

N° d'ordre : 3310

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Mervyn de BORNIO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

**Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des
dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide.**

Application à la conversion photovoltaïque.

Soutenue le 19 décembre 2006

Après avis de :

| | | |
|-------------|--|--------------------|
| D. Grosso | Maître de Conférence, Université Paris 6 | Rapporteurs |
| P. Hudhomme | Professeur, Université d'Angers | |

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|-------------|--|------------------------------|
| D. Grosso | Maître de Conférence, Université Paris 6 | Rapporteur |
| P. Hudhomme | Professeur, Université d'Angers | Rapporteur |
| D. Bassani | Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux 1 | Président, Rapporteur |
| H. Cachet | Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6 | Examineur |
| T. Toupance | Professeur, Université Bordeaux 1 | Directeur |
| F. Vallée | Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux 1 | Directeur |

*« Si l'on se préoccupait trop de l'achèvement des choses, on
n'entreprendrait jamais rien »*

François I^{er}

Pendant la construction du château de Chambord

Roi de France (1494 – 1547)

*« Pour aborder l'étude de la chimie avec succès, il faut être avant tout
sain d'esprit et de corps. Celui qui se laisse égarer par la vanité ou les
vices qui l'accompagnent est aussi incapable de se livrer aux opérations
de notre art que celui qui est aveugle ou manchot »*

*« La première chose essentielle en chimie, c'est que vous devez effectuer
des travaux appliqués et des expériences, car celui qui n'effectue pas de
travail appliqué et d'expérience n'atteindra jamais les plus hauts degrés
de la connaissance »*

Jâbir Ibn Hayyân

Chimiste, alchimiste (721 (Iran) – 815 (Irak))

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO, UMR-CNRS 5802) et du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH, UMR-CNRS 5798).

Je remercie Messieurs Jean-Pierre Desvergne et Bernard Jousseume, directeurs successifs du LCOO, messieurs Bernard Maillard et Thierry Toupance, coordonnateurs successifs du groupe Matériaux, ainsi que monsieur Fabrice Vallée, directeur du CPMOH pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et équipes.

Je remercie Messieurs David Grosso (Maître de conférence, Paris 6) et Pietrick Hudhomme (Professeur, Angers) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et messieurs Hubert Cachet (Directeur de Recherches, Paris 6) et Dario Bassani (Directeur de Recherches, Bordeaux 1) pour l'examen de mon manuscrit. Je remercie doublement Dario pour avoir accepté la tâche de Président et de rapporteur de soutenance.

Je remercie également Bernard Jousseume pour sa disponibilité et ses conseils avisés concernant la chimie des organostanniques et Eric Fouquet pour ses conseils sur les couplages de Stille.

Mes remerciements les plus chaleureux iront à Thierry Toupance qui a encadré mon travail avec compétence, disponibilité et efficacité. Un grand merci pour son travail de relecture du manuscrit.

Je remercie Fabrice Vallée et Natalia Del Fatti pour leur aide lors des essais de mesures femtosecondes.

Ainsi que tous ceux qui ont contribué à ce travail, J.C. Lartigue et C. Vitry du CESAMO, H. Allouchi (Tours), E. Abraham et G. Jonusauskas (CPMOH), E. Sellier (CREMEM) et J. Brötz (TUD, Allemagne) pour leur aide précieuse dans la caractérisation des molécules et films préparés.

Un grand remerciement à tous les membres du LCOO et du groupe Matériaux, pour leurs conseils, leur disponibilité et leur gentillesse. Odile et Titi sans qui nous ne pourrions travailler, Lolo l'homme au solvant, Fabrice et Marc sans qui l'informatique serait une horreur, ...

Et puis tous mes compères étudiants, thésards et/ou postdocs du groupe. Les anciens, Gaëlle « GB », Han, Sandrine, Mélanie notre « mère sup. » à tous (...), Fabrice Dusse, puis mes contemporains, Hicham, Olivier (3-1 !), Marie-Thérèse, Raphaël, Zoé ... Ceux du début Pascal et Emilie (REU), ... Les stagiaires qui m'ont aidé lors de leur passage au labo, Marie-Jessica et Milcard, ... Trop de gens à citer !

L'école doctorale des sciences chimiques, Cathie, Messieurs François Carmona et Laurent Servant, pour leur aide et leur soutien au cours de cette expérience doctorale.

Un dernier merci, mais non des moindres, à Maude M³, ma famille (Katia, Jac, Babou, etc...) et la sienne, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont permis d'être ici (C. Chavis, C. Guerin, le programme REU, Mathilde, etc...).

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| SOMMAIRE | 1 |
| REFERENCES DES COMPOSES SYNTHETISES | 5 |
| ABREVIATIONS UTILISEES | 6 |
| INTRODUCTION | 8 |
| CHAPITRE I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | 15 |
| I. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES | 16 |
| I.1. Cellules classiques | 17 |
| I.1.1. Les cellules dites « classiques » | 20 |
| I.1.2. Photosensibilisation d'un oxyde métallique | 22 |
| I.2. Caractérisation des cellules solaires | 25 |
| I.2.1. Caractéristique I-V d'une photopile | 25 |
| I.2.2. Efficacité de la conversion en fonction des longueurs d'onde absorbées ou IPCE. | 27 |
| II. ELECTRODES NANOCRISTALLINES PHOTOSENSIBILISEES | 27 |
| II.1. Description des électrodes | 27 |
| II.2. Description des processus électroniques | 29 |
| II.2.1. Généralités | 29 |
| II.2.2. Cas du dioxyde de titane TiO ₂ | 34 |
| II.2.3. Cas de l'oxyde de zinc ZnO | 45 |
| II.2.4. Cas du dioxyde d'étain SnO ₂ | 47 |
| II.2.5. Conclusions | 52 |
| III. NOUVELLES APPROCHES | 53 |
| III.1.1. Les systèmes cœur-écorce | 53 |
| III.1.2. Les super-sensibilisateurs | 55 |
| IV. CONCLUSIONS | 56 |
| CHAPITRE II SYNTHÈSE DES PRECURSEURS | 60 |
| I. SYNTHÈSE DES CHROMOPHORES | 61 |
| I.1. Rappels bibliographiques | 62 |
| I.1.1. Monoorganotrialkylcynylétains | 62 |
| I.1.2. Monoorganotrichloroétains | 63 |

| | | |
|--|---|------------|
| I.1.3. | Monoorganotricyclohexylétains | 64 |
| I.1.4. | Conclusions et bilan | 71 |
| I.2. | Synthèses | 72 |
| I.2.1. | Synthèse des synthons de départ | 72 |
| I.2.2. | Réactions de couplage | 75 |
| I.2.3. | Synthèse des dérivés trialcynylés | 82 |
| II. | CARACTERISATIONS DES CHROMOPHORES | 83 |
| II.1. | Etude par résonance magnétique nucléaire | 83 |
| II.2. | Propriétés optiques | 89 |
| II.2.1. | Etude statique | 89 |
| II.2.2. | Etude dynamique | 94 |
| II.3. | Etude par voltamétrie cyclique | 96 |
| II.4. | Cristallographie | 100 |
| III. | CONCLUSIONS | 106 |
| CHAPITRE III PREPARATION DE FILMS NANOPOREUX ET NANOCRISTALLINS DE DIOXYDE D'ETAIN | | 108 |
| I. | RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | 110 |
| II. | PREPARATION ET CARACTERISATION DES COLLOÏDES | 111 |
| II.1. | Préparation | 111 |
| II.2. | Caractérisations | 112 |
| II.2.1. | Analyse thermogravimétrique | 112 |
| II.2.2. | Caractérisation de la texture des colloïdes | 117 |
| II.3. | Conclusions | 123 |
| III. | PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS MINCES | 124 |
| III.1. | Méthodes de préparation des films | 124 |
| III.1.1. | Le spin-coating | 125 |
| III.1.2. | Le « Doctor Blade » | 126 |
| III.1.3. | Résultats | 126 |
| III.1.4. | Calcination des films minces | 128 |
| III.2. | Caractérisation des films | 128 |
| III.2.1. | Epaisseur des films | 129 |
| III.2.2. | Morphologie et état de surface | 132 |
| III.2.3. | Cristallinité | 136 |
| IV. | CONCLUSIONS | 141 |

| | | |
|--------------------|---|------------|
| CHAPITRE IV | REALISATION DES CELLULES PHOTOELECTROCHIMIQUES | 143 |
| I. | REALISATION DES CELLULES | 144 |
| I.1. | Modification chimique de surface d'électrodes nanoporeuses et nanocristallines d'oxydes semi-conducteurs | 145 |
| I.2. | Montage de la cellule photoélectrochimique | 149 |
| II. | CARACTERISATIONS | 151 |
| II.1. | Cellules à base de dioxyde d'étain photosensibilisé | 151 |
| II.1.1. | Expériences préliminaires | 151 |
| II.1.2. | Systèmes photosensibilisés par les dérivés trialcynylés 14 | 153 |
| II.1.3. | Espaceur alkyle 14a | 154 |
| II.1.4. | Espaceur aromatique 14d | 158 |
| II.2. | Systèmes photosensibilisés par les dérivés trichlorés 13 | 159 |
| II.2.1. | Espaceur alkyle 13a | 160 |
| II.2.2. | Espaceur aromatique 13d | 160 |
| II.3. | Cellules à base d'oxydes mixtes de type SnO₂-TiO₂ et SnO₂-ZnO | 161 |
| II.4. | Mesure du rendement quantique de conversion IPCE | 163 |
| III. | ETUDE PAR SPECTROSCOPIE FEMTOSECONDE | 165 |
| III.1. | Dispositif pompe/sonde à deux couleurs | 166 |
| III.2. | Résultats et discussion | 169 |
| IV. | DISCUSSION | 170 |
| V. | CONCLUSION | 176 |
| CHAPITRE V | CONCLUSION GENERALE | 178 |
| CHAPITRE VI | PARTIE EXPERIMENTALE | 182 |
| I. | SYNTHESE DES CHROMOPHORES | 183 |
| I.1. | Appareillages et techniques | 183 |
| I.2. | Synthèses | 185 |
| I.2.1. | Espaceurs de type alkyltricyclohexylétain | 185 |
| I.2.2. | Espaceur de type aryltricyclohexylétain | 192 |
| I.2.3. | Les dérivés du pérylène-3,4-dicarboximide | 194 |
| I.2.4. | Le stannylène de Lappert | 196 |
| I.2.5. | Les produits de couplage | 197 |
| II. | PREPARATION DES FILMS MINCES DE SNO ₂ . | 211 |

| | |
|---|------------|
| III. TECHNIQUES | 212 |
| III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 212 |
| III.2. Diffraction des rayons X (DRX) | 213 |
| III.3. Voltamétrie cyclique | 213 |
| III.4. Mesures photoélectrochimiques | 213 |
| ANNEXES | 215 |
| TABLES DES ILLUSTRATIONS | 218 |
| REFERENCES | 223 |
| VALORISATION DES COMPETENCES | 230 |

REFERENCES DES COMPOSES SYNTHETISES

| <i>Référence</i> | <i>Formule semi développée</i> | <i>formule brute</i> | <i>MM (g.mol⁻¹)</i> |
|------------------|---|---|--------------------------------|
| 1 | Cy ₃ Sn-H | C ₁₈ H ₃₄ Sn | 369,18 |
| 2a | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₃ -OH | C ₂₁ H ₄₀ OSn | 427,26 |
| 2b | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₄ -OH | C ₂₂ H ₄₂ OSn | 441,29 |
| 2c | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₆ -OH | C ₂₄ H ₄₆ OSn | 469,34 |
| 3a | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₃ -OTs | C ₂₈ H ₄₆ SnSO ₃ | 581,45 |
| 3b | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₄ -OTs | C ₂₉ H ₄₈ SnSO ₃ | 595,48 |
| 3c | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₆ -OTs | C ₃₁ H ₅₂ SnSO ₃ | 623,53 |
| 4a | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₃ -I | C ₂₁ H ₃₉ SnI | 537,16 |
| 4b | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₄ -I | C ₂₂ H ₄₁ SnI | 551,18 |
| 4c | Cy ₃ Sn-(CH ₂) ₆ -I | C ₂₄ H ₄₅ SnI | 579,23 |
| 5 | Cy ₃ Sn-C ₆ H ₄ -Br | C ₂₄ H ₃₇ BrSn | 524,17 |
| 6 | Cy ₃ Sn-C ₆ H ₄ -SnBu ₃ | C ₃₆ H ₆₄ Sn ₂ | 734,33 |
| 7 | Cy ₃ SnCl | C ₁₈ H ₃₃ SnCl | 403,63 |
| 8 | P*-H | C ₃₆ H ₃₁ NO ₂ | 509,65 |
| 9 | P*-Br | C ₃₆ H ₃₀ NO ₂ Br | 588,55 |
| 10 | Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂ | C ₁₂ H ₃₆ N ₂ Si ₄ Sn | 439,49 |
| 11 | C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₃ -SnCy ₃ | C ₂₇ H ₄₄ Sn | 487,36 |
| 12a | P*-(CH ₂) ₃ -SnCy ₃ | C ₅₇ H ₆₉ NO ₂ Sn | 918,90 |
| 12b | P*-(CH ₂) ₄ -SnCy ₃ | C ₅₈ H ₇₁ NO ₂ Sn | 932,92 |
| 12c | P*-(CH ₂) ₆ -SnCy ₃ | C ₆₀ H ₇₅ NO ₂ Sn | 960,98 |
| 12d | P*-C ₆ H ₄ -SnCy ₃ | C ₆₀ H ₆₇ NO ₂ Sn | 952,91 |
| 13a | P*-(CH ₂) ₃ -SnCl ₃ | C ₃₉ H ₃₆ NO ₂ SnCl ₃ | 775,79 |
| 13d | P*-C ₆ H ₄ -SnCl ₃ | C ₄₂ H ₃₄ NO ₂ SnCl ₃ | 809,81 |
| 14a | P*-(CH ₂) ₃ -Sn(C≡C-C ₄ H ₉) ₃ | C ₅₇ H ₆₃ NO ₂ Sn | 912,85 |
| 14d | P*-C ₆ H ₄ -Sn(C≡C-C ₄ H ₉) ₃ | C ₆₀ H ₆₁ NO ₂ Sn | 946,86 |

Avec P* = N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide

ABREVIATIONS UTILISEES

Dans un souci d'allègement du texte et des schémas, diverses abréviations ont été utilisées.

| Abréviation | Nom | Formule |
|-------------------------------------|---|---|
| Me | groupe méthyle | H ₃ C- |
| Et | groupe éthyle | C ₂ H ₅ - |
| <i>i</i>-Pr | groupe iso-propyle | (CH ₃) ₂ CH- |
| <i>n</i>-Bu | groupe n-butyle | C ₄ H ₉ - |
| <i>t</i>-Bu | groupe tertio-butyle | (CH ₃) ₃ C- |
| Cy | groupe cyclohexyle | C ₆ H ₁₁ - |
| Ph | groupe phényle | C ₆ H ₅ - |
| Ts | groupe tosyle | H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₂ - |
| AIBN | azobisisobutyronitrile | (CH ₃) ₂ C(CN)N=NC(CH ₃) ₂ CN |
| TsCl | chlorure de tosyle | H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₂ Cl |
| <i>n</i>-BuLi | <i>n</i> -butylLithium | C ₄ H ₉ Li |
| Cy₃SnH | hydrure de tricyclohexylétain | (C ₆ H ₅) ₃ SnH |
| Cy₃SnCl | Chlorure de tricyclohexylétain | (C ₆ H ₅) ₃ SnCl |
| CHCl₃ | chloroforme | |
| CDCl₃ | chloroforme deutérié | |
| CH₂Cl₂ | dichlorométhane | |
| CH₃CN | acétonitrile | |
| THF | tétrahydrofurane | C ₄ H ₈ O |
| PhH | benzène | C ₆ H ₆ |
| C₆D₆ | benzène deutérié | |
| PhCl | chlorobenzène | C ₆ H ₅ Cl |
| Et₂O | éther diéthylique | H ₅ C ₂ -O-C ₂ H ₅ |
| EP | éther de pétrole | |
| NMP | N-méthyl-pyrrolidinone | C ₅ H ₉ NO |
| RMN | résonance magnétique nucléaire | |
| MEB | microscopie électronique à balayage | |
| TEM | microscopie électronique en transmission | |
| SM | spectrométrie de masse | |
| ATG | analyse thermogravimétrique | |
| DRX | diffraction des rayons X | |
| BET | Analyse de surface (Brunauer, Emmett et Teller) | |
| IR | infrarouge | |
| UV-vis | ultraviolet-visible | |
| I-V | intensité-potentiel | |
| ppm | partie par million | |

| | |
|-------------|------------|
| Hz | hertz |
| h | heure |
| min | minute |
| éq. | équivalent |
| g | gramme |
| mol. | mole |
| mL | millilitre |
| rdt | rendement |

INTRODUCTION

L'épuisement progressif des réserves naturelles en énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) associé aux besoins énergétiques croissants des populations humaines, notamment dans les pays émergents, conduit à une augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation de ces énergies. En outre, leur utilisation massive et quasi-exclusive à l'échelle planétaire engendre des problèmes environnementaux aigus et toujours plus nombreux (pollution de l'air, des océans, des nappes phréatiques, effet de serre etc...) affectant les conditions de vie et la santé des populations, principalement citadines. La prise de conscience au niveau international de ces problèmes a donné naissance au protocole de Kyoto qui se fixe pour but de diminuer de 8% la production mondiale de gaz à effet de serre par rapport à 1990. Il semble donc indispensable de diversifier les sources d'énergie et plus particulièrement de développer les énergies renouvelables. La recherche de source d'énergies renouvelables et non polluantes constitue donc un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle.

L'analyse précédente s'appuie sur le bilan suivant. Actuellement, le besoin énergétique global est de l'ordre de 12 Gtep par an (Gtep = Giga tonne équivalent pétrole - 10^9 tep -, unité correspondant à l'énergie produite par la combustion d'une tonne de pétrole), avec une prévision de l'ordre de 25 Gtep à l'horizon 2050. Les réserves mondiales connues et accessibles en pétrole sont d'environ 140 Gtep. En supposant une consommation constante d'environ 3,5 Gtep/an, les réserves correspondent donc à 40 ans. Dans le cas du charbon, avec une réserve d'environ 510 Gtep et pour une consommation constante de 2,8 Gtep/an, les réserves sont estimées à environ 200 ans tandis que pour le gaz naturel, avec des réserves estimés à 140 Gtep et pour une consommation constante de 2,4 Gtep/an, les réserves correspondent à environ 60 ans (Tableau I-1).¹

| <i>Energie</i> | <i>Réserves (Gtep)</i> | <i>Consommation annuelle (Gtep/an)</i> | <i>Réserves (années)</i> |
|----------------|----------------------------|--|------------------------------|
| Pétrole | 140 | 3,5 | 40 ans |
| Charbon | 510 | 2,8 | 190 ans |
| Gaz | 143 | 2,4 | 60 ans |

Tableau I-1 –Réserves prouvées en énergies primaires (données 2003 - DGEMP)

De plus, ces estimations sont certainement très optimistes car elles ne tiennent pas compte de l'augmentation du besoin énergétique mondial qui risque de doubler d'ici 2050 au rythme de croissance actuel (+ 2 à 5 % par an), principalement du fait de la modernisation et de l'industrialisation de pays tels que la Chine et l'Inde (Figure I-1).

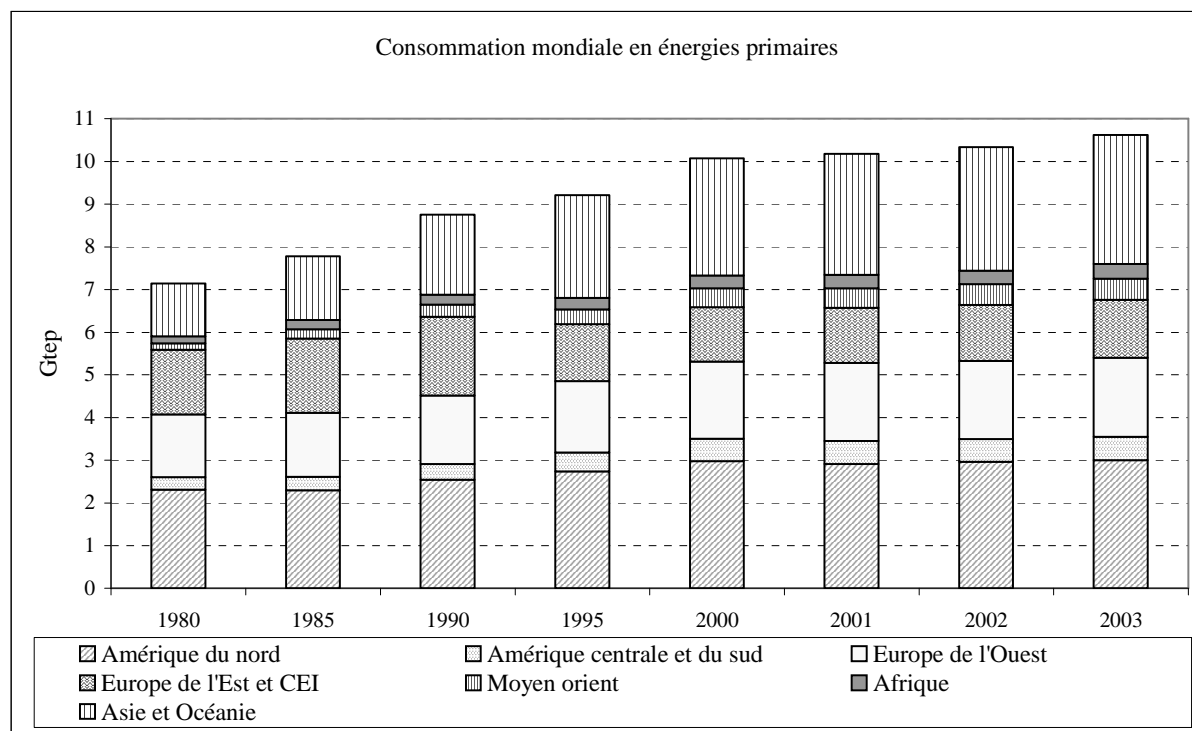


Figure I-1 - Consommation mondiale en énergies primaires²

Ces chiffres alarmants entraînent des tensions fortes sur les marchés, comme en témoigne l'augmentation constante et rapide du prix du baril (40 € en janvier 2005 et 67 € en avril 2006, soit + 68 %) et menace les pays industrialisés de la fin d'une énergie à bas prix. De plus, sans même parler de rareté à court terme, l'exploitation des énergies fossiles deviendra de plus en plus coûteuse. Les nouveaux gisements seront en effet plus difficiles à exploiter et des tensions plus importantes apparaîtront entre les pays producteurs et les pays consommateurs.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables devront rapidement être développées et exploitées pour renforcer l'indépendance énergétique des pays, préserver les ressources naturelles, et concourir à la lutte contre le réchauffement climatique.

Différentes sources d'énergies renouvelables sont à notre disposition, telles que l'eau (barrages hydroélectriques, usines marée motrices), le vent (éoliennes), la biomasse, la

géothermie et le soleil (thermique et photovoltaïque). L'énergie renouvelable la plus utilisée actuellement est l'énergie hydraulique fournissant, en 2005, plus de 6 % de la production électrique dans le monde (10,1 % en France), tandis que l'énergie éolienne (0,2 % en France), l'énergie issue de la biomasse (0,3 % en France) et du solaire (< 0,1%) (Source DGEMP) sont en forte progression dans diverses régions du globe.

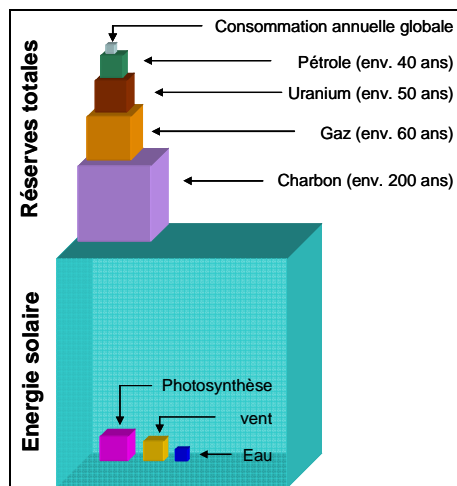


Figure I-2 - Réserves en énergies

Le soleil constitue une source d'énergie gigantesque et intarissable, fournissant globalement 72000 Gtep par an, soit environ 6000 fois la consommation énergétique mondiale actuelle. Par exemple, il faudrait couvrir environ 0,1 % de la surface terrestre avec des cellules solaires ayant un rendement de 10 % pour satisfaire nos besoins actuels et résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour, la plus coûteuse et la moins utilisée, d'où la nécessité de mener des recherches vers de nouveaux matériaux moins chers et mettant en jeu des techniques de mise en œuvre peu onéreuses.

- **Brève histoire des photopiles³**

L'effet photovoltaïque fut découvert en 1839 par le physicien français Antoine Becquerel.⁴ Il constata les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. Puis, dans les années 1870, Hertz et Smith étudièrent la génération de petites quantités d'électricité par l'illumination de certains solides tels que le sélénium. Avec des rendements de l'ordre de 1 %, le sélénium fut rapidement adopté par les photographes comme luxmètre. En 1877, Adams et Day (Royaume Uni) mirent en évidence l'effet

photovoltaïque du sélénium, et en 1883, Fritts⁵ (Etats-Unis d'Amérique) conçoit le premier système photovoltaïque à base de sélénium. Einstein en expliqua le mécanisme en 1912 mais cela resta longtemps une curiosité scientifique de laboratoire.

Plus aucune découverte notable ne fut réalisée dans le domaine jusqu'à l'observation accidentelle de la production d'électricité à partir de diodes à jonction *p-n* par des chercheurs de *Bell Telephone Laboratories (BTL - Etats-Unis d'Amérique)* en 1954. Dans l'année qui suivit, Chapin, Fuller et Pearson, chercheurs au *BTL*, mirent au point une cellule à base de silicium avec un rendement de conversion énergétique de 6 %, marquant ainsi véritablement la naissance de la photopile solaire.⁶ Peu de temps après, un groupe au *Wright Patterson Air Force Base (Etats-Unis d'Amérique)* publia un rendement de 6 % pour une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$,⁷ et un groupe du *RCA Lab (Etats-Unis d'Amérique)* rapporta un rendement de 6 % avec une cellule à jonction *p-n* à base d'arséniure de gallium GaAs .⁸

Par la suite, le développement des techniques utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs permit d'améliorer la qualité des matériaux utilisés, les méthodes de fabrication et l'organisation des piles photovoltaïques. Cette recherche fut stimulée par la naissance de l'industrie spatiale qui rechercha des solutions nouvelles pour alimenter les satellites. Ainsi, dès 1959, les Américains lancèrent le satellite « Vanguard 2 », dont le système radio était alimenté par des piles photovoltaïques. Dès lors, de nombreux laboratoires s'intéressèrent à cette nouvelle technologie. Par exemple, Rodot et Valdman développèrent la première cellule photovoltaïque réalisée en France en 1961 au *Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.)*.⁹

Jusqu'au milieu des années 1970, les coûts des photopiles étaient vraiment trop élevés pour que leur utilisation soit économiquement rentable sur terre. Ce n'est que depuis le second choc pétrolier (1979) qu'un intérêt véritable s'est rapidement propagé à travers le monde pour les applications énergétiques terrestres des photopiles.

En 1980, une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ dépasse les 10 % de rendement. En 1985, un nouveau palier est franchi, à l'*University of New South Wales (UNSW - Australie)* avec une cellule au silicium¹⁰ ayant un rendement supérieur à 20 %. La barre des 30 % sera franchie en 1994 avec une cellule à base de GaInP/GaAs .¹¹ En 1998, au *National Renewable Energy Laboratory (NREL - Etats-Unis d'Amérique)* une cellule à base de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ atteint 19 % de rendement.¹²

Cependant, l'efficacité de ces systèmes repose sur des matériaux de haute pureté et sur la filière de la microélectronique, ce qui explique leur coût élevé. C'est la raison pour laquelle

de nouveaux concepts ont été développés ces vingt dernières années à partir de nouveaux matériaux nanostructurés organiques et/ou hybrides organique-inorganique.

Le premier concept développé est celui du « tout organique », dans lequel on peut distinguer deux filières, celle à base de petites molécules évaporées dite filière « sèche », et celle à base de polymères dite filière « humide ». Dans la filière à base de petites molécules, les meilleurs rendements de conversion sont de 5,7 %, obtenus avec un concept multijonction (une phtalocyanine de cuivre étant le donneur d'électrons et un fullerène C₆₀ étant l'accepteur d'électrons), pour des surfaces actives inférieures au mm².¹³ Dans la filière à base de polymères, un mélange de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier, donneur d'électrons, et d'ester [6,6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (PCBM - dérivé du fullerène C₆₀), accepteur d'électrons, donna un rendement d'environ 5 % pour des surfaces actives de l'ordre de 15 mm²,¹⁴ tandis que les mélanges à base de poly(2-méthoxy-5-{3',7'-diméthyl-octyloxy}-*p*-phénylènevinylène) (MDMO-PPV) ne dépassent pas les 3,3 %.¹⁵ Récemment, une cellule à architecture « double couche » donna un rendement de 3,8 % tandis que la cellule monocouche ne donnait que 2,1 % de rendement.¹⁶

Le second concept développé à la fin des années 1980, est celui des systèmes « hybrides », basé sur la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs large bande de type *n*, nanoporeux et nanocristallins, par des chromophores organiques ou métallo-organiques.¹⁷ Parmi ces systèmes hybrides, les systèmes les plus efficaces (de type « Grätzel ») sont constitués d'un film, nanoporeux et nanocristallin, de particules de dioxyde de titane modifiées par un complexe de coordination, avec des rendements de conversion atteignant 11%.¹⁸

Les rendements de conversion « record » de quelques types de cellules, sont résumés dans le Tableau I-2.

| Type de cellule | Rendement de conversion η (%) | Tension V_{co} (V) | Courant I_{cc} (mA/cm ²) | Facteur de forme FF |
|---|------------------------------------|----------------------|--|---------------------|
| <i>Silicium</i> | | | | |
| Si-amorphe ¹⁹ | 9,5 ± 0,3 | 0,86 | 17,5 | 0,63 |
| Si-cristallin ²⁰ | 24,7 ± 0,5 | 0,71 | 42,2 | 0,83 |
| <i>Matériaux III-V (col. 13-15)</i> | | | | |
| GaAs ²¹ | 25,1 ± 0,8 | 1,02 | 28,2 | 0,87 |
| InP ²² | 21,0 ± 0,7 | 0,88 | 29,3 | 0,85 |
| <i>Matériaux II-VI (col. 12-16)</i> | | | | |
| CdTe ²³ | 16,5 ± 0,5 | 0,84 | 25,9 | 0,75 |
| <i>Matériaux I-III-VI₂ (col. 11-13-16₂)</i> | | | | |
| CuInSe ₂ (CIS) ¹² | 18,4 ± 0,5 | 0,70 | 35,7 | 0,77 |
| <i>Matériaux multijonctions</i> | | | | |
| GaInP/GaAs/Ge ²⁴ | 32,0 ± 1,5 | 2,62 | 14,4 | 0,85 |
| <i>Matériaux tout organiques</i> | | | | |
| CuPc:C60 ¹³ | 5,7 ± 0,3 | 1,03 | 9,7 | 0,59 |
| ZnPc:C60 | 3,8 ± 0,2 | 0,99 | 10,8 | 0,47 |
| <i>Oxydes poreux photosensibilisés</i> | | | | |
| TiO ₂ /N3 ¹⁸ | 11,1 ± 0,3 | 0,83 | 16,8 | 0,75 |
| SnO ₂ /N3 ²⁵ | 1,3 ± 0,1 | 0,33 | 12,5 | ≈ 0,3 |
| SnO ₂ /pérylènes ²⁶ | 0,89 | 0,45 | 3,3 | ≈ 0,6 |

Tableau I-2 – Quelques valeurs de rendement de conversion²⁷

Les cellules inorganiques sont actuellement les plus performantes mais elles sont inadaptées (coût, poids, ...) à certaines applications telles que les supports souples pour certains appareils « jetables » de grande consommation (téléphone portable, calculatrice ...). Bien que les rendements soient encore modestes, les nouvelles approches suscitent donc un intérêt grandissant et représentent un domaine de recherche de plus en plus développé.

Parmi celles-ci, l'approche hybride organique-inorganique, de type Grätzel, à base d'oxyde semiconducteur photosensibilisé semble particulièrement prometteuse mais les cellules correspondantes présentent des problèmes de stabilité limitant leur développement. Pour remédier à certaines de ces limitations, notre démarche a consisté à utiliser un oxyde tel que le dioxyde d'étain, plus stable chimiquement et photochimiquement que le dioxyde de titane classiquement impliqué, et à exploiter la stabilité de la liaison Sn_{oxyde}-O-Sn-C pour ancrer via un lien covalent un chromophore organique, ne contenant aucun ion de transition lourd et coûteux, à la surface de l'oxyde. Cette étude concerne donc la photosensibilisation de

films nanoporeux et nanocristallins de dioxyde d'étain par des organostanniques hydrolysables substitués par un colorant organique.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres principaux :

Le premier constitue une mise au point bibliographique sur les cellules solaires à base d'oxydes semi-conducteurs photosensibilisés. Une attention toute particulière a été portée sur les facteurs régissant le bon fonctionnement de ces cellules en comparant les vitesses des différents processus électroniques mis en jeu déterminés pour des couples oxyde-chromophore variés.

Le second chapitre expose les différentes stratégies de synthèse employées pour accéder aux molécules cible de ce travail, les trichloro- et trialcynylorganoétains dotés d'un groupe pérylène-3,4-dicarboximide, puis décrit leurs caractérisations, notamment en solution par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'absorption et d'émission de fluorescence pour évaluer les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières.

La préparation et les caractérisations morphologiques, texturales et structurales de films nanoporeux et nanocristallins élaborés à partir de suspensions colloïdales de nanoparticules de dioxyde d'étain sont rapportées chapitre 3.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la modification chimique de surface des électrodes nanoporeuses de dioxyde d'étain par les différents colorants synthétisés au cours de ce travail, puis à la réalisation et à la caractérisation des cellules photoélectrochimiques mettant en jeu ces électrodes modifiées. Les efficacités de ces systèmes y sont discutées en fonction de la voie de préparation des films poreux et de la nature des chromophores et y sont comparées à celles décrites dans la bibliographie. Les essais de détermination des vitesses d'injection par spectroscopie femtoseconde résolue dans le temps y sont également évoqués.

CHAPITRE I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Les cellules photovoltaïques

Avant d'examiner plus en détail les différents types de cellules, nous allons définir quelques termes permettant une lecture plus facile de ce chapitre.

Tout d'abord, une cellule photovoltaïque, ou photopile, est un dispositif réalisant la conversion directe de rayonnements lumineux (d'origine solaire ou autre) en électricité. Le mot « photovoltaïque » vient du grec « phôtos » qui signifie « lumière » et de « Volta », nom du célèbre physicien italien qui, en 1800, découvrit la pile électrique.

Par ailleurs, un semi-conducteur est un matériau présentant une conductivité électrique ($\rho = 1$ à $10^6 \Omega.cm$) intermédiaire entre celle des métaux ($\rho < 10^{-3} \Omega.cm$) et celle des isolants ($\rho > 10^6 \Omega.cm$). Deux types de porteurs sont à l'origine du courant mesuré, les électrons (charge négative) et les trous (charge positive).

Enfin, le rendement de conversion photovoltaïque est le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce rendement est le plus souvent déterminé sous illumination simulée du spectre solaire de type AM 1,5. Cette désignation est une norme correspondant à une irradiation par le soleil au travers de l'atmosphère (AM : Air Mass) sous une incidence de 48° , d'une puissance de 100 mW.cm^{-2} . Il existe également deux autres types d'illumination simulée, décrits dans la bibliographie, les illuminations AM 1 et AM 0, correspondant respectivement à une irradiation sous incidence normale à travers l'atmosphère et sans passer au travers de l'atmosphère (Figure I-1).

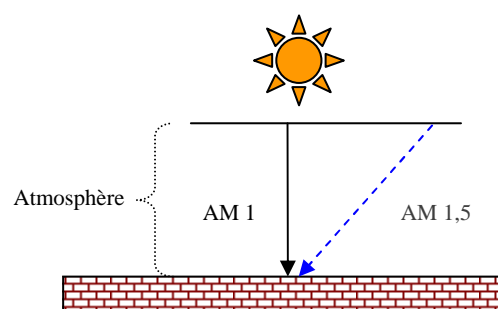


Figure I-1 – Irradiation solaire

Il est possible de classer les cellules photovoltaïques en deux grandes familles, les cellules dites « classiques », à base de semi-conducteurs simples, et les cellules basées sur de nouveaux concepts telles que les cellules tout organique et les cellules à base de semi-conducteurs photosensibilisés.

I.1. Cellules classiques

Le développement des cellules dites « classiques » a débuté au milieu des années 1950 lorsque M. B. Prince, C. S. Fuller et G. L. Pearson, chercheurs de *Bell Telephone Laboratories* (Etats-Unis d'Amérique) découvrirent accidentellement la production d'électricité à partir de diodes à jonction $p-n$.⁶

Ces diodes sont constituées d'une juxtaposition d'une couche de silicium dopé n enrichie en électrons du fait du dopage avec un élément pentavalent de la colonne 15 du tableau périodique (possédant cinq électrons de valence) tels que le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine, et d'une couche de silicium dopé p , en « excès de trou » ou déficitaire en électrons. Cet excès est dû au dopage avec un élément trivalent de la colonne 13 (à trois électrons de valence) tel que le bore. Lorsqu'une tension positive est appliquée du côté de la région p , les porteurs majoritaires positifs (les trous) sont repoussés vers la jonction. Dans le même temps, les porteurs majoritaires négatifs du côté n (les électrons) sont attirés vers la jonction (Figure I-2).

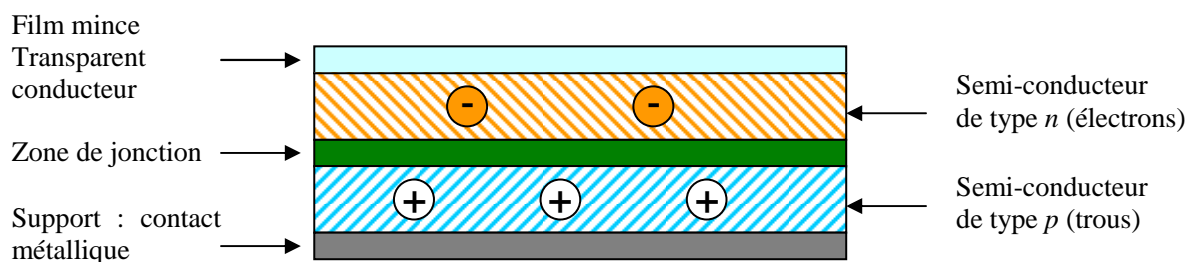


Figure I-2 – Cellule solaire classique à jonction $p-n$

A la jonction, deux phénomènes peuvent se produire : i) soit les porteurs se recombinent (un électron tombe dans un trou) en émettant un photon éventuellement visible (LED), ii) soit ces porteurs continuent leur course au travers de l'autre semi-conducteur jusqu'à atteindre l'électrode opposée et le système débite dans un circuit extérieur.

Le rendement de conversion énergétique de la première cellule de ce type était de l'ordre de 6 %, marquant ainsi véritablement la naissance de la photopile solaire.⁶

L'aptitude d'une photopile à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique dépend essentiellement des caractéristiques du ou des semi-conducteurs dont elle est constituée. En effet, la conversion photovoltaïque met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés :

- l'absorption de la lumière visible (photons d'énergie comprise entre 1,5 et 3 eV) par le matériau,
- le transfert d'énergie (sous forme d'énergie potentielle et non thermique) des photons aux charges électriques,
- la collecte des charges par un circuit électrique externe avant désexcitation (recombinaison électron-trou).

On ne peut donc utiliser que des matériaux ayant à la fois les propriétés optiques et électriques spécifiques pour réaliser la conversion photovoltaïque.

La théorie des « bandes » permet d'expliquer simplement l'effet photovoltaïque et d'évaluer l'aptitude de chaque matériau à réaliser la conversion de l'énergie solaire en électricité. En effet, l'organisation périodique des atomes dans un solide conduit à une structure de bandes d'énergie, résultant du recouvrement orbitalaire des orbitales atomiques individuelles des atomes constituant le solide. Dans un semi-conducteur (Figure I-3), la bande la plus haute occupée, nommée bande de valence BV, est remplie d'électrons, tandis que la plus basse vacante, appelée bande de conduction BC, est vide. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ou « gap » du matériau (E_g).

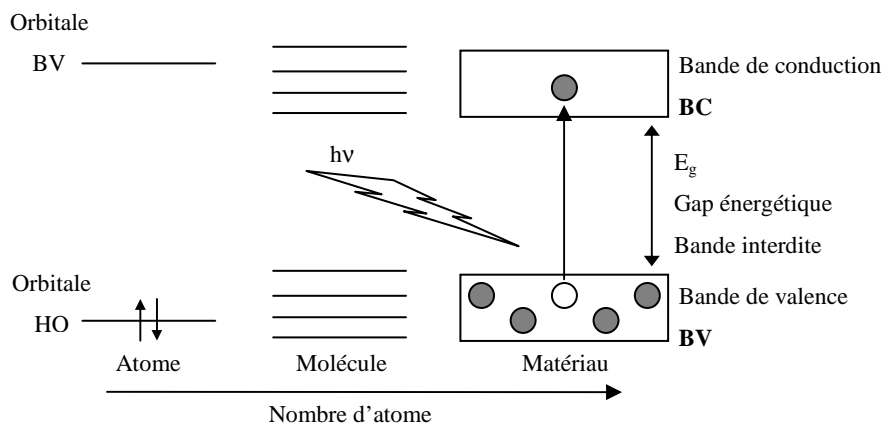


Figure I-3 – Schéma de la structure de bandes d'un semi-conducteur

Des photons dont l'énergie est supérieure au gap E_g peuvent alors exciter des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce processus conduit à l'apparition simultanée d'un état vide (ou « trou » ○, porteur p) dans la bande de valence, et d'un état rempli (ou « électron » ●, porteur n) dans la bande de conduction. Sous l'influence d'un champ électrique extérieur, ces porteurs peuvent migrer vers un circuit extérieur, générant ainsi un courant électrique. De même, dans la bande de valence, un électron voisin du « trou »

peut remplacer l'électron manquant, déplaçant du même coup ce trou. Ce dernier est alors capable de se déplacer de proche en proche vers le circuit extérieur avant recombinaison (formation d'une paire électron-trou) (Figure I-4).

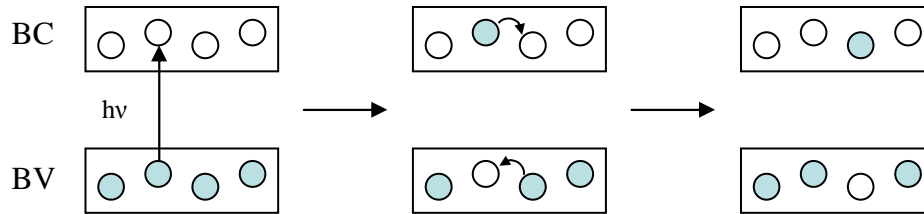


Figure I-4 – Migration des porteurs après excitation

Les matériaux semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est inférieure à 3 eV absorbent dans le domaine du visible ($\lambda = 400-800$ nm), tandis que ceux dont la largeur de la bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent dans le domaine de l'ultraviolet (UV, $\lambda < 400$ nm). Par conséquent, chaque semi-conducteur absorbe sur une gamme spectrale particulière du rayonnement solaire (Figure I-5) selon la largeur de la bande interdite.

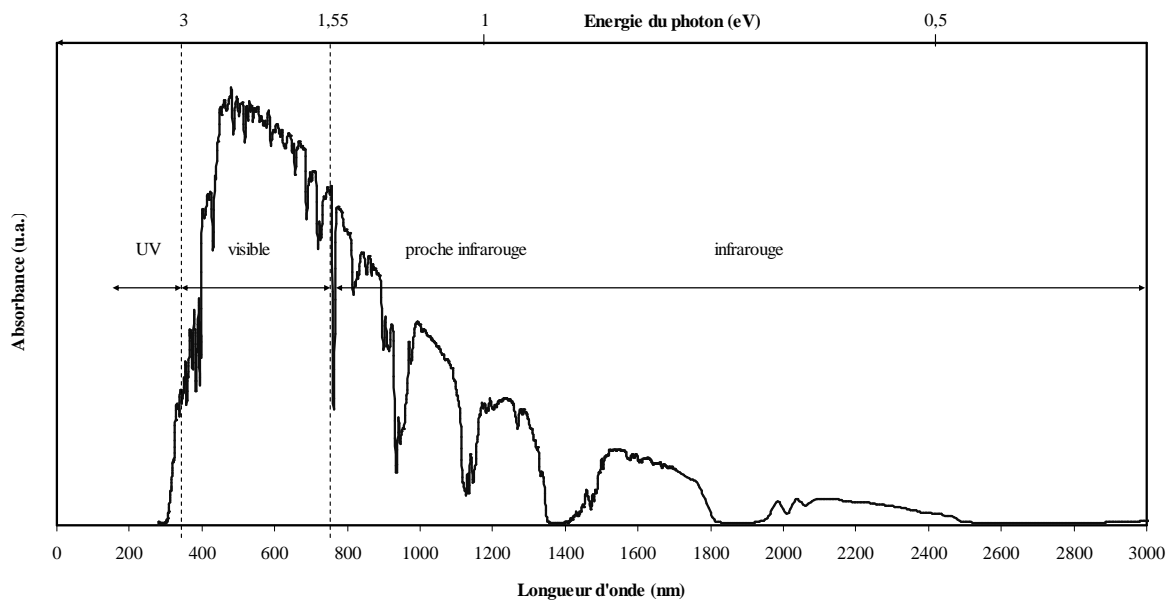


Figure I-5 – Spectre solaire AM 1,5

Les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés dans la conversion photovoltaïque sont rassemblées Tableau I-1.

| <i>Semi-conducteur</i> | E_g (eV) |
|------------------------|------------|
| Ge | 0,7 |
| Si | 1,1 |
| GaAs | 1,4 |
| CdTe | 1,6 |
| Cu ₂ O | 2,1 |
| Se | 2,3 |
| ZnO | 3,2 |
| TiO ₂ | 3,2 |
| SnO ₂ | 3,7 |

Tableau I-1 – Largeur de bande interdite (E_g)

Le choix du semi-conducteur est donc primordial puisqu'il définit la plage d'absorption de la cellule solaire. Le dioxyde d'étain (SnO₂), avec une largeur de bande interdite de 3,7 eV, ne peut absorber que des photons d'énergie supérieure à 3,7 eV, c'est-à-dire des photons ultraviolets de longueur d'onde inférieure à 340 nm. Ces derniers possédant une faible abondance dans le spectre solaire (moins de 3%), le dioxyde d'étain n'est donc pas un bon semi-conducteur pour réaliser une cellule solaire de type classique. En revanche, le tellure de cadmium (CdTe), avec une largeur de bande interdite de 1,6 eV, convient car il peut absorber tous les photons d'énergie supérieure à 1,6 eV, c'est-à-dire les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 775 nm, soit une grande partie de ceux du domaine visible, ce qui correspond à environ 40% du spectre solaire. Les semi-conducteurs peuvent donc être classés en deux groupes, ceux absorbant dans le visible ($E_g < 3$ eV) utilisable directement pour la fabrication de cellules « classiques » et ceux transparents dans le visible ($E_g > 3$ eV) qui devront être photosensibilisés par un chromophore absorbant dans le visible.

1.1.1. Les cellules dites « classiques »

Les cellules « classiques » utilisant des semi-conducteurs absorbant dans le visible, sont divisées en deux sous-groupes, d'une part les cellules à homojonction, et d'autre part, les cellules à hétérojonction.

