation (III.1)).

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_i} \quad (\text{III.1})$$

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'apparition de cette phototension est la conséquence de la différence de potentiel électrochimique entre le semiconducteur et le couple redox de l'électrolyte, suite à l'injection d'électrons dans l'oxyde par le colorant (cf Figure I-7). La relation (I.15) formalise cette différence de potentiel.

Le potentiel électrochimique du couple redox, que nous supposons être I_3^-/I^- dans tout le reste de ce chapitre, est relié au potentiel de Nernst, E_N , par la relation (III.2).

$$E_N = \frac{\mu(I_3^-/I^-)}{q} = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{2,303RT}{2F} \log \left(\frac{a_{I_3^-}}{(a_{I^-})^3} \right) \quad (\text{III.2})$$

où $E^0(I_3^-/I^-)$ désigne le potentiel standard du couple I_3^-/I^- , F le faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température et les a_X sont les activités des espèces redox. La composition de

l'électrolyte affecte à la fois les activités des espèces redox (a_x) et le potentiel standard du couple (E°) et donc, par voie de conséquence, le potentiel de Nernst global du couple. De même, le niveau de Fermi dans le semiconducteur (que nous appellerons plus précisément quasi-niveau de Fermi, car la DSSC en fonctionnement est hors équilibre thermodynamique) dépend lui aussi de la composition de l'électrolyte. Comme nous l'avons vu dans l'équation (I.16), ce niveau est directement relié au niveau de la bande de conduction du semiconducteur, E_C . Etant donné que les molécules constituant l'électrolyte peuvent se physi- ou chimisorber à la surface de l'oxyde en fonction de leurs basicités au sens de Lewis, elles peuvent induire une variation de E_C et donc une variation de la V_{oc} qui sera expérimentalement mesurée.

La dépendance de la phototension à l'égard des solvants [2-4] et des additifs [5-7] de l'électrolyte a déjà été reportée dans la littérature pour des cellules à base de TiO_2 . Jusqu'à présent, les variations de V_{oc} mesurées étaient toujours attribuées à des variations de niveau de la BC. L'influence de ces molécules (solvants et additifs) sur le E° du couple redox était toujours négligée. De plus, aucune publication présentant ce type d'étude sur des oxydes autre que TiO_2 n'a été trouvée dans la littérature.

La problématique est donc la suivante : retrouve-t-on ce comportement avec d'autres oxydes et est-il possible de discriminer les différentes causes responsables de cette variation de V_{oc} ?

Ce chapitre présente une étude à la fois théorique et expérimentale de l'influence de la composition de l'électrolyte sur la V_{oc} des DSSC à base de ZnO . Trois solvants organiques sont étudiés, le nitrométhane (NM), l'acétonitrile (AN) et le diméthylformamide (DMF) afin de couvrir une gamme importante de basicité de Lewis (représenté par le nombre donneur, DN, de la molécule¹). De plus, nous avons aussi étudié l'influence de l'additif le plus répandu dans le domaine des DSSC, la 4-tertbutylpyridine (TBP), bien connu pour améliorer le rendement de photoconversion des DSSC à base de ZnO sensibilisé par le N719 [8]. La démarche que nous allons suivre est la suivante. Dans un premier temps, à partir des caractéristiques J-V de cellules à base de ZnO sensibilisé par le D149 utilisant les différentes molécules citées précédemment comme solvant ou additif, les V_{oc} vont être expérimentalement déterminées. Ces résultats sont comparés aux mesures similaires effectuées avec des cellules à base de TiO_2 . Afin d'expliquer la variation de la V_{oc} mesurée expérimentalement, nous réalisons, ensuite, le calcul de l'adsorption de ces molécules sur une

¹ Ce nombre donneur représente la capacité d'une molécule à donner des électrons lorsqu'elle forme une liaison de coordination avec un acide de Lewis. Il correspond à l'opposé de l'enthalpie de formation (en kcal/mol) de la réaction de complexation entre la molécule et le pentachlorure d'antimoine ($SbCl_5$)

surface {10-10} de ZnO pour en déduire la variation du niveau de la bande de conduction. Afin de réduire les temps de calcul, la TBP est remplacée par la 4-méthylpyridine (MP), dont nous supposons une influence similaire sur le ZnO. Enfin, le potentiel standard du couple redox est mesuré expérimentalement dans les différents solvants étudiés en présence ou non de TBP. A partir de ces résultats, nous pouvons déterminer si la V_{oc} varie à cause d'un mouvement de la BC, à cause d'une variation du E° ou à cause des modifications de ces deux paramètres.

III.2 Détails calculatoires

Les calculs sont réalisés avec le code Crystal06 [9]. Comme nous l'avons vu au chapitre II, ce code périodique fait intervenir des fonctions de base gaussiennes et peut utiliser de manière efficace des fonctionnelles hybrides.

La surface cristallographique de ZnO étudiée pour l'adsorption des molécules est la surface {10-10}. Il s'agit du plan de surface prédominant du ZnO mésoporeux obtenu par croissance électrochimique (Chapitre II et Figure II-6). L'épaisseur de la surface est de quatre couches de ZnO dans la direction non périodique $\langle 100 \rangle$. La maille élémentaire de surface est caractérisée par deux paramètres de maille notés a (selon la direction $\langle 2-10 \rangle$) et b (selon la direction $\langle 001 \rangle$). L'adsorption des molécules (de solvant et d'additif) est étudiée sur une supermaille de dimension (2x2) pour l'AN et la MP et une supermaille (3x2) pour le DMF et le NM. Le maillage de la première zone de Brillouin est réalisé avec 9 points k pour la maille (1x1), 4 points \vec{k} pour la maille (2x2) et 1 point k pour la maille (3x2).

Les bases tous électrons 7-311G(d), 8-411G(d), 6-21G(d) et 511G(p) sont utilisées pour décrire respectivement les atomes d'azote, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène des adsorbats. Les potentiels « grand cœur » de Durand et Barthelat [10-12] avec les contractions (31/31) sont utilisés pour décrire les atomes d'oxygène du ZnO tandis que les atomes de Zn sont décrits avec les potentiels « grand cœur » de Hay et Wadt [13] avec les contractions (111/111/41). Tous les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle hybride PBE0, présentée au chapitre II.

Lors de l'optimisation de géométrie, les adsorbats et les deux premières couches de ZnO sont autorisés à bouger. Les paramètres de maille, a et b , sont aussi libres de relaxer.

Les énergies d'adsorption sont calculées comme étant l'énergie totale du système adsorbat-ZnO à laquelle on soustrait l'énergie de l'adsorbat seul et l'énergie de la surface seule.

$$E_{ads} = E_{adsorbat-ZnO} - E_{adsorbat} - E_{ZnO} \quad (III.3)$$

Ces énergies d'adsorption sont ensuite corrigées pour l'erreur de superposition de la base (BSSE) par la méthode du contre-poids [14].

III.3 Protocole expérimental

Réalisation du ZnO sensibilisé

Le ZnO mésoporeux est déposé sur du verre-FTO par la méthode présentée au chapitre II. Le temps de dépôt de la couche mésoporeuse est d'environ 1750 s pour atteindre une quantité totale de charge de 2,7 C/cm². Après en avoir retiré l'EY pour libérer la porosité du ZnO et être passé à 150°C pendant 1h, l'échantillon est placé pendant 2h à température ambiante dans une solution de D149 à 0,5 mM dissous dans un mélange acétonitrile/isopropanol (1/1).

Assemblage de la cellule

La cellule est construite en scellant la photoanode et la contre électrode (verre-FTO platiné) avec du Surllyn (60 µm). L'aire de la surface illuminée lors des mesures de caractéristiques J-V est de 0,20 cm². L'électrolyte est composé de 0,5 M d'iodure de tétrabutylammonium et 0,5 d'iode en solution dans les différents solvants étudiés. Lorsque cela est indiqué, 0,5 M de TBP sont ajoutés à l'électrolyte. Les caractéristiques des cellules sont mesurées sous un spectre AM1,5 (100 mW/cm²) immédiatement après assemblage de la cellule.

Mesure du potentiel E°

Le potentiel standard du couple I₃⁻/I⁻ est obtenu en mesurant le potentiel d'abandon, à 298 K, d'une électrode de platine fraîchement polie plongée dans une solution contenant le couple redox vs. l'ECS :



où *c* désigne la concentration en I⁻ et I₃⁻ et *S* le solvant organique. La composition de la solution organique est de 10⁻³ M de I₂, 2.10⁻³ M d'iodure de tétrabutylammonium en solution dans le solvant (NM, AN ou DMF). L'influence de la TBP sur le potentiel standard est déterminée en ajoutant 0,5 M de TBP à l'électrolyte ayant pour solvant l'AN.

III.4 Résultats et discussions

Performances des cellules

Les caractéristiques J-V des cellules sont présentées sur la Figure III-1a et les différents paramètres qui en sont extraits sont rassemblés dans le Tableau III-1. Nous observons une augmentation de η dans l'ordre NM, DMF et AN. L'obtention du meilleur rendement avec l'acétonitrile est en accord avec les résultats publiés pour des cellules à base de TiO_2 [2], [4]. De même, les V_{oc} et les J_{sc} sont en accord avec ceux déjà présentés dans la littérature pour les cellules $\text{ZnO}/\text{D149}$ [15]. Lorsqu'on ajoute de la TBP à l'électrolyte à base d'AN, la V_{oc} et le FF augmentent alors que le J_{sc} reste constant, induisant une augmentation globale du rendement de photoconversion. Nous observons aussi que la TBP diminue le courant d'obscurité par rapport à l'AN seul, ce qui est en accord avec la propriété de la TBP de bloquer la recombinaison [16,17]. Il est intéressant de noter que le DMF semble avoir le même pouvoir bloquant pour la recombinaison (faible courant d'obscurité). Nous supposons par la suite que l'augmentation de la densité électronique induite par cet effet bloquant n'affectera que très faiblement la V_{oc} .

La Figure III-1b représente les V_{oc} mesurées en fonction du nombre donneur du solvant ou de l'additif utilisé, en comparaison avec des V_{oc} obtenues dans la littérature pour des cellules à base de TiO_2 . La V_{oc} augmente avec le DN de la molécule, quel que soit l'oxyde envisagé. Rappelons que dans le cas de la TBP, cette molécule n'est pas majoritaire mais est solubilisée dans l'AN. La TBP augmente tout de même considérablement la V_{oc} comparé à l'AN seul, ce qui est en bon accord avec une valeur élevée de son DN.

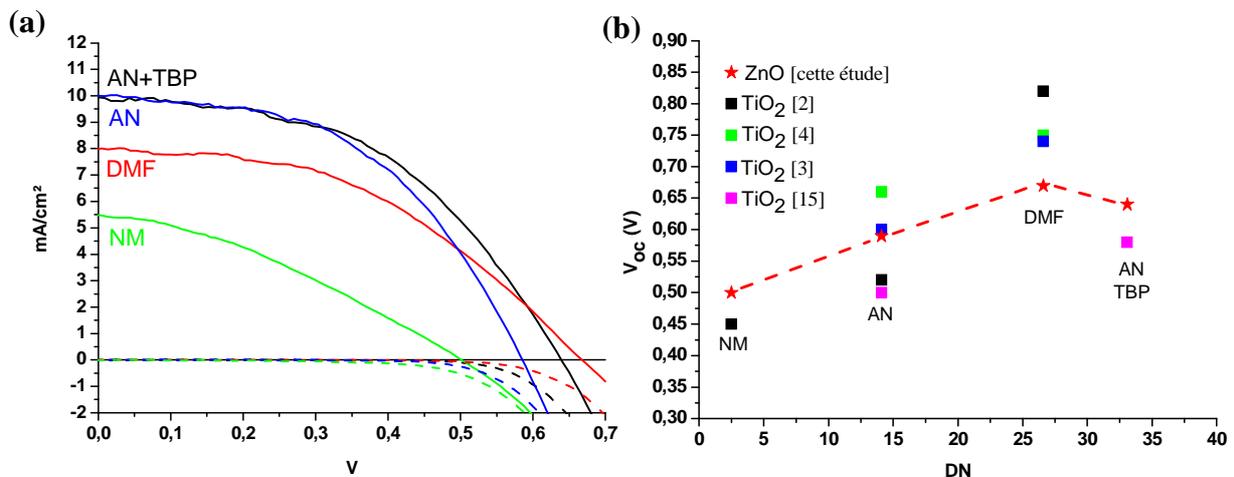


Figure III-1 : (a) Caractéristiques J-V de cellules $\text{ZnO}/\text{D149}$ ayant pour solvant du NM (vert), de l'AN (bleu), du DMF (rouge) et la TBP dans l'AN (noir), sous un éclairage AM1,5 (courbes continues) ou dans l'obscurité (pointillés). (b) V_{oc} mesurées en fonction du DN pour des cellules à base de ZnO (étoiles rouges) ou à base de TiO_2 à partir de Hara *et al.* [2] (carrés noirs), de Lee *et al.* [4] (carrés verts), de Fukui *et al.* [3] (carrés bleus) et de Marinado *et al.* [16] (carrés violets). Le DN de la pyridine a été utilisée pour celui de la TBP.

	NM	AN	DMF	AN/TBP
V_{oc} (V)	0,50	0,59	0,67	0,64
J_{sc} (mA/cm ²)	5,49	10,00	7,99	9,94
FF (%)	33	49	45	48
η (%)	0,9	2,9	2,4	3,1

Tableau III-1 : Paramètres déterminés à partir des courbes J-V des cellules D149/ZnO préparées avec différents solvants (NM, AN ou DMF) avec ou sans TBP.

Etude théorique de l'adsorption des molécules de l'électrolyte

Comme nous l'avons vu en introduction, nous allons étudier l'influence de l'adsorption de molécules sur la structure électronique du ZnO. Les géométries d'adsorption du NM, de l'AN, du DMF et de la MP (forme simplifiée de la TBP) sont présentées sur la Figure III-2 avec des paramètres géométriques choisis.

L'adsorption de l'AN, du DMF et de la MP se fait par coordination du seul atome de la molécule disponible possédant un doublet d'électrons sur un Zn de surface. Dans le cas du NM, seule l'adsorption du mode bidente est investiguée par analogie aux adsorptions des molécules contenant des groupements carboxylates [18-20]. La surface de ZnO est faiblement affectée par la présence des adsorbats comme le révèlent les plus importantes variations des paramètres a (0,01 Å, dans le cas de l'AN) et de b (0,03 Å, dans le cas du DMF) par rapport à une surface vierge (cf Tableau III-2). Nous notons, de même, une très faible variation des paramètres internes des adsorbats. Seule une élongation des liaisons C-H faisant intervenir un atome d'hydrogène pris dans une liaison avec un oxygène de surface est observée. La formation de ces liaisons hydrogènes avec la surface n'est pas surprenante car le ZnO est connu pour être très basique, au sens de Brønsted (point de charge nulle entre 8,7 et 10,3 [21]). Lors de l'adsorption, l'angle O-N-O du groupement nitro dans le NM augmente légèrement afin de faciliter l'interaction de la molécule avec les Zn de surface.

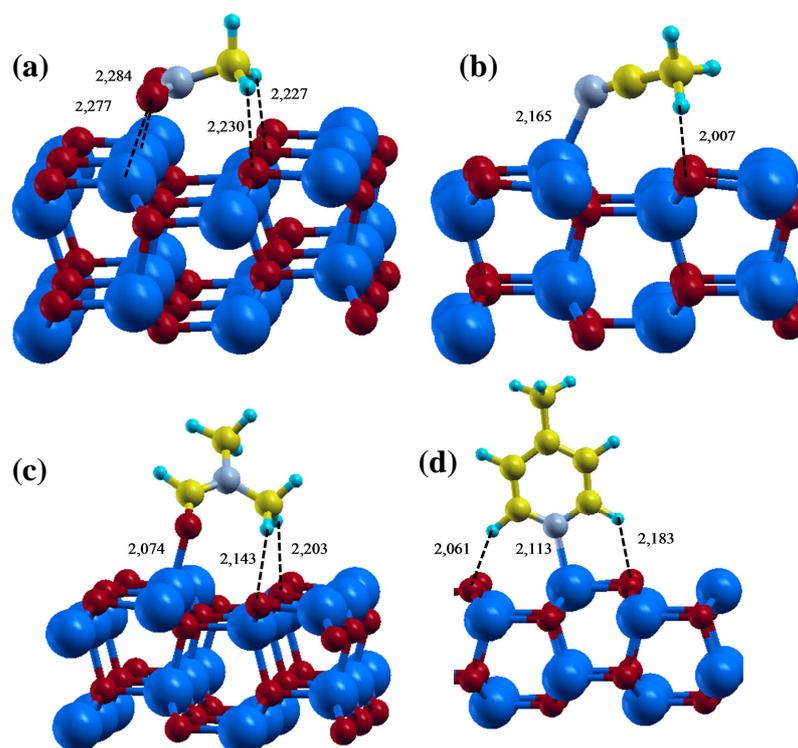


Figure III-2 : Géométries calculées pour l'adsorption du NM (a), de l'AN (b), du DMF (c) et de la MP (d) sur une surface {10-10} de ZnO. Les atomes de Zn, O, C, N et H sont respectivement représentés en bleu, rouge, jaune, bleu clair et cyan.

	ZnO	NM/ZnO	MeCN/ZnO	DMF/ZnO	MP/ZnO
$a / \text{Å}$	3,389	3,387	3,379	3,396	3,381
$b / \text{Å}$	5,014	4,994	5,016	4,988	5,002
Θ	--	1/3	1/4	1/6	1/4
$E_{\text{ads}} / \text{kJ/mol}$	--	-21,1	-19,1	-14,7	-24,0

Tableau III-2 : Paramètres de la maille de surface a et b (normalisés à une maille 1x1), taux de recouvrement de la surface (Θ) et énergies d'adsorption (E_{ads}) obtenues après correction de BSSE. La maille de référence est une surface de ZnO vierge.

Dans tous les cas, la distance Zn-X (X étant l'hétéroatome de l'adsorbé en contact avec les Zn de surface) est toujours du même ordre que les distances Zn-X mesurées expérimentalement pour des complexes de coordination [22], suggérant une chimisorption sur la surface.

Bien que ce soit la liaison de coordination Zn-X qui assure la force de la liaison avec la surface, ce sont les liaisons hydrogènes citées plus haut qui imposent l'orientation des molécules adsorbées. Par exemple, pour le NM et l'AN, les molécules sont presque parallèles à la surface à cause de la liaison hydrogène qui se crée entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle et les atomes d'oxygène de la surface (les pKa de ces hydrogènes sont respectivement de 10 et 25 pour le NM et l'AN). Cette orientation presque parallèle de l'AN sur la surface est aussi celle obtenue dans le cadre d'une adsorption sur TiO₂ [23]. Même dans

le cas du DMF et de la MP, qui s'adsorbent presque perpendiculairement à la surface, on peut définir des liaisons hydrogènes avec des distances O-H inférieures à 2,5 Å.

En résumé, l'adsorption des molécules de solvant et d'additif étudiées ici est liée à la fois à la formation d'une liaison donneur-accepteur entre les Zn de surface (acides au sens de Lewis) et l'hétéroatome de la molécule et à la formation d'une liaison entre des oxygènes de surface (basiques au sens de Brönsted) et des atomes d'hydrogène de la molécule.

Les énergies d'adsorption (Tableau III-2) sont suffisamment importantes pour parler d'une chimisorption des adsorbats sur la surface. Notons le bon accord entre l'énergie d'adsorption calculée pour l'adsorption de l'AN sur ZnO (19,1 kJ/mol) et celle calculée pour l'adsorption de cette molécule sur TiO₂ (20,4 kJ/mol) par Schiffmann *et al.* [23] Bien que non négligeables, ces énergies restent très inférieures aux énergies d'adsorption des colorants possédant des groupements carboxylates (autour de 250 kJ/mol [24]). D'un point de vue méthodologique, les énergies d'interactions latérales, E_L^2 , sont toujours inférieures à 3,5 kJ/mol, confirmant que les dimensions des supermailles sont suffisamment importantes pour négliger les interactions latérales.

Les densités d'états (DOS) calculées pour les différents systèmes sont regroupées sur la Figure III-3 et la position de la bande de conduction calculée pour chaque système est reportée dans le Tableau III-3. Nous pouvons remarquer que les régions de Fermi (bas de la BC et haut de la BV) ne sont presque pas affectées par l'adsorption des molécules en surface du ZnO. Seul le NM fait apparaître un état localisé dans le gap du ZnO. Cet état est centré sur le groupement nitro du NM. Dans les autres cas, l'adsorbat ne contribue pas aux hauts des BV et aux bas des BC.

Le niveau du bas de la bande de conduction, E_c , augmente avec le nombre donneur de la molécule adsorbée (Tableau III-3 et Figure III-4). En supposant que le potentiel standard E° du couple redox ne dépend pas du solvant et des additifs, alors la V_{oc} doit augmenter avec le DN des molécules constituant l'électrolyte. Ces résultats sont en accord avec ce que nous observons expérimentalement et avec l'hypothèse faite dans la littérature que la variation de V_{oc} est liée aux DN des molécules dans l'électrolyte [5,16].

Néanmoins, pour avoir une meilleure compréhension des raisons de la variation de la V_{oc} , il est nécessaire de connaître l'influence de ces molécules sur le E° du couple redox.

² L'énergie d'interaction latérale est calculée en faisant la différence entre l'énergie de la molécule à la géométrie et la périodicité de l'adsorption et l'énergie de la molécule à la géométrie adsorbée mais sans périodicité.

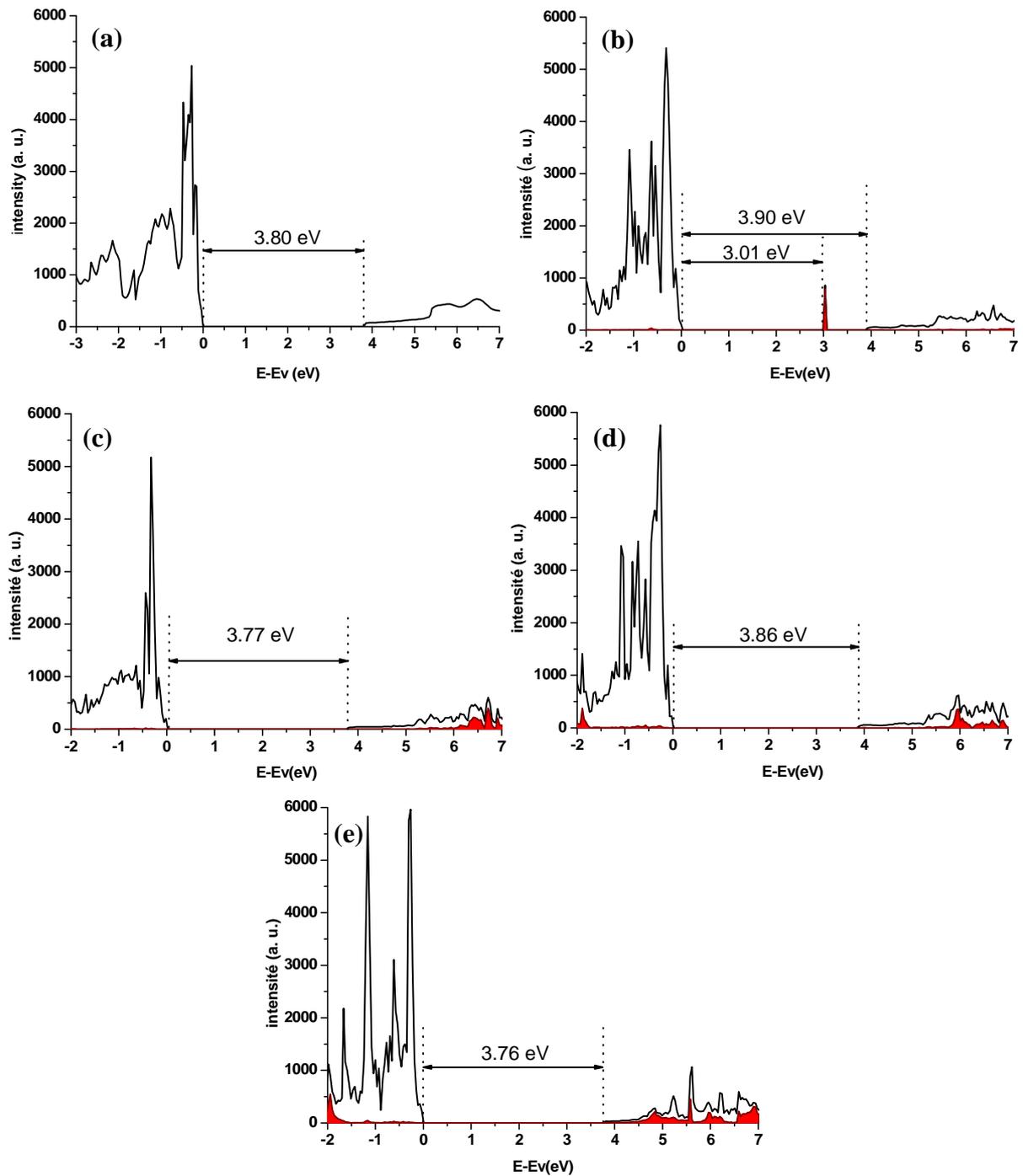


Figure III-3 : Densités d'état et gaps (en eV) calculés pour (a) une surface de ZnO vierge (intensité multipliée par un facteur 10), (b) NM/ZnO, (c) AN/ZnO (intensité multipliée par un facteur 1,2), (d) DMF/ZnO et (e) MP/ZnO (intensité multipliée par un facteur 1,5). La DOS totale est en noir et la DOS projetée sur l'adsorbat est en rouge.

	NM	AN	DMF	AN/TBP
DN	2,5	14,1	26,6	33,1 ^a
E_c (eV)	-1,95	-1,85	-1,66	-1,44
E_m (vs SCE, V)	0,203	0,138	0,292	0,169
ΔE_j (V)	0,097	0,097	0,194	0,097
E° (vs NHE, V)	0,367	0,307	0,558	0,338
$V_{oc(est)} = E_{CBE} - E^\circ$ (V)	2,86	2,90	3,34	3,34

Tableau III-3 : Energie du bas de la bande de conduction (E_c , en eV), potentiel des cellules électrochimiques (E_m en V), potentiel de jonction (ΔE_j , en V), potentiel standard du couple I_3/I^- (E° , en V) et différence $E_c - E^\circ$ (en V) déterminée pour les différents électrolytes. ^aDN de la pyridine.

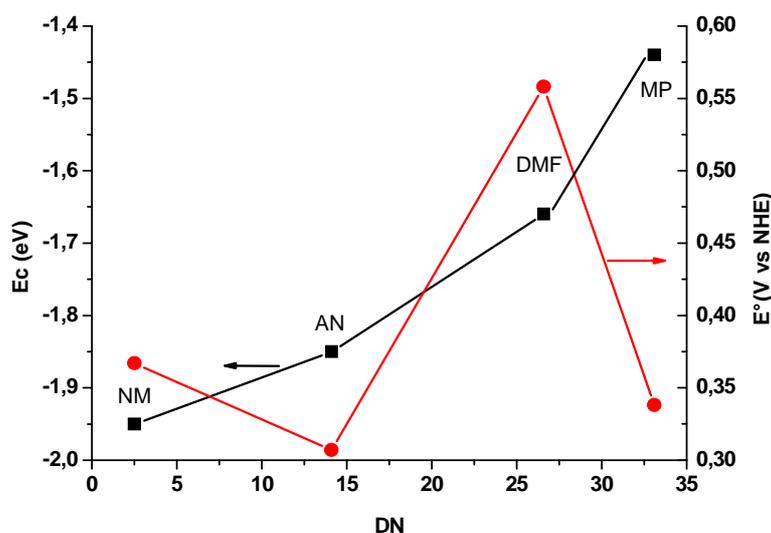


Figure III-4 : Variations du niveau de la bande de conduction (E_c) calculée (carrés noirs) et du potentiel standard du couple redox (E°) mesuré (ronds rouges) en fonction des différents solvants et additifs intervenant dans la composition de l'électrolyte.

Détermination expérimentale du potentiel standard de I_3/I^-

Les potentiels de Nernst, E_N sont mesurés pour les différents électrolytes de la cellule électrochimique de l'équation (III.4) et sont rassemblés dans le Tableau III-3. Ces potentiels sont déduits des potentiels mesurés, E_m , après avoir corrigé ces derniers par les potentiels de jonction, noté ΔE_j , s'établissant entre l'ECS (solution aqueuse) et l'électrolyte (solution organique).

$$E_m = E_N - \Delta E_j \quad (\text{III.5})$$

Ces potentiels de jonction sont tirés de la littérature [25-27] et sont reportés dans le Tableau III-3. En supposant que l'intégralité du I_2 est transformée en I_3^- dans l'électrolyte, ce qui est suggéré par Boschloo *et al.* [28], les concentrations finales dans l'électrolyte sont de 10^{-3} M en I^- et I_3^- . Nous avons alors la relation suivante qui nous permet de calculer le potentiel standard E° , à partir du potentiel E_N .

$$E_N = \frac{\mu(I_3^-/I^-)}{q} = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{6,908RT}{F} \quad (\text{III.6})$$

Dans cette dernière expression, les activités du couple redox ont été assimilées aux concentrations. En combinant les équations (III.5) et (III.6), nous obtenons la relation liant le potentiel mesuré et le E° .

$$E^0(I_3^-/I^-) = E_m + \Delta E_j - \frac{6,908RT}{F} \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas du NM et de la TBP (en solution dans AN), le potentiel de jonction utilisé est celui de l'AN. Les valeurs des E° sont rassemblées dans le Tableau III-3 et la Figure III-4.

En présence d'AN, le potentiel standard est déterminé à 0,307 V (vs ENH) ce qui est en accord avec les E° présents dans la littérature pour ce couple dans ce solvant (0,29 V [29] et 0,354 V [26] vs ENH). Pour le DMF, le E° mesuré est de 0,558 V (vs ENH) et est aussi en bon accord avec les valeurs de Datta *et al.* [26], 0,532 V (vs ENH). La présence de la TBP dans l'AN ne modifie pas significativement le E° du couple par rapport à l'AN seul. La valeur de E° augmente dans l'ordre AN, AN+TBP, NM et DMF. La valeur du E° dans le DMF est notablement élevée (0,25 V plus élevée que dans l'AN). Etant donné que cet écart entre les E° établis dans le DMF et l'AN est du même ordre de grandeur que les V_{oc} mesurées pour les cellules utilisant ces deux solvants, nous pouvons en conclure que le potentiel du couple redox ne peut pas être considéré comme constant en fonction de la composition de l'électrolyte. Cette influence doit être prise en compte pour interpréter la variation de V_{oc} observée.

Discussion

Par cette approche combinant théorie et expérience, nous avons montré que la variation de la V_{oc} des cellules à base de ZnO que nous avons réalisées s'interprète à la fois à partir de la variation du niveau de la bande de conduction induite par l'adsorption des molécules constituant l'électrolyte et par la variation du potentiel standard du couple redox.

Nous pouvons estimer la V_{oc} ($V_{oc(est)}$) à partir des valeurs de E° déterminées expérimentalement et des positions de la BC déterminées théoriquement. Ces estimations sont rassemblées dans le Tableau III-3. Nous voyons clairement qu'avec des valeurs de l'ordre de 3V, la $V_{oc(est)}$ est trop importante, comparée au 0,6 V mesuré sur les cellules. Plusieurs raisons peuvent être imputées à cette surestimation :

- Tout d'abord, l'estimation fait intervenir le potentiel standard, E° , et non le potentiel réel (qui inclut la contribution des activités des espèces).
- Ensuite, l'électrode de ZnO est modélisée comme une surface {10-10} sans défauts, totalement recouverte par les molécules de solvants. La surface réelle n'est pas une surface

cristallographique idéale et elle est majoritairement recouverte par les molécules de colorants. En particulier, dans le cas de la TBP, le changement de E_c devrait être moins intense que ce qui est prédit par le calcul car l'adsorption de la TBP (faible concentration mais énergie d'adsorption relativement élevée) est en compétition avec celle du solvant, AN (forte concentration mais plus faible énergie d'adsorption).

- De plus, le niveau E_c a été estimé à partir de l'énergie du bas de la bande de conduction calculée en DFT ce qui introduit une erreur importante en valeur absolue [30].

Bien que non quantitative, la variation de $V_{oc(est)}$ en fonction de la composition de l'électrolyte est qualitativement en accord avec la V_{oc} effectivement mesurée sur les cellules. En particulier, comparée à une cellule utilisant comme solvant l'AN, une cellule ayant le NM pour solvant doit avoir une V_{oc} inférieure de 0,04 V et une cellule employant du DMF doit avoir une V_{oc} supérieure de 0,44 V. Cette variation de V_{oc} prévue par cette approche théorie-expérience correspond bien à ce que nous mesurons sur les cellules ZnO/D149. Pour les trois électrolytes à base respectivement de NM, d'AN et d'AN+TBP, le potentiel standard du couple peut être considéré comme constant. La variation de la V_{oc} mesurée peut être attribuée à une variation de niveau de la BC. Par contre, le cas du DMF est différent. Comparé à l'AN, l'utilisation du DMF induit une évolution significative à la fois du E° et de E_c . Ainsi, la valeur importante de la V_{oc} dans le cas du DMF n'est pas uniquement due à une valeur élevée de E_c . Ainsi, les V_{oc} des cellules utilisant du DMF ou de l'AN+TBP sont très proches mais pour des raisons sensiblement différentes.

Nous avons noté que le D149 se désorbait de la photoanode lorsque celle-ci était en contact avec une solution de DMF et d'AN+TBP pendant quelques heures. Les spectres UV-Vis (en transmission) d'échantillons de ZnO mésoporeux sensibilisés par le D149 au contact d'AN, d'AN+TBP ou de DMF sont regroupés sur la Figure III-5. Ces spectres, accompagnés des photos des échantillons, présentent clairement cet effet. En présence d'AN, la photoanode est stable, aucune désorption n'est notée au cours du temps. Mais au contact de la TBP, la transmittance à 524 nm passe de 0,1 % ($t = 0$) à 23,7 % ($t = 16h$). Près de 25 % de la lumière n'est plus absorbée à cette longueur d'onde. Dans le DMF, cette désorption est plus rapide avec une transmission atteignant 47,7 % en 16h. Cette désorption ne semble pas se produire pour d'autres couples oxyde/colorant comme N719/TiO₂ ou N719/ZnO. Pour ces deux derniers couples, la TBP est un additif très utilisé.

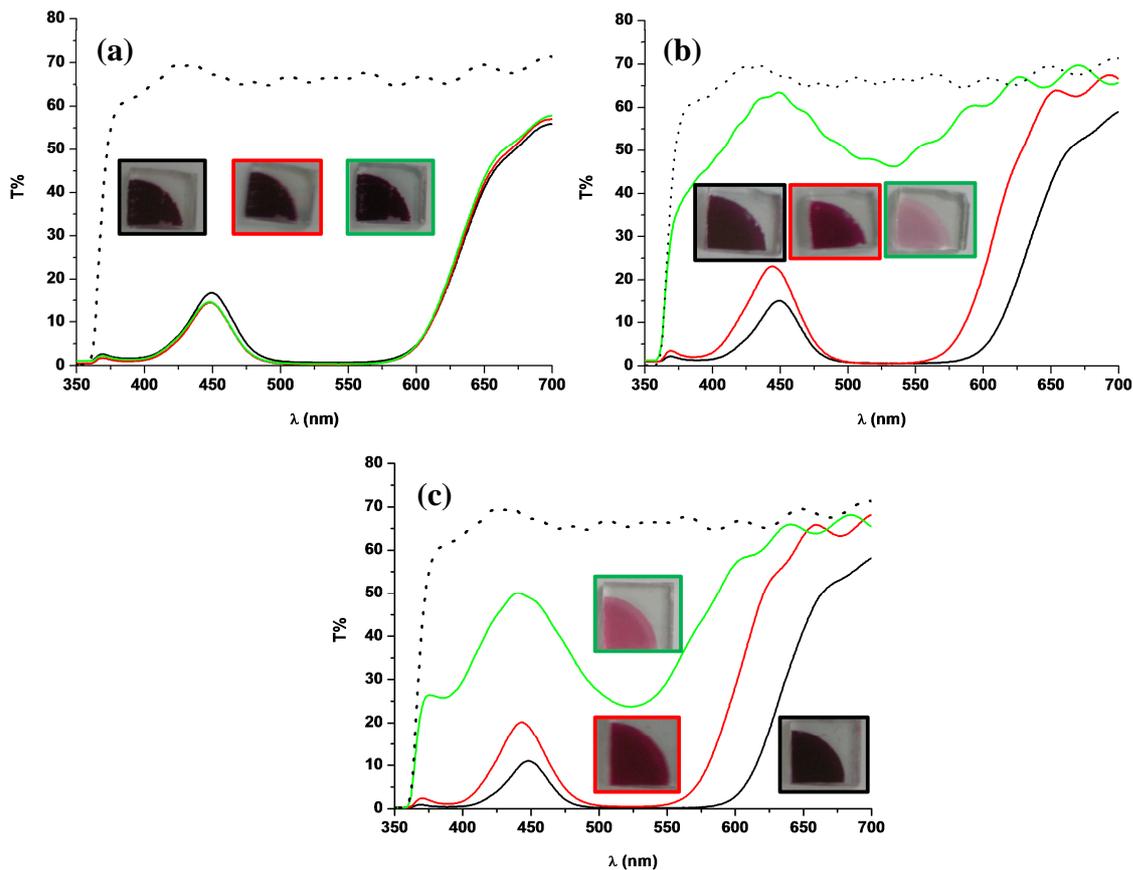


Figure III-5 : Spectres UV-Vis (en transmission) d'un ZnO mésoporeux vierge (pointillé) ou sensibilisé par du D149 (traits pleins) plongé dans de l'acétonitrile (a), dans un mélange acétonitrile + TBP (0,5 M) (b) ou dans du DMF (c). Les courbes noires correspondent aux spectres à t=0, les rouges aux spectres à t=1h et les vertes à t=16h. Les photos des échantillons sont insérées dans les graphiques.

III.5 Conclusion

Le protocole mixte théorie-expérience a permis de comprendre l'influence de la composition de l'électrolyte sur un paramètre de fonctionnement important des DSSC, la V_{oc} . L'approche utilisée ici est transférable aux autres oxydes et à d'autres types de molécules organiques. Elle ouvre la voie à une possible optimisation *ab initio* des additifs.

La principale conclusion est que la variation du niveau de la bande de conduction est bien corrélée avec le nombre donneur de la molécule qui s'adsorbe à la surface de l'oxyde mais que l'influence de cette molécule sur le potentiel du couple redox n'est pas négligeable.

Nous avons ici un premier exemple présentant la complexité des DSSC. Le solvant, qui n'intervient pas dans le fonctionnement théorique de la DSSC, joue un rôle important dans le rendement de photoconversion final, de par son interaction avec la surface, le couple redox et le colorant (désorption). C'est la raison pour laquelle, lorsqu'un nouveau système oxyde-colorant-(couple redox) est développé, il convient de revoir complètement la formulation de l'électrolyte afin d'obtenir le meilleur rendement de photoconversion possible. La formulation

d'un nouvel électrolyte est une procédure longue, c'est la raison pour laquelle peu de publications présentent une nouvelle formulation lorsqu'un nouveau colorant est introduit.

Il est aussi possible de moduler directement les propriétés électroniques du semiconducteur (gap, positions des bandes,...) en le dopant. Une étude théorique et expérimentale de l'influence du dopage du ZnO électrodéposé par du cuivre et du cadmium est présentée en Annexe III. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec O. Lupan (Technical University of Moldova).

III.6 Références

- [1] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14710-14719.
- [2] K. Hara, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 70 (2001) 151-161.
- [3] A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006) 649-658.
- [4] K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, *J. Power Sources* 188 (2009) 635-641.
- [5] G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13144-13150.
- [6] H. Kusama, H. Orita, H. Sugihara, *Langmuir* 24 (2008) 4411-4419.
- [7] H. Kusama, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* 165 (2004) 157-163.
- [8] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstr, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 73 (2002) 51-58.
- [9] V.R. Saunders, C.R. R. Dovesi, R. Orlando, C.Z.-W. M., N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalieri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL06 Unser's Manual* (2006).
- [10] P. Durand, J.-C. Barthelet, *Theor. Chim. Acta.* 38 (1975) 283.
- [11] J.-C. Barthelet, P. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [12] J.-C. Barthelet, P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [13] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-296.
- [14] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553-566.
- [15] A. Barron, A. Ignatiev, X. Chen, N. Wu, Z. Lu, L. Smith, D. Trans, J.L. Blackburn, D. Svedruzic, T.J. Mcdonald, Y.-hyun Kim, P. W, M.J. Heben, E. Hosono, H. Zhou, *Dalton Transactions* 40 (2008) 5439-5441.
- [16] T. Marinado, D.P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinsson, E.M.J. Johansson, G. Boschloo, H. Rensmo, T. Brinck, L. Sun, A. Hagfeldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 133-141.
- [17] J. Shi, B. Peng, J. Pei, S. Peng, J. Chen, *J. Power Sources* 193 (2009) 878-884.
- [18] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044708.
- [19] P. Persson, S. Lunell, L. Ojamäe, *Int. J. Quantum Chem.* 89 (2002) 172-180.
- [20] P. Persson, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 469-474.

- [21] M. Kosmulski, *Chemical Properties Of Material Surfaces* (2001) Marcel Dekker Inc., New York, NY.
- [22] B. Tamames, S.F. Sousa, J. Tamames, P.A. Fernandes, M.J. Romos, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* 69 (2007) 466-475.
- [23] F. Schiffmann, J. Hutter, J. VandeVondele, *J. Phys.-Condens. Mat.* 20 (2008) 064206.
- [24] T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Labat, G. Lefèvre, I. Ciofini, *Langmuir* 27 (2011) 3442-3450.
- [25] J. Datta, A. Bhattacharya, K.K. Kundu, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 1779.
- [26] J. Datta, A. Bhattacharya, K.K. Kundu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1735.
- [27] K. Izutsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81 (2008) 703.
- [28] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1819-1826.
- [29] X. Wang, D.M. Stanbury, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3415-3423.
- [30] H. Chermette, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 129-154.

Chapitre IV : Etudes théoriques et expérimentales de colorants isolés

« Amzer zo »

Expression bretonne

Les colorants isolés (c-à-d non adsorbés sur la surface de l'oxyde) font l'objet de ce chapitre. Nous définirons dans un premier temps les propriétés que doivent avoir ces colorants pour pouvoir générer un photocourant dans une DSSC avant de les déterminer pour des colorants de la famille des indolines. Nous validerons nos paramètres de calcul par cette étude. Nous étudierons ensuite des colorants organiques d'une nouvelle famille afin de déterminer les candidats les plus prometteurs pour une application dans les DSSC à base de ZnO.

IV.1 Les colorants des DSSC

Propriétés des colorants et exemple de la famille des complexes de ruthénium

Pour que le colorant employé dans une DSSC soit capable de générer un photocourant, il doit satisfaire à certaines contraintes :

- i- Son adsorption sur la surface de l'oxyde doit être forte.
- ii- Il doit absorber la lumière du soleil. Comme nous l'avons vu au chapitre I, le spectre solaire s'étend principalement entre 400 nm à 1000 nm.
- iii- A l'état excité, le colorant doit être capable d'injecter rapidement (avant la fluorescence) un électron dans la bande de conduction du semiconducteur.
- iv- La forme oxydée du colorant doit être réduite plus rapidement par le couple redox que par l'électron injecté dans le semiconducteur.

Ces différentes contraintes vont imposer au colorant de posséder certaines caractéristiques :

- i- Le colorant doit posséder un groupement d'ancrage permettant une forte adsorption sur la surface. Ce point sera discuté dans le Chapitre V. Des groupements chimiques (comme des chaînes alkyles) peuvent aussi être placés sur le colorant afin de le rendre hydrophobe, empêchant l'accès de l'eau à la surface de l'oxyde. L'adsorption de l'eau sur la surface de l'oxyde est la principale cause de désorption du colorant dans les DSSC.
- ii- La transition électronique responsable de l'activité photovoltaïque du colorant doit se trouver entre 400 et 1000 nm. Cette transition doit être la plus large possible afin de bien recouvrir le spectre solaire et la plus intense possible (coefficient d'absorption molaire supérieur 10^4 L/mol/cm).
- iii- Thermodynamiquement, pour que l'injection soit possible, le potentiel d'oxydation du colorant excité doit être supérieur à l'affinité électronique de l'oxyde. En termes orbitales, l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) du colorant doit se trouver au-dessus de la BC de l'oxyde. Et d'un point de vue cinétique, la densité électronique du colorant excité doit être proche de la surface pour permettre un bon couplage électronique entre la surface et le colorant, ce qui augmentera la constante cinétique de l'injection (au sens de la théorie des transferts d'électron de Marcus).
- iv- Idéalement, le trou électronique du colorant oxydé doit être éloigné spatialement de la surface afin de limiter le couplage électronique entre cette zone et la surface et, du même coup, la constante de vitesse de recapture.

Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus avec des colorants de la famille des complexes de ruthénium II (cf Figure IV-1) adsorbés sur TiO_2 . Cette famille possède toutes les propriétés citées plus haut pour être utilisée dans les DSSC. La réponse spectrale du N3 (cf Figure IV-1) s'étend de 400 nm à plus de 700 nm (environ 35 % à 700 nm) [1]. Pour ce colorant, la transition électronique responsable de l'absorption dans le visible est une transition à transfert de charge métal-ligand (MLCT) [2] ce qui signifie qu'à l'état excité la densité électronique sera élevée sur le ligand, c-à-d proche de la surface (car le colorant s'adsorbe par les groupements acides carboxyliques portés par les ligands). La LUMO est localisée énergétiquement au-dessus de la BC du TiO_2 [3] et la réduction du colorant oxydé doit se faire au niveau du ruthénium et des ligands thiocyanates, c-à-d loin de la surface. Le « black dye » absorbe jusqu'à 800 nm (IPCE supérieure à 40% à 800 nm). Le Z907 permet de faire des DSSC qui tiennent mieux dans le temps car la désorption du colorant à cause de l'eau est ralentie par les deux groupements alkyles. Le fait de déprotoner le N3 (donnant le N719) permet d'augmenter sensiblement le rendement de photoconversion.

Le meilleur rendement obtenu avec cette famille est de 12,1% et date de 2010 [4]. Les rendements avec cette famille de colorant n'ont, hélas, augmenté que de 0,9% depuis 2005 [5]. Aucune avancée décisive n'a été réalisée avec ces molécules, malgré les efforts réalisés pour en synthétiser de nouveaux membres. Elliott suggère que, pour franchir ces rendements, il faut revoir intégralement les éléments constituant les DSSC, en particulier le colorant et le couple redox [6].

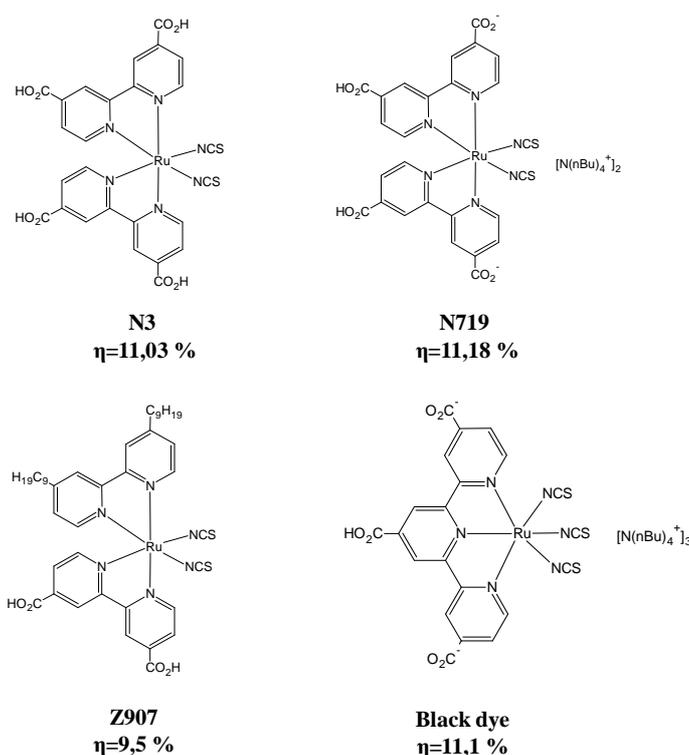


Figure IV-1 : Représentation de quatre colorants de la famille des complexes de ruthénium et les meilleurs rendements de photoconversion associés [7].

Les colorants organiques

L'utilisation de colorants organiques est une alternative importante à l'utilisation des complexes de ruthénium. Leurs avantages sont les suivants :

- i- Ils coûtent moins chers que les complexes de ruthénium et leurs prix ne sont pas aussi fluctuants que ceux du ruthénium.
- ii- Ils peuvent absorber la lumière de manière très intense (coefficient d'absorption molaire pouvant dépasser 10^5 L/mol/cm) contrairement au complexe de ruthénium qui excède difficilement des coefficients d'absorption molaire de $1,5 \cdot 10^4$ L/mol/cm.
- iii- Ils ont une grande diversité de structures ce qui rend leur développement plus modulable.

Afin de satisfaire aux contraintes citées au paragraphe précédent, un motif structural a été développé. Il s'agit de l'assemblage covalent d'un groupement donneur d'électrons (ex :

diarylmino) et d'un groupement accepteur d'électrons (ex : l'acide cyanoacrylique). Ces deux groupements sont parfois séparés par un espaceur (ex : thiophényl). On parle alors de structure D- π -A ou encore de molécules « push-pull ». Ce type de structure donne naissance à des transitions électroniques entre le donneur et l'accepteur. En termes orbitales, l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et la LUMO sont respectivement localisées sur le donneur et sur l'accepteur. Ce type de transition est dite transition à transfert de charge et elles peuvent conduire à un état excité à charges séparées de type $[D^+-\pi-A^-]^*$. C'est-à-dire qu'il y a une variation de la densité électronique de la molécule suite à cette transition. Celle-ci diminue au niveau du donneur et augmente au niveau de l'accepteur. Ce type de transition est très intense et peut donner lieu à un état à charges séparées possédant un long temps de vie. Dans leur conception, ces molécules sont inspirées de la photosynthèse car, comme dans cette dernière, l'absorption d'un photon conduit à un état à charges séparées à longue distance.

Ces colorants sont utilisables dans un DSSC si un groupement d'ancrage est placé sur l'accepteur (cf Figure IV-2). Dans ces conditions, à l'état excité, la densité électronique élevée au niveau de l'accepteur sera proche de la surface. Une fois l'électron injecté, le trou du colorant oxydé est localisé au niveau du donneur, donc loin de la surface ce qui réduit la vitesse de recapture. La molécule L1 (Figure IV-2) est un exemple de colorant « push-pull » développé pour les DSSC [8]. Son rendement de photoconversion est de 2,5% sur TiO_2 [8].

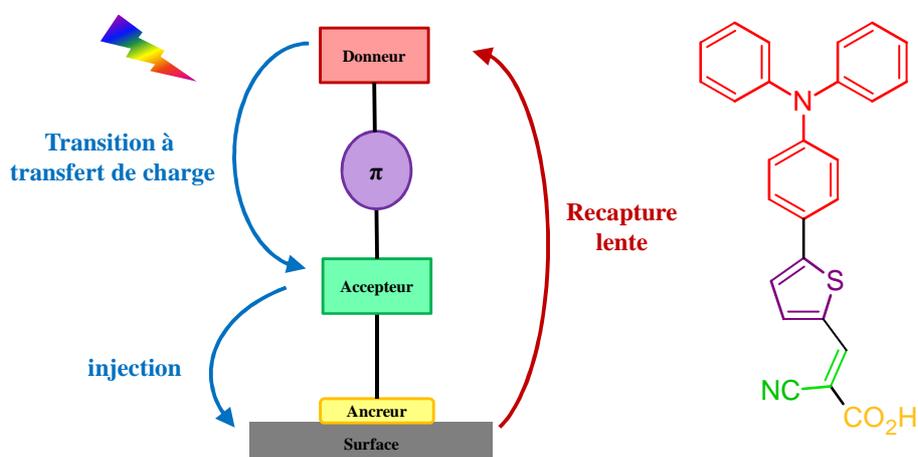


Figure IV-2 : Structure et exemple d'un colorant «push-pull» (molécule L1) pour les DSSC.