1.1.1.1. Cas des cellules à homojonction.

Dans ce cas, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi-conducteur, tel que le silicium, divisé en deux zones, une zone dopée *n*, riche en électrons, et une zone dopée *p*, déficitaire en électrons (Figure I-2). Les cellules à homojonction à base de silicium sont les cellules commerciales les plus répandues

actuellement, avec environ 90% du marché mondial. Il existe néanmoins d'autres semi-conducteurs, tels que le sélénium ou l'oxyde cuivreux (Cu_2O), qui peuvent être utilisés dans ce type de cellules solaires.

I.1.1.2. Cas des cellules solaires à hétérojonction.

La conversion d'énergie est basée dans ce cas sur l'absorption des photons par deux types de semi-conducteur, l'un de type n et l'autre de type p . C'est par exemple, le cas des cellules CdTe/CdS, où le tellure de cadmium joue le rôle de semi-conducteur de type p et le sulfure de cadmium le rôle de semi-conducteur de type n . Les inconvénients de ce type de cellule à base de cadmium sont la toxicité de ce dernier et les problèmes techniques rencontrés lors du dopage p du CdTe.

Les cellules de type $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ (appelée couramment CIS) constituent un autre exemple avec d'excellentes propriétés d'absorption mais avec une bande interdite un peu faible (1,02 eV pour CuInSe_2). Celle-ci peut cependant être élargie par ajout d'autres éléments pour conduire à des cellules de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{CdS}$ (appelée couramment CIGS). Mais il existe toujours le problème de toxicité dû à l'utilisation de cadmium.

I.1.1.3. Limitations

Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque ont été, jusqu'à présent, obtenus avec des cellules dites « classiques ». C'est pour cela qu'elles occupent plus de 95% du marché. L'inconvénient majeur de ce type de cellules a longtemps été leur coût de production ($> 40\$/W_p$ en 1970, environ $4\$/W_p$ en 2004, et devrait être inférieur à $1\$/W_p$ pour être compétitif avec les énergies classiques, W_p : Watt crête, c'est la puissance fournie par une cellule monocristalline de 1 dm^2 sous un ensoleillement de 1000 W.m^{-2} à 25°C). Par exemple, dans le cas des cellules à base de silicium, on utilise le silicium provenant de l'industrie électronique, nécessitant plusieurs étapes de purification coûteuses en énergie et ayant un faible rendement de matière.

C'est pour pallier à ces défauts que des efforts constants sont menés pour développer des cellules photovoltaïques moins coûteuses et plus stables. Une des voies les plus prometteuses est la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs large bande ($E_g > 3 \text{ eV}$).

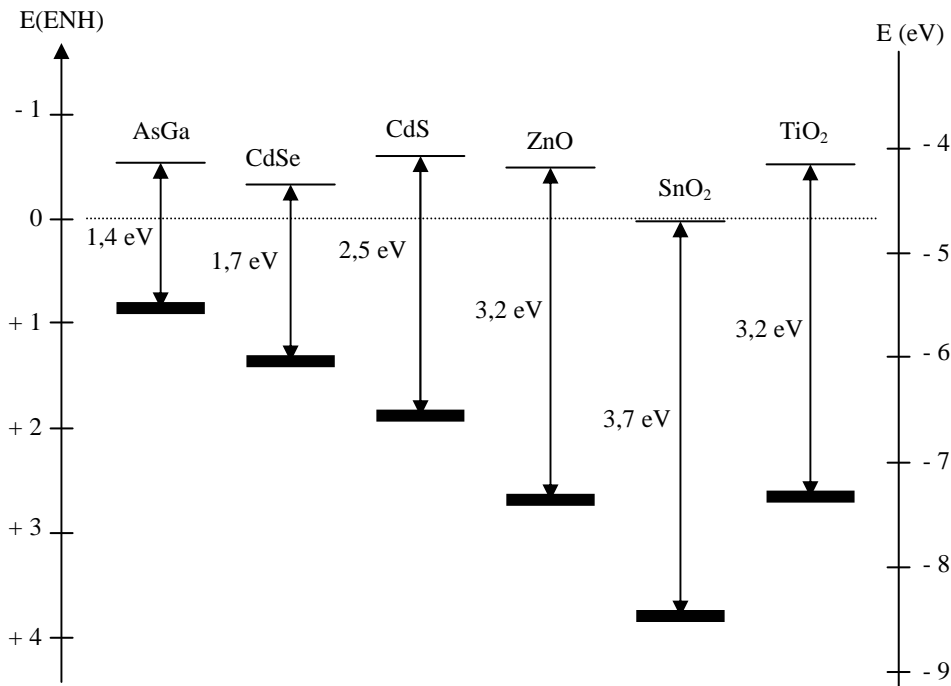


Figure I-6 – Position des bandes de certains semi-conducteurs (en contact avec un électrolyte aqueux à pH = 7)

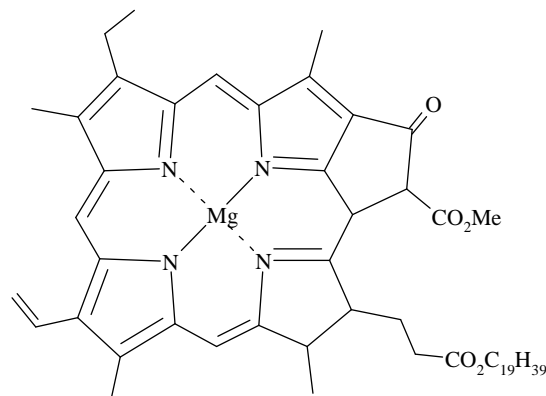
I.1.2. Photosensibilisation d'un oxyde métallique

I.1.2.1. Généralités

Au cours des trente dernières années, un nouveau type de cellules photovoltaïques, basé sur la modification chimique de surface d'oxydes semi-conducteurs à large bande ($E_g > 3$ eV) par des pigments organiques ou métallo-organiques, a été développé. Généralement, tous les semi-conducteurs sensibles à la lumière visible sont sujets à la corrosion et à l'oxydation quand ils sont en contact avec un électrolyte. Il est donc difficile de trouver un semi-conducteur dont les propriétés physiques (optique, électrique, ...) soient à la fois compatibles à l'exposition à la lumière solaire et au contact avec un électrolyte. D'où la difficulté à concevoir une alternative aux photopiles classiques.

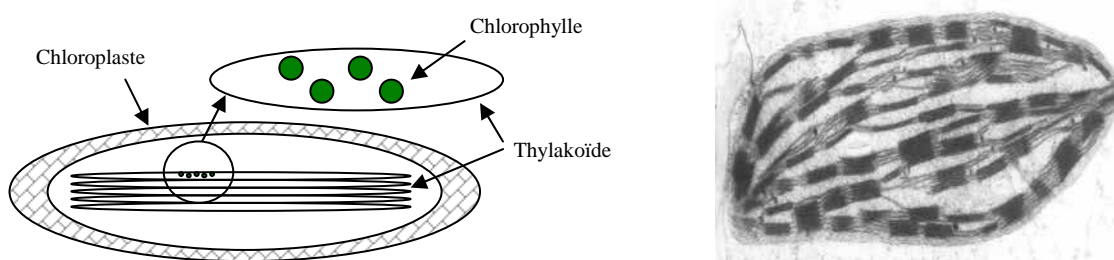
Ainsi, seuls quelques semi-conducteurs oxymétalliques, tels que le dioxyde d'étain SnO₂, l'oxyde de zinc ZnO ou le dioxyde de titane TiO₂, sont stables au contact de certains électrolytes, mais du fait de leur bande interdite très élevée, ils n'absorbent pas dans le domaine du visible mais uniquement les rayonnements ultraviolets. Ils sont donc inutilisables tels quels et il est nécessaire de les photosensibiliser pour convertir efficacement la lumière solaire en électricité. La photosensibilisation permet donc l'utilisation de semi-conducteurs à

large bande n'absorbant pas ou peu dans le domaine du visible. La principale innovation de ces systèmes réside dans la séparation de la fonction absorption de la lumière, réalisée par le chromophore, de la partie collecte des électrons, assurée par l'oxyde semi-conducteur. L'origine de cette approche provient de l'observation du processus de production d'énergie dans les végétaux « verts », la photosynthèse.



**Figure I-7 – Schéma d'une molécule de chlorophylle A
Structure de type porphyrine**

Dans les feuilles des végétaux, chaque molécule de chlorophylle (Figure I-7) absorbe peu la lumière solaire, mais leur organisation sous forme de galettes empilées, appelées les thylakoïdes, logées dans les chloroplastes (Figure I-8), conduit la lumière à traverser de très nombreuses couches de chlorophylle, et par conséquent, à une absorption totale.²⁸



**Figure I-8 – Représentation schématique et image de microscopie électronique
à balayage d'un chloroplaste, site de la photosynthèse.**

Après absorption de la lumière par cette structure, la séparation et le transport des charges sont effectués par une suite de médiateurs situés de part et d'autre de la membrane lipidique.

L'idée a donc consisté à fabriquer une structure physicochimique optimale, mimant la photosynthèse, séparant les fonctions d'absorption de la lumière (par un colorant jouant le rôle de la chlorophylle) et de collecte d'électrons (par un semi-conducteur jouant le rôle de la membrane lipidique).

I.1.2.2. Principe

La photosensibilisation repose sur l'excitation d'un chromophore **P** avec la lumière, et lorsque le premier état excité est d'énergie supérieure à celle du bas de la bande de conduction BC du semi-conducteur, un électron peut être injecté de l'état excité **P*** vers la bande de conduction, puis être collecté par un circuit électrique externe (Figure I-9).

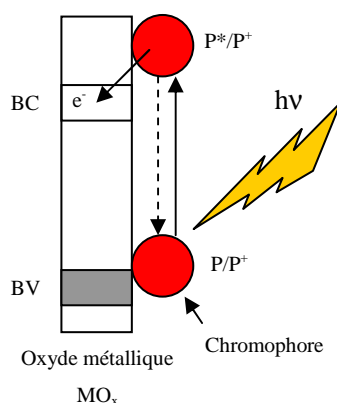


Figure I-9 – Principe de la photosensibilisation

Par conséquent, des semi-conducteurs à large bande interdite, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO), associés à des chromophores judicieusement choisis, peuvent être utilisés pour réaliser la conversion photovoltaïque.

Une photopile de ce type est constituée de deux électrodes, une contre-électrode conductrice (généralement, un film de platine Pt déposé sur un substrat conducteur de type FTO, SnO_2 dopé fluor, ou ITO, In_2O_3 dopé étain) et une électrode transparente conductrice (FTO) recouverte d'une couche d'oxyde modifiée en surface par un chromophore (Figure I-10). Les deux électrodes sont assemblées l'une contre l'autre, l'espace inter-électrode étant imprégné d'un système donneur d'électrons (ou « électrolyte ») afin de régénérer le système, c'est-à-dire réduire le photosensibilisateur oxydé.

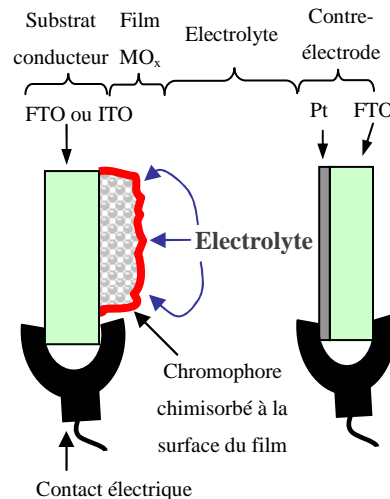


Figure I-10 – Schéma simplifié d'une cellule photoélectrochimique à base d'oxyde photosensibilisé

I.2. Caractérisation des cellules solaires

Les performances des cellules photovoltaïques sont généralement évaluées par deux méthodes : i) la détermination de la courbe intensité-tension (I-V), également appelée caractéristique de la cellule, ii) la mesure de l'IPCE ou « Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency ». Ces caractérisations permettent ensuite de comparer les cellules photovoltaïques entre elles.

I.2.1. *Caractéristique I-V d'une photopile*

Les données extraites de la courbe intensité-tension (I-V) d'une photopile conduisent au calcul de la puissance électrique développée et au rendement global de conversion énergétique de la cellule. Une cellule photovoltaïque génératrice de courant est caractérisée par les tension et intensité optimales au point de fonctionnement M_0 (notées respectivement V_{opt} et I_{opt}) qu'elle peut fournir dans ses conditions de fonctionnement (Figure I-11).

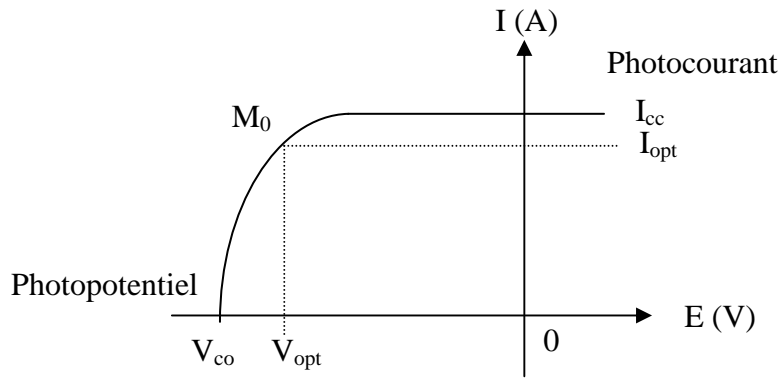


Figure I-11 – Caractéristiques d'une photopile (courbe I-V)

Deux autres valeurs, la tension de circuit ouvert (V_{co}) et l'intensité de court-circuit (I_{cc}), conduisent à la caractérisation maximale de fonctionnement de la cellule.

La cellule photovoltaïque est un générateur de puissance fini, dont le maximum pour un éclairage donné (puissance incidente P_i) est situé au point de coordonnées ($V_{opt} - I_{opt}$). La puissance maximale P_m (en Watt.m^{-2}) est alors calculée au point de fonctionnement M_0 par la relation suivante :

$$P_m = I_{cc} * V_{co} * FF$$

dans laquelle le terme FF représente de « facteur de forme ». Ce facteur ($0 < FF < 1$) traduit les imperfections de fonctionnement de la cellule et est calculé à partir de la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{opt} * I_{opt}}{V_{co} * I_{cc}}$$

Le rapport entre la puissance maximale P_m et la puissance incidente P_i conduit ensuite au rendement de conversion énergétique de la photopile :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i}$$

1.2.2. Efficacité de la conversion en fonction des longueurs d'onde absorbées ou IPCE.

L'efficacité d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, en fonction des longueurs d'onde absorbées, est fournie par la détermination de l'IPCE, défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 * I_{cc}}{\lambda * \Phi}$$

avec λ la longueur d'onde (en nm), I_{cc} l'intensité de court-circuit (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et Φ le flux incident (en $\mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$).

Cette grandeur, à une longueur d'onde donnée, correspond au rendement quantique de conversion photovoltaïque, ce qui permet de déterminer le rendement maximum de conversion d'un chromophore. Elle est donc parfois préférée au rendement de conversion énergétique global η car elle permet de comparer les chromophores entre eux.

II. Electrodes nanocristallines photosensibilisées

II.1. Description des électrodes

Les premières recherches dans le domaine ont débuté à la fin des années 1960, lorsque Gerischer et Tributsch étudièrent la photosensibilisation d'électrodes d'oxyde de zinc (ZnO) par des colorants organiques polyaromatiques tels que le rose bengal, la fluorescéine et la rhodamine B (Figure I-12), les rendements de conversion ne dépassant pas 1%.²⁹

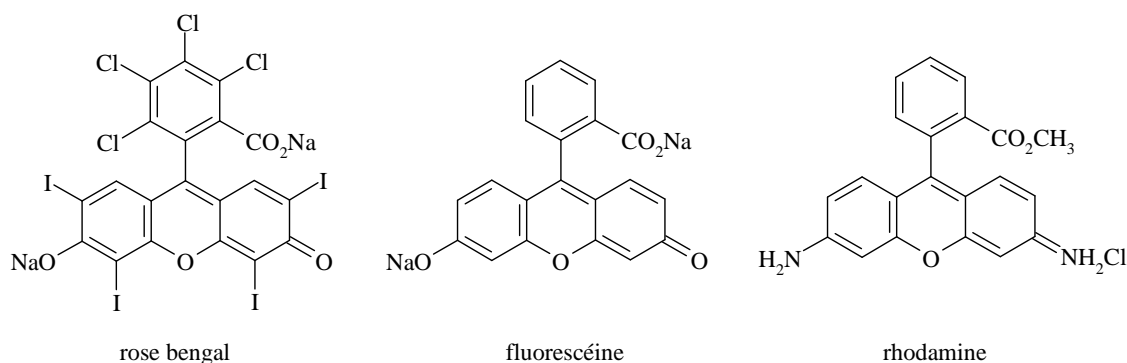


Figure I-12 – Colorants utilisés par H. Gerischer et H. Tributsch

Tout d'abord, les électrodes utilisées à cette époque étaient constituées de matériaux mono- ou polycristallins, denses de faible surface spécifique, conduisant à l'adsorption d'une très faible quantité de colorant. De plus, les colorants utilisés absorbaient sur une relativement faible largeur spectrale dans le visible.

Pour améliorer le rendement de conversion de ces systèmes, il a donc fallu augmenter la surface active des électrodes afin d'adsorber plus de colorant et concevoir des colorants présentant une plus large absorption dans le visible qui représente environ 40 % du spectre solaire.

Au début des années 1990, l'équipe de Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL – Suisse) a décrit un nouveau type de cellules solaires à base de dioxyde de titane (TiO_2) photosensibilisé par des complexes du ruthénium (Figure I-13), dont la structure, optimisée pour le transfert de charge, rappelle celle de la chlorophylle (Figure I-7).¹⁷

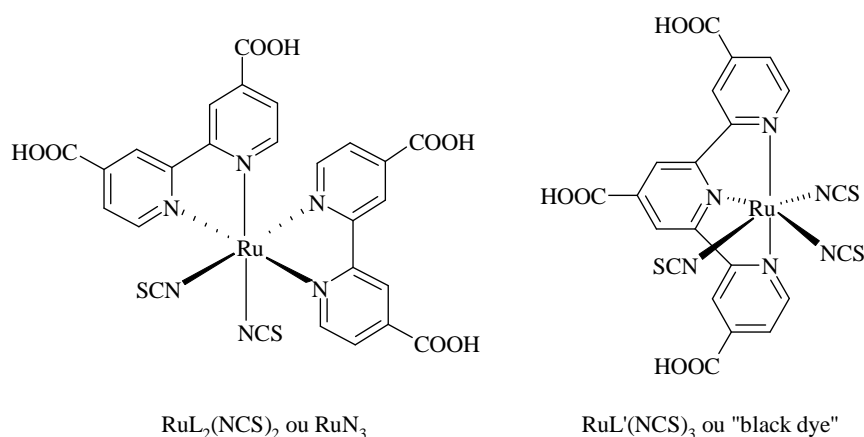


Figure I-13 – Complexes du ruthénium, bis- et tripyridyle

La principale percée technologique réalisée par ce groupe concerne l'utilisation d'électrodes nanocristallines et nanoporeuses développant une surface beaucoup plus importante que les électrodes denses utilisées précédemment (Figure I-14).^{30,17b} En effet, un film de 10 μm d'épaisseur constitué de particules de 15 nm de diamètre, développe une surface de 2 m^2 par cm^2 projeté, ce qui permet absorber un nombre de chromophore plusieurs ordres de grandeur supérieurs. Grätzel et coll. ont ainsi rapporté plusieurs systèmes, tels que les couples $\text{TiO}_2/\text{RuN}_3$ et TiO_2/Ru « Black dye » conduisant à des cellules solaires de rendement supérieur à 10 % sous illumination AM 1,5, les rendant compétitives avec les cellules commerciales à base de silicium amorphe.^{17b}

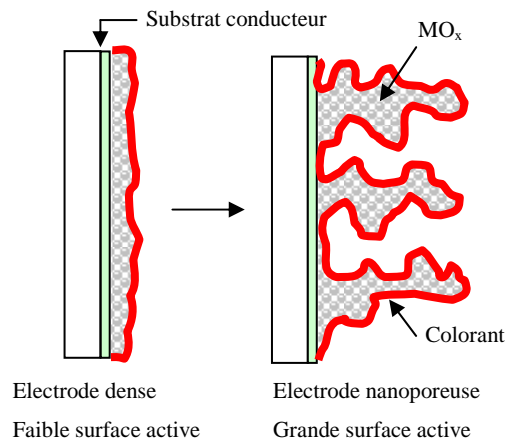


Figure I-14 – Evolution de la morphologie des électrodes

II.2. Description des processus électroniques

II.2.1. Généralités

II.2.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une photopile à colorant en présence du médiateur rédox I/I_3^- est présenté Figure I-15.

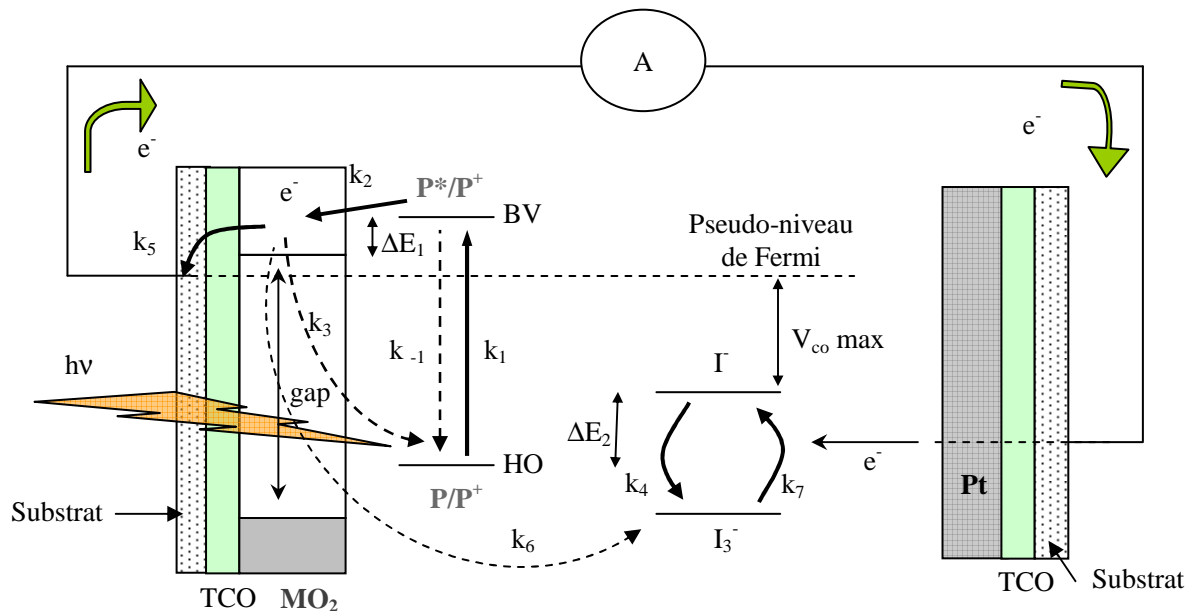


Figure I-15 – Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique utilisant le couple I/I_3^- comme donneur d'électrons

Après absorption de la lumière par le chromophore (k_1 –Schéma I-1a), le photosensibilisateur excité injecte un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur (k_2 –Schéma I-1a). Les états excités de type singulet (tous les électrons sont de spin antiparallèles) sont généralement plus favorables car l'injection se fait plus rapidement qu'à partir des états triplet (où tous les électrons ne sont pas antiparallèles) (Figure I-16).

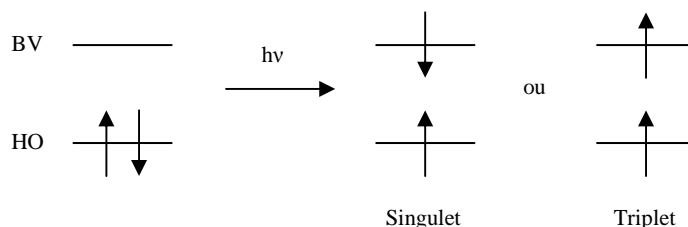


Figure I-16 – Etats excités singulet et triplet

Le photosensibilisateur oxydé est alors réduit par un donneur externe (k_4 - Schéma I-1b), tels que les ions iodure I^- présents dans l'électrolyte. Un courant est ainsi généré avec une lumière de longueur d'onde plus faible que la largeur de la bande interdite (gap) du semi-conducteur. Si par ailleurs le donneur oxydé est réduit à la contre-électrode (k_7 –Schéma I-1c), la cellule solaire est régénérée en continu puisque aucune réaction chimique globale n'a lieu.

Les deux principaux phénomènes compétitifs de la génération de courant sont, d'une part, la recombinaison de l'électron injecté (k_3 et k_6 - Schéma I-1d et 1e), et d'autre part, les processus de désexcitation radiative (fluorescence, phosphorescence) (k_{-1}) et non radiative (thermique).

La phototension, ou tension en circuit ouvert maximale de la cellule V_{co} , est déterminée par la différence d'énergie entre le pseudo-niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel rédox du médiateur dans l'électrolyte.

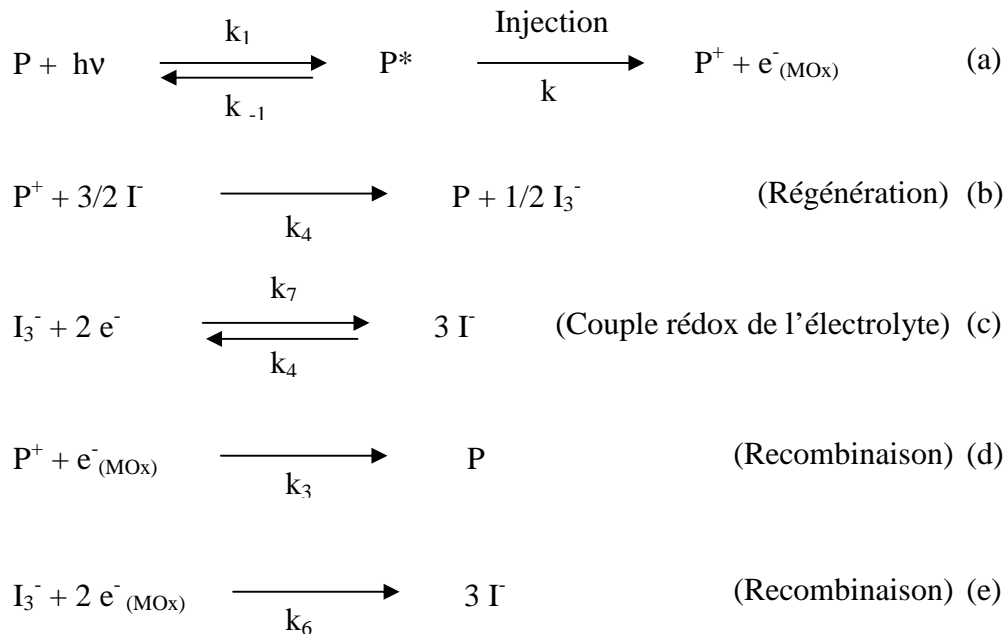


Schéma I-1

II.2.1.2. Facteurs influant la conversion photovoltaïque

Les performances d'une cellule photovoltaïque à base d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé sont principalement régies par les valeurs respectives des quatre niveaux d'énergies suivants (Figure I-15) :

- le niveau du premier état excité (BV),
- le niveau de l'état fondamental (HO) du chromophore,
- le pseudo-niveau de Fermi de l'oxyde, proche du niveau du bas de la bande de conduction, sous illumination,
- le potentiel rédox du médiateur (Γ/I_3^-) dans l'électrolyte.

Tout d'abord, plusieurs paramètres entrent en jeu lors du processus d'injection :

- la différence d'énergie entre l'état excité et le bas de la BC (ΔE_1 - Figure I-15),
- le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur,
- la densité d'état dans le semi-conducteur.

Du point de vue des énergies, la différence d'énergie ΔE_1 entre le niveau du premier état excité du chromophore (BV) et le bas de la bande de conduction de l'oxyde est un facteur très important et cette différence doit être suffisamment grande pour qu'un électron soit

injecté efficacement de l'état excité vers la bande de conduction. C'est la force motrice du processus d'injection. En outre, la différence d'énergie ΔE_2 (Figure I-15) entre l'énergie de l'état fondamental (HO) du colorant et la valeur du potentiel du couple rédox du donneur d'électron doit être suffisamment grande pour que le médiateur puisse jouer son rôle de réducteur du chromophore oxydé. Ces différences d'énergies ΔE_1 et ΔE_2 , doivent être supérieures à 200 mV pour que les réactions de transfert d'électrons aient lieu avec la meilleure efficacité.³¹

Par ailleurs, les vitesses des différents processus doivent respecter les tendances suivantes pour atteindre les caractéristiques I-V les plus proches d'une cellule idéale :

- l'injection de l'électron dans la bande de conduction de l'oxyde (k_2) doit être plus rapide que la vitesse de relaxation de l'état excité (k_1),
- la régénération du chromophore oxydé (k_4) doit être plus rapide que les processus de recombinaison (k_3),
- le transport des électrons dans l'électrode poreuse (k_5) doit être plus rapide que les réactions de recombinaison avec l'électrolyte (k_6).

Tout d'abord, nous allons examiner plus en détail le processus d'injection.³² Dans le cas d'une cellule solaire classique (matériau à jonction *p-n*), le contact électronique entre les différentes parties de la cellule (semi-conducteurs dopé *p* et dopé *n*, la zone de jonction) et l'équilibre entre les porteurs de charge entraînent la formation de charges d'espace qui sont ensuite séparées par le champ électrique.

Dans une cellule solaire à oxyde photosensibilisé, les particules peuvent être considérées comme indépendantes les unes des autres du fait de l'écrantage dû à l'électrolyte, et de leur très petite taille individuelle. Ces deux facteurs impliquent qu'il n'y a pas séparation des charges comme dans le cas des cellules classiques, aucune charge d'espace n'étant formée. Il existe néanmoins un champ électrique, se trouvant à l'interface électrolyte/semi-conducteur. En effet, les colorants adsorbés à la surface de l'oxyde libèrent, en général, un cation (H^+ ou autres) lors de la chimisorption (passage d'une fonction acide carboxylique à une fonction carboxylate ou à une fonction ester). Ces cations vont réagir avec la surface et il va y avoir formation d'un dipôle au travers de la couche de Helmholtz entre les espèces chargées négativement (colorant, I , I_3^-) et ces cations (Figure I-17). L'augmentation de la concentration en cations à la surface entraîne une augmentation de la chute de potentiel

électrique (ou potentiel de Galvani) $\Delta\Phi(H)$ dans la couche de Helmholtz, favorisant l'injection, mais entraîne également une diminution des phénomènes de recombinaison, grâce à un écrantage des électrons par une « barrière » de cations.

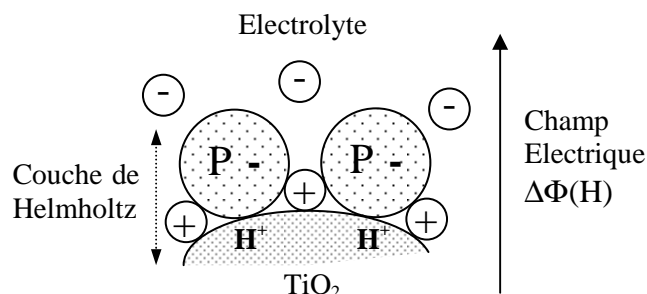


Figure I-17 – Distribution des charges à la surface de TiO_2

Le transfert électronique entre un adsorbat et un matériau semi-conducteur massif (ou un métal) s'effectue entre des états discrets, pour les molécules adsorbées, et des niveaux électroniques très délocalisés sous forme de bandes, pour le solide. Dans le cas de matériaux non massifs, tels que les oxydes semi-conducteurs nanoporeux, on a une structure s'apparentant au matériau massif mais avec une contribution importante des états des défauts de surface. Les états délocalisés (bandes) et les états pièges localisés peuvent influencer sur les processus de transfert d'électrons.

Par ailleurs, les phénomènes de recombinaison représentent les réactions, aux interfaces électrolyte/semi-conducteur et colorant/semi-conducteur, entre les électrons photoinjectés et les ions I_3^- ou les molécules de colorant oxydées, localisées à la surface de l'oxyde. Ces électrons peuvent être bloqués à la surface des oxydes, dans des états piège, favorisant les réactions de recombinaison avec les espèces présentes à la surface. Le rapport entre la surface et le volume étant très grand, le nombre de pièges en surface sera plus grand que celui dans le matériau massif, et les opportunités de recombinaison d'autant plus importantes.

II.2.1.3. Méthodes d'étude des processus d'injection

Les techniques habituellement utilisées pour étudier les divers processus électroniques sont des techniques spectroscopiques résolues dans le temps (spectroscopies nano, pico et femtoseconde, UV-visible, fluorescence, IR, ...). Ces transferts sont étudiés selon deux approches, d'une part via l'observation du chromophore, et d'autre part via l'étude de

l'évolution du comportement du semi-conducteur. Dans le premier cas, les évolutions au cours du temps de la bande d'absorption du chromophore et de la bande d'émission du chromophore oxydé sont enregistrées. Généralement, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption du chromophore lors de l'excitation ainsi qu'une augmentation de la bande d'absorption du chromophore oxydé, suivie par une diminution de celle-ci liée aux processus d'injection, de recombinaison ou de relaxation. Dans le deuxième cas, on observe une augmentation de la bande d'absorption correspondant aux électrons injectés dans le semi-conducteur, dans le domaine de l'infrarouge (proche IR).

Ces systèmes sont également comparés à ceux constitués d'un oxyde « isolant », tels que l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ou l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), ne permettant pas l'injection d'électrons du fait de la position des bandes de valence et de conduction par rapport aux orbitales frontières des chromophores utilisés.^{33,34} Avec un oxyde semi-conducteur, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO), un phénomène de quenchage de fluorescence sera détecté tandis qu'avec un oxyde isolant, la fluorescence du chromophore pourra être observée.³⁵

Une fois les principaux processus mis en jeu dans ces cellules présentés, nous allons maintenant faire une étude comparative de différents systèmes photoélectrochimiques en fonction de l'oxyde semi-conducteur, en détaillant quelques familles de photosensibilisateurs. Cette étude sera bien entendu non exhaustive du fait de l'engouement et de l'intérêt de certains groupes pour les travaux sur les phénomènes électroniques impliqués dans ces cellules solaires, ce qui a entraîné la parution d'une quantité très importante de publications sur ce sujet ces quatre dernières années.

II.2.2. Cas du dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur large bande avec un gap d'environ 3,2 eV et dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0,5 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à pH neutre. La masse effective des électrons est de $10 m_e$, ce qui révèle une densité d'état élevée par rapport aux autres oxydes semi-conducteurs.³⁶ Lors de la photosensibilisation par un colorant, le dioxyde de titane met en jeu, en surface des particules, des ions de type Ti^{4+} avec des orbitales 3d vacantes,³⁷ pouvant interagir favorablement avec tous niveaux de symétrie π .

II.2.2.1. Les chromophores métallo-organiques

II.2.2.1.1. Complexes du ruthénium

Un des colorants les plus étudiés est le complexe du ruthénium $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ (avec $\text{L} = 4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine ou dcbpy), communément appelé RuN3. Il forme une liaison bidendate avec le TiO_2 (Ti^{4+}), via les fonctions carboxylate présentes sur les ligands bipyridyle (Figure I-18).

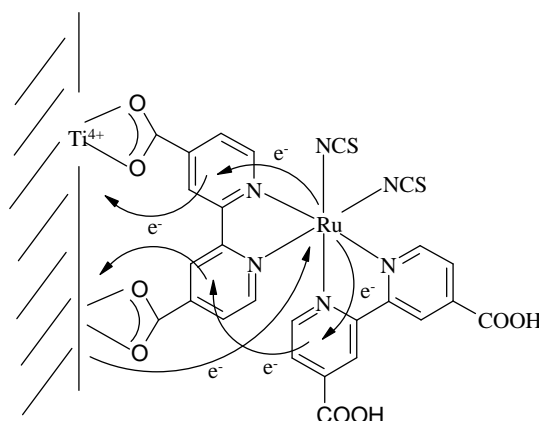


Figure I-18 – Adsorption de RuN3 sur une surface de TiO_2

En comparant l'adsorption du RuN3 avec celle d'un autre complexe, de structure similaire, mais portant deux fonctions carboxylate sur un ligand bipyridyle, et deux chaînes longues sur le second ligand bpy ne permettant pas de réaction avec la surface ($\text{RuLL}'(\text{SCN})_2$ (avec $\text{L} = 4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine et $\text{L}' = 4,4'$ -dinonyl-2,2'-bipyridine ou Ru520DN), il a été montré que la liaison se forme via les deux fonctions carboxylate du même ligand dicarboxybipyridyle, la molécule étant suffisamment flexible pour le permettre.³⁸

La liaison entre le TiO_2 et ce chromophore met en jeu les orbitales 3d du TiO_2 et les orbitales π^* du ligand bpy assurant un bon recouvrement orbitalaire et ainsi un fort couplage électronique (Figure I-19).

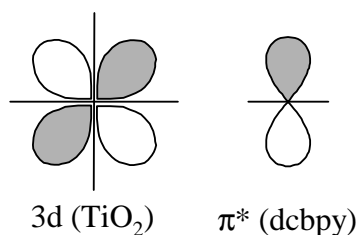


Figure I-19 – Représentation des orbitales

Le processus d'injection (phénomène de séparation de charge ou de transfert d'électron) a lieu selon deux chemins. En effet, les complexes de type RuN3 sont généralement considérés comme des systèmes à deux niveaux excités, l'un de type singulet $^1\text{MLCT}$ (état Franck-Condon), et l'autre étant un état thermalisé de type triplet $^3\text{MLCT}$ (Metal-to-Ligand Charge Transfert), l'injection à partir de ces deux états s'effectuant selon des constantes de temps caractéristiques différentes.

A ce stade, il convient de souligner que l'injection peut *a priori* avoir lieu de n'importe quel état vibrationnel de ces deux niveaux excités. Cependant le processus de passage du niveau $^1\text{MLCT}$ au niveau $^3\text{MLCT}$ (relaxation), appelé processus de conversion inter-système (ISC - intersystem crossing), étant très rapide (environ 75 femtosecondes – 10^{-15} s)³⁹ et les états intermédiaires étant actuellement indétectables, il est généralement admis de modéliser le système avec uniquement deux états excités (Figure I-20).

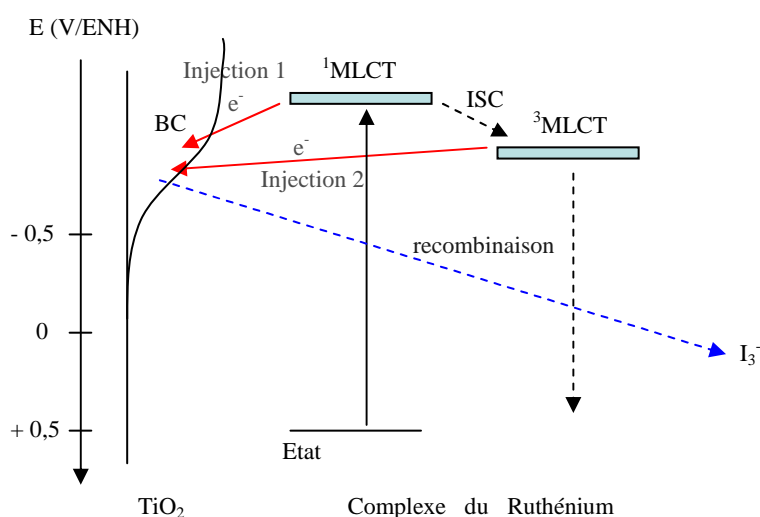


Figure I-20 – Représentation des processus électroniques dans RuN3/TiO₂

D'après les études réalisées, les phénomènes d'injection à partir du niveau $^1\text{MLCT}$ représentent environ 60-70% des électrons injectés. C'est un processus très rapide, longtemps supposé inférieur à 150 fs,⁴⁰ les techniques les plus récentes ayant permis de l'estimer à environ 50 ± 25 fs en sondant le chromophore³⁴ et à environ 25 fs en sondant la bande de conduction du dioxyde de titane.⁴¹ En revanche, les phénomènes d'injection à partir du niveau $^3\text{MLCT}$ représentant environ 30-40% des électrons injectés, sont des processus beaucoup plus lents, de l'ordre de la picoseconde.⁴⁰

Pour le chromophore RuN3, les énergies des niveaux $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$, ont été estimées à -2,4 V et -0,8 V par rapport à ENH. Sachant que le bas de la bande de conduction de TiO_2 se trouve à environ -0,5 V, la différence avec le niveau d'énergie de l'état $^1\text{MLCT}$ ($\Delta E \approx 1,9$ V) est donc nettement plus grande qu'avec celui de l'état $^3\text{MLCT}$ ($\Delta E \approx 0,3$ V). Ces différences d'énergie permettent de fournir un premier élément d'explication concernant les processus d'injection beaucoup plus rapides à partir du niveau excité $^1\text{MLCT}$ qu'à partir du niveau $^3\text{MLCT}$, la force motrice étant beaucoup plus grande dans le premier cas. En outre, la densité d'états étant plus faible lorsqu'on s'approche du bas de la bande de conduction, le processus d'injection à partir de l'état triplet $^3\text{MLCT}$, plus proche du bas de la bande de conduction, sera défavorisé.

Le processus d'injection à partir du niveau $^3\text{MLCT}$ a été expliqué par un phénomène de transfert d'électrons interligand (ILET – Interligand electron transfer). Tout d'abord, le transfert d'électrons via le ligand dcby lié à la surface s'effectue très rapidement et dans la même gamme de temps (<100 fs) que le transfert à partir du niveau $^1\text{MLCT}$.³⁸ Un second processus, le transfert d'électrons interligand a aussi été détecté. En effet, lors de la relaxation du niveau $^1\text{MLCT}$ vers le niveau $^3\text{MLCT}$, l'électron migre soit vers le ligand lié à la surface, conduisant à une injection très rapide et indifférenciable de l'injection directe à partir du niveau $^1\text{MLCT}$ puisqu'il existe un couplage électronique fort entre ce ligand et la surface (trait plein, Figure I-21), soit vers le ligand non lié (pointillés, Figure I-21).

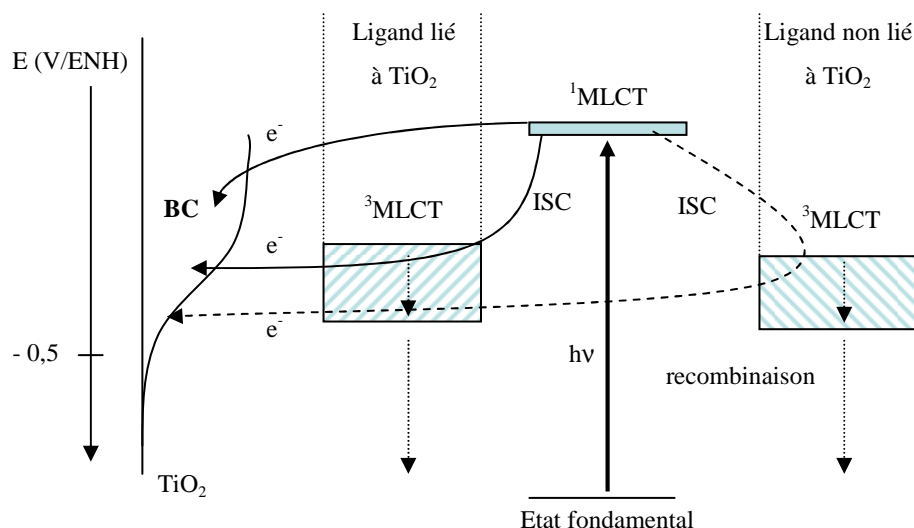


Figure I-21 – Processus d'injection - Processus rapide (—) et processus lent (- - -)

Dans ce dernier cas, l'électron injecté doit d'abord migrer vers le ligand lié à la surface avant d'être injecté dans le semi-conducteur. Ce processus d'injection est beaucoup plus lent, avec des temps de l'ordre de quelques picosecondes.

En résumé, l'injection a lieu selon deux processus de temps caractéristiques différents, un court (<100 fs) à partir des niveaux $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ du ligand lié à la surface, et un plus long ($\approx 1-10$ ps) via le niveau $^3\text{MLCT}$ du ligand non lié (Figure I-21).

D'autres complexes du ruthénium ont été étudiés et ont permis de confirmer la validité des mécanismes d'injection exposés ci-dessus. Les complexes Ru505 ($\text{RuL}_2(\text{CN})_2$) et Ru470 (RuL_3), (avec $L = 4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine ou dcbpy) (Figure I-22), possèdent des niveaux d'énergie légèrement différents de ceux du RuN3, notamment les niveaux $^3\text{MLCT}$ qui se situent, pour le premier, très près du bas de la bande de conduction du TiO_2 (-0,6 V), et pour le second, sous la bande de conduction du TiO_2 (-0,3V). Ces déplacements de bande sont dus à la modification de la nature du ligand X (NCS pour RuN3, CN pour Ru505 et dcbpy pour Ru470), celle-ci n'entraînant pas de modification du couplage électronique entre le complexe et la surface de TiO_2 .^{39,42}

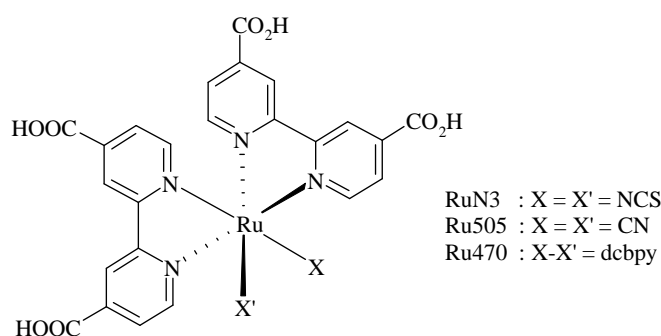


Figure I-22 – Complexes à base de ruthénium RuN3, Ru505 et Ru470

Le temps d'injection est alors inférieur à 100 fs mais il a été constaté que le taux d'électrons injectés diminue lorsque le potentiel de l'état excité diminue, indiquant une compétition entre les phénomènes d'injection et de relaxation de l'état excité. Ce comportement peut être expliqué de la manière suivante. Comme nous l'avons vu précédemment, l'injection se partage entre une injection à partir du niveau singulet et une injection à partir du niveau triplet. Si ce niveau est placé sous le bas de la bande de conduction du semi-conducteur, cela entraîne une diminution du taux d'injection, celle-ci ne pouvant

donc avoir lieu qu'avant la relaxation (ISC) vers l'état triplet, entraînant une diminution globale du nombre d'électrons injectés.

D'autres travaux ont montré la possibilité d'un transfert électronique à travers un espaceur « isolant » induisant un faible couplage électronique entre le ligand bipyridyle et le semi-conducteur.⁴³ C'est le cas d'un complexe du ruthénium avec un bras espaceur constitué d'un ou de deux groupes phényléthynyle et d'une fixation à la surface par des fonctions carboxylates portées par un phényle, lié ou non, à un groupe adamantane ou tertibutyle (Figure I-23).

Pour un même chromophore, deux temps d'injection différents ont été mesurés, le premier est de l'ordre de la centaine de femtoseconde et le second, de l'ordre de la picoseconde. Par exemple, des temps de 240 fs et 3,4 ps ont été mesurés pour le chromophore [2]A₁, et 450 fs et 2,6 ps pour le chromophore [1]A₁ (Figure I-23).^{43c} Les vitesses observées sont bien plus faibles que celles obtenues avec le chromophore RuN3, compte tenu du faible couplage électronique entre le complexe métallo-organique et la surface, dû au groupement adamantane isolant. Il a néanmoins été observé que l'état excité de la molécule, lors du transfert de charge du ruthénium vers le ligand bipyridyle (¹MLCT), se délocalise sur le groupe phényléthynyle.

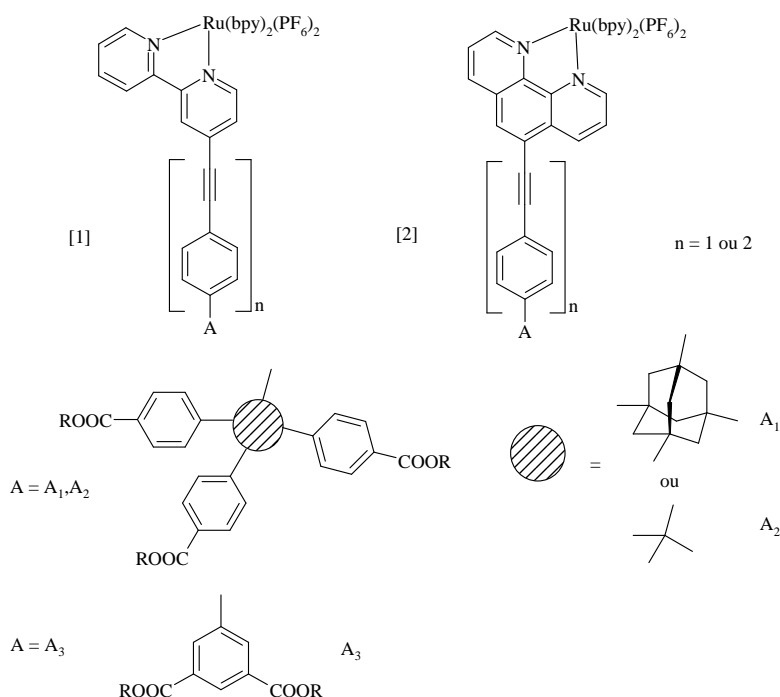


Figure I-23 – Complexes du ruthénium

La distance entre le ruthénium Ru^{2+} et la surface est de l'ordre de 18 Angstrom (\AA), pour $n = 1$ et de 24 \AA pour $n = 2$, tandis qu'elle n'est que d'environ 7 \AA dans le cas de RuN_3 (sans espaceur). Cet éloignement de la surface entraîne des modifications sur les temps d'injection et sur les temps de recombinaison. Ainsi le rendement quantique d'injection (IPCE) diminue lorsqu'on éloigne le centre métallique de la surface de dioxyde de titane, comparé à un système à base d'un complexe classique du ruthénium pour lequel le rendement est proche de 1, ce rendement quantique diminue d'environ 10% à chaque introduction d'un groupe phényléthynyle.^{43d} D'autre part, il a été montré que les vitesses de recombinaison, entre l'électron injecté et le complexe du ruthénium, diminuent lorsque la distance (entre la surface et le métal) augmente. Ainsi, la constante du processus de recombinaison est divisée par 20 entre un complexe classique du ruthénium sans espaceur et un complexe où $n = 1$, et diminue d'un facteur 280 avec un complexe où $n = 2$.^{43e}

En résumé, les processus d'injection dans le cas des systèmes TiO_2 -complexe bipyridyle du ruthénium, de l'ordre de 10^{-15} - 10^{-12} s, sont beaucoup plus rapides que les phénomènes de recombinaison, de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-3} s,⁴⁴ ou que la régénération de la cellule qui a lieu avec un temps inférieur à 10^{-7} s.⁴⁵ Ces trois processus ont donc des échelles de temps très différentes et n'entrent pas réellement en compétition. Il est cependant intéressant de noter que le mode de préparation des films de dioxyde de titane influe sur les valeurs des vitesses d'injection, celles-ci variant en fonction des conditions expérimentales.⁴⁶

II.2.2.1.2. Complexe du Rhénium

Un complexe métallo-organique à base de rhénium a également été étudié.^{42,47} Il possède un ligand bipyridyle (bpy), ayant en position 4 et 4', une chaîne saturée de longueur variable $-(\text{CH}_2)_n-$, terminée par une fonction carboxylate permettant de se lier à la surface des oxydes semi-conducteurs (Figure I-24).

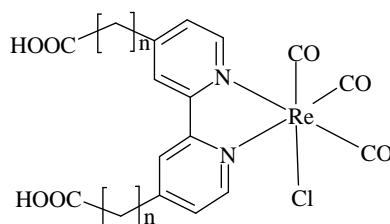


Figure I-24 – Complexe du rhénium

La longueur de l'espaceur a été modulée entre $n = 0$ et $n = 3$ pour mettre en évidence l'influence du couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur sur les processus de transfert. Lorsqu'il n'y a aucun fragment CH_2 ($n = 0$), le temps d'injection est comparable à celui mesuré pour le système $\text{TiO}_2/\text{RuN}_3$, et est inférieur à 100 fs. Ce comportement était attendu puisqu'il existe un couplage électronique fort entre les orbitales 3d vacantes des ions Ti^{4+} et les orbitales π^* du ligand bipyridyle, la fonction carboxylate étant directement liée au ligand bpy. En revanche, lorsque le nombre d'unité méthylène varie de 0 à 3, le temps d'injection croît exponentiellement, passant d'un temps inférieur à 100 fs pour $n = 0$ à 19 ps pour $n = 1$ et à 260 ps pour $n = 3$ (Tableau I-2). Ces résultats confirment que l'introduction d'un espaceur « isolant » entraîne une diminution du couplage électronique entre le chromophore et la surface.

Par conséquent, cette étude montre l'influence considérable du couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur sur les vitesses d'injections des électrons.

| <i>Longueur de chaîne (n)</i> | <i>Temps d'injection</i> |
|-------------------------------|--------------------------|
| 0 | <100 fs |
| 1 | 19 ps |
| 3 | 260 ps |

Tableau I-2 – Temps d'injection en fonction de la longueur de l'espaceur

II.2.2.2. Les chromophores organiques

Pour pallier à certains inconvénients des complexes métallo-organiques, l'utilisation de colorants organiques a été développée ces dernières années. Par rapport aux complexes du ruthénium, les colorants organiques ont généralement un coefficient d'absorption ϵ plus élevé. De plus, l'ingénierie moléculaire permet d'optimiser le colorant avec l'application visée (optimisation du spectre d'absorption, ...) et ces chromophores ne nécessitent pas l'utilisation de métaux rares et coûteux tels que le ruthénium, le rhénium ou l'osmium. Cependant, ces colorants possèdent des états excités de plus courte durée de vie et une bande d'absorption généralement plus étroite que celle des complexes métallo-organique du type RuN_3 .

Les colorants organiques utilisés généralement sont des molécules polyaromatiques absorbant dans le domaine du visible, et possèdent une fonction permettant de l'adsorber à la surface de l'oxyde semi-conducteur (fonctions carboxylate, phosphonate, ...). Le principe de

l'injection est assez proche de celui décrit dans les pages précédentes. Le chromophore, sous excitation par la lumière, passe dans son état excité et, si le niveau d'énergie de celui-ci est situé au dessus du bas de la bande de conduction de l'oxyde, un électron peut y être injecté.

II.2.2.2.1. Coumarine et dérivés :

Un certain nombre de travaux parus ces dernières années concernent l'utilisation de la coumarine et de ses dérivés, notamment les dérivés NKX-2311⁴⁸ et NKX-2677⁴⁹ (Figure I-25) pour photosensibiliser le dioxyde de titane. Un rendement de 6 % a été obtenu avec le colorant NKX-2311 et 7,4 % avec le colorant NKX-2677, sous illumination AM 1,5.

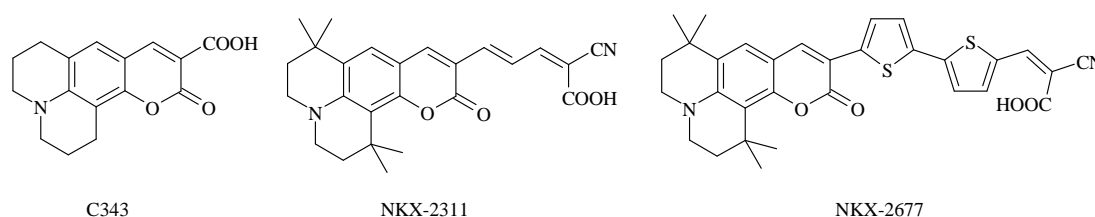


Figure I-25 – Coumarine et dérivés C343, NKX-2311 et NKX-2677

Les temps d'injection, inférieurs à 100 fs, sont comparables à ceux obtenus pour les systèmes TiO₂/RuN3 et très largement inférieurs à la durée de vie d'émission (de l'ordre de 1 ns), entraînant une très bonne efficacité de l'injection. Par ailleurs, le temps de régénération du colorant par les ions I⁻ (réduction) est inférieur au temps de recombinaison des électrons (injectés) avec le colorant oxydé.

Les différences de performance entre ces colorants sont essentiellement liées à leurs propriétés optiques et électriques. En effet, par rapport au dérivé C343, le dérivé NKX-2311 possède un groupe cyano (CN) et une chaîne insaturée (méthylène) entre la coumarine et la fonction carboxylate. Cet espaceur permet une délocalisation électronique plus importante, ainsi qu'un déplacement de la bande d'absorption vers le rouge. L'énergie de l'orbitale la plus basse vacante (BV) est de -0,7 V/ENH, soit 0,2 V au dessus du bas de la bande de conduction du TiO₂, et celle de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est de 1,3 V soit 0,9 V au dessous du couple rédox I⁻/I₃⁻. Le dérivé NKX-2677 possède une chaîne oligothiophène (deux thiophènes) entre la coumarine et la tête, composée d'un groupe cyano et d'une fonction carboxylate. On a dans ce cas une délocalisation électronique encore plus importante et un déplacement de la bande d'absorption vers les basses énergies.

| Chromophore | λ_{max} (nm) | $\varepsilon(\lambda_{max})$ ($M^{-1}.cm^{-1}$) |
|-------------|----------------------|---|
| C343 | 442 | 15000 |
| NKX-2311 | 504 | 52000 |
| NKX-2677 | 511 | 64300 |

Tableau I-3 – Dérivés de la coumarine

II.2.2.2.2. Pérylène et dérivés

Une autre famille de chromophore a été étudiée, il s'agit de dérivés du pérylène (Figure I-26).⁵⁰ La famille du pérylène a été intensément étudiée dans différents domaines de recherche, du fait de la stabilité chimique, thermique et photochimique de ces composés. De plus, ils absorbent fortement dans le visible ($\varepsilon \sim 10^5 M^{-1}.cm^{-1}$).

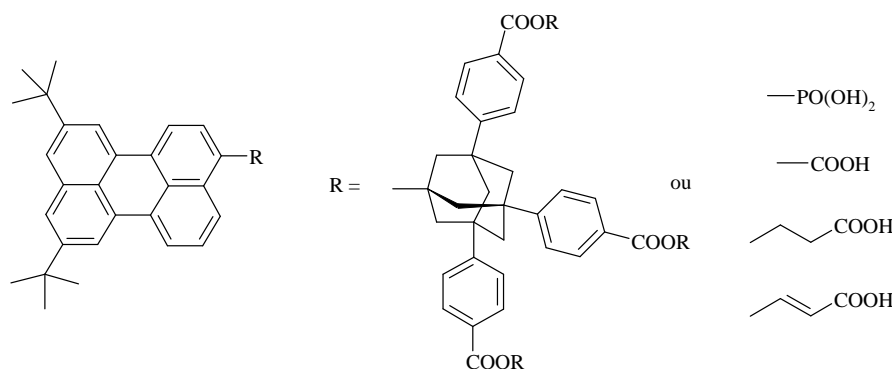


Figure I-26 – Dérivés du pérylène

Les dérivés du pérylène étudiés pour les applications photovoltaïques possèdent sur leur noyau des groupements encombrants, tels que les groupes *tertio*-butyle, permettant de limiter les phénomènes d'agrégation par π -stacking (ces phénomènes pouvant entraîner un quenchage de l'injection) et un bras espaceur permettant de lier le noyau pérylène à la surface du dioxyde de titane via une fonction carboxylate ou phosphonate.

Le temps d'injection est très court, 13 fs, lorsque le noyau pérylène est directement lié à la surface par la fonction carboxylate,^{50b} du fait du fort recouvrement orbitalaire existant entre les orbitales 3d des Ti^{4+} de la surface et les orbitales π^* du noyaux pérylène, ce qui implique un fort couplage électronique. En revanche, lorsque le chromophore est éloigné de la surface par un espaceur, le temps d'injection augmente de plusieurs ordres de grandeur, pour atteindre 3,8 ps avec un espaceur du type du dérivé de l'adamantane.^{50b}

| Nature de l'espaceur R | Temps d'injection |
|---|-------------------|
| COOH | 13 fs |
| -HC=CH-COOH | 10 fs |
| -CH ₂ -CH ₂ -COOH | 57 fs |
| -PO(OH) ₂ | 28 fs |
| -Adamantane | 3,8 ps |

Tableau I-4 – Temps d'injection en fonction de l'espaceur

Il faut aussi mentionner que lorsqu'un espaceur insaturé $-(CH=CH)-$ est introduit entre le noyau pérylène et la fonction carboxylate, le temps d'injection n'est que de 10 fs. Il semble qu'il y ait une délocalisation de l'état excité au niveau de l'insaturation, induisant, comme dans le cas où le noyau pérylène est directement lié à la surface, un fort recouvrement orbitalaire entre les orbitales 3d des Ti^{4+} de la surface et les orbitales π^* du méthylène, entraînant un fort couplage électronique et favorisant donc le processus d'injection.

II.2.2.3. Autres chromophores

D'autres chromophores organiques ont été étudiés, tels que des dérivés de l'indoline (Figure I-27a) avec 8 % de rendement de conversion,⁵¹ ou du pyrène (Figure I-27b).⁵² Il n'y a, actuellement, que très peu de résultats concernant les vitesses des différents processus électroniques mis en jeu, bien qu'il semblerait qu'elles soient du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas du système $TiO_2/RuN3$.⁵¹

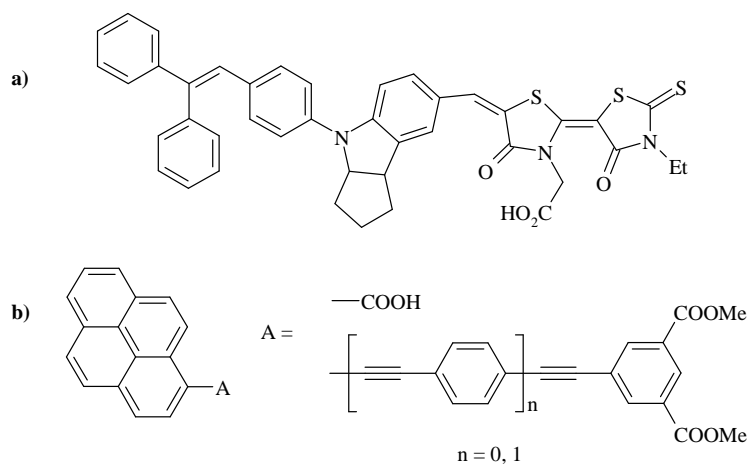
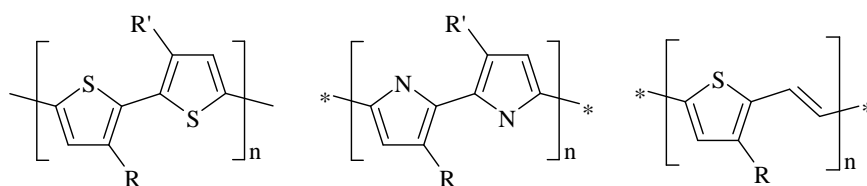


Figure I-27 –Dérivés a) de l'indoline et b) du pyrène

Des polymères conjugués organiques ont également été développés pour photosensibiliser des oxydes semi-conducteurs. Le principe d'injection est similaire à celui observé pour les chromophores organiques simples. Le polymère, sous irradiation, passe dans un premier état excité pouvant injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Plusieurs familles de polymères ont été utilisées, tels que les polythiophènes,^{53,54a} les poly(thienylènevinylènes),⁵⁴ les polypyrroles,⁵⁵ les poly(phénylènevinylènes),⁵⁶ les polyimides⁵⁷ ... Ces polymères peuvent aussi être couplés avec des complexes métallo-organiques,⁵⁸ des fullènes, ... (Figure I-28).



R ou R' = fonction permettant de se lier au TiO₂

Figure I-28 – Exemples de polymères

Les rendements de conversion obtenus sont généralement assez faibles (< 0,1 %) et il n'y a actuellement pas de résultats concernant les vitesses des différents processus électroniques intervenant dans ces cellules photoélectrochimiques à base de polymères.

II.2.3. Cas de l'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un autre semi-conducteur large bande avec un gap d'environ 3,2 eV dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0,5 V/ENH, comme pour le dioxyde de titane. La masse effective des électrons est de 0,3 m_e,⁴² indiquant une densité d'état plus faible que dans le cas du TiO₂, la densité d'état de ce dernier étant 190 fois supérieure. Lors de la photosensibilisation par un colorant, l'oxyde de zinc met en jeu, en surface de la bande de conduction, des ions de type Zn²⁺ avec des orbitales 4s vacantes.³⁷

II.2.3.1. Les chromophores métallo-organiques

II.2.3.1.1. Complexes du ruthénium

Dans le cas des systèmes ZnO/RuN₃, la vitesse d'injection des électrons, de l'état excité vers la bande de conduction, est nettement inférieure à celle déterminée dans le cas des

systèmes $\text{TiO}_2/\text{RuN3}$, avec des valeurs d'environ 100 ps.⁴² Le bas de la bande de conduction de l'oxyde de zinc (ZnO), -0,5 V/ENH, se situant sensiblement au même niveau que celle du dioxyde de titane, les différences de vitesse d'injection observées entre ZnO et TiO_2 ne proviennent donc pas de la position de leur bande de conduction par rapport aux niveaux $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ du complexe RuN3 .

En revanche, deux facteurs principaux sont généralement considérés comme responsables de cette diminution des vitesses d'injection. Tout d'abord, la faible densité d'état de la bande de conduction de l'oxyde de zinc défavorise les processus d'injection comparativement à TiO_2 . De plus, le bas de la bande de conduction de l'oxyde de zinc est essentiellement constitué des orbitales 4s de l'ion Zn^{2+} . Par conséquent, la liaison colorant-oxyde, pour des chromophores de type RuN3 met principalement en jeu des interactions entre des orbitales 4s du Zn^{2+} et les orbitales π^* du ligand dcbpy (Figure I-29), conduisant à un recouvrement orbitalaire défavorable. Le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur est alors faible, ce qui induit une forte diminution des vitesses d'injection.

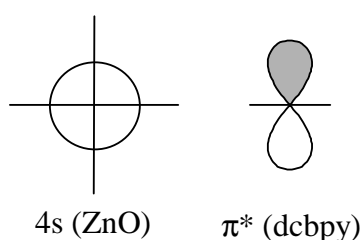


Figure I-29 – Représentation des orbitales

Enfin, des phénomènes d'injection ont été observés à partir de complexes, nommés exciplexes, avec des temps caractéristiques de l'ordre de 150 picosecondes.^{59,60} En effet, dans le cas des systèmes $\text{ZnO}/\text{RuN3}$, il y aurait formation, dans les pores de l'oxyde, de complexes (exciplexes) entre le RuN3 excité, via les carboxylates, et des ions Zn^{2+} formés à la surface. Ceux-ci seraient libérés en solution lors de l'utilisation d'une concentration élevée en RuN3 , conduisant localement à une diminution forte du pH.⁶¹

Les états de surface localisés jouent donc un rôle important dans la génération de ces complexes et donc dans le transfert d'électrons entre la molécule et la bande de conduction de l'oxyde. La formation de ces exciplexes se fait très rapidement (<100 fs) et entre en compétition avec l'injection à partir du niveau $^1\text{MLCT}$.⁶⁰

II.2.3.2. Les chromophores organiques

II.2.3.2.1. Coumarine et dérivés :

La photosensibilisation de l'oxyde de zinc par les dérivés de la coumarine, principalement le dérivé NKX-2311 (Figure I-25), a également été décrite récemment.⁶²

Comme dans le cas du complexe RuN3, il a été démontré que l'excitation du système NKX-2311/ZnO conduit à la formation rapide (<100 fs) de complexes (exciplexes), induisant des processus d'injection s'effectuant selon trois voies.^{62b} La première est une injection directe, rapide (<500 fs) à partir du chromophore excité, représentant environ 43% des électrons injectés. Les deux autres voies sont des injections via les exciplexes. Il a été montré que les exciplexes existent sous deux formes différentes, l'une neutre et l'autre ionique, ayant chacune une vitesse d'injection propre, respectivement de l'ordre de 1 ps (environ 22 % des électrons) et de 10 ps (environ 35 % des électrons).

II.2.3.2.2. Les polymères

Comme dans le cas du dioxyde de titane, plusieurs familles de polymères ont été utilisées, tels que les poly(phénylènevinylènes),⁶³ mais il n'existe aucune donnée sur les valeurs de rendement et les processus électroniques.

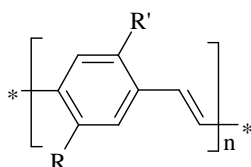


Figure I-30 – Poly(phénylènevinylène)

II.2.4. Cas du dioxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un semi-conducteur large bande avec un gap de 3,7 eV dont le bas de la bande de conduction est situé vers 0 V/ENH. Celle-ci est essentiellement constituée des orbitales vacantes 5s des ions Sn⁴⁺ et présente une faible densité d'état, la masse effective des électrons étant de 0,3 m_e.⁴² Par conséquent, la densité d'état dans le dioxyde d'étain est 190 fois plus faible que dans le dioxyde de titane. En revanche, le dioxyde d'étain possède une conductivité et une mobilité électroniques plus élevées que le dioxyde de

titane, ce qui le rend *a priori* intéressant en tant qu'oxyde semi-conducteur pour des applications photovoltaïques.⁶⁴

II.2.4.1. Les chromophores métallo-organiques

II.2.4.1.1. Complexes du ruthénium

Dans le cas des complexes de la famille du RuN3, l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde s'effectue via des interactions entre les orbitales 5s des ions Sn⁴⁺ et les orbitales π^* du ligand dicarboxybipyridyle (dcbpy). Pour des raisons similaires à celles mentionnées pour l'oxyde de zinc, ce type d'interaction conduit à un faible couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur, ce qui induit une diminution des vitesses d'injection par rapport aux systèmes à base de dioxyde de titane. En effet, différentes études indiquent que ces vitesses varient de quelques centaines de femtosecondes, à partir du niveau ¹MLCT, à quelques picosecondes, à partir du niveau ³MLCT.^{42,65}

D'après les niveaux d'énergie respectifs des premiers niveaux excités de type ¹MLCT et ³MLCT du complexe RuN3, respectivement -2,4 V et -0,8 V/ENH, d'une part, et du bas de la bande de conduction de SnO₂, d'autre part, la différence avec le niveau d'énergie de l'état ¹MLCT ($\Delta E \approx 2,4$ V) est nettement plus grande qu'avec celui de l'état ³MLCT ($\Delta E \approx 0,8$ V). Ces différences d'énergie fournissent un premier élément d'explication concernant les processus d'injection plus rapides à partir du niveau excité ¹MLCT qu'à partir du niveau ³MLCT, la force motrice étant beaucoup plus grande dans le premier cas. En outre, le processus d'injection à partir de l'état triplet ³MLCT est défavorisé, du fait de sa plus grande proximité avec le bas de la bande de conduction, la densité d'états étant alors plus faible lorsqu'on s'en approche.

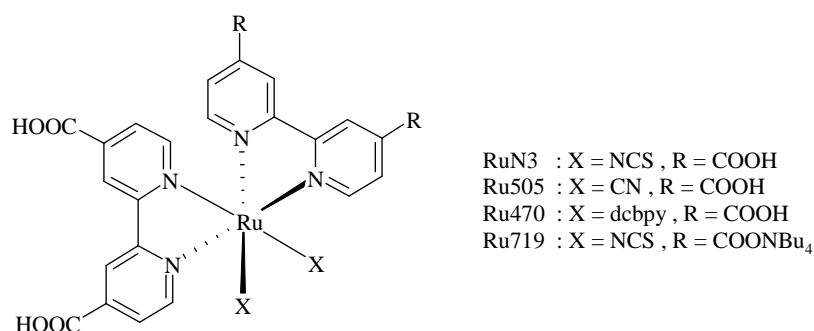


Figure I-31 – Complexes du ruthénium

Comme dans le cas du dioxyde de titane, d'autres complexes du ruthénium ont été étudiés et ont permis de confirmer la validité du mécanisme d'injection à partir de deux niveaux exposé ci-dessus.^{39,42} Les complexes Ru505 ($\text{RuL}_2(\text{CN})_2$) et Ru470 (RuL_3), (avec L=4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ou dcbpy) (Figure I-31), possèdent des niveaux d'énergie légèrement différents de ceux du RuN3, notamment les niveaux $^3\text{MLCT}$ qui se situent, pour le premier, assez près du bas de la bande de conduction du SnO_2 (-0,6 V), et pour le second, très près de la bande de conduction du SnO_2 (-0,3 V). La modification de ces ligands n'influe pas sur le couplage électronique entre le complexe et la surface de SnO_2 , celui-ci restant très faible. Pour le complexe Ru505, le temps d'injection est d'environ 7 ps et pour le complexe Ru470, de 59 ps (Tableau I-5).⁴²

Ces études confirment, d'une part l'influence du couplage électronique, le temps d'injection passant d'une valeur inférieure à 100 fs pour le système $\text{TiO}_2/\text{RuN3}$, où il y a un couplage électronique fort, à environ 4 ps pour le système $\text{SnO}_2/\text{RuN3}$, où le couplage électronique est faible, et, d'autre part, l'influence de la différence d'énergie ΔE entre l'état excité et le bas de la bande de conduction, le temps d'injection augmentant de 4 ps pour une ΔE de 0,8 V (RuN3) à 59 ps pour une ΔE de 0,3 V (Ru470).

| Complexe du Ru | TiO_2 | SnO_2 |
|----------------|----------------|----------------|
| RuN3 | <100 fs | 4 ps |
| Ru505 | <100 fs | 7 ps |
| Ru470 | <100 fs | 59 ps |

Tableau I-5 – Temps d'injection en fonction de l'oxyde et du complexe utilisé

Un autre travail avec un complexe $RuL'L_2$ (avec $L'=4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine et $L=2,2'$ -bipyridine) a démontré que l'injection à partir de l'état 1MLCT , et la relaxation (de 1MLCT vers 3MLCT) se produisent de manière compétitive sur une gamme de temps d'environ 100 fs.⁶⁶ Par ailleurs, cette étude a mis en évidence un phénomène d'injection à partir du niveau 3MLCT . Le taux d'électrons injectés à partir de ces deux niveaux serait respectivement de 0,76 et 0,22 pour les états 1MLCT et 3MLCT , en considérant qu'il n'y a pas de phénomènes de relaxation non radiatifs compétitifs, et de 0,61 et 0,08 dans le cas où il y en aurait. En résumé, comme pour les systèmes $TiO_2/RuN3$, la majeure partie des électrons serait injectée à partir de l'état singulet.

Par ailleurs, une étude récente, comparant l'efficacité du dioxyde de titane et du dioxyde d'étain, indique que les vitesses de recombinaison, pour des systèmes de type $RuN3/oxydes$, sont plus grandes avec SnO_2 du fait d'une conductivité et d'une mobilité électroniques plus grandes. Ceci entraîne une diminution d'un ordre de grandeur du rendement de conversion photovoltaïque global (Tableau I-6).⁶⁷

| Oxyde | Transport des électrons | Recombinaison avec l'électrolyte | Recombinaison avec le colorant $RuN3$ | Rendement de conversion η (%) |
|---------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| TiO_2 | 200 μs | 10 ms | 800 μs | 5,1 |
| SnO_2 | 0,2 μs | 0,009 ms | 4 μs | 0,5 |

Tableau I-6 – Comparatif entre TiO_2 et SnO_2

Une autre explication des rendements plus faibles obtenus avec SnO_2 comme oxyde a également été avancée. Ainsi, il a été montré récemment que la réaction entre les électrons « conducteurs » et les ions I_2^- , produit par photoexcitation, était très favorisée dans le cas du dioxyde d'étain, contrairement au dioxyde de titane. Ce processus serait donc une explication aux différences de valeur d'intensité de court-circuit entre le TiO_2 et le SnO_2 .⁶⁸

Le processus de transfert de charge interligand (ILET) dans le cas du système $RuN3/SnO_2$ n'a pas encore été étudié, mais il semblerait logique que le transfert d'électrons soit de même nature que ce qui a été observé dans le cas du système $RuN3/TiO_2$.³⁸

II.2.4.1.2. Complexe du Rhénium

Comme dans le cas du dioxyde de titane, différents complexes du rhénium ont été étudiés afin de montrer l'influence du couplage électronique entre le colorant et l'oxyde, par insertion d'une chaîne saturée « isolante » de longueur variable $-(CH_2)_n-$ ($n = 1$ à $n = 5$), entre le ligand bipyridyle et les fonctions carboxylate permettant de se lier à la surface des oxydes semi-conducteurs (Figure I-24).⁶⁹

Les temps d'injection augmentent en fonction du nombre de fragment méthylène entre le complexe du rhénium et la surface. Cependant, deux régimes ont été proposés à partir des données expérimentales. Pour $n \leq 2$, les temps d'injection varient peu et sont comparables, de l'ordre de 40 ps. En revanche, une forte augmentation a été observée pour $n \geq 3$, les temps d'injection variant selon une loi exponentielle du type $K_{TE} = K_0 \cdot e^{-n}$ pour $3 < n < 5$ (Tableau I-7).

| Longueur de chaîne (n) | Temps d'injection (SnO ₂) | Temps d'injection (TiO ₂) |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 41 ps | <100 fs |
| 2 | 45 ps | 19 ps |
| 3 | 140 ps | 260 ps |
| 4 | 230 ps | - |
| 5 | 500 ps | - |

Tableau I-7 – Evolution des temps d'injection en fonction de la longueur de l'espaceur et de la nature de l'oxyde semi-conducteur

Ces résultats démontrent clairement que plus le colorant est éloigné de la surface du semi-conducteur, plus le couplage électronique diminue, ce qui entraîne une diminution des vitesses d'injection.

II.2.4.2. Les chromophores organiques

Les études concernant la photosensibilisation du dioxyde d'étain par des chromophores organiques sont assez peu nombreuses et il n'existe pas de données sur les vitesses des processus électroniques comme dans le cas des cellules photoélectrochimiques à base de dioxyde de titane.

Les premiers exemples décrits utilisent des systèmes en deux parties, l'une constituée d'une électrode de SnO₂ modifiée par des dérivés aromatiques n'absorbant pas dans le visible, et l'autre étant un colorant en solution. Le principe reposait sur l'excitation du chromophore

en solution, de type rhodamine B, suivit du transfert d'un électron de ce colorant vers le dérivé organique attaché à la surface de l'oxyde.⁷⁰

D'autres études ont montré la possibilité de photosensibiliser une électrode de SnO₂ avec des dérivés du pérylène. Les premiers travaux présentent des systèmes où le colorant et l'oxyde sont liés via une fonction carboxylate, avec des rendements de conversion inférieurs à 1%.²⁶

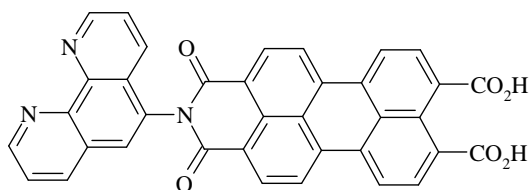


Figure I-32 – Dérivé du pérylène PPDCA

Pour pallier aux problèmes de stabilité de la liaison oxyde-chromophore en fonction du pH lors de l'utilisation d'électrolytes aqueux, une autre approche développée au laboratoire propose l'utilisation d'une liaison covalente entre le SnO₂ et le noyau pérylène en synthétisant des dérivés possédant des fonctions Sn(alcynyl)₃ pouvant réagir avec les hydroxyles de surface pour créer un liaison covalente de type Sn(oxyde)-O-Sn(chromophore).⁷¹ Cependant, les rendements de conversion restent très faibles et il n'y a pas de données concernant les vitesses de transfert.

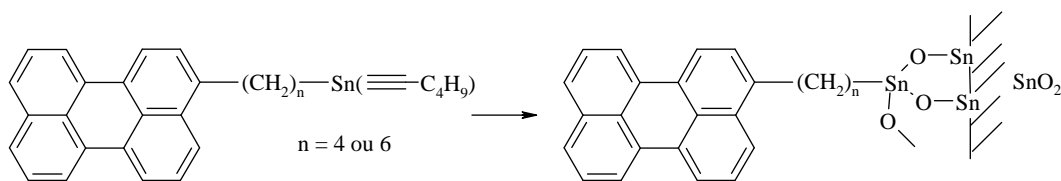


Figure I-33 – Greffage d'organostanniques photosensibles sur dioxyde d'étain

II.2.5. Conclusions

Cette étude bibliographique sur les vitesses de transfert électronique dans les cellules photoélectrochimiques révèle que les vitesses d'injection, de l'électron du chromophore excité vers le bas de la bande de conduction de l'oxyde, sont toujours très rapides, inférieures à la nanoseconde, et ce quelque soit l'oxyde semi-conducteur utilisé (TiO₂, ZnO et SnO₂). L'injection de l'électron dans le semi-conducteur ne semble donc pas être, *a priori*, le facteur

limitant le rendement de conversion. Les phénomènes de recombinaison, entre l'électron injecté dans la bande de conduction, et l'électrolyte, comprenant le couple rédox ou les cations libérés lors de l'adsorption ou les molécules de colorant non greffées, semblent donc avoir un effet non négligeable sur le rendement global de conversion d'une cellule photoélectrochimique de type « Grätzel ».

III. Nouvelles approches

III.1.1. Les systèmes cœur-écorce

Depuis quelques années, une des idées pour pallier aux problèmes de recombinaison a été le développement des oxydes mixtes de type « cœur écorce » tels que $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Figure I-34).

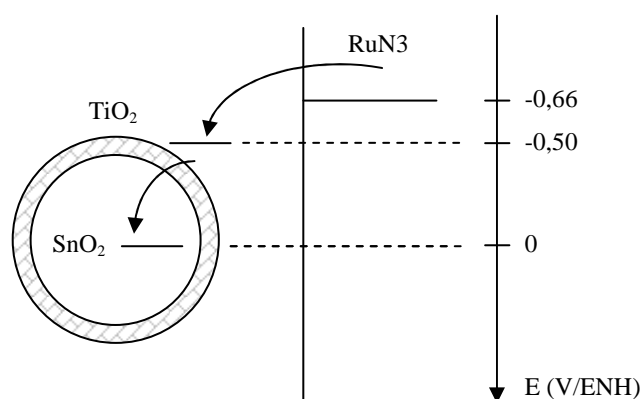


Figure I-34 – Oxyde mixte $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

Par création d'une sorte de barrière de potentiel, ce genre de système a permis d'augmenter la séparation des charges grâce à la force motrice de l'injection des électrons du chromophore vers l'oxyde, mais également de diminuer les phénomènes de recombinaison entre l'électron injecté et le colorant oxydé et/ou l'électrolyte.⁷² L'épaisseur moyenne de la couche « écorce » est de l'ordre de la dizaine d'Angstroms.

Sur le même principe, d'autres oxydes ont été testés, tels les systèmes élaborés à partir du dioxyde d'étain SnO_2/ZnO , SnO_2/MgO , $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ..., ou à partir du dioxyde de titane TiO_2/MgO , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ... Les résultats, dans le cas du dioxyde d'étain, sont très encourageants, avec une augmentation notable de tous les paramètres (I_{cc} , V_{oc} , FF) entraînant une augmentation très importante du rendement de conversion η .⁷³ Ce dernier

progresses en effet de 1,2 % pour un film de SnO₂ simple, à 3,6 % dans le cas d'un film de type SnO₂/Al₂O₃, 3,8% dans le cas d'un film de type SnO₂/MgO, 3,9 % dans le cas d'un film de type SnO₂/ TiO₂ et à 5,2% dans le cas d'un film de type SnO₂/ZnO. En revanche, dans le cas du dioxyde de titane, les résultats sont moins favorables que ceux obtenus pour les systèmes à base de TiO₂ pur. Ainsi, pour des cellules photoélectrochimiques réalisées, avec le chromophore RuN₃, et testées dans les mêmes conditions, le rendement diminue régulièrement lorsque l'on passe du TiO₂ seul (5,9 %), au TiO₂/Al₂O₃ (5,2 %) puis au TiO₂/MgO (4 %) (Tableau I-8).

| Oxyde « cœur » | Oxyde « écorce » | Rendement de conversion η (%) |
|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| SnO ₂ | - | 1,2 |
| SnO ₂ | ZnO | 5,2 |
| SnO ₂ | Al ₂ O ₃ | 3,6 |
| SnO ₂ | MgO | 3,9 |
| SnO ₂ | TiO ₂ | 3,8 |
| TiO ₂ | - | 5,9 |
| TiO ₂ | MgO | 4,0 |
| TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | 5,2 |

Tableau I-8 – Rendement η pour différents oxydes mixtes⁷³

Plus récemment, un système cœur-écorce de type SnO₂/NiO a été décrit, permettant d'améliorer notablement le rendement de conversion par rapport à SnO₂ seul, celui-ci passant de 0,5 % (SnO₂) à 2,7% (SnO₂/NiO).⁷⁴

Enfin, une dernière approche a été récemment proposée dans le cadre des systèmes « cœur-écorce ». En effet, la collecte des électrons étant quasi-quantitative lorsque la distance à parcourir pour les électrons injectés est inférieure à 1 μm ,⁷⁵ l'idée a été de remplacer l'oxyde semi-conducteur de cœur par un oxyde conducteur. Ainsi dans ces travaux, le cœur est un oxyde conducteur, de type SnO₂ dopé Sb ou In₂O₃ dopé Sn, capable de transporter les charges plus efficacement, et l'écorce est un semi-conducteur large bande tel que le dioxyde de titane, de quelques nanomètres d'épaisseur.⁷⁶ Les premiers résultats indiquent que l'épaisseur de la couche de TiO₂ doit être supérieure à 6 nm pour atteindre des tensions en circuit ouvert d'environ 0,6 V. Cependant, les auteurs ne fournissent aucun rendement pour ces systèmes, ce qui ne permet pas de juger de l'efficacité de cette approche.

Ces variations de performances sont intimement liées au deux phénomènes compétitifs suivants. Tout d'abord, l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde permet l'adsorption d'une quantité plus importante de colorant donc, potentiellement, la création d'un plus grand nombre d'électrons injectés. En revanche, ces électrons devront parcourir un chemin plus long avant d'être collectés par un circuit extérieur, ce qui augmente leur temps de présence dans la couche d'oxyde semi-conducteur et, par conséquent, les possibilités de recombinaison, notamment avec le colorant oxydé ou le médiateur rédox présent dans l'électrolyte.^{51b,77}

III.1.2. Les super-sensibilisateurs

L'utilisation d'un « super-sensibilisateur » en périphérie du complexe, permettant de délocaliser la lacune électronique se trouvant sur le ruthénium après excitation, a également été envisagée pour limiter les phénomènes de recombinaison.⁷⁸ L'approche repose sur un transfert d'électrons intramoléculaire entre un ligand substitué par un groupement donneur et le noyau métallique (ruthénium). Tout d'abord, un groupement phénothiazine a été utilisé comme super sensibilisateur (Figure I-35 – A).^{78a} Lors de l'excitation, le ruthénium cède un électron ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$). Puis un transfert intramoléculaire rapide d'électrons du groupe phénothiazine vers le ruthénium se produit, le trou créé par l'injection migrant du métal vers le ligand. Les vitesses de recombinaison sont alors diminuées d'un facteur 3, mais la faible stabilité de ce système n'a pas permis son développement.

Dans le deuxième exemple (Figure I-35 - B, RuN845),^{78b} le groupe N,N-(di-*p*-anisylamino)phénoxyméthyle (DAP) a été employé. Il permet une séparation physique plus importante entre la surface de l'oxyde et le chromophore oxydé (issus du processus d'injection). Comme dans le cas précédent, il y a un transfert électronique du groupe DAP vers le métal, le trou étant localisé sur le DAP et ainsi éloigné de la surface.

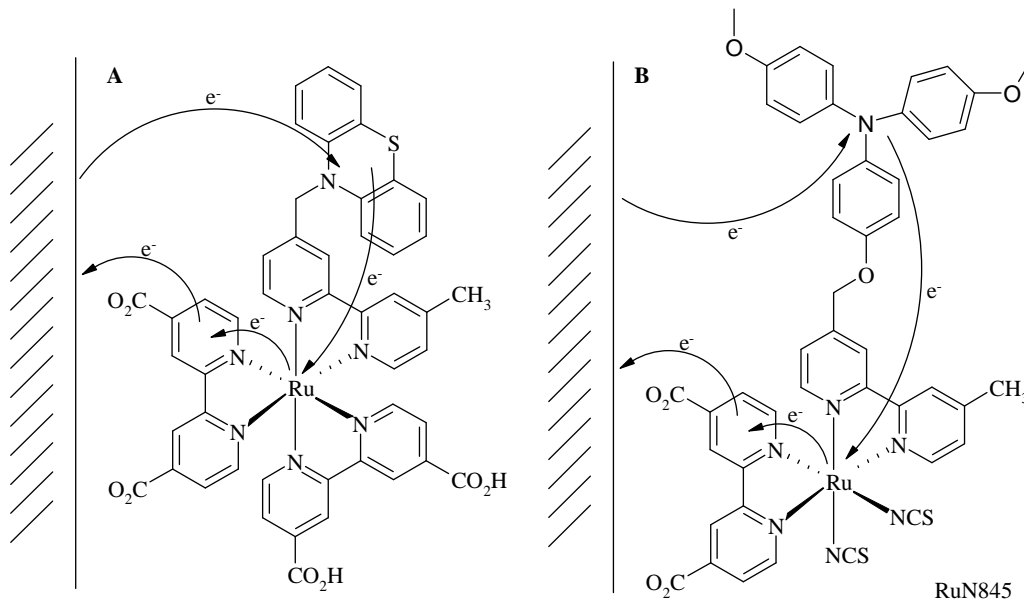


Figure I-35 – Systèmes utilisant un super-sensibilisateur

IV. Conclusions

Dans une grande majorité des systèmes étudiés, les vitesses d'injection ① sont très largement supérieures, de l'ordre de la femto- ou de la picoseconde, à celles de recombinaison ② et ③, de l'ordre de la microseconde (Figure I-36). Le processus d'injection est régi par la différence d'énergie entre le premier niveau excité du chromophore et le bas de la bande de conduction, la densité d'état de la bande de conduction et le couplage électronique entre le chromophore et l'oxyde. Les phénomènes de recombinaison sont quant à eux liés à l'état de surface (nature, imperfections, épaisseur) du film d'oxyde, à la conductivité et à la mobilité des électrons dans l'oxyde, à la concentration en ions dans l'électrolyte, ... Ceux impliquant l'électron injecté et le médiateur rédox ③, sont en partie responsables des différences de rendement de conversion entre les oxydes.

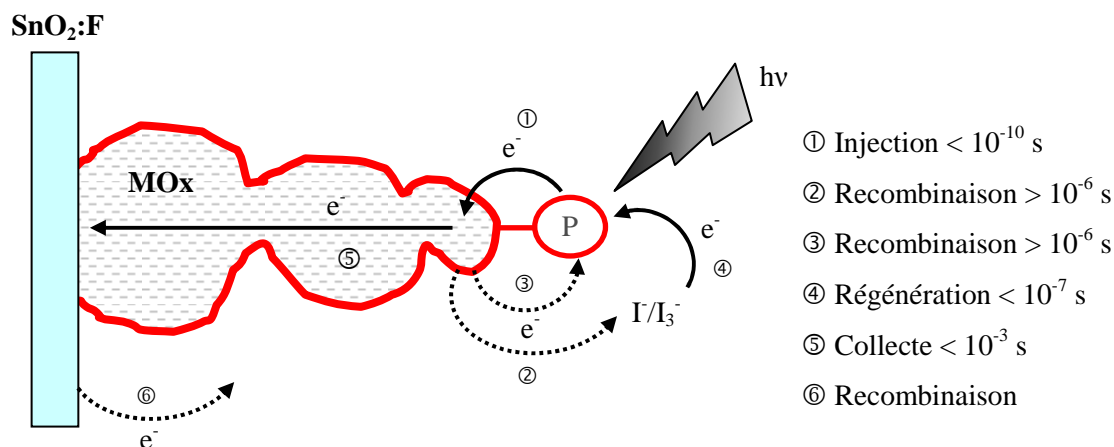


Figure I-36 – Récapitulatif des processus électroniques

Les orbitales 3d des ions Ti^{4+} de la surface du dioxyde de titane assurent un couplage électronique fort avec les orbitales des systèmes π de la majorité des chromophores, tandis qu'une forte densité d'état dans la bande de conduction et un niveau d'énergie du bas de celle-ci plus faible que la majorité des niveaux excités des chromophores, permettent une injection efficace et rapide de l'électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Ces caractéristiques font du dioxyde de titane un excellent oxyde semi-conducteur pour des applications photovoltaïques. Les meilleurs résultats rapportés avec du dioxyde de titane sont des systèmes à base de complexes du ruthénium, tel que le RuN3 , ou de dérivés de l'indoline, avec des rendements de conversion (sous AM 1,5) d'environ 11 %¹⁸ et 8 %, ⁵¹ respectivement.

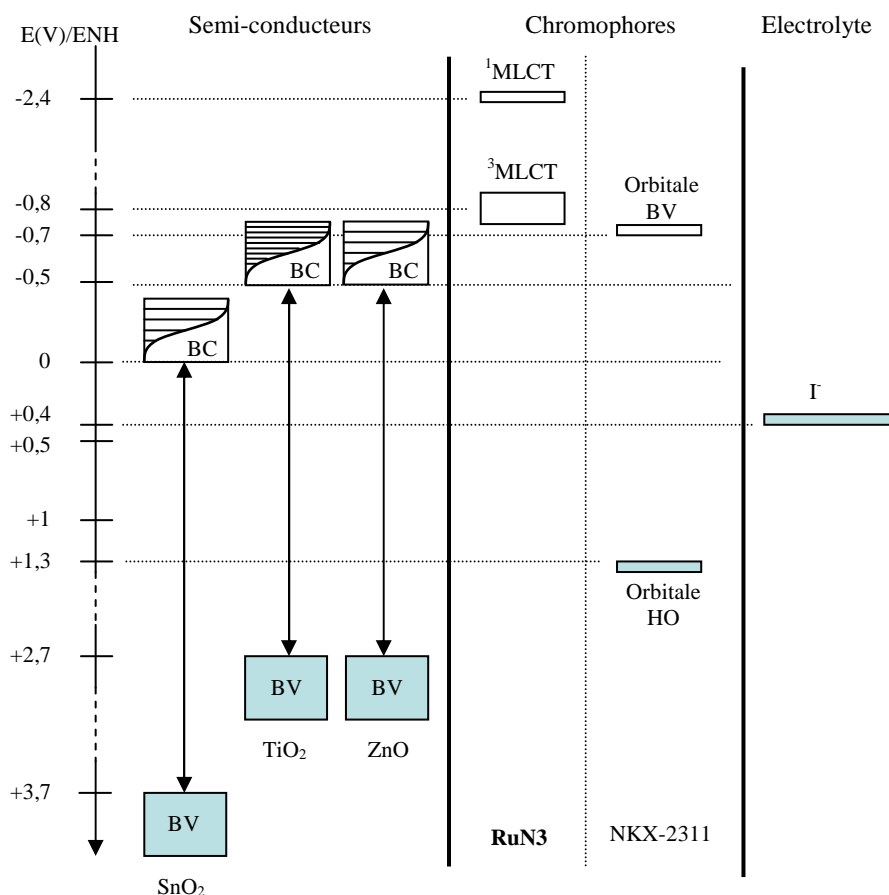


Figure I-37 – Récapitulatif des différents niveaux d’énergie de certains oxydes semi-conducteurs, colorants et électrolyte, conduisant aux meilleurs rendements de conversion

Par rapport au dioxyde de titane, deux facteurs sont défavorables à l’utilisation de l’oxyde de zinc et du dioxyde d’étain, un faible couplage entre la surface et le chromophore, via une interaction $s-\pi^*$ faible, et une faible densité d’état dans la bande de conduction.

| oxyde | Ions en surface | Orbitale mise en jeu | Masse effective des électrons | Gap (eV) | E_{BV} (eV/ENH) |
|------------------|------------------|----------------------|-------------------------------|----------|-------------------|
| TiO ₂ | Ti ⁴⁺ | 3d | 10 | 3,2 | -0,5 |
| ZnO | Zn ²⁺ | 4s | 0,3 | 3,2 | -0,5 |
| SnO ₂ | Sn ⁴⁺ | 5s | 0,3 | 3,7 | 0 |

Tableau I-9 – Données sur la nature de certains oxydes

Le dioxyde d’étain bénéficie pour sa part, d’un gap plus grand, induisant une plus grande stabilité chimique et photochimique, et d’un niveau d’énergie du bas de la bande de conduction plus bas, pouvant favoriser la force motrice du processus d’injection. Du fait d’une conductivité et d’une mobilité des électrons importantes, la collecte des électrons par le

contact arrière est plus rapide, mais les phénomènes de recombinaisons sont ainsi favorisés. Dans le cas du dioxyde d'étain, les résultats les plus intéressants concernent l'utilisation de complexe du ruthénium (RuN3) et des dérivés du pérylène, avec respectivement environ 1,3 %²⁵ et 0,9 %²⁶ de rendement de conversion.