Détermination de la portée du transfert de charge

D'un point de vue théorique, les transitions à transfert de charge ont fait l'objet de nombreux travaux [9-11]. L'une des problématiques récurrentes est la quantification théorique de ce transfert de charge, c.-à-d. comment quantifier la portée de ce transfert de charge. En effet, les calculs DFT et TD-DFT permettent de visualiser qualitativement le transfert de charge à partir du tracé des orbitales moléculaires impliquées dans cette transition ou, plus

rigoureusement, de la variation de la densité électronique entre l'état excité et l'état fondamental. A titre d'exemple, la HOMO, la LUMO ainsi que la variation de densité électronique calculée pour la première transition de la molécule L1 (de type HOMO-LUMO) sont représentées sur la Figure IV-3. Il apparaît clairement que la première transition est à transfert de charge, les groupements diphenylamino et acide cyanoacrylique jouant respectivement les rôles de donneur et d'accepteur. Mais comment donner une quantification à ce transfert de charge ?

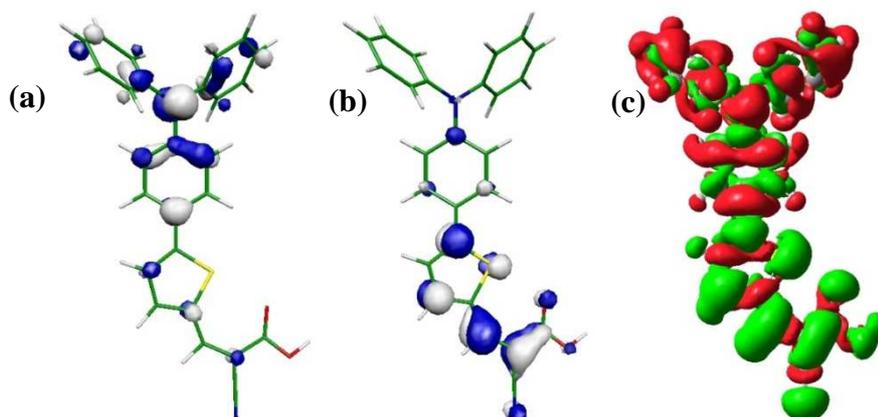


Figure IV-3 : (a) HOMO, (b) LUMO et (c) variation de densité électronique entre l'état fondamental et le premier état excité de la molécule L1 (géométrie au niveau 6-31G(d)/PBE0 et simple point au niveau 6-31+G(d)). Les zones de diminution et d'augmentation de la densité électronique sont respectivement en rouge et en vert (isovaleur de 0,0004 u. a.)

Le moment dipolaire varie beaucoup entre l'état fondamental et l'état excité lors d'un transfert de charge donc sa variation pourrait être utilisée pour quantifier le transfert de charge. Hélas, le calcul du moment dipolaire est dépendant de l'origine pour les systèmes chargés ce qui empêche l'utilisation de cet indice pour ce type de systèmes. Or, nous le verrons par la suite, nous travaillerons principalement sur des colorants chargés.

Tozer *et al.* ont proposé, pour une transition donnée, de calculer le recouvrement entre les orbitales de départ et les orbitales d'arrivée constituant cette transition, pondérées par leurs intensités dans la transition [9]. Cet indice, noté Λ , est défini par la relation suivante :

$$\Lambda = \frac{\sum_{a,i} \kappa_{a,i}^2 O_{a,i}}{\sum_{a,i} \kappa_{a,i}^2} \quad (\text{IV.1})$$

$$O_{a,i} = \langle |\psi_a| | |\psi_i| \rangle = \int |\psi_a(\vec{r})| | \psi_i(\vec{r}) | d\vec{r} \quad (\text{IV.2})$$

où a et i font référence respectivement aux orbitales pleines et vides, les ψ représentent les orbitales moléculaires et κ représente la contribution de cette transition monoélectronique à la transition multiélectronique. Cet indice vaut 1 s'il n'y a pas de transfert de charge (les orbitales de départ et d'arrivée se recouvrent totalement) et 0 lors d'un transfert de charge de portée infinie.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, nous avons développé un nouvel indice permettant de quantifier la distance du transfert de charge. La description complète de la détermination de cet indice est faite en Annexe IV. Pour résumer, il est construit à partir de la variation de la densité électronique liée à une transition. Il représente la distance entre le barycentre de la zone de diminution de la densité électronique (en rouge sur la Figure IV-3c) et le barycentre de la zone d'augmentation de la densité électronique (en vert sur la Figure IV-3c). Cet indice, noté d_{CT} , est donc une distance et traduit quantitativement ce que l'on observe qualitativement. A partir de cette distance, il est possible de calculer un moment dipolaire associé (cf Annexe IV) et de remplacer la variation de la densité électronique par des ellipsoïdes. Cet indice et les ellipsoïdes associés sont représentés sur la Figure IV-4 pour la transition HOMO-LUMO de la molécule L1. Nous obtenons pour cette molécule un transfert de charge de 5,4 Å avec un moment dipolaire associé de 20,5 Debye. Notons que la variation de moment dipolaire est ici calculable de manière univoque (car la molécule est neutre) et vaut 20,3 Debye, donc est en accord avec celle déterminée par la méthode des barycentres.

Cet indice sera par la suite utilisé pour caractériser les différents colorants étudiés dans ce chapitre.

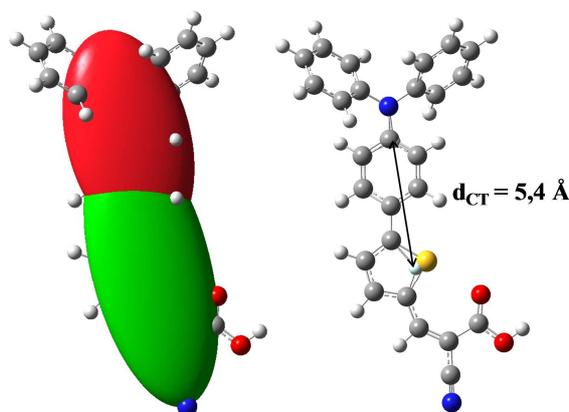


Figure IV-4 : Ellipsoïdes et barycentres (pointes de la double flèche) de la variation de densité électronique de la Figure IV-3.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude d'une famille de colorants déjà connue dans le domaine des DSSC, les indolines. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* [12].

IV.2 Etude de colorants de la famille des indolines

Introduction

Les indolines sont des colorants organiques très utilisés dans le domaine de DSSC [13-24]. Certains représentants de cette famille ont permis de dépasser 9% de rendement sur TiO_2

[18,19] et plus de 5% sur ZnO [22]. De plus, des essais de durabilité ont montré que le colorant D131 (Figure IV-5) de cette famille, lorsqu'il sensibilisait une DSSC, n'était pas dégradé au cours du temps (sur l'échelle de plusieurs mois) si l'électrolyte était formulé judicieusement [24]. Comparées aux complexes de ruthénium, les indolines ont des coefficients d'absorption molaire supérieurs, au-dessus de 4.10^4 L/mol/cm [21].

Dans cette section, nous présentons une étude théorique fondée sur la DFT et la TD-DFT de trois des colorants les plus utilisés de la famille des indolines qui sont le D131, le D102 et le D149. Les structures moléculaires de ces colorants sont représentées sur la Figure IV-5. L'attention se focalisera particulièrement sur leurs propriétés spectroscopiques, que ce soit en absorption ou en émission (fluorescence). En effet, nous n'avons trouvé que peu d'études théoriques de ces molécules dans leur état fondamental [20,25] dont une seule aborde leurs propriétés d'absorption [20] et, *a priori*, aucun travail portant sur leurs fluorescences n'a été publié. D'un point de vue méthodologique, il a été prouvé que la DFT et la TD-DFT reproduisaient très bien les propriétés de molécules organiques dans leurs états fondamentaux et excités lorsqu'on leur associait une fonctionnelle d'échange corrélation hybride et une base contenant au moins des fonctions diffuses sur les atomes lourds du système (atomes autres que les atomes d'hydrogène) [11,26-28]. Lorsque la base et la fonctionnelle sont choisies judicieusement, l'erreur sur l'énergie de transition électronique pour des transitions de valence est de quelques dixièmes d'eV [11] tandis qu'une erreur sensiblement supérieure est obtenue pour des transitions de type Rydberg [28].

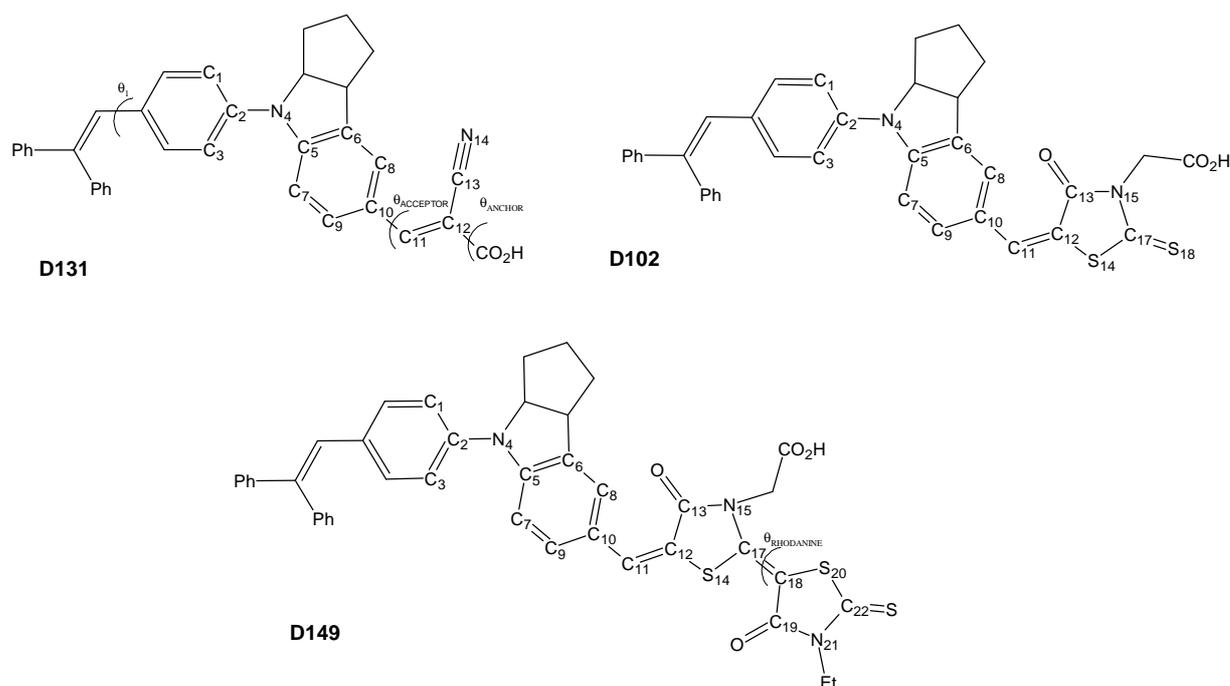


Figure IV-5 : Structures des colorants D131, D102 et D149

D'un point de vue expérimental, les meilleurs rendements obtenus dans la littérature pour des DSSC sensibilisées par ces colorants sont reportés dans le Tableau IV-1, que ce soit avec TiO₂ ou ZnO comme semiconducteur. Les rendements obtenus avec ces colorants lors de cette thèse sont aussi ajoutés à ce tableau. Les résultats obtenus avec la molécule D205 sont aussi insérés. Le D205 est similaire au D149 à la différence que cette première molécule est substituée par une chaîne octyle sur l'atome N21 à la place d'une chaîne éthyle pour le D149. Cette longue chaîne alkyle faciliterait l'auto-organisation des molécules de colorant à la surface du semiconducteur ce qui aurait pour effet de limiter le phénomène de recombinaison [13]. Etant donné que l'influence de ces groupements alkyls sur les propriétés électroniques du D149 et du D205 est très faible [13], seul le D149 est étudié ici. A partir du Tableau IV-1, il apparaît que les meilleurs rendements sont obtenus sur les cellules à base de TiO₂. Globalement, sur les nanoparticules de TiO₂ l'ordre des rendements est $\eta(\text{D205}) > \eta(\text{D149}) > \eta(\text{D102}) \approx \eta(\text{D131})$. Les résultats sur ZnO confirment cet ordre, $\eta(\text{D149}) > \eta(\text{D102}) > \eta(\text{D131})$. Néanmoins, il semblerait que ces rendements soient affectés par la morphologie du semiconducteur. Ainsi, Jose *et al.* [20], travaillant sur des nanocolonnes de TiO₂, obtiennent l'ordre $\eta(\text{D131}) > \eta(\text{D102}) > \eta(\text{D149})$. La prise en compte du semiconducteur semble donc être un élément important lors de l'étude d'un colorant pour les DSSC. L'étude de l'influence du semiconducteur sur les propriétés des colorants est l'objet des chapitres V et VI.

TiO ₂								
	[13] nanoparticules	[14] nanoparticules	[15] nanoparticules	[16] nanoparticules	[17] nanoparticules	[18] nanoparticules	[19] nanotubes	[20] nanocolonnes
D205	7,18%					9,40%		
D149	6,38%	8,00%	9,03%			8,85%		3,45%
D131				5,06%				5,13%
D102	4,86%				6,1%		9,8%	3,76%

ZnO				
	[21] nanoporeux	[22] nanoporeux	[23] nanofeuilles	Cette étude nanoporeux
D205				
D149	4,23%	5,56%	4,27%	3,61%
D131	2,60%			1,66%
D102	3,88%			2,89%

Tableau IV-1 : Rendements de photoconversion pour des cellules préparées avec des colorants de la famille des indolines, classés en fonction du semiconducteur et de la morphologie de la couche.

Cette étude a pour objectif de savoir s'il est possible de déterminer par le calcul les propriétés intrinsèques nécessaires (mais pas suffisantes) aux colorants pour que ceux-ci soient aptes à générer un photocourant dans une DSSC. Elle doit aussi nous permettre de valider notre méthodologie de calcul des colorants isolés (choix de la base, de la fonctionnelle et du modèle de solvant) en comparant certaines propriétés que nous allons calculer à celles obtenues expérimentalement.

Ce travail s'articule de la manière suivante. Dans un premier temps, des cellules sensibilisées par ces trois colorants sont caractérisées par les courbes J-V et IPCE afin de déterminer expérimentalement le rendement d'injection des colorants. Ensuite, les spectres d'absorption et d'émission des trois colorants sont calculés et interprétés. Ceux-ci sont ensuite comparés aux spectres d'absorption et d'émission expérimentaux. Enfin, nous présenterons un premier modèle très simple de position des niveaux énergétiques du colorant par rapport à ceux de la surface de l'oxyde. Cela nous permettra d'estimer qualitativement si l'injection électronique du colorant au semiconducteur est possible ou non. La comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux nous permettra de valider notre protocole de calcul.

Détails calculatoires

Tous les calculs sont réalisés avec le code Gaussian09 [29] et avec la fonctionnelle hybride PBE0. La structure de l'état fondamental de chaque colorant a été optimisée avec la base de Pople 6-31G(d) suivi d'un calcul de fréquences afin de s'assurer que cette géométrie correspondait bien à un minimum. Les transitions électroniques verticales ont été évaluées au moyen de la TD-DFT au niveau PBE0/6-31+G(d). La fluorescence a été calculée en optimisant le premier état excité (S_1) au même niveau de théorie (TD-DFT, 6-31+G(d)) et les cinq premiers états excités ont été calculés afin de reproduire correctement le premier. Ces optimisations de géométrie (à l'état fondamental ou excité) ont été réalisées sans contrainte de symétrie. Le temps de décroissance radiative (temps de fluorescence) sera estimé au moyen des relations (II.46) et (II.47). Les effets de solvants ont été inclus dans le calcul au moyen d'une approche de continuum polarisable (PCM) et plus particulièrement de l'approche « conductor-like-PCM » (CPCM) telle qu'elle est implémentée dans le code Gaussian. Aucune molécule de solvant n'est explicitement ajoutée au système. Le solvant considéré dans cette étude est le méthanol.

Détails expérimentaux

i- Mesures des spectres

Les colorants proviennent de la société Chemieca Inc. et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les spectres d'absorption et de fluorescence sont mesurés dans le méthanol respectivement aux concentrations $2 \cdot 10^{-5}$ M et $2 \cdot 10^{-6}$ M dans une cuve optique de 1 cm². Les spectres d'absorption sont mesurés avec un spectromètre Varian Cary 100 et les spectres de fluorescence avec un spectromètre Varian Eclipse Fluorescence. Dans le cas de la fluorescence, la longueur d'onde d'excitation choisie correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale (422 nm pour le D131, 491 nm pour le D102 et 533 nm pour le D149).

ii- Fabrication et caractérisation des cellules

Le ZnO mésoporeux est déposé sur du verre-FTO par la méthode présentée au chapitre II. Le temps de dépôt est ajusté afin d'obtenir une épaisseur totale (ZnO dense + poreux) de 7 µm. Après le retrait de l'ÉY pour libérer la porosité du ZnO et un passage de 1h à 150°C, l'échantillon est placé pendant 15 min à température ambiante dans une solution contenant le colorant à 0,5 mM et de l'acide cholique à 1 mM dans un mélange acétonitrile/tert-butanol (1/1).

La cellule est construite en assemblant la photoanode et la contre électrode (verre-FTO platiné). L'aire de la surface illuminée lors des mesures de caractéristiques J-V est de 0,20 cm². L'électrolyte est composé de 0,5 M d'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium et de 0,05 M d'iode en solution dans l'acétonitrile. Les caractéristiques des cellules sont mesurées sous un spectre AM1,5 (100 mW/cm²) immédiatement après assemblage de la cellule.

Résultats : rendements de photoconversion des DSSC

La Figure IV-6 présente les caractéristiques J-V des cellules à base de ZnO sensibilisées avec les trois colorants indolines. Le Tableau IV-2 regroupe les caractéristiques de ces cellules. Le rendement évolue dans l'ordre $\eta(\text{D149}) > \eta(\text{D102}) > \eta(\text{D131})$, ce qui est en accord avec les résultats déjà publiés pour ce type de cellule [21]. Comparé aux résultats du chapitre III (cf Tableau III-1), le meilleur rendement obtenu avec le D149 dans cette étude est lié à l'ajout de l'acide cholique dans la solution d'adsorption du colorant. Cette molécule permet de limiter la recombinaison et la formation d'agrégats de colorants, ce qui a pour conséquence d'augmenter la V_{oc} et le FF mais de diminuer le J_{sc} (car il y a moins de colorants adsorbés sur l'oxyde à cause de la compétition entre l'adsorption du colorant et de l'acide

chologique). Au final, le rendement de photoconversion est amélioré. Le meilleur résultat du D149 par rapport aux autres colorants est lié à une V_{oc} et un J_{sc} plus élevés. Le J_{sc} plus important pour le D149 s'explique à partir de la réponse spectrale des trois cellules Figure IV-6. Il apparaît sur ces courbes IPCE que la réponse du D149 s'étend davantage sur le spectre solaire (Figure I-1) que celles des deux autres colorants.

Les résultats théoriques qui suivent vont nous permettre de savoir s'il est possible de justifier ces rendements et leur ordre à partir de calculs basés uniquement sur les colorants isolés.

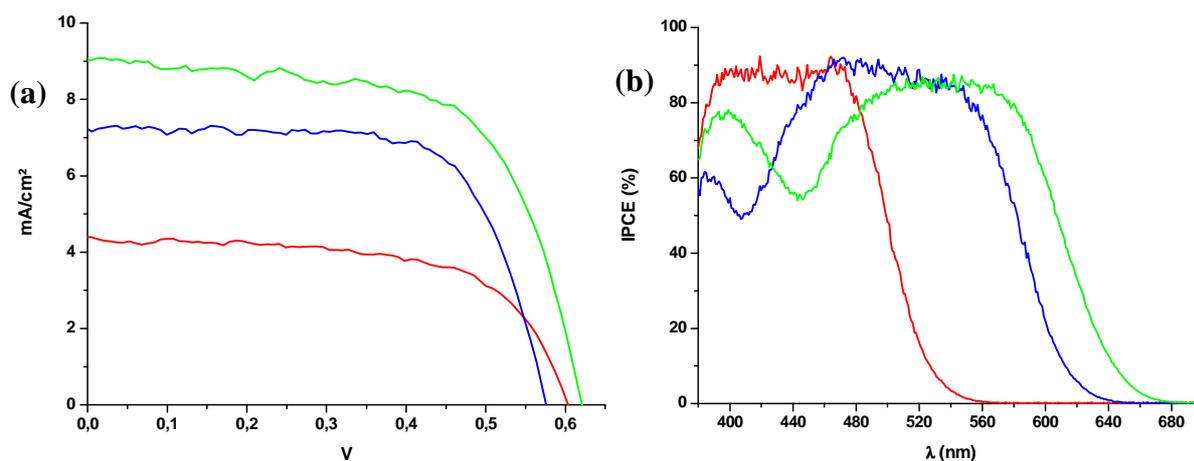


Figure IV-6 : (a) Caractéristiques J-V et (b) IPCE (corrigées par l'absorbance du verre) des DSSC à base de ZnO sensibilisés par le D131 (courbes rouges), le D102 (courbes bleues) et le D149 (courbes vertes).

	D131	D102	D149
V_{oc} (V)	0,60	0,58	0,62
J_{sc} (mA/cm ²)	4,40	7,22	9,02
FF (%)	62	69	65
η (%)	1,66	2,89	3,61

Tableau IV-2 : Caractéristiques des trois cellules solaires sensibilisées par les colorants D131, D102 et D149.

Résultats : structures géométriques et électroniques des colorants dans leurs états fondamentaux (S_0) et excités (S_1)

Les trois molécules étudiées ici ont une structure donneur-accepteur. Elles possèdent le même groupement donneur (le groupement indoline) et trois groupements accepteurs différents: un groupement acide cyanoacrylique pour le D131, un groupement rhodanine pour le D102 et un dimère de rhodanine pour le D149. Dans tous les cas, le groupement d'ancrage est une fonction acide carboxylique, soit directement lié à l'accepteur (pour le D131) soit séparé de l'accepteur par un groupement méthylène (D102 et D149). Le groupement 4-(2,2-diphényléthényl)phényle conjugué avec le groupement indoline, présent sur chaque colorant, exalte la « force donneur » de l'indoline.

D'un point de vue structural et en accord avec les études précédentes reportées dans la littérature [20,25], à l'état fondamental, le groupement donneur est pratiquement identique pour les trois colorants comme le révèle la grande similarité des paramètres structuraux rassemblés dans le Tableau IV-3. La même conclusion est tirée pour le groupement accepteur du D102 et du D149. Le groupement rhodanine commun à ces deux colorants possède des paramètres géométriques identiques dans les deux molécules. Nous faisons remarquer que, dans cette étude, seule la conformation *trans* du dimère de rhodanine du D149 sera étudiée car le conformère *cis* a été calculé 16,7 kJ/mol moins stable que le *trans*. Cette déstabilisation de la forme *cis* est supposée liée à l'encombrement stérique induit par la présence des deux atomes de soufre du même côté de la double liaison. Dans le cas de l'isomère *trans*, l'encombrement stérique au niveau de la double liaison liant les deux rhodanines est supposé très faible à la vue de leur co-planarité ($\Theta_{\text{rhodanine}} < 4^\circ$ en valeur absolue).

A l'état fondamental, les groupements donneurs et accepteurs sont parfaitement conjugués comme le révèle la co-planarité entre l'indoline et les groupements acides cyanoacrylique/rhodanique, quantifiée par l'angle $\Theta_{\text{accepteur}}$. Le substituant 4-(2,2-diphényléthényl)phényle est aussi conjugué au cycle indoline, bien que dans ce cas à cause des répulsions stériques, ces deux unités ne soient pas totalement co-planaires, avec un angle dièdre de 35° dans le D131 et de 39° dans le D102 et le D149.

	D131		D102		D149	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
$\Theta_{\text{accepteur}}$	0,5	5,9	-0,8	-2,5	-1,1	-14,2 ₅
Θ_{ancreur}	0,3	5,8	-22,4	-23,7	-42,3 ₅	-58,3
θ_1	35,3 ₅	33,5	-39,8 ₅	-31,2	-39,2	-32,8
d(N ₄ -C ₂)	1,397	1,354	1,403	1,362	1,403	1,366
d(N ₄ -C ₅)	1,370	1,410	1,364	1,404	1,364	1,396
d(C ₅ -C ₆)	1,419	1,400	1,414	1,402	1,413	1,405
d(C ₆ -C ₈)	1,370	1,382	1,370	1,383	1,370	1,381
d(C ₈ -C ₁₀)	1,420	1,424	1,422	1,416	1,422	1,418
d(C ₁₀ -C ₁₁)	1,427	1,427	1,428	1,443	1,429	1,438
d(C ₁₁ -C ₁₂)	1,372	1,405	1,374	1,388	1,374	1,392
d(C ₁₇ -C ₁₈)	--	--	--	--	1,374	1,390 ₅
$\theta_{\text{rhodanine}}$	--	--	--	--	-3,1	-3,8

Tableau IV-3 : Paramètres géométriques calculés pour les trois colorants dans leurs états fondamentaux et excités (en Å et degré). $\Theta_{\text{accepteur}}$ est l'angle dièdre (C₈-C₁₀-C₁₂-C₁₃), θ_1 est l'angle dièdre (C₃-C₂-C₅-C₇), Θ_{ancreur} est l'angle dièdre (C₈-C₁₀-C-O), C-O étant la liaison CO de l'acide carboxylique et $\Theta_{\text{rhodanine}}$ est l'angle dièdre entre les deux groupements rhodanines.

Il est à noter que, dans le cas du D102 et du D149, le groupement méthylène découple électroniquement la fonction acide carboxylique du système π de l'accepteur, comme le révèle l'angle dièdre Θ_{ancreur} de 22° pour le D102 et de 45° pour le D149. Par conséquent, en supposant une adsorption bidente de l'acide carboxylique sur la surface [30,31], les systèmes π des colorants D102 et D149 doivent être presque parallèles à la surface du semiconducteur. *A contrario*, le D131 est supposé s'adsorber presque perpendiculairement à la surface (Θ_{ancreur} presque nul) donnant un recouvrement dense de colorants en surface, comme cela est trouvé expérimentalement [25].

L'analyse des orbitales frontières (HOMO et LUMO) des trois colorants permet de retrouver le comportement donneur de l'indoline (HOMO localisées sur ce groupement) et accepteur des rhodanines et de l'acide cyanoacrylique (LUMO localisées sur ces substituants), Figure IV-7.

Dans le cas du D131, les orbitales atomiques du groupement d'ancrage contribuent de manière non négligeable à la LUMO (contrairement au D102 et au D149). Nous sommes donc en droit de penser que le couplage électronique entre le D131 et la surface de l'oxyde sera très bon induisant une bonne cinétique d'injection électronique et un photocourant important. C'est, en effet, ce qui est observé par Jose *et al.* [20] sur des nanotubes de TiO_2 . Au vu des spectres IPCE que nous avons mesurés lors de cette étude (Figure IV-6), les trois colorants ont des injections très similaires. Cela révèle qu'en réalité seul un rapprochement spatial entre la surface et l'accepteur est important pour réaliser l'injection, sans nécessairement avoir une contribution forte de la LUMO sur le groupement d'ancrage. La géométrie de la molécule sur la surface dépend du type de surface sur laquelle elle est adsorbée. C'est pourquoi la prise en compte de la surface pour étudier l'injection électronique est nécessaire.

En ce qui concerne les propriétés spectroscopiques du colorant, on peut s'attendre à ce que la surface ne les modifie pas significativement. Les HOMO et LUMO des trois colorants ont respectivement un caractère π et π^* faisant de la transition HOMO-LUMO une transition π - π^* . Le caractère à transfert de charge de cette première transition électronique, qualitativement visualisée à partir des orbitales frontières et des variations de densités électroniques (Figure IV-7), est quantitativement confirmé par la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité et par l'indice d_{CT} (Tableau IV-4). Il apparaît clairement que la première transition électronique de ces trois molécules a un fort caractère à transfert de charge. Vis-à-vis de la variation de moment dipolaire, c'est le D102 qui possède la transition avec le plus fort transfert de charge suivi du D131 et du D149. Vis-à-vis de

l'indice d_{CT} , la distance du transfert de charge est décroissante dans l'ordre D131, D102 et D149.

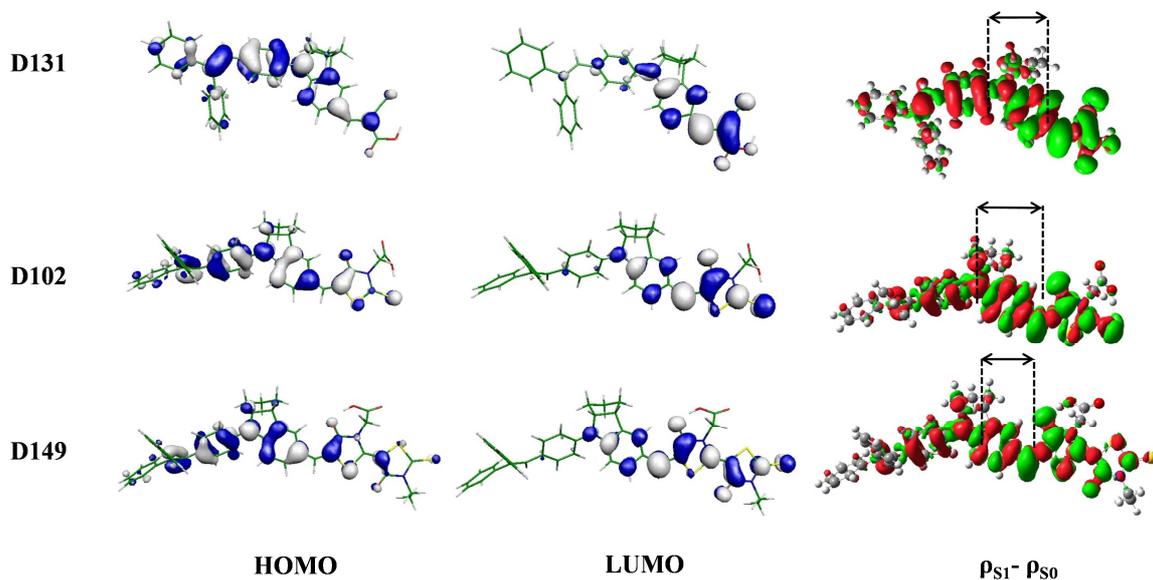


Figure IV-7 : Représentations des orbitales frontières (isovaleur 0,03 u. a.) et des variations de densité électronique entre les états S_1 et S_0 calculées en TD-DFT (isovaleur 0,0004 u. a.). Les flèches noires indiquent les positions des barycentres utilisés pour calculer l'indice d_{CT} .

	D131	D102	D149
$\Delta\mu$ (D)	19,5	20,8	17,3
d_{CT} (Å)	4,7	4,6	4,3

Tableau IV-4 : Variations de moment dipolaire entre l'état fondamental (à la géométrie de l'état fondamental) et l'état excité (à la géométrie de l'état excité) et valeur de l'indice d_{CT} de la première transition, pour les 3 colorants.

D'un point de vue énergétique, le niveau de la HOMO est pratiquement identique pour les trois composés. Par contre, le niveau de la LUMO varie significativement d'un colorant à l'autre. Il décroît de 0,24 eV du D131 au D102 et de 0,06 eV du D102 au D149 (cf Figure IV-8). La valeur plus élevée de l'énergie de la LUMO du D131 par rapport aux deux autres molécules montre que le groupement acide cyanoacrylique est un moins bon accepteur électronique que le groupement rhodanine. La faible variation d'énergie de la LUMO entre le D102 et le D149 révèle que l'ajout d'un second groupement rhodanine n'a presque pas d'influence sur ce paramètre. Néanmoins, le second groupement rhodanine du D149 permet une meilleure délocalisation du système π de l'accepteur, ce qui doit avoir un effet notable sur le spectre d'absorption. La conséquence directe de la variation des niveaux des orbitales frontières est une évolution du gap. Celui-ci décroît dans l'ordre D131 (3,05 eV), D102 (2,81 eV) et D149 (2,69 eV). Le D149 est donc le colorant qui devrait absorber à plus basse énergie.

Les niveaux des HOMO et LUMO peuvent être directement comparés aux niveaux de la BC et BV calculés pour une surface {10-10} de ZnO¹. Cette comparaison est réalisée sur la Figure IV-8. Les HOMO se situent toutes au-dessus de la bande de valence du ZnO et les LUMO sont toutes au-dessus de la bande de conduction. Par conséquent, ces trois colorants sont supposés injecter très facilement depuis l'état excité S₁ vers la bande de conduction du ZnO. Cette hypothèse est vérifiée sur les spectres IPCE expérimentaux (Figure IV-6) où l'injection dépasse 85% pour les trois molécules. Le niveau de la BC d'une surface {101} de TiO₂ a aussi été ajouté sur la Figure IV-8 (surface {101} de l'anatase, détails calculatoires disponible dans la référence [32]). Comme pour le ZnO, la configuration orbitalaire est aussi favorable à une bonne injection électronique de l'état S₁ du colorant vers la BC du TiO₂ pour le D131, le D102 et le D149. Ces résultats expliquent, en partie, les courants élevés obtenus avec ce semiconducteur [15]. Par cette approche très simple, il est possible d'estimer si un colorant pourra injecter facilement ou non dans la BC d'un semiconducteur, en supposant que l'influence du semiconducteur sur le colorant est faible (en termes de structures électroniques et géométriques). Néanmoins, il faudrait prendre explicitement en compte l'oxyde dans les calculs afin de s'assurer que son influence sur la structure électronique du colorant est faible.

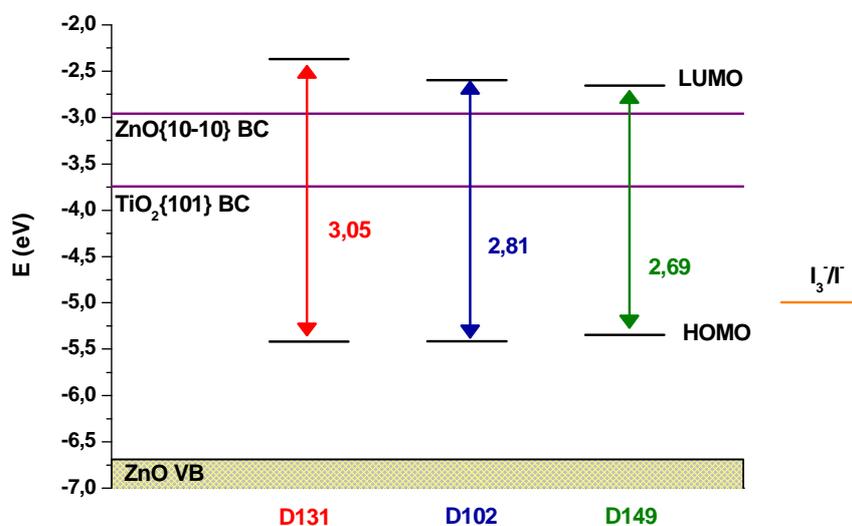


Figure IV-8 : Energies des HOMO et LUMO des trois colorants en comparaison avec les niveaux énergétiques du ZnO, du TiO₂ et du couple redox I₃⁻/I⁻.

Les paramètres géométriques des structures optimisées des colorants à l'état excité S₁ sont rassemblés dans le Tableau IV-3. Ces paramètres diffèrent peu des paramètres géométriques de l'état fondamental. La seule variation significative vient de l'angle $\Theta_{\text{accepteur}}$ entre le groupement indoline et le groupement accepteur. Celui-ci augmente à l'état excité, diminuant

¹ Energies calculées pour une surface {10-10} de 16 plans atomiques avec la fonctionnelle PBE0 et une base tous électrons présentée dans la référence [31].

la co-planéarité entre ces deux groupements (allant respectivement de 1,1° à 14,2° de S₀ à S₁ pour le D149). Bien que faible, cette perte de planéarité doit stabiliser l'état à charges séparées S₁ et éviter le retour de l'électron de l'accepteur vers le donneur (c-à-d éviter la fluorescence). Ce long temps de vie de l'état excité doit favoriser une injection électronique vers l'oxyde avant la fluorescence. Ce résultat permet aussi d'interpréter les valeurs élevées de rendement d'injection dans les cellules réalisées pour cette étude.

D'un point de vue purement structural, l'angle Θ_1 diminue (en valeur absolue) lorsque la molécule se trouve à l'état excité, révélant une meilleure conjugaison entre le substituant 4-(2,2-diphényléthényl)phényle et le groupement indoline. Cette variation doit probablement intervenir dans le Stokes shift (décalage entre le maximum d'absorption et le maximum de fluorescence) important de ces colorants, qui sera présenté ensuite. Au-delà de ces changements d'angle dièdre, les distances de liaisons sont peu affectées par le peuplement d'une orbitale π^* . Nous notons une augmentation de la distance de certaines liaisons (telle que la liaison C₁₁-C₁₂) et une diminution d'autres liaisons (telle que la liaison N₄-C₂) en accord avec le caractère liant/antiliant de la LUMO pour ces liaisons. Ces variations sont les plus marquées pour le D149.

Résultats : spectres d'absorption et d'émission

Les spectres UV-Visible (en absorption et émission) sont regroupés sur la Figure IV-9, les transitions électroniques calculées en TD-DFT sont rassemblées dans le Tableau IV-5 et les spectres d'absorption théoriques simulés sont représentés sur la Figure IV-9d.

Les spectres d'absorption expérimentaux sont caractérisés par une bande intense entre 400 nm et 550 nm et une seconde bande, moins intense, entre 300 nm et 400 nm. La bande la plus intense se décale vers le rouge lorsqu'on passe du D131 au D102 (de 0,54 eV) et du D102 au D149 (de 0,60 eV).

	D131			D102			D149		
	λ	f	Exp.	λ	f	Exp.	λ	f	Exp.
S ₀ → S ₁	491	1,28	422 ^a /463 ^b	523	1,60	491 ^a /514 ^b	561	2,06	527 ^a /550 ^b
S ₀ → S ₂	368	0,34	320/325 ^b	397	0,19	334/368 ^b	428	0,12	386/395 ^b
S ₀ → S ₃	350	0,26		372	0,26		397	0,11	

Tableau IV-5 : Transitions verticales calculées en TD-DFT dans le méthanol et expérimentales pour le D131, le D102 et le D149 (λ en nm, f en u. a.). ^adans le méthanol (cette étude). ^bdans le chloroforme [21].

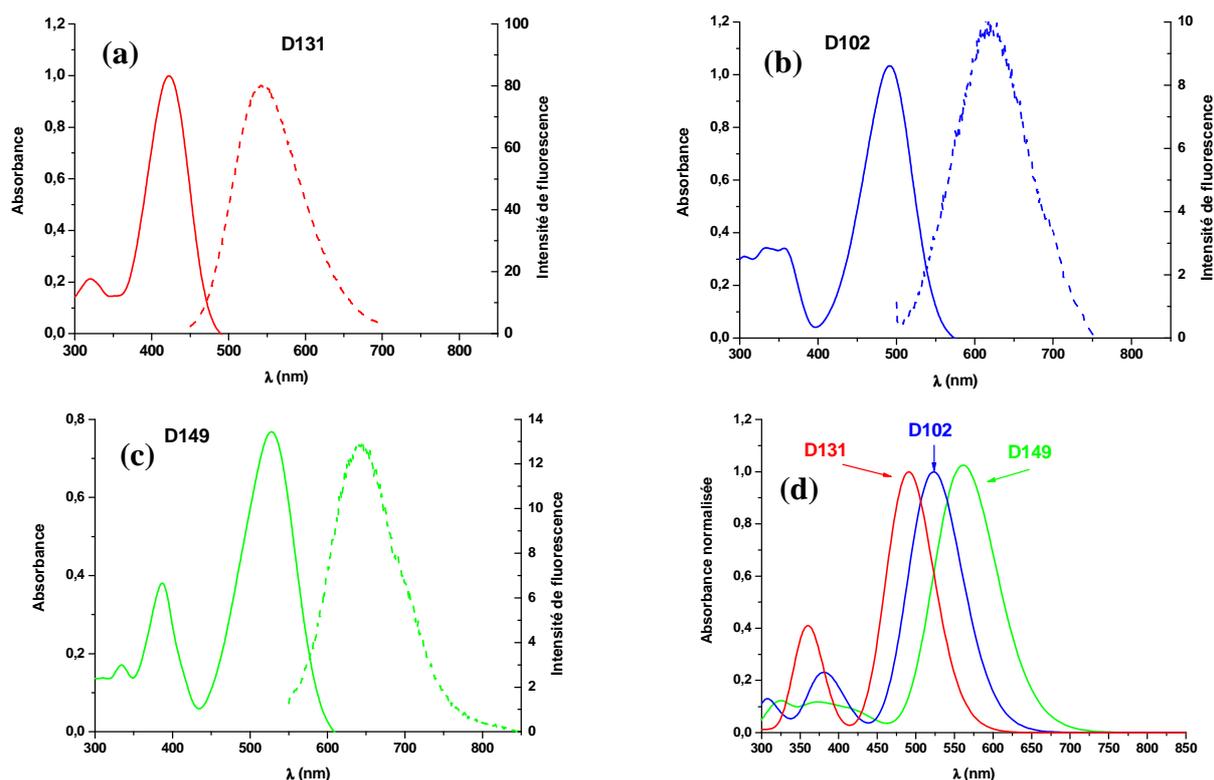


Figure IV-9 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (trait segmenté) du D131 (a), du D102 (b) et du D149 (c) dans le méthanol. (d) Spectres d'absorption simulés à partir des transitions calculées en TD-DFT (fonctions pseudo-Voigt, largeur à mi-hauteur de 3000 cm^{-1}) [33] pour le D131 (rouge), le D102 (bleu) et le D149 (vert).

Les spectres d'absorption sont correctement reproduits par la TD-DFT, à la fois d'un point de vue qualitatif (Figure IV-9d) et d'un point de vue quantitatif (Tableau IV-5). En particulier, le décalage vers le rouge de la bande de plus basse énergie du D131 au D149 est correctement restitué. L'écart absolu entre théorie et expérience pour cette transition est inférieur à $0,16\text{ eV}$ pour le D149 et le D102, en accord avec la précision que l'on peut espérer atteindre à ce niveau de théorie [11]. Cette erreur est plus importante pour le D131 ($0,41\text{ eV}$). Cet écart est attribué à une mauvaise reproduction de la solvation du groupement acide cyanoacrylique. En effet, alors que les LUMO du D149 et du D102 n'ont pratiquement aucune contribution venant du groupement acide carboxylique, la LUMO du D131 s'étend sur la fonction acide carboxylique. Il est probable que ce groupement forme des liaisons hydrogènes avec le solvant (pour les trois colorants) induisant une modification structurale et électronique de cette fonction. Alors que dans le cas du D149 et du D102, cette modification n'affectera que très peu la LUMO, dans le cas du D131 il est probable que cette modification fasse varier significativement le niveau énergétique de la LUMO. L'ajout de molécules de solvant explicites pourrait réduire l'erreur sur l'énergie d'excitation du D131.

La première transition, à basse énergie, observée sur les spectres de la Figure IV-9 correspond à la première transition, HOMO-LUMO, que nous calculons. Celle-ci est donc à

transfert de charge, comme le révèle la valeur importante de l'indice d_{CT} que nous avons calculé. La seconde transition mesurée entre 300 nm et 400 nm est de type $\pi-\pi^*$ avec un fort caractère (HOMO-1)-LUMO. Etant donné que la HOMO-1 est délocalisée sur toute la molécule, mais avec une plus forte contribution des orbitales atomiques du substituant 4-(2,2-diphényléthényl)phényle, nous en déduisons que cette transition est aussi à transfert de charge. La représentation de la variation de densité électronique de cette transition pour le D131, D102 et le D149 est présentée sur la Figure IV-10. La valeur de l'indice d_{CT} de cette transition pour les trois colorants est respectivement de 6,4 Å, 7,4 Å et 4,8 Å pour le D131, le D102 et le D149. Le transfert de charge de cette transition est donc à plus longue portée que celui de la première transition. Les courbes IPCE du D102 et du D149 (Figure IV-6) révèlent que cette transition intervient aussi dans le phénomène de photoconversion de la lumière (second pic vers 400 nm). Mais comme le spectre solaire est peu intense dans cette zone, l'apport de cette transition au photocourant total est relativement faible.

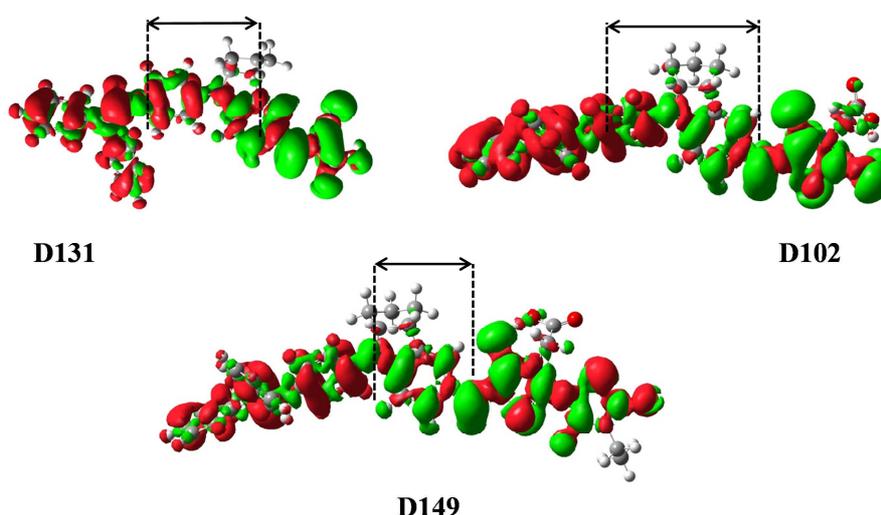


Figure IV-10 : Variations de densité électronique entre l'état S_2 et S_0 calculées en TD-DFT (isovaleur 0,0004 u. a.). Les flèches indiquent les positions des barycentres utilisés pour calculer l'indice d_{CT} .

Concernant la fluorescence, les maximums d'émission calculés et mesurés sont regroupés dans le Tableau IV-6. Pour le D102 et le D149, les calculs sont quantitativement en accord avec l'expérience (l'erreur étant de 0,03 eV pour le D102 et de 0,01 eV pour le D149). L'erreur pour le D131 (0,21 eV) est toujours plus élevée que pour les deux autres colorants ce que nous attribuons de nouveau à une mauvaise reproduction de la solvation pour cette molécule. La variation du Stokes shift est bien reproduite par le calcul (diminution du D131 au D149).

	Calculé			Expérimental	
	λ	τ	Stokes shift	λ	Stokes shift
D131	598	5,04	0,66	543 ^a /591 ^b	0,46 ^a /0,52 ^b
D102	616	4,12	0,55	625 ^a /621 ^b	0,36 ^a /0,38 ^b
D149	640	3,23	0,42	644 ^a /636 ^b	0,27 ^a /0,28 ^b

Tableau IV-6 : Maximum de fluorescence (λ en nm) et temps de vie (τ en ns) du premier état excité. ^amesuré dans le méthanol (cette étude). ^bmesuré dans le chloroforme [21]. Les Stoke Shifts sont en eV.

Les temps de vie de l'état S_1 , obtenus via les relations (II.46) et (II.47), sont rassemblés dans le Tableau IV-6. Pour les trois colorants, ce temps de vie est inférieur à 10 ns et est décroissant dans l'ordre D131, D102 et D149. Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées expérimentalement pour des dérivés d'indoline (entre 4 et 7 ns) en solvant non aqueux [34,35]. En supposant que les colorants injectent avec un temps caractéristique s'étalant de la dizaine de femtosecondes à la picoseconde, les colorants injecteront avant de retourner à l'état fondamental par fluorescence.

Conclusion

Nous venons de présenter une étude DFT et TD-DFT de trois colorants de la famille des indolines connus pour donner de bons rendements de photoconversion dans les DSSC. Le bon accord entre théorie et expérience vis-à-vis des spectres d'absorption et d'émission révèle que les paramètres de calcul étaient adaptés au système (fonctionnelle, base, modèle de solvant). Dans le cas du D131, des molécules de solvant explicites auraient pu être ajoutées afin d'améliorer l'accord théorie-expérience.

L'objectif de ce travail était de vérifier s'il était possible de déterminer des propriétés intrinsèques au colorant, par des calculs sur le colorant isolé, qui permettent de justifier sa capacité à générer un photocourant ou non dans une DSSC. Les propriétés calculables sur le colorant isolé que nous avons déterminées comme étant importantes dans le processus de photoconversion de la lumière sont les suivantes :

- Localisation de la HOMO et de la LUMO respectivement sur le groupement donneur et accepteur du colorant.
- Positionnement du groupement d'ancrage sur la partie acceptrice.
- Positionnement énergétique de la HOMO et de la LUMO respectivement au-dessus de la BV et de la BC du semiconducteur. Ce positionnement est établi de manière très approchée, après avoir calculé théoriquement les niveaux des BC et BV d'une surface vierge de l'oxyde.
- Bon recouvrement entre le spectre d'absorption (calculé en TD-DFT) et le spectre solaire.

- Fort transfert de charge de la transition impliquée dans le processus de photoconversion. Ce transfert de charge a été évalué avec l'indice d_{CT} se basant sur la variation de la densité électronique entre l'état excité et l'état fondamental.
- Temps de fluorescence suffisamment long pour favoriser l'injection plutôt que la décroissance radiative depuis l'état excité.

Bien que tous ces paramètres soient importants pour obtenir un processus de photoconversion, certains le sont plus que d'autres. Ainsi, le D149 est le colorant ayant la portée du transfert de charge la plus courte mais ayant le spectre d'absorption recouvrant le mieux le spectre solaire. Expérimentalement, ce colorant est le meilleur des trois. Le critère de recouvrement de l'absorption avec le spectre solaire semble donc être le plus important.

Certains de ces paramètres sont susceptibles d'être affectés par la surface de l'oxyde, une fois que la molécule sera adsorbée. Cette remarque est étayée empiriquement car l'ordre des rendements de photoconversion entre les trois colorants dépend de la morphologie de l'oxyde. Néanmoins, cette approche moléculaire semble être une bonne base pour pré-sélectionner des colorants potentiellement intéressants dans un ensemble de molécules.

IV.3 Etude d'une nouvelle famille de colorants organiques fondée sur le groupement accepteur pyridinium

Nous nous intéressons dans cette section à une nouvelle famille de colorants « push-pull » utilisant comme groupement « pull » des fonctions pyridinium et bipyridinium.

Présentation de la famille des accepteurs électroniques pyridiniums

Les pyridiniums et les bipyridiniums sont des groupements fonctionnels très utilisés en chimie en raison de leur capacité à attirer les électrons lors d'une transition électronique (effet « pull ») [36,37] et à accepter les électrons lors d'une réaction de réduction [38]. Grâce à ces capacités, ces molécules ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine des transferts d'électrons photo-induits [39-44]. Le plus célèbre représentant de cette famille est le méthylviologène (cf Figure IV-11). Cette molécule est généralement une des briques fondamentales des architectures moléculaires utilisant des pyridiniums. La réversibilité des réactions de transferts d'électrons impliquant des pyridiniums rendent ces composés utilisables dans le domaine du stockage d'électrons (dendrimère de polyviologène) [45] et dans les « moteurs moléculaires » [46,47]. La Figure IV-11 présente certaines molécules de la

famille des pyridiniums et leur potentiel de réduction associé. Il apparaît clairement que les bipyridiniums (molécules dicationiques) sont de meilleurs accepteurs d'électrons que les pyridiniums simples (molécules monocationiques).

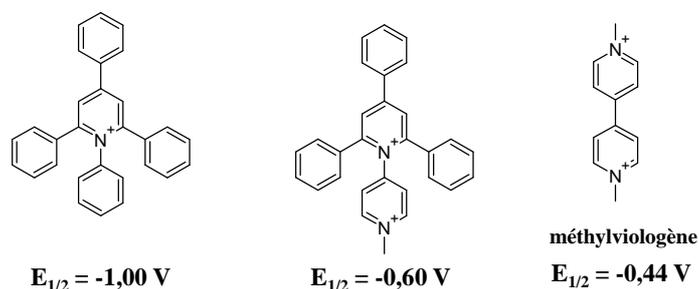


Figure IV-11 : Exemples de pyridiniums et bipyridiniums et leurs potentiels de demi-vague de réduction associés (vs ECS) tiré de [44]

Les groupements pyridiniums sont connus pour former des systèmes possédant des transitions à transfert de charge, où ils jouent le rôle d'accepteur d'électrons, lorsqu'ils sont associés à un photosensibilisateur (typiquement un complexe de ruthénium ou d'osmium) et à un donneur (par exemple un groupement amino) [40,48] (cf Figure IV-12). Ces molécules pourraient donc être utilisées comme colorants pour les DSSC. Mais l'objectif des travaux présentés ici est de développer des colorants totalement organiques. Or, C. Reichardt a montré qu'il était possible de réaliser ce type de colorant à partir de pyridiniums en associant directement un groupement donneur d'électrons au pyridinium. Les exemples les plus célèbres de ce type de molécules sont les bétaines dites sels de Reichardt [36] dont un exemple est présenté sur la Figure IV-12. Le fort solvatochromisme de la transition la plus basse en énergie de ces bétaines indique qu'il s'agit d'une transition à transfert de charge. D'ailleurs, cette transition peut servir de « sonde » afin de classer les solvants en fonction de leur polarité.

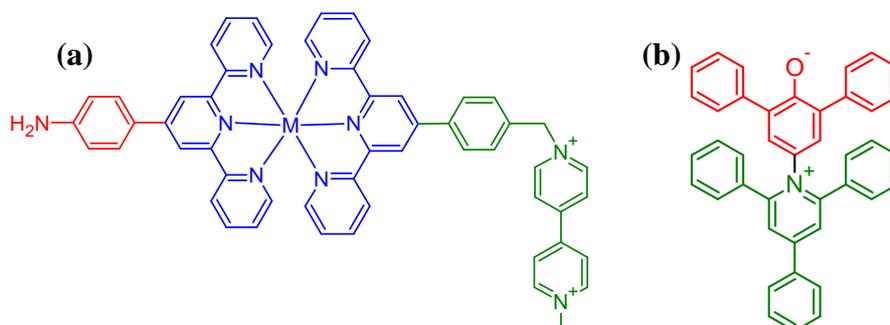


Figure IV-12 : (a) Exemple de complexe inorganique faisant intervenir un bipyridinium et (b) exemple d'une bétaine développée par Reichardt. Les groupements donneurs, accepteurs et photosensibilisateurs sont respectivement en rouge, vert et bleu.

Afin de rendre ces pyridiniums plus fonctionnels, de nouvelles voies de synthèse et de nouvelles molécules de cette famille ont été développées. Parmi ces travaux nous pouvons citer ceux de Katritzky, qui révélèrent que certains polyarylpypyridiniums pouvaient cycliser sous irradiation et donner un pyridinium dit fusionné (Figure IV-13) [49,50]. Lainé *et al.* ont montré que, par photocyclisation, des pyridiniums fusionnés de diverses structures pouvaient être synthétisés donnant des molécules polyfonctionnelles (accepteur d'électrons, colorants...) [43,44,48,51-53].

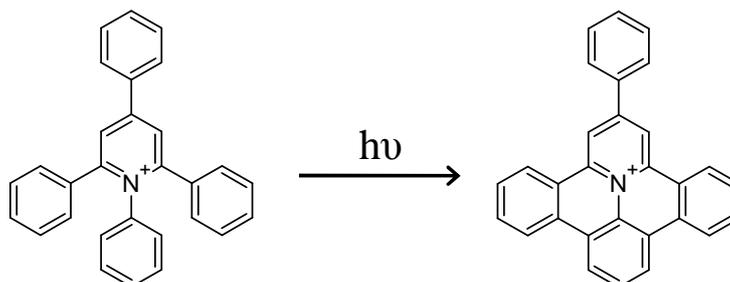


Figure IV-13 : Photocyclisation d'un polyarylpypyridinium (dit branché) en un pyridinium dit fusionné

L'étude que nous allons réaliser sur les colorants organiques de la famille des pyridiniums s'articule de la manière suivante. Elle a été réalisée en collaboration avec P. P. Lainé (Université Paris Diderot). Dans un premier temps, nous allons introduire les différents colorants faisant l'objet de cette étude ainsi que le schéma réactionnel de synthèse de certains d'entre eux. Ensuite, nous présenterons le protocole de calculs utilisé pour cette étude avant d'analyser et de discuter des résultats.

Choix des colorants

Nous allons nous intéresser à neuf colorants de type « push-pull » ayant un groupement aminophényl ou diméthylaminophényl comme donneur et pyridinium ou bipyridinium comme accepteur. Trois de ces neuf molécules possèdent un groupement carboxylate leur permettant de s'adsorber sur une surface d'oxyde. Ces colorants sont schématiquement représentés sur la Figure IV-14. Ce panel de molécules va nous permettre d'étudier l'influence :

- de la fusion du cœur pyridinium (molécules notées F) par rapport aux pyridiniums non fusionnés (molécules notées B) ;
- du remplacement d'un groupement phényle (molécules notées Rf) par un groupement pyridinyle.
- de la méthylation (formation d'un bipyridinium) de la pyridine (molécules notées Me) ;
- de la méthylation du groupement amino (molécules notées NMe₂) ;

- et de la présence d'un groupement carboxylate (molécules notées CO₂) ;
sur les structures et les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces colorants.

L'objectif de cette étude est de déterminer les meilleurs candidats pour des applications en photovoltaïque hybride et plus particulièrement d'étudier les trois colorants « complets » (car ils possèdent un groupement d'ancrage) BNH₂CO₂, BNMeCO₂ et FNH₂CO₂.

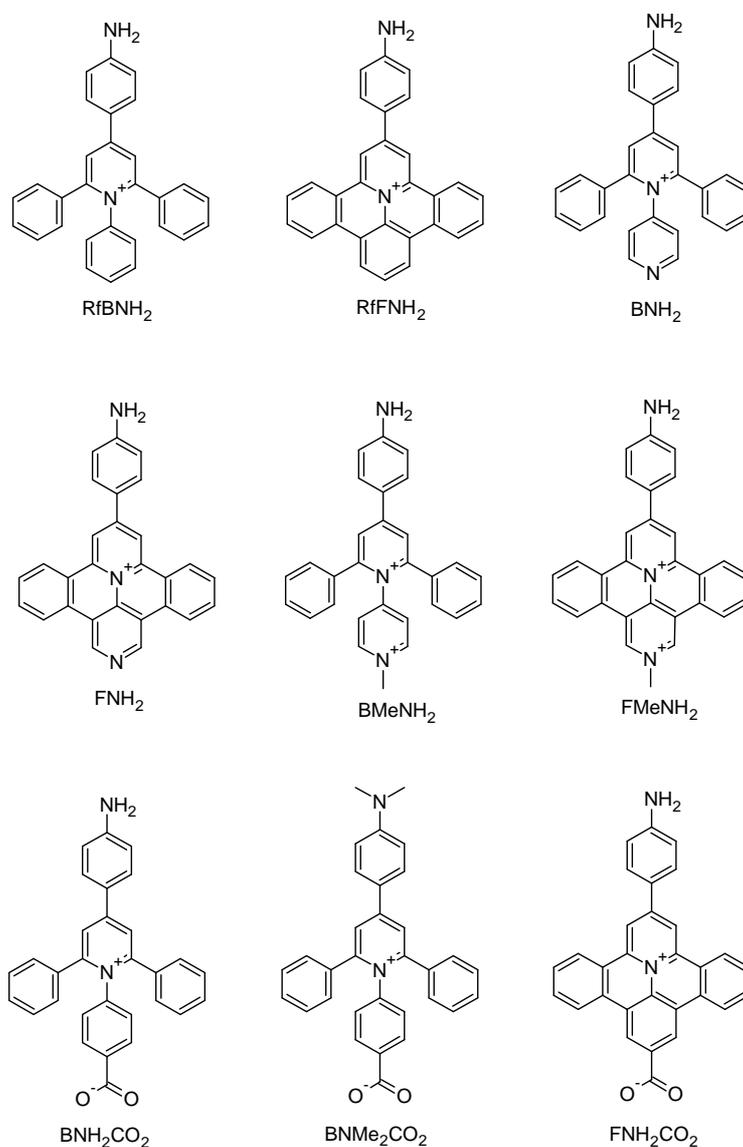


Figure IV-14 : Colorants de la famille des pyridiniums étudiés dans cette section

Protocole de synthèse

Le schéma réactionnel des trois colorants possédant un groupement carboxylate est présenté sur la Figure IV-15. Le détail du protocole de synthèse de ces molécules et le schéma réactionnel des autres colorants sont présentés en Annexe V. Ce protocole a été adapté de la littérature [44,49,50,54]. En particulier, la faisabilité de la photocyclisation permettant de passer d'un pyridinium non fusionné à un pyridinium fusionné sur un substrat possédant un groupement ester méthylique a été démontrée par Katritzky *et al.* [49,50].

Quelques commentaires peuvent être apportés à ce schéma réactionnel :

- Toutes les étapes de ce protocole ont des rendements corrects (> 60%) à l'exception de la photocyclisation (17%) et de la méthylation de l'amine de la molécule BNMe_2CO_2 (~25%). Le faible rendement de photocyclisation obtenu ici est en accord avec celui de Katritzky *et al.* (10%) pour une molécule similaire [50].
- L'ensemble du protocole n'a pas été optimisé (en particulier les étapes de purification). De meilleurs rendements de synthèse sont probablement accessibles.
- La réduction du groupement nitro en amine par l'hydrazine en présence de palladium sur charbon ne réduit pas le groupement ester si l'hydrazine est ajoutée lentement au milieu réactionnel.
- Il est connu qu'en remplaçant le groupement nitro par un atome de brome, la photocyclisation du cœur pyridinium est possible [44]. Cela ouvre la voie à une grande diversité de substituants insérables sur le cœur pyridinium par couplage au palladium.
- Le groupement carboxylate des colorants finaux BNH_2CO_2 , BNMe_2CO_2 , FNH_2CO_2 a volontairement été mis sous sa forme basique. En effet, le semiconducteur visé pour des applications en photovoltaïque hybride est le ZnO et cet oxyde est sensible aux milieux acides [55].

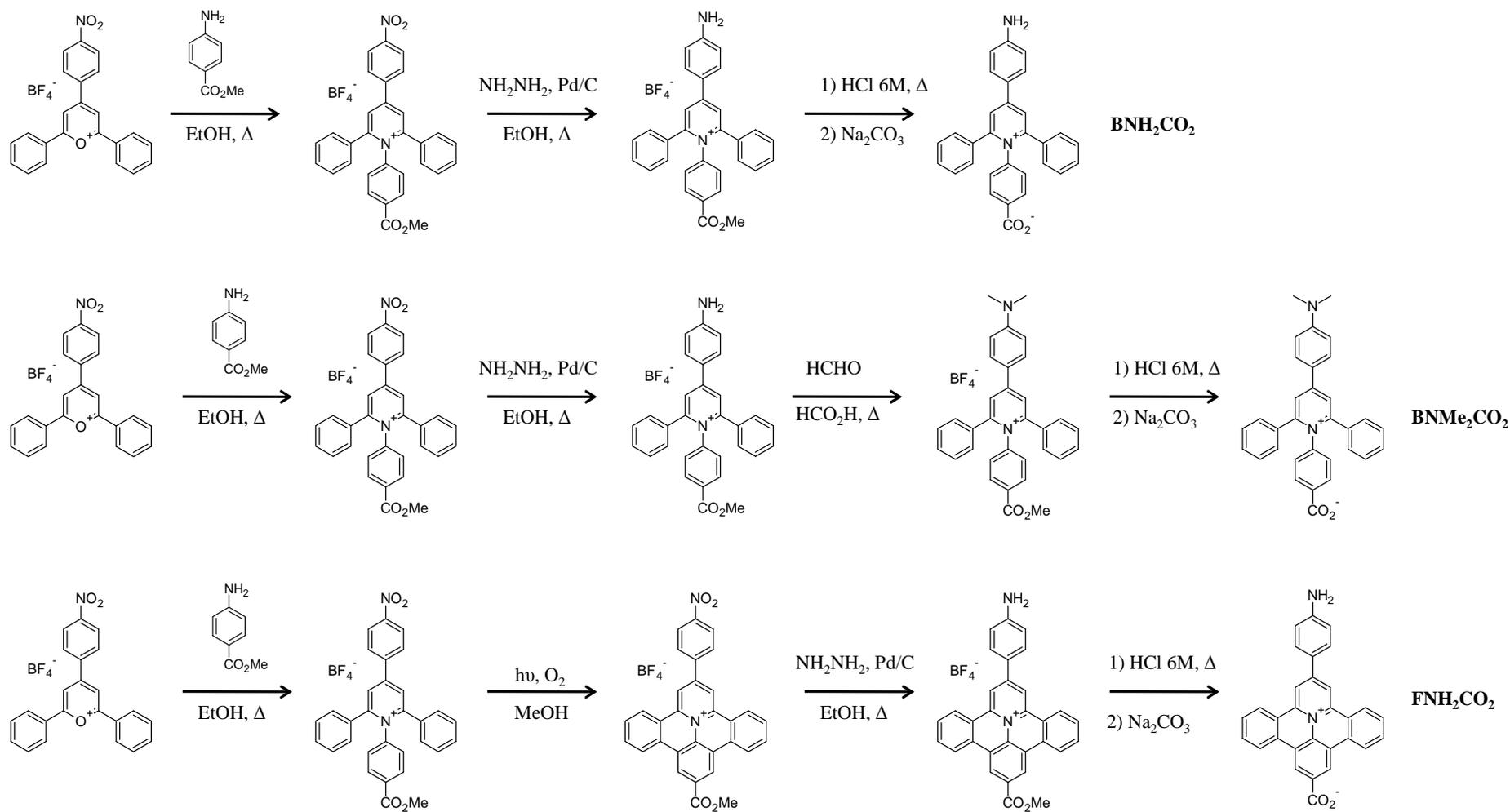


Figure IV-15 : Schéma de synthèse des colorants BNH₂CO₂, BNMe₂CO₂ et FNH₂CO₂.

Détails calculatoires

Tous les calculs sont réalisés avec le code Gaussian09 [29] et avec la fonctionnelle hybride PBE0. La structure de l'état fondamental de chaque colorant a été optimisée avec la base de Pople 6-31+G(d) puis un calcul de fréquences a été réalisé afin de s'assurer que la géométrie correspondait à un minimum. Les transitions électroniques verticales ont été évaluées au moyen de la TD-DFT au niveau PBE0/6-31++G(d,p). Les optimisations de géométrie ont été réalisées sans contrainte de symétrie. Les solvants considérés lors de ces calculs ont été l'acétonitrile (pour RfBNH₂, RfFNH₂, BNH₂, FNH₂, BMeNH₂ et FMeNH₂) et l'éthanol (pour BNH₂CO₂, BMe₂CO₂, FNH₂CO₂). Ce niveau de théorie a été validé sur d'autres molécules de la famille des pyridiniums, à la fois sur des critères de paramètres structuraux et de paramètres spectroscopiques [44,56,57]. Les effets de solvants ont été inclus dans le calcul au moyen d'une approche de continuum polarisable (PCM) et plus particulièrement de l'approche « conductor-like-PCM » (CPCM) telle qu'elle est implémentée dans le code Gaussian. De plus, afin de bien reproduire l'interaction entre le solvant et la molécule (principalement des liaisons hydrogènes), deux molécules de solvant explicites ont été ajoutées autour du groupement amino de chaque colorant. Seule la molécule BNMe₂CO₂ n'a pas de molécules de solvant explicites car les deux méthyles empêchent la formation de liaisons hydrogènes avec le solvant, comme C. Reichardt le fait remarquer [36]. Aucune molécule de solvant n'a été ajoutée autour du groupement carboxylate car, nous le verrons par la suite, ce groupement n'intervient pas significativement dans la transition électronique de plus basse énergie.

Résultats et discussions

Les paramètres géométriques optimisés pour les neuf colorants sont rassemblés dans le Tableau IV-7. Les numérotations et notations de ces paramètres sont reportées sur la Figure IV-16.

Les paramètres géométriques sont pratiquement identiques si nous comparons les couples de molécules RfBNH₂/BNH₂ et RfFNH₂/FNH₂, excepté pour la longueur de liaison (C/N)₁₄C₁₃ qui est sensiblement plus courte s'il s'agit d'un atome d'azote à la place d'un atome de carbone. La quaternarisation de l'azote N₁₄ dans les molécules FMeNH₂ et BMeNH₂ modifie sensiblement les distances de liaisons sur le cycle qui le porte mais pas le reste de la molécule, comparé respectivement aux molécules non quaternarisées FNH₂ et BNH₂. La présence d'un groupement carboxylate influence aussi très peu la géométrie de la molécule (comparaison des couples RfBNH₂/BNH₂CO₂ et RfFNH₂/FNH₂CO₂). Ces résultats révèlent

que les pyridiniums sont des molécules rigides, dont la géométrie est peu influencée par la présence de substituants.

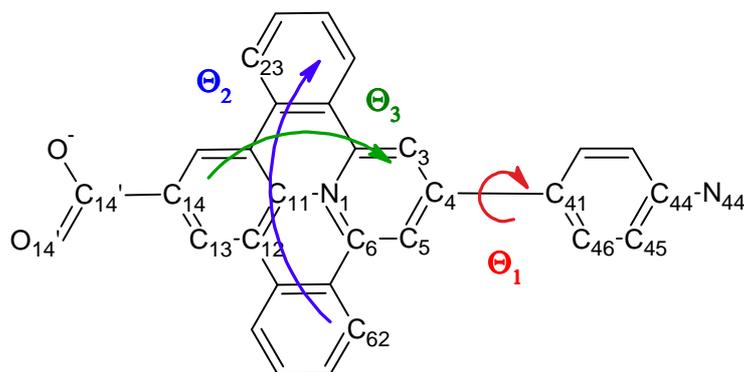


Figure IV-16 : Schéma de numérotation et d'attribution des paramètres géométriques

	RfBNH ₂	RfFNH ₂	BNH ₂	FNH ₂	BMeNH ₂	FMeNH ₂	BNH ₂ CO ₂	BNMe ₂ CO ₂	FNH ₂ CO ₂
dO ₁₄ 'C ₁₄ '	--	--	--	--	--	--	1,258	1,257	1,256
dC ₁₄ 'C ₁₄	--	--	--	--	--	--	1,530	1,530	1,530
d(C/N) ₁₄ C ₁₃	1,395	1,385	1,336	1,329	1,348	1,339	1,398	1,398	1,388
dC ₁₃ C ₁₂	1,393	1,399	1,393	1,400	1,379	1,388	1,391	1,391	1,397
dC ₁₂ C ₁₁	1,391	1,414	1,388	1,407	1,393	1,411	1,391	1,391	1,414
dC ₁₁ N ₁	1,449	1,414	1,445	1,406	1,434	1,392	1,448	1,449	1,413
dN ₁ C ₆	1,372	1,390	1,374	1,392	1,380	1,397	1,372	1,372	1,390
dC ₆ C ₅	1,378	1,381	1,376	1,379	1,372	1,373	1,378	1,379	1,381
dC ₅ C ₄	1,409	1,400	1,413	1,402	1,416	1,408	1,410	1,408	1,400
dC ₄ C ₄₁	1,450	1,454	1,448	1,451	1,442	1,441	1,449	1,453	1,454
dC ₄₁ C ₄₆	1,413	1,411	1,416	1,413	1,418	1,417	1,413	1,410	1,411
dC ₄₆ C ₄₅	1,378	1,379	1,376	1,378	1,374	1,374	1,378	1,380	1,379
dC ₄₅ C ₄₄	1,417	1,416	1,418	1,417	1,419	1,420	1,418	1,420	1,417
dC ₄₄ N ₄₄ '	1,347	1,350	1,345	1,348	1,341	1,341	1,346	1,357	1,349
Θ ₁	-18,97	21,93	-5,99	20,86	-4,41	15,17	-18,12	-20,64	21,76
Θ ₂	147,93	168,66	147,21	170,93	146,78	168,75	148,03	147,82	169,21
Θ ₃	110,01	156,13	112,56	159,37	116,13	155,56	111,02	111,60	156,02

Tableau IV-7 : Paramètres géométriques calculés pour les neuf colorants de la famille des pyridiniums (en Å et degré). Θ₁ est l'angle dièdre C₅-C₄-C₄₁-C₄₆. Θ₂ est l'angle dièdre C₂₃-C₁₁-N₁-C₆₂ et Θ₃ est l'angle dièdre C₁₃-C₁₁-N₁-C₃.

Par contre, des différences importantes sont observées entre les espèces branchées et fusionnées, principalement au niveau des angles dièdres. Ainsi, un éloignement des angles Θ₂ et Θ₃ de 180° correspond à une diminution de planéarité de la molécule. Il apparaît clairement que les phényles des formes branchées ne sont pas coplanaires avec le pyridinium central. On s'attend donc à un découplage électronique entre les différents phényles de ces molécules. Dans le cas des molécules fusionnées, la co-planéarité est nettement meilleure même si elle n'est pas parfaite. On aura donc une meilleure délocalisation du système π du cœur pyridinium dans les systèmes fusionnés que dans les systèmes branchés. Néanmoins, l'angle Θ₁, représentant le couplage entre la partie pyridinium (acceptrice) et aminophényl

(donneuse), est très similaire entre les molécules branchées et fusionnées (environ 20°), sauf pour les deux molécules BNH_2 et BMeNH_2 (où il vaut environ 5°). La conjugaison π entre le donneur et l'accepteur est donc très similaire entre les molécules fusionnées et les molécules branchées.

Pour résumer, la géométrie de ces colorants est principalement décidée par la fusion ou non du cœur pyridinium mais pas par les différents substituants que porte le colorant.

D'un point de vue électronique, des différences notables apparaissent entre les différents colorants. Les positions des orbitales frontières et leurs représentations sont regroupées sur la Figure IV-17. En comparant les différents types de substituants, nous en déduisons les conclusions suivantes :

- Les niveaux orbitaux sont très peu affectés par le remplacement d'un atome de carbone (molécules Rf) par un atome d'azote (pyridine terminale). Seule la molécule FNH_2 a une LUMO légèrement plus basse en énergie par rapport à la LUMO de RfFNH_2 .
- Ces niveaux ne sont pas affectés par la présence d'un groupement carboxylate, si on compare les molécules notées Rf et les molécules notées CO_2 .
- En remplaçant le groupement NH_2 par un groupement NMe_2 sur le groupement donneur de la molécule, seule une très légère diminution du niveau de la LUMO est observée.
- Par contre, nous notons une diminution très importante du niveau de la LUMO et une légère diminution de la HOMO des molécules dicationiques par rapport à leurs homologues monocationiques. Cette variation induit une diminution significative du gap orbitalaire.
- De même, en comparant les couples branché-fusionnés, nous notons que la fusion du cœur pyridinium induit une diminution du niveau de la LUMO et une augmentation du niveau de la HOMO donc une diminution globale du gap.

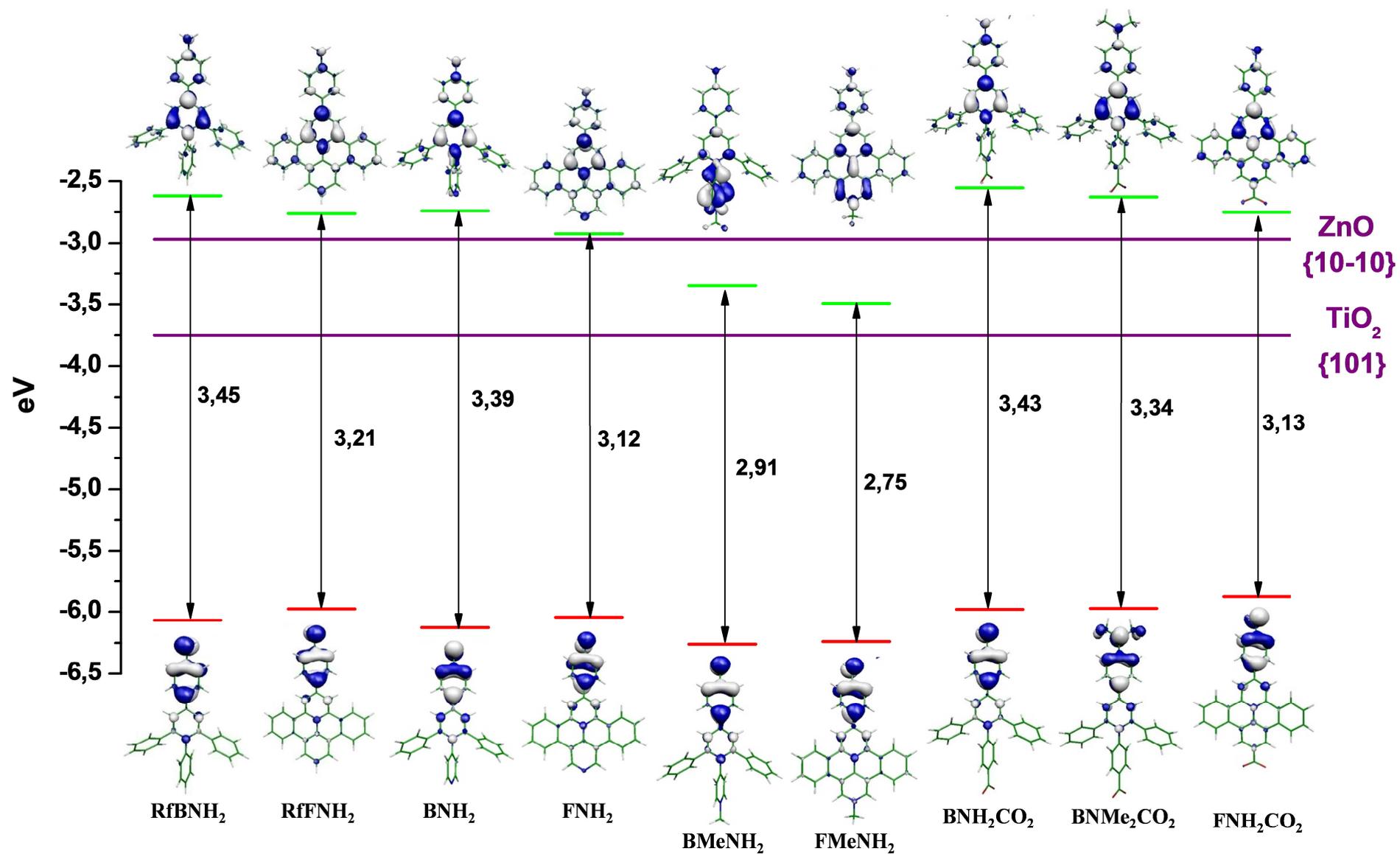


Figure IV-17 : Positions et représentations des HOMO (rouges) et LUMO (vertes) des neuf colorants ainsi que leur gap associé. Les niveaux de la BC du ZnO et du TiO₂ sont ajoutés à titre de comparaison. Les gaps orbitaux sont donnés en eV.

La représentation graphique des orbitales permet d'observer que la HOMO est toujours localisée sur le groupement aminophényl. Par contre, la localisation de la LUMO varie suivant la nature du pyridinium. La fusion du cœur pyridinium permet une meilleure délocalisation entre le pyridinium central et les cycles adjacents, comparé aux molécules branchées. Ce résultat est en accord avec le découplage géométrique entre les phényles reliés au pyridinium déterminé sur les structures des molécules branchées. Dans le cas des bipyridiniums, la LUMO est localisée sur le second pyridinium dans le cas de la molécule branchée et est délocalisée sur le cœur pyridinium (avec une forte contribution sur le cycle du second pyridinium) dans le cas de la molécule fusionnée.

Pour en revenir aux DSSC, en comparant les positions des LUMO par rapport aux niveaux des BC du ZnO et du TiO₂, nous déduisons que toutes les molécules monocationiques sont susceptibles d'injecter, à l'état excité, un électron dans les BC de ces deux semiconducteurs. Par contre, dans le cas des molécules dicationiques, seul le TiO₂ présente une BC suffisamment basse pour être toujours sous la LUMO de ces colorants. Les bipyridiniums ne semblent donc pas être adaptés, d'un point de vue structure orbitalaire, au ZnO.

Les spectres d'absorption expérimentaux des neuf colorants et les transitions électroniques calculées en TD-DFT sont rassemblés sur la Figure IV-18. Les caractéristiques (position, intensité, indice de transfert de charge) de la transition de plus basse énergie sont rassemblées dans le Tableau IV-8.

A l'exception de la molécule BMeNH₂, nous pouvons noter le bon accord entre les spectres expérimentaux et les positions théoriques des transitions, confirmant le choix du niveau de théorie utilisé lors des calculs. En particulier, l'erreur sur la position de la première transition à basse énergie est inférieure à 0,15 eV (sauf pour la molécule BMeNH₂), ce qui est le niveau de précision généralement atteignable à ce niveau de théorie. En ce qui concerne le colorant BMeNH₂, l'erreur pourrait venir de la longue portée du transfert de charge qui est mal reproduite par PBE0 [27]. Afin de le vérifier, nous avons réalisé un calcul TD-DFT à la géométrie PBE0 avec la fonctionnelle, dite à longue portée, LC- ω PBE [58]. Cette fonctionnelle est connue pour reproduire correctement l'allure des spectres impliquant des transitions à transfert de charge à longue distance, bien qu'une erreur relativement importante sur les positions absolues des transitions soit à noter [27]. C'est la raison pour laquelle Jacquemin *et al.* ont proposé une correction empirique de la position des transitions obtenues avec cette fonctionnelle [27]. Les positions des bandes calculées avec cette fonctionnelle puis

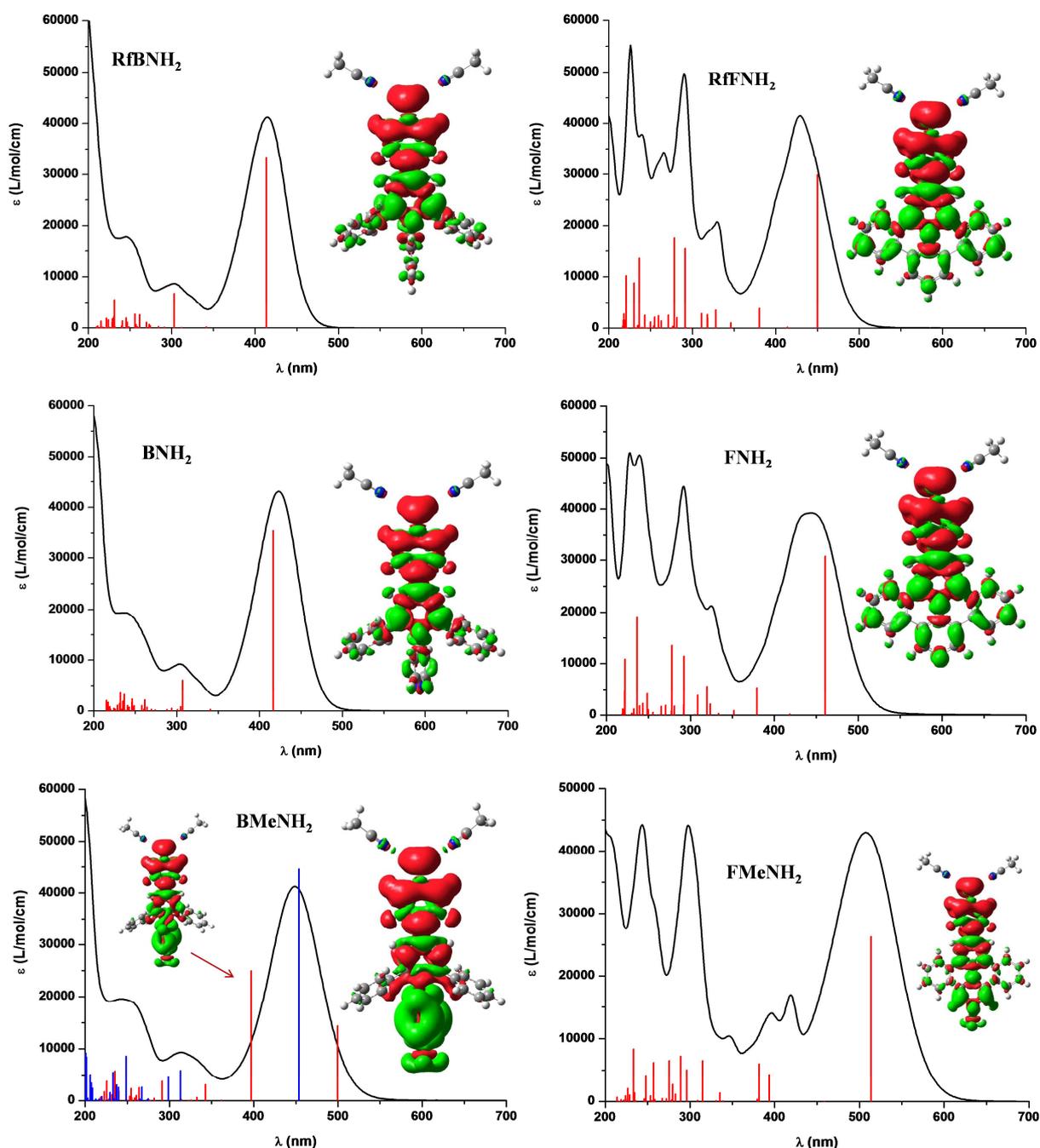
corrigées par la relation empirique de Jacquemin *et al.* sont reportées sur la Figure IV-18. Par cette méthode, le spectre a été correctement reproduit.

Tous ces spectres sont caractérisés par une première transition très intense à basse énergie. L'allure du spectre diffère ensuite entre les molécules branchées et fusionnées. Les spectres des molécules fusionnées sont plus complexes que ceux des molécules branchées à cause de la présence d'une grande densité de transitions électroniques intenses sous 400 nm, contrairement aux molécules branchées. Toutes ces transitions sont de type π - π^* .

Concentrons-nous sur la transition de plus basse en énergie car ce sera cette transition qui interviendra dans le phénomène de photoconversion de la lumière dans les DSSC. Il s'agit d'une transition de type π - π^* possédant un fort caractère HOMO-LUMO. La variation de la position de cette transition entre les différentes molécules suit celle du gap orbitalaire confirmant ainsi le caractère pratiquement monoélectronique de cette transition. Les variations de densités électroniques insérées dans les graphiques de la Figure IV-18 révèlent que cette transition possède un fort caractère à transfert de charge, le groupement aminophényl jouant le rôle de donneur et le groupement pyridinium jouant le rôle d'accepteur. Le transfert de charge est quantifié par l'indice d_{CT} (cf Tableau IV-8) de la transition. Il apparaît, que pour les pyridiniums monocationiques, la distance de transfert de charge est plus importante pour les molécules fusionnées que pour les molécules branchées. L'inverse est observé pour les pyridiniums dicationiques (BMeNH₂ et FMeNH₂). En effet, au vu de la variation de la densité électronique de la molécule BMeNH₂, l'unité acceptrice est localisée sur le second pyridinium qui est très éloigné du groupement donneur. Pour la molécule FMeNH₂, l'unité acceptrice est délocalisée sur tout le cœur fusionné, ce qui rapproche son barycentre de celui du donneur, diminuant la distance du transfert de charge. La méthylation du groupement amino dans BNMe₂CO₂ permet une augmentation de la distance du transfert de charge (par rapport à la molécule BNH₂CO₂). La distance de transfert de charge des espèces monocationiques est inférieure à celle des indolines présentées dans le début de ce chapitre (cf Tableau IV-4). Par contre, le transfert de charge est à plus longue distance dans les colorants dicationiques que dans les indolines. Les groupements bipyridiniums semblent donc être de meilleurs accepteurs électroniques que les monopyridiniums. Ces résultats sont en accord avec les études électrochimiques de Fortage *et al.* qui ont montré que les potentiels de réduction des bipyridiniums étaient plus bas (en valeurs absolues) que ceux des pyridiniums simples [44]. La variation de densité électronique des trois colorants substitués par un groupement carboxylate ne présente qu'une contribution faible sur ce groupement, révélant qu'il n'est pas impliqué dans la transition. Cette

observation justifie que nous n'ayons pas besoin de placer de molécules de solvant explicites autour de ce groupement.

Du point de vue des intensités expérimentales de cette transition (qui sont d'environ 4.10^4 L/mol/cm), la fusion du cœur pyridinium ne les augmente pas. Nous notons que les molécules possédant des groupements carboxylates ont des transitions moins intenses que les autres (autour de $2,5.10^4$ L/mol/cm pour les branchées et $1,7.10^4$ L/mol/cm pour la fusionnée). Pour la molécule FNH₂CO₂, la faible valeur du coefficient d'extinction molaire pourrait venir de la présence de sels, non détectés en RMN, augmentant artificiellement le poids de l'échantillon lors de la mesure des spectres UV-Vis.



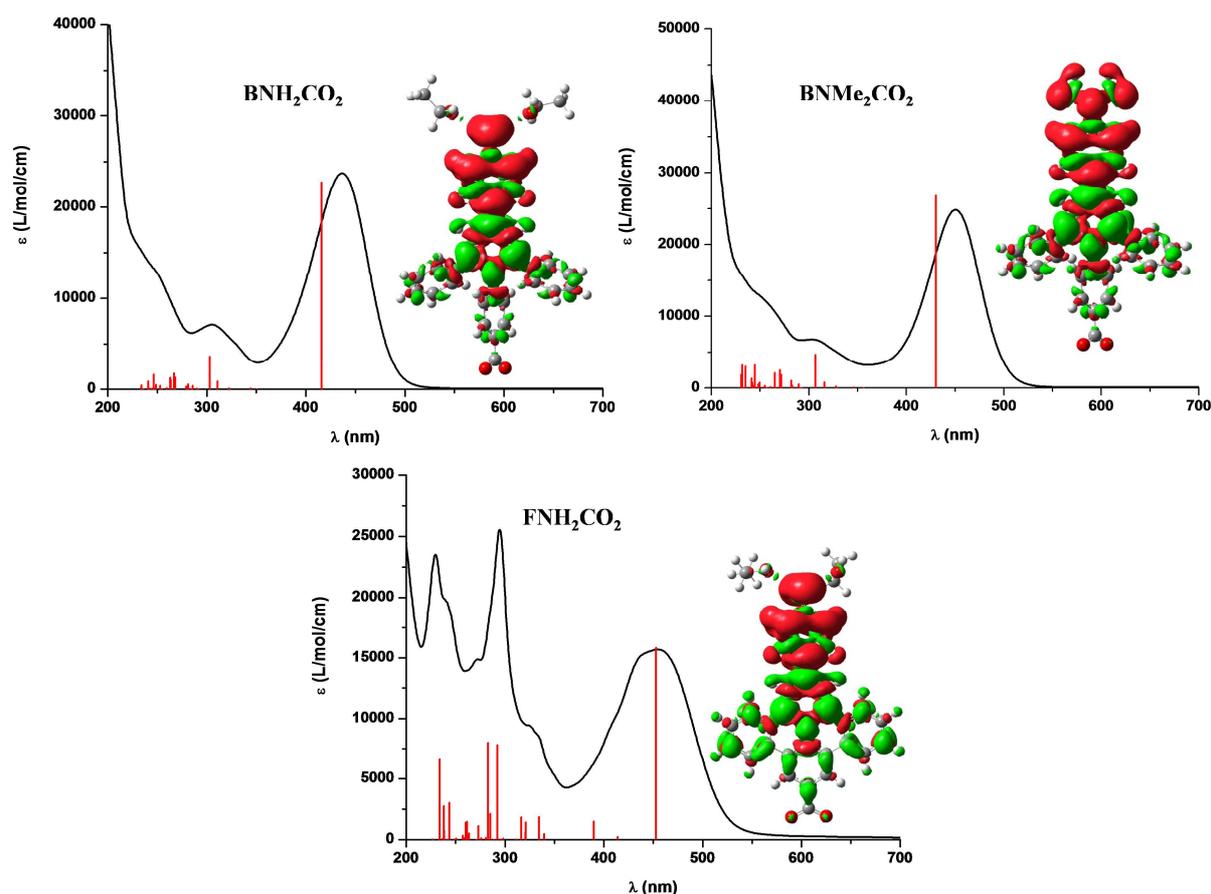


Figure IV-18 : Spectres d'absorption expérimentaux (courbe noire, dans l'acétonitrile ou l'éthanol) et positions théoriques des transitions (traits rouges) ainsi que variations de densité électronique liées à la première transition (isovaleur de 0,0004 u. a.) des colorants. Pour BMeNH₂, la variation de densité électronique de la seconde transition est aussi représentée ainsi que les positions théoriques des transitions déterminées avec la fonctionnelle LC- ω PBE corrigée (traits bleus).

	λ_{th} (nm)	f_{th} (u. a.)	d_{CT} (Å)	λ_{exp} (nm)	$\epsilon_{exp} \cdot 10^4$ (L/mol/cm)
RfBNH ₂	413	1,11	3,6	414	4,1
RfFNH ₂	450	1,00	4,1	429	4,1
BNH ₂	416	1,18	3,6	423	4,3
FNH ₂	461	1,02	4,2	444	3,9
BMeNH ₂	501	0,47	5,5	459	4,1
FMeNH ₂	513	1,05	4,6	508	4,3
BNH ₂ CO ₂	416	1,14	3,6	437	2,4
BNMe ₂ CO ₂	430	1,07	3,9	450	2,5
FNH ₂ CO ₂	453	1,06	4,1	455	1,6

Tableau IV-8 : Position et intensité de la transition de plus basse énergie des différents colorants, obtenues expérimentalement et théoriquement ainsi que l'indice d_{CT} calculé pour cette transition.

Vis-à-vis des cellules à colorants, pour chaque molécule, la transition de plus basse énergie peut être utilisée pour générer un photocourant car il s'agit d'une transition à transfert de charge ayant un recouvrement avec le spectre solaire. Afin de faciliter l'injection, le

groupement d'ancrage doit se trouver proche du groupement pyridinium ce qui est le cas pour les molécules BNH_2CO_2 , BNMe_2CO_2 et FNH_2CO_2 . Grâce à la fusion du cœur pyridinium dans la molécule FNH_2CO_2 , on observe une augmentation significative de la densité électronique à l'état excité sur le cycle comportant le groupement d'ancrage, contrairement aux molécules branchées BNH_2CO_2 et BNMe_2CO_2 . On s'attend donc à ce que cette première molécule injecte plus facilement que ses deux homologues branchés. Nous avons vu avec les indolines qu'un bon recouvrement entre l'absorption du colorant et le spectre solaire était un facteur clé pour obtenir un photocourant important. Sous cet angle, les meilleurs colorants sont les molécules fusionnées qui ont un maximum d'absorbance vers 450 nm pour les monocationiques et 508 nm pour la molécule FMeNH_2 . La méthylation de l'amine dans le cas de BNMe_2CO_2 permet de décaler sensiblement le spectre d'absorption vers le rouge. Ce colorant doit donc générer un photocourant plus intense que la molécule BNH_2CO_2 .

Les intensités d'absorption sont relativement faibles comparées à celles des indolines (de l'ordre de 6.10^4 Lmol/cm pour le D149). Cela signifie qu'il faudra une épaisseur de semiconducteur importante pour absorber quantitativement la lumière. Si cela ne pose pas trop de problème avec le TiO_2 , dont le procédé de fabrication permet d'obtenir des couches aussi épaisses que voulues, le problème vient du ZnO obtenu par électrodépôt dont l'épaisseur excède difficilement 10 μm . Ces coefficients d'extinction molaires sont néanmoins supérieurs à ceux du N719 (environ $1,7.10^4$ l/mol/cm).

Les optimisations de géométrie des premiers états excités des colorants de la famille des pyridiniums, donnant accès aux longueurs d'onde de fluorescence, sont en cours de calcul. Néanmoins, nous nous attendons à ce que les temps de vie tirés des calculs de fluorescence soient du même ordre de grandeur que ceux des indolines car 1) les forces d'oscillateur sont sensiblement les mêmes 2) les maximums d'absorption sont dans la même région du spectre. Ainsi, le temps caractéristique de fluorescence devrait être de l'ordre de la nanoseconde.

Conclusion

Les colorants totalement organiques de la famille des pyridiniums sont, de manière générale, des colorants intenses (au sens où leurs coefficients d'extinction molaire sont supérieurs à 10^4 L/mol/cm) dont la transition électronique impliquée dans cette couleur est à transfert de charge. La structure des pyridiniums est aisément modulable ce qui permet de modifier leurs propriétés spectroscopiques.

En ce qui concerne leurs applications aux DSSC, plusieurs conclusions permettent de déterminer le meilleur candidat :

- Les molécules fusionnées ont un meilleur recouvrement avec le spectre solaire et un transfert de charge à plus longue distance que les molécules branchées.
- Les bipyridiniums ont une absorption décalée vers le rouge (d'environ 50 nm) par rapport aux pyridiniums simples. Par contre, leurs LUMO se situent énergétiquement sous la BC du ZnO (mais au-dessus de la BC du TiO₂). Pour ces molécules, le semiconducteur préférentiellement utilisé sera donc le TiO₂.
- La méthylation du groupement amino permet de décaler le spectre d'absorption vers le rouge et d'augmenter le transfert de charge. Cette modification doit donc améliorer la capacité du colorant à générer un photocourant.

Les meilleurs colorants semblent donc être FNH₂ et FNH₂CO₂ pour ZnO et FMeNH₂ pour TiO₂. Des améliorations peuvent déjà être suggérées pour optimiser ces molécules. En effet, le recouvrement avec le spectre solaire devrait être améliorable en décalant le spectre d'absorption dans le rouge, par exemple en ajoutant des phényles entre le cœur pyridinium et le groupement amino ou encore en remplaçant le groupement amino par un meilleur donneur électronique (ayant une HOMO plus haute en énergie).

IV.4 Conclusion sur l'étude des colorants isolés

Dans ce chapitre, les propriétés géométriques, électroniques et spectroscopiques de divers colorants ont été étudiées au moyen de la DFT et la TD-DFT en utilisant la fonctionnelle hybride PBE0. Le niveau de théorie utilisé a permis de reproduire correctement les spectres d'absorption des différents colorants et les spectres d'émission des indolines. La méthode de continuum polarisable s'est montrée particulièrement adaptée pour simuler le solvant, même si quelques molécules de solvant explicites sont parfois nécessaires. Un indice permettant d'évaluer la portée du transfert de charge a été développé afin d'étudier les transitions à transfert de charge impliquées dans les spectres d'absorption des différentes molécules.

L'étude des indolines nous a permis de déterminer les propriétés clés que doit posséder un colorant pour être utilisable dans une DSSC. La détermination de ces propriétés sur les molécules d'une nouvelle famille de colorant, les pyridiniums, nous a permis de sélectionner les meilleurs candidats pour une utilisation en photovoltaïque hybride.

Nous avons aussi vu les limites inhérentes à l'étude uniquement de la molécule isolée. Tous les phénomènes faisant intervenir l'interface colorant/oxyde (tels que l'injection ou la recapture) ne peuvent être estimés que grossièrement. Afin d'aller plus loin dans l'étude des colorants, il est nécessaire de prendre explicitement en compte la surface dans les calculs. C'est l'objet des deux prochains chapitres.

IV.5 Références

- [1] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1788-1798.
- [2] M. Rekhis, F. Labat, O. Ouamerali, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 13106-13111.
- [3] F. Labat, I. Ciofini, H.P. Hratchian, M.J. Frisch, K. Raghavachari, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 4297-4306.
- [4] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, *ACS nano* 4 (2010) 6032-6038.
- [5] M.K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16835-16847.
- [6] C.M. Elliott, *Nat. Chem.* 3 (2011) 188-189.
- [7] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Edit.* 48 (2009) 2474-2499.
- [8] D.P. Hagberg, T. Marinado, K.M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 9550-9556.
- [9] M.J.G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, D.J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 044118.
- [10] J. Preat, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16716-16725.
- [11] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326-334.
- [12] T. Le Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11276-11284.
- [13] D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 1923-1927.
- [14] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218-12219.
- [15] S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1202-1205.
- [16] R.Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, K. Noda, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 073308.
- [17] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Comm.* (2003) 3036-3037.

- [18] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Comm.* (2008) 5194-5196.
- [19] X. Li, D. Zhang, Z. Sun, Y. Chen, S. Huang, *Microelectron. J.* 40 (2009) 108-114.
- [20] R. Jose, A. Kumar, V. Thavasi, K. Fujihara, S. Uchida, S. Ramakrishna, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 023125.
- [21] T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, M. Matsui, *New J. Chem.* 33 (2009) 93-101.
- [22] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 17-43.
- [23] A. Barron, A. Ignatiev, X. Chen, N. Wu, Z. Lu, L. Smith, D. Trans, J.L. Blackburn, D. Svedruzic, T.J. McDonald, Y.-hyun Kim, P. W, M.J. Heben, E. Hosono, H. Zhou, *Dalton Transactions* 40 (2008) 5439-5441.
- [24] H. Tanaka, A. Takeichi, K. Higuchi, T. Motohiro, M. Takata, N. Hirota, J. Nakajima, T. Toyoda, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93 (2009) 1143-1148.
- [25] W.H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L.M. Peter, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1367-1375.
- [26] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* 448 (2007) 3-6.
- [27] D. Jacquemin, E. a Perpète, G.E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* 4 (2008) 123-135.
- [28] I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5549-5556.
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, S. G., V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, C. M., X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, N.V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, G.V. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, D.A. D., Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2009) Gaussian Inc.
- [30] T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Labat, G. Lefèvre, I. Ciofini, *Langmuir* 27 (2011) 3442-3450.
- [31] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044708.

- [32] F. Labat, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15034-15042.
- [33] S. I. Gorelsky, SWizard program, revision 4.5.
- [34] K. Pál, M. Kállay, G. Köhler, H. Zhang, I. Bitter, M. Kubinyi, T. Vidóczy, G. Grabner, *ChemPhysChem* 8 (2007) 2627-2635.
- [35] M.W. Allen, J.R. Unruh, B.D. Slaughter, S.J. Pyszczynski, T.R. Hellwig, T.J. Kamerzell, C.K. Johnson, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5660-5669.
- [36] C. Reichardt, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2319-2358.
- [37] P. Chen, T.J. Meyer, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1439-1478.
- [38] C.L. Bird, A.T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 49.
- [39] B.J. Coe, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 383-393.
- [40] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* 94 (1994) 993-1019.
- [41] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6802-6827.
- [42] H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 905-17.
- [43] P. Lainé, F. Bedioui, P. Ochsenbein, V. Marvaud, M. Bonin, E. Amouyal, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1364-77.
- [44] J. Fortage, C. Peltier, F. Nastasi, F. Puntoriero, F. Tuyères, S. Griveau, F. Bedioui, C. Adamo, I. Ciofini, S. Campagna, P.P. Lainé, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16700-16713.
- [45] C.M. Ronconi, J.F. Stoddart, V. Balzani, M. Baroncini, P. Ceroni, C. Giansante, M. Venturi, *Chem.-Eur. J.* 14 (2008) 8365-8373.
- [46] R. Ballardini, V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, M.T. Gandolfi, E. Ishow, J. Perkins, J.F. Stoddart, H.-R. Tseng, S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12786-12795.
- [47] S. Campagna, G. Denti, A. Juris, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 26-34.
- [48] P.P. Lainé, F. Loiseau, S. Campagna, I. Ciofini, C. Adamo, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5538-5551.
- [49] A.R. Katritzky, Z. Zakaria, E. Lunt, P.G. Jones, O. Kennard, *J. C. S. Chem. Comm.* (1979) 268-269.
- [50] A.R. Katritzky, Z. Zakaria, E. Lund, *J. C. S. Perkin Trans. I* (1980) 1879-1887.

- [51] P. Lainé, E. Amouyal, Chem. Comm. (1999) 935-936.
- [52] P. Lainé, F. Bedioui, E. Amouyal, V. Albin, F. Berruyer-Penaud, Chem.-Eur. J. 8 (2002) 3162-3176.
- [53] P.P. Lainé, F. Bedioui, F. Loiseau, C. Chiorboli, S. Campagna, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 7510-7521.
- [54] J. Fortage, F. Tuyères, P. Ochsenbein, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, S. Griveau, F. Bedioui, I. Ciofini, P.P. Lainé, Chem.-Eur. J. 16 (2010) 11047-11063.
- [55] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, Adv. Mater. 21 (2009) 4087-4108.
- [56] C. Peltier, P.P. Lainé, G. Scalmani, M.J. Frisch, C. Adamo, I. Ciofini, J. Mol. Struct.-THEOCHEM 914 (2009) 94-99.
- [57] C. Peltier, C. Adamo, P.P. Lainé, S. Campagna, F. Puntoriero, I. Ciofini, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 8434-8443.
- [58] O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 234109.