De manière à exploiter les potentialités du dioxyde d'étain comme oxyde poreux nanocristallins dans les cellules hybrides de type « Grätzel », le laboratoire a développé le greffage d'organostanniques fonctionnels,^{79,71b} notamment de dérivés dotés d'un groupement photoactif,^{71b} pour tirer avantage de la stabilité de la liaison Sn-C dans des milieux divers (organiques ou aqueux sur une large gamme de pH). Etant données les propriétés photophysiques remarquables des dérivés du pérylène, une première famille de greffons comportant un noyau pérylène monosubstitué, les 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes, a été synthétisée puis greffée sur des poudres ou des films nanocristallins de dioxyde d'étain (Figure I-33).^{71b,80} Les études préliminaires sur les cellules photoélectrochimiques élaborées avec les films modifiés ont montré qu'il était possible de générer, avec le chromophore doté d'un espaceur butylène entre le noyau pérylène et l'atome d'étain un photocourant de 0,24 mA.cm⁻² sous lumière blanche (400 < λ < 700 nm, 80 mW.cm⁻²), le rendement global de conversion η étant de 0,037 %. Le transfert électronique a donc effectivement lieu en absence de conjugaison π entre le cœur « pérylène » et les nanoparticules de dioxyde d'étain, probablement selon un mécanisme de type « bridge-assisted electron transfert ».⁸¹ La diminution des performances observées avec le chromophore comportant un espaceur hexylène est également en faveur de ce mécanisme. De manière à améliorer le couplage électronique entre le chromophore et la surface oxyde, le 3-(2-trihex-1-ynylstannyléthényl)pérylène a été préparé mais ce composé s'est révélé trop instable pour conduire à des films de dioxyde d'étain poreux photosensibilisés.^{71a}

Ces résultats ont donc permis de valider l'approche proposée mais les propriétés des organostanniques photosensibles doivent être améliorées pour augmenter l'efficacité des dispositifs. La gamme d'absorption du chromophore doit tout d'abord être déplacée dans le rouge de manière à absorber une plus large étendue du spectre solaire. Par ailleurs, il est nécessaire de limiter les phénomènes d'agrégation des chromophores, observés dans le cas des unités pérylène monosubstituées,^{71b} ce qui favorise les phénomènes de recombinaison et affecte fortement le rendement de conversion photovoltaïque. Enfin, il serait intéressant de déterminer les vitesses d'injection des électrons photoexcités dans ces systèmes par spectroscopie résolue dans le temps (spectroscopie pompe-sonde femtoseconde).

CHAPITRE II SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS

I. Synthèse des chromophores

Le premier objectif de ce travail a donc été de concevoir et de synthétiser des organostanniques photosensibles en reprenant l'approche développée au laboratoire mais en modifiant le chromophore afin d'obtenir une meilleure absorption dans le visible et d'éviter les phénomènes d'agrégation à la surface de l'oxyde.

L'utilisation d'un chromophore à base de pérylène-3,4-dicarboximide devrait permettre, d'une part une meilleure collecte des photons du spectre solaire en déplaçant l'absorption du chromophore dans le rouge et, d'autre part, de diminuer les phénomènes de recombinaison liés à l'agrégation des unités pérylène observée dans les systèmes développés précédemment au laboratoire, en utilisant un substituant volumineux sur l'atome d'azote de la fonction amide. Ce substituant sera le groupe 2,5-di-*tert*-butylphényle puisqu'il a été montré qu'il faisait un angle de 70° avec le plan du noyau pérylène d'après la structure cristalline du N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide.⁸²

Par ailleurs, les organotrithloroétains réagissent en général peu avec les surfaces de type oxyde, contrairement aux dérivés organotrithlorosiliciés.^{79b} En revanche, le remplacement des atomes de chlore portés par l'étain par des groupements alcynyle exalte la réactivité des greffons vis-à-vis des fonctions hydroxyle de surface d'oxydes tels que la silice ou le dioxyde d'étain.^{79,71b,80} En effet, ces groupements rendent l'atome d'étain beaucoup plus électrophile que ne le font les halogènes, favorisant ainsi son attaque par des nucléophiles tels que les hydroxydes de surface des oxydes métalliques.

Les photosensibilisateurs cible de cette étude sont donc de type monoorganotrithloroalcynylétain doté d'un noyau pérylène-3,4-dicarboximide relié à l'atome d'étain via un espaceur de type alkylène ou phénylène. Cette modification de la nature de l'espaceur devrait permettre d'évaluer l'effet sur le transfert électronique et sur le rendement de conversion photovoltaïque de la conjugaison électronique entre le chromophore et la surface d'oxyde. Ces molécules cible peuvent être obtenues à partir des analogues trichlorés, eux-mêmes issus de tétraorganoétains. Peu de triorganostannylpérylènes ayant été décrits jusqu'à présent dans la bibliographie, de nouvelles méthodes de synthèse ont du être mises au point pour accéder aux greffons désirés. Dans ce qui suit, nous détaillons les voies de synthèse envisageables pour ces nouveaux chromophores (Figure II-1).

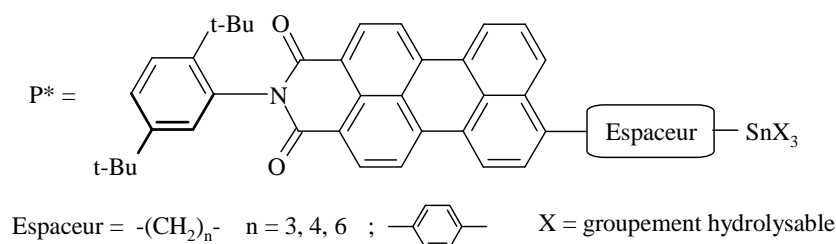


Figure II-1 - molécules cible

I.1. Rappels bibliographiques

I.1.1. Monoorganotrialcynylétains

L'acidité du proton acétylénique rend les alcynylétains facilement accessibles, soit directement à partir des alcynes terminaux, soit à partir de leurs dérivés organométalliques.⁸³ La première voie a notamment été mise en œuvre avec succès avec des halogénures d'étain en présence d'une amine tertiaire et d'iodure de cuivre (Schéma II-1).⁸⁴

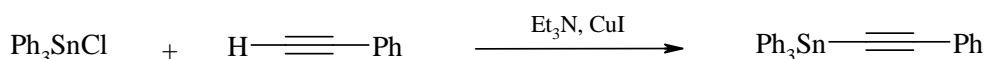


Schéma II-1

Une seconde voie, plus générale, met le plus souvent en jeu un halogénure d'étain et un alcynyllithium ou alcynylmagnésium. D'abord développée pour accéder à des alcynyltriorganoétains, comme par exemple pour préparer le 1,4-bis(triméthylstannyléthynyl)-benzène (Schéma II-2),⁸⁵ elle a été plus récemment étendue à l'obtention de dialcynyldiorganoétains,⁸⁶ puis de trialcynylorganoétains.⁸⁷

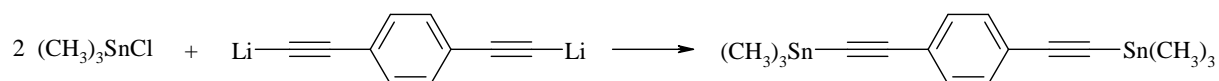


Schéma II-2

Dans ce dernier cas, cette méthode consiste à faire réagir 3 équivalents d'hexynyl- ou de propynyllithium sur un organotrichloroétain (Schéma II-3). Ces dernières années, elle a été largement développée au laboratoire pour accéder à une grande variété de trialcynylorganoétains fonctionnels,⁸⁸ notamment les 3-(ω -trihex-1-ynylstannyl)alkylpérylènes, premiers organostanniques photosensibles.^{71a}

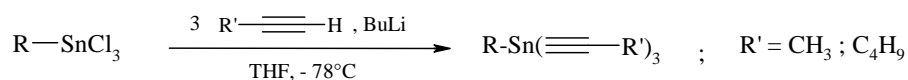


Schéma II-3

Enfin, une réaction de transmétallation entre un organomagnésien et un tétraalcynylétain a été mise en œuvre avec succès pour préparer les (ω -styrylalkyl)trialcynylétains (Schéma II-4).⁸⁹ Cependant, cette voie nécessiterait la synthèse d'un 3-(ω -halogénoalkyl)pérylène dont la synthèse serait longue, avec de nombreuses étapes de purification rendues difficiles du fait de la présence du noyau pérylène.

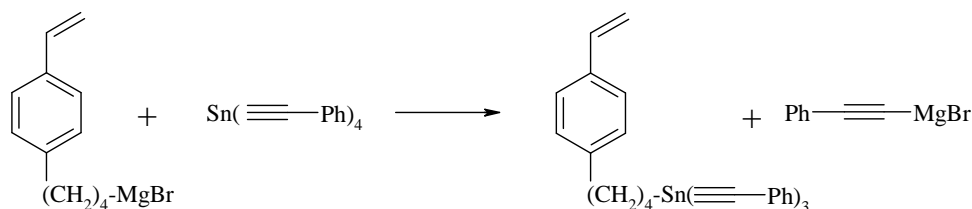


Schéma II-4

1.1.2. Monoorganotrichloroétains

Les halogénures d'organoétains $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $n = 1-4$) représentent une famille de composés à partir de laquelle la plupart des organostanniques fonctionnels peuvent être préparés. Leurs principales méthodes d'obtention sont les suivantes :

1. la réaction « directe » entre un halogénure organique et l'étain métallique ou un sel d'étain II,
2. la réaction d'un oxyde ou hydroxyde d'étain avec un acide halogéné ou un halogénure d'acide carboxylique,
3. la coupure de la liaison Sn-Sn d'un distannane par un halogène,
4. l'échange anionique,
5. l'alkylation des tétrahalogénoétains par un dérivé organométallique (substitution nucléophile),
6. la réaction d'un tétraorganoétain avec un halogène X_2 , un acide halogéné HX ou un halogénure métallique MX_n ($\text{M} = \text{Hg}$ par exemple),
7. la réaction de redistribution entre un tétraorganoétain et un tétrahalogénure d'étain.

Pour préparer les trichloroorganoétains, les deux dernières méthodes semblent les plus appropriées, les autres n'étant soit pas assez générales, soit pas ou peu sélectives. Cependant, la voie 6, mettant en jeu un halogène ou un hydracide halogéné, nécessite des conditions relativement dures. Ainsi, l'action du chlore sur une liaison Sn-C ne permet pas de préparer des dérivés chlorés, car elle s'accompagne de réactions secondaires sur les groupements carbonés.⁹⁰ La coupure électrophile de liaisons Sn-Ph d'organotriphénylétains à l'aide de HCl dans l'éther ou en solution aqueuse⁹¹ a également été décrite. Cependant, pour réaliser la rupture des trois liaisons Sn-C, il est nécessaire d'utiliser l'acide en très large excès pendant des temps de réaction longs et à des températures élevées, ce qui favorise l'apparition de réactions indésirables. En effet, plus le nombre d'halogènes sur l'atome d'étain croît, plus la liaison étain-carbone devient résistante à l'attaque électrophile. Cette méthode est donc limitée à des tétraorganoétains portant des groupements supportant les traitements en milieu acide,⁹² ce qui est peu favorable dans notre cas du fait de la présence de fonctions amide.

La dernière méthode, plus douce et plus générale (Schéma II-5), consiste à effectuer la coupure électrophile sélective de la liaison Sn-R d'un monoorganotricyclohexylétain par le tétrachlorure d'étain SnCl₄, la liaison Sn-R se rompant préférentiellement à la liaison Sn-Cy, lorsque R est un groupe vinyle, phényle ou alkyle.⁹³ Le chlorotricyclohexylétain Cy₃SnCl, produit secondaire de la réaction, est alors facilement éliminé par extraction liquide-liquide, sa solubilité étant le plus souvent très différente de celle du dérivé trichloré.

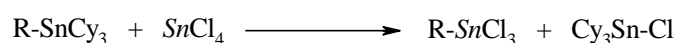


Schéma II-5

A ce stade, il faut souligner que cette méthode peut être utilisée à partir de dérivés triméthylstannylés.⁹⁴ Cependant, elle n'est sélective que dans le cas d'un groupement vinyle ou phényle. Par conséquent, la voie mettant en jeu un dérivé tricyclohexylé a donc été privilégiée dans ce travail.

1.1.3. Monoorganotricyclohexylétains

Les monoorganotricyclohexylétains sont généralement obtenus par des réactions d'hydrostannation d'alcènes fonctionnels ou par des réactions de couplage organométallique.⁹³ Pour accéder aux dérivés portant un noyau pérylène-3,4-dicarboximide, deux chemins synthétiques peuvent *a priori* être envisagés.

Une première méthode consiste à réaliser une réaction d'hydrostannation d'un 9-(ω -alcényl)pérylène-3,4-dicarboximide, obtenu par une réaction de couplage entre un halogénure d'alcénylmagnésium et le 9-(chlorométhyl)pérylène-3,4-dicarboximide,⁹⁵ par l'hydrure de tricyclohexylétain (Schéma II-6).

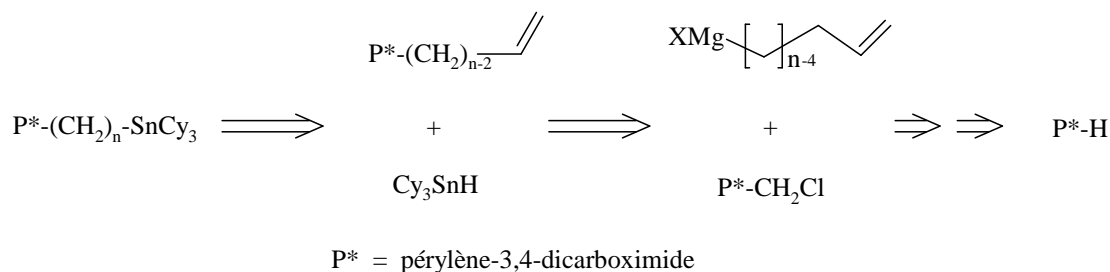


Schéma II-6

Une seconde approche, plus convergente, met en jeu le couplage entre le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide, obtenu par bromation du N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide,⁸² et un ω -halogénoalkyltricyclohexylétain facilement accessible en trois étapes à partir de l' ω -hydroxyalcène correspondant,^{71a} ou le 1-bromo-4-tricyclohexylstannylbenzène, obtenu en une étape à partir du 1,4-dibromobenzène (Schéma II-7).⁹⁶

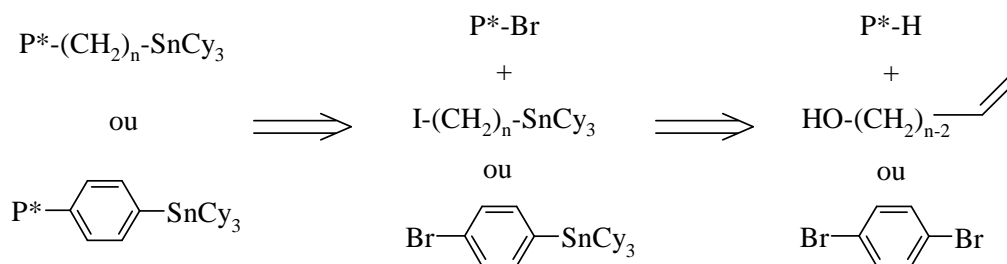


Schéma II-7

L'étape clef de la synthèse consiste donc à coupler le dérivé P*-Br avec un ω -halogénoalkyltricyclohexylétain ou le 4-bromo-1-tricyclohexylstannylbenzène. Pour chaque type d'espaceur, nous allons rappeler les différentes réactions envisageables, en portant une attention particulière sur les réactions impliquant des noyaux pérylène.

I.1.3.1. Espaceur phénylène

Une des méthodes les plus générales pour créer des liaisons $C_{sp^2} - C_{sp^2}$, consiste à utiliser les réactions de transmétallation catalysées par le palladium (0) (Schéma II-8).



Schéma II-8

Cette voie présente l'avantage d'être compatible avec un très grand nombre de groupements fonctionnels. Elle fait intervenir trois étapes principales (Schéma II-9) : 1) l'addition oxydante de $R'-X$ sur Pd^0 , 2) la transmétallation, c'est-à-dire le transfert du ligand carboné R du métal vers le Pd^{II} et 3) l'élimination réductrice des ligands R et R' du Pd^{II} afin de créer l'espèce $R-R'$ et de régénérer le Pd^0 .

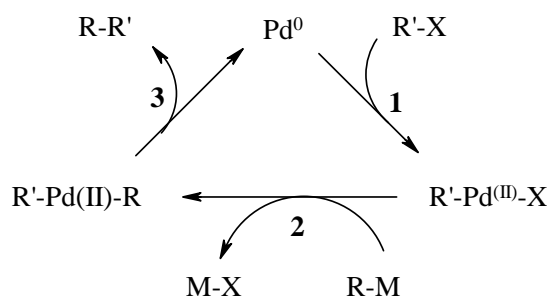


Schéma II-9

Ainsi, la réaction de Suzuki permet, à l'aide d'un catalyseur Pd^0 , de coupler les vinyl- et arylboranes, via les boronates, avec les halogénures de vinyle ou d'aryle. En chimie du pérylène, elle a été mise en œuvre avec succès lors de la synthèse de terrylènes à partir d'un borate du pérylène-3,4-dicarboximide (Schéma II-10).⁹⁷

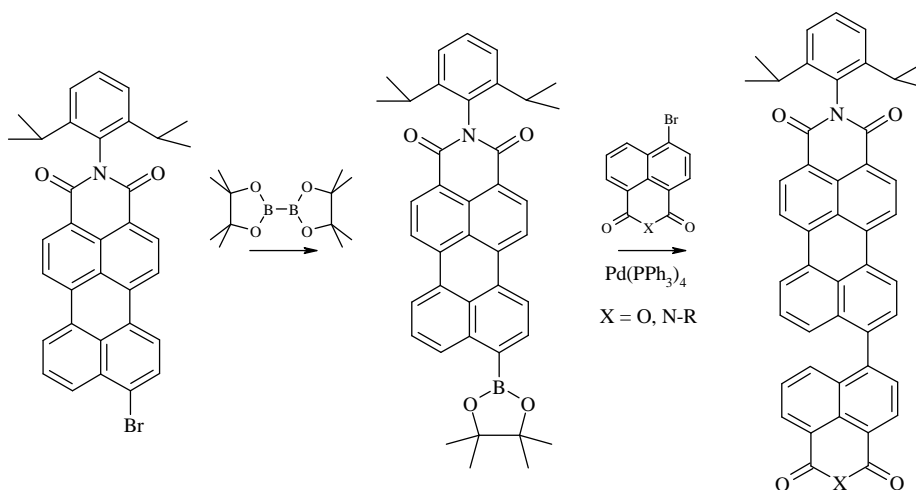


Schéma II-10

L'utilisation d'organozinciques est également possible, le couplage de type Negishi ayant permis de coupler le 9-bromopérylène-3,4-dicarboximide et des dérivés halogénés du thiophène (Schéma II-11).⁹⁸

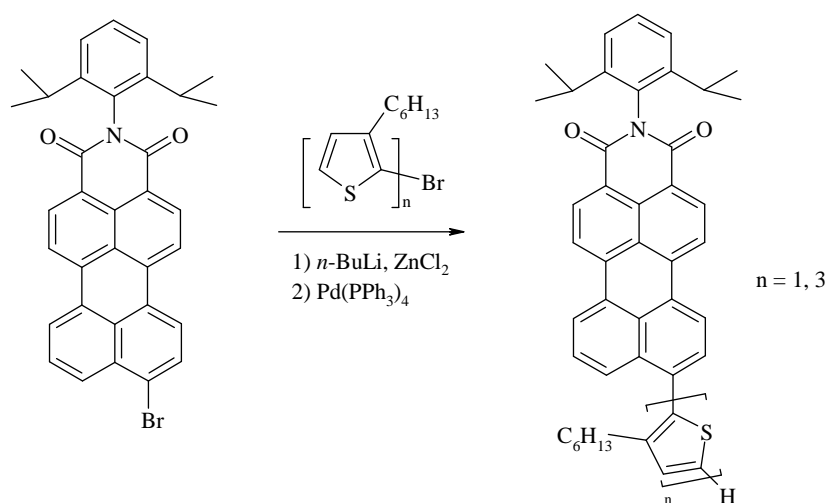


Schéma II-11

Enfin, le couplage de Stille utilisant des organostanniques permet de réaliser efficacement ce type de réaction.^{99,100} Par exemple, un couplage proposé par Müllen *et al.* met en jeu un tributylstannylpérylène lors de la synthèse de térrylènes (Schéma II-12).¹⁰¹

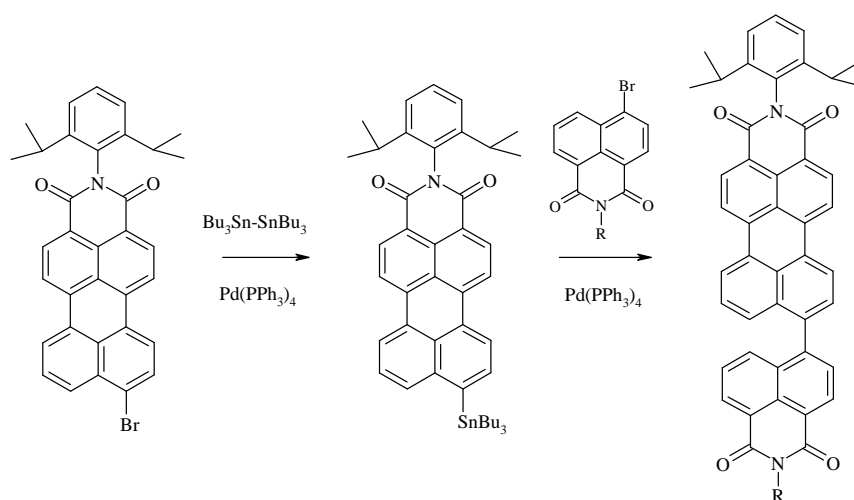


Schéma II-12

I.1.3.2. Espaceur alkylène

Le couplage entre un aryllithium et un halogénure d'alkyle est une méthode sélective pour créer des liaisons $C_{sp^2} - C_{sp^3}$.¹⁰² Il a notamment été démontré au laboratoire qu'une réaction de couplage entre le pérylèneyllithium, obtenu par une réaction d'échange à -78°C entre le 3-bromopérylène et le *n*-butyllithium, et un ω -iodoalkyltricyclohexylétain permettait de préparer avec des rendements satisfaisants les 3-(ω -tricyclohexylstannyl)alkylpérylènes (Schéma II-13).^{71a}

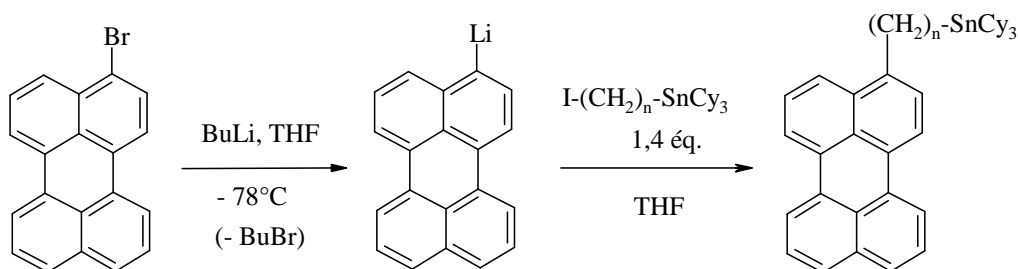


Schéma II-13

Cependant, cette voie comporte certaines limitations telles que le contrôle de la réaction compétitive d'attaque de l'organolithien sur le bromobutane, formé lors de l'étape initiale de formation du dérivé lithié, et le problème de la grande réactivité des organolithiens avec les groupes fonctionnels comportant un groupement carbonyle (ester, amide, cétone, aldéhyde, etc...).

Une deuxième voie consiste à mettre en œuvre des organomagnésiens, mais il paraît difficilement envisageable de préparer le dérivé magnésien correspondant compte tenu de la très faible solubilité du 9-bromopérylène-3,4-dicarboximide. Une alternative serait la voie proposée par Brisdon¹⁰³ mettant en œuvre le couplage, catalysé par du nickel (II), entre un alkylmagnésien et un halogénure d'aryle (Schéma II-14). Cependant, aucun exemple utilisant un noyau pérylène n'a été décrit jusqu'à présent.

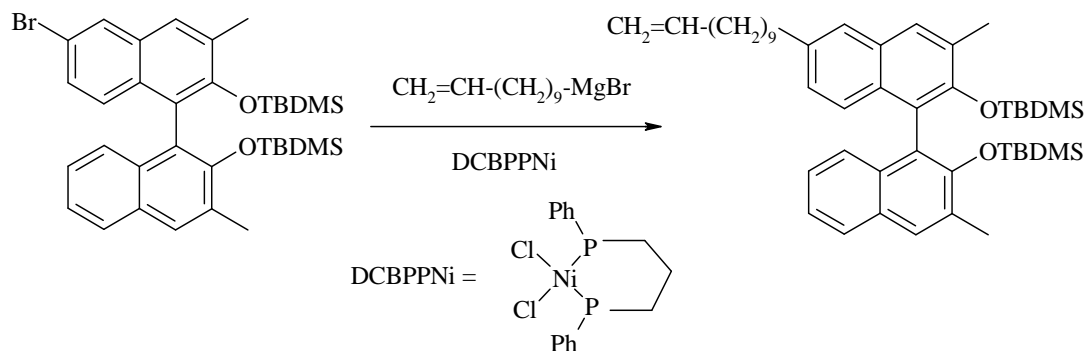


Schéma II-14

Par ailleurs, l'utilisation de réactions de couplage catalysées par le palladium (0) pour créer des liaisons $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ a été beaucoup moins développée que pour la formation de liaisons $C_{sp^2} - C_{sp^2}$. Cependant, ce champ de recherche connaît un intérêt croissant et un certain nombre d'exemples ont été décrits ces dernières années impliquant des alkylorganoboranes,¹⁰⁴ des dialkylzincs et des organomagnésiens,¹⁰⁵ des alkylorganoindiums,¹⁰⁶ ou des alkylétains.¹⁰⁷ La dernière méthode constitue une variante du couplage de Stille particulièrement utile. Elle met en jeu un monoorganoétain hypervalent préparé par addition oxydante d'un halogénure d'alkyle (ou d'aryle) sur le stannylène de Lappert,¹⁰⁸ suivie d'une activation avec un fluorure. Ces monoalkylétains activés sont alors aussi réactifs que les analogues aryliques ou vinyliques dans le couplage de Stille. De plus, cette voie présente l'avantage d'une élimination aisée des résidus stanniques des produits de réaction, des sels d'étain inorganiques étant formés après traitement. Cette méthodologie a été développée avec succès pour transférer des chaînes méthyle, butyle, décyle, eicosyle sur divers substrats aromatiques (Schéma II-15).^{107b,c}

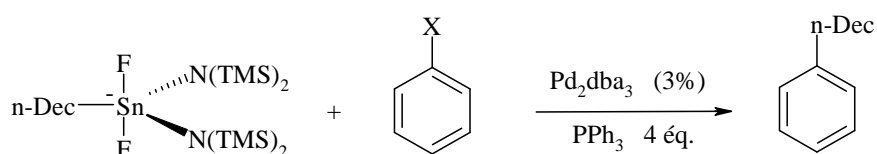


Schéma II-15

Le mécanisme généralement admis de cette réaction est le suivant (Schéma II-16).

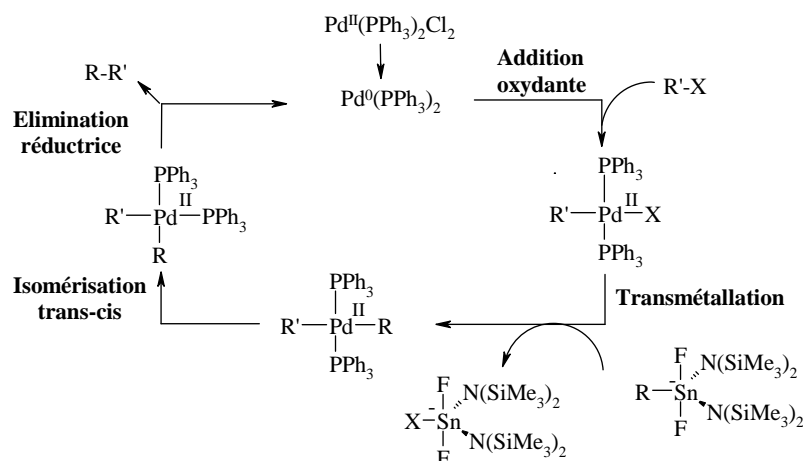


Schéma II-16

La première étape est la préparation du monoorganoétain hypervalent, par action du bis(N,N-bis(triméthylsilylamino)stannylène¹⁰⁸ sur un composé halogéné R-X puis activation par le fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) pour former un composé stannique hypervalent réactif. Celui-ci permet ensuite de libérer l'espèce catalytique active ($\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$) à partir du pré-catalyseur ($\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ ou $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (Schéma II-17).

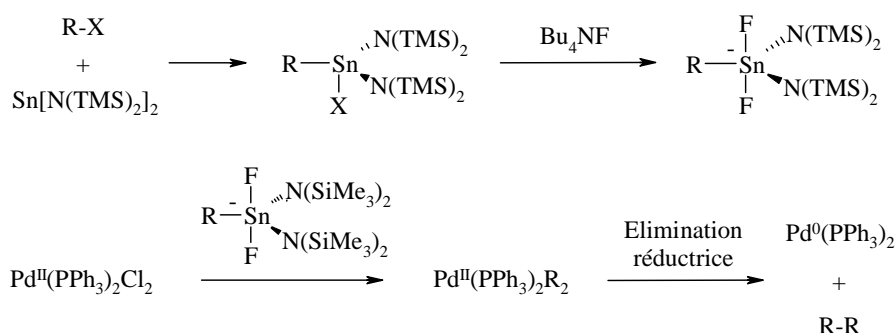


Schéma II-17

D'après la bibliographie, l'étape de transmétallation semble être l'étape limitante du cycle catalytique de la réaction de couplage, et son mécanisme reste encore énigmatique. Une des principales réactions indésirables est la réaction de β -élimination sur le monoorganopalladium ($\text{R}'\text{-Pd-X}$) ou sur le diorganopalladium ($\text{R}'\text{-Pd-R}$). Il s'agit d'une

élimination d'hydrure conduisant à la formation d'un alcène, à partir d'alkylpalladiums possédant au moins un hydrogène en β du palladium (Schéma II-18).

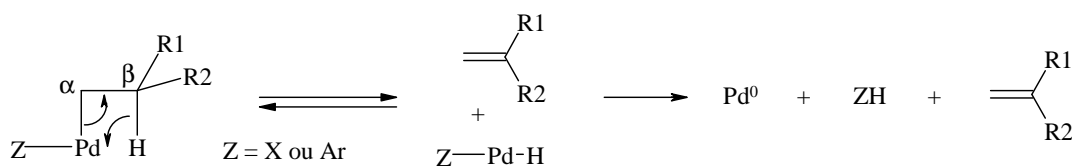


Schéma II-18

Cette réaction parasite pourrait constituer un problème pour la synthèse des chromophores à espaceur alkyle.

1.1.4. Conclusions et bilan

Suite à cette analyse bibliographique, il semble plus aisé d'accéder aux molécules cible en utilisant une réaction de couplage de type Stille avec une catalyse au palladium. Nous utiliserons donc la méthode développée par Fouquet *et al.* mettant en jeu un monoorganoétain hypervalent, pour la réaction de couplage entre le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide P*-Br et les deux familles d'espaceur. Par ailleurs, dans le cas de l'espaceur phényle, nous essaierons un couplage de Stille classique. La voie de synthèse proposée pour l'obtention des chromophores est résumée Schéma II-19.

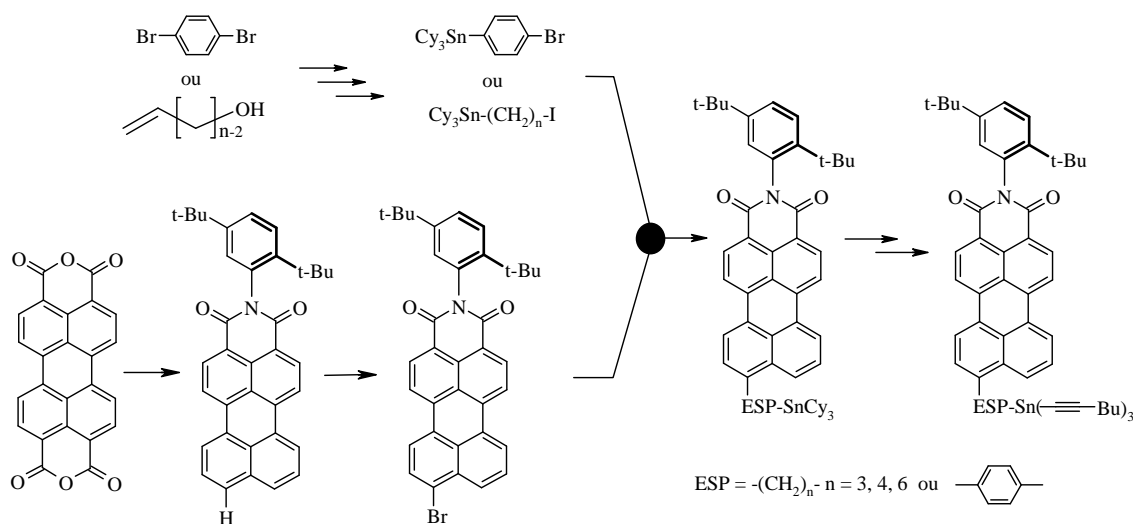


Schéma II-19

La première étape consiste donc à préparer tout d'abord les deux types d'espaceurs et le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide (P*-Br), avant d'effectuer la

réaction de couplage de type Stille nous permettant d'accéder aux dérivés tricyclohexylés, qui sont ensuite convertis en dérivés trialkynylés hydrolysables.^{88b,93}

I.2. Synthèses

I.2.1. Synthèse des synthons de départ

I.2.1.1. Synthèses des espaceurs à chaîne alkyle

Synthèse des ω -iodoalkyltricyclohexylétain

Les ω -iodoalkyltricyclohexylétains, ont été synthétisés selon une voie utilisée au laboratoire pour préparer le 4-iodobutyl- et le 6-iodohexyltricyclohexylétain (Schéma II-20).^{71a}

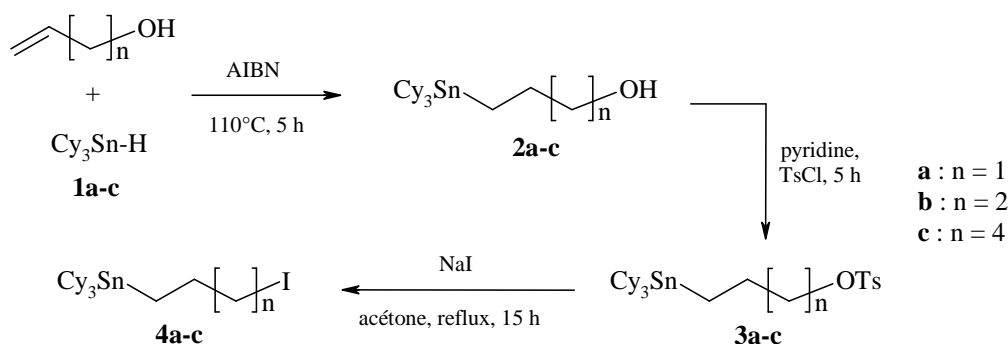


Schéma II-20

L'hydruide de tricyclohexylétain **1** a tout d'abord été obtenu par réduction de l'hydroxyde de tricyclohexylétain par le borohydure de sodium, avec un rendement de 95 % après purification par distillation. Bien que la réaction soit beaucoup plus lente, cette méthode est beaucoup plus facile à mettre en œuvre et moins dangereuse que celle utilisée jusqu'à présent au laboratoire à base d'hydruide d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) dans l'éther diéthylique anhydre (Schéma II-21).⁹³

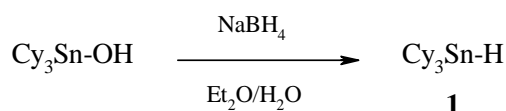


Schéma II-21

La deuxième étape a été l'hydrostannation⁹³ des oléfines ω -hydroxylées par l'hydruure de tricyclohexylétain précédemment synthétisé, fournissant les ω -hydroxyalkyltricyclohexylétains **2** avec un rendement maximum d'environ 80 %, dans le cas de la chaîne à 4 méthylènes, après purification par chromatographie sur gel de silice. Le mécanisme généralement admis de cette réaction radicalaire, amorcée par l'azobis(isobutyronitrile) (AIBN) est celui proposé par Neumann (Schéma II-22).

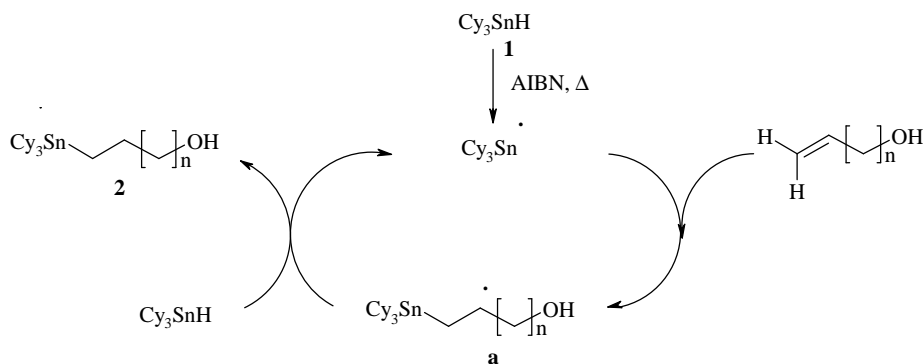


Schéma II-22

Les radicaux issus de la décomposition thermique de l'AIBN génèrent le radical $\text{Cy}_3\text{Sn}\cdot$. L'addition de ce dernier sur l'oléfine ω -hydroxylée est régiosélective avec fixation du radical sur le carbone terminal. La stabilité de l'espèce formée est d'origine stérique. Puis la réaction se propage par transfert d'hydrogène de l'hydruure de tricyclohexylétain vers le radical **a**. Le principal produit secondaire de la réaction est l'hexacyclohexyldiétain (Cy_6Sn_2), issu du couplage des deux radicaux $\text{Cy}_3\text{Sn}\cdot$, qui est d'autant plus formé que la vitesse de transfert est faible.

Puis l'action du chlorure de tosyloxy sur les dérivés ω -hydroxylés **2**,¹⁰⁹ dans de la pyridine, a conduit aux ω -tosyloxyalkyltricyclohexylétains **3**. Cette réaction a été effectuée en présence d'un excès de pyridine, utilisée comme solvant et permettant de neutraliser complètement l'acide chlorhydrique formé. Au cours de la réaction, la température du mélange a été contrôlée car elle ne doit pas dépasser 20°C pour éviter les réactions compétitives d'élimination. Après purification par chromatographie sur gel de silice, les dérivés tosylés **3** ont été obtenus avec un rendement d'environ 80%, comparable aux résultats décrits,^{71a} et conservés au congélateur.

Les dérivés ω -tosylés ont ensuite été transformés en dérivés ω -iodés **4** par une réaction de substitution nucléophile avec l'iodure de sodium.¹¹⁰ C'est une substitution nucléophile

d'ordre deux du groupement tosylate par l'iodure de sodium dans l'acétone au reflux, solvant polaire aprotique favorisant les réactions de substitutions nucléophiles de type S_N2 . Les dérivés iodés ont ainsi été isolés, après chromatographie sur gel de silice, avec un rendement de 95 %, comparable à ceux décrits précédemment.^{71a}

En résumé, les ω -iodoalkyltricyclohexylétains **4** ont été obtenus en quatre étapes à partir de l'hydroxyde de tricyclohexylétain et des oléfines ω -hydroxylées correspondantes avec un rendement global d'environ 50 %.

I.2.1.2. Synthèse de l'espaceur aromatique

Deux synthons comportant l'espaceur aromatique, d'une part le 1-bromo-4-(tricyclohexylstannyl)benzène **5**, et d'autre part le 1-(tricyclohexylstannyl)-4-(tributylstannyl)benzène **6**, ont été synthétisés en vue de leur couplage avec le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide P*-Br.

Le 1-bromo-4-(tricyclohexylstannyl)benzène **5**, a été préparé en une étape à partir du 1,4-dibromobenzène, en faisant réagir le chlorure de tricyclohexylétain **7**, préparé par action du chlorotriméthylsilane sur l'hydroxyde de tricyclohexylétain, sur le dérivé mono-magnésien issu du 1,4-dibromobenzène (Schéma II-23).¹¹¹

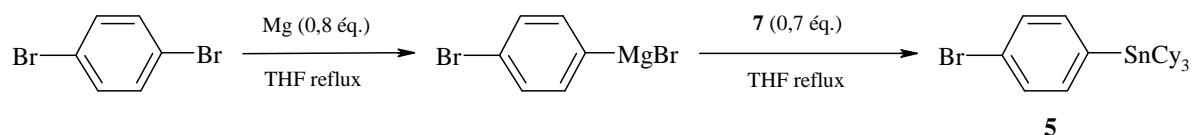


Schéma II-23

Le produit final a été isolé avec un rendement d'environ 65 % après purification par chromatographie sur gel de silice et recristallisation à chaud dans l'*iso*-propanol.

Le dérivé **5** a ensuite été converti en 1-(tricyclohexylstannyl)-4-(tributylstannyl)benzène **6**, par action du magnésium ou du *tert*-butyllithium puis couplage de l'organométallique obtenu avec le chlorure de tributylétain (Schéma II-24).^{88c} Cependant, les rendements après purification de cette réaction sont faibles, de l'ordre de 20 %.

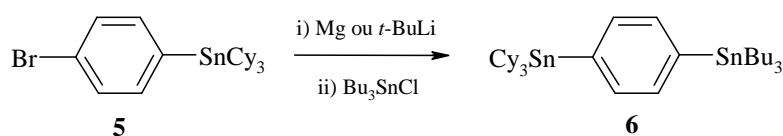


Schéma II-24

I.2.1.3. Synthèse du 9-bromopérylène-3,4-dicarboximide

Le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **9** a été synthétisé en deux étapes à partir de l'anhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique commercial selon une méthode proposée par Feiler *et al* (Schéma II-25).⁸² Tout d'abord, une réaction « one-pot » de décarboxylation partielle et d'amidification a permis de désymétriser l'anhydride de départ pour conduire au N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **8** avec un rendement de 50 % après purification sur gel de silice. Le composé **8** a ensuite été bromé régiosélectivement en position 9 par un mélange Br₂/chlorobenzène, le rendement obtenu, 90 % après multiples purifications par chromatographie sur gel de silice, étant notablement plus élevé que celui décrit dans la bibliographie (77 %).⁸²

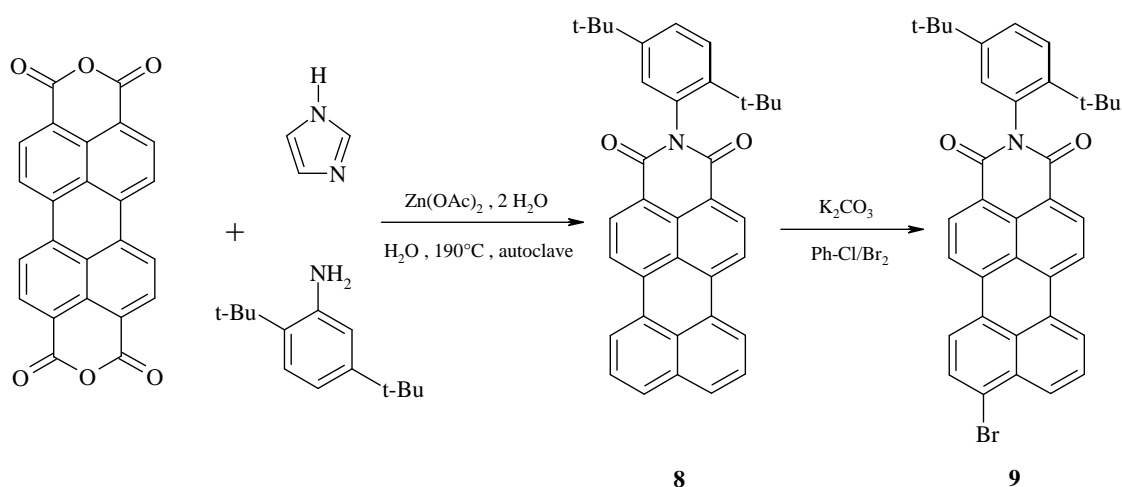


Schéma II-25

I.2.2. Réactions de couplage

I.2.2.1. Synthèse des dérivés tricyclohexylés

Avant le début de ces travaux, le couplage du dérivé bromé **9** avec un ω -iodoalkyltricyclohexylétain avait été essayé au laboratoire selon deux méthodes. Les premières

tentatives ont consisté à adapter la méthode mise en œuvre avec succès pour la préparation des 3-(ω-tricyclohexylstannyl)alkylpérylènes.^{71a} Cette voie met en jeu la formation *in situ* d'un pérylényllithium, par réaction d'échange à -78°C entre le bromopérylène et le *n*-butyllithium, réagissant ensuite avec un iodure d'alkyle. Quelles que soient la température et la stoechiométrie utilisées, le produit de couplage désiré n'a pu être identifié. Ainsi, il a été impossible d'empêcher d'une part l'attaque des fonctions carbonyle des groupements amide par le *n*-butyllithium lors de l'étape initiale et, d'autre part, la réaction compétitive de couplage de l'organolithien avec le bromobutane issu de la formation du pérylényllithium. La voie proposée par Brisdon¹⁰³ mettant en jeu le couplage entre un iodure d'alkylmagnésium et un halogénure d'aryle en présence d'un catalyseur au nickel (le dichloro[1,3-bis(diphénylphosphino)propane]nickel (II)) a également été testée. Cependant, aucun produit de couplage n'a pu être isolé.

Ces résultats nous ont donc conduit à utiliser un couplage de type Stille pour préparer le composé désiré.