Chapitre V : Etude de nouveaux groupements d'ancrage

« Tu savais qu'Einstein avait des mauvaises notes ? Hé bien, les miennes sont pires. »

Bill Watterson, **Calvin et Hobbes**

L'objectif de ce chapitre est de présenter une première modélisation de l'interaction colorant/surface. Pour ce faire, dans un premier temps, nous allons étudier en détail l'adsorption d'un groupement d'ancrage encore peu utilisé dans le domaine des DSSC, l'acétylacétone. Lors de cette première étude, nous verrons quelles informations peuvent être tirées de l'adsorption de tels groupements sur la surface d'oxyde. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le journal *Langmuir* [1]. En utilisant le même protocole, nous étudierons ensuite l'adsorption de six autres groupements susceptibles d'être utilisés comme ancrage de colorants. Cette dernière étude a fait l'objet d'une publication dans le journal *International Journal of Quantum Chemistry* [2].

V.1 Introduction

L'adsorption de molécules sur des surfaces d'oxydes ou de métaux est réalisée dans de nombreux domaines autres que celui des DSSC, tels que les systèmes à mouillabilité ajustable [3,4], la protection contre la corrosion [4], les films électrochromes [5] ou les systèmes photocatalytiques [6,7]. Pour cette raison, la portée de cette étude ne se limite pas qu'au seul domaine des DSSC.

L'utilisation d'un groupement fonctionnel pour adsorber la molécule sur la surface (groupement ancreur) permet d'obtenir une bonne cohésion des parties organiques et inorganiques du matériau hybride, à la fois du point de vue structural et du point de vue électronique. Ces groupements doivent chimisorber la molécule sur la surface afin d'obtenir des dispositifs robustes dans lesquels la molécule ne se désorbe pas au cours du temps. Le groupement d'ancrage peut aussi permettre un bon recouvrement électronique entre les deux

sous-unités (organiques et inorganiques) afin de permettre un transfert d'électron interfacial. Dans le cas particulier de systèmes hybrides impliquant l'oxyde de zinc, le groupement d'ancrage ne doit pas être acide. En effet, le ZnO se dissout en milieu acide [8-11]. Or les groupements ancreurs classiquement utilisés sont relativement acides (acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoniques).

Dans cette étude, nous présentons la possibilité d'utiliser la pentane-2,4-dione (acétylacétone), notée ensuite acacH dans sa forme protonée et acac dans sa forme anionique ou adsorbée (cf Figure V-1) comme groupement d'ancrage de molécules sur ZnO. Ce groupement chimique possède de nombreux avantages comme une bonne aptitude à s'adsorber sur des surfaces [12], une synthèse relativement simple [13] et permet un bon recouvrement électronique entre la molécule et la surface du semiconducteur. Pour ces raisons, l'acacH a déjà été utilisée avec succès pour adsorber des molécules totalement organiques et des complexes inorganiques sur TiO₂ dans le domaine des cellules solaires à colorants et de la photoréduction de l'eau [14,15]. De plus, la constante d'acidité élevée de l'acacH (pKa~9) le rend plus apte à une utilisation sur ZnO que les groupements acides carboxyliques (pKa~4).

Afin d'étudier le comportement, à l'échelle moléculaire, de ce groupement d'ancrage sur une surface de ZnO et de le comparer aux groupements acides carboxyliques, les propriétés structurales et électroniques de l'acacH et de l'acide formique (faH) adsorbés sur ZnO ont été calculées par la DFT en appliquant des conditions aux limites périodiques aux systèmes. L'acide formique a été choisi comme représentant des groupements dérivés des acides carboxyliques car il est le plus simple représentant de cette famille. Ces calculs donnent accès aux structures géométriques et énergétiques de la molécule adsorbée ainsi qu'aux spectres infrarouges (IR) que nous analyserons afin de déterminer une signature de l'adsorption de la molécule. Ce spectre IR théorique sera comparé aux données expérimentales obtenues lors de cette étude.

Ce travail s'organise de la manière suivante. Après une description des protocoles théoriques et expérimentaux employés, les résultats concernant les géométries et les structures électroniques sont présentés. Une analyse détaillée des spectres IR calculés est ensuite discutée avant d'être comparée, et confirmée, par les données expérimentales. Nous concluons, enfin, sur la possibilité d'utiliser l'acacH comme groupement d'ancrage dans le cadre des DSSC.

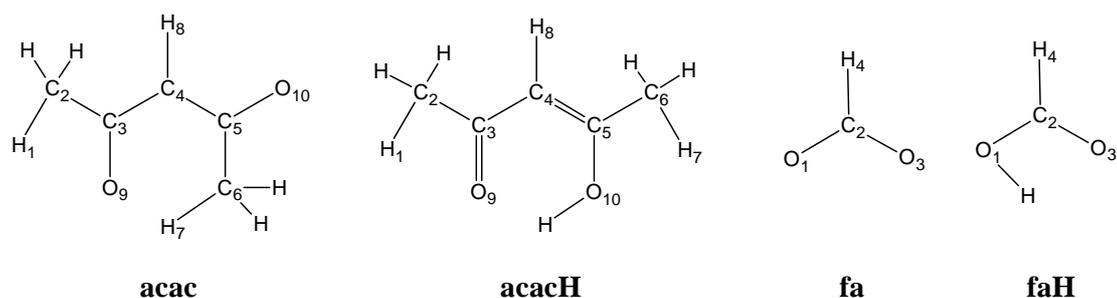


Figure V-1 : Structures de l'acétylacétionate (acac), de l'acétylacétone (acacH), du formiate (fa) et de l'acide formique (faH)

V.2 Méthodes

Approche théorique

Les calculs sont réalisés avec le code Crystal09 [16]. Comme nous l'avons vu au chapitre III, ce code périodique fait intervenir des fonctions de base gaussiennes et peut utiliser de manière efficace des fonctionnelles hybrides.

La surface cristallographique de ZnO étudiée pour l'adsorption des molécules est la surface {10-10}. Il s'agit du plan de surface prédominant du ZnO mésoporeux obtenu par croissance électrochimique (Chapitre II et Figure II-6). L'épaisseur de la surface est de quatre couches atomiques dans la direction non périodique $\langle 100 \rangle$. La maille élémentaire de surface est caractérisée par deux paramètres de maille notés a (selon la direction $\langle 2-10 \rangle$, cf Figure II-6) et b (selon la direction $\langle 001 \rangle$, cf Figure II-6). La maille de surface a été optimisée sur une surface vierge, donnant respectivement les valeurs de 3,389 Å et 5,014 Å pour a et b . Ces paramètres ont été gardés constants lors du calcul de l'adsorption car, comme nous l'avons vu au chapitre III, les paramètres de maille de surface sont peu affectés par la présence de l'adsorbat.

Les adsorptions de l'acacH et de faH sont réalisées sur des supermailles rectangulaires respectivement de dimension (4x2) et (3x2). Le maillage en point \vec{k} de l'espace réciproque est fait avec un seul point \vec{k} (le point Γ).

Les bases tous électrons 8-411G(d), 6-21G(d) et 511G(p) sont utilisées pour décrire respectivement les atomes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène des adsorbats. Les potentiels « grand cœur » de Durand et Barthelat [17-19] avec les contractions (31/31) sont utilisés pour décrire les atomes d'oxygène du ZnO tandis que les atomes de Zn sont décrits avec les potentiels « grand cœur » de Hay et Wadt [20] avec les contractions (111/111/41). Tous les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle hybride PBE0, présentée au chapitre II.

Les positions des atomes des adsorbats et des deux premières couches de ZnO ont été optimisées.

Les énergies d'adsorption sont calculées comme la différence entre l'énergie du système adsorbat-ZnO et la somme des énergies de l'adsorbat seul et de la surface seule.

$$E_{ads} = E_{adsorbat-zno} - E_{adsorbat} - E_{zno} \quad (III.3)$$

Ces énergies d'adsorption sont ensuite corrigées par l'erreur de superposition des bases (BSSE).

Les calculs numériques des fréquences sur les systèmes périodiques sont réalisés au point Γ sur les structures optimisées afin d'obtenir le spectre IR des molécules adsorbées et de la première couche de ZnO. Ces calculs sont faits en utilisant la fonctionnalité « FRAGMENT » implémentée dans CRYSTAL09 [21]. Les intensités sont calculées au moyen de la phase de Berry [22,23]. Les fréquences vibrationnelles numériques ne sont évaluées qu'au point Γ car, à ce point \vec{k} , les fréquences sont calculées de manière similaire pour les systèmes périodiques et non périodiques (molécules).

Des calculs identiques (optimisations de structure et spectres IR) ont aussi été réalisés en prenant en compte les forces de dispersion via la méthode de Grimme [24] telle qu'elle est implémentée dans CRYSTAL09 [25]. Etant donné que les résultats obtenus (géométries, structures électroniques et spectres IR) sont presque identiques à ceux obtenus au niveau PBE0, ils ne seront pas discutés ici mais sont disponibles dans les informations supplémentaires de la référence [1].

Afin de déterminer si la taille de la base utilisée avec CRYSTAL09 était suffisante pour estimer avec une bonne précision les spectres IR, nous avons réalisé des calculs analytiques de fréquences des molécules isolées acacH et Zn(acac)₂ avec le code Gaussian09 [26] utilisant deux jeux de fonctions de base notés :

- i) Petite Base (PB) constituée des bases utilisées par le code CRYSTAL09 sur tous les atomes sauf le zinc, qui est décrit par un pseudo-potential de Los Alamos et la base associée ;
- ii) Grande Base (GB) constituée de la base 6-311++G(d,p) sur tous les atomes sauf le zinc (toujours décrit par un pseudo-potential de Los Alamos).

Les spectres IR ainsi calculés ont été comparés avec ceux de ces molécules obtenues avec CRYSTAL09. Ils sont pratiquement identiques, que ce soit en comparant les résultats obtenus avec CRYSTAL09 et Gaussian09 pour la même base qu'en comparant les résultats de Gaussian09 pour les deux jeux de base PB et GB. Une description détaillée de la comparaison de ces deux bases pour la simulation des spectres IR de ces systèmes est présente dans la référence [1].

Protocole expérimental

Les spectres IR de l'acacH isolée et de l'acac adsorbée en surface du ZnO sont déterminés au moyen de technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisant une réflexion totale atténuée (ATR-IR). Le support de l'ATR est un cristal de ZnSe/diamant horizontal ($A=3,14 \text{ mm}^2$) permettant une réflexion interne sur la surface supérieure avec un angle d'incidence de 45° . Dans le cas des systèmes hybrides, le film de ZnO a été préparé directement à la surface du cristal de diamant de l'ATR. Une suspension de nanoparticules de ZnO (d'environ $25 \mu\text{m}$ de diamètre) à une concentration de 2 g/L a été déposée sur le cristal avant d'être séchée au moyen d'un flux d'azote. Cette procédure est répétée jusqu'à obtenir une couche homogène de ZnO. Le spectre IR est mesuré dans un compartiment purgé à l'air sec et l'acquisition est réalisée par un spectrophotomètre Thermo Scientific Nicolet 6700. La résolution spectrale est de 8 cm^{-1} et les spectres sont moyennés sur 512 scans.

Le spectre de référence est celui du film de ZnO en présence d'éthanol. Ensuite, la couche de ZnO est sensibilisée en ajoutant une goutte d'une solution éthanolique d'acacH (à 1 mM) sur la surface de l'oxyde. Le spectre est enregistré lorsque plus aucune évolution du signal n'est observée (soit après 15-20 min), en supposant que l'état d'équilibre de l'adsorption est atteint.

V.3 Résultats et discussions

Structures géométriques et électroniques.

L'adsorption de l'acide formique, qui est considéré comme le plus simple des représentants des groupements carboxylates, sur la surface $\{10\text{-}10\}$ de ZnO a fait l'objet de nombreuses études DFT appliquant des conditions aux limites périodiques [27-29]. Ces études aboutissent à un mécanisme d'adsorption dissociatif de faH et à une adsorption bidente de fa sur la surface de ZnO. Des molécules moins acides que faH, telles que le méthanol ($\text{pK}_a \sim 16$), s'adsorbent aussi de manière dissociative sur ZnO [30]. En effet, le ZnO est bien connu pour être très basique (point de charge nulle entre 8,7 et 10,3 [31]). Donc, même si l'acacH est moins acide que le faH, nous attendons un mécanisme d'adsorption dissociatif de l'acacH.

Deux modes d'adsorption de l'anion acac sur la surface $\{10\text{-}10\}$ du ZnO sont investigués, tous deux correspondant à une adsorption dissociative. Le premier mode d'adsorption (cf Figure V-2a) correspond à une adsorption bidente (noté B par la suite) dans lequel chaque atome d'oxygène est lié à un atome de zinc différent. Le second mode d'adsorption est dit

chélate (noté C). Dans ce cas, les deux atomes d'oxygènes de l'acac sont liés au même atome de Zn (Figure V-2b). Le dernier mode est celui généralement trouvé lors de la coordination de l'acac dans des complexes inorganiques (tel que $Zn(acac)_2$). En ce qui concerne la position du proton en surface (présent afin d'assurer l'électroneutralité de la maille), de nombreuses positions d'adsorption ont été testées. Il est apparu que sa position sur la maille n'affectait que très peu les énergies d'adsorption, les géométries, les structures électroniques et les spectres IR des adsorbats.

Les résultats obtenus pour les adsorptions de l'acac sont comparés à ceux de l'adsorption de l'acide formique dans son mode bidente, qui est le mode d'adsorption le plus stable pour cette molécule (noté Bf dans la suite, Figure V-2c).

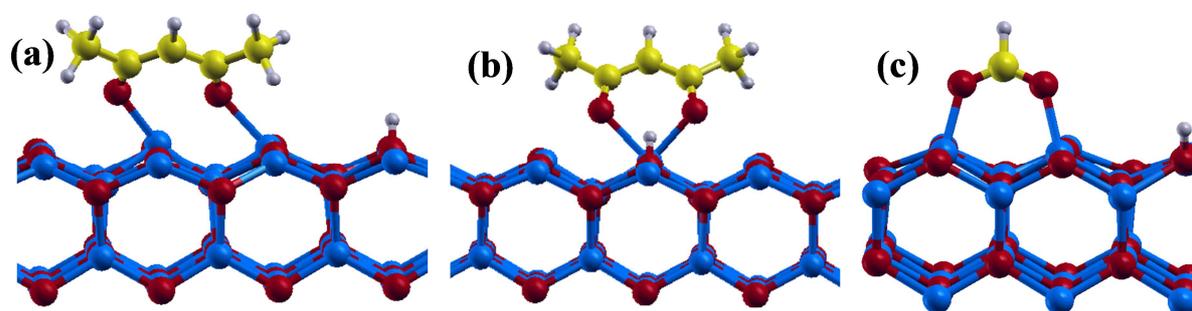


Figure V-2 : Structures optimisées des adsorptions B (a), C (b) et Bf (c). Les couleurs bleues, rouges, jaunes et grises correspondent respectivement aux atomes de zinc, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène.

	acacH	acac	$Zn(acac)_2$	$Zn(acac)_2$ exp ^a	acac/ZnO B	acac/ZnO C
dC_3O_9/dC_5O_{10}	1,322/1,250	1,259/1,254	1,277	1,279	1,279/1,270	1,282/1,279
dC_3C_4/dC_5C_4	1,367/1,435	1,404/1,418	1,401	1,389	1,397/1,404	1,402/1,404
dC_2C_3/dC_6C_5	1,510/1,494	1,539/1,527	1,509	1,504	1,509/1,512	1,506/1,507
dH_1C_2/dH_7C_6	1,093/1,097	1,099/1,097	1,097	1,070	1,103/1,100	1,101/1,100
dC_4H_8	1,085	1,091	1,086	1,060	1,086	1,086
$dO_9Zn_s/dO_{10}Zn_s$	--	--	1,972	1,942	2,164/2,062	2,179/2,109
E_{ads}	--	--	--	--	-142	-126
Θ	--	--	--	--	1/4	1/8
	faH	fa			fa/ZnO B _f	
dC_2O_1/dC_2O_3	1,216/1,302	1,250/1,250	--	--	1,256/1,256	--
dC_2H_4	1,137	1,148	--	--	1,106	--
dO_1Zn_s/dO_3Zn_s	--	--	--	--	2,026/2,025	--
E_{ads}	--	--	--	--	-246	--
Θ	--	--	--	--	1/3	--

Tableau V-1 : Paramètres géométriques sélectionnés (angles en degré et distances en Å) pour les systèmes isolés et adsorbés. Energies d'adsorption corrigées par BSSE (en kJ/mol), E_{ads} et taux de recouvrement de la surface, Θ ^a de la référence [32]

Les paramètres géométriques optimisés pour les molécules acacH et faH isolées et adsorbées sont reportés dans le Tableau V-1. Les paramètres géométriques calculés pour le

complexe $Zn(acac)_2$ sont aussi présentés dans ce tableau. Ils sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par diffraction de rayons X [32].

De manière générale, aucune variation importante des paramètres structuraux internes de la molécule acac n'est observée lorsqu'elle passe de l'état isolé à l'état adsorbé (par exemple, les variations de distances de liaison sont inférieures à 0,03 Å). Seule une augmentation significative de la distance de la liaison C-O lorsque la molécule est adsorbée sur la surface, comparée à la forme libre, est observée. La distance de liaison C-O des modes B et C sont intermédiaires entre une liaison cétonique (C=O) et une liaison alcoolique (C-OH), calculées sur la molécule isolée acacH. Cette élongation par rapport à la distance C=O de l'acétylacétonate isolée reflète la diminution de la densité électronique sur l'atome d'oxygène suite à la création de liaisons avec les atomes de zinc de surface. Elle est comparable à celle calculée et mesurée sur le complexe $Zn(acac)_2$.

La formation d'une liaison Zn-O est aussi étayée par les distances de liaison Zn-O calculées qui sont du même ordre de grandeur que celles observées sur le complexe de coordination $Zn(acac)_2$. Ces distances confortent l'hypothèse d'une chimisorption de l'acac sur la surface.

Après la formation d'une interaction liante entre les atomes de Zn de surface et les atomes d'oxygène de l'acac, des liaisons hydrogènes stabilisant la structure sont observées sur les modes B et C. Ces liaisons font intervenir les hydrogènes des groupements méthyliques de l'acac les plus proches de la surface et des atomes d'oxygène de surface. Cette interaction induit une inclinaison de la molécule sur la surface et une augmentation de la distance de liaison C-H, comparée à celle de la molécule isolée. A cause de cette interaction de type liaison hydrogène avec la surface, l'orientation de la molécule acac sur la surface dépend du mode d'adsorption. En effet, pour le mode B, l'acac s'incline légèrement dans la direction $\langle 00-1 \rangle$ avec un angle de 43° par rapport à la surface. Cette orientation est analogue à celle obtenue pour l'adsorption de l'acide formique qui s'incline aussi avec un angle de 66° . L'acac s'incline d'avantage que l'acide formique afin de maximiser les interactions entre ses atomes d'hydrogènes et la surface. De même, le mode C s'incline sur la surface mais dans la direction $\langle 001 \rangle$ avec un angle de 53° .

Compte tenu de la liaison de coordination se formant entre les atomes d'oxygène de l'acac et les Zn de surface, nous nous attendons à une forte adsorption de la molécule sur la surface. Cette hypothèse est confirmée par les énergies d'adsorption calculées pour les modes B et C (cf Tableau V-1). Ces énergies sont respectivement de 142 kJ/mol et 126 kJ/mol pour les modes B et C, ce qui correspond approximativement à la moitié de l'énergie d'adsorption

de faH. Néanmoins, ces valeurs sont d'un ordre de grandeur supérieur aux énergies d'adsorption des molécules de solvants et d'additifs calculées dans le chapitre III (qui sont d'environ 20 kJ/mol, cf Tableau III-2). Cette observation justifie l'utilisation de l'acac comme groupement d'ancrage sur les surfaces. L'énergie d'auto-interaction entre les molécules adsorbées est inférieure à 6 kJ/mol, ce qui est très faible comparé aux énergies d'adsorption. Ce résultat confirme que la supermaille est suffisamment grande pour négliger les interactions latérales entre adsorbats. Les énergies d'adsorption calculées sont également en bon accord avec celles obtenues par Li *et al.* pour l'adsorption de l'acacH sur une surface de TiO₂ [14]. De plus, ces auteurs trouvent aussi que l'adsorption via le mode B est favorisée par rapport au mode C sur une surface hydroxylée de TiO₂. Bien que le mode d'adsorption privilégié par l'acac soit un mode bidente dans le cas présent, la présence de coadsorbats (tels que des molécules de solvant) devrait modifier significativement le réseau de liaisons hydrogènes entre l'acac et la surface, ce qui peut induire un changement d'ordre dans les modes d'adsorption préférentiels. Néanmoins, les modèles de solvant (explicites ou implicites) pour les systèmes périodiques ne sont encore qu'au stade de développement. Pour cette raison, nous n'en avons pas utilisé pour cette étude.

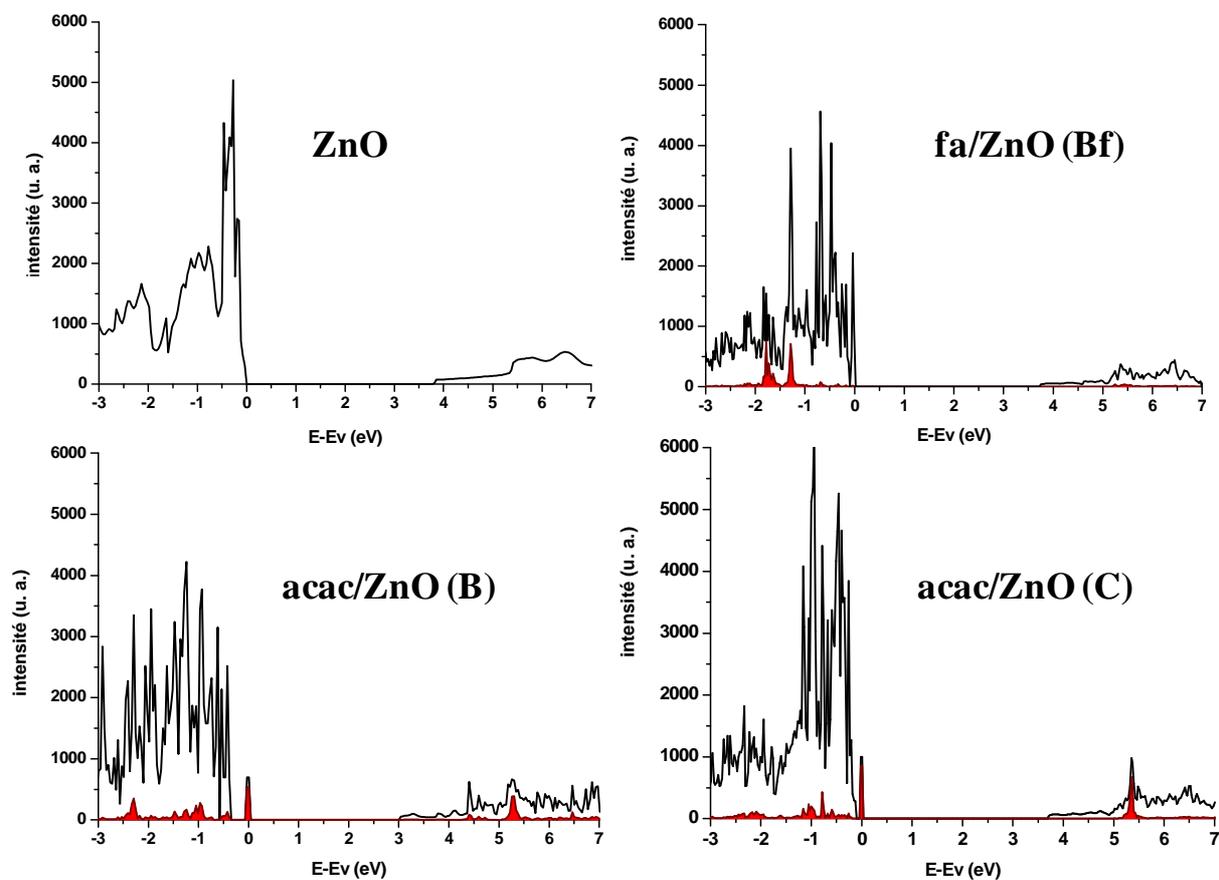


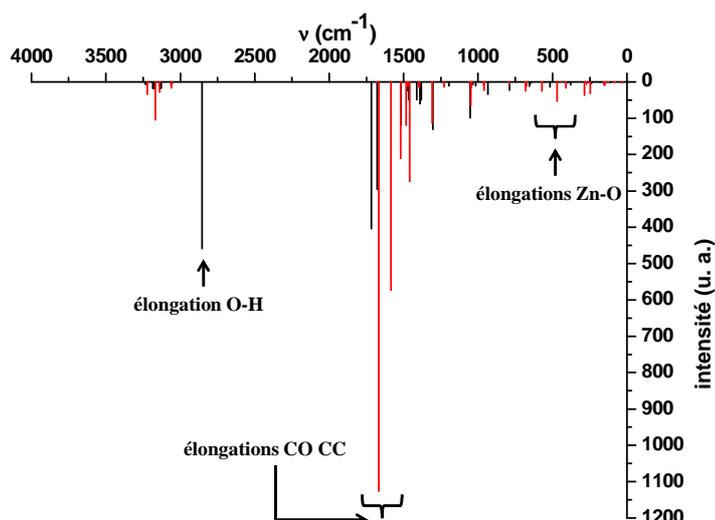
Figure V-3 : DOS totale (en noir) et projetée sur l'adsorbat (en rouge) calculée pour une surface vierge de ZnO et pour les systèmes fa/ZnO, acac/ZnO (modes B et C).

En considérant les structures électroniques de ces systèmes, représentées par les densités d'états (DOS) sur la Figure V-3, nous notons que, contrairement à ce qui est trouvé pour l'adsorption de faH, l'adsorption de l'acac modifie la structure électronique du ZnO autour de la région de Fermi (c.-à-d. en haut de la BV et en bas de la BC). Pour les modes B et C, des états moléculaires de l'acac apparaissent dans cette région de Fermi, phénomène déjà bien observé pour l'adsorption de molécules sur ZnO [33]. En particulier, un état moléculaire centré sur l'acac, se trouve en haut de la BV du ZnO. Cet état correspond à une orbitale moléculaire de type π centrée sur le acac. Par conséquent, le gap calculé est réduit lors de l'adsorption de l'acac (3,02 eV pour le mode B et 3,70 eV pour le mode C) par rapport à une surface de ZnO vierge (3,80 eV) et une surface de ZnO recouverte par faH (3,73 eV). Néanmoins, étant donné que le ZnO est généralement utilisé comme semiconducteur de type n , c'est la bande de conduction qui gouverne la majorité des propriétés électroniques. Nous ne nous attendons donc pas à une modification des propriétés électroniques du ZnO (de type n) lors de l'adsorption de l'acac et de l'acide formique.

Spectroscopie infrarouge

D'un point de vue expérimental, les spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman) sont des outils efficaces pour observer l'adsorption de l'acac sur le ZnO. En fait, on peut raisonnablement s'attendre à ce que, lors de l'adsorption, la signature spectrale de l'acacH se modifie. En particulier, nous nous attendons à ce que la fréquence d'élongation de la liaison C-O soit très affectée par l'adsorption, tandis que certaines autres bandes vont apparaître ou disparaître. C'est pour cette raison que les spectres IR de la molécule acacH, du complexe $Zn(acac)_2$ et du acac adsorbé (suivant les modes B et C) ont été calculés et comparés aux données expérimentales en phase gaz [34] et dans une matrice (de polystyrène) [32].

Dans un premier temps, les spectres IR des molécules acacH et $Zn(acac)_2$ vont être comparés (Figure V-4). Etant donné que des spectres expérimentaux bien résolus sont présents dans la littérature pour ces deux composés [34,35], nous allons les confronter à nos spectres calculés afin de valider notre protocole calculatoire. A partir des deux spectres précédents (des molécules acacH et $Zn(acac)_2$), nous déterminerons les transitions exploitables pour étudier la complexation du acac et donc son adsorption sur une surface. Nous nous intéresserons donc particulièrement à ces transitions des spectres IR calculés pour les deux modes d'adsorption.


 Figure V-4 : Spectres IR calculés des molécules acacH (en noir) et Zn(acac)₂ (en rouge) en phase gaz

		Calculées			Expérimentales		
		acacH	Zn(acac) ₂	acac/ZnO	acacH	Zn(acac) ₂	acac/ZnO
OH		2853	--	--	2800-2900 ^c	--	--
Elongations CO/CC	V _{sym}	1717	1650	1646 ^a / 1674 ^b	1642 ^c	1592 ^d	1651 ^e
	V _{asym}	1676	1572	1577 ^a / 1582 ^b	1624 ^c	1523 ^d	1604 ^e

 Tableau V-2 : Fréquences expérimentales et calculées des systèmes (en cm⁻¹) acacH, Zn(acac)₂ et acac/ZnO. ^amode C. ^bmode B. ^cen phase gaz de la référence [34]. ^dDe la référence [35].

La comparaison entre les données des spectres IR en phase gaz disponibles dans la littérature et nos calculs permet de valider notre protocole théorique (cf Tableau V-2). En effet, même si un décalage sur la position des pics en valeur absolue est observé entre théorie et expérience, les positions relatives des pics sont correctement reproduites. En particulier, pour acacH et Zn(acac)₂, les élongations CO et CC sont calculées et mesurées dans la région comprise entre 1720 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹. De même, l'élongation OH de acacH, calculée à 2853 cm⁻¹ et expérimentalement mesurée comme étant une bande large entre 2800 cm⁻¹ et 2900 cm⁻¹, est assez bien reproduite. Nous pouvons donc utiliser les différences entre les spectres IR de acacH et Zn(acac)₂ afin de déterminer les modes de vibrations (et les fréquences associées) indicateurs de l'adsorption.

Bien que la plupart des fréquences calculées pour la molécule acacH soient très proches de celles calculées pour le complexe Zn(acac)₂ et ne puissent donc pas être utilisées pour étudier l'adsorption, trois phénomènes peuvent être notés (à partir de la Figure V-4) :

- i- La bande calculée à 2853 cm⁻¹ pour l'acacH est absente sur le complexe ;
- ii- De nouvelles transitions vers 500 cm⁻¹ apparaissent sur le spectre du complexe ;

iii- Les deux bandes correspondant aux élongations CO CC, comprises entre 1720 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , se décalent vers les faibles énergies lorsque l'acacH passe de sa forme libre à sa forme complexée, $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

La disparition de la bande à 2853 cm^{-1} , correspondant à l'élongation de la liaison OH, peut difficilement être utilisée pour visualiser l'adsorption car cette bande est expérimentalement très large et suivre quantitativement son évolution lors de la mise en contact de l'acacH avec ZnO risque d'être difficile. De manière analogue, la vibration Zn-O (vers 500 cm^{-1}) apparaissant lors de l'adsorption de l'acac sur la surface se trouve dans la même région spectrale que les vibrations du ZnO (phonons). Nous nous attendons à ce que cette vibration soit difficile à visualiser dans les phonons de la surface et qu'elle ne puisse pas être utilisée pour détecter l'interaction entre l'acacH et le ZnO.

Par contre, le décalage des vibrations intenses présentes entre 1700 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} semble adapté pour suivre la coordination de l'acacH sur la surface de ZnO. Plus précisément, lorsqu'on passe de l'acacH au complexe $\text{Zn}(\text{acac})_2$, un décalage des vibrations symétriques et antisymétriques CO CC est calculé, allant respectivement de 1717 cm^{-1} et 1676 cm^{-1} à 1650 cm^{-1} et 1572 cm^{-1} . Ces décalages sont comparables à ceux mesurés expérimentalement, allant de 1642 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} pour acacH à 1592 cm^{-1} et 1523 cm^{-1} pour $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (cf Tableau V-2). Physiquement, l'origine de ce décalage vers les basses énergies lors de la coordination à l'atome de Zn est une diminution des longueurs des liaisons CO et CC, due elle-même à la formation de la liaison Zn-O.

Nous venons de voir que le décalage des transitions correspondant aux élongations CO CC peut être utilisé pour déterminer si l'acacH s'adsorbe ou non sur la surface de ZnO. Il nous reste maintenant à déterminer si ce décalage peut permettre de discriminer le mode d'adsorption. A cette fin, le spectre expérimental ATR-IR du système acac/ZnO a été mesuré et est comparé aux spectres IR calculés pour l'adsorption de l'acac sur ZnO (pour les deux modes). Le résultat obtenu est présenté sur la Figure V-5.

Expérimentalement (Figure V-5a), nous observons un décalage des modes d'élongation symétriques et antisymétriques CO CC de 1705 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} pour l'acacH à 1651 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} pour le système acac/ZnO. La diminution en énergie des transitions des modes d'élongation CO CC est une preuve de l'adsorption de l'acac sur ZnO.

Théoriquement, ces modes, calculés autour de 1600 cm^{-1} , sont décalés vers les basses énergies lors de l'adsorption de l'acacH sur la surface de ZnO, de manière analogue à ce qui est observé et calculé avec le complexe de $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (Figure V-5b, Tableau V-2). Malheureusement, ces fréquences IR ne diffèrent pas significativement entre le mode C

(1649 cm^{-1} et 1575 cm^{-1}) et le mode B (1673 cm^{-1} et 1575 cm^{-1}). L'attribution d'un mode d'adsorption préférentiel, en comparant juste les spectres IR théoriques et expérimentaux, semble donc très difficile. De plus, il apparaît clairement à partir des calculs que la région spectrale autour de 500 cm^{-1} ne peut pas être utilisée pour étudier l'adsorption de l'acac à cause des vibrations du ZnO (cf Figure V-5b). Par conséquent, nous pouvons conclure que la spectroscopie infrarouge est adaptée pour suivre l'adsorption de l'acétylacétone sur une surface d'oxyde mais qu'elle ne permettra probablement pas de différencier les différents modes d'adsorption.

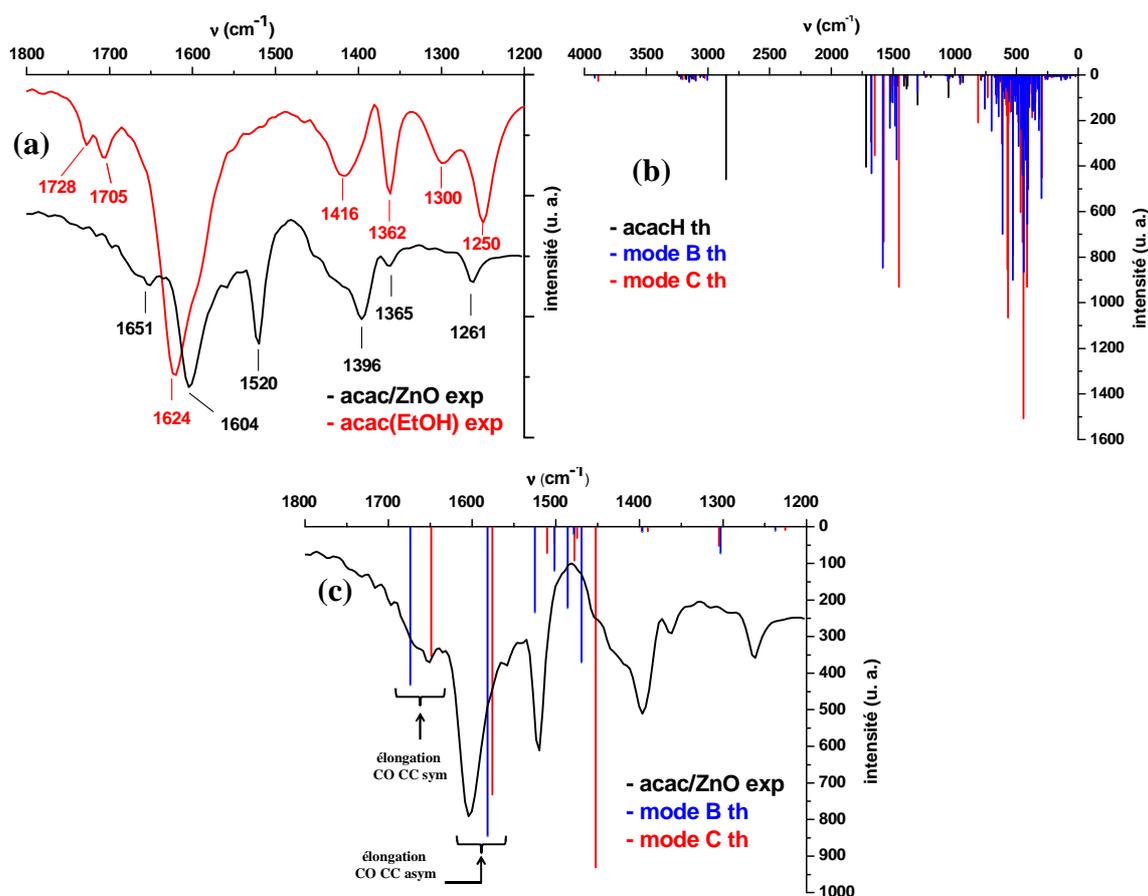


Figure V-5 : (a) Spectres ATR-IR de l'acacH en solution dans l'éthanol (rouge) et du système acac/ZnO (noir). (b) Spectre IR calculé pour la molécule acacH (noir) comparé à ceux calculés pour les systèmes acac/ZnO dans le mode chélate (rouge) et bidente (bleu). (c) Spectre expérimental du système acac/ZnO (noir) comparé aux spectres IR théoriques lors d'une adsorption chélate (rouge) et bidente (bleu).

V.4 Bilan sur l'adsorption de l'acétylacétone

Ayant pour objectif la recherche et le développement de nouveaux groupements d'ancrage, nous avons étudié deux modes d'adsorption stables de l'acétylacétone sur une surface {10-10} de ZnO, au moyen d'une approche basée sur la DFT avec des conditions aux limites périodiques utilisant la fonctionnelle hybride PBE0.

Les deux modes d'adsorption sont dissociatifs et les énergies d'adsorption calculées sont du même ordre de grandeur que celle obtenue au même niveau de théorie pour l'adsorption de

l'acide formique dans son mode le plus stable (ce dernier étant pris comme prototype des fonctions acides carboxyliques).

L'orientation globale de la molécule, qui est calculée penchée sur la surface, est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène entre les atomes d'hydrogène de l'acétylacétone et des atomes d'oxygène de la surface. D'un point de vue électronique, l'acétylacétone contribue fortement à la bande de valence du système mais peu à la bande de conduction.

Cette étude a montré qu'à partir de l'analyse des spectres IR, il est possible de suivre l'adsorption de l'acacH sur la surface de ZnO en analysant le décalage vers les basses énergies des fréquences correspondant aux modes d'élongation CO CC. Néanmoins, la détermination du mode d'adsorption privilégié de l'acacH sur ZnO ne semble pas réalisable à partir de l'analyse des spectres IR seuls.

En conclusion, l'acétylacétone apparaît comme étant un groupement d'ancrage très prometteur pour fonctionnaliser le ZnO par des molécules afin de réaliser des systèmes hybrides. Ce groupement s'adsorbe presque aussi fortement que l'acide carboxylique tout en étant moins acide que ce dernier, ce qui ne devrait pas modifier la morphologie du ZnO après adsorption.

V.5 Etudes de nouveaux groupements d'ancrage

Présentation

Dans la littérature, il apparaît que le benzène-1,2-diol (catéchol) est aussi une fonction chimique capable d'adsorber fortement des molécules sur des surfaces d'oxydes [36-40]. Comme cette molécule possède aussi des constantes d'acidité relativement élevées ($pK_{a1} \sim 9$ $pK_{a2} \sim 13$ [41]), son utilisation semble particulièrement adaptée à ZnO. De plus, nous nous interrogeons sur l'effet qu'aurait le remplacement des atomes d'oxygène des groupements d'ancrage par des atomes isoélectroniques tels que le soufre. Pour cette raison, l'étude suivante porte sur les groupements suivants : le catéchol (noté catO), le benzène-1,2-dithiol (noté catS), le 3-phénylpentane-2,4-dione (phacacO), le 3-phénylpentane-2,4-dithione (phacacS) et l'acide dithioformique (formS). La Figure V-6 présente la structure de ces cinq molécules.

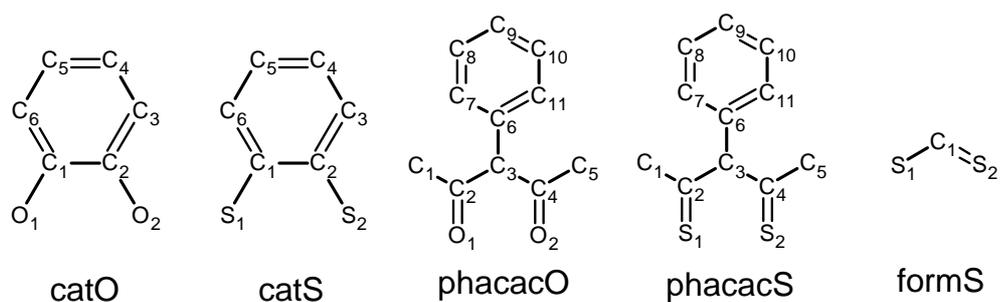


Figure V-6 : Schéma des cinq groupements ancreur étudiés.

Le phacacO se différencie de l'acac étudié dans le paragraphe précédent par la présence du substituant phényl en position 3. Ce substituant est ajouté pour simuler l'influence du reste de la molécule sur l'adsorption de l'acac.

La finalité de cette étude est de déterminer théoriquement si ces groupements chimiques peuvent servir efficacement de groupements d'ancrage sur ZnO et de comparer les formes oxygénées et soufrées de ces molécules. Etant donné que le schéma d'étude est similaire à celui utilisé pour analyser l'adsorption de l'acac, nous présenterons uniquement les résultats principaux.

Protocole calculatoire

Il s'agit du même protocole que celui utilisé pour l'étude de l'adsorption de l'acac précédemment (section V.2). La base 86-311G(d) a été utilisée pour les atomes de soufre [42].

Structures géométriques et électroniques

Compte tenu de la forte basicité de ZnO, le catéchol est supposé se déprotoner totalement lors de l'adsorption. Cette hypothèse est étayée par Sánchez-De-Armas *et al.* [43] qui ont étudié théoriquement l'adsorption du catéchol sur des clusters de TiO₂.

Dans le cas du phacacO, des calculs préliminaires ont montré que le mode d'adsorption le plus stable était maintenant le mode chélate. Par comparaison avec l'étude de la section précédente, cela montre que l'interaction avec la surface peut dépendre de la structure globale de la molécule et non seulement du groupement d'ancrage. Dans la suite, seul le mode chélate sera étudié pour l'adsorption de phacacO et phacacS.

La Figure V-7 présente les géométries optimisées des adsorptions des cinq groupements d'ancrage. Le Tableau V-3 regroupe les principaux paramètres géométriques de ces systèmes. En ce qui concerne les paires catO/catS et phacacO/phacacS, certaines remarques communes peuvent être faites :

- i- Lorsque la molécule possède des atomes de soufre (catS et phacacS), celle-ci s'adsorbe sur des sites « en creux » (hollow en anglais), c'est-à-dire que chaque atome de soufre se

trouve entre deux atomes de zinc, contrairement aux molécules possédant des atomes d'oxygène qui s'adsorbent suivant un mode chélate pour catO et phacacO. La molécule formS fait figure d'exception en s'adsorbant suivant un mode bidente.

ii- Les distances C-X (X=O, S) sont intermédiaires entre celles des molécules isolées déprotonées et celles des molécules isolées protonées. Cela révèle qu'il y a formation d'une liaison chimique avec la surface. Les distances Zn-X sont aussi en accord avec la formation d'une liaison car elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour des complexes inorganiques $Zn(acac)_2$ et $Zn(catS)_2$ [44].

iii- Les adsorbats s'inclinent toujours suivant la direction $\langle 00-1 \rangle$. Cette inclinaison est très marquée pour les groupements s'adsorbants par des atomes de soufre. Cela est imputé à la forte polarisabilité de l'atome de soufre. Encore une fois, la molécule formS fait exception à cette règle en étant presque perpendiculaire à la surface.

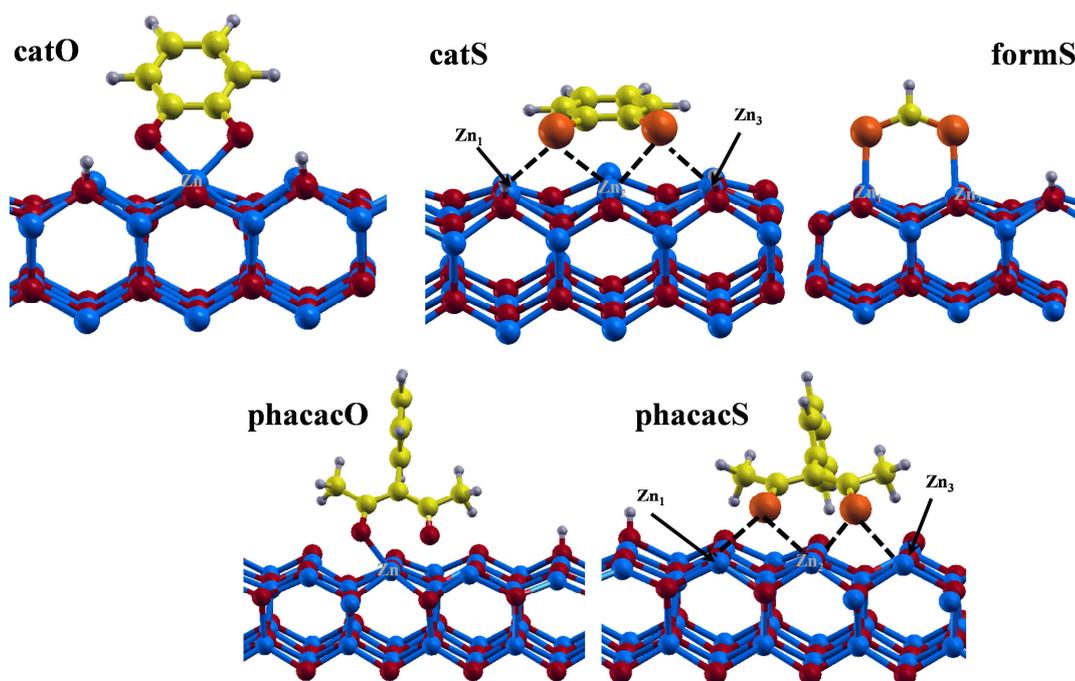


Figure V-7 : Géométries d'adsorption optimisées des cinq groupements d'ancrage, catO, catS, formS, phacacO et phacacS. Les atomes de carbone, d'oxygène, de zinc, de soufre et d'hydrogène sont respectivement en jaune, rouge, bleu, orange et gris.

Du point de vue des énergies d'adsorption, il est apparu que le code CRYSTAL09 donnait des énergies d'adsorption pour les dérivés du catéchol beaucoup trop élevées (de l'ordre de 900 kJ/mol après correction BSSE). Cette surestimation a été imputée à une mauvaise détermination de l'énergie d'un système périodique chargé deux fois négativement. C'est la raison pour laquelle nous ne donnerons que les énergies d'adsorption des molécules qui ne perdent qu'un seul proton sur la surface. En ce qui concerne la molécule phacacO, son énergie d'adsorption (-191 kJ/mol) est supérieure à celle calculée pour l'acac s'adsorbant en mode

chélate (-126 kJ/mol). Cela reflète que la présence de substituants sur le groupement d'ancrage influence son adsorption (que ce soit sa géométrie d'adsorption ou son énergie d'adsorption). De manière générale, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre ne bouleverse pas les énergies d'adsorption des groupements, celles-ci restant suffisamment élevées pour favoriser l'adsorption des molécules possédant ces groupements plutôt que d'autres molécules (comme le solvant) présentes dans le système final.

	catO /ZnO	catO /isolé	catOH ₂ /isolé		phacacO /ZnO	phacacO /isolé	phacacOH ₂ /isolé
C ₁ -C ₂	1,438	1,500	1,398	C ₂ -C ₃	1,423	1,438	1,386
C ₂ -C ₃	1,392	1,416	1,386	C ₃ -C ₄	1,392	1,416	1,387
C ₁ -O ₁	1,361	1,297	1,379	C ₁ -O ₁	1,269	1,241	1,315
C ₂ -O ₂	1,361	1,297	1,364	C ₂ -O ₂	1,279	1,241	1,257
Zn-O ₁	2,067	--	--	Zn-O ₁	2,061	--	--
Zn-O ₂	2,067	--	--	Zn-O ₂	2,203	--	--
Θ	46,7	--	--	Θ	56,4	--	--
--	--	--	--	E _{ads}	-191	--	--
	catS /ZnO	catS /isolé	catSH ₂ /isolé		phacacS /ZnO	phacacS /isolé	phacacSH ₂ /isolé
C ₁ -C ₂	1,428	1,447	1,402	C ₂ -C ₃	1,418	1,420	1,392
C ₂ -C ₃	1,400	1,412	1,397	C ₃ -C ₄	1,401	1,412	1,396
C ₁ -S ₁	1,787	1,767	1,780	C ₁ -S ₁	1,715	1,682	1,716
C ₂ -S ₂	1,787	1,767	1,778	C ₂ -S ₂	1,716	1,682	1,680
Zn ₁ -S ₁	2,604	--	--	Zn ₁ -S ₁	2,710	--	--
Zn ₁ -S ₂	2,603	--	--	Zn ₁ -S ₂	2,660	--	--
Zn ₂ -S ₁	2,578	--	--	Zn ₂ -S ₁	2,690	--	--
Zn ₃ -S ₂	2,578	--	--	Zn ₃ -S ₂	2,706	--	--
Θ	5,00	--	--	Θ	24,5	--	--
--	--	--	--	E _{ads}	-217	--	--
	formS /ZnO	formS /isolé	formSH ₂ /isolé				
C-S ₁	1,673	1,680	1,619				
C-S ₂	1,673	1,680	1,734				
Zn-S ₁	2,469	--	--				
Zn-S ₂	2,469	--	--				
Θ	72,9	--	--				
E _{ads}	-243	--	--				

Tableau V-3 : Paramètres géométriques calculés pour les molécules catO, catS, formS, phacacO et phacacS. Les distances sont en Å, les angles en degrés et les énergies d'adsorption en kJ/mol.

Les DOS de ces systèmes sont représentées sur la Figure V-8. Tout comme pour l'adsorption de l'acac vu précédemment, des niveaux localisés apparaissent entre le dernier état occupé et le premier état vide centré sur le ZnO. Encore une fois, ces niveaux sont peuplés, c'est-à-dire qu'ils contribuent à la bande de valence et non à la bande de conduction. Ainsi, la présence de ces groupements d'ancrage sur la surface ne doit pas altérer les propriétés électroniques de ZnO en tant que semiconducteur de type *n*.

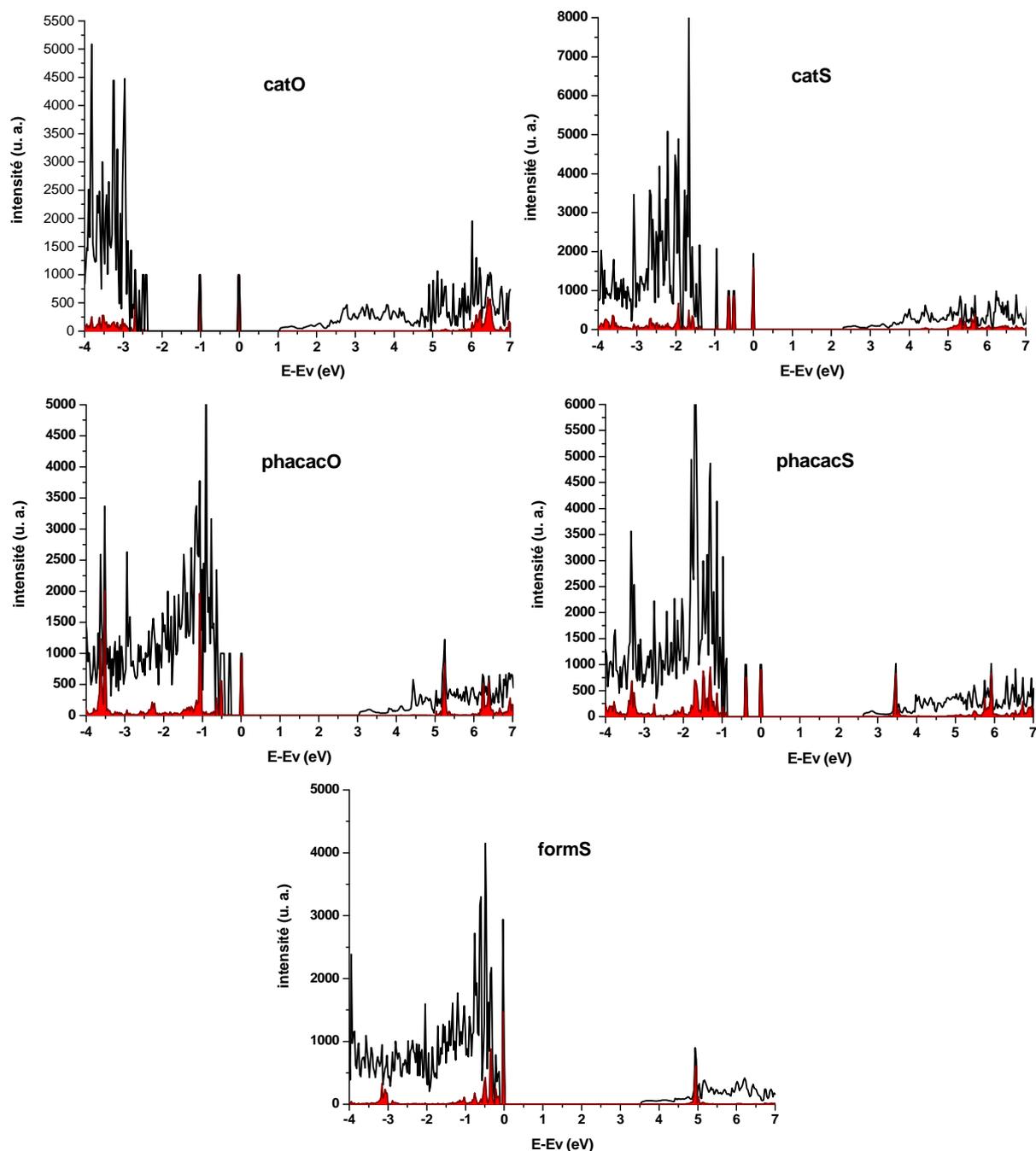


Figure V-8 : DOS totale (en noir) et projetée sur l'adsorbant (en rouge) des adsorptions des groupements catO, catS, phacacO, phacacS et formS.

Spectres infrarouges

Afin de vérifier s'il est possible de suivre l'adsorption de ces molécules par spectroscopie infrarouge, nous avons calculé les spectres IR des adsorbats une fois adsorbés sur la surface et sous leurs formes isolées. Pour les mêmes raisons que celles présentées dans la section précédente pour l'adsorption de l'acac sur ZnO, trois transitions IR peuvent être utilisées pour suivre l'adsorption :

- la disparition de la transition X-H (X=O, S) lors de l'adsorption ;
- les variations de position et d'intensité des transitions C-X (X=O, S) ;
- l'apparition d'une transition Zn-X suite à la formation d'une liaison entre l'adsorbat et les atomes de zinc de surface.

La disparition de la transition X-H et l'apparition de la transition Zn-X semblent difficile à suivre expérimentalement. Pour le premier phénomène, la transition X-H est une bande large dont il est difficile de suivre l'évolution quantitativement et pour le second phénomène, les transitions Zn-X se situent dans la même gamme de fréquences que les vibrations du réseau de ZnO. L'étude de l'adsorption de ces groupements sur ZnO se fera donc, a priori, plus facilement en suivant l'évolution des transitions C-X. Bullen *et al.* ont montré qu'il était possible de suivre l'adsorption du catéchol sur TiO₂ en analysant les variations de position et d'intensité des vibrations C-O mesurées en ATR-IR [41]. Ils ont, entre autre, montré que les intensités des transitions C-O augmentaient lors de l'adsorption et que les fréquences de ces vibrations se décalaient vers les hautes énergies. Pour ces raisons, seules les régions spectrales de ces transitions sont présentées ici (cf Figure V-9).

Les principales conclusions tirées de ces spectres sont les suivantes :

- En ce qui concerne l'adsorption du catO, la région spectrale où se situent les transitions est correctement reproduite (entre 1200 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹) par rapport à ce que mesurent Bullen *et al.* (entre 1250 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹) [41]. Mais, plus important encore, les calculs reproduisent l'augmentation en intensité de la transition C-O qui est observée par Bullen *et al.* Cette bonne correspondance entre théorie et expérience confirme que les calculs de spectres IR sont adaptés pour aider à analyser les spectres IR expérimentaux. Le même phénomène (augmentation en intensité des transitions C-S lors de l'adsorption) est calculé pour la molécule catS. Nous sommes donc en droit de penser qu'expérimentalement il sera aussi possible de suivre l'adsorption du catS par spectroscopie infrarouge.
- Les transitions IR calculées pour l'adsorbat phacacO sont très similaires à celles calculées pour la molécule acac de la section précédente. Plus particulièrement, l'élongation C-O de la forme libre (1701 cm⁻¹) et de la forme adsorbée (1659 cm⁻¹) du phacacO n'est décalée que de

10 cm^{-1} par rapport aux mêmes vibrations pour l'acac (respectivement de 1714 cm^{-1} et 1649 cm^{-1}). Cela reflète que la présence d'un substituant influence peu la transition IR de l'élongation C-O de l'acac. Par conséquent, les mêmes conclusions peuvent être tirées que pour l'étude de l'acac. C'est-à-dire que la variation de fréquence des transitions C-O peut être utilisée pour étudier l'adsorption du phacacO sur ZnO. Cette conclusion est transposable à la molécule phacacS.

- Enfin, pour la molécule formS, nous calculons à la fois une augmentation de l'intensité et un décalage de la vibration C-S (de 1353 cm^{-1} à 1334 cm^{-1}). Cela confirme que le suivi l'adsorption de cette molécule sur ZnO peut aussi se faire par spectroscopie IR.

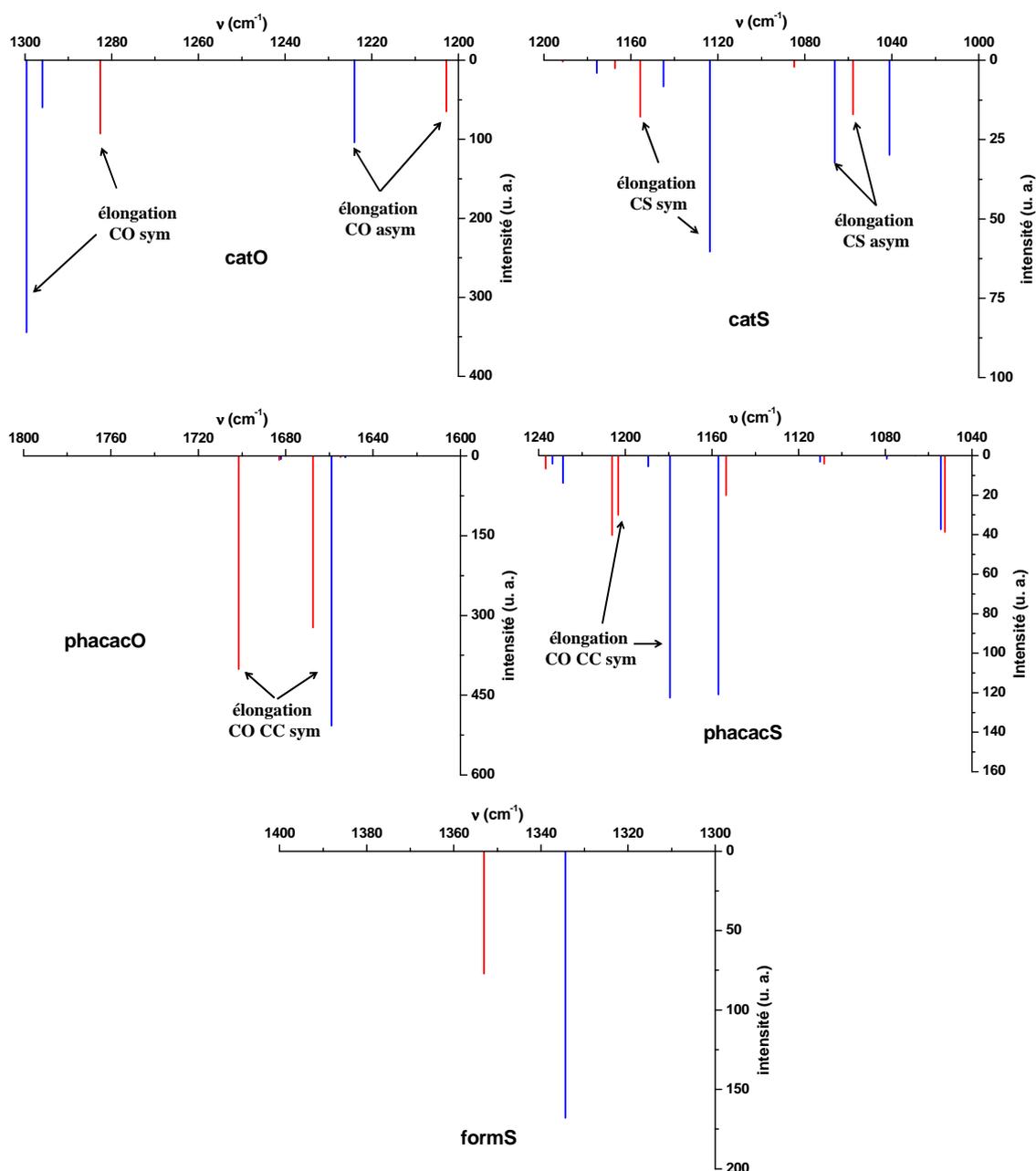


Figure V-9 : Spectres IR calculés pour les molécules isolées (en rouge) et adsorbées sur ZnO (en bleu).

Bilan sur l'adsorption du catéchol et de l'utilisation d'atomes de soufre

Nous venons de présenter les résultats de calculs d'adsorption de groupements dérivés du catéchol, de l'acétylacétone et de l'acide formique sur une surface {10-10} de ZnO. Ceux-ci montrent que le catéchol peut servir de groupement permettant l'adsorption de molécules sur des surfaces de ZnO. De plus, nous venons de voir que le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre sur ces molécules ne modifiait pas leurs énergies d'adsorption. La principale modification apportée par les atomes de soufre est structurale car ces molécules s'inclinent davantage sur la surface que leurs homologues oxygénés. Néanmoins, cette inclinaison sera probablement très affectée dans un système réel où d'autres types de molécules sont coadsorbées sur la surface (typiquement le solvant dans les DSSC). La simulation des spectres IR a confirmé que cette méthode permettait de suivre l'adsorption de molécules sur des surfaces.

Une remarque peut, en outre, être faite pour les molécules utilisant des atomes de soufre pour s'adsorber. O'Regan *et al.* ont montré que des colorants ayant des atomes de soufre dans leur structure avaient tendance à augmenter le phénomène de recombinaison, comparés aux mêmes molécules possédant des atomes d'oxygène à la place du soufre [45]. Ce phénomène a été attribué à la forte interaction [46] qui se forme entre les atomes de soufre et les ions iodures, ce qui maintient une concentration élevée de ces derniers au voisinage de la surface, facilitant la recombinaison. Les groupements d'ancrage possédant des atomes de soufre ne semblent donc pas adaptés aux DSSC lorsqu'elles utilisent I_3^-/I^- comme couple redox.

V.6 Conclusion

Ce chapitre avait pour finalité les études d'adsorptions de groupements chimiques permettant à des molécules de se chimisorber sur le ZnO. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'adsorption d'un groupement d'ancrage potentiellement intéressant pour le ZnO, l'acétylacétone. Il a été montré que cette molécule s'adsorbe fortement sur la surface. Les résultats théoriques ont été confirmés par la mesure expérimentale du spectre ATR-IR d'une surface de ZnO au contact d'une solution éthanolique d'acétylacétone. Nous avons ensuite appliqué un protocole théorique identique pour analyser l'adsorption du groupement catéchol et de groupements dans lesquels des atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes de soufre. Tout comme l'acétylacétone, ces groupements s'adsorbent fortement sur la surface du ZnO. Il s'agit donc de groupements d'ancrage théoriquement intéressants. Mais la présence de soufre, facilitant la recombinaison, n'apparaît pas adaptée à une application dans les DSSC.

V.7 Références

- [1] T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Labat, G. Lefèvre, I. Ciofini, *Langmuir* 27 (2011) 3442-3450.
- [2] T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Odobel, L. Labat, I. Ciofini, *Int. J. Quantum Chem.* (2011) DOI 10.1002/qua.23134.
- [3] C. Badre, T. Pauporte, M. Turmine, P. Dubot, D. Lincot, *Physica E* 40 (2008) 2454-2456.
- [4] S. Samanta, J. Locklin, *Langmuir* 24 (2008) 9558-9565.
- [5] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783-793.
- [6] W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1966-1973.
- [7] T.W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S.W. Ragsdale, F.A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2132-2133.
- [8] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087-4108.
- [9] H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2570-2574.
- [10] L. Ke, S.B. Dolmanan, L. Shen, P.K. Pallathadk, Z. Zhang, D.M. Ying Lai, H. Liu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 94 (2010) 323-326.
- [11] A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2239-2248.
- [12] G. Li, E.M. Sproviero, W.R. McNamara, R.C. Snoeberger, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 14214-14222.
- [13] Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, M. He, *Synlett* (2005) 2731-2734.
- [14] W.R. McNamara, R.C. Snoeberger, G. Li, J.M. Schleicher, C.W. Cady, M. Poyatos, C. a Schmuttenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14329-14338.
- [15] S. Erten-Ela, M.D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, E.U. Akkaya, *Org. Lett.* 10 (2008) 3299-3302.
- [16] V.R. Saunders, C.R. R. Dovesi, R. Orlando, C.Z.-W. M., N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *Crystal09'Manual* (n.d.).
- [17] P. Durand, J.-C. Bartehtlat, *Theor. Chim. Acta.* 38 (1975) 283.

- [18] J.-C. Barthelat, P. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [19] J.-C. Barthelat, P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [20] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-296.
- [21] V.R. Saunders, C.R. R. Dovesi, R. Orlando, C.Z.-W. M., N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL06 User's Manual* (2006).
- [22] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 888-897.
- [23] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1873-1881.
- [24] S. Grimme, T.O. Chemie, O.-chemisches I.D.U. Münster, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787-1799.
- [25] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, M. Llunell, C. Science, A. Technologies, *Crystal09 User's Manual* (2009) universita di Torino, Italy.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, S. G., V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, C. M., X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, N.V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, G.V. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, D.A. D., Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2009) Gaussian Inc.
- [27] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044708.
- [28] P. Persson, S. Lunell, L. Ojamäe, *Int. J. Quantum Chem.* 89 (2002) 172-180.
- [29] P. Persson, *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000) 302-308.
- [30] X. Shao, K.-ichi Fukui, H. Kondoh, M. Shionoya, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14356-14362.
- [31] M. Kosmulski, *Chemical Properties Of Material Surfaces* (2001) Marcel Dekker Inc., New York, NY.
- [32] E.V. Antina, N.V. Belova, M.B. Berezin, G.V. Girichev, N.I. Giricheva, A.V. Zakharov, S.A. Shlykov, *J. Struct. Chem.* 50 (2009) 1035-1045.

- [33] A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* (2011) DOI:10.1021/ja1101008.
- [34] S.F. Tayyari, F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta. A* 56 (2000) 2679-2691.
- [35] J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8740-8748.
- [36] B.-kwan An, W. Hu, P.L. Burn, P. Meredith, *J. Phys. Chem. C* (2010) DOI : 10.1021/jp105687z.
- [37] U. Terranova, D.R. Bowler, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6491-6495.
- [38] F. Werner, J.-F. Gnichwitz, R. Marczak, E. Palomares, W. Peukert, A. Hirsch, D.M. Guldi, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 14671-14678.
- [39] S.G. Abuabara, C.W. Cady, J.B. Baxter, C.A. Schmuttenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11982-11990.
- [40] L.G.C. Rego, R.D. Silva, J. a Freire, R.C. Snoeberger, V.S. Batista, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1317-1325.
- [41] H. Gulley-Stahl, P.A. Hogan II, W.L. Schmidt, S.J. Wall, A. Buhrlage, H.A. Bullen, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4116-4121.
- [42] Bases téléchargeables depuis le site <http://www.cr>.
- [43] R. Sánchez-de-Armas, M. a San-Miguel, J. Oviedo, A. Márquez, J.F. Sanz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1506-1514.
- [44] K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2837-2848.
- [45] B.C. O'Regan, K. Walley, M. Juozapavicius, A. Anderson, F. Matar, T. Ghaddar, S.M. Zakeeruddin, C. Klein, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3541-3548.
- [46] C.N.R. Rao, S.N. Bhat, P.C. Dwedi, *Appl. Spectros. Rev.* 5 (1972) 1-170.

Chapitre VI : De la structure électronique aux rendements de photoconversion

« *Le but unique de la science, c'est l'honneur de l'esprit humain.* »

Charles G. J. Jacobi, **lettre à A.-M. Legendre**

Après avoir étudié les colorants isolés et l'adsorption de groupements d'ancrage, nous nous intéressons maintenant à l'adsorption des colorants sur des surfaces d'oxydes et aux applications de ces systèmes dans le domaine des DSSC. Ce chapitre est divisé en deux sections. Dans la première, nous présenterons le calcul de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 , présentée au chapitre IV, sur une surface $\{10\text{-}10\}$ de ZnO . A partir de la structure électronique qui découle de ce calcul, nous proposerons une amélioration de l'électrolyte et une estimation de la réponse spectrale du système. Finalement, les calculs seront confirmés par les taux d'injection mesurés expérimentalement. Dans la seconde section, nous étudierons théoriquement et expérimentalement les cellules solaires réalisées avec les trois colorants FNH_2CO_2 , BNH_2CO_2 , BNMe_2CO_2 adsorbés sur ZnO et TiO_2 .

VI.1 Etude du système $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$

Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, la molécule FNH_2CO_2 est la meilleure candidate pour sensibiliser le ZnO en vue d'une application dans une DSSC. En effet, ce colorant possède les propriétés suivantes :

- Une absorption relativement intense à 453 nm ;
- Cette absorption est associée à une transition à transfert de charge à longue distance ($d_{\text{CT}} = 4,1 \text{ \AA}$) ;
- Une LUMO située énergétiquement au-dessus de la BC du ZnO .

Cette molécule semble plus apte à générer un photocourant intense que ses homologues non fusionnées, BNH_2CO_2 et BNMeCO_2 , car son absorption est d'avantage centrée sur le

spectre solaire. C'est la raison pour laquelle cette section présente une étude détaillée de l'interaction de ce colorant avec le ZnO. Plus particulièrement, au vu de la structure électronique du système $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$, nous allons proposer une amélioration de la composition de l'électrolyte en étudiant l'influence de la co-adsorption de molécules venant de l'électrolyte avec le colorant sur la surface du ZnO. Nous estimerons théoriquement les rendements d'injection de ces systèmes. Ces résultats seront ensuite comparés aux caractéristiques J-V et aux réponses spectrales (IPCE) des DSSC réalisées avec le système $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Journal of the American Chemical Society* [1].

Détails calculatoires

Les calculs sont réalisés avec le code Crystal09 [2]. Comme nous l'avons vu au chapitre II, ce code périodique fait intervenir des fonctions de base gaussiennes et peut utiliser de manière efficace des fonctionnelles hybrides.

La surface cristallographique de ZnO étudiée pour l'adsorption des molécules est la surface {10-10}. Il s'agit du plan de surface prédominant du ZnO mésoporeux obtenu par croissance électrochimique (Chapitre II, Figure II-6). L'épaisseur de la surface est de quatre couches de ZnO dans la direction non périodique $\langle 100 \rangle$. La maille élémentaire de surface est caractérisée par deux paramètres de maille notés a (selon la direction $\langle 2-10 \rangle$, cf Figure II-6) et b (selon la direction $\langle 001 \rangle$, cf Figure II-6). Les adsorptions des molécules d'eau et de colorant sont étudiées respectivement sur des supermailles de dimension (2x1) et de dimension (6x4). Le maillage de la première zone de Brillouin est réalisé avec 9 points \vec{k} pour la supermaille (2x1) et 1 point \vec{k} pour la supermaille (6x4).

Les bases tous électrons 7-311G(d), 8-411G(d), 6-21G(d), 511G(p) et 5-11G(p) sont utilisées pour décrire respectivement les atomes d'azote, d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et de lithium du colorant, de la méthylpyridine et du lithium. Les potentiels « grand cœur » de Durand et Barthelat [3-5] avec les contractions (31/31) sont utilisés pour décrire les atomes d'oxygène du ZnO et des molécules d'eau, tandis que les atomes de Zn sont décrits avec les potentiels « grand cœur » de Hay et Wadt [6] avec les contractions (111/111/41) et la base 31G(p) décrit les électrons des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Tous les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle hybride PBE0, présentée au chapitre II.

Lors de l'optimisation de géométrie, les adsorbats et les deux premières couches de ZnO sont autorisés à bouger.

Protocole expérimental

Le ZnO mésoporeux est déposé sur du verre-FTO par la méthode présentée au chapitre II. Le temps de dépôt est ajusté afin d'obtenir une épaisseur totale (ZnO dense + poreux) de 7 μm . Après le retrait de l'EY pour libérer la porosité du ZnO et un passage de 1h à 150°C, l'échantillon est placé pendant une nuit à température ambiante dans une solution éthanolique de FNH_2CO_2 à 0,5 mM et d'acide cholique à 1 mM.

La cellule est construite en assemblant la photoanode et la contre électrode (verre-FTO platiné). L'aire de la surface illuminée lors des mesures de caractéristiques J-V est de 0,20 cm^2 . Trois électrolytes sont testés lors de cette étude. Le premier contient 0,6 M d'iodure de tétrabutylammonium et 0,05 M d'iode en solution dans l'acétonitrile. Le second est composé de 0,03 M d'iodure de tétrabutylammonium, 0,03 M d'iodure de lithium et 0,05 M d'iode en solution dans l'acétonitrile. Le dernier est composé de 0,6 M d'iodure de tétrabutylammonium, de 0,05 M d'iode et de 0,5 M de tert-butylpyridine en solution dans l'acétonitrile. Les cellules sont caractérisées immédiatement après leur assemblage.

Interaction entre le colorant et la surface vierge

Le résultat du calcul de l'adsorption du colorant sur la surface vierge {10-10} du ZnO est présenté sur la Figure VI-1 et les paramètres géométriques sont regroupés dans l'annexe VI (Tableau A-1). La molécule a été adsorbée suivant un mode bidente avec des distances O-Zn de 2,069 Å et 2,057 Å qui sont en bon accord avec les longueurs de liaison O-Zn déterminées lors de l'adsorption de l'acide formique sur une surface de ZnO (soit 2,026 Å et 2,025 Å). La principale caractéristique de la géométrie d'adsorption de cette molécule sur la surface est que la molécule s'incline très fortement (avec un angle d'environ 6° par rapport au plan de la surface). Cette inclinaison permet à l'atome d'azote du groupement amino de se coordonner à un atome de zinc de surface. Cette coordination est caractérisée par une distance de liaison Zn-N de 2,254 Å. Cette liaison Zn-N quaternarise l'atome d'azote conduisant à une espèce intermédiaire entre une amine et un ammonium. Cette géométrie n'est pas souhaitable pour une application dans le domaine des DSSC, car l'amine terminale doit garder son caractère donneur d'électron (caractère qui disparaît si l'atome d'azote est quaternarisé).

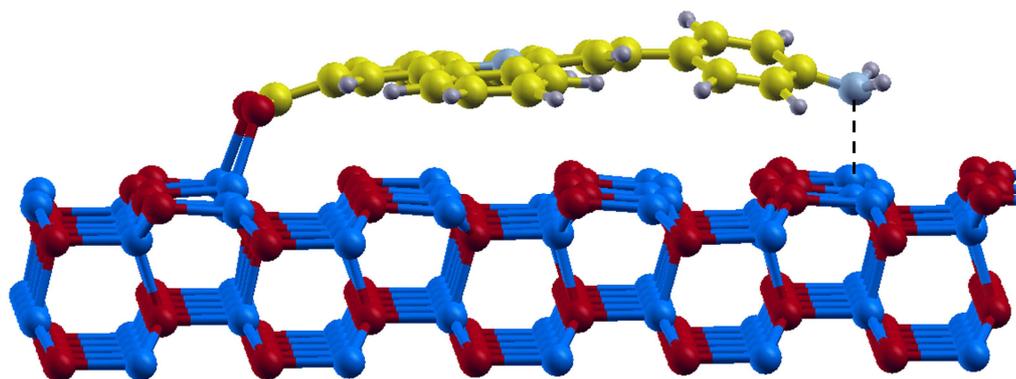


Figure VI-1 : Géométrie optimisée de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur une surface $\{10-10\}$ de ZnO

La densité d'états de ce système est représentée sur la Figure VI-2. Il apparaît que la configuration orbitale est peu compatible à une application dans les DSSC. En effet, le dernier état occupé localisé sur le colorant se situe énergétiquement sous la BV du ZnO , quant au premier état vide localisé sur le colorant, il se trouve sous la BC du ZnO . Il s'agit, peut-être, d'une conséquence de la complexation entre l'atome d'azote du groupement amino et d'un atome de zinc de la surface.

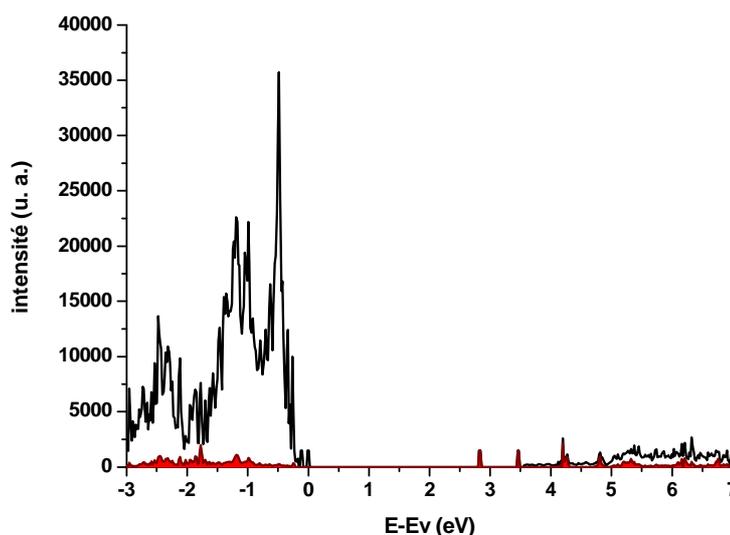


Figure VI-2 : DOS totale (en noir) et projetée sur l'adsorbat (en rouge) du système FNH_2CO_2 adsorbé sur une surface $\{10-10\}$ de ZnO .

Comme nous l'avons fait remarquer lors de l'étude des groupements d'ancrage au chapitre V, l'inclinaison des molécules sur la surface est probablement très affectée par la présence d'autres molécules adsorbées au voisinage de la première. Selon cette hypothèse, il est intéressant d'analyser l'influence de molécules coadsorbées sur la surface de l'oxyde sur les propriétés (géométriques et électroniques) du colorant adsorbé.

Surface $\{10-10\}$ de ZnO hydratée.

Dans la DSSC réelle, la surface du ZnO est recouverte d'une diversité importante de molécules (venant de la solution d'adsorption du colorant, de l'électrolyte,...). Une surface

vierge de ZnO est donc un modèle très primitif pour représenter cette surface passivée. Dans notre modèle de solvatation-passivation de la surface, toutes ces molécules sont remplacées par de l'eau afin de réduire les temps de calcul. L'étude de l'adsorption de l'eau sur les surfaces de ZnO (principalement la surface {10-10}) a fait l'objet de nombreux travaux à la fois théoriques [7-10] et expérimentaux [11,12]. Deux grandes conclusions découlent de ces études :

- Lorsque la surface {10-10} est totalement recouverte par l'eau (c.-à-d. chaque atome de zinc de surface forme une liaison avec l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau), la structure d'équilibre est une alternance de molécules d'eau dissociées et non dissociées.
- L'énergie d'adsorption de l'eau sur la surface {10-10} est de l'ordre de 120 kJ/mol.

Afin de s'assurer que notre niveau de théorie permettait de reproduire ces résultats, nous avons déterminé la géométrie d'équilibre de l'adsorption de deux molécules d'eau sur une supermaille (2x1) de la surface {10-10} de ZnO. Dans ces conditions, le taux de recouvrement de la surface est de 100%, ce qui signifie qu'il y a autant d'atomes de zinc en surface que de molécules d'eau. La structure d'équilibre calculée pour ce système est représentée sur la Figure VI-3a. Bien que la géométrie initiale était constituée de deux molécules d'eau non dissociées, la structure d'équilibre est une alternance de molécules d'eau dissociées et non-dissociées. Expérimentalement, cette structure a aussi été observée par microscopie électronique à effet tunnel [11]. Les molécules d'eau sont orientées sur la surface de sorte que les atomes d'oxygène qui les constituent soient proches d'un atome de zinc de surface et que les atomes d'hydrogène pointent vers des oxygènes de surface. Les distances de liaison (cf Figure VI-3a) sont en accord avec des études théoriques présentes dans la littérature. La DOS de ce système (Figure VI-3b) n'est pas modifiée significativement, dans la région de Fermi, par rapport à celle d'une surface de ZnO vierge. Cela signifie que l'adsorption de molécules d'eau sur la surface du ZnO ne modifie pas la structure électronique de celle-ci et n'induit pas la formation « d'artefacts » liés à ce modèle de passivation de la surface (artefacts qui auraient pu être une modification du niveau de la BC, l'apparition d'états localisés...).

Pour conclure cette section sur l'adsorption de l'eau sur ZnO, l'énergie d'adsorption a été calculée (en faisant un simple point sur la structure optimisée avec une base tous électrons¹) à

¹ bases 8-411G(d), 511G(p) et 86 4111/64 111/41 respectivement pour O, H et Zn

135 kJ/mol/molécule d'eau. Cette énergie est en bon accord avec celles présentées dans [8] et [10] respectivement de 126 kJ/mol et 112 kJ/mol.

Ainsi, nous comprenons mieux pourquoi la présence d'eau est un inconvénient pour les DSSC. Son énergie d'adsorption étant du même ordre de grandeur que celles des colorants (cf chapitre V), son adsorption entre en compétition avec celle des colorants. Si une grande quantité d'eau pénètre dans la DSSC au cours du temps, l'équilibre d'adsorption entre l'eau et le colorant peut être favorisé dans le sens de l'adsorption de l'eau et donc de la désorption du colorant.

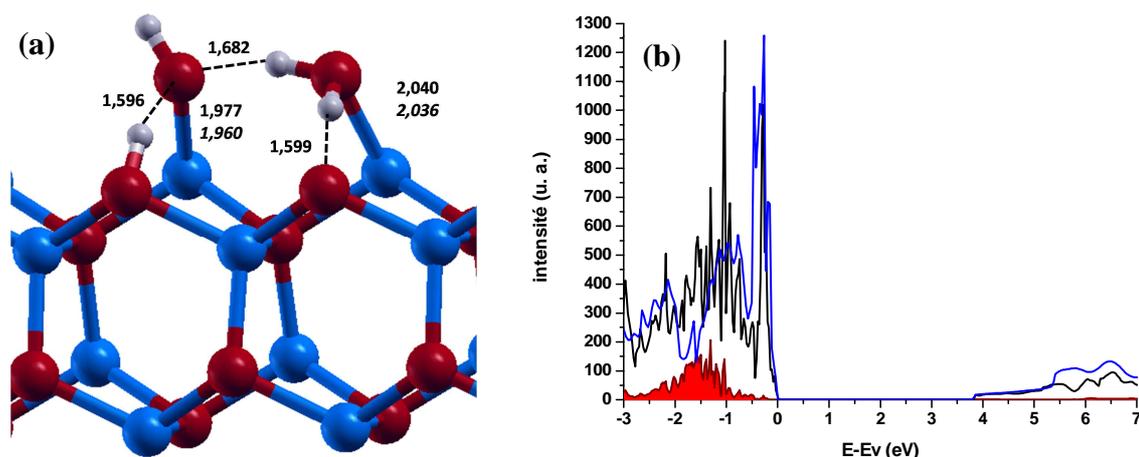


Figure VI-3 : (a) Structure optimisée de l'adsorption de deux molécules d'eau sur une supermaille (2x1) d'une surface {10-10} de ZnO. Les paramètres géométriques en italique viennent de la référence [8] (b) DOS totale (en noir) et projetée sur les molécules d'eau (en rouge) de la structure présentée en (a) ainsi que DOS d'une surface {10-10} de ZnO vierge (en bleu).

Adsorption de FNH_2CO_2 sur une surface de ZnO hydratée.

A partir de la supermaille (2x1) de l'adsorption de l'eau, une supermaille (6x4) a été construite pour accueillir la molécule FNH_2CO_2 . A cette supermaille, deux molécules d'eau sont retirées afin de permettre une adsorption bidente du colorant. La géométrie finale est présentée sur la Figure VI-4 et les paramètres géométriques sont rassemblés dans le Tableau A-1 en annexe VI. L'adsorption sur la surface de ZnO hydratée ne modifie pas significativement la géométrie interne de la molécule, ce qui est en accord avec la rigidité de la structure du colorant. Seul l'angle Θ_1 (correspondant à l'angle dièdre entre le cycle pyridinium et le fragment aminophényl) change sensiblement lors de l'adsorption. Cet angle dièdre est connu pour être sensible à l'environnement de la molécule, comme cela a été montré par Peltier *et al* [13]. Contrairement à l'adsorption sur la surface de ZnO vierge, la molécule ne s'incline que de 35° par rapport au plan de la surface, dans la direction $\langle 00-1 \rangle$. Les molécules d'eau ont modifié significativement cet angle d'inclinaison confirmant que la prise en compte de la coadsorption de molécules sur une surface modifie les géométries d'adsorption. Les distances Zn-O (2,071 Å et 2,032 Å) sont très similaires à celles calculées

lors de l'adsorption du colorant sur une surface vierge ainsi qu'à celles obtenues par Labat *et al.* pour l'adsorption de l'éosine Y sur ZnO (2,067 Å et 2,016 Å) [14] et celles déterminées au chapitre V pour l'adsorption de l'acide formique (2,038 Å et 2,008 Å), confirmant la forte chimisorption du colorant sur la surface.

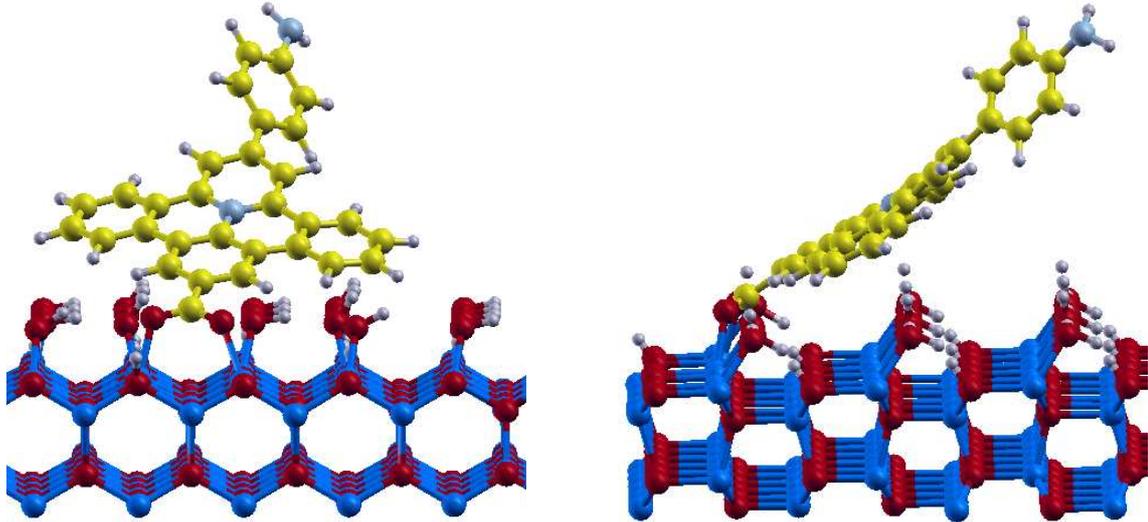


Figure VI-4 : Géométrie optimisée de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur une surface {10-10} hydratée de ZnO. Les atomes Zn, O, C, H et N sont respectivement en bleu, rouge, jaune, gris et bleu clair.

La structure électronique de ce système, représentée par la DOS (Figure VI-5), est riche d'informations. Rappelons que pour faire fonctionner efficacement une DSSC, l'interface colorant/oxyde doit satisfaire à au moins deux conditions sur sa structure orbitale:

- i- La dernière orbitale occupée centrée sur le colorant (la HOMO) doit se trouver au-dessus de la dernière occupée centrée sur l'oxyde (la BV).
- ii- La première orbitale vide centrée sur le colorant (la LUMO) doit se trouver au-dessus de la première orbitale vide centrée sur l'oxyde (la BC).

Dans notre cas, la HOMO et la LUMO du colorant se placent respectivement sous la BV et la BC du semiconducteur. En particulier, l'écart énergétique entre la LUMO et la BC est de 0,58 eV ce qui est nettement différent de la configuration énergétique estimée à partir des calculs sur le colorant isolé (chapitre IV). En effet, dans le chapitre IV nous avons estimé que la LUMO de FNH_2CO_2 devait se situer 0,22 eV au-dessus de la BC de ZnO. Ce résultat montre les limites des conclusions qu'il est possible de tirer sur l'étude du colorant seul. Le semiconducteur peut avoir une influence forte sur la structure électronique du colorant. Néanmoins, dans le cas présent, l'écart entre la LUMO et la BC est surestimé pour deux raisons :

i- Le potentiel d'oxydation du colorant à l'état excité n'est pas un état localisé énergétiquement mais une bande relativement large résultant de la distribution d'environnement autour du colorant [15].

ii- La contribution entropique venant des défauts dans le ZnO n'est pas incluse dans le calcul de la position de la BC. Cette contribution est connue pour être importante et diminue significativement la position de la BC [16].

Pour ces raisons, même si la LUMO est calculée 0,58 eV sous la BC, il doit exister un recouvrement non nul entre la LUMO et la BC permettant une injection électronique du colorant vers le semiconducteur. Néanmoins, avec une telle configuration orbitalaire, nous pouvons anticiper que le rendement d'injection sera faible.

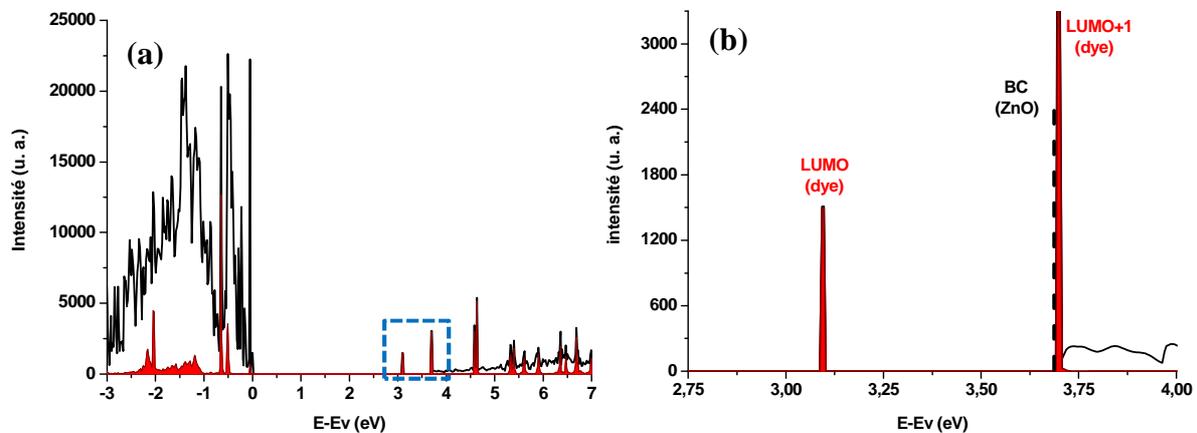


Figure VI-5 : (a) DOS totale (en noir) et projetée sur le colorant (en rouge) du système FNH₂CO₂/ZnO. (b) Zoom de la DOS autour du niveau de la BC.

Afin de s'assurer que la structure du système n'était pas dépendante de l'épaisseur de la surface de ZnO, la géométrie et la DOS correspondant à l'adsorption du colorant sur une surface deux fois plus épaisse (contenant huit plans atomiques) ont été déterminées. Celles-ci (présentées en annexe VI) sont pratiquement identiques à celles obtenues avec la surface de quatre plans atomiques de ZnO. La mauvaise configuration orbitalaire n'est pas un artefact lié à l'utilisation d'un modèle de surface peu épais.

En résumé, seul le calcul périodique intégrant explicitement à la fois la surface de ZnO et le colorant, permet de dire que le ZnO sensibilisé par FNH₂CO₂ devrait avoir un faible rendement de photoconversion dû à une structure électronique défavorable vis-à-vis de l'injection.

Effet de la composition de l'électrolyte

Comme nous l'avons vu au chapitre III, la composition de l'électrolyte est un paramètre ajustable pour optimiser les DSSC. A la fois le solvant et les additifs peuvent modifier le

niveau de la bande de conduction de l'oxyde en s'adsorbant à sa surface. Par exemple, nous avons montré au chapitre III que les molécules avec un nombre donneur important (telles que la tert-butylpyridine, TBP) augmentent le niveau de la BC. A l'inverse, d'autres composés comme l'ion lithium (Li^+) ou le thiocyanate de guanidinium sont généralement utilisés pour baisser le niveau de la BC [17-19].

En utilisant la même approche que celle employée pour étudier la structure électronique du colorant adsorbé sur la surface {10-10} hydratée de ZnO, des additifs sont maintenant directement coadsorbés avec le colorant sur la surface de ZnO passivée par l'eau. Plus particulièrement, nous avons focalisé notre attention sur deux additifs, l'ion Li^+ et la TBP, qui ont deux effets opposés sur la variation du niveau de la BC de l'oxyde. Tout comme pour l'étude présentée au chapitre III, la TBP a été remplacée par la 4-méthylpyridine (MP) lors des calculs afin d'en réduire le temps. Les structures optimisées de ces systèmes sont présentées sur la Figure VI-6. La structure du colorant est peu affectée par la présence de l'additif. L'ion Li^+ s'adsorbe sur un atome d'oxygène de surface avec une distance Li-O de 1,809 Å, tandis que la MP s'adsorbe sur un atome de Zn de surface avec une distance N-Zn de 2,123 Å (similaire avec celle obtenue dans le chapitre III pour l'adsorption de la MP sur une surface vierge de ZnO).

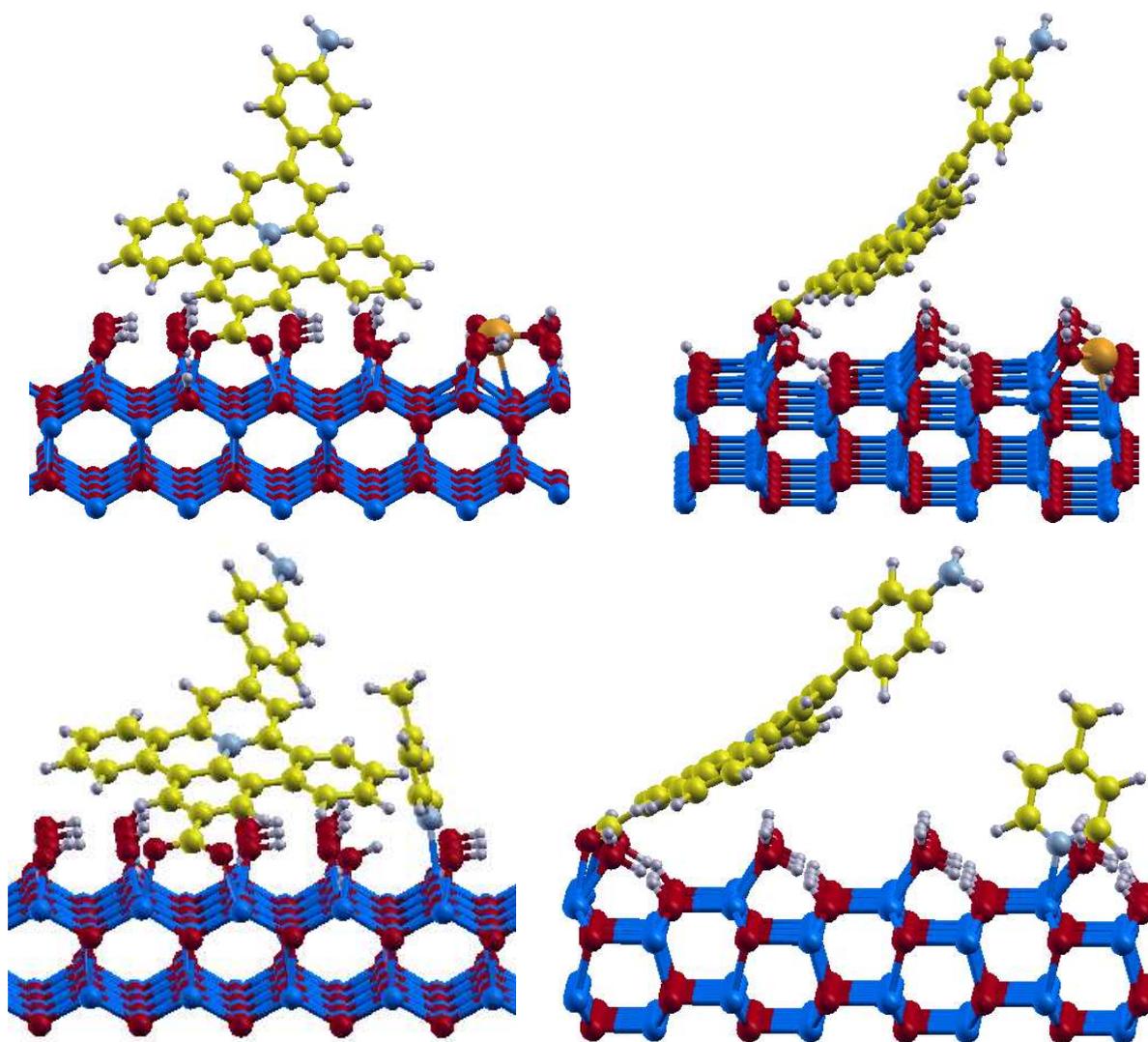


Figure VI-6 : Structure optimisée de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur la surface $\{10-10\}$ passivée de ZnO en présence de Li^+ (a) ou de MP (b). Les atomes de Zn, O, C, H, N et Li sont respectivement en bleu, rouge, jaune, gris, bleu clair et orange.

Les DOS des systèmes $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{Li}^+)/\text{ZnO}$ et $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{MP})/\text{ZnO}$ sont regroupées dans la Figure VI-7. Dans le cas de la coadsorption de la molécule MP, la structure électronique du système est très similaire à celle de l'adsorption du colorant sur une surface de ZnO passivée par l'eau, présentée plus haut (c.-à-d. une HOMO et une LUMO respectivement localisées au-dessous de la BV et de la BC). Une variation significative de la structure électronique est observée lors de l'adsorption de Li^+ étant donné que la HOMO du colorant se situe maintenant 0,14 eV au-dessus de la BV du ZnO. Même si le niveau de la LUMO reste énergétiquement localisé sous le niveau de la BC, l'adsorption de Li^+ diminue nettement l'écart entre les deux niveaux, le ramenant à 0,12 eV. Contrairement à Li^+ , la molécule MP augmente cet écart qui atteint dans ce cas 0,74 eV. Ces calculs confirment les capacités qu'ont l'ion Li^+ et la MP (et par analogie la TBP) à changer le niveau de la BC de l'oxyde et par voie de conséquence d'influencer l'injection électronique entre le colorant et le

ZnO. Plus précisément, en rapprochant la LUMO de la BC, la présence de Li^+ devrait augmenter le rendement d'injection. *A contrario*, la présence de la TBP devrait réduire ce rendement.

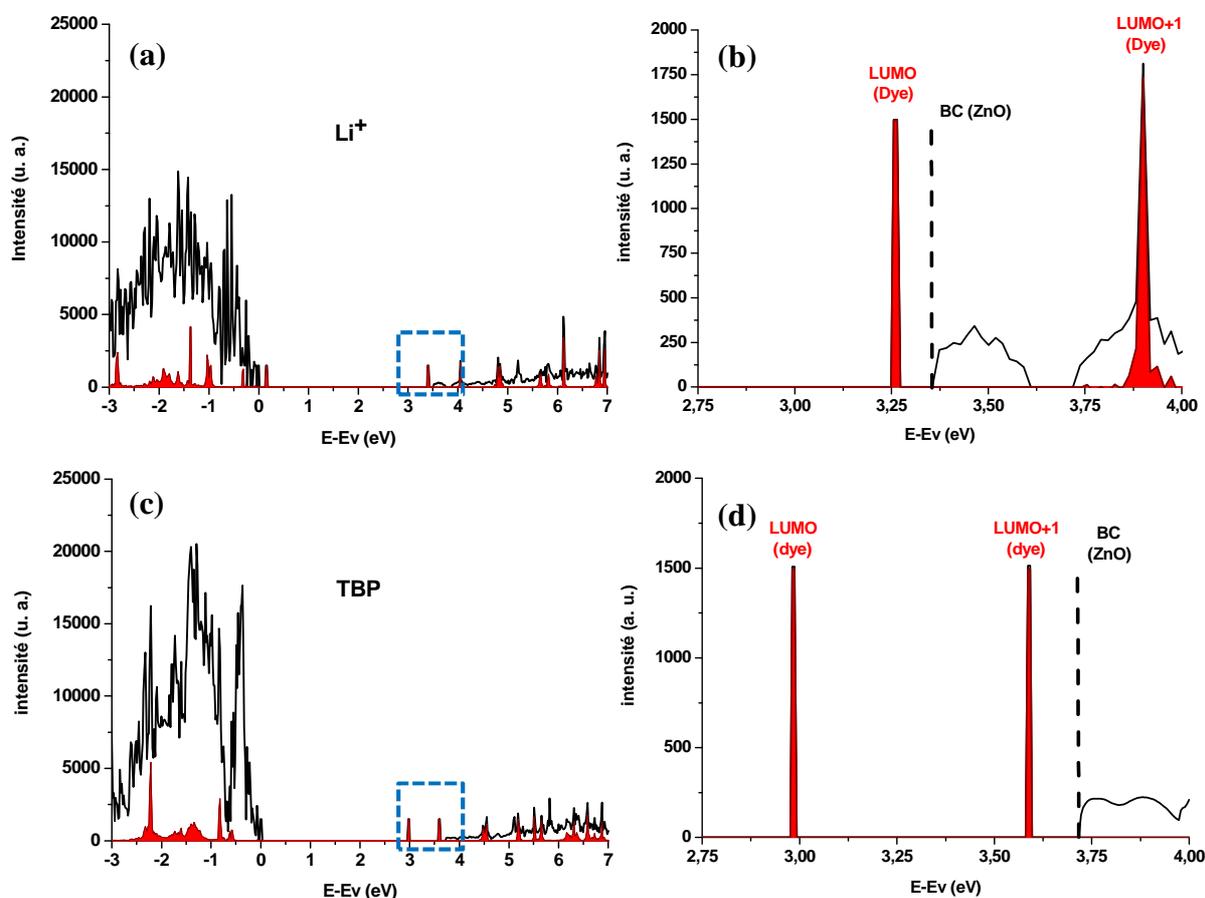


Figure VI-7 : DOS totale (en noir) et projetée sur le colorant (en rouge) des systèmes (a) $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{Li}^+)/\text{ZnO}$ et (c) $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{MP})/\text{ZnO}$ ainsi que les zooms correspondants autour de la BC (b) et (d)

L'injection électronique des trois systèmes $(\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$, $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{Li}^+)/\text{ZnO}$ et $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{MP})/\text{ZnO}$) peut être estimée simplement en analysant le système réduit par l'ajout d'un électron. Cette approche est analogue aux études spectro-électrochimiques expérimentales mimant les états excités résultant d'un processus de transfert d'électron (comme les systèmes à charges séparées) à partir de la réduction électrochimique de ces systèmes [20-22]. Cette méthode a récemment montré qu'elle pouvait être utilisée pour déterminer les rendements d'injection [14]. L'analyse de la structure électronique des systèmes réduits est réalisée à partir des cartes de densité de spin, correspondant à la différence entre les densités électroniques des spins α et des spins β . Les densités de spin des trois systèmes sont représentées sur la Figure VI-8. Il apparaît que pour les trois systèmes, la densité de spin est délocalisée sur le ZnO et le colorant. Qualitativement, nous pouvons remarquer que cette densité de spin est d'avantage délocalisée sur le semiconducteur lorsqu'un ion Li^+ est présent dans le système. Inversement, l'ajout de la MP diminue la

densité de spin sur le semiconducteur. Quantitativement, l'intégration de la densité de spin sur la surface permet d'estimer le taux d'électron injecté (Tableau VI-1). Dans le premier système, sans additif venant de l'électrolyte, la proportion d'électron injecté est de 18%. En présence de Li^+ , le rendement d'injection calculé augmente à 43%. Avec l'adsorption de la MP, l'injection diminue à 9%. Par conséquent, selon ces calculs, un sel de lithium doit être ajouté à l'électrolyte afin d'augmenter le rendement de photoconversion de la cellule.