1.2.2.1.1. Couplage de Stille

1.2.2.1.1.1. Chromophores à espaceur alkylène

Le bis[N,N-bis(triméthylsilyl)amino]stannylène **10** a tout d'abord été synthétisé à partir de l'hexaméthylidisilazane et du chlorure stanneux. Après distillation sous pression réduite, le composé **10** a été isolé avec un rendement d'environ 80 %. Ce composé orange vif, très sensible à l'humidité et à l'oxygène, doit être conservé sous atmosphère inerte.

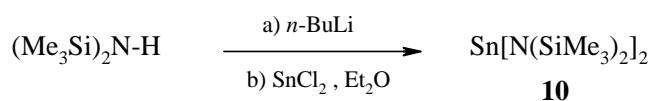
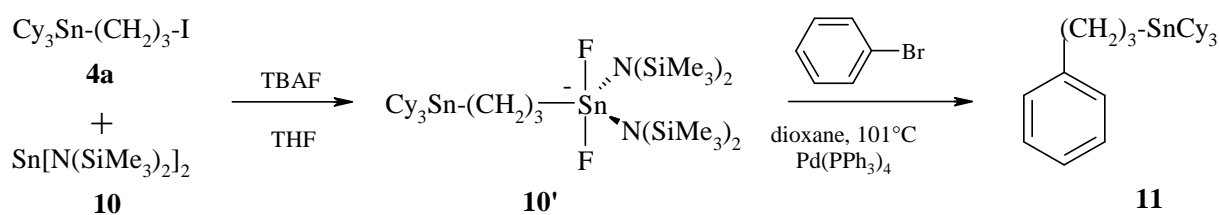
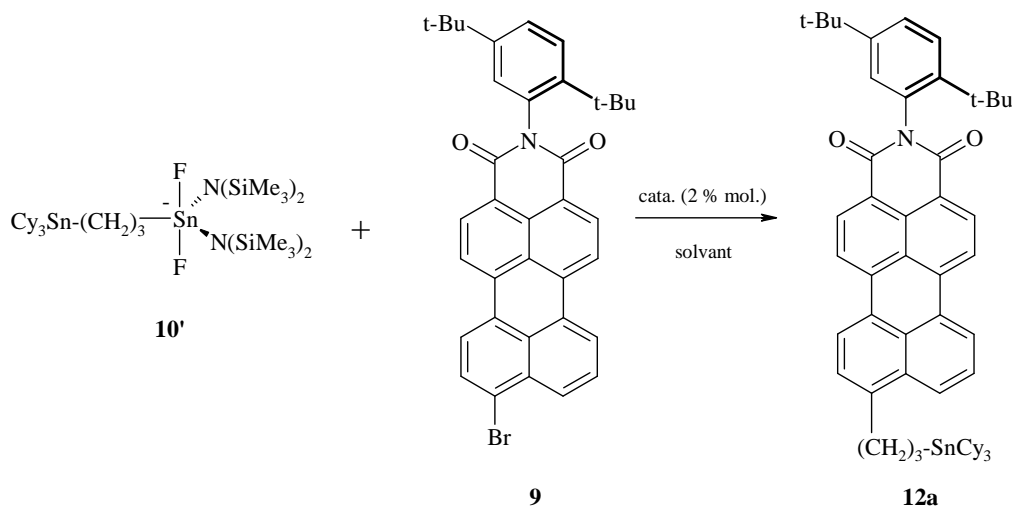


Schéma II-26

La réaction de couplage a ensuite été testée en utilisant le bromobenzène comme substrat. Elle consiste dans un premier temps à former *in situ* un monoorganoétain à partir du stannylène **10** et du 3-iodopropyltricyclohexylétain **4a** puis à activer ce composé avec du fluorure de tétrabutylammonium pour former l'intermédiaire hypervalent **10'**. Ce dernier a alors été couplé avec le bromobenzène en présence de tetrakis(triphénylphosphine)palladium (0) Pd(PPh₃)₄ pour conduire au 3-(tricyclohexylstannyl)propylbenzène **11** avec un rendement de 30 % après purification par chromatographie sur gel de silice.



Cet essai de couplage étant concluant, cette méthode a été reproduite en utilisant le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **9** comme substrat, pour conduire au 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **12a** (Schéma II-28).



L'influence de différents paramètres tels que la nature du catalyseur (complexe du palladium), le solvant, la concentration et le temps de réaction a été étudiée (Tableaux II-1 à II-4) sur la réaction de couplage entre le dérivé **9** et le 3-iodopropyltricyclohexylétain **4a**. Puis, nous nous intéresserons à l'influence de la longueur de l'espaceur alkyle $-(CH_2)_n-$ ($n = 3, 4$ ou 6) sur le rendement de la réaction.

Influence du catalyseur

Nous avons testé deux catalyseurs au palladium différents, le tetrakis(triphénylphosphine)palladium (0) $[Pd(PPh_3)_4]$, complexe à 18 électrons où le palladium est au degré d'oxydation 0, et le chlorure de bis-(triphénylphosphine)palladium (II) $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, complexe à 16 électrons où le palladium est au degré d'oxydation II. Dans les deux cas, l'espèce catalytique active est un $Pd(PPh_3)_2$ (Schéma II-17) où le palladium est au

degré d'oxydation 0, venant soit de la perte de deux ligands PPh₃ (ligand L) dans le cas de Pd⁰(PPh₃)₄, soit de la réduction *in situ* de Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂ par le dérivé organostannique via un échange de ligands X suivi d'une élimination réductrice.¹¹²

| <i>Catalyseur</i> | <i>Concentration en P*-Br 9</i> | <i>Solvant</i> | <i>Temps de réaction</i> | <i>Rendement</i> |
|--|--|----------------|--------------------------|------------------|
| Pd(PPh ₃) ₄ | 3,4.10 ⁻² mol.L ⁻¹ | Dioxane | 48 h | 3 % |
| Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 3,4.10 ⁻² mol.L ⁻¹ | Dioxane | 48 h | 14 % |

Tableau II-1 – Influence du catalyseur

Le rendement obtenu avec Pd(PPh₃)₂Cl₂ est supérieur à celui obtenu avec Pd(PPh₃)₄ (Tableau II-1). En effet, le catalyseur se trouvant déjà au degré d'oxydation II est plus réactif et peut former plus facilement l'espèce palladiée active. Nous avons donc utilisé principalement ce catalyseur dans les réactions de couplage.

Influence du solvant

L'influence de la nature du solvant sur l'efficacité du couplage a également été abordée (Tableau II-2).

| <i>Solvant</i> | <i>Catalyseur</i> | <i>Température d'ébullition</i> | <i>Temps de réaction</i> | <i>Rendement</i> |
|------------------|--|---------------------------------|--------------------------|------------------|
| Tétrahydrofurane | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 66°C | 48 h | 18-38 % |
| 1,4-dioxane | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 101,4°C | 48 h | 15-17 % |

Tableau II-2 – Influence du solvant

L'utilisation d'un solvant, le 1,4-dioxane, de plus haut point d'ébullition que le THF n'a pas permis d'augmenter le rendement de la réaction. Au contraire, celui-ci est plus faible qu'avec le THF, principalement du fait de la faible solubilité du dérivé bromé P*-Br 9. Le THF semblant donc être le meilleur compromis entre valeur du point d'ébullition du solvant et solubilité du dérivé bromé P*-Br 9, il a été utilisé par la suite comme solvant dans les réactions de couplage.

Influence de la concentration

L'influence de la concentration en réactif sur le rendement a été étudié, en faisant varier la concentration en dérivé **9** (P*-Br) dans le milieu, entre $5,1 \cdot 10^{-3}$ et $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

| Concentration en P*-Br 9 (mol.L ⁻¹) | Catalyseur | Solvant | Rendement |
|--|--|---------|-----------|
| $5 \cdot 10^{-3}$ | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 10-18 % |
| $1,7 \cdot 10^{-2}$ | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 22-38 % |
| $3,4 \cdot 10^{-2}$ | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 14 % |

Tableau II-3 – Influence de la concentration en P*-Br

Ces résultats montrent que la concentration en substrat électrophile P*-Br **9** a une forte influence sur le rendement de la réaction, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec une concentration d'environ $1,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Ceci a pu être interprété en constatant que le dérivé halogéné n'était plus soluble à des concentrations trop fortes, une partie du produit restant en suspension dans le milieu. Les essais ultérieurs ont donc été réalisés avec une concentration en P*-Br **9** proche de $1,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Par ailleurs, le rendement de la réaction dépend fortement du rapport stœchiométrique entre P*-Br **9** et le dérivé ω-halogéné **4** (Tableau II-4).

| Nombre d'équivalent de P*-Br 9 | Catalyseur | Solvant | Concentration en P*-Br (mol.L ⁻¹) | Rendement |
|---------------------------------------|--|---------|---|-----------|
| 0,25 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | $9 \cdot 10^{-3}$ | 6 % |
| 0,7 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 38 % |
| 0,9 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | $2 \cdot 10^{-2}$ | 27 % |

Tableau II-4 – influence de la stœchiométrie

En effet, le nombre d'équivalent optimum en P*-Br **9** semble être de l'ordre de 0,7, les valeurs inférieures et supérieures conduisant à une diminution de ce rendement.

Autres paramètres

Les rendements les plus élevés ont été atteints pour des temps de réaction compris entre 24 et 48 h, peu d'amélioration ayant été remarquée pour des temps supérieurs à 48 h. Par ailleurs, l'utilisation de stannylène de Lappert **10** fraîchement synthétisé et distillé est indispensable. En effet, ce composé est très sensible à l'air (H₂O, O₂, ...) et sa dégradation (hydrolyse) au cours du temps a été observée.

Bilan

D'après cette étude, il semble que les conditions de couplage optimales soient l'utilisation du catalyseur Pd(PPh₃)₂Cl₂ et de stannylène **10** fraîchement distillé, une concentration en P*-Br **9** de l'ordre de 1,7.10⁻² mol.L⁻¹, une stœchiométrie de 0,7 entre P*-Br **9** et le dérivé **4**, dans du THF distillé avec un temps de réaction d'au moins 24 heures.

Influence de la longueur de l'espaceur

Comme nous l'avons dit précédemment, une des réactions parasites, lors du couplage avec un substrat de type alkyle, est la β-élimination d'hydrogène. Nous avons constaté que le rendement final diminuait en fonction de la longueur de l'espaceur, de 38 % de rendement pour l'espaceur alkyle à 3 méthylènes **12a** à 15 % pour l'espaceur à 6 méthylènes **12c** (Tableau II-5).

| Longueur de l'espaceur | Nombre d'équivalent de P*-Br 9 | Catalyseur | Solvant | Concentration en P*-Br (mol.L ⁻¹) | Rendement maximum | Produit obtenu |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|---------|---|-------------------|----------------|
| -(CH ₂) ₃ - | 0,7 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 1,5.10 ⁻² | 38 % | 12a |
| -(CH ₂) ₄ - | 0,7 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 1,5.10 ⁻² | 20 % | 12b |
| -(CH ₂) ₆ - | 0,7 | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | THF | 1,5.10 ⁻² | 15 % | 12c |

Tableau II-5 – Influence de la longueur de l'espaceur

Une première explication réside dans la diminution de l'encombrement stérique autour des hydrogènes en β lorsqu'on passe du dérivé propyle au dérivé hexyle. En effet, le groupement tricyclohexylétain encombrant en position terminale peut limiter la réaction de β-élimination dans le cas de chaînes courtes. Cependant, ceci ne semble pas être la raison principale puisqu'il a été montré récemment que le transfert d'alkyle était possible pour de longues chaînes, contenant jusqu'à 20 groupements méthylène.^{107b} Une autre explication peut venir de la différence de concentration. En effet, du fait de la faible solubilité du dérivé P*-Br **9**, les expériences ont été effectuées à des concentrations inférieures à 2.10⁻² mol.L⁻¹ alors que dans les exemples cités, les auteurs utilisent des concentrations en substrat de l'ordre de 2.10⁻¹ mol.L⁻¹, soit un ordre de grandeur supérieur, cette plus forte concentration jouant probablement sur la vitesse de transfert d'alkyle du fait d'une plus grande proximité entre les réactifs.

I.2.2.1.1.2. Chromophore à espaceur phénylène

Pour la synthèse du chromophore à espaceur aromatique **12d**, deux méthodes de couplage $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ de Stille différentes ont été testées, la première étant un couplage de Stille classique, et la seconde étant similaire à celle utilisée pour le couplage avec les chaînes alkyle, via l'utilisation du stannylène de Lappert.

Voie 1 :

Le composé **12d** a été synthétisé avec un rendement de l'ordre de 25 % selon les conditions proposées par Fu.¹¹³ Le catalyseur utilisé est le palladium dibenzylidèneacétone ($Pd_2(dba)_3$) où le palladium est au degré d'oxydation (0) et est faiblement coordonné par le ligand dba. Le palladium est stabilisé par addition d'un sel de tri-*tert*-butylphosphine ($[(t-Bu)_3PH]BF_4$), beaucoup plus stable que les autres trialkylphosphines (Schéma II-29).

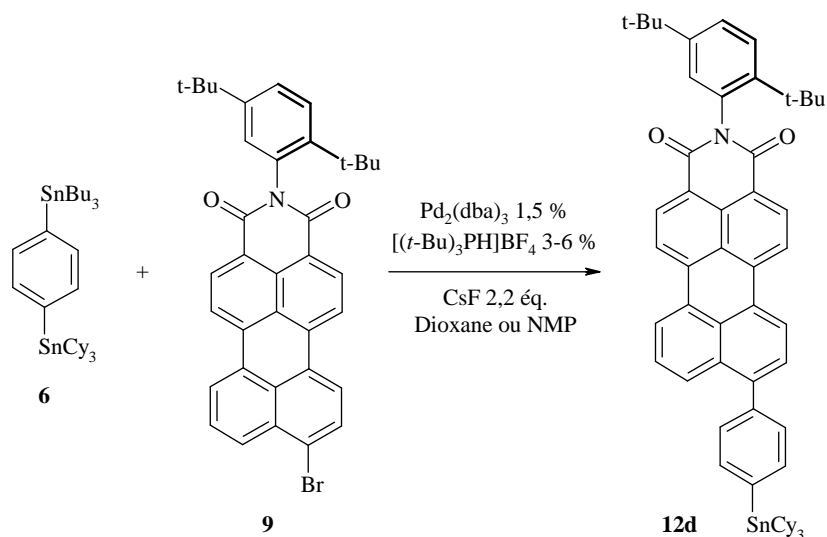


Schéma II-29

Cependant, la synthèse longue et difficile de l'espaceur, et les rendements du couplage modestes obtenus (maximum 25 %) ne nous ont pas poussé à continuer dans cette voie.

Voie 2 :

Cette voie est similaire à celle utilisée pour les réactions de couplage avec l'espaceur alkyle. L'action du stannylène **10** sur le 1-bromo-4-(tricyclohexylstannyl)benzène **5** a conduit à un monoorganoétain qui a été activé avec du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) pour fournir un dérivé stannique hypervalent. Celui-ci a ensuite été couplé avec le dérivé P*-Br **9** en

présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour donner le produit désiré avec un rendement maximal de 43 % après purification.

I.2.3. Synthèse des dérivés trialcynylés

Les 9-(3-trihex-1-ynylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-carboximide **14a** et 9-(4-trihex-1-ynylstannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-carboximide **14d** ont été préparés en deux étapes à partir des dérivés tricyclohexylés **12**, via les composés trichlorés **13**.

Les 9-(3-trichlorostannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **13a** et 9-(ω -trichlorostannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **13d** ont été obtenus par coupure électrophile sélective de la liaison $\text{Cy}_3\text{Sn}-\text{C}$ des dérivés tricyclohexylés **12** par le tétrachlorure d'étain SnCl_4 avec un rendement d'environ 85-90 % (Schéma II-30).

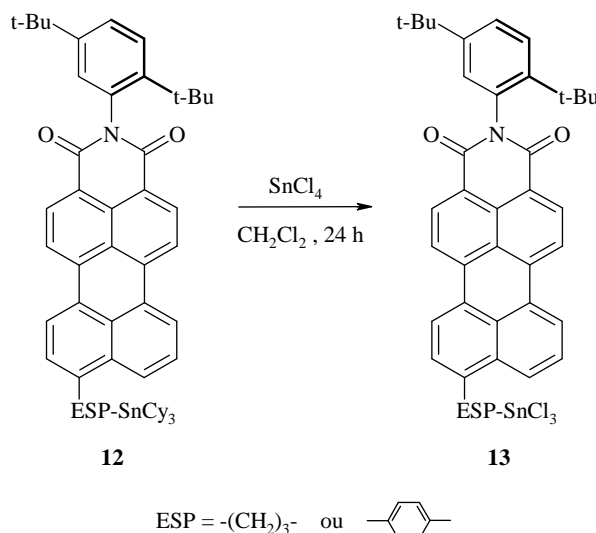


Schéma II-30

Enfin, l'action de 3 équivalents d'hex-1-ynyllithium, préparé à -78°C dans le THF par abstraction de l'atome d'hydrogène de l'hex-1-yne par le *n*-butyllithium, sur les composés trichlorés **13** a conduit aux produits finaux avec des rendements d'environ 70 % après filtration sur sulfate de magnésium sous atmosphère contrôlée, pour éliminer l'excès d'hex-1-ynyllithium et retenir les sels de lithium formés en cours de réaction (Schéma II-31).

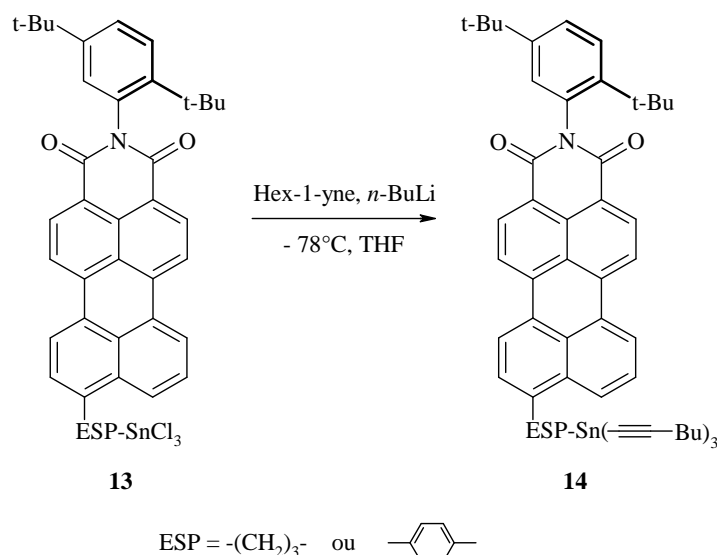


Schéma II-31

II. Caractérisations des chromophores

Les différents composés ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN) pour évaluer la pureté des produits synthétisés, par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence pour déterminer leurs propriétés optiques et par voltamétrie cyclique afin d'estimer les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières.

II.1. Etude par résonance magnétique nucléaire

Les différents chromophores ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^1H , du carbone ^{13}C et de l'étain ^{119}Sn . Nous commenterons, ci-dessous, quelques spectres de RMN de différents chromophores synthétisés, le détail des données étant présenté dans la partie expérimentale.

Lorsqu'on passe des dérivés P*-H (**8**) à P*-Br (**9**) puis à P*-(CH₂)₃-SnCy₃ (**12a**), la symétrie de la molécule est brisée au niveau du noyau pérylène. Cette perte de symétrie se traduit par une modification du spectre RMN ^1H dans la zone des protons aromatiques (Figure II-2). Le spectre RMN ^1H de P*-H (**8**), produit symétrique, présente trois signaux correspondant aux trois protons (15, 16 et 18) du groupe 2,5-di-*tert*-butylphényl et quatre massifs ((2, 5), (1, 6, 7, 12), (8, 11) et (9, 10)) au lieu des cinq attendus, correspondant aux dix protons du noyau pérylène-3,4-dicarboximide du fait de la symétrie de la molécule. En effet, les signaux des protons H1, H6, H7 et H12 sont très proches et assez difficilement discernables (Schéma II-32).

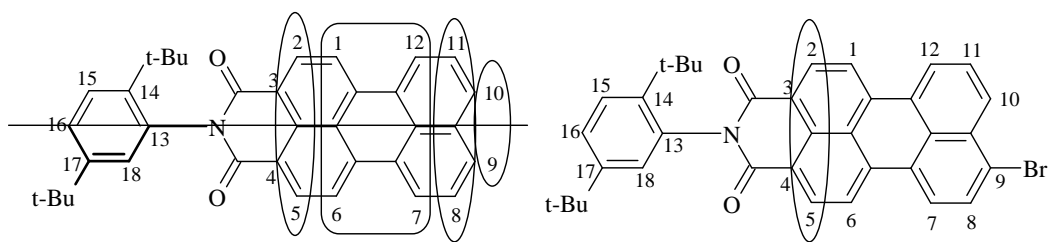
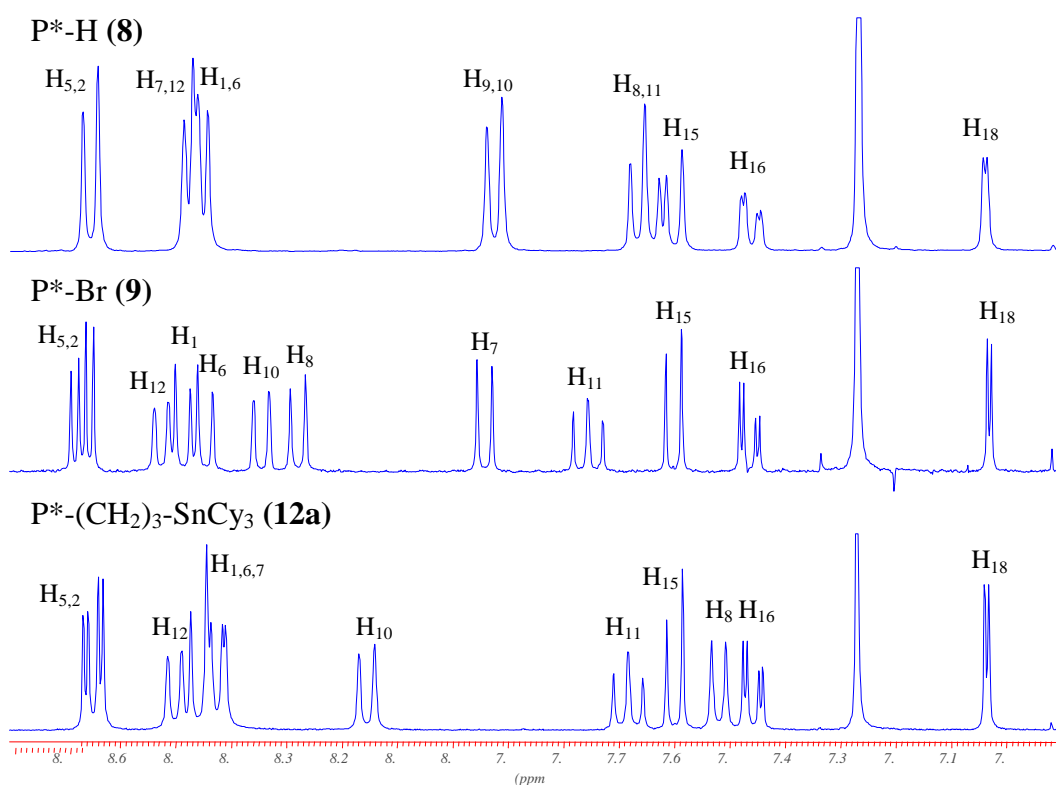


Schéma II-32

Lorsqu'on ajoute un substituant en position 9 sur le noyau aromatique, la symétrie de la molécule est plus basse, entraînant une modification du spectre RMN.

Figure II-2 – Spectres RMN ^1H des composés 8, 9 et 12a, partie aromatique

Dans la région des protons aliphatiques, on ne constate pas de différence entre les dérivés P*-H (8) et P*-Br (9), seuls les signaux correspondant aux protons des méthyles des groupes *tert*-butyle étant détectés. En revanche, pour le dérivé P*-(CH₂)₃-SnCy₃ (12a), on observe d'une part des signaux correspondant aux méthylènes (CH₂) de la chaîne de l'espaceur mais également des massifs correspondant aux groupes tricyclohexyle. Les protons du méthylène lié au noyau perylene résonnent vers 3,1 ppm sous la forme d'un triplet, conformément à la littérature,^{71a} ceux du méthylène médian résonnent vers 2 ppm sous la

forme d'un massif et ceux du méthylène lié à l'atome d'étain résonnent vers 0,95 ppm sous la forme d'un multiplet de type AA'MM'.

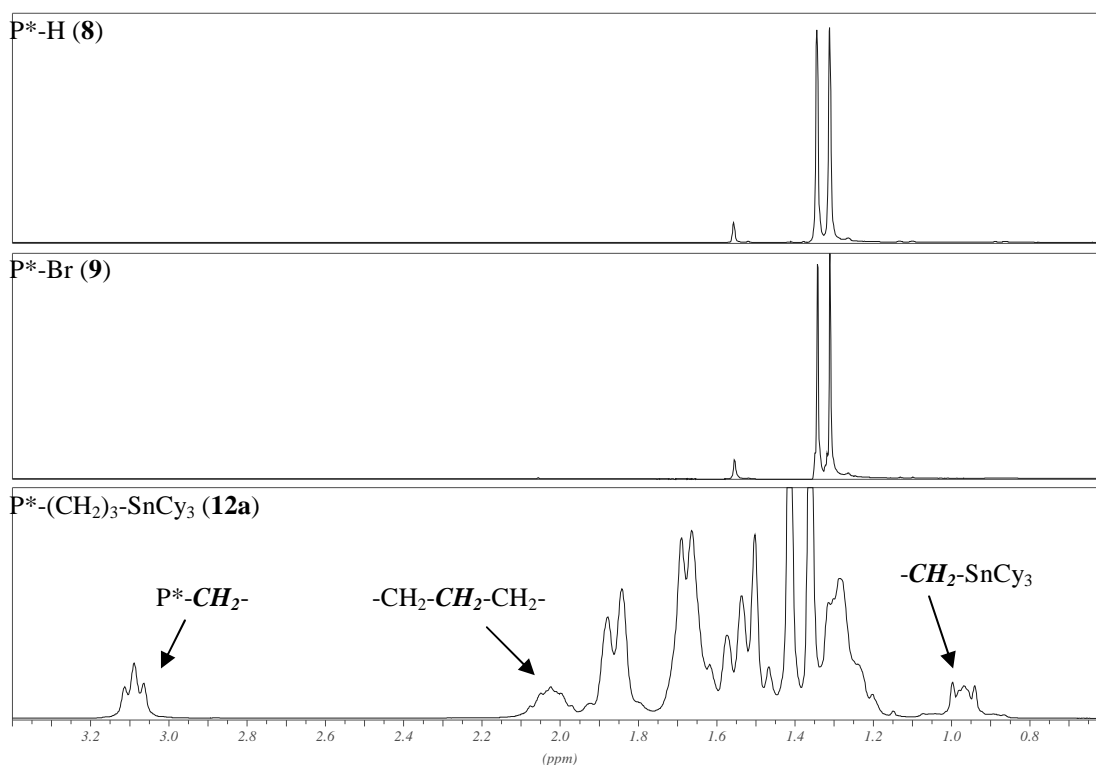


Figure II-3 - Spectres RMN ^1H des composés 8, 9 et 12a, partie aliphatique

Lorsqu'on compare les parties aromatiques des spectres RMN ^1H des chromophores **12**, des changements assez importants sont observés. Cependant, bien que l'allure de ces spectres dépende de la concentration, aucune origine claire de ce phénomène n'a pu être établie. Dans le cas du chromophore $\text{P}^*\text{-Ph-SnCy}_3$ **12d**, on ne distingue pas clairement les protons de l'espaceur phénylène.

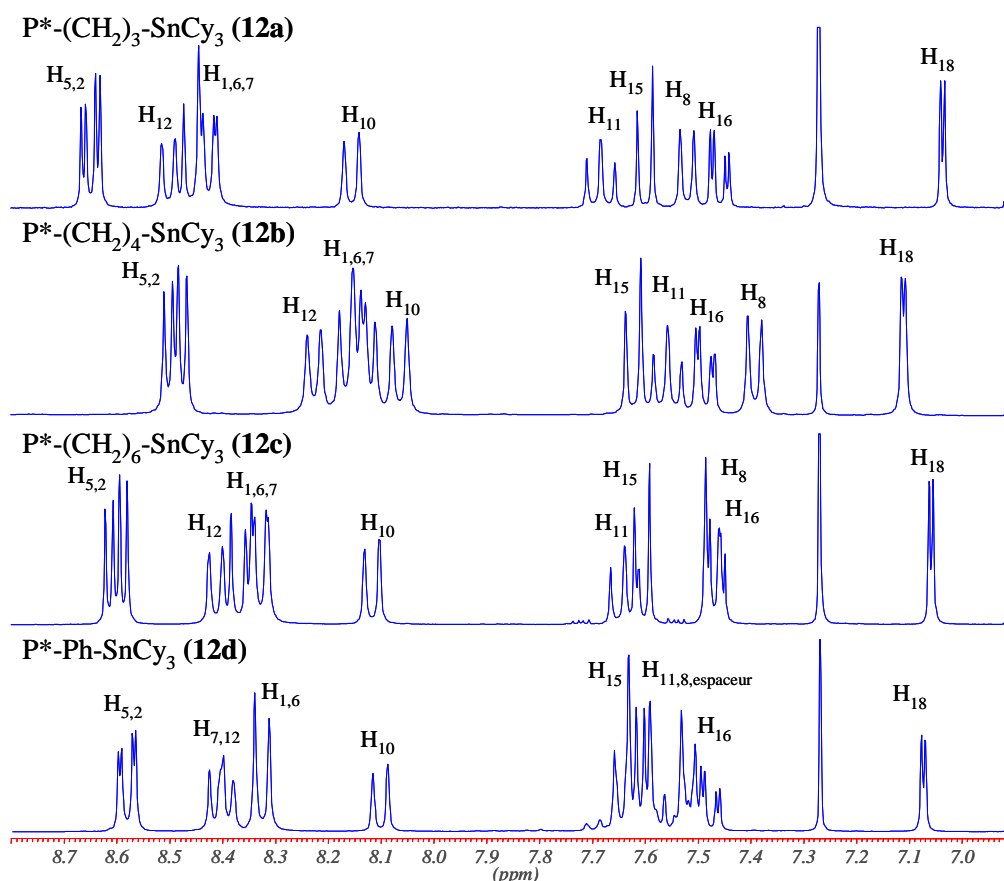


Figure II-4 - Spectres RMN ^1H des composés **12a**, **b**, **c** et **d**, partie aromatique

Dans la zone des protons aliphatiques, on constate une perte de la définition lorsqu'on augmente la longueur de l'espaceur, les groupements cyclohexyle masquant certaines résonances. Pour le chromophore $\text{P}^*-(\text{CH}_2)_3-\text{SnCy}_3$ (**12a**), on observe les signaux des protons des trois CH_2 attendus, alors que pour les dérivés **12b** et **12c**, respectivement avec 4 et 6 CH_2 , on ne distingue que les méthylènes extrêmes, celui lié au noyau pérylène et celui lié à l'atome d'étain, avec des déplacements chimiques proches de ceux observés pour le composé **12a**. Le cas du dérivé **12d** est beaucoup plus simple du fait de l'absence de protons aliphatiques autres que ceux des groupes *tert*-butyle et cyclohexyle.

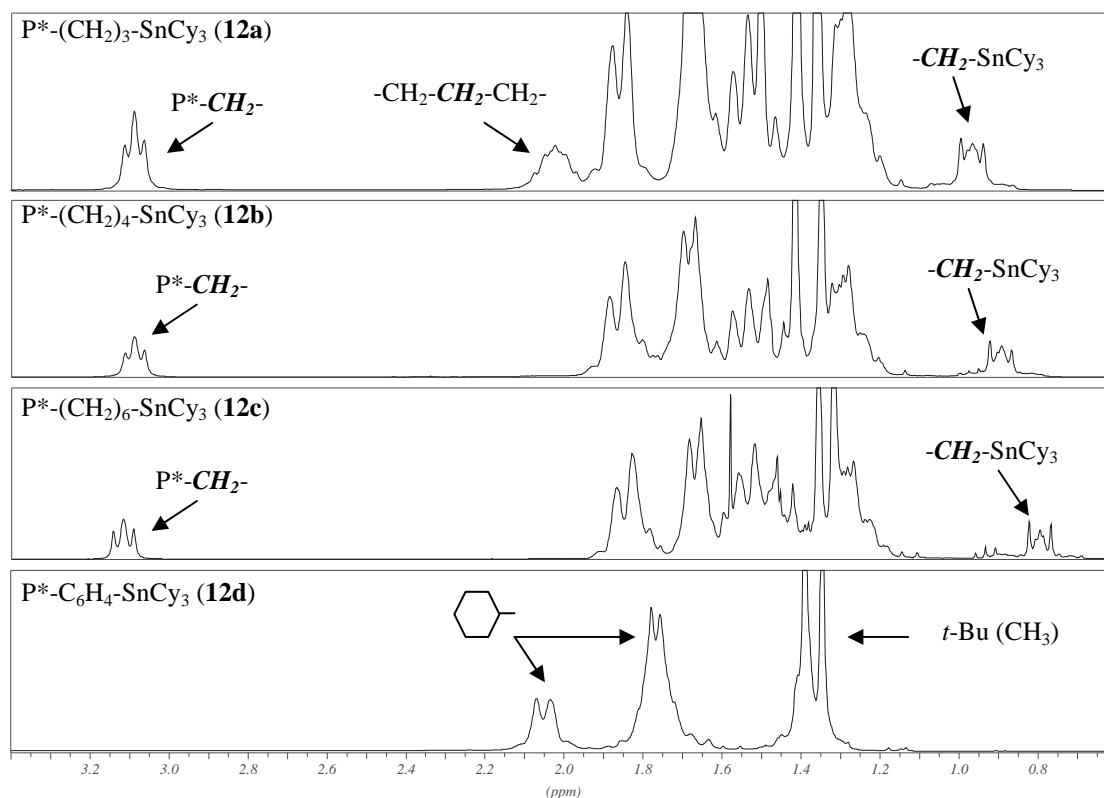


Figure II-5 - Spectres RMN ^1H des composés 12a, b, c et d, partie aliphatique

L'étude par RMN ^{119}Sn de nos chromophores nous a permis de déterminer la nature de l'environnement de l'atome d'étain. En effet, ces molécules contiennent deux types d'espaceurs différents et trois types de groupements portés par l'atome d'étain. Les centres métalliques sont donc de la forme R-SnX_3 avec R = alkyle ou phényle et X = cyclohexyle, butyle, chlore ou hex-1-ynyle, ce qui conduit à sept valeurs de déplacement chimique différentes pour l'étain ^{119}Sn (Figure II-6 et Tableau 6).

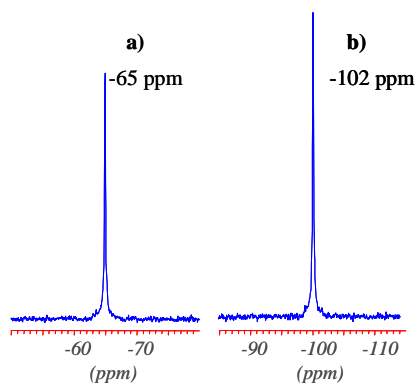


Figure II-6 – Exemples de spectre RMN ^{119}Sn des composés tricyclohexylés a) 12a, 12b, et 12c et b) 12d

Ces valeurs se situent dans la gamme de celles attendues pour des organotrichloro-,⁹³ organotrifluoro-⁹³ et organotrialkylétains^{88,89} dotés d'une chaîne alkyle ou d'un noyau phényle. La Figure II-6 montre ainsi clairement l'effet de la nature de l'espaceur, alkylène ou phénylène, sur le déplacement chimique de l'étain.

| Type de fonction | Déplacement chimique δ (ppm) | Numéro du composé |
|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| $-(\text{CH}_2)_n\text{-SnCy}_3$ | -64/-65 | 2, 3, 4, 11, 12a,b,c |
| $-\text{Ph-SnCy}_3$ | -99/-104 | 9, 10, 12d |
| $-\text{Ph-SnBu}_3$ | -45 | 10 |
| $-(\text{CH}_2)_n\text{-SnCl}_3$ | -20 | 13a |
| $-\text{Ph-SnCl}_3$ | -64 | 13d |
| $-(\text{CH}_2)_n\text{-Sn(hex-1-ynyl)}_3$ | -250 | 14a |
| $-\text{Ph-Sn(hex-1-ynyl)}_3$ | -283 | 14d |

Tableau 6 – Récapitulatif des déplacements chimiques de l'étain ¹¹⁹Sn

Certains de nos composés ayant une solubilité très faible, notamment les dérivés trichlorés **13**, la détermination du déplacement chimique du ¹¹⁹Sn par la technique classique n'a pas été possible. Nous avons donc utilisé une méthode de détection inverse, permettant d'observer le couplage entre un atome d'étain et les protons environnants, la technique HMQC (Hetero Multiple Quantum Correlation) (Figure II-7). Ainsi, un pic de corrélation unique entre la résonance des protons du CH₂ lié à l'étain et celle de l'étain est détecté sur la carte HMQC ¹H-¹¹⁹Sn de **13a**, tandis que pour **13d**, cette tache est observée avec les protons de l'espaceur arylène.

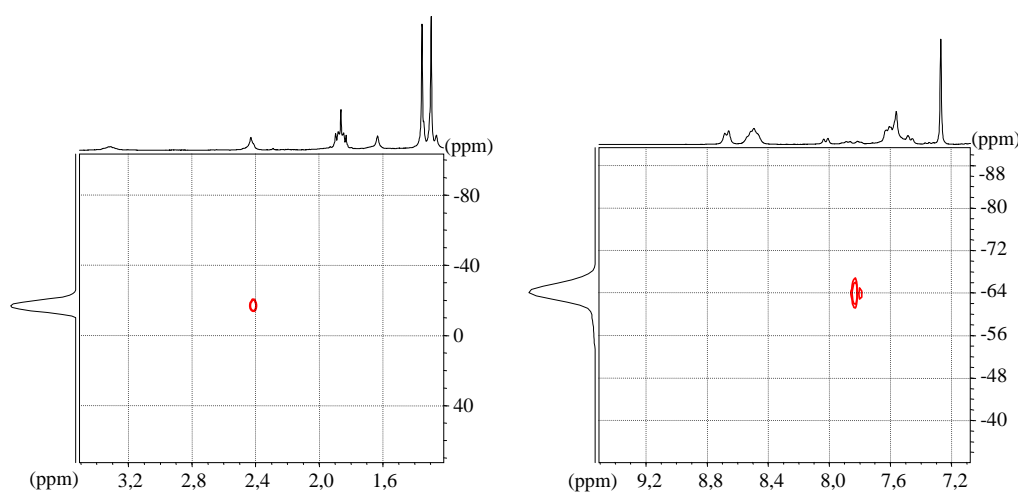


Figure II-7 – Spectres HMQC ¹H-¹¹⁹Sn des composés **13a** et **13d**

II.2. Propriétés optiques

Les propriétés photophysiques en solution (absorption et fluorescence) des molécules synthétisées ont été déterminées afin de connaître, d'une part, l'influence de la nature de l'espaceur (groupement tricyclohexyl-, trichloro- et trihex-1-ynylstannyl portés par une chaîne alkyle ou un aryle) sur les propriétés photophysiques du noyau pérylène-3,4-dicarboximide, et d'autre part, essayer d'estimer la polarité de la molécule à l'état excité.

II.2.1. Etude statique

Tout d'abord, les spectres d'absorption UV-visible du pérylène et du pérylène-3,4-dicarboximide **8**, en solution dans le dichlorométhane ont été comparés. On observe un déplacement bathochrome d'environ 50 nm vers les plus fortes longueurs d'onde, conformément à ce qui est décrit dans la littérature pour ces deux composés. On a ainsi un gain d'absorption dans le visible pour le pérylène-3,4-dicarboximide **8** par rapport au pérylène non substitué.

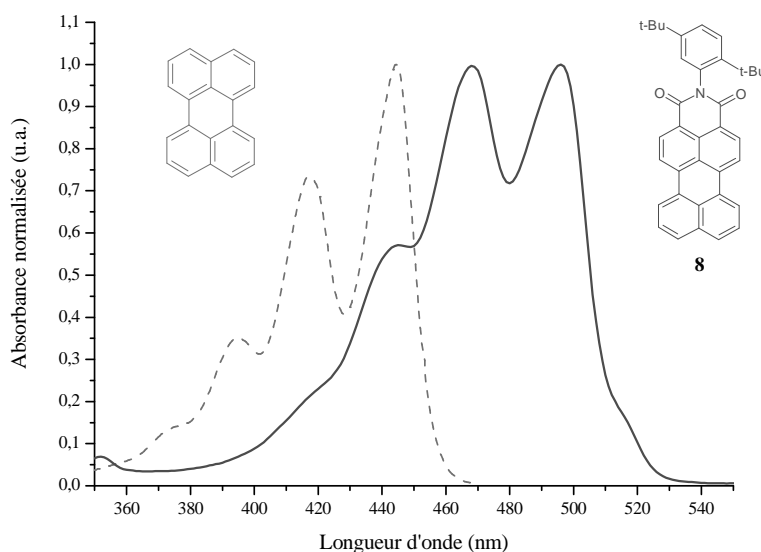


Figure II-8 – Spectres d'absorption UV-visible du pérylène et de P*-H **8** en solution dans le dichlorométhane

II.2.1.1. Cas du chromophore P*-H (**8**)

Lors de l'étude spectroscopique du composé P*-H **8** (Figure II-9), la structure vibronique a été observée sur les spectres d'absorption, dans l'heptane (solvant non polaire), ce qui montre qu'il n'y a pas d'interaction entre le solvant et le chromophore. Un déplacement faible vers des longueurs d'ondes plus élevées (bathochrome) du maximum d'absorption a

également été observé lorsqu'on augmente la polarité du solvant (heptane ($\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$) \rightarrow carbonate de propylène ($\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$)), indiquant que le chromophore est faiblement polaire à l'état fondamental.

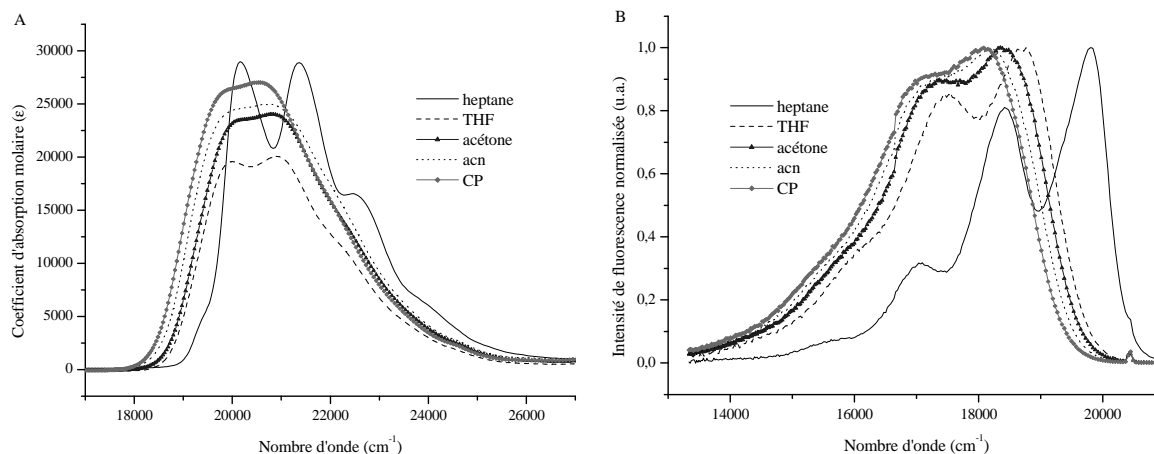


Figure II-9 – Spectres d’absorption UV-visible (A) et d’émission de fluorescence (B) de P*-H 8 dans différents solvants. acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène

De même, lors de l'étude en spectroscopie de fluorescence, la structure vibronique du composé P*-H 8 a été observée dans un solvant non polaire (heptane), ce qui confirme qu'il n'y a pas, ou peu, d'interaction entre le solvant et le chromophore. Un faible déplacement bathochrome du maximum d'émission a également été observé lorsqu'on augmente la polarité du solvant (heptane \rightarrow carbonate de propylène), révélant une légère polarité de la molécule à l'état excité.

II.2.1.2. Cas des chromophores P*-(CH₂)₃-SnCy₃ (12a) et P*-Ph-SnCy₃ (12d)

Les propriétés d'absorption optique et d'émission de fluorescence des chromophores 12a et 12d sont tout à fait similaires à celles de 8, Figure II-10 et Figure II-11. En effet, pour les deux types de mesure, la structure vibronique est observée dans les solvants apolaires tel que l'heptane, indiquant qu'il n'y a pas ou peu d'interaction entre ce type de solvant et les chromophores.

Par ailleurs, un déplacement faible vers des longueurs d'ondes plus élevées du maximum d'absorption a été noté lorsque la polarité du solvant augmente (heptane ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$) \rightarrow chloroforme ($\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$)) révélant que ces molécules sont faiblement polaires à l'état fondamental.

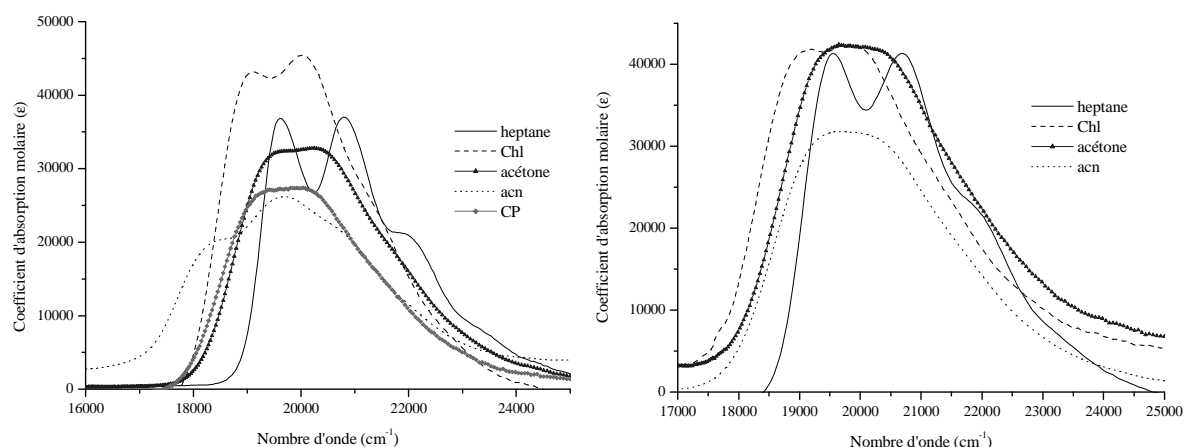


Figure II-10 - Spectres d'absorption UV-visible de P*-(CH₂)₃-SnCy₃ 12a (A) et de P*-Ph-SnCy₃ 12d (B) dans différents solvants. Chl = chloroforme, acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène

De même, le maximum d'émission de fluorescence est déplacé vers les basses énergies lorsque la polarité du solvant croît (heptane → carbonate de propylène) montrant une légère polarité à l'état excité. Par conséquent, l'influence de l'espaceur et de la « tête » organostannique sur les propriétés photophysiques en solution sont négligeables.