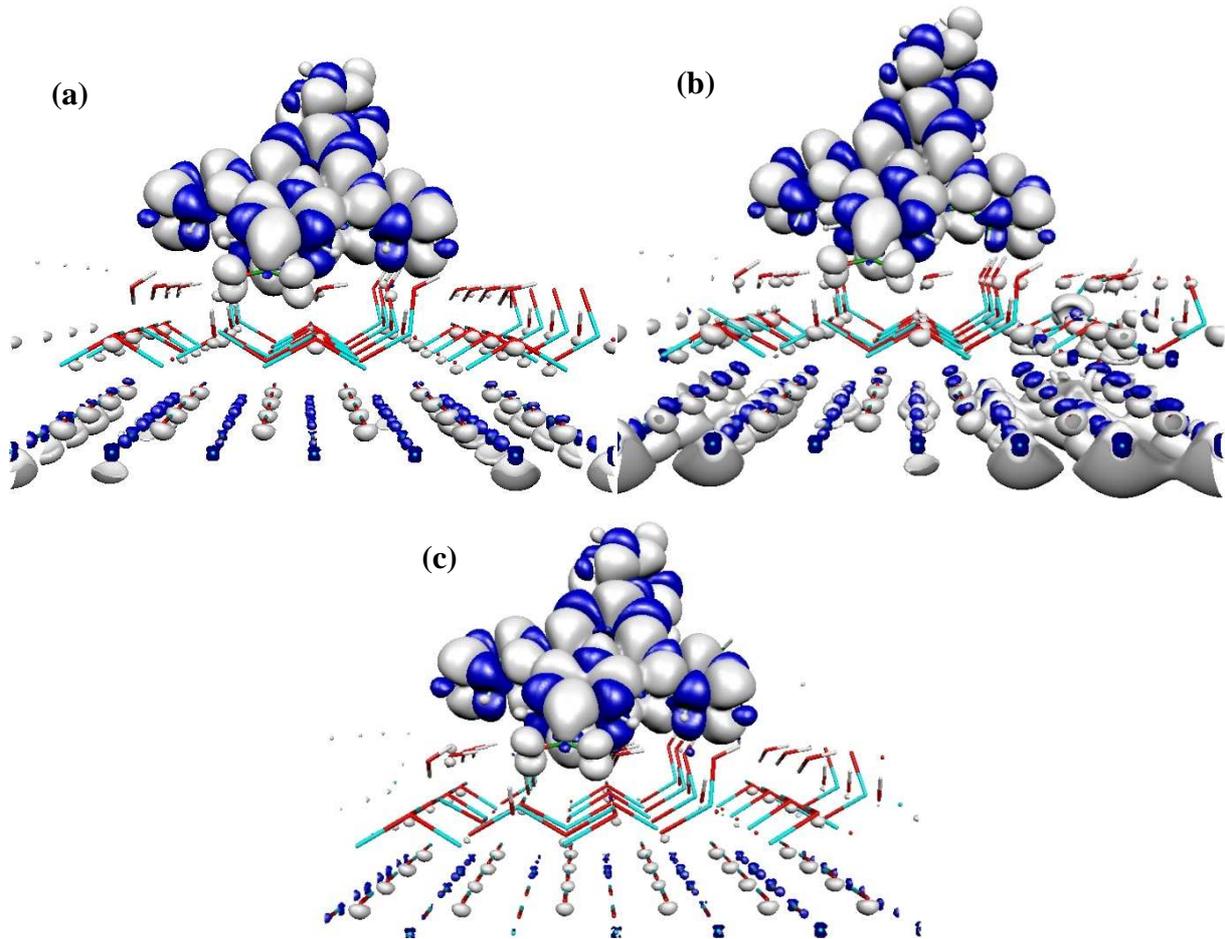


Figure VI-8 : Densité de spin des systèmes réduits $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$ (a), $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{Li}^+)/\text{ZnO}$ (b) et $(\text{FNH}_2\text{CO}_2+\text{MP})/\text{ZnO}$ (c) (isovaleur de 0,0001 u.a.).

En supposant que la réponse spectrale aura pour valeur le taux d'injection calculé au maximum d'absorption du colorant et en ajoutant des enveloppes gaussiennes aux transitions calculées, il est possible de simuler la réponse spectrale. Ces spectres IPCE simulés sont représentés sur la Figure VI-9. En intégrant ces spectres via la relation (II.10), nous avons accès à un courant de court-circuit simulé. Par cette méthode, nous retrouvons bien que l'ajout de Li^+ doit augmenter le J_{sc} et l'ajout de MP doit diminuer le J_{sc} .

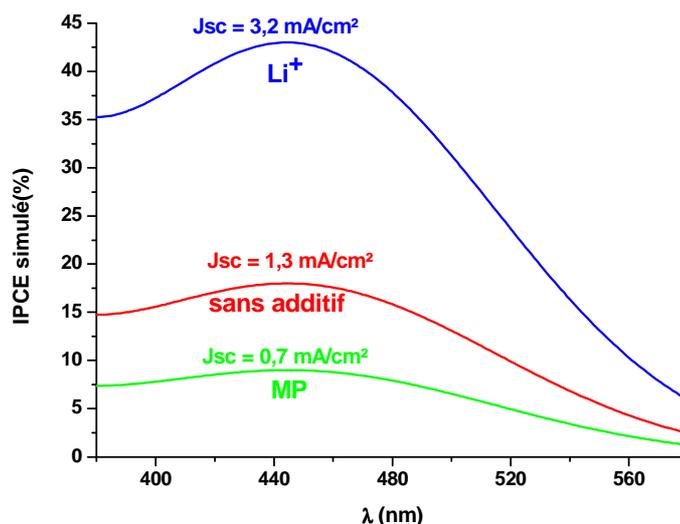


Figure VI-9 : Spectres IPCE simulés (en fixant les largeurs à mi-hauteur des gaussiennes à 0,5 eV) pour les trois systèmes ainsi que les courants J_{sc} obtenus par intégration de ces spectres.

En résumé, la vision que nous avons de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur ZnO par notre approche théorique est la suivante. L'étude du colorant isolé a montré que la molécule absorbe fortement la lumière vers 450 nm. Cette transition correspond à un transfert de charge. Une fois adsorbé sur ZnO , l'injection du colorant excité vers le ZnO doit être faible mais l'ajout d'un sel de lithium dans l'électrolyte doit augmenter cette injection et, par voie de conséquence, le courant de court-circuit.

Confirmation expérimentale

Les caractéristiques J-V (enregistrées sous un spectre AM1,5) et IPCE d'une DSSC réalisée avec du ZnO électrodéposé sensibilisé par FNH_2CO_2 et utilisant un électrolyte standard (c.-à-d. sans additif) sont présentées sur la Figure VI-10. L'influence d'agrégats de colorants en surface, phénomène bien connu dans le domaine des DSSC, est investiguée en ajoutant de l'acide cholique dans la solution de colorant lors de la sensibilisation du ZnO [23]. L'agrégation des molécules de colorants peut causer un transfert d'énergie intermoléculaire lorsque les colorants sont dans des états excités, conduisant à une désexcitation avant l'injection électronique [24]. Clairement, l'acide cholique augmente les performances de la cellule d'environ 20% (Figure VI-10, Tableau VI-1), conséquence d'une augmentation du J_{sc} , alors que le FF et la V_{oc} sont pratiquement constants. Ce résultat suggère que les molécules de colorants s'agrègent sur la surface de ZnO . Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des spectres UV-Vis du ZnO sensibilisé en présence ou absence d'acide cholique (Figure VI-11). Un décalage vers le bleu de la première transition à basse énergie (de 467 nm à 451 nm) est observé lorsque l'on ajoute de l'acide cholique, ce qui est en accord avec la formation d'agrégats de type J lorsque l'acide cholique est absent [24,25]. La faible V_{oc} obtenue avec

ces cellules est probablement une conséquence liée à l'utilisation d'un colorant cationique, comme cela a été reporté récemment dans la littérature [26,27].

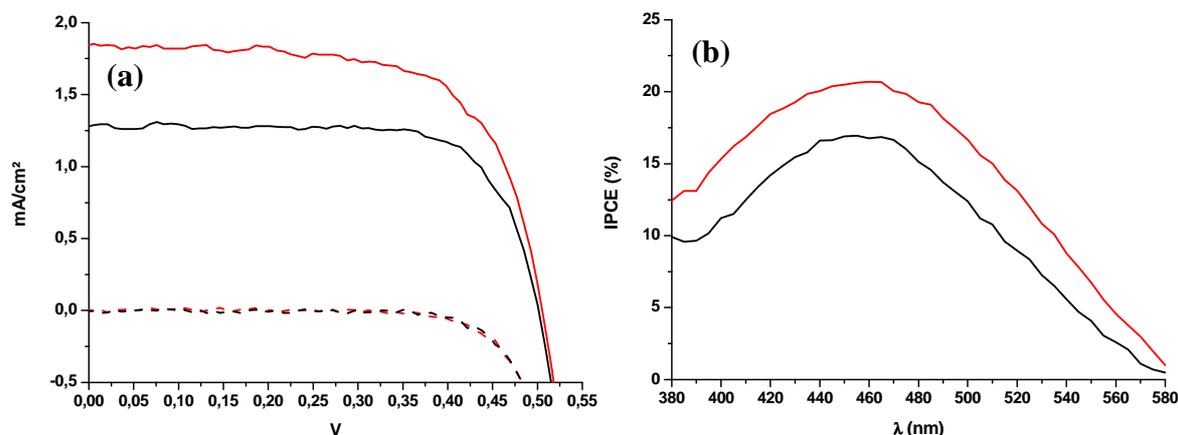


Figure VI-10 : Caractéristiques J-V (a) et IPCE (b) de cellules à base de ZnO sensibilisé par FNH₂CO₂ en absence (en noir) ou présence (en rouge) d'acide cholique.

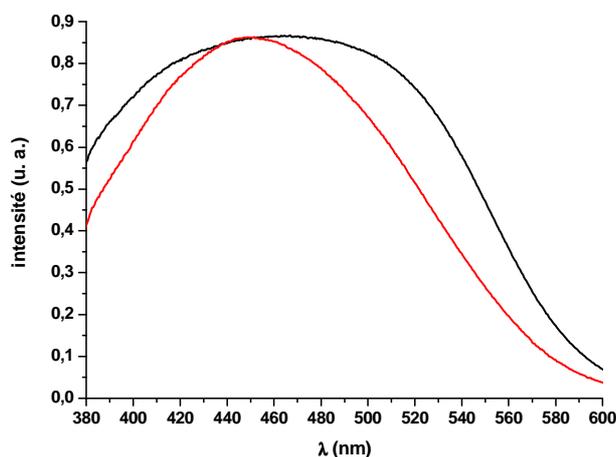


Figure VI-11 : Spectres UV-Vis d'une photoanode de FNH₂CO₂/ZnO sensibilisée en absence (en noir) ou présence (en rouge) d'acide cholique.

Additif	V _{oc}	J _{sc}	FF	η	IPCE	Excès de spin α	BC-LUMO
Aucun	0,50	1,3	73	0,5	17	18	0,58
Acide cholique	0,51	1,8	67	0,6	21	18	0,58
Acide cholique / Li ⁺	0,43	3,3	62	0,9	37	43	0,12
Acide cholique / TBP	0,49	1,1	72	0,4	13	9	0,74

Tableau VI-1 : Propriétés mesurées et calculées du système FNH₂CO₂/ZnO en absence ou présence d'acide cholique, en présence de Li⁺ ou de TBP dans l'électrolyte. V_{oc} (V), J_{sc} (mA/cm²), FF (%), η (%) viennent des caractéristiques J-V sous une illumination AM1,5. La valeur de l'IPCE (%) correspond à la valeur maximale du spectre ICPE expérimental. L'excès de spin α représente la fraction d'électron injecté calculé. BC-LUMO (eV) est l'écart énergétique calculé entre la LUMO du colorant et la bande de conduction du ZnO.

Etant donné que les calculs théoriques ont montré que l'ajout de Li⁺ à l'électrolyte devait augmenter le rendement d'injection et par conséquent le photocourant, différentes compositions d'électrolyte ont été testées. Les caractéristiques (J-V et IPCE) des DSSC à base

de ZnO sensibilisé par FNH_2CO_2 utilisant du Li^+ et de la TBP comme additifs dans l'électrolyte, sont regroupées sur la Figure VI-12. Les performances des cellules sont rassemblées dans le Tableau VI-1. Les courbes (J-V et IPCE) de la cellule utilisant un électrolyte standard (sans additif) sont aussi présentées sur la Figure VI-12 afin de pouvoir faciliter les comparaisons. En présence de Li^+ , le J_{sc} augmente et la V_{oc} diminue. C'est le comportement attendu, étant donné que l'adsorption du lithium diminue le niveau de la bande de conduction, il diminue la V_{oc} mais augmente l'injection électronique donc le photocourant. Le rendement initial du système $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$ (0,6 %) augmente à 0,9 % en présence de lithium. *A contrario*, l'addition de TBP dans l'électrolyte diminue le J_{sc} et garde la V_{oc} presque constante. La diminution de J_{sc} est attribuée à une diminution de l'injection électronique. Contrairement au comportement escompté (cf chapitre III), la V_{oc} n'est pas augmentée. Cela pourrait venir de la faible injection électronique qui diminuerait la densité électronique au sein du ZnO à laquelle la V_{oc} est aussi reliée (équations I.15 et I.17). Le fait que la V_{oc} reste inchangée lors de l'ajout de TBP montre que l'augmentation du niveau de la BC est compensée par la diminution de la densité électronique dans le ZnO. La TBP augmente aussi le FF, ce qui est une conséquence de la capacité qu'a cette molécule de ralentir les processus de recombinaison à la surface de l'oxyde entre les électrons injectés et I_3^- . Le rendement de photoconversion lorsque de la TBP est ajoutée tombe à 0,4%. Les spectres IPCE tracés en présence ou non d'additif dans l'électrolyte sont en bon accord à ce qui était prévu théoriquement. En particulier, la simulation des spectres IPCE (Figure VI-9) reproduit qualitativement bien les spectres IPCE expérimentaux. De même, les J_{sc} (Figure VI-9) simulés reproduisent aussi correctement ceux mesurés expérimentalement.

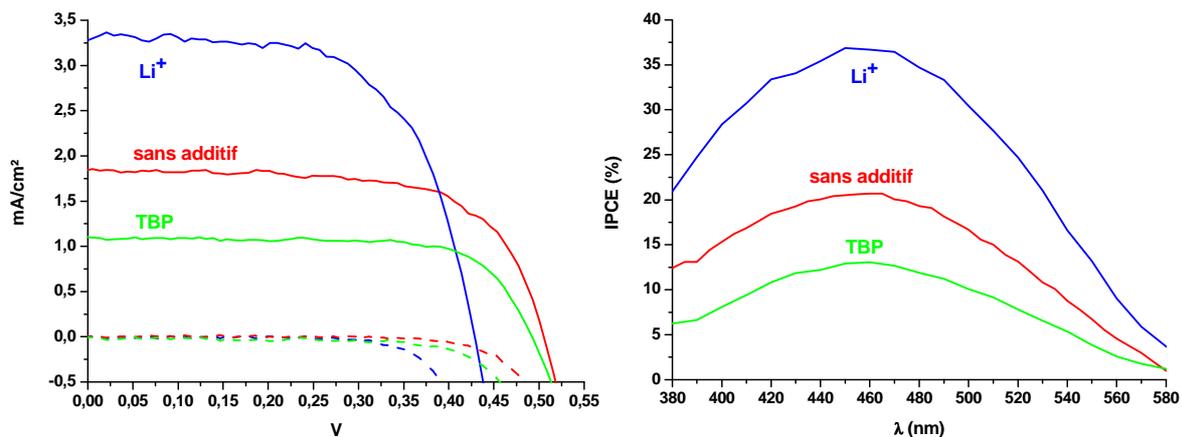


Figure VI-12 : Caractéristiques J-V (a) et IPCE (b) de cellules à base de ZnO sensibilisé par FNH_2CO_2 en absence d'additif dans l'électrolyte (en rouge), avec du Li^+ (en bleu) ou de la TBP (en vert).

Conclusions sur le système $\text{FNH}_2\text{CO}_2/\text{ZnO}$

Suite à cette étude, certaines remarques peuvent être faites à la fois sur la méthodologie en général et sur ce système en particulier :

- La détermination de la position relative des orbitales moléculaires du colorant par rapport aux bandes du ZnO à partir de calculs sur le colorant isolé n'est pas une méthode fiable quantitativement (et même qualitativement dans le cas présent). Elle doit donc être utilisée avec précaution car, comme nous l'avons vu dans cette section, la surface peut influencer les positions énergétiques des orbitales du colorant.
- La passivation de la surface en ajoutant une couche de solvation explicite (ici des molécules d'eau) influence la géométrie d'adsorption du colorant. Il apparaît donc que la mise en place d'un modèle de solvation plus sophistiqué que l'ajout de molécules adsorbées sur la surface (par exemple couplage d'un modèle explicite et d'un modèle implicite) doit permettre une meilleure description de l'interface colorant/oxyde.
- L'étude des systèmes réduits permet de modéliser l'injection électronique. En coadsorbant explicitement des molécules sur la surface, il est possible de déterminer leurs influences sur ce paramètre. Notons qu'il s'agit d'une approche thermodynamique et non cinétique. Cela signifie que l'étude des systèmes réduits ne donne aucune information sur le temps caractéristique de l'injection. A partir du spectre UV-visible calculé en TD-DFT et de la fraction d'électron injecté, le spectre IPCE peut être simulé donnant accès à une estimation de J_{sc} . Il ne s'agit pas d'une méthode totalement *ab initio* car le choix de la largeur à mi-hauteur des gaussiennes est empirique.
- Expérimentalement et théoriquement, le colorant ne semble pas adapté à ZnO car la LUMO se situe sous la BC du semiconducteur. Il en résulte un photocourant relativement faible. Même si l'ajout de Li^+ augmente l'injection électronique et donc le photocourant (prévu théoriquement puis observé expérimentalement), sa présence diminue aussi la V_{oc} ce qui limite le gain de rendement. Il faut donc modifier le colorant afin de déstabiliser l'accepteur (c.-à-d. augmenter le niveau de la LUMO) ou travailler sur un semiconducteur ayant une BC plus basse.

La section suivante présente une étude sur l'adsorption des trois colorants pyridiniums (BNH_2CO_2 , BNMe_2CO_2 et FNH_2CO_2 , cf chapitre IV) sur ZnO et TiO_2 .

VI.2 Etude des colorants pyridinium sur ZnO et TiO₂

L'objectif de cette section est de comparer les trois colorants BNH₂CO₂, BNMe₂CO₂ et FNH₂CO₂ adsorbés sur deux semiconducteurs différents ZnO et TiO₂. Dans un premier temps, les caractérisations des DSSC réalisées seront présentées et commentées. Suite aux résultats obtenus dans la section précédente (section VI.1), de l'acide cholique a systématiquement été ajouté à la solution de colorant lors de la sensibilisation de l'oxyde et l'électrolyte contenait du lithium (sous forme d'iodure de lithium). Dans un second temps, les calculs modélisant l'adsorption de chaque colorant sur chaque semiconducteur seront utilisés pour analyser les résultats expérimentaux.

Protocole expérimental

Le ZnO mésoporeux est déposé sur du verre-FTO par la méthode présentée au chapitre II. Le temps de dépôt est ajusté afin d'obtenir une épaisseur totale (ZnO dense + poreux) de 7 µm. Après le retrait de l'EY pour libérer la porosité du ZnO et un passage de 1h à 150°C, l'échantillon est placé pendant une nuit à température ambiante dans une solution éthanolique de colorant à 0,5 mM et d'acide cholique à 1 mM.

La couche de TiO₂ mésoporeux est réalisée en déposant une encre contenant des nanoparticules de TiO₂ en suspension dans un mélange de terpinéol et d'éthylcellulose sur du verre-FTO. Cette encre a été synthétisée suivant le protocole d'Ito *et al.* [28]. L'électrode est ensuite frittée à 500°C. La couche de TiO₂ mésoporeux ainsi obtenue a une épaisseur d'environ 15 µm. L'électrode est ensuite placée une nuit à température ambiante dans une solution éthanolique de colorant à 0,5 mM et d'acide cholique à 1 mM. Les photos des échantillons sensibilisés sont rassemblées sur le Tableau VI-2.

Les cellules sont construites en assemblant la photoanode et la contre électrode (verre-FTO platiné). L'aire de la surface illuminée lors des mesures de caractéristiques J-V est de 0,20 cm². L'électrolyte utilisé est une solution d'iodure de tétrabutylammonium à 0,3 M, d'iodure de lithium à 0,3 M et d'iode à 0,05 M dans l'acétonitrile. Les cellules sont caractérisées immédiatement après leur assemblage.

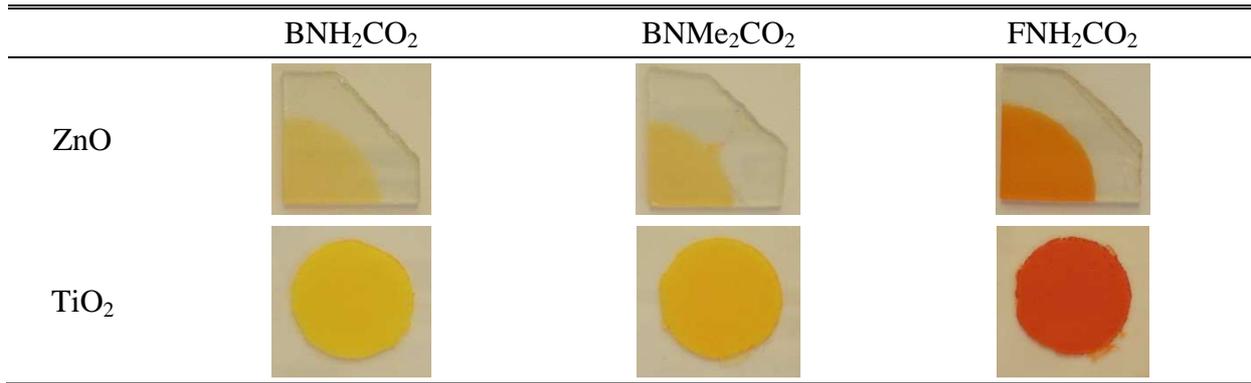


Tableau VI-2 : Photos des échantillons de ZnO et de TiO₂ sensibilisés par les colorants organiques de la famille des pyridiniums

Protocole théorique

En ce qui concerne le ZnO, les paramètres de calculs utilisés pour cette étude sont identiques à ceux de l'étude précédente.

Dans le cas du TiO₂, la surface modélisée est la {101} de la phase anatase. L'épaisseur de la surface est de 12 plans atomiques dans la direction non périodique <101>. La maille élémentaire de surface est triclinique et est caractérisée par les paramètres de maille notés a (selon la direction <2-10>) et b (selon la direction <001>). Tout comme pour le ZnO, la surface de TiO₂ est hydratée. Le détail de l'étude de l'adsorption de l'eau n'est pas présenté ici. Les conclusions sont que l'eau s'adsorbe sans se dissocier sur la surface de TiO₂ et qu'elle ne modifie pas la structure électronique de TiO₂. Les adsorptions de colorant sont étudiées sur des supermailles de dimension (5x4). Le maillage de la première zone de Brillouin est réalisé par un point \vec{k} (le point Γ).

Les potentiels « grand cœur » de Durand et Barthelat [3-5] avec les contractions (31/31) et (1/1/41) sont utilisés pour décrire respectivement les atomes d'oxygène et de titane du TiO₂. Pour les autres atomes, les mêmes fonctions de bases que pour ZnO sont utilisées. Tous les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle hybride PBE0, présentée au chapitre II.

Caractéristiques des cellules solaires à colorants.

La Figure VI-13 présente les caractéristiques J-V, les réponses spectrales et les spectres d'impédance des DSSC à base de ZnO et de TiO₂ sensibilisées par les colorants pyridiniums. Les paramètres déduits de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau VI-3.

Quel que soit le colorant, les rendements de photoconversion sont plus élevés sur TiO₂ que sur ZnO. Cela est dû à une augmentation significative de J_{sc} lors du passage de ZnO à TiO₂. Pour les colorants branchés, ce passage de ZnO à TiO₂ s'accompagne aussi d'une augmentation sensible du FF et de la V_{oc} . De manière surprenante, le colorant fusionné donne

une V_{oc} plus importante lorsqu'il est adsorbé sur ZnO que lorsqu'il est adsorbé sur TiO_2 . C'est généralement l'inverse qui est observé expérimentalement (V_{oc} supérieure sur TiO_2).

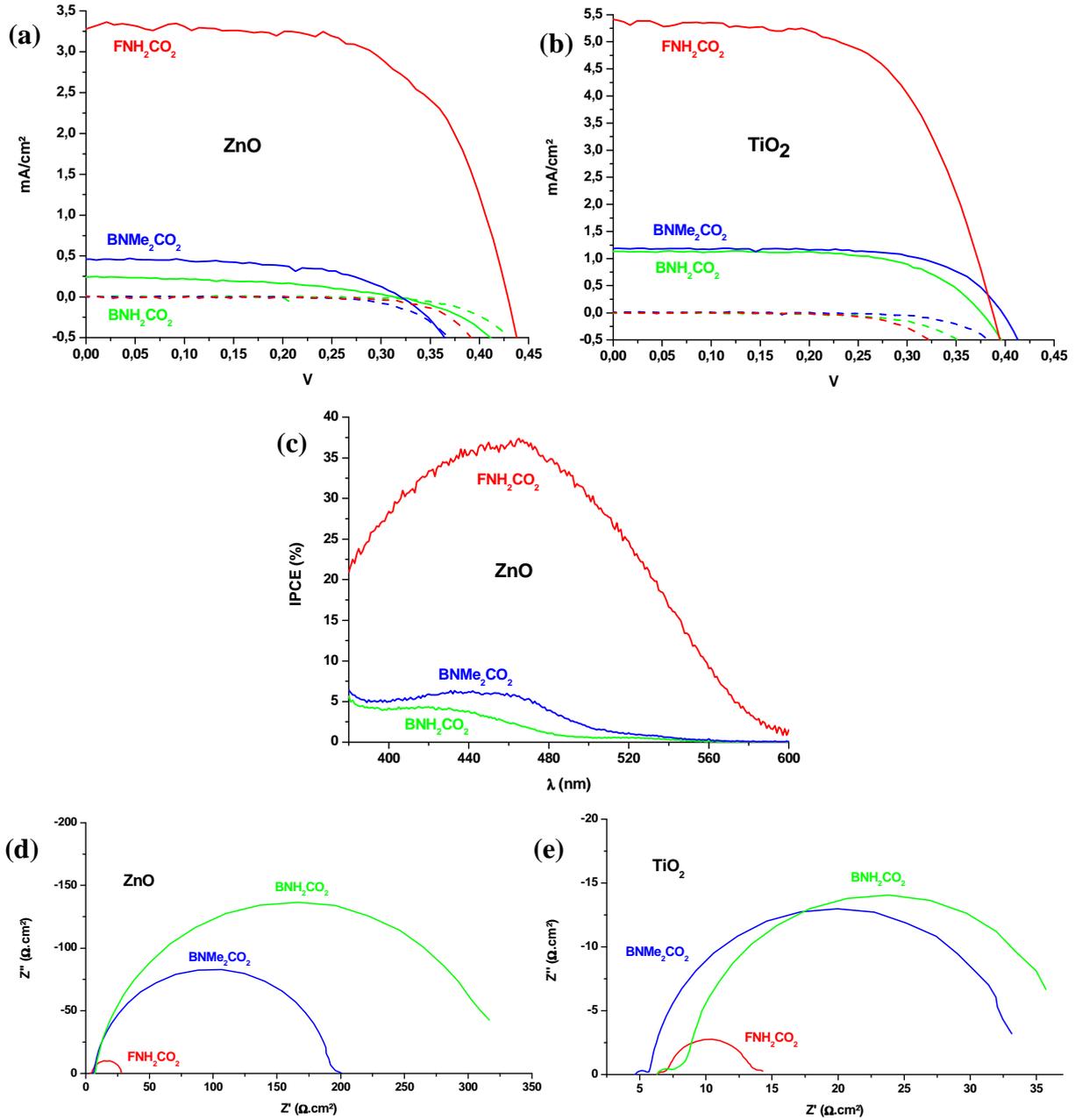


Figure VI-13 : (a) et (b) Caractéristiques J-V des DSSC à base respectivement de ZnO et de TiO_2 . (c) Réponses spectrales des DSSC à base de ZnO. (d) et (e) Spectres d'impédance des DSSC à base respectivement de ZnO et de TiO_2 .

Oxyde	Colorant	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	IPCE (%)	τ (ms)
ZnO	BNH ₂ CO ₂	0,31	0,24	46	0,03	4	394
ZnO	BNMe ₂ CO ₂	0,32	0,46	56	0,1	6	229
ZnO	FNH ₂ CO ₂	0,43	3,3	62	0,9	37	62
TiO ₂	BNH ₂ CO ₂	0,38	1,1	64	0,3	--	382
TiO ₂	BNMe ₂ CO ₂	0,40	1,2	67	0,3	--	800
TiO ₂	FNH ₂ CO ₂	0,39	5,4	60	1,3	--	120

Tableau VI-3 : Paramètres issus des différentes caractérisations des DSSC à base de ZnO et de TiO₂. IPCE est le maximum de la réponse spectrale et τ est le temps de vie de l'électron dans le semiconducteur.

Les meilleurs J_{sc} observés sur TiO₂ pourraient venir d'une meilleure configuration orbitalaire entre le colorant et le semiconducteur. En effet, comme nous l'avons vu dans la section (VI.1), la BC du ZnO est énergétiquement plus élevée que la LUMO du colorant adsorbé. Etant donné que la BC du TiO₂ est plus basse que celle de ZnO (cf Figure IV-17 et Figure I-9), il se pourrait que la BC du TiO₂ soit plus basse que la LUMO du colorant, permettant une meilleure injection et donnant un photocourant plus élevé.

En comparant les colorants entre eux, quel que soit le semiconducteur, il semblerait que les colorants branchés et fusionnés aient des comportements très différents. En effet, le colorant FNH₂CO₂ génère un photocourant près de 5 fois supérieur aux colorants branchés quel que soit l'oxyde. Expérimentalement, le colorant branché BNMe₂NH₂ et le colorant fusionné FNH₂CO₂ ont un maximum d'absorption presque identique (vers 450 nm, cf Figure IV-18)), mais le colorant fusionné génère un photocourant nettement plus intense. Etant donné que l'absorption est identique et que les temps de vie des électrons sont suffisamment élevés pour permettre une bonne collecte des charges, les faibles courants obtenus avec les molécules branchées doivent donc venir d'un problème d'injection. C'est ce qui apparaît sur les réponses spectrales des DSSC à base de ZnO (Figure VI-13c). Les molécules branchées ont une réponse spectrale entre 5 et 10 fois plus faible que celle du colorant fusionné. Même si nous ne disposons pas des spectres IPCE des cellules à base de TiO₂, l'allure des caractéristiques J-V laisse à penser que les spectres IPCE auront la même allure sur TiO₂ que sur ZnO.

Les spectres d'impédance (Figure VI-13d et e) réalisés sur les cellules à base de ZnO et de TiO₂ sont constitués d'une boucle à haute fréquence (tout juste visible) correspondant au phénomène de régénération de l'ion iodure à partir de I₃⁻ au niveau de la contre électrode et d'une boucle à moyenne fréquence correspondant à la recombinaison entre les électrons injectés et l'ion I₃⁻ au niveau de la photoanode. La boucle correspondant à la diffusion des

espèces dans l'électrolyte n'est pas visible. Les temps caractéristiques de la recombinaison (dits temps de vie) issus de la boucle à moyenne fréquence sont rassemblés dans le Tableau VI-3. Ces temps de vie sont relativement élevés pour les colorants branchés, comparé à ceux qui se trouvent dans la littérature, que ce soit pour ZnO (inférieure à 100 ms) ou TiO₂ (inférieure à 500 ms) [29-31]. Ces temps de vie importants sont liés aux résistances séries élevées, entre 200 Ω.cm² et 400 Ω.cm² sur ZnO, que donnent les colorants branchés. Que ce soit sur ZnO ou TiO₂, la distinction entre les colorants branchés et le colorant fusionné est aussi bien visible sur ces spectres d'impédance, révélant qu'il existe probablement des différences dans les mécanismes de fonctionnement sous-jacents.

Sur la base des données expérimentales, nous pouvons conclure que les colorants pyridiniums donnent de meilleurs rendements sur TiO₂ que sur ZnO, phénomène qui est lié à une augmentation du photocourant. Par contre, la V_{oc} n'est pas significativement modifiée lorsqu'on passe de ZnO à TiO₂. Le meilleur rendement obtenu lors de cette étude, pour le système FNH₂CO₂/TiO₂ (1,3%), est dans la gamme de rendement généralement mesuré pour des cellules à base de TiO₂ utilisant des colorants cationiques [26]. Il semblerait que la fusion du cœur pyridinium soit un paramètre fondamental pour obtenir un bon rendement de photoconversion. Nous verrons que la théorie apporte des premiers éléments pour justifier ces observations.

Etudes théoriques de l'adsorption des pyridiniums sur ZnO et TiO₂

Les géométries optimisées des adsorptions des trois colorants sur les surfaces passivées {10-10} de ZnO et {101} de TiO₂ sont présentées sur la Figure VI-14. Les paramètres géométriques de ces adsorptions sont dans le Tableau A-2 de l'annexe VI. Les distances de liaison des molécules ne varient pas significativement lorsqu'on passe d'une surface à l'autre. Par contre, les angles dièdres changent significativement. Globalement, on note une meilleure planéarité des molécules branchées lorsqu'elles sont adsorbées sur TiO₂ que lorsqu'elles sont sur ZnO. C'est l'inverse qui est observé pour la molécule fusionnée. Les colorants s'inclinent moins sur la surface de TiO₂ que sur la surface de ZnO. La plus faible inclinaison sur TiO₂ doit permettre une organisation interne des molécules plus aisées que sur ZnO, expliquant que nous trouvons une meilleure planéarité des colorants sur TiO₂. Les distances de liaison entre les atomes d'oxygène du groupement carboxylate et les cations métalliques de la surface sont d'environ 2,06 Å et 2,25 Å respectivement pour le ZnO et le TiO₂. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour les études des adsorptions des molécules possédant des

groupements carboxylate sur le ZnO (comme nous l'avons vu au chapitre V et dans la première section de ce chapitre) et sur TiO₂ [32].

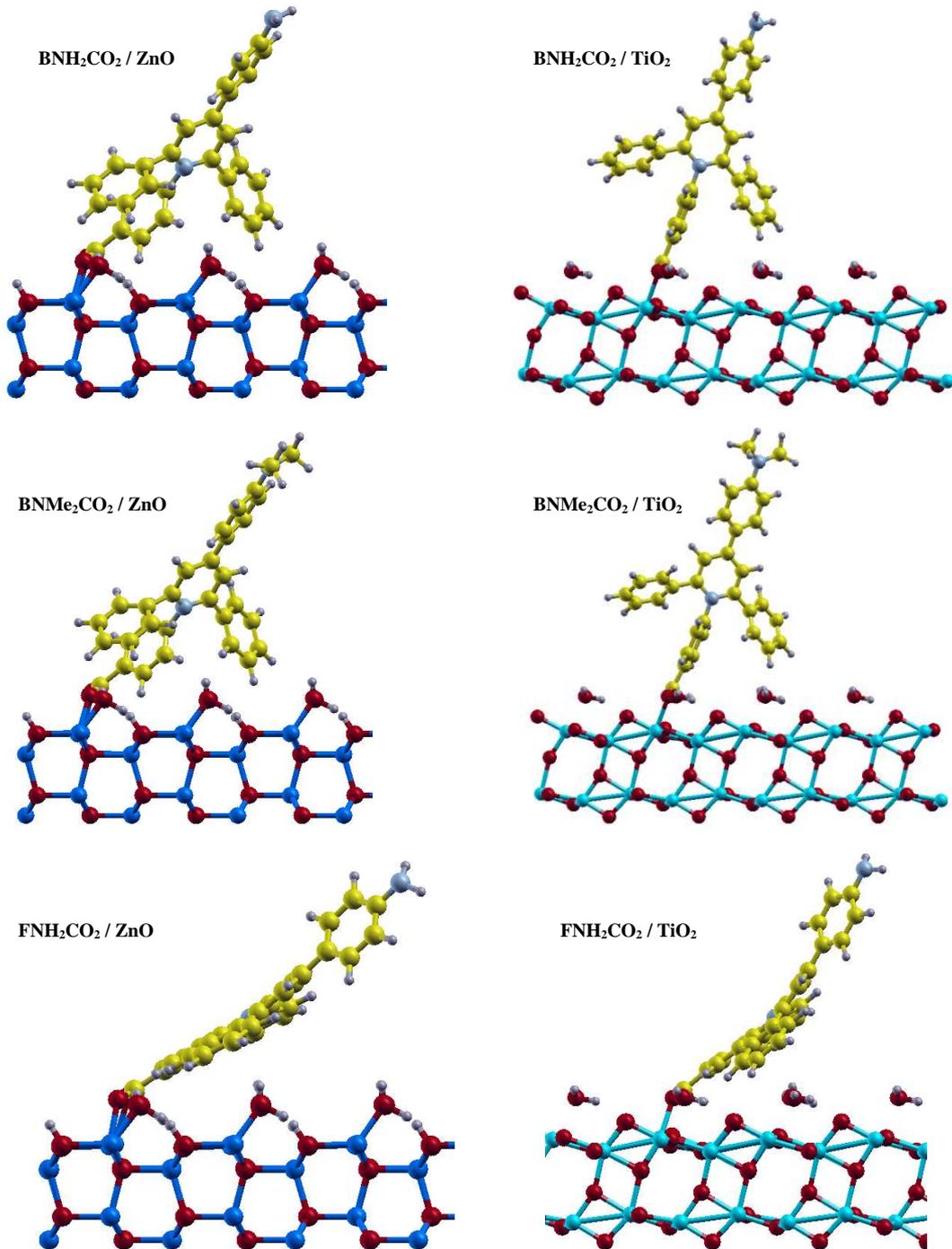
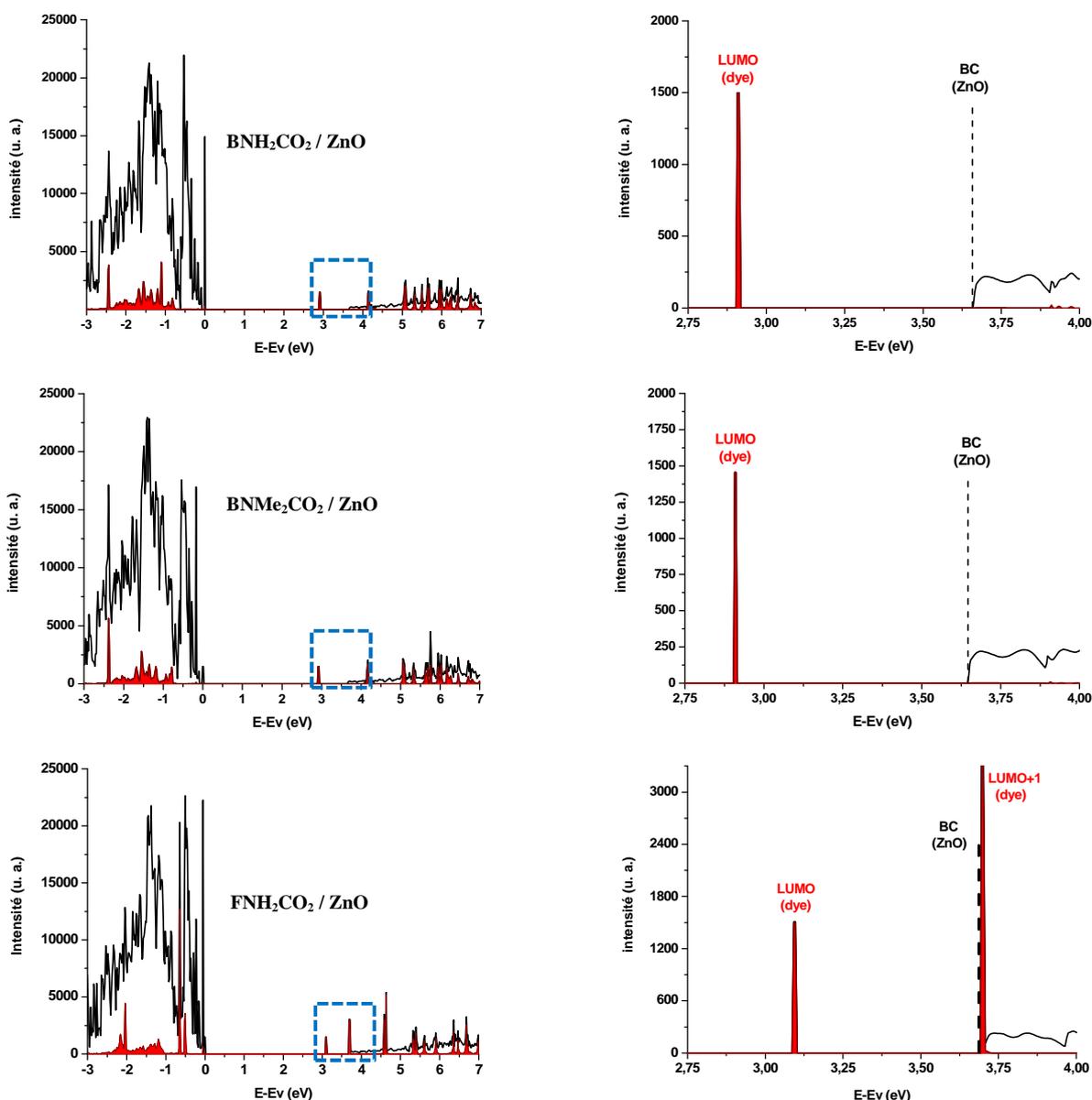


Figure VI-14 : Géométries calculées pour l'adsorption des colorants BNH₂CO₂ (a) et (b), BNMe₂CO₂ (c) et (d) et FNH₂CO₂ (e) et (f) sur les surfaces passivées {10-10} de ZnO et {101} de TiO₂. Les atomes de Zn, Ti, O, C, H et N sont respectivement en bleu, cyan, rouge, jaune, gris et bleu clair.

Les structures électroniques de ces systèmes, représentées par les DOS, sont rassemblées sur la Figure VI-15. Tout comme pour le cas particulier du système FNH₂CO₂/ZnO que nous avons étudié en détail dans la section précédente, les configurations orbitales des colorants

pyridiniums adsorbés que ce soit sur ZnO ou TiO₂ n'est pas souhaitable pour une application dans les DSSC. En effet, dans toutes les situations la dernière orbitale vide centrée sur le colorant (la LUMO du colorant) se situe énergétiquement sous la dernière bande vide de l'oxyde (la BC). Les écarts énergétiques entre la LUMO et la BC sont rassemblés dans le Tableau VI-4. Alors que sur ZnO cet écart reste inférieur à 1 eV, sur TiO₂ il excède 1 eV et atteint même 2 eV pour les molécules branchées. Cela signifie que, via le modèle que nous utilisons, les recouvrements entre les LUMO et la BC doivent être très faibles et donc les injections peu efficaces. En ce qui concerne le positionnement de la HOMO du colorant, seule la molécule FNH₂CO₂ adsorbée sur TiO₂ possède une HOMO au-dessus de la BV du semiconducteur. Pour les autres systèmes, la HOMO du colorant est calculée sous le BV de l'oxyde.



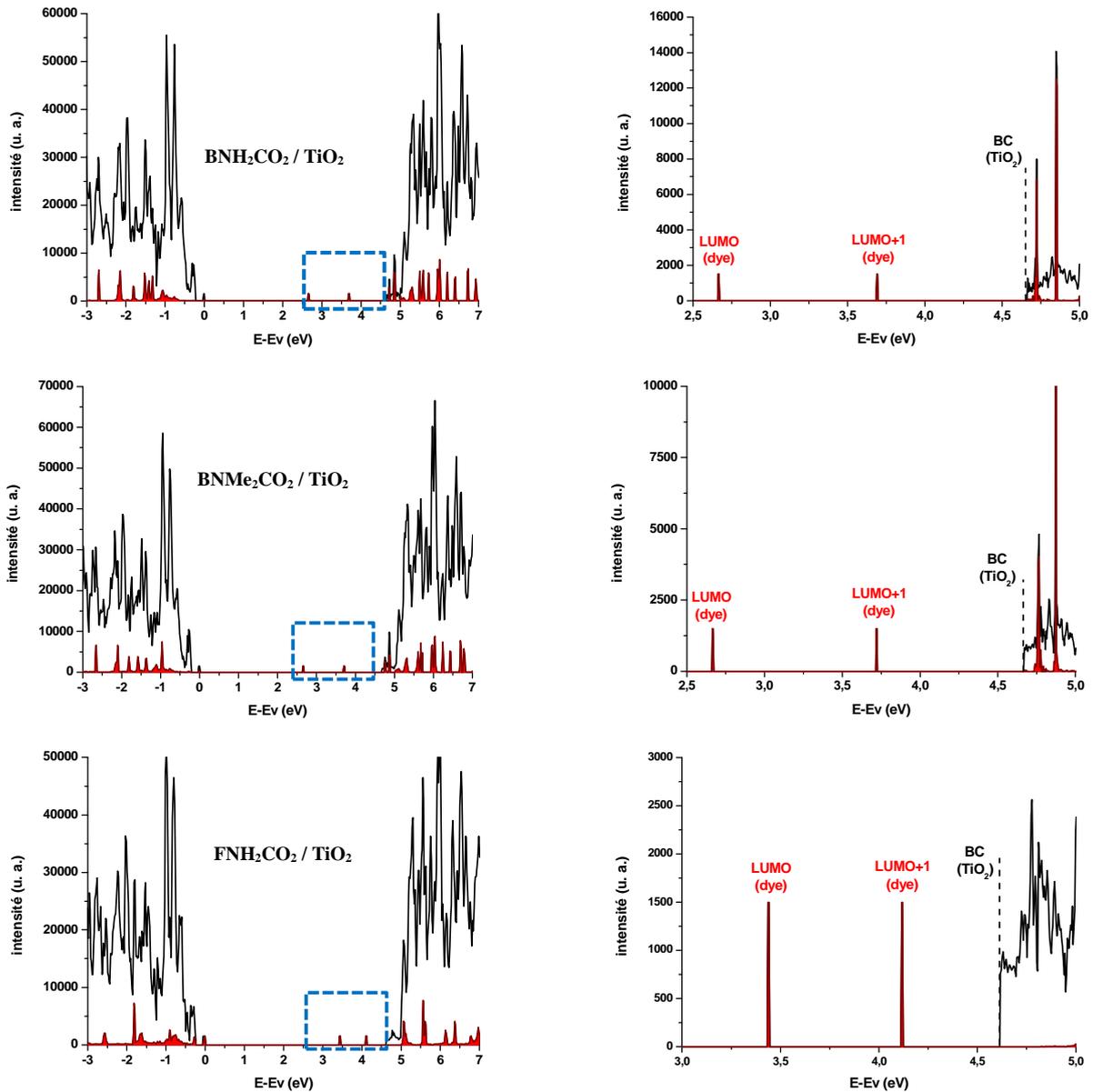


Figure VI-15 : DOS totale (en noir) et projetée sur le colorant (en rouge) des différents systèmes. Le zoom autour de la BC est aussi présenté.

Oxyde	Colorant	LUMO-BC (eV)	IPCE _{th} (%)	IPCE _{exp} (%)	J _{sc,th} (mA/cm ²)	J _{sc,exp} (mA/cm ²)
ZnO	BNH ₂ CO ₂	0,7	19	4	0,9	0,24
ZnO	BNMe ₂ CO ₂	0,7	22	6	1,3	0,46
ZnO	FNH ₂ CO ₂	0,6	18	37	1,3	3,3
TiO ₂	BNH ₂ CO ₂	2,0	64	--	3,0	1,1
TiO ₂	BNMe ₂ CO ₂	2,0	43	--	2,4	1,2
TiO ₂	FNH ₂ CO ₂	1,2	100	--	7,1	5,4

Tableau VI-4 : Propriétés mesurées et calculées des différents systèmes. Les valeurs de l'IPCE_{th} correspondent à l'intégration de l'excès de spin sur la surface et les valeurs IPCE_{exp} correspondent aux IPCE maximales mesurées expérimentalement. Les courants J_{sc,th} sont déduit des spectres IPCE simulés et les courants J_{sc,exp} proviennent des caractéristiques J-V.

Au vu des densités d'états, les rendements d'injection et donc les photocourants devraient être plus faibles sur TiO_2 que sur ZnO . Afin de confirmer ou d'infirmer cette conclusion, les densités de spin des systèmes réduits par l'ajout d'un électron ont été calculées. Elles sont présentées sur la Figure VI-16. Qualitativement, il apparaît que l'injection est d'avantage favorisée sur TiO_2 que sur ZnO . Dans le cas du colorant FNH_2CO_2 adsorbé sur TiO_2 , l'intégralité de la densité de spin est localisée sur l'oxyde, ce qui signifie un rendement d'injection de 100%. Ces observations qualitatives sont confirmées quantitativement par l'intégration de l'excès de spin sur la surface (Tableau VI-4). Pour ZnO , la simulation de l'injection des trois colorants est similaire (autour de 20%). Les spectres IPCE simulés qui en découlent (Figure VI-17) sont donc très semblables. Dans le cas de TiO_2 , les fractions d'électron injecté sont largement supérieures à celles calculées sur ZnO . Donc, même avec une configuration orbitale initiale moins adaptée aux DSSC sur TiO_2 que sur ZnO , la simulation de l'état excité par le système réduit inverse la tendance en favorisant TiO_2 par rapport à ZnO . Le colorant fusionné, dans le cas de TiO_2 , donne une meilleure injection que les colorants branchés. Les spectres IPCE simulés des molécules adsorbées sur TiO_2 sont présentés sur la Figure VI-17. En comparant les courants de court-circuit, J_{sc} , déduits des spectres IPCE théoriques à ceux déterminés expérimentalement à partir des caractéristiques J-V, certaines remarques peuvent être faites :

- i- Dans le cas de la molécule FNH_2CO_2 , l'accord théorie-expérience est relativement bon. La théorie prévoit un J_{sc} élevé sur TiO_2 , ce qui est observé expérimentalement. Cela révèle que l'injection est, expérimentalement, proche de 100% sur TiO_2 .
- ii- Dans le cas des molécules branchées, l'accord est nettement moins bon. De manière générale, les J_{sc} simulés sont largement surestimés. Cela provient d'une surestimation de l'injection. Pour des raisons que nous essaierons de déterminer dans la suite de l'exposé, les colorants branchés n'injectent pas efficacement dans le ZnO ou le TiO_2 . Notons tout de même que qualitativement, les calculs théoriques montrent que le photocourant généré par la molécule BNH_2CO_2 doit être inférieur sur ZnO à celui généré par BNMe_2CO_2 et inversement sur TiO_2 . Expérimentalement, le J_{sc} de BNH_2CO_2 se rapproche de celui de BNMe_2CO_2 sur TiO_2 alors qu'il était plus faible sur ZnO .

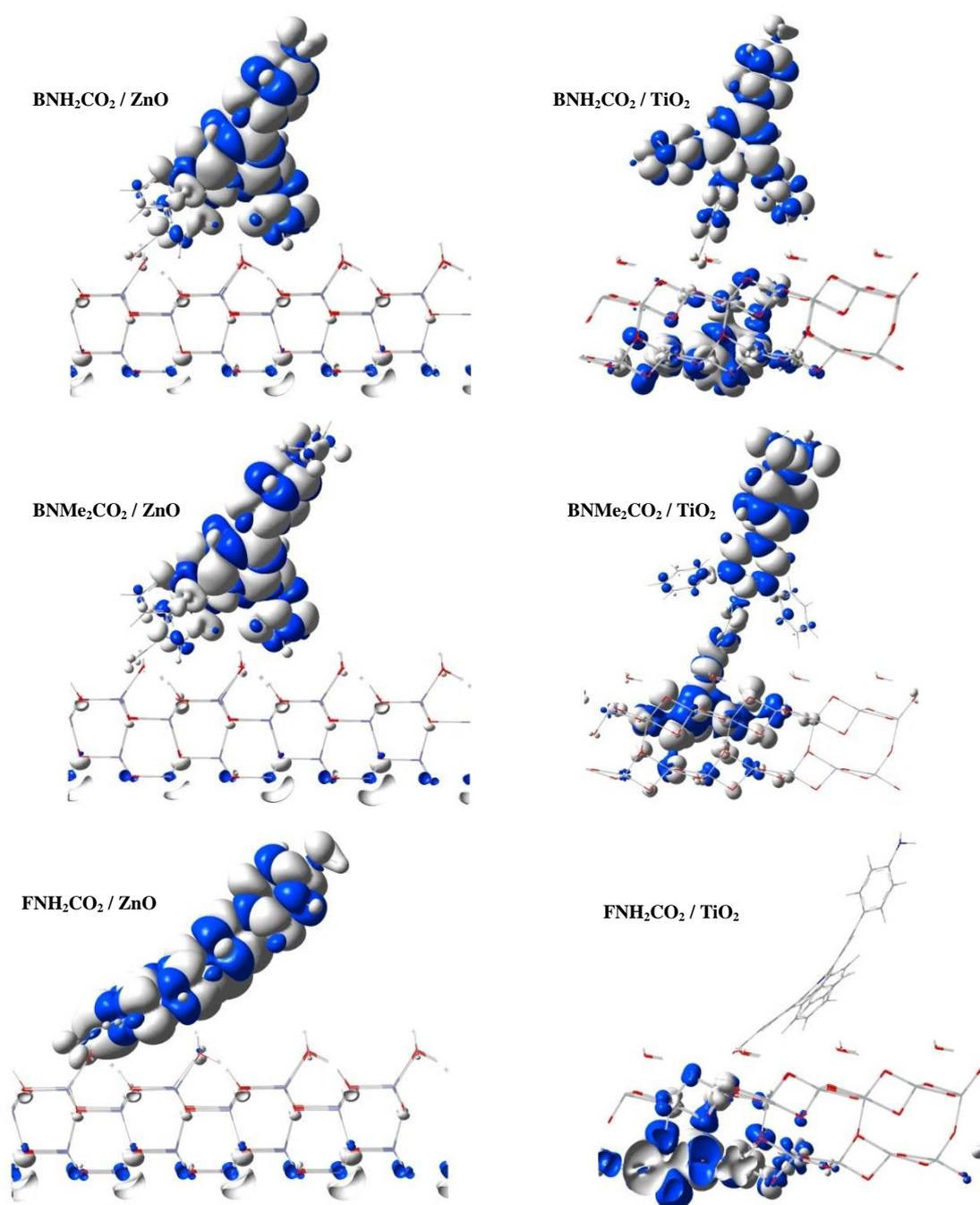


Figure VI-16 : Densité de spin des différents systèmes réduits (isovaleur de 0,0001 u.a.).

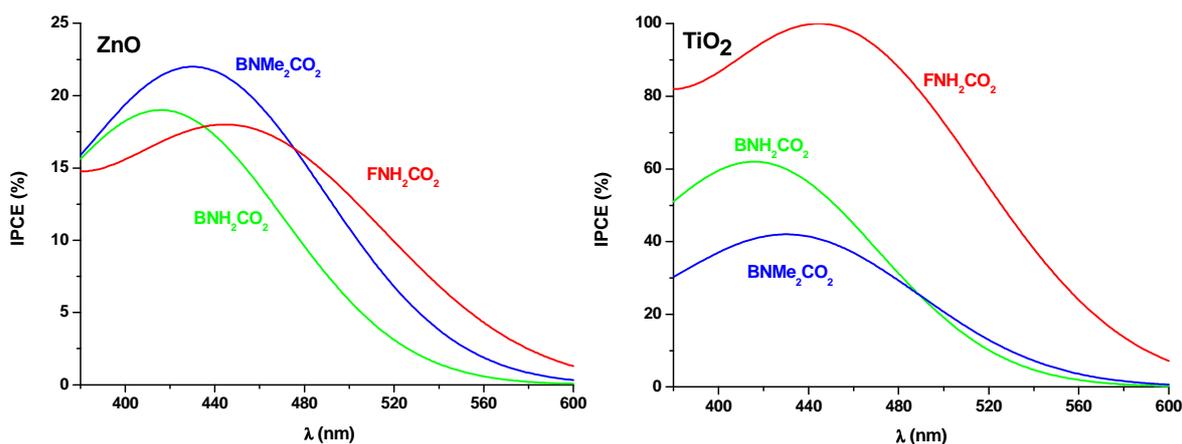


Figure VI-17 : Spectres IPCE simulés (en fixant les largeurs à mi-hauteur des gaussiennes à 0,5 eV) pour les trois colorants adsorbés sur ZnO ou TiO₂.

La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux finit de confirmer que les molécules branchées et fusionnées ont des comportements profondément différents vis-à-vis de l'injection dans le semiconducteur. Alors que les colorants fusionnés semblent injecter un électron, à l'état excité, sans réelle difficulté dans la BC de l'oxyde, les colorants branchés n'injectent, eux, que très difficilement. Un phénomène non pris en compte dans le modèle théorique est donc probablement à l'origine de la mauvaise modélisation de l'injection. Essayons de déterminer les phénomènes manquants dans le modèle théorique :

i- La cinétique de l'injection. En effet, le modèle thermodynamique que nous utilisons n'est valable que si l'injection se fait avec un temps caractéristique plus petit que les temps caractéristiques de désexcitation. Dans le cas de la molécule fusionnée, nous avons vu que la LUMO se délocalisait sur toute la molécule, y compris le groupement d'ancrage, ce qui doit assurer un bon recouvrement électronique avec la surface et donc une injection relativement rapide (au sens de la théorie de Marcus). Les molécules branchées ont, elles, une LUMO localisée sur le cycle pyridinium et non sur le groupement benzoate qui relie la molécule avec la surface. Le couplage électronique avec l'oxyde doit donc être moins bon que dans le cas des molécules fusionnées limitant d'autant la vitesse d'injection.

ii- Une réorganisation géométrique des colorants pyridiniums branchés pourrait avoir lieu à l'état excité pouvant causer une diminution de l'injection. Des calculs préliminaires sur les molécules isolées réduites montrent une réorganisation importante de la structure du système avec le groupement benzoate attaché à l'azote du pyridinium sortant fortement du plan du cycle pyridinium. Ainsi, cette diminution d'injection peut avoir une origine thermodynamique (diminution du potentiel d'oxydation du colorant excité suite à la réorganisation) ou une origine cinétique (diminution du couplage électronique avec la surface suite à la

réorganisation). Compte tenu de la rigidité des colorants fusionnés, pratiquement aucune réorganisation géométrique à l'état excité ne doit intervenir.

iii- Il est possible que nous soyons arrivés à la limite de notre modèle. Que ce soit pour la modélisation de l'environnement du colorant (prise en compte de l'interaction avec le couple redox, le solvant ou encore avec d'autres molécules de colorants adsorbées sur la surface) ou pour la modélisation de l'état excité (l'étude du système réduit ne reproduit pas correctement les propriétés de l'état excité).

De manière générale, la mauvaise prédiction de l'injection des colorants pyridiniums branchés révèlent les limites de notre protocole calculatoire. Il est maintenant nécessaire de l'améliorer en ajoutant :

i- Un « outil » permettant l'étude de la cinétique de l'injection. Persson *et al.* [33] et Kondov *et al.* [34] ont d'ores et déjà proposé plusieurs méthodes permettant de calculer le temps caractéristique de l'injection à partir de la structure électronique du système (composé de la molécule adsorbée sur la surface de l'oxyde).

ii- Une méthodologie pour étudier l'interaction entre le colorant et la paire redox. En effet, même si quelques études ont déjà été réalisées sur l'interaction entre le colorant isolé et les ions I , I_3^- et I_2^- [35,36], il n'existe pas encore de travaux publiés sur l'interaction entre le colorant à l'état excité et les espèces redox de l'électrolyte ou encore sur le colorant adsorbé et la paire redox. De même le processus de régénération du colorant (c.-à-d. des transferts d'électron entre le colorant oxydé et l'oxydant) n'a pas fait l'objet d'études théoriques.

iii- Les derniers développements de la DFT. La complexité des DSSC fait que les études de ces systèmes par la DFT talonnent les développements de la DFT. Par exemple, la prise en compte des forces de dispersion par la méthode empirique proposée par S. Grimme [37] permet, maintenant, de commencer à étudier les interactions entre molécules adsorbées en surface. De même, les récents développements de la TD-DFT autorisent désormais l'étude fine des états excités, entre autre les optimisations de géométrie des états excités [38]. Les dynamiques (Car-Parrinello ou Born-Oppenheimer) appliquées aux DSSC vont probablement permettre d'éclaircir les mécanismes de certains phénomènes (comme la combinaison diffusion et transfert d'électron des espèces redox).

iv- En augmentant le niveau de complexité du modèle. Au cours de ce document, nous sommes passés des colorants isolés aux colorants adsorbés sur une surface d'oxyde puis à la coadsorption de colorants et de molécules venant de l'électrolyte. Le modèle peut toujours

être complexifié pour tendre vers le système réel. Ainsi, une prochaine étape pourrait faire intervenir explicitement le solvant des DSSC autour du colorant, puis les solutés de l'électrolyte (espèces redox, additifs...) ainsi que les défauts dans la surface de l'oxyde...

VI.3 Conclusion sur l'adsorption des colorants organiques pyridiniums sur les surfaces d'oxydes

Dans ce chapitre les adsorptions des colorants organiques de la famille des pyridiniums sur des surfaces de ZnO et de TiO₂ ont été étudiées de manière théorique et les cellules solaires utilisant ces colorants et ces oxydes ont été caractérisées.

Le système FNH₂CO₂/ZnO a été particulièrement analysé. Il est apparu que, contrairement à ce qui était attendu à partir des calculs sur les colorants isolés du chapitre IV, la structure électronique de ces systèmes n'était pas favorable à une injection du colorant excité vers le semiconducteur. Mais, en simulant la coadsorption des molécules venant de l'électrolyte sur la surface, auprès du colorant, il a été montré que l'ion lithium devait améliorer l'injection électronique. Ce résultat a été confirmé expérimentalement. Les cellules contenant du Li⁺ dans l'électrolyte avaient des injections et des rendements plus élevés que celles n'en contenant pas. Les spectres IPCE théoriques simulés pour ce système, en très bon accord avec l'expérience, ont montré que la détermination du courant J_{sc} de manière théorique était réalisable.

De manière générale, il est apparu que les colorants pyridiniums adsorbés sur ZnO n'injectaient pas efficacement ce qui se traduisait par des courants relativement faibles. Par contre sur TiO₂, le colorant FNH₂CO₂ injecte avec un rendement proche de 100% permettant d'atteindre un rendement de photoconversion de 1,3%. Ces molécules semblent donc plus adaptées à TiO₂ qu'à ZnO. De manière surprenante les molécules branchées ont donné des rendements de photoconversion très faibles en comparaison de ceux obtenus avec la molécule fusionnée. Ces faibles rendements ont été attribués à une injection faible. Les résultats théoriques n'ont pas permis de comprendre totalement ces observations. Une cinétique d'injection plus lente pour les molécules branchées pourrait en être la cause. Cela signifie probablement que notre protocole d'étude théorique est incomplet au sens où il reproduit bien les aspects thermodynamiques mais qu'il lui manque la prise en compte des phénomènes cinétiques.

En conclusion, ces colorants doivent encore subir des améliorations importantes pour augmenter leur capacité à générer un photocourant et les rendre utilisables dans le domaine des DSSC. La composition de l'électrolyte apparaît comme un paramètre clé de la réalisation

de cellules permettant d'améliorer l'injection du colorant et donc le rendement de photoconversion. Cette composition doit donc être déterminée pour chaque couple colorant/oxyde.

VI.4 Références

- [1] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, P.P. Lainé, I. Ciofini, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8005.
- [2] V.R. Saunders, C.R. R. Dovesi, R. Orlando, C.Z.-W. M., N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *Crystal09*'Manual (n.d.).
- [3] P. Durand, J.-C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta.* 38 (1975) 283.
- [4] J.-C. Barthelat, P. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [5] J.-C. Barthelat, P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [6] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-296.
- [7] D.J. Cooke, A. Marmier, S.C. Parker, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7985-7991.
- [8] Y. Yan, M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 1-6.
- [9] D. Raymand, A.C.T. van Duin, D. Spångberg, W. a Goddard III, K. Hermansson, *Surf. Sci.* 604 (2010) 741-752.
- [10] A. Calzolari, A. Catellani, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2896-2902.
- [11] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Edit.* 43 (2004) 6642-6645.
- [12] Y. Wang, M. Muhler, C. Wo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1521-1524.
- [13] C. Peltier, P.P. Lainé, G. Scalmani, M.J. Frisch, C. Adamo, I. Ciofini, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* 914 (2009) 94-99.
- [14] F. Labat, I. Ciofini, H.P. Hratchian, M. Frisch, K. Raghavachari, C. Adamo, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14290-14298.
- [15] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595-6663.
- [16] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, 2010.
- [17] N. Kopidakis, N.R. Neale, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12485-12489.
- [18] J.R. Jennings, Q. Wang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1715-1724.
- [19] A.C. Onicha, F.N. Castellano, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6831-6840.
- [20] I. Ciofini, P.P. Lainé, F. Bedioui, C. Adamo, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10763-10777.

- [21] P.P. Lainé, I. Ciofini, P. Ochsenbein, E. Amouyal, C. Adamo, F. Bedioui, *Chem.*- 11 (2005) 3711 - 3727.
- [22] P.P. Lainé, F. Loiseau, S. Campagna, I. Ciofini, C. Adamo, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5538-5551.
- [23] Y. Sakuragi, X.-F. Wang, H. Miura, M. Matsui, T. Yoshida, *J. Photochem. Photobiol. A* 216 (2010) 1-7.
- [24] M. Pastore, F.D. Angelis, *ACS Nano* 4 (2010) 556-562.
- [25] C. Peyratout, E. Donath, L. Daehne, *J. Photochem. Photobiol. A* 142 (2001) 51-57.
- [26] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Edit.* 48 (2009) 2474-2499.
- [27] Y. Liang, B. Peng, J. Chen, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10992-10998.
- [28] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613-4619.
- [29] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14945-14953.
- [30] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13872-13880.
- [31] V.M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Inter.* 2 (2010) 3677-3685.
- [32] F. Labat, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15034-15042.
- [33] P. Persson, M.J. Lundqvist, R. Ernstorfer, W. a Goddard, F. Willig, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 441-451.
- [34] I. Kondov, M. Cizek, C. Benesch, H. Wang, M. Thoss, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11970-11981.
- [35] T. Privalov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P.H. Svensson, L. Kloo, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 783-790.
- [36] H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 2544-2552.
- [37] S. Grimme, T.O. Chemie, O.-chemisches I.D.U. Münster, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787-1799.
- [38] G. Scalmani, M.J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 94107.

Conclusions et perspectives

«...forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature...»

G. Ciamician (1912)

La finalité de ce travail était d'optimiser les performances des cellules solaires à colorants à base de ZnO. Pour y parvenir, un protocole d'étude théorique a tout d'abord été mis en place. Celui-ci débute par l'étude des colorants isolés permettant de déterminer si le dit colorant possède les caractéristiques nécessaires pour qu'il puisse générer un photocourant une fois adsorbé à la surface d'un oxyde semiconducteur. Ce premier modèle est ensuite amélioré en prenant explicitement en compte la surface. Dans un premier temps, seule l'adsorption du groupement d'ancrage du colorant sur la surface de l'oxyde est investiguée afin de déterminer l'énergie de cette adsorption. Dans un second temps, le colorant dans son intégralité est adsorbé sur la surface du semiconducteur afin d'en déduire la structure électronique de l'interface ainsi que le rendement d'injection du système. La dernière étape du protocole consiste à explicitement ajouter des molécules provenant de l'électrolyte afin de déterminer leurs effets sur la structure électronique du système et sur le rendement d'injection. Ce protocole a été testé sur des colorants d'une nouvelle famille caractérisée par la présence d'un groupement accepteur pyridinium. Il a, ensuite, été validé expérimentalement. Pour ce faire, trois molécules de cette famille ont été synthétisées au cours de cette étude et ont été testées dans des DSSC à base de ZnO et de TiO₂.

Le **chapitre I** présente en introduction certaines applications de la photochimie pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique. Durant ce chapitre, le principe de fonctionnement des DSSC a été présenté ainsi que les axes d'étude actuellement développés dans divers laboratoires de recherche afin d'en augmenter les rendements de photoconversion.

Les méthodologies expérimentales et théoriques utilisées dans ces travaux ont été exposées au **chapitre II**. Ces travaux ont été marqués par la mise en place de protocoles

d'assemblage, de caractérisations et d'analyses de caractérisation (réalisation de programmes informatiques analysants les diverses caractéristiques) des DSSC fabriquées expérimentalement. Théoriquement, les efforts se sont principalement concentrés sur l'amélioration de la modélisation des différents systèmes, par exemple en combinant les méthodes explicites et implicites de représentation du solvant sur les colorants isolés ou encore en coadsorbant des molécules de solvant ou des additifs sur la surface de l'oxyde avec le colorant. Nous pouvons aussi faire remarquer qu'un indice pour l'étude des transitions à transfert de charge a été développé.

L'objectif du **chapitre III** était de présenter l'influence de la composition (solvant et additifs) de l'électrolyte sur la V_{oc} de la DSSC. Il a été conclu, par une approche théorie/expérience, que plus le nombre donneur des molécules s'adsorbant sur la surface de l'oxyde était élevé, plus la bande de conduction de l'oxyde augmentait, induisant une augmentation de la V_{oc} . Il est aussi clairement apparu que la composition de l'électrolyte pouvait influencer considérablement le potentiel du couple redox et que ce phénomène était aussi à prendre en compte lors de l'étude de l'influence de la composition de l'électrolyte sur la V_{oc} . De plus, nous constatons que la présence de certains constituants dans l'électrolyte induisent la désorption du colorant. Ce phénomène doit être pris en compte lors de la conception de l'électrolyte.

Les travaux du **chapitre IV** se sont portés sur l'étude des colorants isolés. Les calculs réalisés sur trois colorants de la famille des indolines ainsi que les caractéristiques J-V des DSSC à base de ZnO sensibilisé par ces molécules ont permis d'isoler certains paramètres clés influençant le phénomène de photoconversion de la lumière. Ces paramètres sont un bon recouvrement du spectre UV-Vis de la molécule avec le spectre solaire, un caractère à transfert de charge de la transition impliquée dans le phénomène de photoconversion, un temps de fluorescence long, une position du groupement d'ancrage sur le groupement accepteur de la molécule et une LUMO suffisamment élevée énergétiquement pour se situer au-dessus de la BC de l'oxyde. Ces paramètres ont ensuite été calculés sur neuf représentants d'une nouvelle famille de colorants. Sur ces neuf molécules, les colorants possédant le cœur pyridinium fusionné étaient les plus prometteurs (meilleur recouvrement avec le spectre solaire et augmentation de la densité électronique sur tout le cœur fusionné suite à l'absorption d'un photon) pour des applications aux DSSC à base de ZnO.

De nouveaux groupements d'ancrage ont été étudiés au **chapitre V**, à savoir l'acétylacétone et le catéchol. Les résultats obtenus par les calculs d'adsorption de ces groupements sur la surface {10-10} de ZnO ont montré que ceux-ci s'adsorbent fortement

tout comme l'acide formique. La comparaison entre les spectres IR calculés des molécules adsorbées et des molécules libres a montré qu'il était possible de suivre l'adsorption de ces groupements par spectroscopie IR. De plus, la faible acidité de ces molécules les rend plus adaptées au ZnO qui est sensible aux milieux acides que les groupements acides carboxyliques. L'utilisation d'atomes de soufre à la place des oxygènes ne semble pas affecter significativement les énergies d'adsorption.

Le **chapitre VI** a présenté les résultats de l'adsorption des molécules de colorant sur les surfaces de ZnO et de TiO₂. Suite à une première étude théorie/expérience approfondie du système FNH₂CO₂/ZnO, plusieurs conclusions ont été tirées :

- i- La présence de molécules de solvant explicites sur la surface modifie notablement la géométrie d'adsorption du colorant.
- ii- Dans le cas des colorants pyridinium, l'injection dans le ZnO n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique. Il faut ajouter du Li⁺ dans l'électrolyte afin d'abaisser le niveau de la BC de l'oxyde et d'augmenter l'injection électronique.
- iii- Il est possible de simuler théoriquement les spectres IPCE ce qui donne accès à une estimation du courant de court-circuit.

La seconde étude a porté sur l'adsorption des trois colorants pyridiniums à la fois sur ZnO et TiO₂. Celle-ci montra qu'expérimentalement ces colorants donnent des rendements de photoconversion plus élevés sur TiO₂ que sur ZnO, dus à des photocourants plus élevés sur TiO₂ que sur ZnO. Ce phénomène a été confirmé théoriquement. Les pyridiniums branchés donnaient systématiquement des photocourants nettement plus faibles que ceux obtenus avec le pyridinium fusionné. Nous avons montré que ces faibles courants étaient la conséquence d'une mauvaise injection de ces molécules vers l'oxyde. L'injection du colorant fusionné était bien reproduite par les calculs, que ce soit sur ZnO que sur TiO₂. Par contre, les injections des colorants branchés étaient relativement mal simulées. Plusieurs raisons ont été invoquées pour justifier ces écarts entre mesures expérimentales et prédictions théoriques dont les plus probables sont une cinétique d'injection lente des colorants branchés, une modification de géométrie importante à l'état excité ou encore une mauvaise modélisation de l'état excité par les systèmes réduits.

Ces divers travaux ont montré la complexité des DSSC, résultant des multiples interactions entre les différents constituants de la cellule.

La méthodologie théorique développée ici ouvre la voie à une optimisation des colorants et des additifs *in silico* pouvant être systématique car les puissances de calculs actuelles

permettent de réaliser ces modélisations dans des temps restreints (quelques mois). Comme nous l'avons vu, les calculs fondés sur la DFT permettent d'estimer le J_{sc} et la V_{oc} d'un système oxyde/colorant/électrolyte et, par conséquent, le rendement. Par contre, il est probable que le FF reste encore pour longtemps une valeur uniquement atteignable expérimentalement tant il dépend de paramètres extrinsèques au système (géométrie de la cellule, type de contact électrique...). Comme nous l'avons fait remarquer à la fin du chapitre VI, de nombreuses améliorations doivent encore être apportées à la « boîte à outils » théorique que nous avons développée. Parmi eux, il est nécessaire de mettre en place un outil permettant d'accéder aux grandeurs cinétiques. Il est certain que l'étude théorique des DSSC profitera aussi des développements actuels et futurs de la DFT (bonne reproduction des interactions de dispersions, études des états excités, dynamiques...) permettant de modéliser avec toujours plus de précision le système réel.

En ce qui concerne les colorants pyridiniums, il reste encore de nombreux travaux à réaliser pour leur faire atteindre les rendements actuellement obtenus avec d'autres colorants organiques. Rappelons que les trois molécules qui ont été synthétisées et étudiées sont les représentants les plus simples de cette nouvelle famille. Notons tout de même que dans cette étude le meilleur rendement obtenu, 1,3%, est parfaitement comparable aux rendements obtenus dans la littérature pour des colorants cationiques. Il est aussi intéressant d'observer que les rendements de photoconversion déterminés pour les premiers représentants synthétisés de certaines familles de colorants (tels que les indolines) n'excédaient pas 1%. Cela laisse penser qu'il existe une marge de progression importante pour optimiser les colorants organiques pyridiniums.

Le ZnO est un oxyde encore relativement peu étudié pour son application aux cellules solaires à colorants en comparaison du TiO₂. Il est probable que de nombreux mécanismes de fonctionnement élucidés pour le TiO₂ ne soient pas transférables au ZnO. Cela signifie que des avancées à la fois scientifiques et technologiques majeures sont encore possibles avec cet oxyde. En particulier, bien que le ZnO soit synthétisable avec une bonne cristallinité par voie électrochimique en solution aqueuse, seules des épaisseurs relativement faibles (inférieures à 10 μm) sont atteignables par cette méthode. Cela signifie que, pour compenser cette faible épaisseur, des recherches doivent être menées afin d'augmenter la surface spécifique de la couche électrodéposée et d'augmenter l'absorbance des colorants. Il est donc probable que, dans l'avenir, de nouvelles nanostructures de ZnO et de nouveaux colorants plus adaptés au ZnO soient développés, permettant d'augmenter les rendements de photoconversion sur cet oxyde.

Enfin, bien que les rendements de photoconversion aient peu évolué depuis 2005, cela ne signifie pas qu'aucun progrès scientifique ou technologique n'a eu lieu. En effet, lors de ces dernières années, aussi grâce à l'implication de groupes industriels dans l'étude des DSSC, il a été montré que les cellules solaires à colorants étaient une technologie photovoltaïque économiquement viable (module atteignant 9,2 % de rendement de photoconversion). De même, la meilleure compréhension des mécanismes de fonctionnement des DSSC laisse penser que, dans les années à venir, de nouvelles étapes devraient être franchies à la fois du point de vue du rendement de photoconversion que du point de vue de la durabilité. En ce qui concerne les applications des DSSC, les panneaux solaires à colorants n'apparaissent pas comme des concurrents des technologies photovoltaïques classiques (à base de silicium, de CIS, de CdTe...) qui sont principalement utilisées dans des centrales photovoltaïques. En effet, bien que leurs domaines d'applications actuels soient restreints aux « petits objets » (chargeurs, lampes, objets décoratifs), l'application la plus en vue est celle de vitres productrices d'électricité. La technologie des DSSC trouve donc son application dans les habitations « vertes », capables de produire une partie de leur électricité.

Annexes

ANNEXE I : APPLICATIONS DES DSSC	A-1
ANNEXE II : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	A-2
ANNEXE III : MODIFICATION DU GAP DU ZNO PAR DOPAGE AU CUIVRE OU AU CADMIUM.	A-6
ANNEXE IV : INDICE DE TRANSFERT DE CHARGE	A-11
ANNEXE V : PROTOCOLE DE SYNTHESE DES COLORANTS PYRIDINIUMS.	A-14
ANNEXE VI : INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES DU CHAPITRE VI.....	A-21
REFERENCES DES ANNEXES	A-23

Annexe I : Applications des DSSC

Voici quelques applications des panneaux solaires à colorants, aux stades de recherche mais aussi de commercialisation.

La Figure A-1a présente un « aquarium » avec de faux papillons qui battent des ailes grâce à l'électricité générée par les fausses feuilles en DSSC. Des DSSC semi-transparentes peuvent être utilisées sur des bâtiments comme le montre la photo de la Figure A-1b (fenêtres en DSSC mise au point par la société DyeSol).

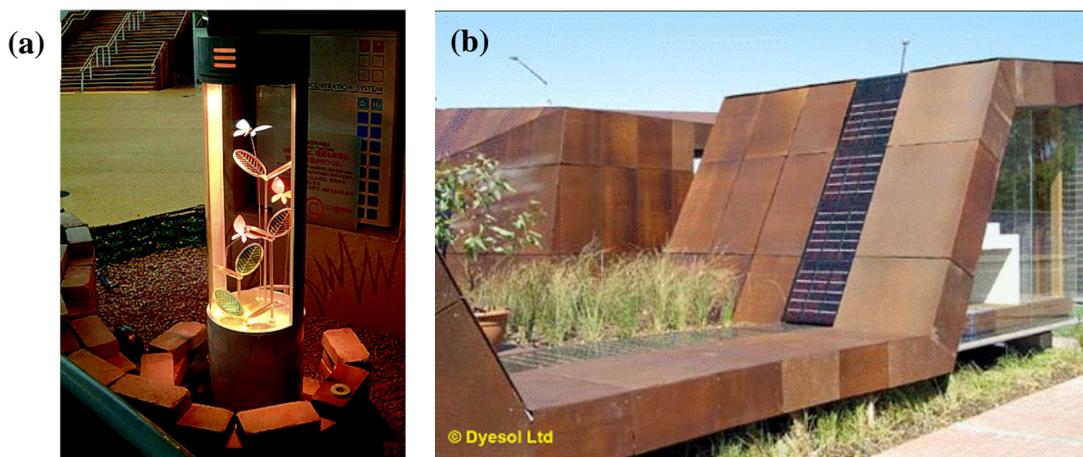


Figure A-1 : (a) élément de décor [1] et (b) vitre semi réfléchissante en DSSC [2].

Des lampions dont les façades en DSSC permettent de recharger une batterie le jour et faisant fonctionner une lampe la nuit ont été développés par Sony. Les représentations de plantes rappellent la photosynthèse imitée par les cellules solaires à colorants... L'objectif est de montrer la grande diversité de « design » que peut prendre cette technologie.



Figure A-2 : lampions décoratifs entourés de cellules solaires à colorants [3].

Annexe II : Spectroscopie d'impédance

Cette méthode de caractérisation pour les DSSC a été principalement développée par J. Bisquert [2,4,5].

La spectroscopie d'impédance est très utilisée dans le domaine des DSSC car elle permet de décomposer les différentes étapes de fonctionnement de la cellule.

L'impédance, Z , d'un système est obtenue en imposant une tension sinusoïdale, de pulsation ω , et en mesurant le courant circulant dans le système par la relation (A.1).

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{A.1})$$

Le spectre d'impédance est déterminé en mesurant Z pour différente valeur de ω . On peut ensuite tracer cette dépendance de Z en ω soit sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie imaginaire de Z en fonction de la partie réelle de Z) soit sous la forme de diagrammes de Bode (module de Z en fonction de la fréquence et argument de Z en fonction de la fréquence). Ici nous travaillerons avec des diagrammes de Nyquist.

Bisquert a établi la forme analytique des impédances pour les différents mécanismes de fonctionnement des DSSC.

- Diffusion et recapture dans le semiconducteur [4].

$$Z_{SC} = \left(\frac{R_W R_k}{1 + i \omega / \omega_k} \right)^{1/2} \coth \left((\omega_k / \omega_{SC})^{1/2} (1 + i \omega / \omega_k)^{1/2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Cette forme particulière, appelée Warburg, est caractéristique d'une diffusion des porteurs de charges avec, en parallèle, un phénomène de disparition de ces porteurs (ici la recombinaison). R_k et ω_k sont respectivement la résistance et la fréquence caractéristiques de la recombinaison et R_W et ω_{SC} sont respectivement la résistance et la fréquence caractéristiques de la diffusion dans le semiconducteur.

- Diffusion dans l'électrolyte [4].

$$Z_{I3-} = \frac{R'_W}{(i \omega / \omega_{I3-})^{1/2}} \tanh \left((i \omega / \omega_{I3-})^{1/2} \right) \quad (\text{A.3})$$

Il s'agit de l'impédance lié à la diffusion de I_3^- dans l'électrolyte. Nous avons, ici aussi, une forme de Warburg. R'_w et ω_{I3-} sont respectivement la résistance et la pulsation caractéristique de la diffusion de I_3^- .

La Figure A-3 présente l'allure d'un diagramme de Nyquist pour les impédances Z_{SC} et Z_{I3-} .

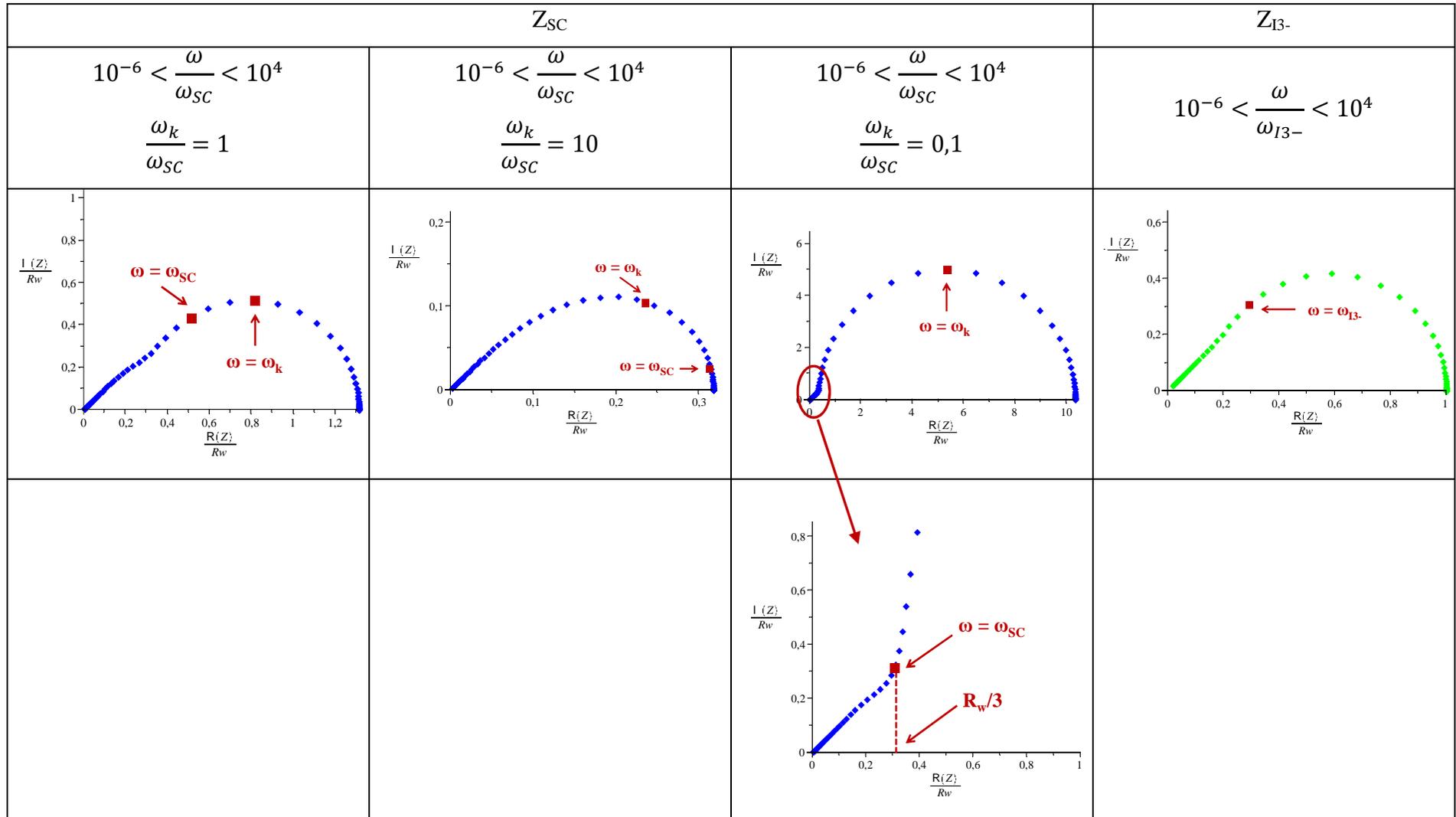


Figure A-3 : Diagramme de Nyquist pour la diffusion des porteurs de charge dans le semiconducteur et l'électrolyte.

- Régénération de Γ à la contre électrode.

$$\frac{1}{Z_{CE}} = R_{CE} + iC_{CE} \quad (\text{A.4})$$

Dans le cas de la régénération de Γ , l'impédance est celle d'un circuit RC en parallèle.

Le schéma d'impédance global de la cellule est donc :

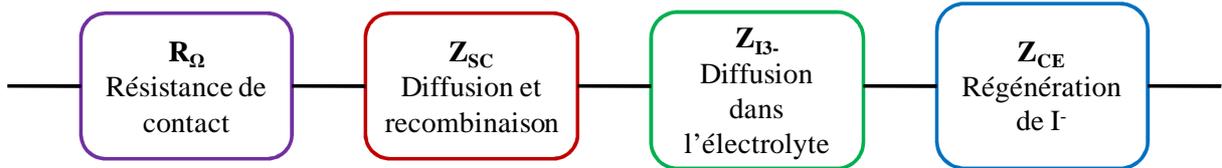


Figure A-4 : Circuit d'impédances équivalentes d'une DSSC.

En pratique, lorsque la partie linéaire d'une Warburg n'est pas visible sur un diagramme de Nyquist, on remplace les Warburg par des circuits RC parallèles avec une CPE (constant phase élément) dont la forme analytique est la suivante, où Q et α sont les paramètres à déterminer:

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(i\omega)^{1-\alpha}} \quad (\text{A.5})$$

Brug *et al.* ont montré qu'à partir d'une CPE et d'une résistance en parallèle, notée R , on pouvait déterminer une capacitance équivalente, C , via la relation [6]:

$$C = \left(\frac{R^\alpha}{Q}\right)^{1/(1-\alpha)} \quad (\text{A.6})$$

En pratique, le diagramme de Nyquist est mesuré puis est corrélé à partir du circuit équivalent de la Figure A-4. On a ainsi accès aux différents paramètres caractéristiques de la cellule. Si l'ajustement se fait par des Warburg, nous avons directement accès aux pulsations caractéristiques donc aux temps caractéristiques de chaque phénomène. Si ce sont des CPE qui sont employées, alors nous obtenons la capacitance équivalente et la résistance caractéristique du phénomène qui sont reliées au temps caractéristique par la relation :

$$\tau = 2\pi RC \quad (\text{A.7})$$

La Figure A-5 présente le spectre d'impédance pour une cellule ZnO/D149. On ne voit que l'arc de cercle lié à la régénération de Γ à la contre électrode (haute fréquence) et l'arc de cercle lié à la diffusion/recombinaison dans le semiconducteur. Après un ajustement avec un circuit équivalent comprenant une résistance globale, deux circuits R-CPE en parallèles pour la régénération de Γ et la diffusion/recombinaison dans le semiconducteur, nous obtenons un

temps caractéristique de régénération de Γ de 0,2 ms et un temps de vie de l'électron dans le semiconducteur de 20 ms.

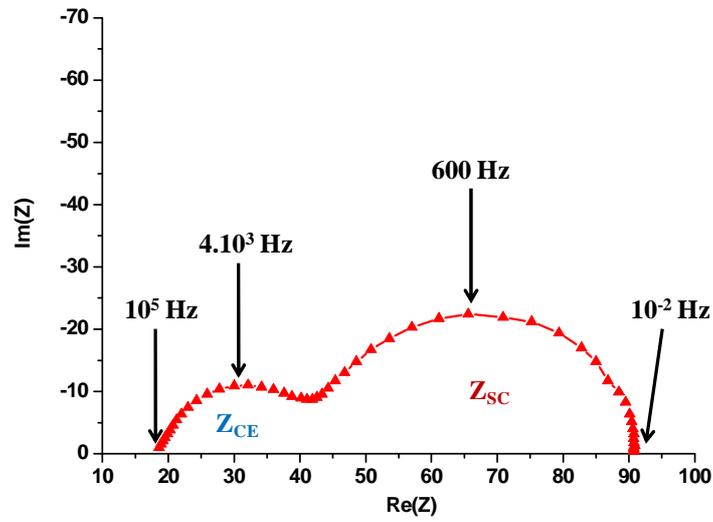


Figure A-5 : Spectre d'impédance d'une cellule ZnO/D149 enregistré sous un spectre AM1,5.

Annexe III : Modification du gap du ZnO par dopage au cuivre ou au cadmium.

Il est possible de modifier les propriétés du ZnO en le dopant par des éléments métalliques ou non métalliques [7-10]. Cela permet de modifier le gap du ZnO ou de lui conférer certaines propriétés (par exemple magnétiques).

Nous présentons ici les principales conclusions d'une étude expérimentale et théorique de l'influence du dopage du ZnO par du cuivre et du cadmium. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Oleg Lupan (Technical University of Moldova) et a fait l'objet de deux articles soumis à des journaux scientifiques. Nous allons voir comment ces deux éléments, le cuivre et le cadmium, modifient le gap du ZnO par deux mécanismes distincts. La méthodologie est la suivante. Des nanofils de ZnO sont électrodéposés sur un substrat en présence de CuCl_2 ou de CdCl_2 à différentes concentrations pour modifier le taux de dopage. Les échantillons sont ensuite analysés afin de vérifier qu'il y a bien dopage du ZnO (et non formation de CuO ou de CdO). Ces analyses sont basées à la fois sur la diffraction des rayons X et sur la spectroscopie Raman. Afin de déterminer la variation de certaines propriétés optiques des échantillons en fonction de la concentration en dopant, leurs spectres d'absorption, de photoluminescence et d'électroluminescence sont enregistrés. Enfin, une étude DFT est réalisée pour comprendre les raisons des variations des gaps qui sont mesurées.

Réalisation des dépôts des nanofils de ZnO

Le substrat du dépôt est soit du verre-FTO soit un cristal de GaN dopé au magnésium orienté suivant l'axe c (pour les mesures d'électroluminescence). Le dépôt est réalisé dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une solution aqueuse de ZnCl_2 (0,2 mM), de KCl (0,1 M) et de CuCl_2 ou de CdCl_2 à des concentrations allant de 2 μM à 15 μM pour le CuCl_2 et de 2 μM à 8 μM pour le CdCl_2 . Un bullage intense d'oxygène est appliqué dans la solution lors du dépôt et la température du mélange est de 90°C. Un potentiel de -1,2 V/ECS est appliqué à l'électrode de travail pour 5000 s. Les nanofils ainsi obtenus font des tailles de l'ordre de 1 μm de longueur.

Détails calculatoires

Les calculs sont réalisés avec le code Crystal09 [11] avec la fonctionnelle PBE0 [12]. Les potentiels « grand cœur » de Durand et Barthelat [13-15] avec les contractions (31/31) sont utilisés pour décrire les atomes d'oxygène, tandis que les atomes de Zn sont décrits avec les potentiels « grand cœur » de Hay et Wadt [16] avec les contractions (111/111/41) et les bases (86 4111/6411/41) et (9-7-6-311-D631G20) décrivent respectivement les électrons des

atomes de Cu et de Cd. Le dopage en Cu et Cd a été simulé en substituant un atome de Zn d'une supermaille par un atome de dopant. Trois concentrations de dopage ont été étudiées pour le Cu (0,78 at.%, 1,75 at.% et 6,25 at.%) et le Cd (6,25 at.%, 12,50 at.% et 25,00 at.%). Les supermailles utilisées sont de dimension 4x4x4 (0,78 at.% de dopant), 3x3x3 (1,75 at.% de dopant), 2x2x2 (6,25 at.% de dopant), 2x2x1 (12,50 at.% de dopant) et 2x1x1 (25,00 at.% de dopant). Les nombres de points k utilisés sont de 28 pour la maille 1x1x1, 10 pour les supermailles 2x1x1, 2x2x1 et 2x2x2 et 6 pour les supermailles 3x3x3 et 4x4x4. Lors de l'optimisation de géométrie, les paramètres de maille et les positions atomiques ont été autorisées à relaxer.

Résultats

Expérimentalement, les diffractogrammes et les spectres Raman révèlent qu'aucune autre phase que celle de ZnO n'est observée. Cela signifie qu'il n'y a pas formation de CuO ou de CdO. En diffraction des rayons X, le pic des plans {0002} est très majoritaire ce qui révèle que les nanofils ont crû suivant l'axe *c*. Il a été observé que lorsque la concentration en Cu augmente dans le bain, le paramètre de maille suivant l'axe *c* diminuait. Inversement, lorsque la concentration en Cd augmentait dans le bain, le paramètre de maille suivant l'axe *c* augmentait. Ces observations expérimentales ont été confirmées par les calculs en DFT (diminution du paramètre de maille selon l'axe *c* lorsque qu'un Zn était substitué par un Cu et augmentation du paramètre de maille selon l'axe *c* lorsque qu'un Zn était substitué par un Cd).

Par analyse EDX, il a été possible de doser le dopant dans les échantillons. Dans le cas du Cu, la concentration en dopant dans l'échantillon varie de 1,8 at.% (à partir de 2 μM de CuCl_2 dans la solution) à 3,0 at.% (à partir de 15 μM de CuCl_2 dans la solution). Pour le Cd, la concentration de dopant varie de 5,3 at.% (à partir de 2 μM de CdCl_2 dans la solution) à 20,4 at.% (à partir de 10 μM de CdCl_2 dans la solution). Ces valeurs sont dans la gamme des concentrations choisies pour les calculs DFT justifiant les dimensions des supermailles.

Les spectres UV-Vis en transmission, les spectres de photoluminescence (Figure A-6) et les spectres d'électroluminescence donnent tous une information similaire : plus la concentration en dopant augmente, plus le gap du système diminue. Cela se traduit par le décalage de l'émission lumineuse vers le rouge (pour les spectres de photoluminescence et d'électroluminescence). De plus, il a été observé que plus la concentration en dopant augmentait, plus l'émission était décalée vers le rouge. Cela signifie qu'en jouant sur la concentration de Cu ou Cd, il est possible d'ajuster le gap du ZnO à une valeur souhaitée.

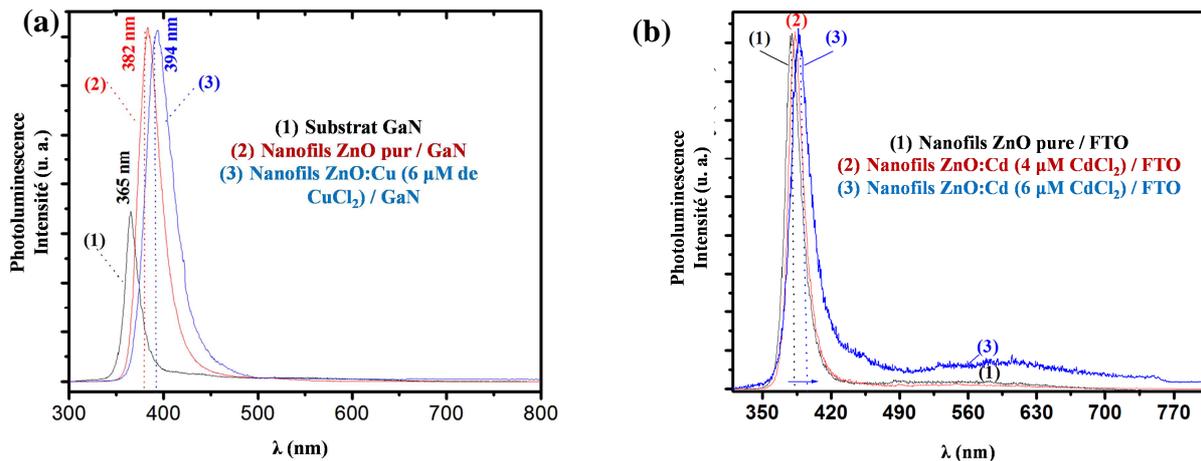


Figure A-6 : (a) Spectres de photoluminescence des échantillons de ZnO dopés au Cu. (b) Spectre de photoluminescence d'échantillons de ZnO dopés au Cd.

Les modélisations basées sur la DFT ont permis de comprendre ces observations. Il est apparu que la diminution du gap de ZnO observée expérimentalement lors du dopage au Cu ou au Cd avait deux origines différentes suivant l'élément dopant.

Intéressons-nous dans un premier temps au cas du dopage au cuivre. Etant donné que qualitativement, toutes les concentrations de dopage étudiées donnent les mêmes résultats nous ne présentons en détail que ceux obtenues pour le dopage à 1,8 at.%. Il est important de noter que le Cu a un nombre impair d'électrons. Cela signifie que le système ZnO:Cu aura des propriétés différentes vis-à-vis des spins α (considérés majoritaires lors des calculs) et des spins β (minoritaires). Tout d'abord, les calculs de la structure électronique ont révélés que le système ZnO:Cu était un semiconducteur que ce soit du point de vue des spins α que de celui des spins β . Ce résultat, en accord avec l'expérience, semble plus pertinent que des calculs déjà publiés pour le dopage de ZnO par du Cu, qui trouvent un système semimétallique (métallique pour les spins β et semiconducteur pour les spins α) [17,18]. Ces derniers calculs ont été réalisés avec des fonctionnelles dites GGA, connues pour surestimer la délocalisation électronique et sous-estimer le gap. Les fonctionnelles hybrides localisent mieux les électrons, ce qui explique que nous trouvions non pas un système semimétallique mais un système semiconducteur. Expérimentalement, c'est bien un comportement semiconducteur qui est observé. En ce qui concerne la structure électronique, les structures de bandes d'un ZnO pur et du ZnO dopé au Cu sont représentées sur la Figure A-7. Il apparaît que la région de Fermi du ZnO:Cu pour les spins α est similaire à celle du ZnO pur (haut de la BV constitué des orbitales 2p de l'oxygène et bas de la BC constitué des orbitales 4s du zinc). Par contre, pour la structure de bandes des spins β , des états localisés sur le Cu (orbitales 3d, en rouge sur la Figure A-7c) apparaissent, réduisant ainsi le gap du système. Selon ces calculs, la diminution du gap observé expérimentalement serait la conséquence de l'apparition de ces états localisés

sur le Cu à l'intérieur du gap de ZnO. Quantitativement, plus la concentration en Cu augmentait lors des calculs, plus le gap simulé diminuait (Figure A-9), ce qui est en accord avec les données expérimentales.

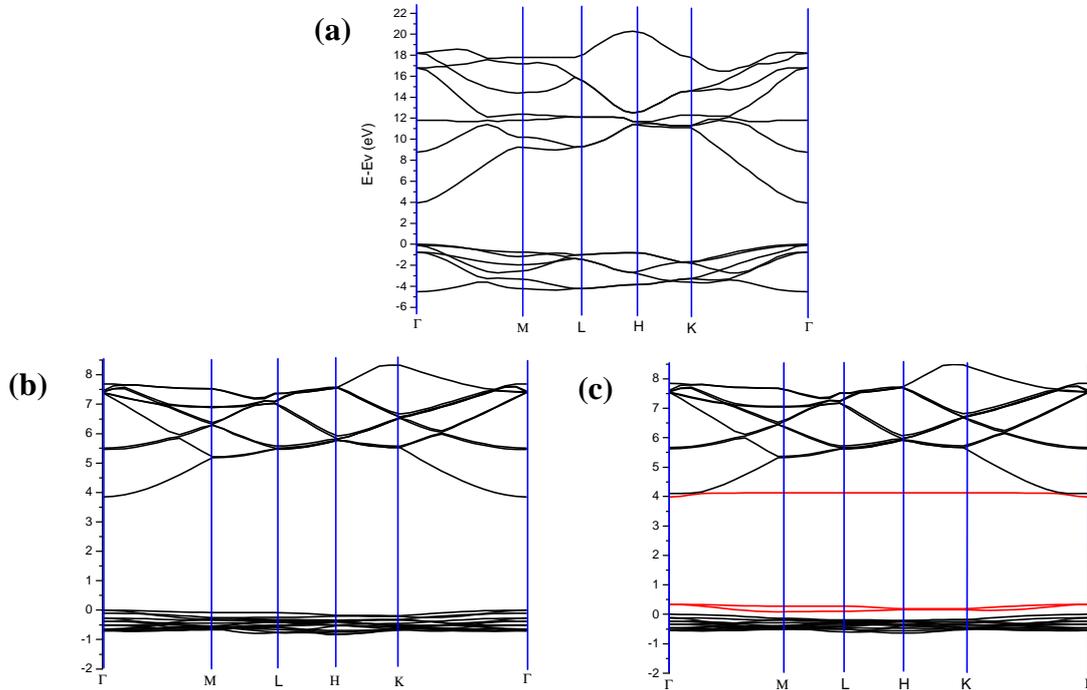


Figure A-7 : (a) Structure de bandes du ZnO pur, (b) Structure de bandes des spins α du système ZnO:Cu (1,8 at.%) et (c) Structure de bandes des spins β du système ZnO:Cu (1,8 at.%), les bandes en rouges représentent les états localisés sur le Cu.