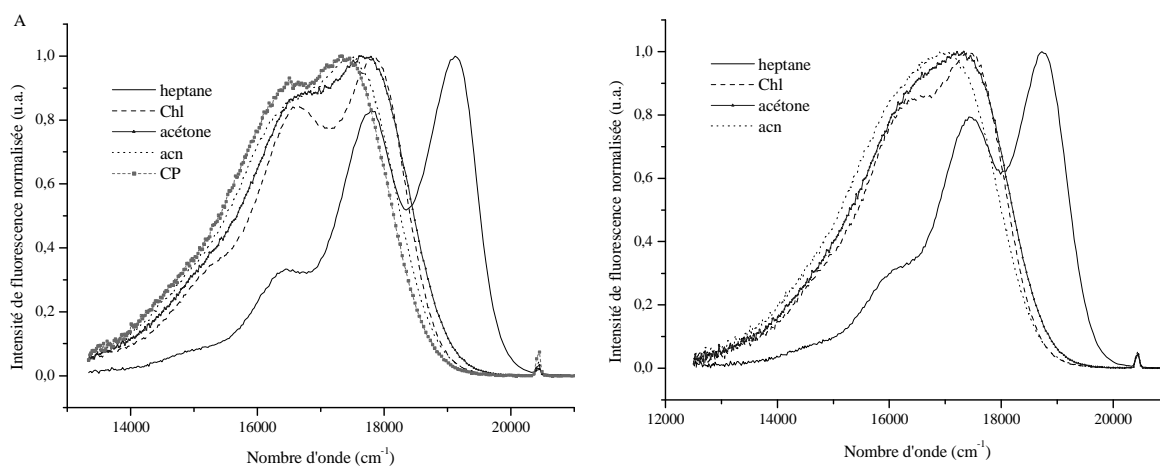


Figure II-11 - Spectres d'émission de fluorescence de P*-(CH₂)₃-SnCy₃ 12a (A) et de P*-Ph-SnCy₃ 12d (B) dans différents solvants. Chl = chloroforme, acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène

De manière à obtenir une meilleure estimation de la polarité de la molécule, les déplacements de Stokes (Tableau II-7), différence entre le maximum d'absorption ν_a et le maximum d'émission de fluorescence ν_f , ont été déterminés pour les chromophores **8**, **12a** et **12d**.

| Solvant | Δf | Déplacement de Stockes ($\nu_a - \nu_f$) | | |
|-------------------------------|------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | 8 | 12a | 12d |
| <i>Heptane</i> | 0,095 | 350 cm ⁻¹ | 480 cm ⁻¹ | 820 cm ⁻¹ |
| <i>Chloroforme</i> | 0,260 | - | 1290 cm ⁻¹ | 1700 cm ⁻¹ |
| <i>THF</i> | 0,308 | 1270 cm ⁻¹ | - | - |
| <i>Acétone</i> | 0,374 | 1770 cm ⁻¹ | 1940 cm ⁻¹ | 2320 cm ⁻¹ |
| <i>Carbonate de propylène</i> | 0,387 | 1870 cm ⁻¹ | 2055 cm ⁻¹ | - |
| <i>Acétonitrile</i> | 0,392 | 1890 cm ⁻¹ | 2140 cm ⁻¹ | 2600 cm ⁻¹ |

Tableau II-7 – Récapitulatif des déplacements de Stockes en fonction du solvant

Ils ont ensuite été utilisés pour évaluer la différence de moment dipolaire $\Delta\mu$ entre l'état fondamental et l'état excité en utilisant l'équation de Lippert-Mataga.^{114,115}

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2(\Delta\mu)^2}{hca^3} * \Delta f + Cte \text{ avec } \Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{4n^2 + 2}$$

avec ν_a et ν_f , respectivement, les fréquences des maximum d'absorption et de fluorescence, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, a le rayon de la cavité dans laquelle se trouve la molécule (rayon d'Onsager) et Δf la polarisabilité déduite de la constante diélectrique statique du solvant ϵ et de l'indice de réfraction n du solvant. Dans le cas de molécules allongées, s'insérant dans une cavité de type ellipsoïdale, on considère que la valeur du rayon a est environ 40 % de la longueur de l'axe le plus long de l'ellipse.¹¹⁶ Dans notre cas et sachant que seule la partie du système π étendu (pérylène) est considérée, nous avons estimé d'après l'étude par modélisation moléculaire MM2/PM3 sur une molécule simplifiée du type P*-CH₃ et les informations obtenues grâce à la structure cristalline du composé **12a** (cf. paragraphe II.4), un volume d'environ 340 Å³ et une valeur de a d'environ 5,5 Å. La variation du moment dipolaire est ensuite déduite du tracé de la droite $\Delta\nu = f(\Delta f)$ (Figure II-12), la pente correspondant à $2(\Delta\mu)^2/hca^3$ d'après la relation citée précédemment.

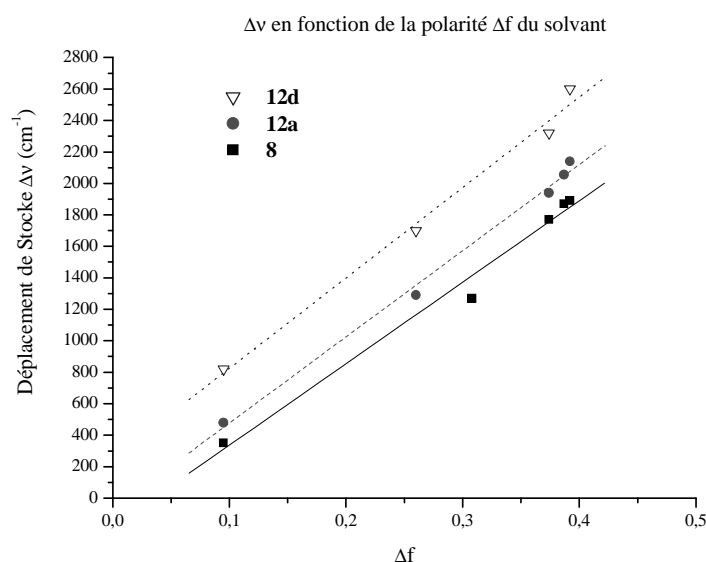


Figure II-12 – Courbes $\Delta\nu = f(\Delta f)$ sur la dépendance en fonction de la polarité du solvant

La différence de moment dipolaire $\Delta\mu$ entre l'état fondamental et l'état excité a ainsi été déterminée pour les composés **8**, **12a** et **12d**. Sachant que ces molécules sont faiblement polaires à l'état fondamental, les valeurs de $\Delta\mu$ obtenues (Tableau II-8) sont proches du moment dipolaire de la molécule à l'état excité. Les valeurs de μ déterminées par la relation de Lippert-Mataga sont de l'ordre de 9 Debye, proche de celles décrites pour les bis(alkylamino)pérylène-3,4,9,10-bis(dicarboxymide)s (8 – 14 D),^{115c} mais plus faibles que celles rapportées pour des sondes moléculaires de fluorescence de type donneur-accepteur (35 D).^{115b}

On peut ainsi dire que ces molécules sont peu polaires à l'état excité et qu'il y aura *a priori* une faible séparation de charge sous excitation, traduisant une capacité limitée au transfert de charge.

| Composé | Pente (cm^{-1}) | R^2 | $\Delta\mu$ (Debye) |
|------------|----------------------------|-------|---------------------|
| 8 | 5492,8 | 0,982 | 9,4 |
| 12a | 5466,4 | 0,995 | 9,3 |
| 12d | 5736,1 | 0,990 | 9,6 |

Tableau II-8 – Moments dipolaires μ des composés **8**, **12a** et **12d**

Par ailleurs, dans le cas des chromophores **12**, la modification du bras espaceur (alkylène → phénylène) n'a *a priori* pas permis d'augmenter la polarité de la molécule à l'état excité, celle-ci étant proche de celle de l'état fondamental.

Une étude par modélisation moléculaire MM2/ZINDO effectuée sur **12a** et **12d** a permis d'estimer l'allure des spectres UV-visible ainsi que la répartition des orbitales dans l'orbitale la plus haute occupé (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV). Tout d'abord, les spectres UV-visible obtenus par modélisation sont très proches de ceux enregistrés expérimentalement. Par ailleurs, les orbitales, peu étendues, sont principalement localisées sur le noyau pérylène à la fois dans le cas de la HO et la BV (Figure II-13), indiquant que les molécules sont faiblement polaires à l'état excité et que l'espaceur, même de type arylène, ne joue pas de rôle dans la polarisation de la molécule lors de l'excitation.

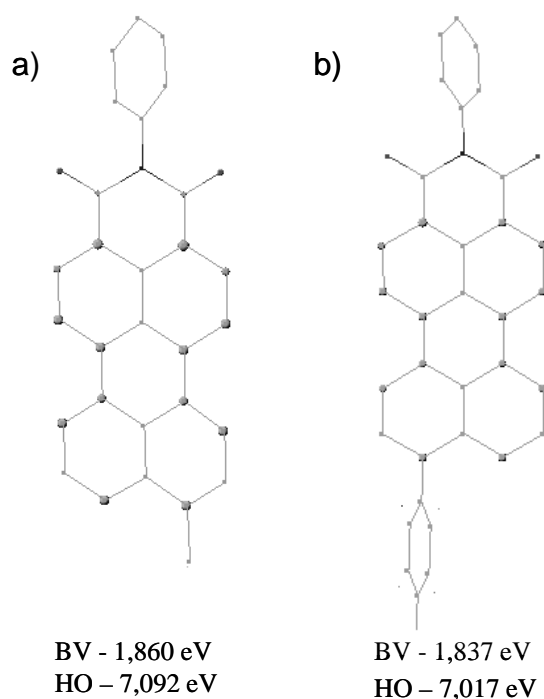


Figure II-13 – Orbitales HO des chromophores **12a** (a) et **12d** (b).
Les orbitales BV, similaires, ne sont pas représentées

II.2.2. Etude dynamique

Une étude sur la décroissance de fluorescence dans le temps a également été menée sur les chromophores **12a** et **12d** en solution. Elle a été réalisée via une caméra Streak picoseconde permettant d'enregistrer la fluorescence en fonction du temps et de la longueur d'onde, des cartes tridimensionnelles $I(\text{fluo}) = f(t, \lambda)$ étant enregistrées (Figure II-14).

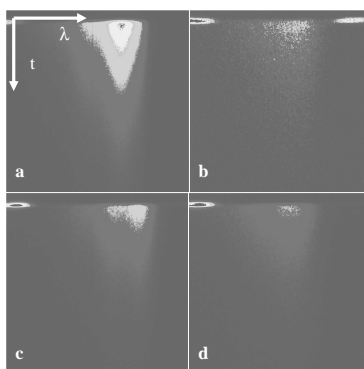


Figure II-14 – Images Streak de 12a dans l'heptane (a) et dans l'acétonitrile (b) et de 12d dans l'heptane (c) et dans l'acétonitrile (d), avec la longueur d'onde sur l'axe horizontal, le temps sur l'axe vertical et l'intensité de fluorescence selon la coloration

En se plaçant à la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de fluorescence, on peut obtenir une courbe en deux dimensions avec l'intensité de fluorescence en fonction du temps Figure II-15.

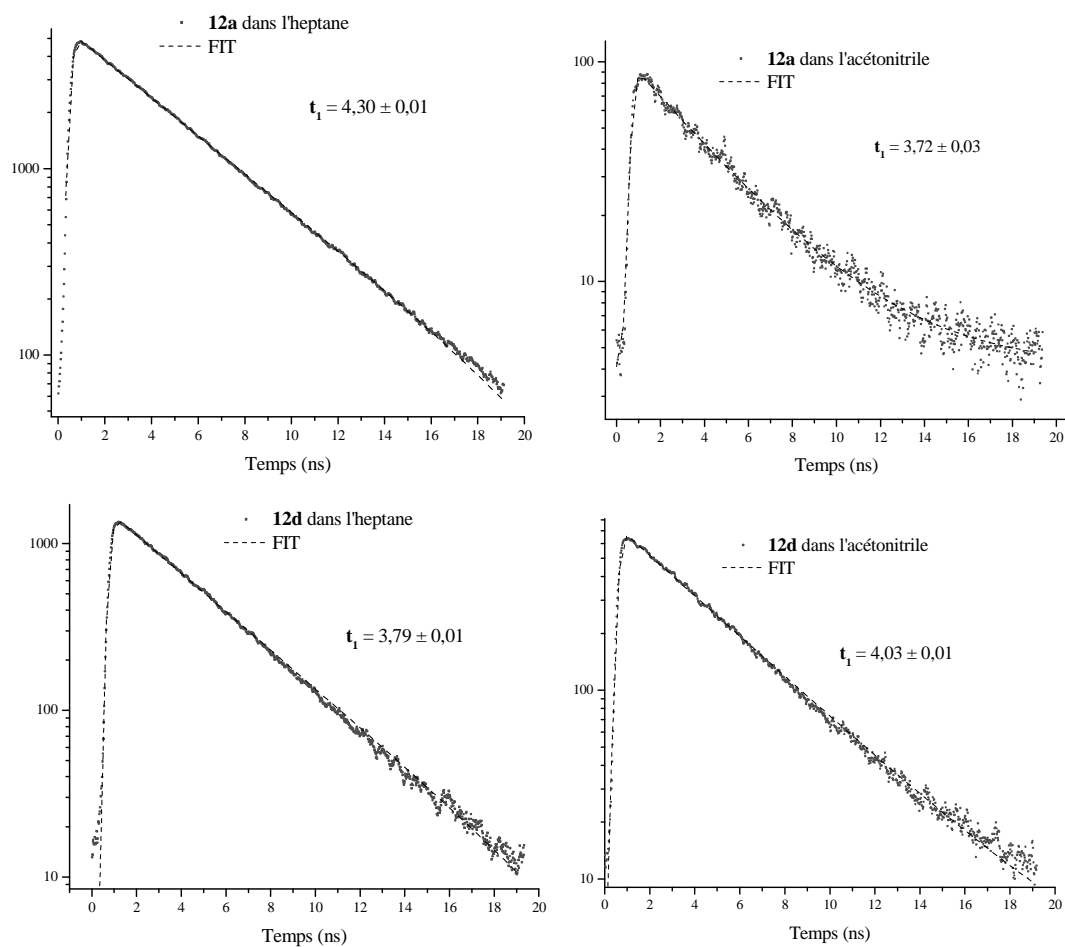


Figure II-15 – Spectres de décroissance de fluorescence dans le temps pour les chromophores 12a et 12d dans différents solvants

Les temps de décroissance de fluorescence, de l'ordre de 4 nanosecondes, sont proches quelques soient le chromophore et le solvant. Ces valeurs sont dans la gamme de temps généralement observée pour des dérivés polyaromatiques de type anthracène, pérylène et pyrène.¹¹⁷

II.3. Etude par voltamétrie cyclique

Pour améliorer la compréhension des propriétés électroniques des chromophores décrits précédemment, leur comportement électrochimique en solution a été étudié par voltamétrie cyclique qui est un outil intéressant pour déterminer la réversibilité du comportement redox, la stabilité électrochimique et pour estimer les énergies des niveaux HO et BV. La faible solubilité des dérivés trichlorés **13** n'ayant pas permis d'enregistrer des voltamogrammes exploitables, seul le comportement électrochimique des composés **12** et **14** est discuté ci-dessous.

| <i>Colorant</i> | $E_{1/2}^{red2}$ (V) vs Ag/AgCl | $E_{1/2}^{red1}$ (V) vs Ag/AgCl | $E_{1/2}^{ox1'}$ (V) vs Ag/AgCl | $E_{1/2}^{ox1}$ (V) vs Ag/AgCl |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 8 | - 1,43 ^b | - 0,95 ^b | - | + 1,46 ^b |
| 12a | - 1,46 ^b | - 0,98 ^b | + 1,27 ^c | + 1,36 ^b |
| 12b | - 1,45 ^b | - 0,97 ^b | + 1,24 ^c | |
| 12c | - 1,45 ^b | - 0,97 ^b | + 1,27 ^c | + 1,35 ^b |
| 12d | - 1,40 ^b | - 0,93 ^b | + 1,26 ^c | + 1,39 ^b |
| 14a | - 1,47 ^b | - 0,98 ^b | - | + 1,36 ^b |
| 14d | - 1,38 ^b | - 0,93 ^b | - | + 1,35 ^b |

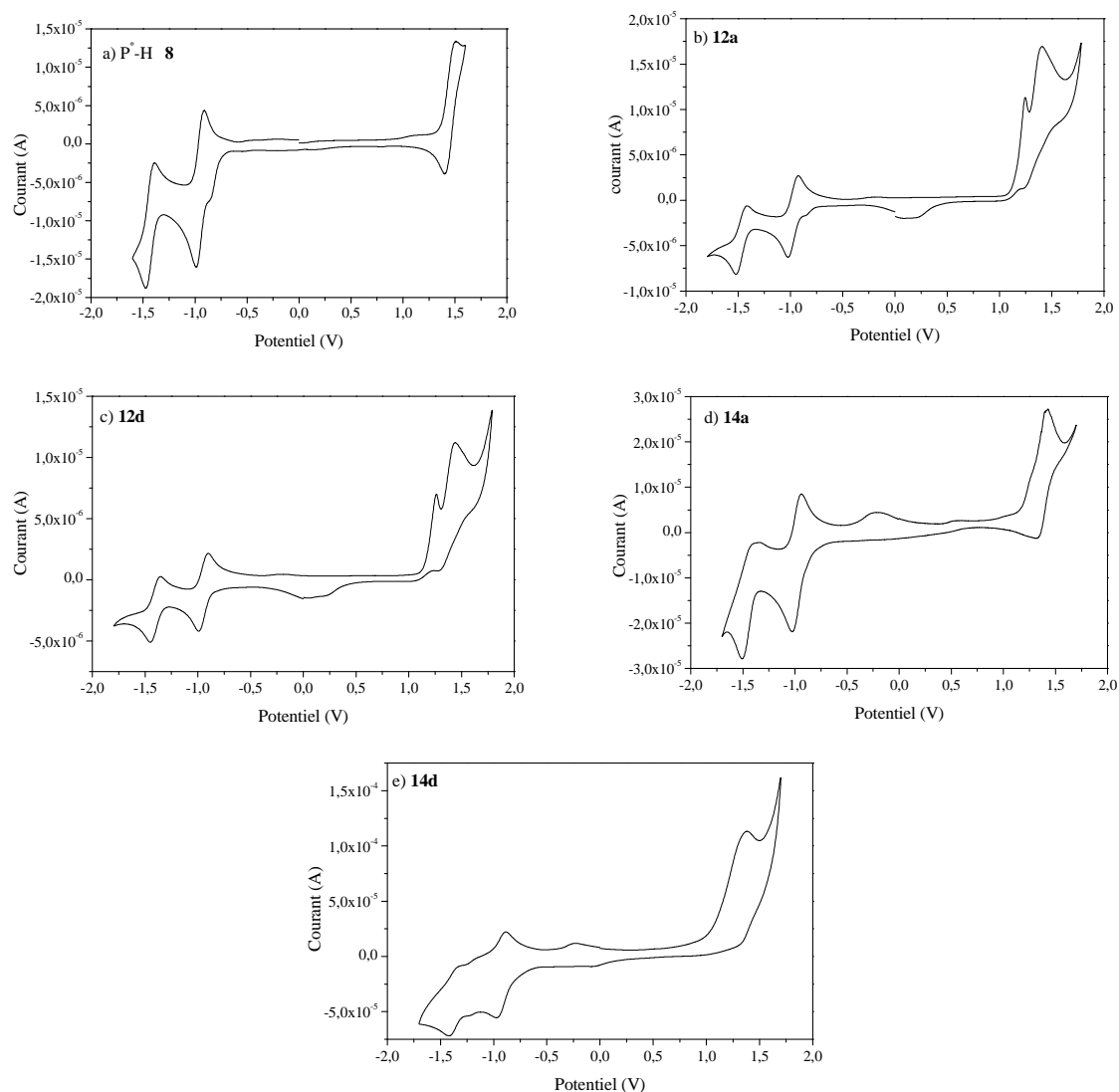
Tableau II-9 - Résultats de voltamétrie cyclique pour les composés P*-H, 12a-d et 14a,d.^a

^a Vitesse de scan : 0.1 V.s⁻¹ dans le dichlorométhane: 0,1 M TBABF₄.

^b Potentiel de demi-vague. ^c potentiel de pic.

Les voltamogrammes de certains des organostanniques photosensibles synthétisés lors de cette étude sont présentés Figure II-16 et les potentiels redox mesurés sont réunis Tableau II-9. Les données électrochimiques présentées ci-dessus sont reproductibles, aucun changement significatif des pics anodique et cathodique lorsque le nombre de scans augmente n'ayant été noté.

Les composés **12** et **14** présentent deux vagues de réduction à un électron quasi-réversibles, dont les potentiels sont très proches de ceux mesurés pour le N-(aryl)pérylène-3,4-dicarboximide P*-H **8**. La différence entre le pic cathodique et le pic anodique est d'environ 70-80 mV et le rapport des courants des pics est proche de 1.



**Figure II-16 – Voltammogrammes de a) P*-H 8; b) 12a; c) 12d; d) 14a; e) 14d
 Concentration : $2 \cdot 10^{-3}$ M; vitesse de scan: $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; Electrolyte: TBABF4 $0,1 \text{ M}$**

Etant donné que les potentiels de réduction des chromophores sont étroitement liés à l'affinité électronique du système, les données en réduction ne montrent pas de différence entre les différents chromophores. Néanmoins, le potentiel de la première (et respectivement de la seconde vague) est légèrement déplacée vers des valeurs plus positives, de $-0,98$ à $-0,95$ et $-0,93$ V (et $-1,46$ à $-1,43$ et $-1,40$ V) par rapport à Ag/AgCl selon l'ordre $12a < \text{P}^*\text{-H } 8 < 12d$. Dans les mêmes conditions expérimentales, la même tendance a été observée pour les composés **14**. Ces résultats peuvent être reliés aux effets électroniques de l'espaceur organique entre le noyau pérylène-3,4-dicarboximide et la tête étain, le groupe aryle, électro-attracteur, facilitant le processus de réduction. Le comportement en oxydation de ces chromophores est plus complexe. Tout d'abord, le chromophore de départ P*-H (**8**) présente une vague unique

d'oxydation à un électron quasi-réversible vers +1,46 V par rapport à Ag/AgCl, ce qui est comparable aux données décrites précédemment pour des composés de type pérylène-3,4-dicarboximide.¹¹⁸ Par ailleurs, les dérivés de ce pérylène, substitués par un groupement tricyclohexylétain, présentent deux comportements d'oxydation, un pic (d'oxydation de demie vague) vers +1,25 V et une vague quasi-réversible, dont le potentiel varie de $E_{1/2}^{ox1} = -1,35$ à $-1,39$ V par rapport à Ag/AgCl. Dans le cas des composés **14**, pérylènes substitués par un groupement trialcynylétain, seule une vague d'oxydation a été détectée, avec un potentiel $E_{1/2}^{ox1} = -1,35$ V par rapport Ag/AgCl, et montrant une certaine réversibilité. En comparant avec P*-H (**8**), cette vague d'oxydation peut être reliée à l'oxydation du noyau pérylène. La différence entre les potentiels de première réduction et de première oxydation, appelée gap électrochimique Δ_{elec} , est de 2,3 eV pour le composé **14**, ce qui est en bon accord avec le gap optique ($\Delta_{opt} = 2,5$ eV) obtenu par la longueur d'onde du maximum du pic d'absorption (500 nm). Finalement, la vague d'oxydation irréversible observée pour les composés **12** doit avoir pour origine le groupe tricyclohexylétain. En effet, contrairement aux alkyl- et phényltrialcynylétains,¹¹⁹ le (ω -iodopropyl)tricyclohexylétain **4a** a montré un comportement en oxydation similaire vers +1,25 V par rapport Ag/AgCl.

Différentes méthodes ont été proposées pour estimer les valeurs des énergies des niveaux HO et BV de chromophores et de polymères par des données de voltamétrie cyclique et de spectroscopie d'absorption UV-visible.¹²⁰ Celle fréquemment utilisée dans le cadre de la photosensibilisation des oxydes consiste à considérer que l'énergie du niveau HO des chromophores peut être déduite des valeurs des potentiels de première oxydation, calibrées par rapport à l'ENH, en prenant la valeur de -4,5 eV pour l'ENH par rapport au zéro du niveau du vide.¹²¹ Le début de la bande d'absorption UV-visible a ensuite permis de déterminer les valeurs des énergies des niveaux BV de chacun des chromophores (Tableau II-10).

| Colorant | $E_{1/2}^{oxl}$ (V) vs ENH | HO (eV) | BV(eV) | E_{0-0} (eV) | λ_{max} (nm) |
|---------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|----------------------|
| P*-H 8 | + 1,68 | - 6,18 | - 3,84 | 2,34 | 495 |
| 12a | + 1,49 | - 5,99 | - 3,73 | 2,26 | 510 |
| 12d | + 1,48 | - 5,98 | - 3,76 | 2,22 | 515 |
| 14a | + 1,58 | - 6,08 | - 3,81 | 2,26 | 510 |
| 14d | + 1,57 | - 6,07 | - 3,85 | 2,22 | 515 |

Tableau II-10 – Potentiel d’oxydation par rapport à l’ENH, Energies des niveaux HO et BV des différents chromophores étudiés
La valeur E_{0-0} a été estimée grâce au début de la bande d’absorption UV-visible.

D’après les résultats présentés dans le Tableau II-10, les niveaux HO de P*-H, **14a** et **14d** (-6,18, -6,08 and -6,07 eV) sont d’énergie suffisamment inférieure à celle des couples redox iode/iodure (-4,9 eV) et brome/bromure (-5,3 eV), utilisés comme donneurs d’électrons dans les cellules solaires à base d’oxyde photosensibilisé. De plus, les énergies des niveaux BV de P*-H **8**, **14a** et **14d** (-3,84, -3,81 et -3,85 eV) sont suffisamment supérieures à celle du bas de la bande de conduction (E_{BC}) du dioxyde d’étain (SnO_2) à pH = 7 (-4,5 eV) pour permettre l’injection d’un électron (Figure II-17). Par ailleurs, bien que ces niveaux BV soient relativement proches du bas de la bande de conduction (E_{BC}) du dioxyde de titane (TiO_2) et de l’oxyde de zinc (ZnO) à pH = 7 (-4,0 eV), la différence d’énergie de l’ordre de 0,2 eV semble suffisante pour permettre l’injection des électrons dans la bande de conduction.³¹ Par conséquent, ces chromophores possèdent bien les propriétés requises pour photosensibiliser les oxydes semiconducteurs tels que SnO_2 , TiO_2 et ZnO .

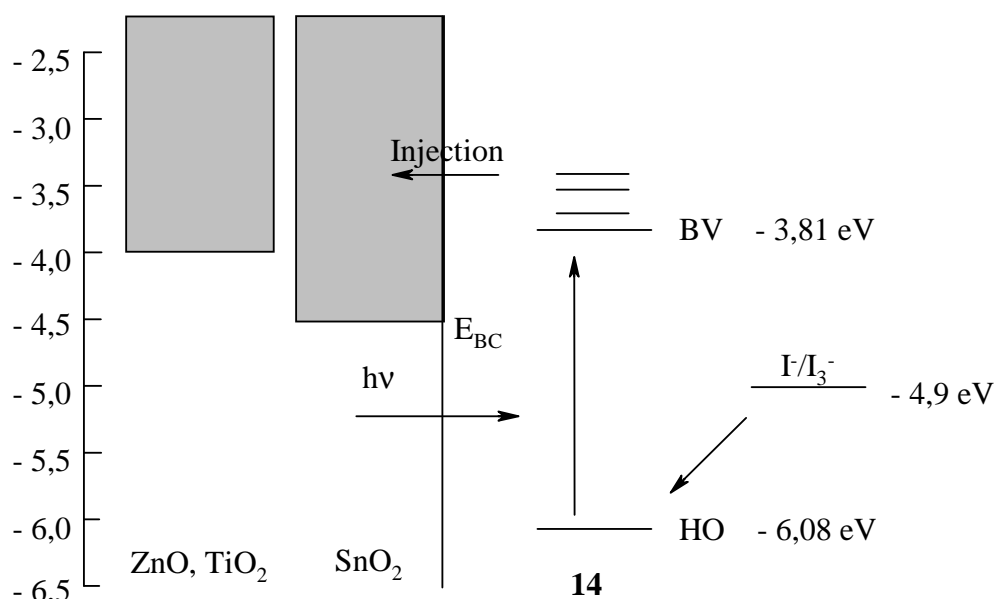


Figure II-17 – Niveaux d’énergies du système $\text{SnO}_2/14/\text{I}^-/\text{I}_3^-$

II.4. Cristallographie

Pour étudier le comportement à l'état solide de certains des composés synthétisés, les structures aux rayons X de trois composés cyclohexylés ont été déterminées.

Tout d'abord, des monocristaux du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain **2b** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée d'éther de pétrole. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$, l'unité asymétrique et la maille élémentaire sont présentées Figure II-18 et les valeurs d'angles et de liaisons sélectionnées rassemblées Tableau II-11. La maille élémentaire contient huit entités constituées de trois molécules indépendantes ce qui est tout à fait inhabituel pour les alcools aliphatiques.¹²² Chaque site étain est dans un environnement tétraédrique distordu de type $C3C'$, les variations des angles autour des centres étain traduisant l'écart à la géométrie idéale (angles C-Sn-C compris entre $99,1(10)$ et $116,5(10)^\circ$). Les distances Sn-C_{alkyl} ($2,089(17)$ - $2,256(18)$) et Sn-C_{cy} ($2,092(14)$ - $2,221(14)$) se situent dans la gamme de celles décrites précédemment pour les organotricyclohexylétains.^{71a,123}

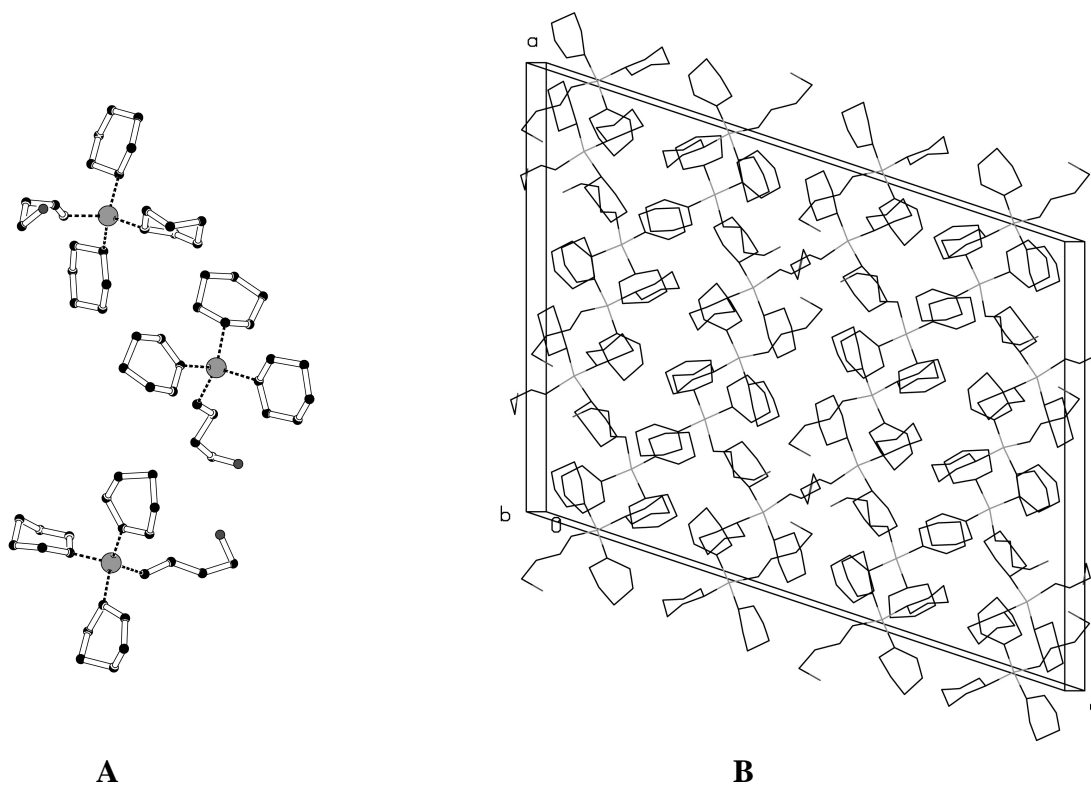


Figure II-18 - A) Unité asymétrique; B) Maille élémentaire du composé **2b**

Par ailleurs, il est intéressant de souligner que les groupements hydroxyle terminaux des chaînes butyle appartenant à trois molécules différentes interagissent très fortement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure II-18 B). Ainsi, l'atome d'oxygène O1 forme deux liaisons hydrogène avec l'atome O2 (opération de symétrie $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$) et l'atome O3 (opération de symétrie $x, 1+y, z$) avec des contacts O1-H...O2 et O1-H...O3 de 2,98 et 2,36 Å, et des angles O1-H...O2 et O1-H...O3 de 126 et 106°, respectivement. Des interactions similaires sont également observées entre les atomes O2 et O3 (opération de symétrie $1-x, 1-y, 1-z$) avec un contact O2-H ...O3 de 2,87 Å et un angle de 104°. Ces valeurs sont en accord avec celles décrites pour les alcools aliphatiques.¹²⁴

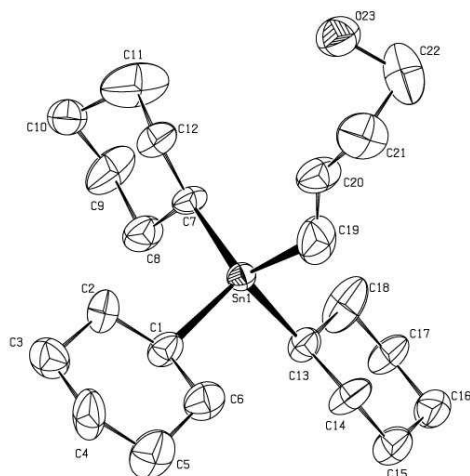


Figure II-19- Structure moléculaire (ORTEP, probabilité 10%) d'un des conformères de 2b

Enfin, le diagramme ORTEP (Figure II-19) de la molécule indique que certains atomes des groupements cyclohexyle présentent d'importantes amplitudes de vibration. Ceci peut être lié soit à des vibrations des groupements cyclohexyle autour de la liaison Sn-C_{cy}, soit au désordre conformationnel de ces groupements.

| Molécule A | | | |
|----------------------------|-----------|-------------|-----------|
| Distance interatomique (Å) | | | |
| Sn-C(1) | 2,196(14) | C(19)-C(20) | 1,440(19) |
| Sn-C(7) | 2,133(11) | C(20)-C(21) | 1,495(18) |
| Sn-C(13) | 2,167(14) | C(21)-C(22) | 1,49(2) |
| Sn-C(19) | 2,088(17) | O(23)-C(22) | 1,404(19) |

| Angles de liaison (°) | | | |
|----------------------------|-----------|---------------|-----------|
| C(19)-Sn-C(7) | 116,5(10) | C(19)-Sn-C(1) | 113,8(13) |
| C(19)-Sn-C(13) | 100,7(11) | C(7)-Sn-C(1) | 111,9(7) |
| C(7)-Sn-C(13) | 108,1(6) | C(13)-Sn-C(1) | 104,1(7) |
| Molécule B | | | |
| Distance interatomique (Å) | | | |
| Sn-C(1) | 2,092(14) | C(19)-C(20) | 1,448(19) |
| Sn-C(7) | 2,194(13) | C(20)-C(21) | 1,529(19) |
| Sn-C(13) | 2,142(12) | C(21)-C(22) | 1,530(19) |
| Sn-C(19) | 2,255(18) | O(23)-C(22) | 1,384(18) |
| Angles de liaison (°) | | | |
| C(19)-Sn-C(7) | 116,5(10) | C(19)-Sn-C(1) | 113,8(13) |
| C(19)-Sn-C(13) | 100,7(11) | C(7)-Sn-C(1) | 111,9(7) |
| C(7)-Sn-C(13) | 108,1(6) | C(13)-Sn-C(1) | 104,1(7) |
| Molécule C | | | |
| Distance interatomique (Å) | | | |
| Sn-C(1) | 2,220(14) | C(19)-C(20) | 1,483(19) |
| Sn-C(7) | 2,126(13) | C(20)-C(21) | 1,531(19) |
| Sn-C(13) | 2,128(15) | C(21)-C(22) | 1,525(19) |
| Sn-C(19) | 2,137(16) | O(23)-C(22) | 1,426(18) |
| Angles de liaison (°) | | | |
| C(19)-Sn-C(7) | 117,7(9) | C(19)-Sn-C(1) | 107,3(9) |
| C(19)-Sn-C(13) | 106,9(9) | C(7)-Sn-C(1) | 105,0(8) |
| C(7)-Sn-C(13) | 112,5(7) | C(13)-Sn-C(1) | 107,9(7) |

Tableau II-11 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 2b.

Les monocristaux du 4-tosyloxypropyltricyclohexylétain **3a** ont été également obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de chloroforme. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P21/c. La structure moléculaire et la maille cristalline sont présentées Figure II-20 et certaines valeurs d'angles et de liaisons sont rassemblées Tableau II-12. L'environnement de l'atome d'étain est pseudo-tétraédrique de type C3C', l'écart à la géométrie idéale étant donné par les variations des angles autour du centre étain (angles C-Sn-C compris entre 102,5(5) et 111,7(4)°). Les distances Sn-C_{alkyl} (2,157(11)) et Sn-C_{cy} (2,117(9)-2,234(13)) sont similaires à celles décrites précédemment pour les organotricyclohexylétains.

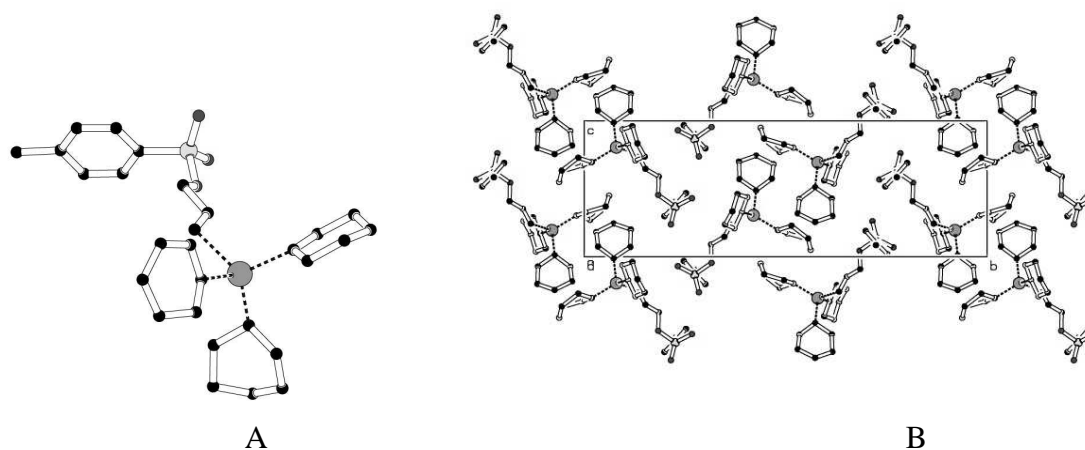


Figure II-20 - A) Structure moléculaire et B) Maille cristalline de 3a.

Les différentes molécules sont arrangées tête à tête conduisant à une structure formée de couches successives de têtes SnCy_3 et de chaînes 4-tosyloxypropyle.

| Distance interatomique (Å) | | | |
|----------------------------|-----------|----------------|-----------|
| Sn-C(14) | 2,152(9) | C(22)-C(23) | 1,456(12) |
| Sn-C(18) | 2,117(9) | C(23)-C(10) | 1,571(11) |
| Sn-C(22) | 2,157(11) | C(10)-O(3) | 1,441(9) |
| Sn-C(29) | 2,234(13) | | |
| Angles de liaison (°) | | | |
| C(18)-Sn-C(14) | 111,7(4) | C(18)-Sn-C(19) | 115,6(5) |
| C(18)-Sn-C(22) | 110,3(4) | C(14)-Sn-C(29) | 102,5(5) |
| C(14)-Sn-C(22) | 106,2(4) | C(22)-Sn-C(29) | 109,9(5) |

Tableau II-12 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 3a.

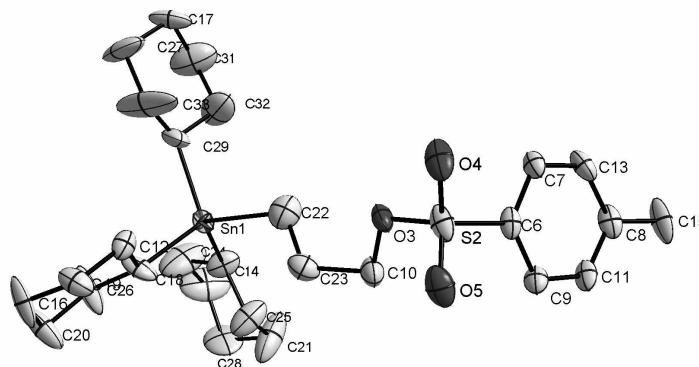


Figure II-21 - Structure moléculaire (ORTEP, probabilité 15%) de 3a

Enfin, la structure à l'état solide du 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide a été déterminée par diffraction des rayons X à 293 K sur des monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de dichlorométhane. Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1. La maille élémentaire contient deux unités constituées de deux molécules indépendantes arrangées tête-à-tête avec les deux noyaux pérylène de chacune s'éloignant l'un de l'autre (Figure II-22) tandis qu'au centre de la maille, les molécules sont arrangées tête-bêche. Les deux chaînes propyle adoptent une conformation transoïde classique et, dans chaque molécule, le substituant 2,5-di-*tert*-butylphényle est perpendiculaire au plan du cœur polyaromatique, arrangement proche de celui rapporté pour le N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **8**.⁸² Par ailleurs, il faut souligner l'absence de contact π entre les cœurs aromatiques dans cette structure, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du 3-(4-(tricyclohexylstannyl)butyl)pérylène.^{71a} Ce résultat confirme que le groupement 2,5-di-*tert*-butylphényle permet de limiter les phénomènes d'agrégation des noyaux pérylène en phase condensée. Enfin, l'environnement de l'atome d'étain est similaire à celui observé dans les deux molécules précédentes, les valeurs d'angles et de distances de liaison étant dans la gamme de celles attendues pour les organotricyclohexylétains (Tableau II-13).^{79b} Cependant, la précision de la structure ne nous permet pas de discuter plus longuement ces valeurs.

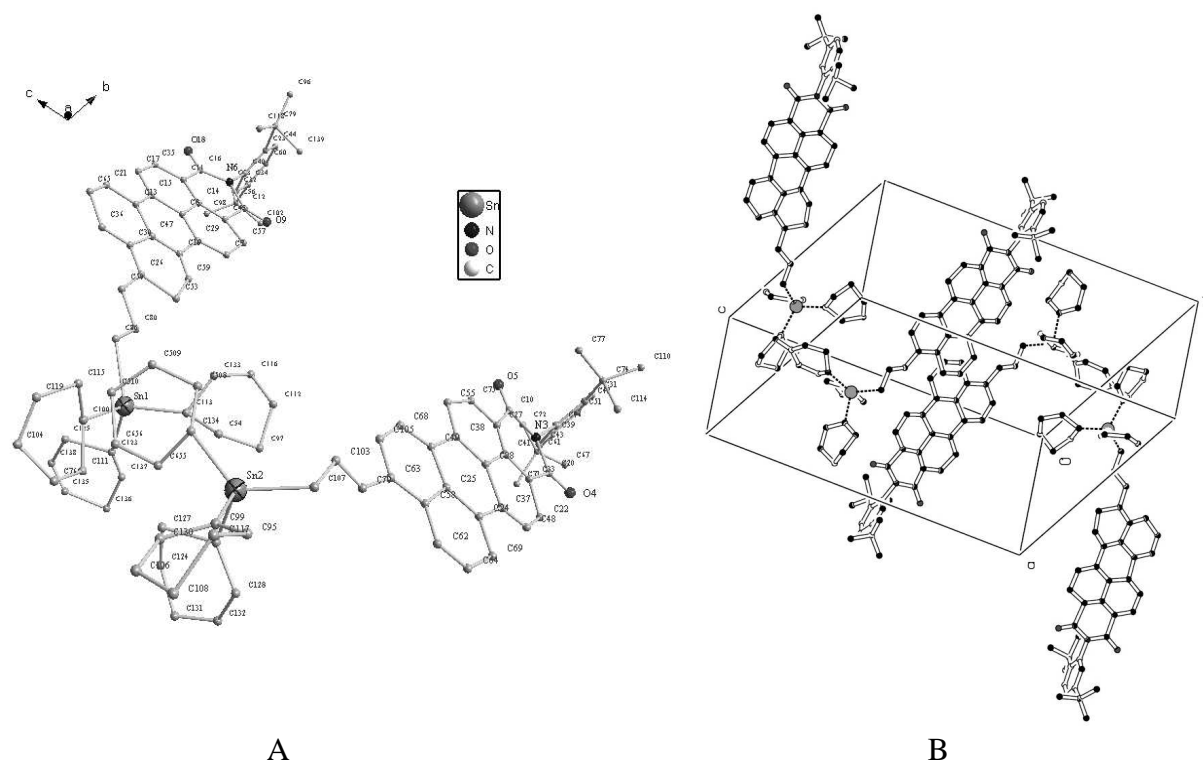


Figure II-22 – A) Structure moléculaire et B) maille élémentaire de 12a

| Distance interatomique (Å) | | | |
|----------------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Sn(1)-C(113) | 2,06(5) | Sn(2)-C(134) | 2,165(17) |
| Sn(1)-C(100) | 2,30(5) | Sn(2)-C(129) | 2,20(2) |
| Sn(1)-C(123) | 2,32(5) | Sn(2)-C(99) | 2,210(18) |
| Sn(1)-C(86) | 2,25(5) | Sn(2)-C(107) | 2,193(19) |
| C(86)-C(80) | 1,493(19) | C(107)-C(103) | 1,499(9) |
| C(80)-C(50) | 1,512(19) | C(103)-C(70) | 1,32(6) |
| C(50)-C(26) | 1,51(4) | C(70)-C(63) | 1,49(2) |
| N(6)-C(40) | 1,48(3) | N(3)-C(46) | 1,52(4) |
| Angles de liaison (°) | | | |
| C(113)-Sn(1)-C(86) | 106,2(17) | C(134)-Sn(2)-C(107) | 125,8(16) |
| C(113)-Sn(1)-C(123) | 104,6(19) | C(134)-Sn(2)-C(129) | 97(2) |
| C(86)-Sn-C(123) | 118(2) | C(107)-Sn(2)-C(129) | 109(3) |
| C(113)-Sn-C(100) | 111(2) | C(134)-Sn(2)-C(99) | 115,1(16) |
| C(86)-Sn(1)-C(100) | 105,2(13) | C(107)-Sn(2)-C(99) | 100,9(12) |
| C(123)-Sn-C(100) | 111,2(13) | C(123)-Sn(2)-C(99) | 109(3) |

Tableau II-13 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 12a.

III. Conclusions

La synthèse des tricyclohexylstannylpropyl-, butyl-, hexyl-, et phénylpérylène-3,4-dicarboximides **12**, a été réalisée avec succès, par un couplage de type Stille entre le 9-bromopérylène-3,4-dicarboximide **9** et un ω -halogénoalkyl-, phényltricyclohexylétain, composés **4a-c** et **5**, via la synthèse d'un monoorganoétain hypervalent obtenu à partir du stannylène de Lappert **10**, avec des rendements compris entre 15 et 43 % en fonction de la nature de l'espaceur. On note également une diminution du rendement lorsque l'on passe de l'espaceur propylène à l'espaceur hexylène, due probablement à une diminution de l'encombrement stérique autour des hydrogènes en β du palladium, sur les alkylpalladiums, à cause du groupe tricyclohexylétain. L'optimisation des conditions du couplage (catalyseur, solvant, stœchiométrie ...) a été effectuée pour la synthèse du dérivé à espaceur en $-(\text{CH}_2)_3-$ **12a**, et a conduit à l'utilisation du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et de stannylène **10** fraîchement distillé, une concentration en $\text{P}^*\text{-Br } \mathbf{9}$ de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, une stœchiométrie de 0,7 entre $\text{P}^*\text{-Br } \mathbf{9}$ et les dérivés ω -halogénés **4** et **5**, au reflux du THF anhydre avec un temps de réaction d'au moins 24 heures. Les dérivés trichlorés **13** et trialcynylés **14** ont ensuite été obtenus, respectivement par coupure électrophile de la liaison $\text{Cy}_3\text{Sn-C}$ par du tétrachlorure d'étain SnCl_4 sur les dérivés **12** et par action de 3 équivalents d'hex-1-ynyllithium sur les composés trichlorés.

Une étude par spectroscopies d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence a permis de montrer que, d'une part l'influence de la nature de l'espaceur (alkylène ou phénylène) sur les propriétés photophysiques en solution est négligeable et, d'autre part que les molécules synthétisées ont une faible polarité à l'état excité (≈ 9 Debye), ce qui est *a priori* peu favorable au transfert de charge.

L'énergie de l'état fondamental de ces molécules, déterminée par voltamétrie cyclique grâce au potentiel de première oxydation, et le gap optique, différence entre les orbitales HO et BV (début de la bande d'absorption), ont permis de positionner ces niveaux d'énergie par rapport au bas de la bande de conduction des oxydes semi-conducteurs et aux potentiels des couples redox présents dans l'électrolyte.

L'obtention de cristaux pour certaines de ces molécules a permis d'obtenir des informations intéressantes quant à la structure des molécules. Ainsi, pour le dérivé tricyclohexylé **12a** (espaceur propylène), la structure montre que, d'une part il n'y a pas d'interaction par π -stacking entre les noyaux pérylène, contrairement à ce qui avait été observé

dans le cas des 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes, et d'autre part que le groupe 2,5-di-(*tert*-butyl)phényl se place quasiment perpendiculairement au plan formé par le noyau pérylène.

Les chromophores cible ont donc été synthétisés avec succès et caractérisés en solution et à l'état solide, les voies de synthèse choisies ayant permis de les obtenir en quantité suffisante pour poursuivre le travail. Bien que le premier état excité de ces molécules soit apparemment peu polaire, les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières, déterminés à partir des mesures optiques et électrochimiques, possèdent les valeurs requises pour la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs tels que SnO₂, TiO₂ et ZnO pour l'application photovoltaïque.

**CHAPITRE III PREPARATION DE FILMS
NANOPOREUX ET NANOCRISTALLINS
DE DIOXYDE D'ETAIN**

Une fois la synthèse des nouveaux chromophores réalisée, nous avons élaboré des électrodes modifiables chimiquement par ceux-ci afin de tester la capacité des matériaux hybrides résultants à convertir l'énergie lumineuse en électricité. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, la réalisation de ces électrodes nécessite la préparation de films nanoporeux d'oxydes semi-conducteurs nanocristallins, dans notre cas à base de dioxyde d'étain. Lors de la fabrication de ces électrodes, plusieurs paramètres doivent être soigneusement contrôlés : i) la cristallinité (et taille de cristallite), ii) la porosité et iii) l'épaisseur. Le premier facteur influe sur l'aptitude des films à collecter les charges injectées avant recombinaison, tandis que les deux autres contrôlent la quantité de colorant déposé.

Les études récentes ont montré qu'il était nécessaire de trouver le meilleur compromis entre porosité et taille de cristallite,¹²⁵ ces paramètres ayant des effets contraires. Ainsi l'augmentation de la taille des cristallites conduit à une diminution de la porosité et de la surface développée du film, et donc du taux de dépôt du colorant. En revanche, cette augmentation favorise la collecte des charges photoinjectées, principalement en raison de la diminution du nombre de joints de grain et de la diminution de la surface, ce qui limite ainsi les phénomènes de recombinaison. Enfin, les épaisseurs importantes favorisent le dépôt d'une grande quantité de chromophore mais augmentent le temps de collecte des électrons qui ont un chemin plus long à parcourir.

Dans le cas du dioxyde de titane, il a été montré que les meilleurs systèmes étaient des films nanocristallins et nanoporeux d'environ 10 µm d'épaisseur constitués de particules de l'ordre de dix à vingt nanomètres, permettant une évacuation efficace des charges et des taux de dépôt satisfaisants.^{51b}

Dans ce chapitre, nous exposerons la réalisation et la caractérisation de films de dioxyde d'étain, déposés sur verre ou verre conducteur (SnO₂ dopé fluor), d'épaisseur, de taille moyenne de cristallites et de porosité variables. L'obtention de films multicouches a été également abordée afin d'essayer de limiter les phénomènes de recombinaison liés au contact entre l'électrolyte et le substrat conducteur.

I. Rappels bibliographiques

Plusieurs méthodes de préparation de films poreux nanocristallins de dioxyde d'étain ont été décrites ces dernières années, à partir de solutions commerciales de nanoparticules colloïdales de SnO₂, de poudres ou de précurseurs moléculaires de SnO₂.

Dans le premier cas, la solution de dépôt est préparée à partir d'une solution commerciale de nanoparticules de SnO₂ en suspension dans l'eau, en présence d'un contre-ion, à laquelle est ajouté habituellement un tensioactif pour faciliter le dépôt et éviter les craquelures lors des traitements thermiques ultérieurs. Deux colloïdes sont disponibles commercialement, l'un chez Alfa-Aesar (15% en masse, taille environ 10-15 nm),^{67,126} l'autre chez Nyacol Products (Nyacol[®] SN15, 15% en masse, taille environ 10-15 nm, contre-ion K⁺).¹²⁷ Dans le second cas, les colloïdes peuvent être obtenus à partir de poudres commerciales de SnO₂, ou par hydrolyse d'un alcoxyde d'étain (isopropoxyde, butoxyde),¹²⁸ de tétrachlorure d'étain (SnCl₄)¹²⁹ ou de dichlorure stanneux (SnCl₂).¹³⁰

La préparation de la solution de dépôt régit la taille des cristallites obtenues après frittage. En effet, il a été rapporté des tailles de l'ordre de 4 à 5 nm dans le cas de préparation par hydrolyse d'un précurseur (SnCl₄, alcoxydes, ...),^{129b} et de 8 à 18 nm dans le cas de l'utilisation d'un colloïde commercial.^{67,126d,127a}

Les méthodes de dépôt usuelles avec ce genre de colloïdes sont le « spray »^{129d} (le colloïde est pulvérisé sous forme de très fines gouttelettes sur un substrat chauffé), le dip-coating^{128a} (le substrat est trempé dans la solution puis retiré selon un mouvement vertical avec une vitesse fixée), le spin-coating^{126d,129b} (la solution est déposée sur le substrat et celui-ci est soumis à une rotation permettant l'étalement du colloïde), ou le « Doctor Blade »^{67,126d,127b} (étalement manuel). Les films obtenus par « Doctor Blade » sont généralement les plus épais (1 à 5 μm) tandis que ceux obtenus par « spray » sont généralement fins (50-100 nm).¹³¹ Les dépôts par spin-coating permettent d'atteindre des épaisseurs comprises entre 100 nm et 1,5 μm en effectuant plusieurs dépôts successifs (ou technique « multidépôts »).^{128a} Très récemment, des films mésoporeux de dioxyde d'étain ont été décrits à partir de SnCl₄ en présence d'un copolymère blocs, ces films présentant la particularité de posséder une mésoporosité parfaitement organisée avec des murs cristallisés.¹³²

D'autres techniques de dépôt existent, telles que la pulvérisation par magnétron (magnétron sputtering) [magnétron : système transformant l'énergie électrique en ondes électromagnétiques ultracourtes - micro-ondes] qui est une technique utilisant un plasma (gaz

d'électrons et d'ions de haute énergie). Elle consiste à soumettre une cible métallique à un jet de plasma, les atomes de la cible étant arrachés puis projetés sur un substrat. Un traitement thermique permet ensuite d'oxyder la couche formée et de conduire à l'oxyde correspondant.¹³¹ Cependant, les films obtenus sont en général de faible épaisseur.

Les appareillages lourds et coûteux tels que les pulvérisateurs « spray » ou « magnétron » n'étant pas disponibles au laboratoire, nous avons utilisé le spin-coating et le « doctor Blade » pour élaborer des films nanoporeux et nanocristallins de dioxyde d'étain. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux préparations utilisant des particules colloïdales de SnO₂ commerciales, semblant être les plus pertinentes du point de vue morphologique et textural pour l'application visée.^{67,126d,127b}

II. Préparation et caractérisation des colloïdes

Différentes solutions de particules colloïdales de dioxyde d'étain ont été préparées et caractérisées pour effectuer les dépôts conduisant aux films.

II.1. Préparation

Cinq compositions distinctes ont été mises au point puis employées pour préparer des films minces homogènes, non craquelés et de cristallinité contrôlée.

Tout d'abord, par souci d'efficacité, une solution commerciale de particules colloïdales de SnO₂ (15% en poids dans H₂O, Alfa-Aesar) a été utilisée directement sans modification (notée **P1**).

Puis, trois préparations (notées **P2**, **P3** et **P4**) ont été réalisées à partir d'une solution commerciale de particules colloïdales de SnO₂ (15% en poids dans H₂O, contre-ion : K⁺, Nyacol Products) d'environ 15 nm de diamètre et un tensioactif neutre, le Triton X-100. Ces solutions diffèrent selon leur temps de vieillissement et leur concentration. La préparation **P2** a été utilisée après 15 minutes d'agitation^{127b} tandis que les préparations **P3** et **P4** ont été agitées pendant au moins 4 heures à température ambiante. L'influence de la concentration a été évaluée avec les solutions **P4**, obtenues en diluant la solution **P3** avec des quantités connues d'H₂O (+3 %, +14%, +22% et +28% par rapport à la masse totale colloïde + tensioactif). De multiples essais ont été effectués pour ajuster la composition et le temps d'agitation nécessaires pour obtenir des films homogènes et non craquelés.

Par ailleurs, certaines études rapportant que les particules présentes dans ces colloïdes commerciaux étaient peu cristallisées,^{67,126d} nous avons fait subir à une solution commerciale un traitement hydrothermal (haute température, haute pression), en nous inspirant des travaux de Zaban et Green pour obtenir des particules de taille homogène avec une meilleure cristallinité.^{67,126d} La solution de particules colloïdales de SnO₂ Alfa-Aesar, en présence d'acide acétique, a donc été traitée à 240°C pendant 90h dans un autoclave. L'addition de poly(éthylèneglycol) (PEG 20000) à la solution obtenue a conduit à la préparation **P5**.

| Préparation | Colloïde de départ | Ajout | | Méthode de dépôt | Divers |
|-------------|--------------------|-------------|------------------|------------------|-------------------------|
| | | Tensioactif | Autres | | |
| P1 | Alfa-Aesar | - | - | Spin-coating | - |
| P2 | Nyacol | TX-100 | - | Doctor Blade | - |
| P3 | Nyacol | TX-100 | - | Spin-coating | - |
| P4 | Nyacol | TX-100 | H ₂ O | Spin-coating | - |
| P5 | Alfa-Aesar | PEG | Acide acétique | Doctor Blade | Traitement hydrothermal |

Tableau III-1 – Récapitulatif des préparations à base de dioxyde d'étain

II.2. Caractérisations

Tout d'abord, le comportement thermique des préparations de dépôt a été évalué par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM) afin de déterminer les conditions optimales de calcination (élimination totale des résidus organiques). Auparavant, les solutions de particules colloïdales de départ ont été séchées à 120°C pendant quelques heures.

II.2.1. *Analyse thermogravimétrique*

Les poudres obtenues après séchage des colloïdes **P3** et **P5** ont été analysées par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM) sous atmosphère d'air ou d'argon de manière à déterminer la température minimale de calcination nécessaire à l'élimination complète de tous les résidus organiques issus des tensioactifs.

Le thermogramme du colloïde **P3** séché, enregistré sous balayage d'air, conduit à une perte de masse continue entre 50 et 650°C, comportant trois étapes principales centrées à environ 130°C (1,5 %), 290°C (11,2 %) et 330°C (5,2 %) (Figure III-1 A). La courbe ATD indique clairement que les deux dernières étapes sont exothermiques et sont certainement

liées à la dégradation du tensioactif Triton X-100. De plus, la perte globale de ces deux étapes (environ 16,5 %) correspond à la quantité de tensioactif ajoutée à la solution commerciale (0,1 g pour 0,54 g de SnO₂, soit environ 16 %).

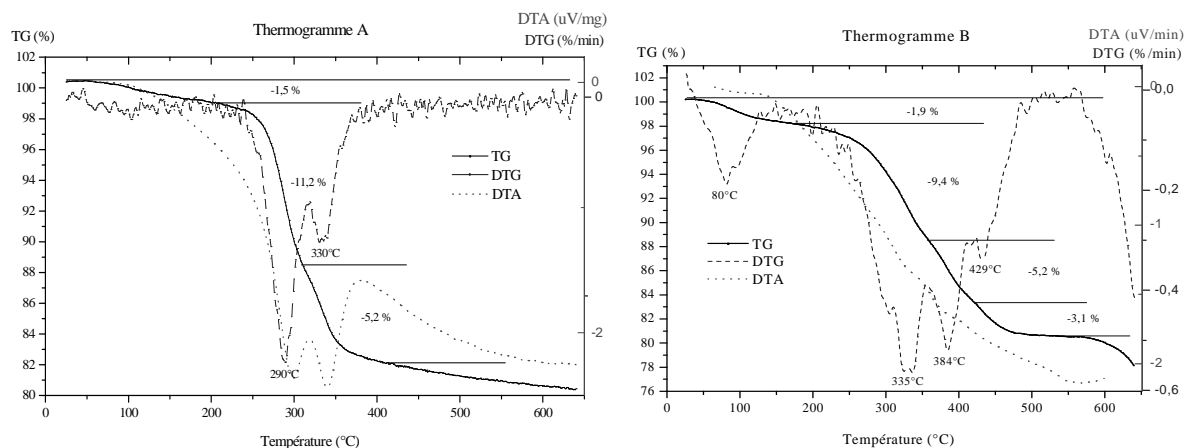


Figure III-1 – Thermogrammes du colloïde P3 séché, enregistré sous balayage d'air (A) et d'argon (B)

Puis la pyrolyse a été effectuée sous argon (Figure III-1 B) et les espèces dégagées ont été identifiées par spectrométrie de masse au cours des différentes étapes du processus pyrolytique (Tableau III-2). Le thermogramme enregistré sous argon diffère de celui obtenu sous air, les pertes de masse principales étant observées à plus haute température. En effet, la perte de masse a lieu en quatre étapes centrées à 80°C (1,9 %), 335°C (9,4 %), 384°C (5,2 %) et 429°C (3,1 %). Ceci peut être expliqué par une dégradation des dérivés organiques favorisée lors de la pyrolyse sous air, l'atmosphère étant plus oxydante. Les principaux fragments détectés, rassemblés Tableau III-2, ont été attribués à l'eau ($m/z = 17, 18$) et au tensioactif Triton X-100 [4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-poly(éthylèneglycol)], avec des fragmentations en premier lieu au niveau de la chaîne poly(éthylèneglycol) ($m/z = 41, 42, 43, 44$ et 45), des méthyles ($m/z = 15$) et du noyau phényle ($m/z = 26, 50, 51, 52$), puis de la chaîne alkyle ($m/z = 55, 57$).

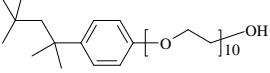
| Molécule | Fragments | m/z |
|---|--|--------------------|
| H ₂ O | HO ⁺ | 17 |
| | H ₂ O ⁺ | 18 |
| Triton X-100  | CH ₃ ⁺ | 15 |
| | C ₂ H ₂ ⁺ | 26 |
| | C ₃ H ₅ ⁺ , C ₃ H ₆ ⁺ , CH ₃ CO ⁺ , C ₂ H ₄ O ⁺ , C ₂ H ₅ O ⁺ | 41, 42, 43, 44, 45 |
| | C ₄ H ₃ ⁺ | 51 |
| | C ₄ H ₇ ⁺ , C ₄ H ₉ ⁺ | 55, 57 |

Tableau III-2 – Fragments détectés par ATG-SM du colloïde P3 après séchage

Par ailleurs, les profils m/z en fonction de la température (Figure III-2) suggèrent que les quatre étapes de la pyrolyse correspondent aux processus successifs suivants : i) dégagement de l'eau résiduelle adsorbée (20-200°C), ii) dégradation du tensioactif en plusieurs étapes, la chaîne PEG (à partir de 270°C), le noyau phényle (300-450°C) et les chaînes alkyle (à partir de 350°C).

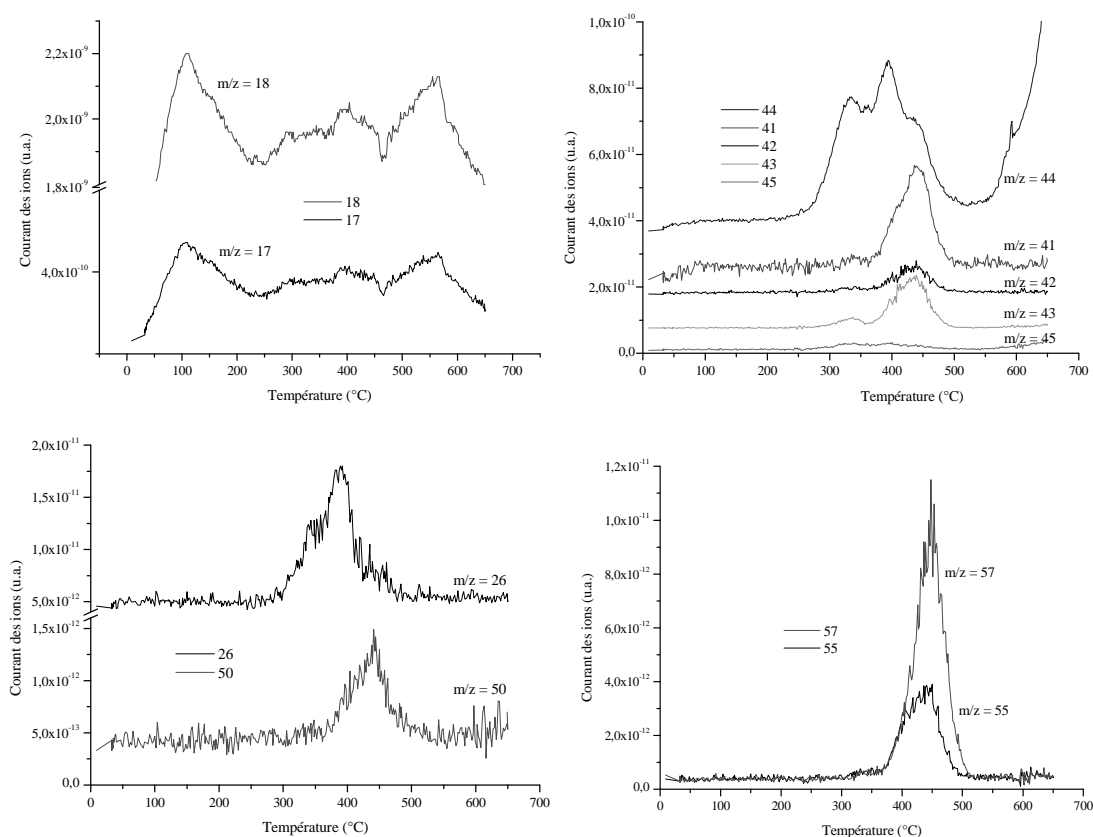


Figure III-2 – Evolution en fonction de la température des fragments m/z détectés lors de la pyrolyse du colloïde P3 séché

Le thermogramme du colloïde **P5** séché, enregistré sous balayage d'air, conduit à une perte de masse continue entre 50 et 650°C, comportant trois étapes principales, centrées à environ 100°C (1 %), 230°C (6 %) et 290°C (30 %) (Figure III-3 A). La courbe ATD indique que la perte de masse initiale est associée à un petit pic endothermique (vers 60°C) correspondant probablement à un dégagement d'eau résiduelle sous le balayage d'air. En revanche, les pertes de masse à plus haute température sont liées à des processus exothermiques caractéristiques de phénomènes de décomposition.

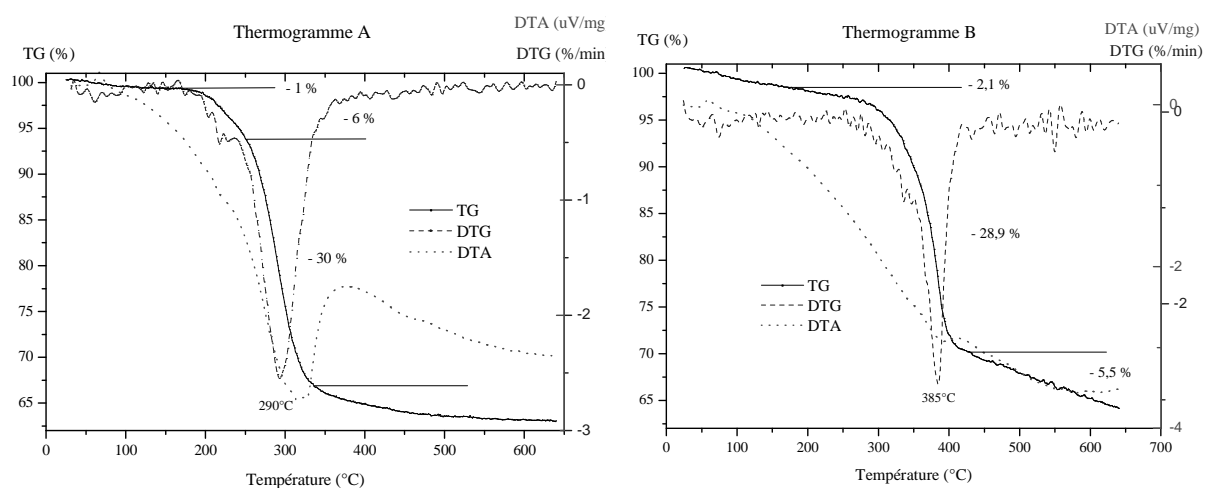


Figure III-3 – Thermogrammes du colloïde P5 séché enregistré sous balayage d'air (A) et d'argon (B)

La pyrolyse a ensuite été reproduite sous argon (Figure III-3 B) et les espèces dégagées ont été identifiées par spectrométrie de masse. Comme dans le cas du colloïde **P3**, ce thermogramme diffère de celui enregistré sous air, les différentes étapes de la décomposition étant observées à plus haute température. Les principaux fragments détectés par spectrométrie de masse sont rassemblés Tableau III-3 et ont été attribués à l'eau ($m/z = 17, 18$), au tensioactif poly(éthylèneglycol) (PEG 20000) ($m/z = 41, 42, 43, 44$ et 45), et à l'acide acétique ajouté lors de la préparation ($m/z = 15, 43$ et 44).

| Molécule | Fragments | m/z |
|--|--|----------------|
| H_2O | HO^+ | 17 |
| | H_2O^+ | 18 |
| Acide acétique | CH_3^+ | 15 |
| | CH_3CO^+ | 43 |
| | CO_2^{2+} | 44 |
| Poly(éthylèneglycol) * $[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ * | C_3H_5^+ , C_3H_6^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ | 41, 42, 44, 45 |

Tableau III-3 – Fragments détectés par ATG-SM, poudre de type P5

Par ailleurs, les profils m/z des fragments détectés en fonction de la température révèlent que les trois étapes de la pyrolyse correspondent : i) au dégagement de l'eau résiduelle adsorbée (20-200°C), ii) à la dégradation du tensioactif PEG et de l'acide acétique (entre 300 et 450°C) et au dégagement de l'eau structurale (400°C).

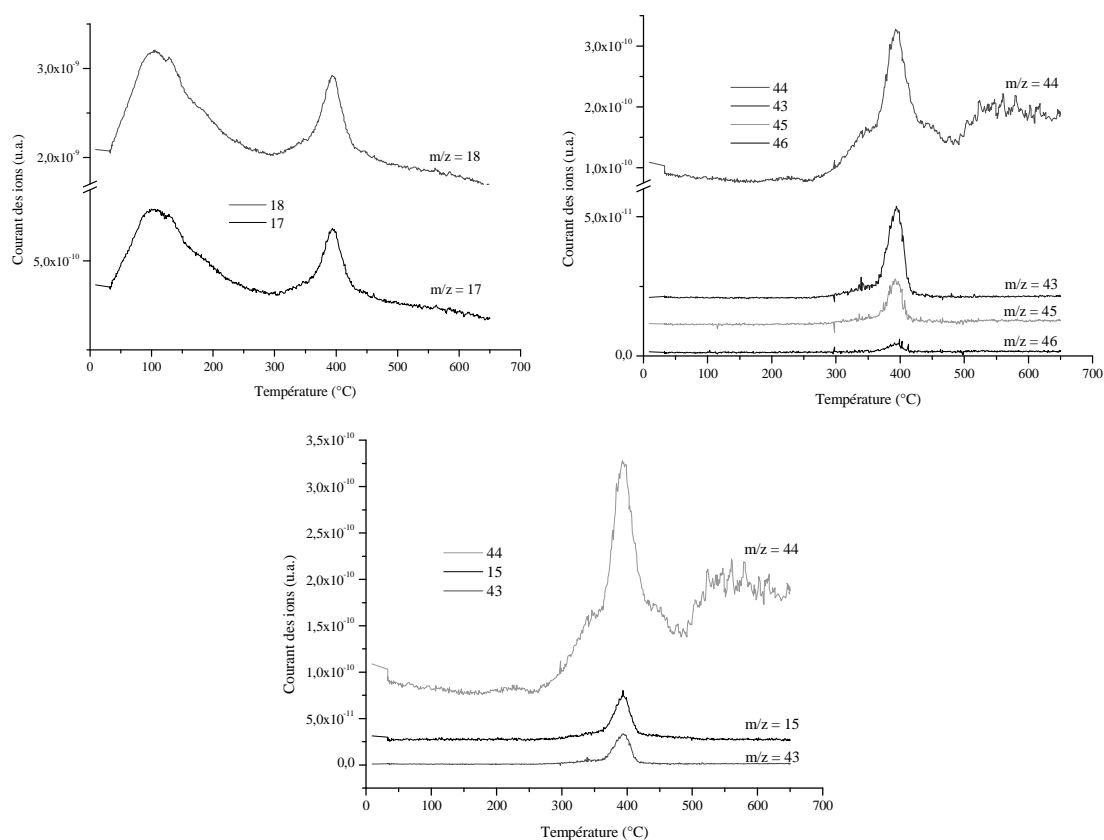


Figure III-4 – Evolution en fonction de la température des fragments m/z détectés lors de la pyrolyse du colloïde P5 séché

En résumé, nous pouvons conclure qu'une calcination sous air à une température de 450°C semble suffisante pour éliminer tous les résidus organiques, principalement issus des tensioactifs, des films minces de SnO₂. Par conséquent, les poudres issues du séchage de **P1**, **P3** et **P5** ont été calcinées à 450°C pendant 30 minutes, puis la texture et la morphologie des matériaux obtenus ont été étudiées par porosimétrie d'adsorption d'azote (BET) et d'intrusion de mercure (PIM) et par microscopie électronique en transmission (MET).

II.2.2. Caractérisation de la texture des colloïdes

II.2.2.1. Porosimétrie d'adsorption d'azote

Les mesures d'adsorption-désorption d'azote ont permis d'évaluer la surface spécifique des poudres obtenues après séchage et calcination, et de déterminer la distribution de taille des pores.

II.2.2.1.1. Principe

La surface développée par un matériau poreux, aire spécifique notée S_{BET} , est généralement déterminée selon la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller.¹³³ En effet, ces auteurs ont montré que la quantité de gaz adsorbé par unité de masse du solide étudié dépend de la pression d'équilibre, de la température, de la nature du gaz et de la nature du matériau étudié. Il a ainsi été établi que :

$$\frac{P}{n^a(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a \cdot C} \right] * \frac{P}{P_0}$$

avec P la pression d'équilibre, P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (azote) à la température de mesure, n^a la quantité de gaz adsorbé par gramme de matériau à la pression P , n_m^a la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche d'adsorbat et C la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 .

Bien que ce modèle soit le plus utilisé, il n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions

entre les molécules d'adsorbat aux fortes pressions relatives, sont contraires aux hypothèses émises et ne peuvent plus être négligées.

Le tracé de $P/v(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 , dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche v_m . La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma \cdot v_m \cdot N) / V_m$$

avec σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (1,62 nm² à 77K pour N₂), N le nombre d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹) et V_m le volume occupé par une mole de gaz (supposé parfait) dans les conditions normales de température et de pression (22414 cm³/mol à 0°C).

Par ailleurs, une des méthodes les plus employées pour déterminer la taille des mésopores est la méthode BJH. En effet, Barrett, Joyner et Halenda ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon des pores d'un matériau et la pression d'équilibre P .¹³⁴

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)}$$

r_p : le rayon des pores,
 t : l'épaisseur de la couche adsorbée,
 C_1 : la constante caractéristique de la couche adsorbée.

En toute rigueur, pour pouvoir calculer le rayon r_p , il est nécessaire de supposer des pores de forme cylindrique et ouverts et d'utiliser l'isotherme de désorption pour effectuer les calculs.

II.2.2.1.2. Résultats

Après séchage et calcination, le colloïde **P1** présente un isotherme d'adsorption-désorption d'azote composite type I + type IV, selon la classification de Brunauer,¹³⁵ avec une hystérésis de type H₂, selon la classification de Sing,¹³⁶ caractéristique d'un solide poreux comportant à la fois des micro- et des nanopores interconnectés entre eux (Figure III-5 A). La surface spécifique BET et le volume poreux ont ainsi été estimés à 75 m²/g et 0,08 cm³/g, respectivement. Cependant, l'existence de nanopores de petite taille (ou de micropores) dans cet échantillon n'a pas permis d'utiliser le modèle BJH appliqué à la branche de désorption pour déterminer la distribution de taille des pores. En effet, les hypothèses de la théorie BJH, basée sur l'équation de Kelvin appliquée à la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption d'azote, limitent son application à des échantillons possédant des pores de diamètre supérieur à 3,4 nm pour lesquels l'azote désorbe à une pression relative $P/P_0 = 0,42$.¹³⁷

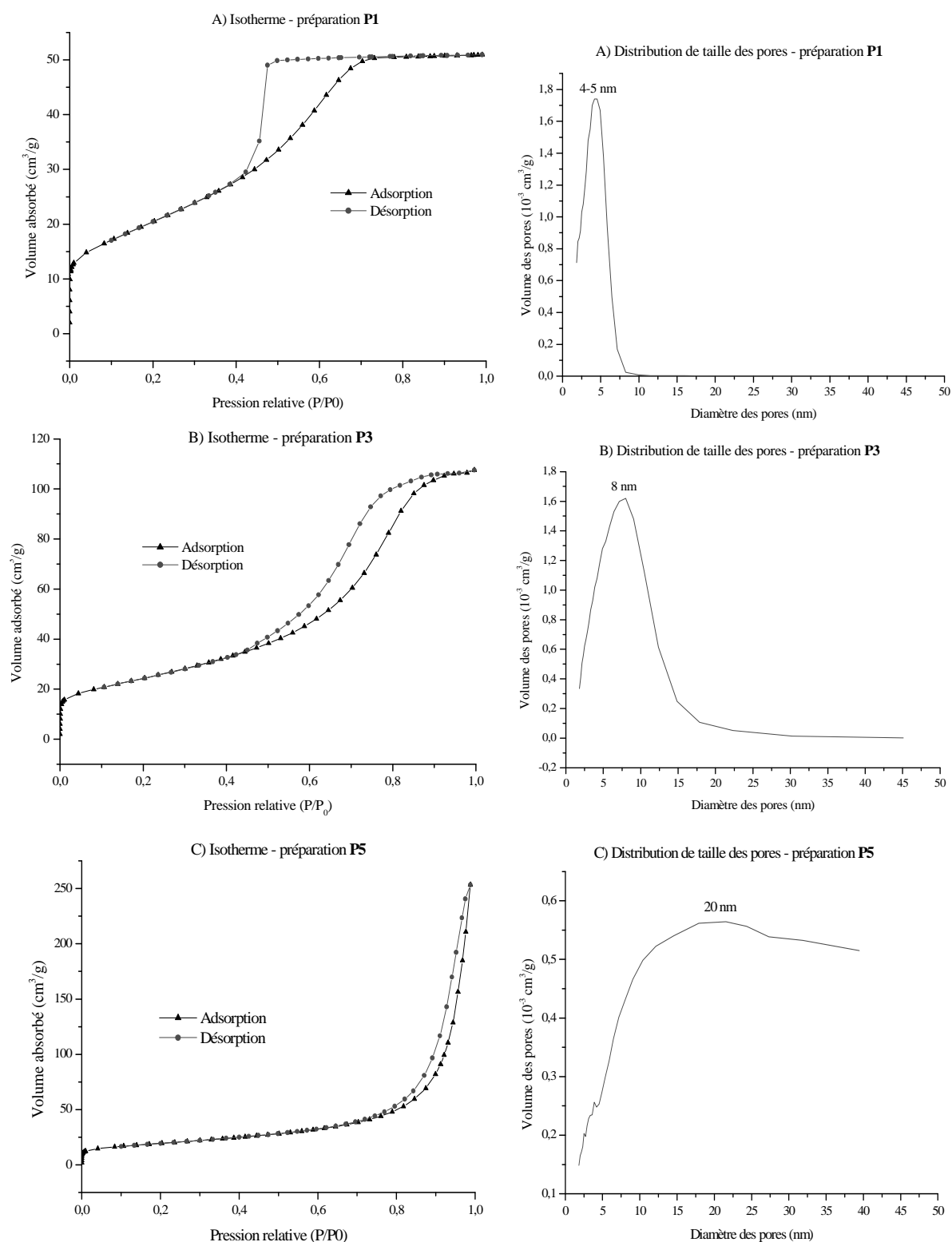


Figure III-5 – Isothermes d’adsorption-désorption d’azote et distribution de la taille des pores (BJH adsorption) des colloïdes P1 (A), P3 (B) et P5 (C) calcinés à 450°C

Néanmoins, les calculs effectués à l’aide des programmes fournis par la société « Micrometrics » montrent un bon accord entre la distribution issue de calculs DFT (Density

Functional Theory) et celle déduite de l'application du modèle BJH sur la branche d'adsorption (Figure III-5 A), validant ce dernier calcul. Dans ce cas, la distribution de taille de pores de **P1** après séchage est relativement large et centrée vers 4,5 nm, mais ces valeurs se situent clairement dans la gamme des nanopores (aussi appelés mésopores), pores dont les diamètres sont compris entre 2 et 50 nm selon la classification IUPAC.¹³⁶

En revanche, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du colloïde **P3** calciné est de type IV pur avec une hystérésis de type H_2 , typique d'un solide comportant des nanopores interconnectés entre eux (Figure III-5 B). La distribution de taille des pores (BJH) est cependant large avec une taille moyenne de pores de l'ordre de 8 nm, tandis que la surface spécifique BET et le volume total poreux sont respectivement de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ces données confirment le caractère nanoporeux de ce matériau.

Enfin, les mesures réalisées sur le colloïde **P5** après calcination conduisent à une surface spécifique BET de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume total poreux de $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote possédant une forme totalement différente des deux précédentes (Figure III-5 C). Celle-ci est en effet intermédiaire entre un isotherme de type II, caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement, et un isotherme de type IV avec une hystérésis à pression relative élevée ($P/P_0 > 0,8$) typique d'un matériau comportant de grands nanopores ($d > 10 \text{ nm}$). La distribution de taille de pores (BJH) déduite de l'isotherme d'adsorption est très large et centrée sur 20 nm, à la limite de la sensibilité de cette technique (Figure III-5 C). Le colloïde **P5** calciné a donc été étudié par porosimétrie d'intrusion de mercure (PIM), technique permettant de mesurer des tailles de pores plus importantes, pour obtenir des informations complémentaires sur la porosité de ce matériau.

II.2.2.2. Porosimétrie d'intrusion de mercure

II.2.2.2.1. Principe

Le principe de cette technique est l'intrusion de mercure dans les pores du matériau (solide, poudre, ...) sous l'action d'une pression P (entre 0,001 MPa et 1000 MPa). Le mercure ne « mouillant » pas le matériau (angle de contact supérieur à 90°), il n'y a pas d'intrusion par capillarité et il faut donc, pour qu'il pénètre dans les pores, exercer une pression inversement proportionnelle à la taille des ouvertures. Cette technique permet

d'accéder au volume méso- et macroporeux, et à la distribution en taille des pores d'un solide. La courbe d'intrusion (volume de mercure introduit) cumulée (mL/g) est d'abord enregistrée en fonction de la pression (Figure III-6 a), puis la taille des pores est tracée en fonction du logarithme de l'intrusion différentielle (rapport entre la différence de volume à l'instant t et t_1 , sur la différence des diamètres de pores correspondants) (Figure III-6 b), la taille des pores et la pression exercée étant reliés par la relation de Washburn :

$$r = \frac{2\gamma \cdot \cos \varphi}{\Delta P}$$

r : rayon des pores (sphériques),

γ : tension superficielle,

φ : angle de contact,

ΔP : différence de pression.

II.2.2.2.2. Résultats

Les données expérimentales indiquent que la porosité du colloïde **P5** calciné est de l'ordre de 45 %. Par ailleurs, la courbe d'intrusion cumulée de mercure révèle l'existence de trois types de pores, l'un dans le domaine des macropores (à basse pression) et les deux autres dans le domaine des mésopores (à pression élevée), la distribution poreuse étant indiquée Figure III-6

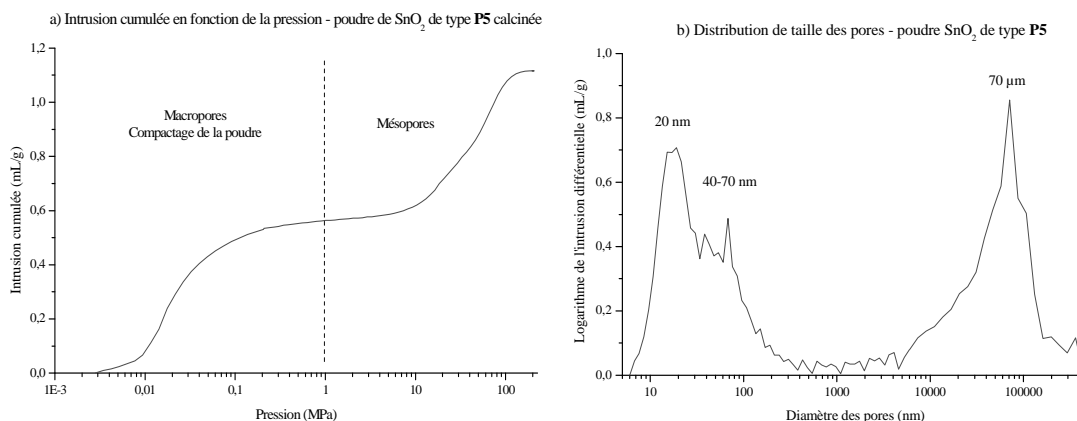


Figure III-6 – Porosimétrie par intrusion de mercure (a) et distribution de taille des pores (b) du colloïde P5 après calcination à 450°C pendant 30 minutes

La famille de pores dont la taille moyenne est de l'ordre de 70 µm ne correspond pas à une porosité réelle du matériau, mais à l'espace intergranulaire résultant du compactage de la poudre. En revanche, les deux familles de tailles moyennes 60 et 20 nm sont caractéristiques de la porosité interne du matériau.

Ces mesures confirment donc l'existence d'une famille de nanopores de taille moyenne de 20 nm, comme l'analyse par BET l'avait suggérée, mais révèle aussi la présence de nanopores plus grands. Ces deux techniques sont donc complémentaires pour l'étude de matériaux nanoporeux avec des tailles de pores supérieures à 10 nm.

II.2.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

II.2.2.3.1. Principe

Cette technique consiste à placer un échantillon sous un faisceau d'électrons et à visualiser l'image résultante, soit sous forme d'hologramme (figure de diffraction observée dans le plan focal de l'objectif), soit sous forme de figure transformée de Fourier (figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou enregistrée sur une plaque photo). Les électrons étant plus ou moins absorbés par la matière, on observe donc une variation du contraste en fonction de l'épaisseur, de la densité de matière et de la nature chimique de l'échantillon.

Les clichés de diffraction des électrons, enregistrés en se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, permettent par ailleurs d'évaluer la cristallinité des échantillons et, dans les cas favorables, de déterminer la structure cristalline, ces figures étant semblables aux clichés de Laue obtenus en diffraction des rayons X.

II.2.2.3.2. Résultats

Les colloïdes de dioxyde d'étain **P1**, **P3** et **P5** calcinés ont donc été étudiés par microscopie électronique en transmission afin de confirmer les données sur les tailles de pores, déduites des mesures de porosimétries d'adsorption-désorption d'azote et d'intrusion de mercure. Les clichés MET correspondants sont présentés Figure III-7.

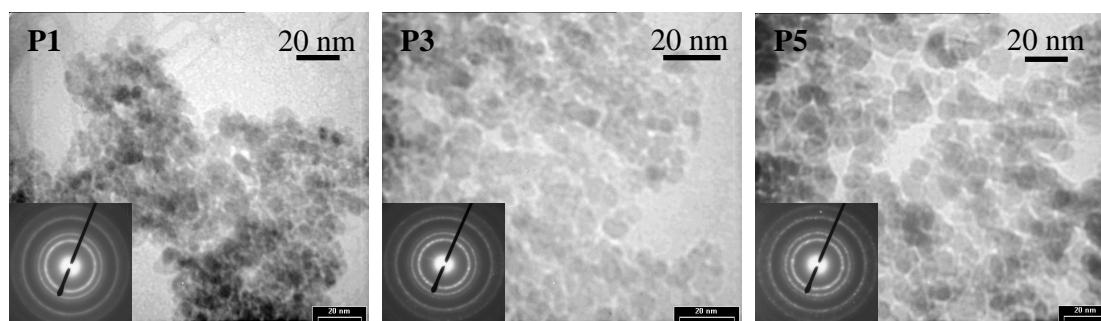


Figure III-7 - Clichés MET et de diffraction électronique (insert) de poudres de type P1 (A), P3 (B) et P5 (C)

Après calcination, ces poudres sont formées de grains constitués de nanoparticules agglomérées de tailles variables (Figure III-7), les figures de diffraction électronique associées aux clichés MET indiquant clairement que ces particules sont nanocristallines. Par ailleurs, l'espace interparticulaire correspond très probablement à la nanoporosité mise en évidence par porosimétrie à l'azote. La principale différence entre les trois colloïdes réside dans la taille des nanoparticules constituant les matériaux après calcination. Ainsi, le diamètre des particules est inférieur à 5 nm pour la poudre de type **P1**, compris entre 5 et 10 nm pour la poudre de type **P3** et entre 10 et 20 nm pour la poudre de type **P5**. De plus, les matériaux préparés à partir de **P5** sont beaucoup moins agglomérés, c'est-à-dire moins denses, que ceux préparés à partir des colloïdes **P1** et **P3**, ce qui est en bon accord avec le plus grand volume poreux (0,39 cm³/g) et la plus grande taille moyenne des pores (20 et 60 nm) déduits des mesures de porosimétrie pour **P5**.

II.3. Conclusions

Les caractéristiques morphologiques et texturales des colloïdes **P1**, **P3** et **P5** après calcination à 450°C sont résumées Tableau III-4. Ces données montrent que ces poudres sont nanoporeuses et nanocristallines et qu'elles diffèrent principalement par les tailles des nanoparticules les constituant.

| Préparation | S_{BET} (m ² /g) | Diamètre des pores (nm) | | Volume poreux (cm ³ /g) | Taille des particules (nm) |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------------|-------------------------------|
| | | 4V/A | BJH* | | |
| P1 | 75 | 4 | 4 | 0,08 | 4-5 |
| P3 | 90 | 7-8 | 7 | 0,17 | 8 |
| P5 | 70 | 23 | 17 | 0,39 | 20 |

Tableau III-4 – Caractéristiques des matériaux préparés.
* Modèle BJH appliqué à l'isotherme d'adsorption

En effet, la poudre **P1** est formée de petites nanoparticules et présente un faible volume poreux, en bon accord avec ce qui a été précédemment rapporté pour le colloïde Alfa-Aesar.^{126d} La surface déterminée par BET est assez faible, par rapport à ce qui pourrait être attendu pour des tailles de particules de 4 à 5 nm, probablement à cause d'un phénomène d'agglomération. En revanche, après traitement hydrothermal, la poudre de type **P5** contient des nanoparticules de taille beaucoup plus importante (20 nm) et un volume poreux cinq fois supérieur (0,39 cm³/g), pour une surface spécifique BET comparable. Ceci peut être interprété à l'aide de la théorie du « mûrissement d'Ostwald » qui stipule que pendant ce traitement, il y a transfert de matière des petites particules vers les plus grandes, la force motrice régissant ce processus étant la diminution de l'énergie libre du système par diminution de la somme totale des surfaces aux interfaces.¹³⁸ Enfin, la poudre issue du colloïde **P3** présente une surface spécifique BET plus importante (+ 20 %) que les deux autres, avec des tailles de particules et un volume poreux intermédiaires entre ceux de **P1** et de **P5**.

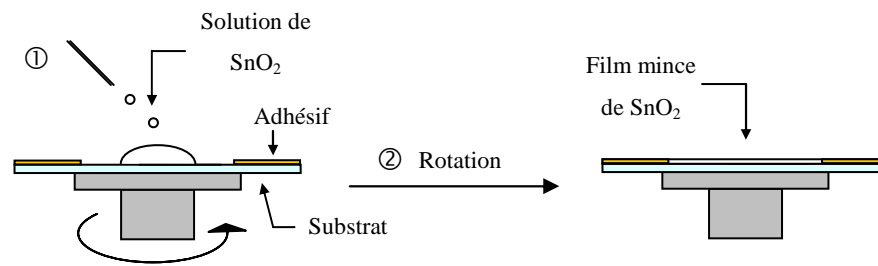
En résumé, les colloïdes **P3** et surtout **P5** semblent les plus appropriés pour réaliser des films minces nanoporeux et nanocristallins de dioxyde d'étain performants dans des cellules photoélectrochimiques à base d'oxyde photosensibilisé. Ces préparations colloïdales ont donc été utilisées pour élaborer des films minces de dioxyde d'étain.

III. Préparation et caractérisations des films minces

III.1. Méthodes de préparation des films

Les films nanocristallins et nanoporeux de dioxyde d'étain ont été préparés sur différents types de substrat, tels que des lames de verre, des lames de verre conducteur (verre + couche mince de SnO₂ dopé fluor FTO) ou des wafers de silicium, suivant les caractérisations envisagées. Les préparations **P1**, **P2** et **P3** ont été déposées par spin-coating (Figure III-8 A) et les préparations **P4** et **P5** ont été déposées par la technique du « Doctor Blade » (Figure III-8 B).

A : Spin-coating



B : « Doctor Blade »

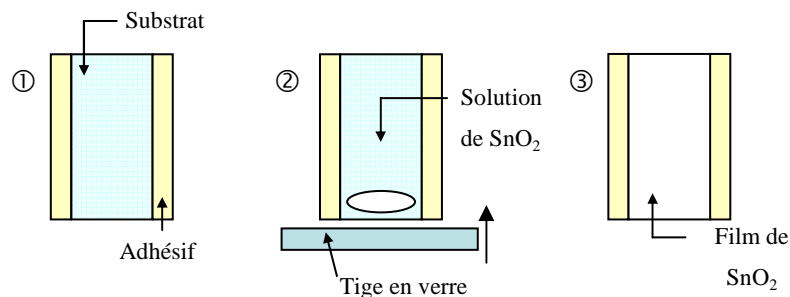


Figure III-8 – Techniques de dépôt

III.1.1. Le spin-coating

La première étape consiste à déposer la solution au centre du substrat, par exemple à l'aide d'une pipette Pasteur, la quantité de matière déposée étant très supérieure à ce qui est nécessaire à la réalisation du film mince. Le dépôt peut *a priori* être effectué de deux façons, substrat à l'arrêt ou substrat en rotation. Le dépôt à l'arrêt est en général privilégié car il permet de limiter les problèmes de mouillabilité, la goutte pouvant rebondir sur la surface lors d'un dépôt en rotation, et d'homogénéité rencontrés notamment lors de l'utilisation de grandes surfaces.