Etudions maintenant le cas du dopage au cadmium. Cette fois, il y a un nombre pair d'électrons dans le système (le cadmium se situe dans la même colonne du tableau périodique que le zinc). Tout comme pour le cuivre, les résultats théoriques sont qualitativement identiques pour les différentes concentrations de Cd considérées. Nous ne présentons donc que les résultats obtenus avec une concentration de 25%. Les densités d'états d'un ZnO pur et du ZnO:Cd sont présentés sur la Figure A-8. Contrairement au dopage au Cu, il n'y a pas ici d'apparition de nouveaux états dans le gap du ZnO. Par contre, une diminution significative du gap lors du dopage a été observée. Afin de savoir si cette variation du gap était une conséquence de la déformation géométrique de la structure ou si elle était liée à la structure électronique du Cd, un calcul d'un simple point d'énergie a été réalisé sur la géométrie optimisée du système ZnO:Cd en remplaçant le Cd par un atome de Zn. La DOS de ce système a été superposée à celle du ZnO pur (courbe bleue, Figure A-8a). Le gap déterminé à partir de cette DOS (3,40 eV) est très proche de celui obtenu pour le système ZnO:Cd (3,35 eV). Cela révèle que la diminution du gap lorsque le Cd dope le ZnO vient principalement de la déformation géométrique de la maille induite par la présence du cadmium.

Quantitativement, les calculs ont montré que plus la concentration en cadmium augmentait, plus le gap diminuait (Figure A-9).

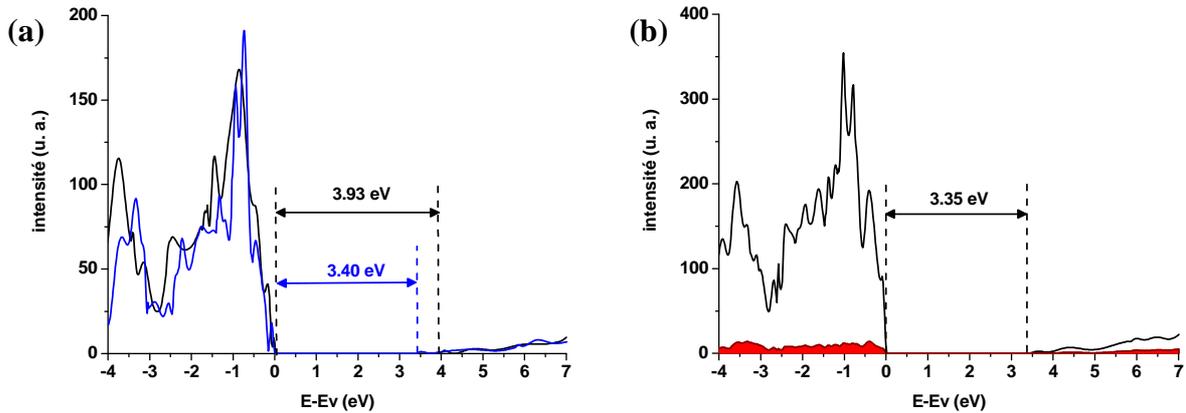


Figure A-8 : (a) DOS du ZnO pur (noire) et DOS d'un ZnO pur à la géométrie optimisée pour le système ZnO:Cd (bleue), (b) DOS totale (noire) et projetée sur le Cd (rouge) du système ZnO:Cd (25 at.%).

En conclusion, il est possible de réaliser du ZnO dopé au cuivre ou au cadmium par voie électrochimique. La présence de ces dopants réduit le gap du ZnO permettant des réaliser des dispositifs électroluminescents émettant dans le violet ou le bleu. La possibilité de jouer sur la concentration en dopant permet de moduler facilement le gap du matériau. Les calculs DFT ont permis de mettre en évidence deux mécanismes différents pour la réduction du gap, dépendant de la nature du dopant. Dans le cas du Cu, c'est la présence d'états localisés sur cet élément dans le gap du ZnO qui est responsable de la diminution du gap. Dans le cas du Cd, c'est la déformation géométrique de la maille induite par le Cd qui implique une diminution du gap. En accord avec les résultats expérimentaux, les calculs montrent que plus la concentration en dopant augmente, plus le gap du système diminue (Figure A-9).

Ce ZnO dopé peut aussi trouver des applications dans les DSSC, car le dopant peut influencer sur le niveau de la bande de conduction.

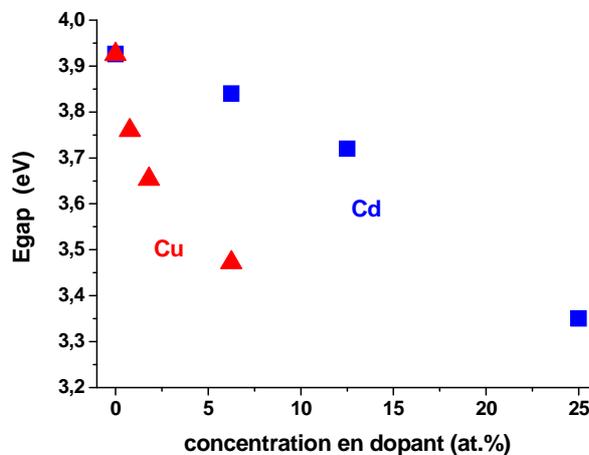


Figure A-9 : Variations du gap calculé pour les systèmes de ZnO dopés par Cu ou Cd à différentes concentrations en dopant.

Annexe IV : Indice de transfert de charge

Dans cette annexe est présenté un nouvel indice permettant de caractériser les transitions à transfert de charge. Ces travaux ont fait l'objet d'un article en cours de soumission. Rappelons que les transitions à transfert de charge apparaissent dans les molécules dites « push-pull » résultant de l'assemblage covalent d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur. Lors de cette transition, la densité électronique diminue au niveau du donneur et augmente au niveau de l'accepteur. L'indice proposé ici permet de calculer non seulement une distance caractéristique associée à ce phénomène de transfert de charge mais aussi de quantifier la « quantité de charge » (la fraction d'électron) transférée ce qui permet, par exemple, de déterminer si l'état excité de la molécule est un état à charges séparées. Ces calculs sont fondés uniquement sur la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental et de la densité électronique de l'état excité, quelle que soit la méthode utilisée pour les déterminer (DFT, post-Hartree-Fock, expérimentale...). Pour y arriver, la procédure suivante est appliquée :

- calcul de la variation de la densité électronique à partir des densités électroniques des états fondamentaux et excités ;
- détermination des barycentres des zones de diminution et d'augmentation de la densité électronique ;
- définition de la distance de transfert de charge à partir des deux barycentres ;
- définition de la charge transférée à partir de l'intégration de la diminution (ou de l'augmentation) de la densité électronique ;
- calcul d'un moment dipolaire associé ;
- détermination de centroïdes mimant les zones de diminution et d'augmentation de la densité électronique suite à la transition.

Comme cas d'étude, nous allons reprendre la première transition électronique calculée en TD-DFT (PBE0[12]/6-31+G(d) [19], PCM [20]) de la molécule L1 présentée au début du chapitre IV dont la variation de densité électronique est représentée sur la Figure A-10a.

En pratique, les calculs sont réalisés de la manière suivante.

Soient $\rho_{GS}(r)$ et $\rho_{EX}(r)$ les densités électroniques de l'état fondamental et de l'état excité. La variation de densité électronique, $\Delta\rho(r)$, est :

$$\Delta\rho(r) = \rho_{EX}(r) - \rho_{GS}(r) \quad (A.8)$$

Soient $\rho_+(r)$ et $\rho_-(r)$ les fonctions représentant respectivement les zones d'augmentation et de diminution de la densité électronique:

$$\rho_+(r) = \begin{cases} \Delta\rho(r) & \text{si } \Delta\rho(r) > 0 \\ 0 & \text{si } \Delta\rho(r) < 0 \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

$$\rho_-(r) = \begin{cases} \Delta\rho(r) & \text{si } \Delta\rho(r) < 0 \\ 0 & \text{si } \Delta\rho(r) > 0 \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Les barycentres de ces zones (notés R_+ et R_-) sont calculés de la manière suivante :

$$R_+ = \frac{\int r \rho_+(r) dr}{\int \rho_+(r) dr} = (x_+, y_+, z_+) \quad (\text{A.11})$$

$$R_- = \frac{\int r \rho_-(r) dr}{\int \rho_-(r) dr} = (x_-, y_-, z_-) \quad (\text{A.12})$$

On en déduit la distance entre les 2 barycentres, d_{CT} :

$$d_{CT} = |R_+ - R_-| \quad (\text{A.13})$$

En intégrant la densité $\rho_+(r)$ (ou $\rho_-(r)$), une charge transférée peut être définie, q_{CT} . Pour une excitation monoélectronique, cette charge est attendue entre 0 et 1. Connaissant la charge transférée et la distance de transfert de charge, il est possible de définir un moment dipolaire (μ_{CT}), dont la norme est calculée ainsi :

$$\|\mu_{CT}\| = d_{CT} \int \rho_+(r) dr = -d_{CT} \int \rho_-(r) dr = d_{CT} q_{CT} \quad (\text{A.14})$$

Cette valeur doit être identique à la différence entre les moments dipolaires calculés pour les états excités et fondamentaux.

Les centroïdes sont définis à partir des écarts-types (σ_{aj} , $j=x, y, z$, $a=+$ ou $-$) :

$$\sigma_{aj} = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_a(r_i) (j_i - j_a)^2}{\sum_i \rho_a(r_i)}} \quad (\text{A.15})$$

Et les deux centroïdes sont ensuite décrit par les relations suivantes.

$$C_+(r) = A_+ e \left(-\frac{(x - x_+)^2}{2\sigma_{+x}^2} - \frac{(y - y_+)^2}{2\sigma_{+y}^2} - \frac{(z - z_+)^2}{2\sigma_{+z}^2} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$C_-(r) = A_- e \left(-\frac{(x - x_-)^2}{2\sigma_{-x}^2} - \frac{(y - y_-)^2}{2\sigma_{-y}^2} - \frac{(z - z_-)^2}{2\sigma_{-z}^2} \right) \quad (\text{A.17})$$

Les préfacteurs (A_+ et A_-) peuvent être choisis de sorte que l'intégration des centroïdes soit égale à celle des zones d'augmentation ou de diminution de la densité électronique.

$$A_+ = \frac{\int \rho_+(r) dr}{\int e \left(-\frac{(x - x_+)^2}{2\sigma_{+x}^2} - \frac{(y - y_+)^2}{2\sigma_{+y}^2} - \frac{(z - z_+)^2}{2\sigma_{+z}^2} \right) dr} \quad (\text{A.18})$$

$$A_- = \frac{\int \rho_-(r) dr}{\int e \left(-\frac{(x - x_-)^2}{2\sigma_{-x}^2} - \frac{(y - y_-)^2}{2\sigma_{-y}^2} - \frac{(z - z_-)^2}{2\sigma_{-z}^2} \right) dr} \quad (\text{A.19})$$

Pour la molécule L1, les résultats sont présentés sur la Figure A-10. La distance de transfert de charge associée à la première transition électronique est de 5,4 Å, la fraction d'électron échangée est de 0,8. Le moment dipolaire associé, μ_{CT} , est de 20,5 Debye ce qui est proche de la variation de moment dipolaire calculée entre l'état fondamental et l'état excité, 20,3 Debye. Le recouvrement important entre les centroïdes et la valeur de la charge échangée inférieure à 1 montrent que la première transition électronique de la molécule L1, bien qu'à transfert de charge, ne conduit pas à un système à charges séparées.

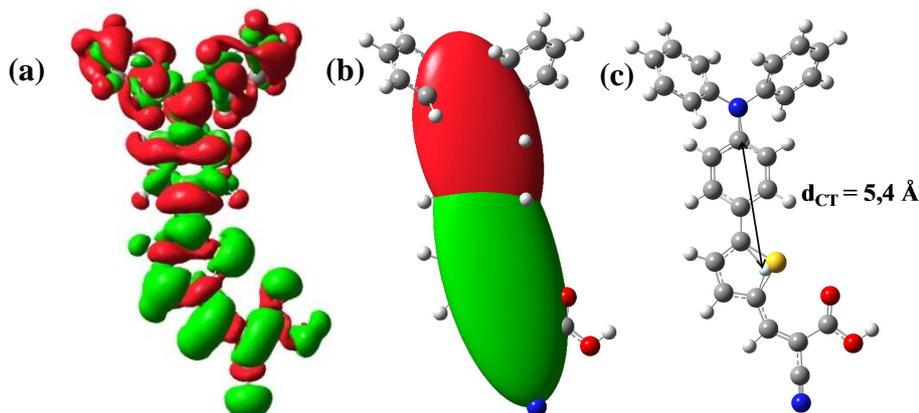


Figure A-18 : (a) Variation de la densité électronique pour la première transition de la molécule L1 (Chapitre IV), (b) centroïdes associées à cette variation de densité et (c) représentation de la distance de transfert de charge.

Bien que cet indice puisse servir à comparer différents membres d'une famille de molécules (comme ce qui a été fait au cours de cette thèse), il peut aussi servir d'outil pour des développements méthodologiques. En effet, il est connu que la TD-DFT associée à des fonctionnelles GGA ou hybrides classiques (comme PBE0 ou B3LYP) reproduit mal les transitions à transfert de charge si le recouvrement entre les orbitales de départ et d'arrivée est faible. Il est possible d'imaginer un critère fondé à la fois sur la valeur de d_{CT} et sur les étalements des deux centroïdes (reliés à leurs écarts-types) qui représenterait le recouvrement entre les deux centroïdes. Si ce critère indique un faible recouvrement alors la méthode utilisée n'est pas adaptée à l'étude de cette transition. Un travail préliminaire sur une famille de molécule « push-pull » a permis de définir un critère quantitatif pour déterminer si une transition à transfert de charge sera correctement reproduite par la fonctionnelle PBE0.

Annexe V : Protocole de synthèse des colorants pyridiniums.

Le schéma de synthèse des trois colorants est le suivant.

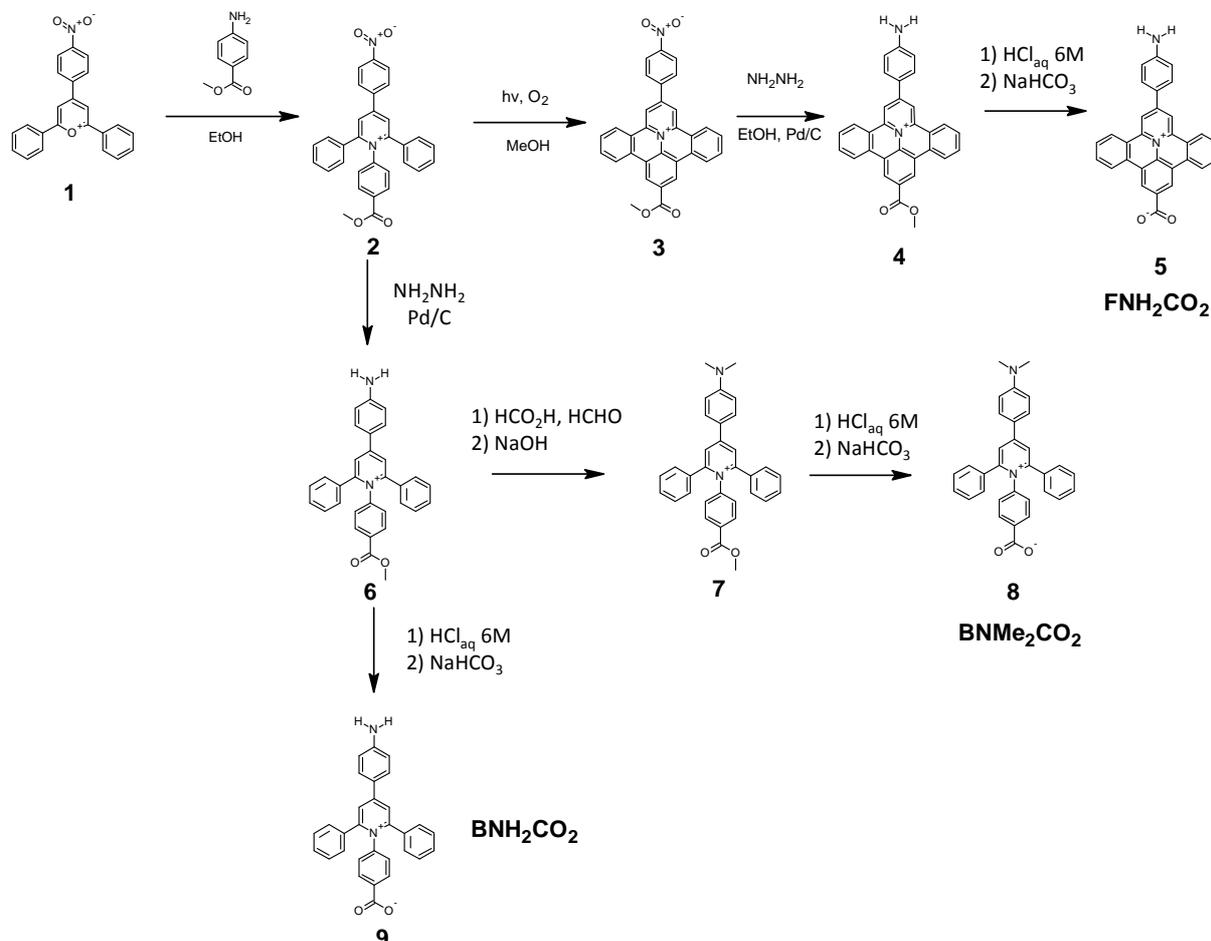


Figure A-11 : Schéma de synthèse des colorants BNH_2CO_2 , BNMe_2CO_2 et FNH_2CO_2

Protocole :

Synthèse de 2 :

Dans un ballon de 50 ml sont introduits le 4-méthylaminobenzoate ($m = 0,924$ g, $n = 6,11$ mmol, 0,87 eq), le pyrylium tétrafluoroborate ($m = 3,1$ g, $n = 7,02$ mmol, 1 eq) et l'acétate de sodium anhydre ($m = 2,533$ g, $n = 30,90$ mmol, 4,4 eq) et de l'éthanol absolu ($v = 45$ mL). Le mélange est placé sous argon et sous agitation magnétique. Le système est chauffé au reflux pendant 23h. Un solide noir se forme (et s'accroche à l'olive aimantée). Le ballon est ensuite placé au frigo pendant 3h. Un solide blanchâtre se forme en plus du précipité noir. Le surnageant est orange. Le solide est séparé du surnageant par filtration et lavé à l'éther diéthylique ($v = 3 \times 20$ mL). Le précipité est mis en suspension dans du dichlorométhane et ainsi lavé pour extraire le pyridinium. L'opération est répétée jusqu'à ce que le dichlorométhane de lavage soit presque incolore. Il reste sur le fritté un solide blanc (l'acétate de sodium insoluble). Le filtrat organique est ensuite évaporé à sec. Il reste une huile très

sombre dans le fond du ballon. Cette huile est reprise à l'acétate d'éthyle ($v = 10$ mL) et la solution est versée goutte à goutte dans un grand volume d'éther diéthylique ($v = 250$ mL) vigoureusement agité. Un précipité blanchâtre se forme, qui est filtré et lavé à l'éther diéthylique jusqu'à décoloration de l'éther de lavage (originellement de couleur marron). Le précipité est séché. En dépit d'une RMN ^1H semblant indiquer que le produit est très propre, une CCM du produit montre qu'il existe néanmoins une impureté colorée qui migre avec le front d'éluant. Le précipité est donc chromatographié sur Al_2O_3 basique préparée dans le dichlorométhane. La colonne est réalisée avec un gradient d'éluant dichlorométhane/acétone (le produit commence à sortir à partir du mélange v/v 95/5). Les fractions contenant le produit (sans impureté colorée) sont rassemblées et concentrées. Un solide blanchâtre est obtenu ($m = 2.175$ g). Rdt : 62%.

RMN ^1H (500 MHz, AN) 3,81 ppm (s, 2H), 7,36-7,43 ppm (m, 12H), 7,77 ppm (d, 2H, $J=8,0$ Hz), 8,28 ppm (d, 2H, $J=8,5$ Hz), 8.45-8,50 ppm (m, 4H).

RMN ^{13}C (126 Mhz, AN) 166,78 ppm, 151,23 ppm, 149,35 ppm, 144,88 ppm, 141,74 ppm, 136,42 ppm, 133,08 ppm, 132,78 ppm, 132.34 ppm, 131,59 ppm, 129.98 ppm, 129,51 ppm, 127,05 ppm, 126,04 ppm, 125,83 ppm, 125,35 ppm, 121,24 ppm.

m/z calculé pour $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$ 487,525 [$\text{M}-\text{BF}_4^-$], trouvé 487,27.

Synthèse de **3**.

Dans un réacteur photochimique est introduite une solution de **2** ($m = 1,012$ g, $n = 1,8$ mmol) dans du méthanol ($v = 350$ mL) saturé en oxygène. Le système est placé sous agitation magnétique et muni d'un bullage de dioxygène. Une lampe UV irradie le mélange pendant 8h. Une solution jaune avec un précipité jaune orangé est obtenue. Le méthanol est évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que 150 mL de mélange. 50 mL d'acétate d'éthyle sont alors ajoutés. Le mélange est concentré jusqu'à ce qu'il ne reste que 10-15 mL de solution. Le surnageant est retiré et le précipité est lavé à l'acétate d'éthyle ($v = 2 \times 20$ mL) et séché à l'éther diéthylique puis à l'étuve ($m = 175$ mg. Rdt = 17%).

RMN ^1H (500 MHz, DMSO) 4.12 ppm (s, 2,7 H), 8.09 ppm (t, 2H, $J=7,2$ Hz), 8,19 ppm (t, 2H, $J=7,2$ Hz), 8,57 ppm (d, 2H, $J=8,0$ Hz), 8,83 ppm (d, 2H, $J=7,5$ Hz), 9,07 ppm (d, 2H, $J=7,5$ Hz), 9,45 ppm (d, 2H, $J=8,0$ Hz), 9.53 ppm (s, 2H), 9,87 ppm (s, 2H).

RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO) 119,19 ppm, 123,34 ppm, 123,69 ppm, 124,06 ppm, 124,97 ppm, 127,51 ppm, 127,80 ppm, 129,42 ppm, 130,32 ppm, 130,70 ppm, 131,12 ppm, 134,48 ppm, 139,64 ppm, 142,79 ppm, 147,32 ppm, 149,27 ppm, 164,72 ppm.

m/z calculé pour $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4$ 483,493 [$\text{M}-\text{BF}_4^-$], trouvé 483,22.

Synthèse de **4**.

Dans un bicol de 100 mL sont introduits de l'éthanol absolu ($v = 60$ mL), le catalyseur Pd/C ($m = 75$ mg) et **3** ($m = 0,1$ g ; $n = 0,18$ mmol ; 1eq). Le mélange est placé sous argon et sous agitation magnétique. Le système est porté au reflux pendant 1h30. Une solution contenant d'hydrazine (N_2H_4 55% in H_2O ; $v = 0,05$ mL ; $n = 0,9$ mmol, 5eq) dans l'éthanol ($v = 1,25$ mL) est préparée. Cette solution est lentement injectée dans le milieu réactionnel à l'aide d'une seringue, sur une période de 15 minutes ; le milieu réactionnel est maintenu au reflux une heure supplémentaire. Dès l'ajout des premières gouttes la solution prend une couleur orange. La réaction est suivie par CCM (Al_2O_3). Le milieu réactionnel est laissé revenir à TA puis est versé dans une ampoule à décanter contenant un mélange de dichlorométhane ($v = 90$ mL), d'eau ($v = 90$ mL) et d'acétonitrile ($v = 90$ mL), auquel est ajoutée une solution aqueuse saturée en NH_4BF_4 ($v = 25$ mL). Après agitation, la phase organique est récupérée (phase aqueuse incolore). La phase organique est séchée (ne pas utiliser $MgSO_4$) puis concentrée à sec. Un solide hétérogène rouge blanchâtre est obtenu (chargé en sel). Ce solide est dissous dans un minimum de DMSO puis la solution est versée goutte à goutte dans 250 ml d'eau (formation d'un précipité). La solution est filtrée et le solide est lavé par quelques mL d'eau et est séché par Et_2O ($m = 77$ mg ; Rdt 79%).

RMN 1H (500 MHz, DMSO) 3,98 ppm (s, 2,3H), 6,51 ppm (s, 2H), 6,79 ppm (d, 2H, $J=8,0$ Hz), 7,70 ppm (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,82 ppm (t, 2H, $J=7,2$ Hz), 8,19 ppm (d, 2H, $J=8,5$ Hz), 8,44 ppm (d, 2H, $J=8,5$ Hz), 8,80-8,87 (m, 6H).

RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO) 114,02 ppm, 114,14 ppm, 118,67 ppm, 122,90 ppm, 123,11 ppm, 123,43 ppm, 123,60 ppm, 126,70 ppm, 126,92 ppm, 128,94 ppm, 128,99 ppm, 130,70 ppm, 130,98 ppm, 133,50 ppm, 141,06 ppm.

m/z calculé pour $C_{31}H_{25}N_2O_4$ 453,510 [$M-BF_4^-$], trouvé 453,34.

Synthèse de **5**.

Dans un ballon de 250 mL sont introduits **4** ($m = 50$ mg ; $n = 0,1$ mmol) et une solution aqueuse de HCl à 6M ($v = 125$ mL). Le système est placé sous agitation magnétique et au reflux. Initialement trouble la solution jaunâtre devient limpide en 30 min. Après 2h30 de reflux, le chauffage est stoppé. Après être revenu à TA, le milieu réactionnel est concentré à sec. 70 ml d'eau sont ajoutés sur le solide (totalement soluble) et une solution aqueuse de $NaHCO_3$ est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH=7-8. La solution est rouge vif. Le milieu réactionnel est concentré à 1-2 mL. Le précipité apparu est alors filtré et un

solide rouge est obtenu. Ce solide est récupéré, dissous dans un minimum de DMSO, précipité dans Et₂O puis séché (m = 27 mg ; Rdt=62 %).

RMN ¹H (500MHz, DMSO) 6,32 ppm (s, 2H), 6,84 (d, 2H, J=17,0Hz), 7,92-7,96 (m, 2H), 8,07 (t, 2H, J=15,2Hz), 8,41 ppm (d, 2H, J=17,0Hz), 8,82 ppm (d, 1H, J=16,0Hz), 9,28 ppm (d, 2H, J=16,5Hz), 9,36-9,40 ppm (m, 4H).

RMN ¹³C (101MHz, DMSO) 114.3 ppm; 115.0 ppm; 119.8 ppm; 123.4 ppm; 123.8 ppm; 124.4 ppm; 127.4 ppm; 128.4 ppm; 129.3 ppm; 130.2 ppm; 130.8 ppm; 133.7 ppm; 141.2 ppm; 148.7 ppm; 153.6 ppm; 166.7 ppm.

m/z calculé pour C₃₀H₁₉N₂O₂ 439,1447 [M+H⁺], trouvé 439,1443.

Synthèse de **6**.

Dans un bicol de 100 mL sont introduits le nitropyridinium **2** (m = 0,1 g ; 0,19 mmol), le catalyseur Pd/C (m = 75 mg), et de l'éthanol absolu (v = 60 mL). Le mélange est placé sous argon et sous agitation magnétique. Le système est porté au reflux pendant 1h30. Une solution contenant d'hydrazine (N₂H₄ 55% in H₂O ; v = 0,05 mL ; n = 0,9 mmol, 5eq) dans l'éthanol (v = 1,25 mL) est préparée. A l'aide d'une seringue, cette solution est lentement injectée (sur une période de 15 minutes) dans le milieu réactionnel, qui est maintenu au reflux une heure supplémentaire. Dès l'ajout des premières gouttes la solution prend une couleur orange. La réaction est suivie par CCM (Al₂O₃). Revenu à TA, le milieu réactionnel est versé dans une ampoule à décanter contenant un mélange de dichlorométhane (v = 90 mL), d'eau (v = 90 mL) et d'acétonitrile (v = 90 mL), auquel est ajoutée une solution aqueuse saturée en NH₄BF₄ (v = 25 mL). Après agitation, la phase organique est récupérée (phase aqueuse incolore), séchée (ne pas utiliser MgSO₄) puis évaporée à sec. Un solide orange est obtenu. Ce solide est dissous dans un minimum de DMSO puis reprécipité dans l'eau (v = 250 mL) afin d'éliminer le sel en impureté (soluble dans la phase aqueuse). La solution est filtrée et le solide est lavé par quelques mL d'eau puis séché par Et₂O (m = 66 mg ; Rdt = 64%).

RMN ¹H (500 MHz, AN) 3,79 ppm (s, 2,3H), 5,31 ppm (s, 2H), 6,82 ppm (d, 2H, J=9,0Hz), 7,31-7,40 ppm (m, 12H), 7,72 ppm (d, 2H, J=7,0Hz), 7,94 ppm (d, 2H, J=9,0Hz), 8,17 ppm (s, 2H).

RMN ¹³C(126 MHz, AN) 131,75 ppm, 170,55 ppm, 179,90 ppm, 233,03 ppm, 235,67 ppm, 238,37 ppm, 240,56 ppm, 246,74 ppm, 247,67 ppm, 247,71 ppm, 247,96 ppm, 248,01 ppm, 248,05 ppm, 248,17 ppm, 248,50 ppm, 249,16 ppm, 249,60 ppm, 251,55 ppm, 261,00 ppm.

Synthèse de **7**.

Dans un ballon de 250 mL sont introduits **6** ($m = 0,206 \text{ g}$; $n = 0,38 \text{ mmol}$), de l'acide formique ($v = 120 \text{ mL}$; $n = 3,2 \text{ mol}$) et du paraformaldéhyde ($m = 1,059 \text{ g}$; $n = 35,3 \text{ mmol}$). Le système est placé sous agitation magnétique et chauffé à 80°C . Le composé **6** est soluble mais pas le paraformaldéhyde. La couleur du mélange passe de jaune citron à orange. Après 1h de réaction, la CCM montre qu'il n'y a plus d'amine de départ (**6**). Le milieu réactionnel est alors refroidi par un bain de glace et transféré dans un ballon de 1 L (lui aussi refroidi par un bain de glace). Une solution aqueuse de soude (120 g de NaOH dans 250 mL d'eau) est alors ajoutée très précautionneusement au milieu réactionnel jusqu'à $\text{pH}=7$. Un précipité et une huile se sont formés. L'ensemble est extrait au dichlorométhane ($v = 3 \times 300 \text{ mL}$). La phase organique rouge est séchée et évaporée à sec. Le solide est chromatographié sur Al_2O_3 neutre (colonne de faible hauteur). Un gradient d'éluants est utilisé (CH_2Cl_2 , Acétone puis AN). Un produit bleu passe en tête de colonne, puis le bon produit sort avec le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Acet } 1/1$ et passe jusqu'à l'utilisation de AN ($m = 139 \text{ mg}$; Rdt 38%).

RMN ^1H (500 MHz, AN) 3,11 ppm (s, 6H), 3,79 ppm (s, 3H), 6,88 ppm (d, 2H, $J=18,5\text{Hz}$), 7,29-7,39 ppm (m, 12H), 7,72 ppm (d, 2H, $J=17,0\text{Hz}$), 8,04 ppm (d, 2H, $J=18,5\text{Hz}$), 8,18 ppm (s, 2H).

m/z calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ 485,595 [$\text{M}-\text{BF}_4^-$], trouvé 485,35.

Synthèse de **8**.

Dans un ballon de 250 mL sont introduits **7** ($m = 110 \text{ mg}$; $n = 0,19 \text{ mmol}$) et une solution aqueuse de HCl à 6M ($v = 125 \text{ mL}$). Le système est placé sous agitation magnétique et au reflux. Initialement trouble, la solution jaunâtre devient limpide en 30 min. Après 2h30 de reflux, le chauffage est stoppé. Après être revenu à TA, le milieu réactionnel est évaporé à sec. Le solide est totalement solubilisé dans l'eau ($v = 70 \text{ mL}$) et une solution aqueuse de NaHCO_3 est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH}=7-8$. Le produit est extrait par 3 fois avec un mélange de dichlorométhane ($v = 150 \text{ mL}$) et d'acétonitrile ($v = 5 \text{ mL}$). La phase organique est séchée et évaporée à sec. Le solide est récupéré, dissous dans un minimum de DMSO et précipité dans Et_2O ($m = 84 \text{ mg}$; Rdt quantitatif).

m/z calculé pour $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ 471,568 [$\text{M}+\text{H}^+$] trouvé 471,27.

Synthèse de **9**

Dans un ballon de 250 ml sont introduits 210 mg de **7** (0,39 mmol, 1eq) et une solution aqueuse de HCl à 6M ($v = 125 \text{ mL}$). Le système est placé sous agitation magnétique et au

reflux. Initialement trouble, la solution jaunâtre devient limpide en 30 min. Après 2h30 de reflux, le chauffage est stoppé. Après être revenu à TA, le milieu réactionnel est évaporé à sec. Le solide est totalement solubilisé dans l'eau ($v = 70$ mL) et une solution aqueuse de NaHCO_3 est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH}=7-8$. Le produit est extrait par 3 fois avec un mélange de dichlorométhane ($v = 150$ mL) et d'acétonitrile ($v = 5$ mL). La phase organique est séchée et évaporée à sec. Le solide est récupéré, dissous dans un minimum de DMSO et précipité dans Et_2O . ($m = 183$ mg ; Rdt quantitatif).

RMN^1H (500 MHz, AN) : 6,45 ppm (s, 1,6H), 6,72 ppm (d, 2), $J=8,5\text{Hz}$), 7,22 ppm (d, 2,2H, $J=8,0\text{Hz}$), 7,33-7,40 ppm (m, 13,3H), 7,50 ppm (d, 2,3H, $J=8,0\text{Hz}$), 8,14 ppm (d, 2H, $J=9,0\text{Hz}$), 8,31 ppm (s, 1,7H).

m/z calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ 443,5153 [$\text{M}+\text{H}^+$], trouvé 443,17

Le schéma de synthèse des six colorants sans groupement d'ancrage est le suivant.

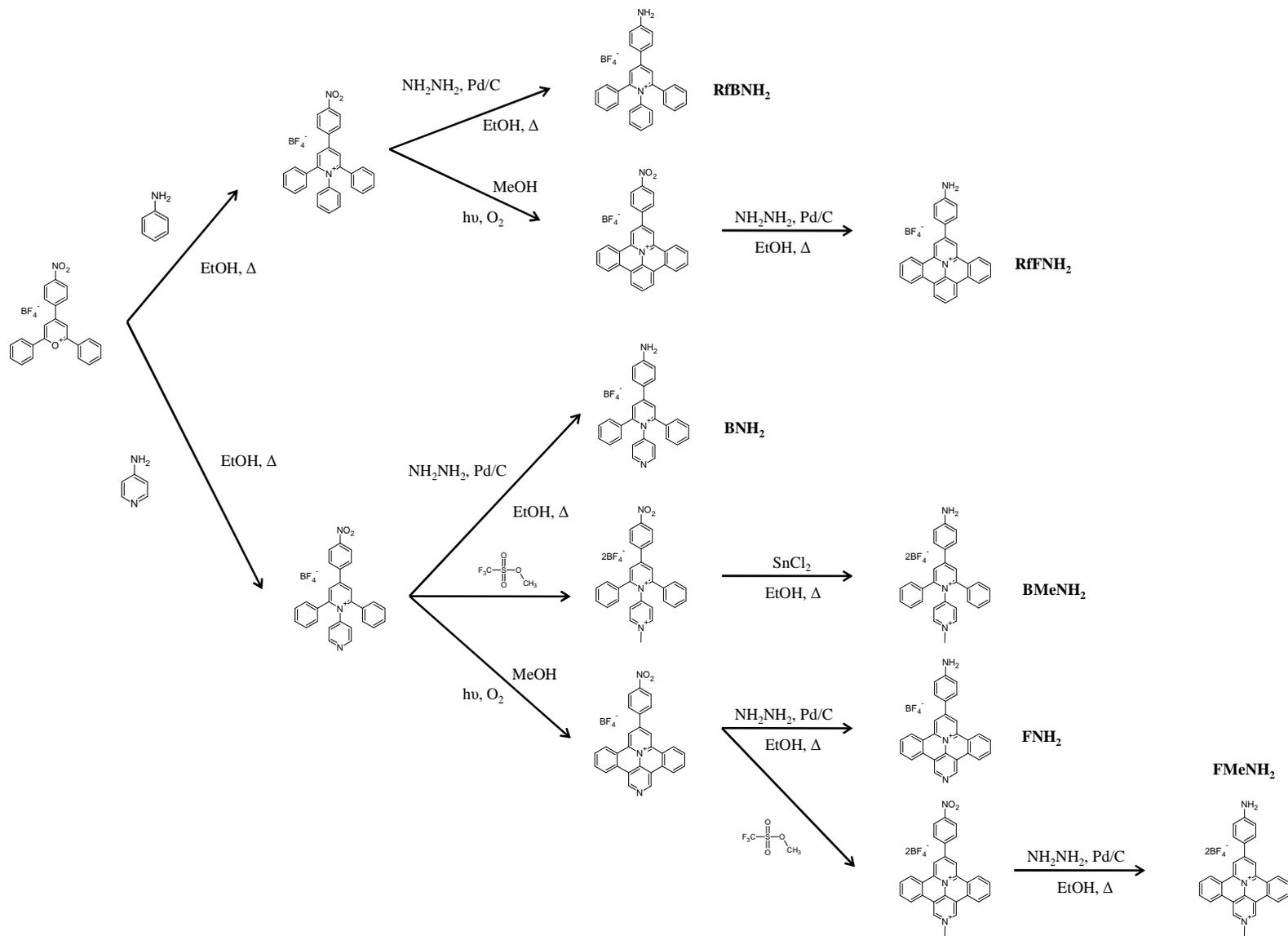


Figure A-12 : Schéma de synthèse des différents colorants pyridiniums.

Annexe VI : Informations complémentaires du chapitre VI

Le Tableau A-1 regroupe les paramètres géométriques de la molécule FNH_2CO_2 en phase gaz ou adsorbée sur une surface {10-10} vierge de ZnO, sur une surface {10-10} hydratée de ZnO sans additif, avec un ion Li^+ ou avec de la MP et adsorbée sur une surface de ZnO de épaisseur de 8 plans atomiques.

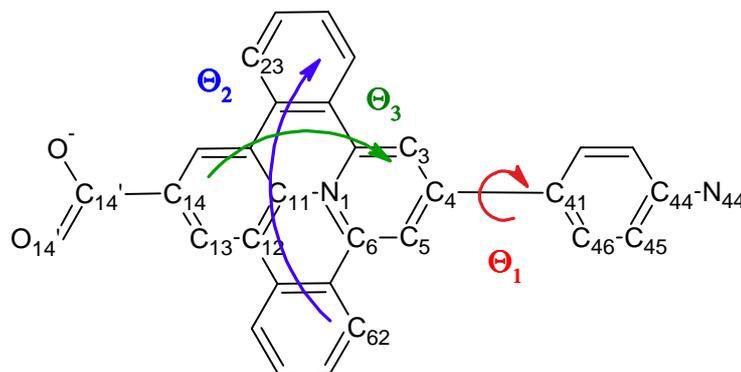


Figure A-13 : Schéma de numérotation et d'attribution des paramètres géométriques

	Gaz	ZnO vierge	ZnO hydraté	+MP	+ Li^+	8 plans atomiques
$d\text{O}_{14}\text{C}_{14}'$	1,247	1,258	1,255	1,255	1,253	1,255
$d\text{C}_{14}'\text{C}_{14}$	1,554	1,508	1,508	1,508	1,502	1,506
$d\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	1,386	1,382	1,387	1,387	1,387	1,387
$d\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	1,394	1,396	1,395	1,395	1,394	1,395
$d\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	1,417	1,415	1,415	1,415	1,415	1,415
$d\text{C}_{11}\text{N}_1$	1,419	1,421	1,418	1,418	1,418	1,418
$d\text{N}_1\text{C}_6$	1,392	1,392	1,391	1,391	1,391	1,391
$d\text{C}_6\text{C}_5$	1,386	1,386	1,390	1,390	1,389	1,390
$d\text{C}_5\text{C}_4$	1,391	1,392	1,388	1,388	1,388	1,388
$d\text{C}_4\text{C}_{41}$	1,470	1,473	1,468	1,470	1,467	1,469
$d\text{C}_{41}\text{C}_{46}$	1,400	1,403	1,400	1,399	1,399	1,401
$d\text{C}_{46}\text{C}_{45}$	1,383	1,383	1,382	1,382	1,382	1,382
$d\text{C}_{45}\text{C}_{44}$	1,401	1,394	1,401	1,409	1,410	1,401
$d\text{C}_{44}\text{N}_{44}'$	1,391	1,430	1,392	1,393	1,387	1,391
Θ_1	44,38	21,97	43,59	44,43	42,28	43,64
Θ_2	169,00	172,98	170,07	174,95	170,04	170,56
Θ_3	151,56	178,26	161,32	162,60	159,15	161,49
Θ_{ads}	--	5	36	34	42	35

Tableau A-1 : Paramètres géométriques calculés pour les différentes adsorptions de la molécule FNH_2CO_2 sur ZnO (distances en Å et angles en degré). Θ_1 est l'angle dièdre $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_{41}\text{-C}_{46}$. Θ_2 est l'angle dièdre $\text{C}_{23}\text{-C}_{11}\text{-N}_1\text{-C}_{62}$ et Θ_3 est l'angle dièdre $\text{C}_{13}\text{-C}_{11}\text{-N}_1\text{-C}_3$.

La géométrie d'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur une surface de $\{10-10\}$ de ZnO hydratée épaisse de 8 plans atomiques est présentée sur la Figure A-14a et la DOS de ce système est présentée sur la Figure A-14b.

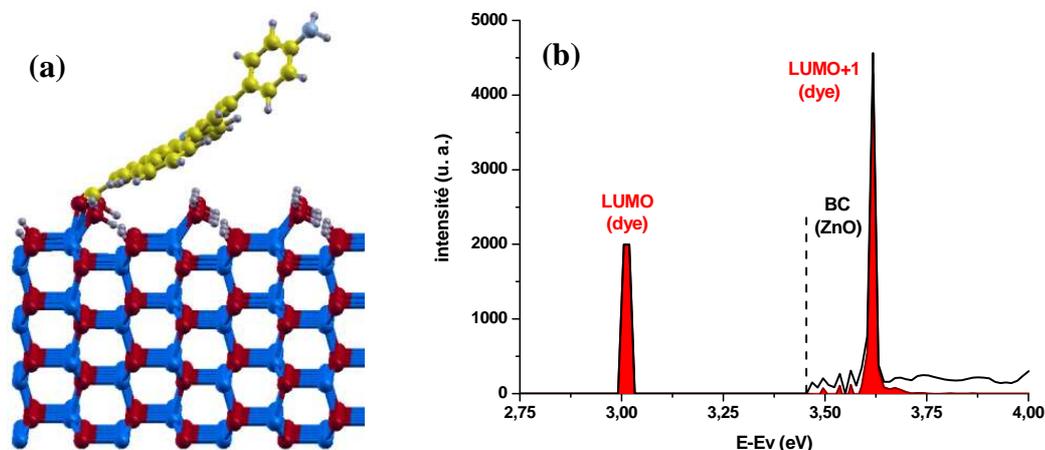


Figure A-14 : (a) Structure optimisée de l'adsorption de la molécule FNH_2CO_2 sur une surface $\{10-10\}$ passivée de ZnO d'une épaisseur de 8 plans atomiques. (b) DOS totale (en noir) et projetée sur le colorant (en rouge) correspondantes.

Le tableau suivant regroupe les paramètres géométriques de l'adsorption des trois colorants pyridiniums sur les surfaces de ZnO et de TiO_2 .

	BNH_2CO_2 ZnO	BNH_2CO_2 TiO_2	BNMe_2CO_2 ZnO	BNMe_2CO_2 TiO_2	FNH_2CO_2 ZnO	FNH_2CO_2 TiO_2
$d\text{O}_{14}\text{C}_{14}$	1,256	1,256	1,256	1,256	1,255	1,261
$d\text{C}_{14}\text{C}_{14}$	1,505	1,517	1,505	1,516	1,508	1,514
$d\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	1,398	1,394	1,398	1,394	1,387	1,387
$d\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	1,385	1,390	1,385	1,389	1,395	1,393
$d\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	1,389	1,391	1,389	1,391	1,415	1,414
$d\text{C}_{11}\text{N}_1$	1,462	1,456	1,462	1,455	1,418	1,415
$d\text{N}_1\text{C}_6$	1,379	1,373	1,379	1,374	1,391	1,391
$d\text{C}_6\text{C}_5$	1,378	1,386	1,378	1,382	1,390	1,390
$d\text{C}_5\text{C}_4$	1,404	1,401	1,405	1,403	1,388	1,392
$d\text{C}_4\text{C}_{41}$	1,462	1,467	1,464	1,465	1,468	1,469
$d\text{C}_{41}\text{C}_{46}$	1,403	1,402	1,402	1,403	1,400	1,402
$d\text{C}_{46}\text{C}_{45}$	1,380	1,384	1,380	1,380	1,382	1,384
$d\text{C}_{45}\text{C}_{44}$	1,402	1,403	1,410	1,412	1,401	1,403
$d\text{C}_{44}\text{N}_{44}$	1,387	1,389	1,384	1,375	1,392	1,389
Θ_1	28,11	33,99	28,22	23,94	43,59	36,90
Θ_2	127,81	159,44	127,42	160,39	170,07	161,66
Θ_3	130,57	113,42	131,39	113,09	161,32	150,58
Θ_{ads}	46	69	46	68	36	46

Tableau A-2 : Paramètres géométriques calculés pour les adsorptions des colorants pyridiniums sur ZnO et TiO_2 (distances en Å et angles en degré).. Θ_1 est l'angle dièdre $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_{41}\text{-C}_{46}$. Θ_2 est l'angle dièdre $\text{C}_{23}\text{-C}_{11}\text{-N}_1\text{-C}_{62}$ et Θ_3 est l'angle dièdre $\text{C}_{13}\text{-C}_{11}\text{-N}_1\text{-C}_3$.

Références des Annexes

- [1] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841-6851.
- [2] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, 2010.
- [3] Sony, (n.d.) www.sony.net/Fun/design/activity/sustainable/dssc.
- [4] J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 325-333.
- [5] J. Bisquert, *Journal Of Electroanalytical Chemistry* 646 (2010) 43-51.
- [6] G.J. Brug, V.D.E. A.L.G., M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *Journal Of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275-295.
- [7] B.E. Sernelius, K.F. Bergren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244.
- [8] K.W. Liu, M. Sakurai, M. Aono, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 043516.
- [9] F.J. Owens, *J. Magn. Magn. Meter* 321 (2009) 3734-3737.
- [10] Y.-Z. Zheng, X. Tao, Q. Hou, D.-T. Wang, W.-L. Zhou, J.-F. Chen, *Chem. Mat.* (2010) 101210074754023.
- [11] V.R. Saunders, C.R. R. Dovesi, R. Orlando, C.Z.-W. M., N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *Crystal09'Manual* (n.d.).
- [12] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158-6170.
- [13] P. Durand, J.-C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta.* 38 (1975) 283.
- [14] J.-C. Barthelat, P. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [15] J.-C. Barthelat, P. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [16] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-296.
- [17] L.-H. Ye, A. Freeman, B. Delley, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 73-76.
- [18] Y.-S. Kim, Y.-C. Chung, *Journal Of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25 (2007) 2616.
- [19] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J. a Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- [20] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027-2094.

Liste des publications rédigées

2009

T. Le Bahers, C. Adamo, I. Ciofini, “Theoretical determination of the pK_as of the 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid: A DFT based approach”, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 472, 30-34.

T. Le Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, I. Ciofini, “A TD-DFT investigation of ground and excited state properties in indoline dyes used for dye-sensitized solar cells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11276-11284.

2010

T. Le Bahers, S. Di Tommaso, C. Peltier, G. Fayet, R. Giacobazzi, V. Tognetti, A. Prestianni, F. Labat, “Acridine orange in a pumpkin-shaped macrocycle: Beyond solvent effects in the UV–visible spectra simulation of dyes”, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, 954, 45-51.

T. Le Bahers, C. Adamo, I. Ciofini, “Photophysical Properties of 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid as a function of the pH: A TD-DFT Investigation”, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5932-5939.

T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, “Solvent and additives effects on the open circuit voltage of ZnO based Dye-sensitized-solar cells: a combined theoretical and experimental study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 14710-14719.

V. M. Guérin, C. Magne, T. Pauporté, **T. Le Bahers**, J. Rathousky, “Comparison of Nanoporous and Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye Sensitized Solar Cell Applications”, *ACS Materials and Interfaces* **2010**, 2, 3677-3685.

2011

T. Le Bahers (corresponding author), T. Pauporté, F. Labat, G. Lefèvre, I. Ciofini, “Acetylacetone, a promising anchoring group for ZnO-based organic-inorganic hybrid materials: a combined experimental and theoretical study”, *Langmuir*, **2011**, 27, 3442-3450.

T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Labat, F. Odobel, I. Ciofini, “Promising anchoring groups for ZnO-based hybrid materials: a periodic DFT investigation”, *Int. J. Quantum. Chem.*, **2011**, accepted.

T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, P. P. Lainé, I. Ciofini, “Theoretical procedure for optimizing Dye-Sensitized Solar Cells: From electronic structure to photovoltaic efficiency”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8005-8013.

O. Lupan, T. Pauporté, **T. Le Bahers**, I. Ciofini, B. Viana, “Tuning of the Wavelength Emission of ZnO Nanowires-based Light Emitting Diodes by Cu-doping: Experimental and Computational Insights” *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3564-3572.

O. Lupan, T. Pauporté, **T. Le Bahers**, I. Ciofini, B. Viana, “High aspect ratio ternary $Cd_xZn_{1-x}O$ nanowires by electrodeposition for light emitting diode applications” *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14548-14558.

T. Le Bahers (corresponding author), C. Adamo, I. Ciofini, “A qualitative index of spatial extent in Charge Transfer excitations” *J. Chem. Comput. Theory* **2011**, *7*, 2498-2506.

Résumé

Cette dernière décennie a montré que les cellules solaires à colorants étaient une technologie photovoltaïque économiquement viable. Malgré les nombreuses études réalisées dans ce domaine, force est de constater que les rendements de photoconversion n'ont toujours pas dépassé 12% avec ce type de cellule.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans une optique d'optimisation des cellules solaires à colorants.

Pour y parvenir, une approche joignant la théorie et l'expérience a été développée. Par des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), une nouvelle famille de colorants, caractérisée par la présence d'un groupement pyridinium, a été étudiée afin d'en choisir les membres les plus aptes à générer un photocourant. En combinant une approche moléculaire et périodique, les calculs ont permis de comprendre différents mécanismes intervenant dans le fonctionnement de la cellule solaire conduisant à une optimisation théorique de certains constituants de la cellule comme la composition de l'électrolyte ou le colorant.

Parallèlement aux calculs, une méthodologie de construction et de caractérisation des cellules basée sur l'utilisation de ZnO comme semiconducteur a été mise en place au sein du laboratoire. La synthèse de ces nouveaux colorants a aussi été réalisée au cours de ce travail de doctorat. La conception et la caractérisation expérimentales de cellules utilisant ces colorants a permis de valider le protocole théorique développé ouvrant la voie à une optimisation *ab initio* des cellules solaires à colorants.