Lors d'un dépôt substrat à l'arrêt, la seconde étape consiste à accélérer le substrat pour atteindre la vitesse de rotation désirée. La solution est alors étalée grâce à la rotation (force « centrifuge ») formant une sorte d'onde (de vague) se propageant du centre du substrat, où a été déposée la solution, vers l'extérieur. Par conséquent, la viscosité de la solution de dépôt et la valeur de la constante d'accélération sont deux paramètres très importants régissant la qualité (homogénéité, régularité de l'épaisseur, ...) des films minces. Puis, lorsque le substrat tourne à vitesse constante, l'épaisseur du film diminue et devient homogène, les effets de bords étant négligeables. Ceci représente la troisième étape du dépôt. Enfin, lors de la quatrième et dernière étape, l'évaporation du ou des solvants prédomine, notamment avec des

solvants volatils, entraînant une diminution de l'épaisseur du film. Les films obtenus par spin-coating sont alors homogènes et d'épaisseur régulière sur toute la surface couverte.

Dans cette technique, plusieurs paramètres sont à optimiser, telles que la viscosité de la solution, la mouillabilité du substrat, l'accélération du substrat, la vitesse et la durée de rotation. On peut également limiter les phénomènes d'évaporation en utilisant une cloche qui permet de saturer le milieu en solvant, lors de l'utilisation de solvants très volatils.

III.1.2. Le « Doctor Blade »

La technique du « Doctor Blade » (Figure III-8 B), consiste à étaler manuellement quelques gouttes de la préparation colloïdale à l'aide d'une tige en verre (pipette Pasteur), dans un sillon formé par deux bandes de ruban adhésif. L'épaisseur des couches est alors régie par le nombre d'épaisseurs de ruban adhésif (1 à 3) et le nombre de dépôts réalisés (1 à 4).

III.1.3. Résultats

Pour les deux techniques de dépôt (spin-coating et « doctor Blade »), la possibilité d'augmenter l'épaisseur des films a été étudiée, soit en effectuant des dépôts successifs (multidépôts), soit en utilisant plusieurs épaisseurs de ruban adhésif avec un seul dépôt. Dans un premier temps, l'aspect visuel (craquelures, ...) et la tenue mécanique des différentes couches réalisées ont permis d'évaluer qualitativement l'efficacité des dépôts, une phase d'optimisation ayant été nécessaire pour obtenir des couches non craquelées et stables mécaniquement. Les colloïdes de type **P1**, **P3** et **P4**, plus fluides, ont été déposés par spin-coating et les colloïdes **P2** et **P5**, plus visqueux, ont été déposés par « Doctor Blade ».

Pour la méthode du spin-coating, la viscosité est le paramètre le plus important. Ainsi, les essais effectués montrent qu'il est nécessaire d'agiter les préparations **P3** et **P4** pendant au moins 3h30 pour que le colloïde s'étale correctement sur toute la surface du substrat et obtenir des films non craquelés après calcination, tandis que la préparation **P1** peut être déposée directement. En effet, les viscosités respectives des solutions colloïdales commerciales de départ, Alfa-Aesar, pour la préparation **P1**, et Nyacol, pour les préparations **P3** et **P4**, sont très différentes, celle du colloïde Alfa-Aesar étant notablement plus faible.

La procédure la plus efficace consiste à déposer quelques gouttes de solution sur le substrat (en fonction de la surface à couvrir) à l'arrêt, puis à le faire tourner pendant 10 à 12 secondes à une vitesse comprise entre 1700 et 2000 tours par minute. En revanche, les essais

de dépôts multicouches avec un séchage à température ambiante ou une calcination entre chaque dépôt n'ont été ni véritablement concluants ni reproductibles. Par ailleurs, l'utilisation de plusieurs couches de ruban adhésif influe peu sur l'épaisseur finale du film et augmente légèrement les effets de bord.

Par la méthode du « Doctor Blade », nous avons fait varier le nombre de couches de SnO₂ (1 à 4) ainsi que le nombre d'épaisseurs de ruban adhésif (1 à 3). Des films non craquelés ont été obtenus en utilisant trois modes de dépôts : i) soit une épaisseur de ruban et une couche (**1e1c**) ; ii) une épaisseur de ruban et deux couches (**1e2c**), chaque couche étant séchée à température ambiante avant le dépôt suivant ; iii) deux épaisseurs de ruban et une couche de SnO₂ (**2e1c**).

| <i>Mode de dépôt</i> | <i>Nombre d'épaisseur de ruban adhésif</i> | <i>Nombre de dépôts de SnO₂</i> |
|----------------------|--|--|
| 1e1c | 1 | 1 |
| 1e2c | 1 | 2 |
| 2e1c | 2 | 1 |

Tableau III-5 – Récapitulatif des types de dépôts effectués par « Doctor Blade » à partir de la préparation P5

Il faut souligner que l'addition de tensioactif poly(éthylèneglycol) PEG 20000 à la préparation **P5** est indispensable à l'obtention de couches non craquelées à l'échelle du dixième de millimètre. Sur la photographie présentée Figure III-9, on distingue clairement les nœuds (points) de cristallisation dus au PEG qui sert de liant dans le cas de la préparation **P5** et permet d'éviter les craquelures.

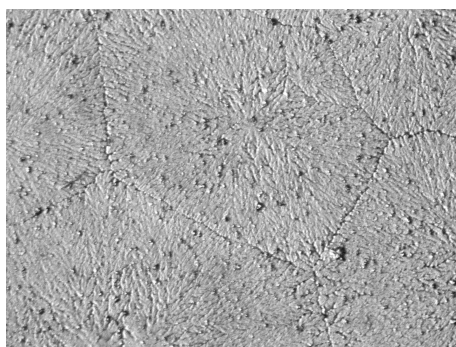


Figure III-9 – Image d'un film de type P5 avant calcination (grossissement *1000)

III.1.4. Calcination des films minces

Les films préparés par les techniques de spin-coating et de « Doctor Blade » doivent ensuite subir un traitement thermique pour assurer une bonne adhésion du film au substrat, établir de nombreuses connections entre les nanoparticules et, enfin, cristalliser les particules de dioxyde d'étain. Les études effectuées par ATG-SM sur les solutions de dépôt montrent que l'ensemble des résidus organiques a été éliminé après traitement à 350°C sous air. Des études préliminaires ont par ailleurs montré qu'un processus de montée graduelle en température permettait de limiter les phénomènes de retrait et de craquelures, et qu'une température de 450°C suffisait pour cristalliser correctement les films sans affecter la porosité. Par conséquent, après séchage à température ambiante pendant 10 à 15 minutes et retrait des bandes de ruban adhésif permettant de délimiter la zone de dépôt, les films ont été calcinés, sauf indication contraire, sous air dans les conditions suivantes :

| <i>Température</i> | <i>Temps (min)</i> | <i>Rampe (°C/min)</i> |
|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 20°C à 110°C | 5 | 20 |
| 110°C | 20 | - |
| 110°C à 350°C | 12 | 20 |
| 350°C | 30 | - |
| 350°C à 450°C | 5 | 20 |
| 450°C | 30 | - |
| 450°C à 20°C | - | - |

Tableau III-6 – Rampe de calcination des films de SnO₂

III.2. Caractérisation des films

La texture et la morphologie des films obtenus après calcination ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM), puis leur structure cristalline et la taille des domaines cristallins ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX). Avant de décrire les résultats de ces caractérisations, nous allons présenter les mesures d'épaisseur des films.

III.2.1. Epaisseur des films

III.2.1.1. Rappels

Différentes techniques peuvent être exploitées pour évaluer l'épaisseur de films minces, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB),^{127b} la spectroscopie UV-visible, la profilométrie^{126d} ou l'AFM.¹³⁹ Les deux premières sont généralement utilisées pour des films d'épaisseur variant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres (100 nm à 10 μm), tandis que les deux dernières permettent de déterminer des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres (1 à 100 nm). Les films préparés dans cette étude étant relativement épais, leur épaisseur a été estimée par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à balayage.

L'épaisseur des films peut être déterminée à partir des spectres de transmission UV-visible en exploitant les phénomènes d'interférence optique existant entre les rayons lumineux réfléchis respectivement aux interfaces air/film et film/substrat (Figure III-10).

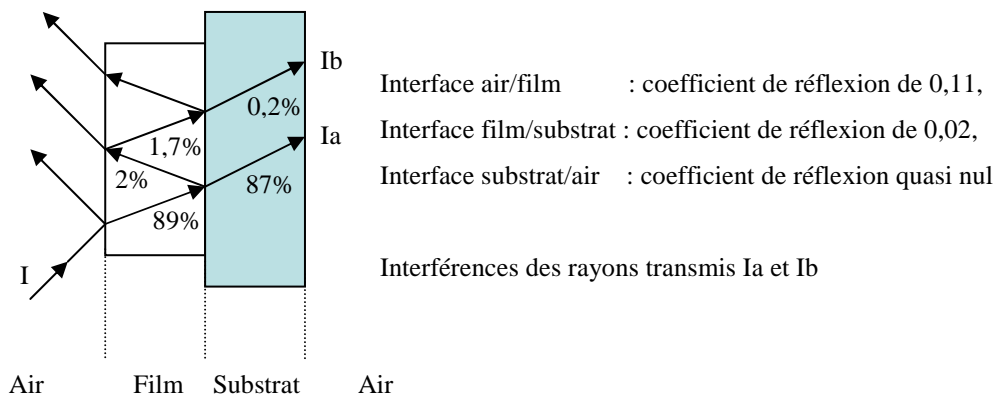


Figure III-10 – Phénomènes d'interférence aux interfaces

Lorsque les ondes associées aux rayons Ia et Ib sont en phase, l'intensité résultante est maximale, tandis qu'elle est minimale lorsqu'elles sont en opposition de phase. Ce phénomène d'interférence se traduit sur le spectre optique par des oscillations de l'intensité transmise. L'épaisseur e peut être calculée pour deux extrema de transmittance en utilisant la relation suivante :

$$e = \frac{N(\lambda_1, \lambda_2)}{2(\lambda_2 \cdot n_{\lambda_1} - \lambda_1 \cdot n_{\lambda_2})}$$

avec N le nombre d'oscillations entre les deux extrema et n_{λ_1} et n_{λ_2} , respectivement, les indices de réfraction du film aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Il est généralement admis que l'indice de réfraction de films de SnO_2 à transmittance élevée varie peu selon λ et est égal à 2.

Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant de caractériser la surface et la taille des matériaux nano- ou micrométriques. Son principe consiste à balayer une surface avec un faisceau très fin d'électrons, monocinétiques, conduisant à l'interaction de ce faisceau avec les éléments constitutifs de cette surface. Sous l'impact des électrons, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Pour la mesure d'épaisseur, l'échantillon est coupé en son milieu et placé sur le porte échantillon de manière à ce que la tranche du film soit visible.

III.2.1.2. Résultats

Le spectre UV-visible en transmittance et une image MEB de la tranche d'un film préparé par spin-coating à partir de la préparation **P3** sont présentés Figure III-11. Les épaisseurs estimées par spectroscopie UV-visible et MEB sont respectivement de 960 et 1000 nm, indiquant un bon accord entre ces deux techniques.

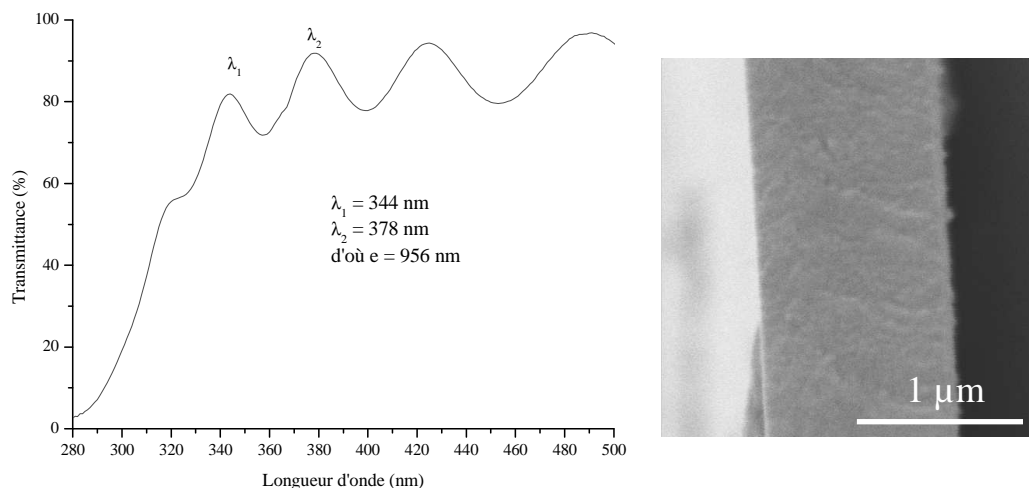


Figure III-11 – Transmittance optique avec franges d'interférence et cliché MEB d'un film de SnO_2

Les mesures ont été reproduites sur les différents types d'échantillon et quelques mesures d'épaisseur de films minces de SnO₂ sont rassemblées dans le Tableau III-7 en fonction du type de préparation et de la technique utilisée. Une bonne corrélation entre les épaisseurs déterminées par ces deux méthodes est observée lorsque les épaisseurs varient de 300 nm à 1 µm. Cependant, lorsque l'épaisseur augmente, les phénomènes de diffusion dans le film prédominent entraînant une saturation du signal d'adsorption et la perte des interférences.

| <i>Épaisseurs moyennes de films déterminées par</i> | | | |
|---|---------------------------|---------------------------------|------------|
| <i>Type de préparation</i> | <i>Technique de dépôt</i> | <i>Spectroscopie UV-visible</i> | <i>MEB</i> |
| P1 | Spin-coating | - | 250 nm |
| P4-a | Spin-coating | 520 nm | 500 nm |
| P4-b | Spin-coating | 590 nm | 650 nm |
| P4-c | Spin-coating | 790 nm | 850 nm |
| P4-d | Spin-coating | 910 nm | 950 nm |
| P3 | Spin-coating | 960 nm | 1000 nm |
| P2 | Doctor Blade | - | 2000 nm |
| P5-1e1c | Doctor Blade | - | 4000 nm |
| P5-1e2c | Doctor Blade | - | 5000 nm |
| P5-2e1c | Doctor Blade | - | 7000 nm |

Tableau III-7 – Épaisseurs des films en fonction du mode de préparation (épaisseur moyenne, variation d'environ ± 10 %)

L'influence de la concentration a été évaluée en diluant la solution **P3** en ajoutant des quantités connues d'H₂O (+28 % **P4-a**, +22 % **P4-b**, +14% **P4-c** et +3 % **P4-d** par rapport à la masse totale). Les valeurs obtenues par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à balayage montrent que les épaisseurs des films varient de 500 nm à 1000 nm (épaisseur moyenne à ± 10 %) en fonction du volume d'eau ajouté. Plus la préparation est diluée, plus le film obtenu est mince, ce qui a permis de faire varier l'épaisseur des films en ajustant la concentration de la solution colloïdale de dépôt. Les films obtenus par la technique du « Doctor Blade » sont d'épaisseur plus importante, en accord avec les données bibliographiques.^{67,126d}

III.2.2. Morphologie et état de surface

III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, la microscopie électronique à balayage est une technique appropriée pour caractériser la morphologie et l'état de surface de matériaux.

Les clichés obtenus pour les films réalisés, par spin-coating, à partir de la préparation **P1** (colloïde commercial Alfa-Aesar) présentent une surface homogène (Figure III-12 a,b), sans craquelure ni défaut. Leur épaisseur ($250 \text{ nm} \pm 10\%$) est régulière sur toute la longueur de la tranche, du bord vers le centre du substrat (Figure III-12 c), ce qui confirme que les effets de bord sont faibles lors du dépôt par spin-coating.

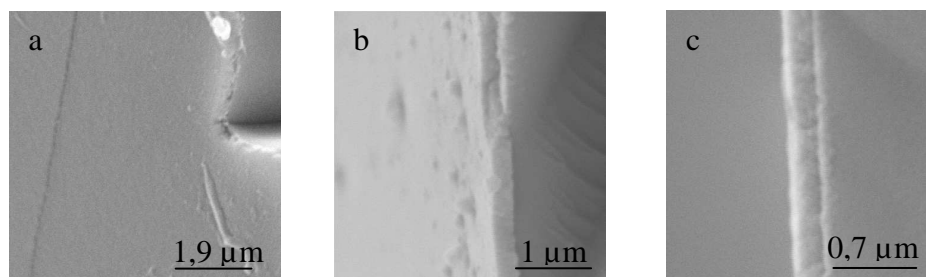


Figure III-12 – Clichés MEB de films type P1-sc

Les caractéristiques morphologiques des films préparés par spin-coating, à partir de la préparation **P3** (Nyacol + TX-100), sont similaires aux films précédents, avec cependant une épaisseur supérieure, de l'ordre de $1100 \text{ nm} (\pm 10\%)$ (Figure III-13 a,b). Cette augmentation importante de l'épaisseur est principalement due à une viscosité de **P3** plus importante que celle de **P1**. Le cliché Figure III-13 c, à fort grossissement, fait apparaître des grains de tailles comprises entre 20 et 50 nm.

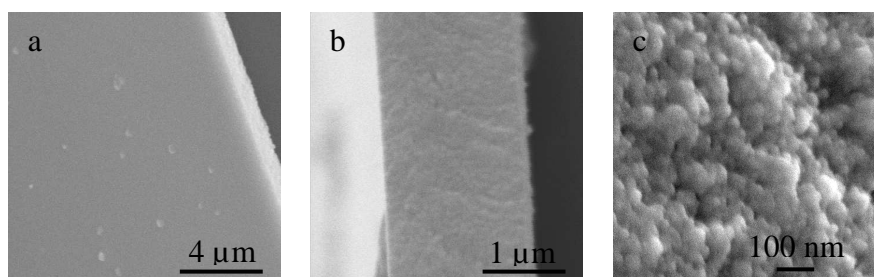


Figure III-13 – Clichés MEB de films de type P3-sc

En outre, les images MEB confirment que les films préparés, par spin-coating, à partir de la préparation **P4** (Nyacol + TX-100 + x H_2O) sont homogènes et réguliers (Figure III-14), leur épaisseur variant de 500 nm à 1000 nm ($\pm 10\%$) en fonction du volume d'eau ajouté.

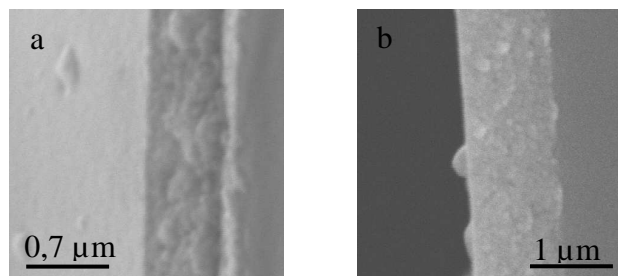


Figure III-14 – Clichés MEB de films de type P4-sc

A ce stade, il est intéressant de mentionner qu'une calcination à plus haute température des films préparés à partir de **P3**, par exemple à 500°C , provoque l'apparition de craquelures à la surface des films (Figure III-15 a,b). Bien que les couches semblent plus denses (Figure III-15 c), devant donc favoriser l'évacuation des porteurs de charge, ces fissures constituent un problème majeur pour l'application envisagée du fait du contact possible entre verre conducteur et électrolyte, contact favorisant la recombinaison des électrons photo-injectés avec le donneur oxydé.

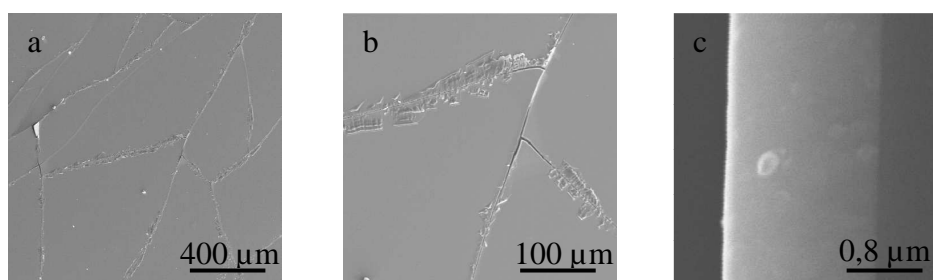


Figure III-15 – Clichés MEB de films de type P3-sc calcinés à 500°C

La morphologie, la texture et l'épaisseur des films réalisés par « Doctor Blade » à partir de la préparation **P5** sont en revanche assez différentes de celles des couches décrites ci-dessus. En effet, après calcination à 450°C , les films de type **P5** sont beaucoup plus épais (4 à $8 \mu\text{m} \pm 10\%$), plus poreux et leur surface est plus granuleuse bien que toujours homogène (Figure III-16). Ainsi, l'épaisseur des couches passe d'environ $4 \mu\text{m}$ pour un dépôt avec une épaisseur de ruban adhésif (**1e1c**), à 5 - $6 \mu\text{m}$ pour deux dépôts successifs avec toujours une épaisseur de

ruban adhésif (**1e2c**), les films les plus épais (7-8 μm) étant obtenus pour un dépôt avec deux épaisseurs de ruban adhésif (**2e1c**).

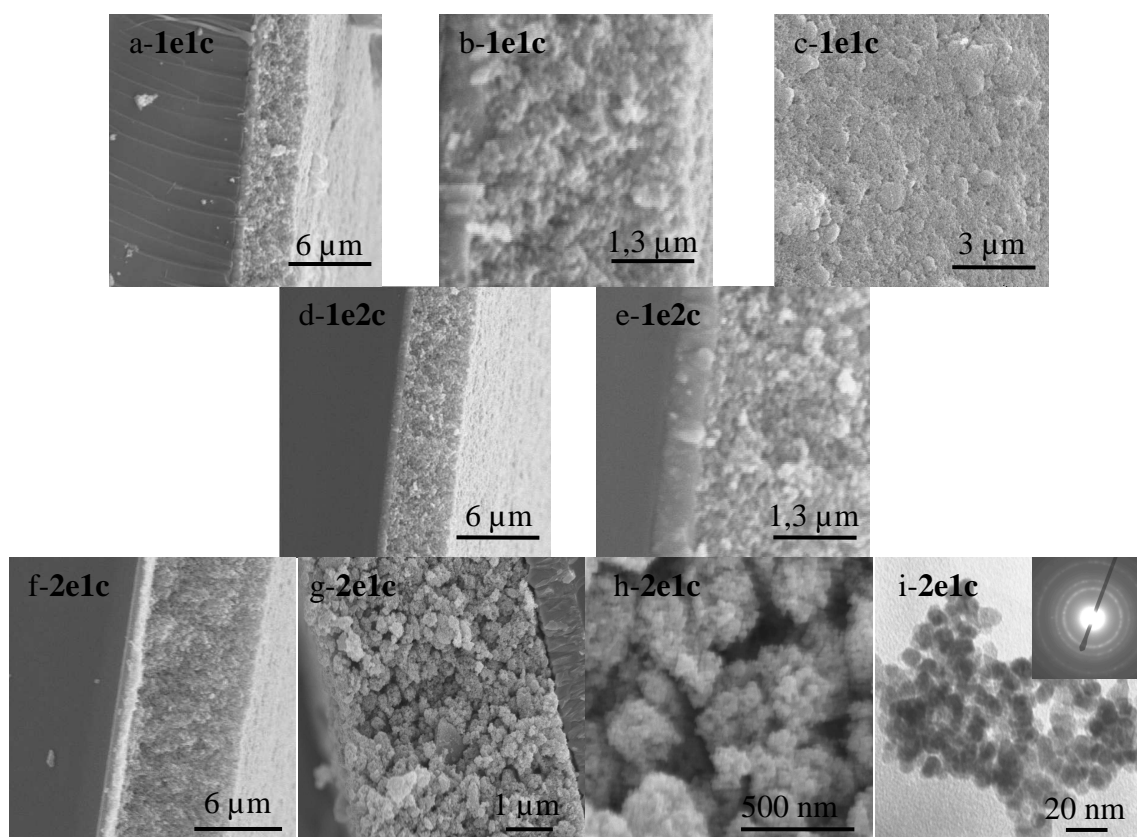


Figure III-16 – Clichés MEB (a-h) de films de type P5 et (i) cliché TEM d'un poudre provenant d'un film gratté, avec diffraction électronique en insert

Par ailleurs, les clichés à fort grossissement révèlent que les films sont constitués de grains de l'ordre de quelques centaines de nanomètres formés de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres agrégées (Figure III-16 h,i), confirmant l'existence d'une porosité intergranulaire et interparticulaire importante, conforme aux résultats obtenus sur les poudres de départ. Comme pour les films préparés à partir de la préparation **P3**, une augmentation de la température de calcination à 500°C fournit des couches plus denses avec une porosité apparente plus faible et avec apparition de craquelures en surface (Figure III-17).

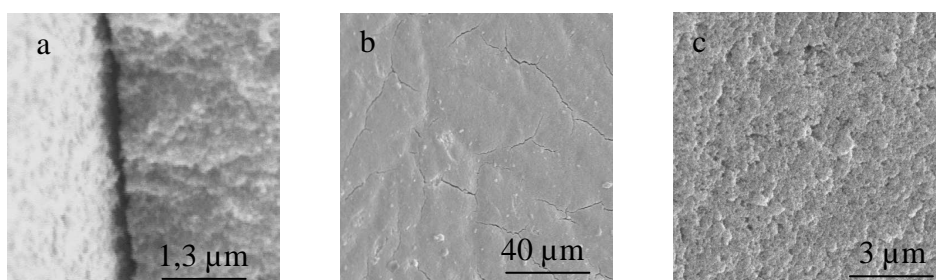


Figure III-17 – Clichés MEB de films de type P5-1e1c calcinés à 500°C

Enfin, des films multi-dépôts ont été réalisés afin d'essayer de limiter les phénomènes de recombinaison entre l'électrode conductrice et l'électrolyte. Pour cela, nous avons déposé une couche de SnO_2 dense par spin-coating (préparation **P1**), qui a été calcinée à 600°C pendant 30 minutes, puis déposé une couche par « doctor Blade » (préparation **P5**). Sur les clichés MEB présentés Figure III-18, deux couches de densité différentes sont clairement visibles, une dense et de faible épaisseur (environ 1 μm), et une beaucoup plus épaisse (environ 8 μm) qui semble poreuse.

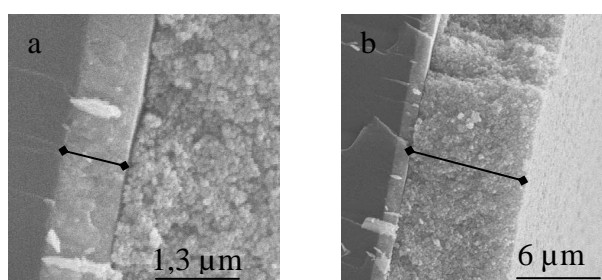


Figure III-18 - Clichés MEB de films de type P1-sc/P5-2e1c

III.2.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a également été utilisée pour caractériser des films préparés à partir du colloïde **P5** (type **P5-2e1c**) et obtenir des informations plus précises sur leur état de surface. Les images AFM de ces films, en vue du dessus et en vue tridimensionnelle, sur des zones de 5*5 μm et 2*2 μm sont présentées Figure III-19.

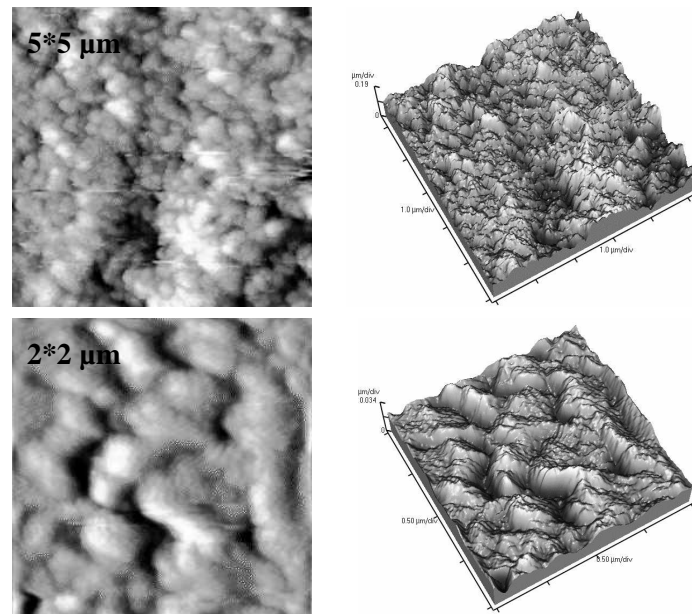


Figure III-19 – Images AFM d'un film de SnO_2 de type P5-2e1c

Ces films sont constitués de grains interconnectés entre eux, conduisant à des pics (ou sommets) élevés et des vallées profondes. La rugosité RMS (« Root-Mean-Square » ou écart quadratique moyen), traduisant la déviation standard de l'altitude z pour tous les sommets analysés, est respectivement de 48 nm et de 27 nm pour les zones $5*5 \mu\text{m}$ et $2*2 \mu\text{m}$. Cette rugosité est relativement faible ($< 1 \%$) si elle est comparée à l'épaisseur de la couche (environ $7 \mu\text{m}$). Cependant, elle est un ordre de grandeur supérieure à celle rapportée par Falaras *et al.*^{127b} pour des films de dioxyde d'étain préparés directement à partir du colloïde commercial Nyacol. Ce film de SnO_2 présente donc une topographie complexe caractérisée par un nombre élevé d'accidents de surface, ce qui est en accord avec la nature fractale de la surface par opposition à une surface plate non fractale.

III.2.3. Cristallinité

La cristallinité des films minces a été enfin évaluée grâce à la diffraction des rayons X.

III.2.3.1. Rappels

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec un matériau cristallin, une diffusion intense de ce faisceau est observée dans des directions discrètes du fait de la distribution

périodique des atomes constituant le matériau. Cette forme particulière de diffusion est nommée diffraction et les directions discrètes de réflexion sont déduites de la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

avec θ l'angle de Bragg (en radian), λ la longueur d'onde du rayonnement (en nm) et d_{hkl} la distance entre deux plans d'indice de Miller hkl (en nm).

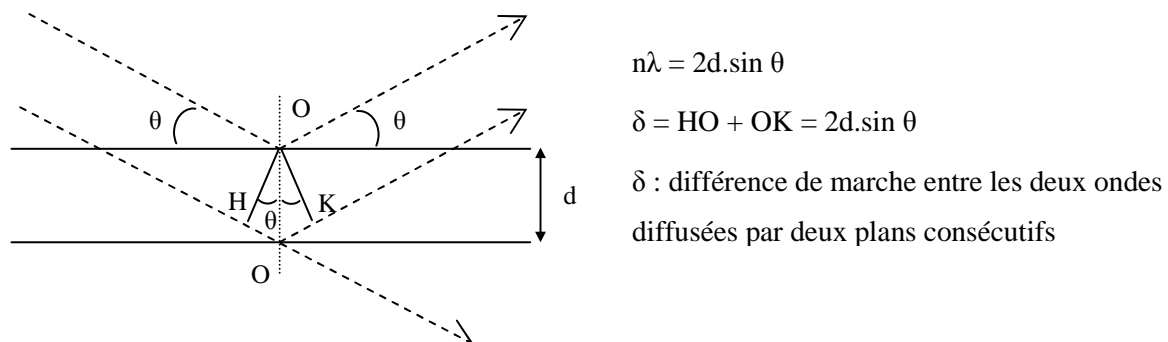


Figure III-20 – Représentation schématique du phénomène de diffraction des rayons X par des plans cristallins

La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites du matériau et d'en estimer la taille d .

$$d = \frac{0,89.\lambda}{B.\cos \theta} \quad \text{où} \quad B = \frac{(\theta_1 - \theta_2) * \pi}{180}$$

avec λ la longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et B la largeur du pic à mi-hauteur (en radian).

Cette méthode permet d'estimer la taille de particules dans la gamme de 3 à 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement des raies devient trop important (la taille d étant inversement proportionnelle à la largeur des raies) pour permettre une mesure précise et au dessus de 300 nm, il n'est plus possible de distinguer l'élargissement naturel de l'instrument de celui lié à la taille des particules.

III.2.3.2. Résultats

Les diffractogrammes des rayons X de films de SnO_2 préparés à partir du colloïde **P3** sur différents substrats et calcinés dans différentes conditions sont présentés Figure III-21 et Figure III-22 et les tailles moyennes des domaines cristallins correspondantes, évaluées à partir de la loi de Scherrer appliquée à la raie 110, sont rassemblées Tableau III-8.

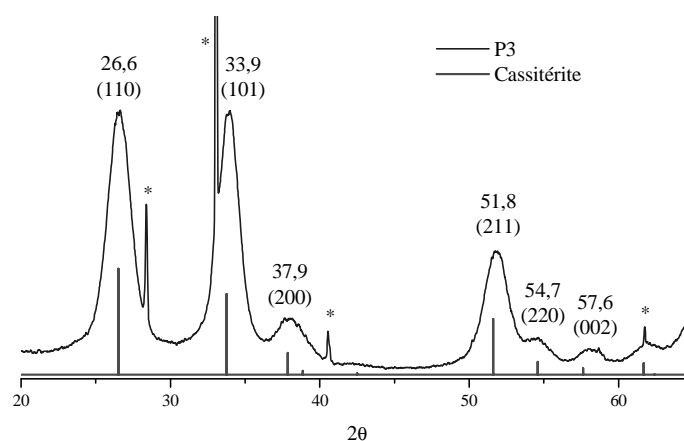


Figure III-21 – Diffractogramme d'un film de SnO_2 de type P3 déposé sur wafer de silicium. (*) pics liés au substrat

Tout d'abord, quels que soient les échantillons, les raies de diffraction caractéristiques du dioxyde d'étain de structure cassitérite (tétraogonale) (raies 110, 101, 200, 211, 220, 002) apparaissent clairement sur ces diffractogrammes, les tailles moyennes de domaines cristallins variant de 5,0 à 5,6 nm ($\pm 10\%$) suivant les conditions de calcination. Par conséquent, ces conditions influent peu sur la cristallinité des films obtenus, une calcination sous air à 450°C pendant 30 minutes étant suffisante pour cristalliser les films.

| Type de préparation | Conditions de calcination | Taille des cristallites (nm) |
|---------------------|---------------------------|------------------------------|
| P3 | 500°C pendant 30 min. | 5,3 |
| P3 | 450°C pendant 60 min. | 5,6 |
| P3 | 450°C pendant 30 min. | 5,1 |

Tableau III-8 – Tailles des cristallites (incertitude $\pm 10\%$) en fonction de la calcination, sur substrat verre.

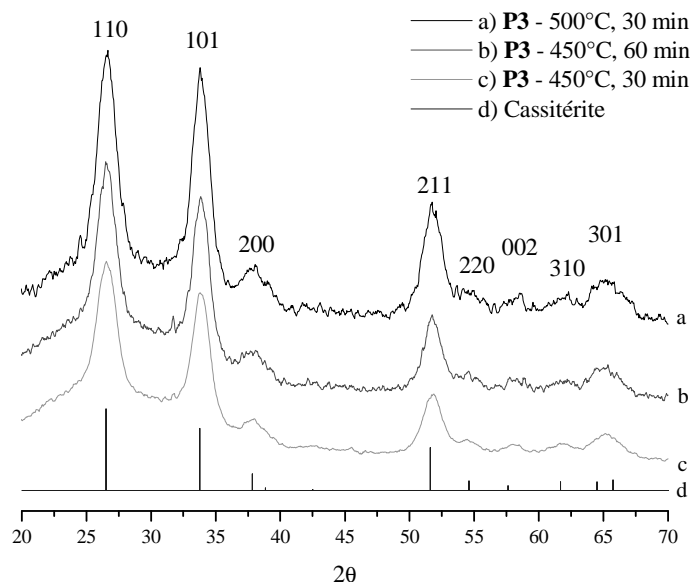
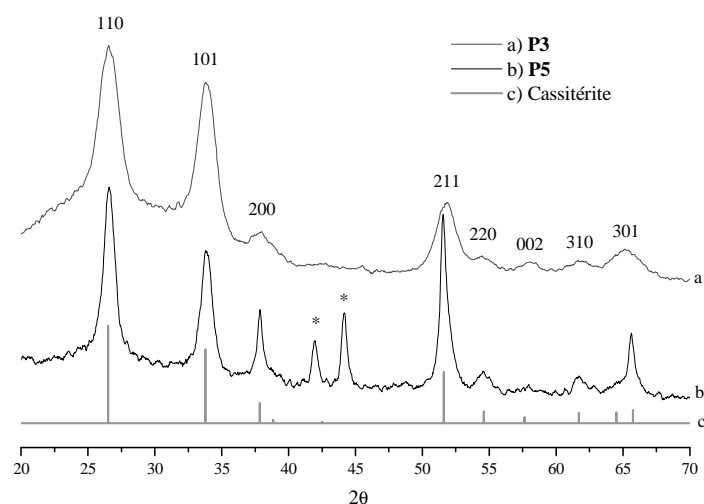


Figure III-22 - Diffractogrammes de films de SnO_2 -P3 en fonction de la calcination

Les films préparés sont donc nanocristallins mais avec des tailles de cristallites relativement faibles (environ 5 nm) pour des applications photovoltaïques.^{67,126d}

En revanche, les films préparés à partir du colloïde **P5** sont mieux cristallisés que ceux préparés, dans les mêmes conditions, à partir du colloïde **P3**. En effet, les raies de diffraction sont beaucoup plus fines dans ce cas (Figure III-23), ce qui révèle l'existence de cristallites de taille plus importante, estimée à environ 10 nm. Ceci est en accord avec les conditions de préparation du colloïde **P5**, mettant en jeu un traitement hydrothermal de la solution **P1**, connu pour conduire à une croissance des nanoparticules et favoriser la cristallisation (principe de « mûrissement d'Ostwald »).



**Figure III-23 - Diffractogrammes de films de SnO₂ de type P3 et P5
Evolution en fonction du type de préparation**

Par ailleurs, il faut souligner l'intensité inhabituelle de la raie 200 ainsi que sa faible largeur par rapport aux autres raies, suggérant une orientation préférentielle selon l'axe (200), aussi nommée « texture 100 ». Les cristallites seraient donc de forme pseudo-cylindrique (en forme de bâtonnets, avec $a \neq b$) selon l'axe (100), celui-ci étant perpendiculaire à la surface du substrat. L'origine de cette orientation préférentielle n'est pas connue à ce jour. Ainsi, l'application de la relation de Scherrer, aux raies 110 et 200 conduit à des tailles de domaines cristallins variant d'un facteur 2, contrairement à ce qui a été observé pour les films préparés à partir de la préparation **P3**, où les tailles sont indépendantes de la raie choisie pour effectuer le calcul (Tableau III-9).

| Film | Taille des cristallites (nm) | | | | Taille moyenne (nm) |
|-----------|------------------------------|----------|----------|----------|---------------------|
| | Raie 110 | Raie 101 | Raie 200 | Raie 211 | |
| P3 | 5,3 | 5,2 | 5,3 | 5,3 | 5,3 |
| P5 | 8,4 | 8,6 | 18,1 | 16,4 | 12,9 |

Tableau III-9 – Taille des cristallites (incertitude ± 10 %) calculée à partir de différents pics de diffraction

Cependant, l'observation de cette orientation préférentielle semble dépendante du type de dépôt et de l'épaisseur du film. En effet, si la structure cristalline des films préparés à partir de **P5** par « Doctor Blade » ne varie pas avec l'épaisseur de la couche (Figure III-24), la taille des domaines cristallins semble dépendre de l'épaisseur (Tableau III-10).

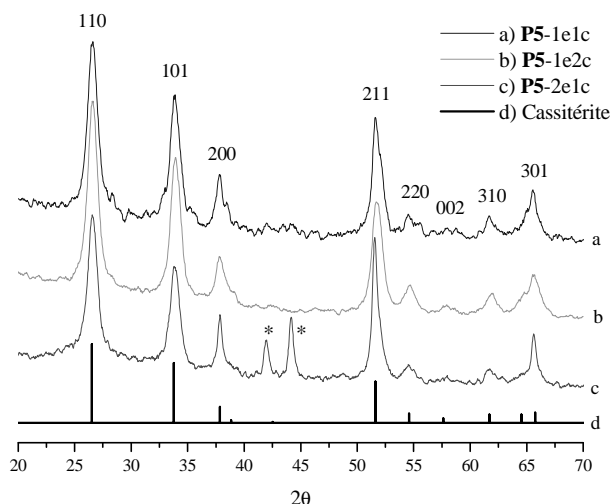


Figure III-24 - Diffractogrammes de films de SnO₂ de type P5
Evolution en fonction du type de dépôt

Pour les films de 4 à 5 μm d'épaisseur, les tailles de cristallites dépendent peu de la raie de diffraction choisie pour le calcul (Tableau III-10), les légères différences observées pour la couche la moins épaisse **P5-1e1c** pouvant être dues à un effet du substrat (SnO₂ : F cristallin visible à travers le film). En revanche, la couche la plus épaisse **P5-2e1c** semble fortement orientée préférentiellement selon l'axe 200.

| Film | Epaisseur (MEB) | Taille des cristallites (nm) | | | | Taille moyenne (nm) |
|----------------|-------------------|------------------------------|----------|----------|----------|---------------------|
| | | Raie 110 | Raie 101 | Raie 200 | Raie 211 | |
| P5-1e1c | 4 μm | 8,4 | 8,6 | 11,6 | 10,2 | 10,8 |
| P5-1e2c | 4,8 μm | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 8,9 | 8,9 |
| P5-2e1c | 7,6 μm | 8,4 | 8,6 | 18,1 | 16,4 | 12,9 |

Tableau III-10 – Taille de cristallite (incertitude $\pm 10\%$) en fonction du mode de réalisation

IV. Conclusions

Les études effectuées sur les poudres et les films préparés à partir des différentes préparations colloïdales montrent qu'une calcination à une température supérieure à 400°C fournit du dioxyde d'étain de structure cassitérite nanocristallin et nanoporeux. Les surfaces spécifiques de ces matériaux varient alors de 70 à 90 m^2/g avec une porosité maximale de l'ordre de 45 %, ce qui correspond, après correction des différences de densité, à des surfaces « équivalent silice » de 190 à 240 m^2/g , valeurs relativement élevées.

Par ailleurs, une calcination sous air à 450°C pendant 30 minutes constitue le traitement thermique conduisant aux films offrant le meilleur compromis entre cristallinité, homogénéité et porosité. Ainsi, contrairement à ceux calcinés à 500°C, ces films sont homogènes et non craquelés. En outre, suivant la nature de la solution colloïdale de dépôt, l'épaisseur des films a pu être contrôlée. Ainsi, les épaisseurs varient de 250 à 1500 nm pour les films réalisés par spin-coating, à partir des préparations **P1**, **P3** et **P4**, et de 1 à 2 µm et de 4 à 8 µm pour les couches élaborées par la technique du « Doctor Blade » respectivement à partir de **P2** et **P5**. Par ailleurs, ces derniers sont plus granuleux en surface et présentent une porosité apparente plus importante. Ces couches possèdent également d'après les mesures AFM, une faible rugosité de surface (< 1 %) et une structure fractale.

Enfin, les films préparés à partir de **P5** sont mieux cristallisés comme le révèle l'augmentation de la taille moyenne des cristallites de 5 à 10 nm lorsque l'on passe de **P3** à **P5** comme source de particules de dioxyde d'étain. Ce grossissement est lié au traitement hydrothermal utilisé pour obtenir **P5**.

En résumé, des films nanocristallins et nanoporeux de dioxyde d'étain ont été préparés avec succès (Tableau III-11) et ceux réalisés à partir de la préparation colloïdale de particules de dioxyde d'étain, obtenue par voie hydrothermale (**P5**), possèdent des caractéristiques (épaisseur (4-8 µm), surface spécifique (env. 70 m²/g), porosité (env. 45 %), taille des domaines cristallins (9 à 18 nm), tailles de particules (10-20 nm)...) les plus en adéquation avec l'application visée. Leurs caractéristiques morphologiques et texturales sont comparables à celles décrites par Chappel^{126d} et Green,⁶⁷ pour des films nanocristallins de SnO₂ d'épaisseur de 4 à 5 µm, avec des tailles de cristallites d'environ 18 nm, une porosité de 50 % et une surface spécifique BET (S_{BET}) variant de 60 à 80 m²/g après calcination à 450°C.

| <i>Préparation</i> | <i>Méthode de dépôt</i> | <i>Epaisseur des films</i> | <i>Taille des domaines cristallins (nm)</i> |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|---|
| P1 | Spin-coating | 0,25 µm | - |
| P2 | Doctor Blade | 1-2 µm | 5 |
| P3 | Spin-coating | 0,9-1,2 µm | 5 |
| P4 | Spin-coating | 0,5-0,9 µm | - |
| P5 | Doctor Blade | 4-8 µm | 9-18 |

Tableau III-11 – Récapitulatif des caractéristiques morphologiques et texturales des films de SnO₂ préparés

CHAPITRE IV REALISATION DES CELLULES PHOTOELECTROCHIMIQUES

L'aptitude des organostanniques photoactifs synthétisés à photosensibiliser les oxydes semi-conducteurs, principalement le dioxyde d'étain SnO_2 , a ensuite été évaluée. Dans ce but, les électrodes nanoporeuses et nanocristallines de dioxyde d'étain décrites au chapitre III ont tout d'abord été modifiées chimiquement en surface par les composés **12**, **13** et **14**, puis des cellules photoélectrochimiques de type « Grätzel » ont été réalisées avec ces films modifiés et les caractéristiques sous flux lumineux de ces dispositifs ont été déterminées en collaboration avec l'équipe du Dr. Hubert CACHET (Laboratoire des Interfaces et des Systèmes Electrochimiques, UPR 15-CNRS, Paris).

Les performances de ces cellules ont ensuite été comparées, d'une part, à celles de systèmes $\text{SnO}_2/\text{RuN}_3$ et TiO_2 ou oxydes mixtes/**12**, **13** et **14** élaborés au laboratoire, et d'autre part, à celles rapportées dans la bibliographie.

I. Réalisation des cellules

Comme nous l'avons exposé au chapitre 1, une cellule photovoltaïque de type « Grätzel », à base d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé, est constituée de deux électrodes (Schéma IV-1), une électrode composée d'un film nanoporeux et nanocristallin d'oxyde photosensibilisé déposé sur un substrat conducteur (verre + SnO_2 dopé fluor) et une contre-électrode constituée d'un film de platine sur un substrat conducteur. L'espace inter électrode est rempli par un électrolyte, le plus souvent liquide, pour assurer le contact électrochimique, les deux électrodes étant connectées à un circuit extérieur.

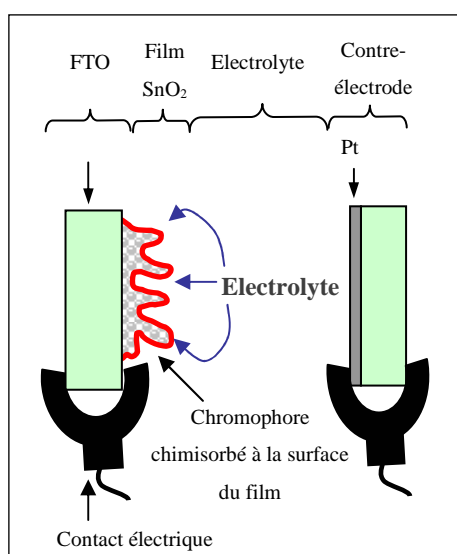


Schéma IV-1

I.1. Modification chimique de surface d'électrodes nanoporeuses et nanocristallines d'oxydes semi-conducteurs

La première étape a consisté à modifier chimiquement la surface de films nanocristallins et nanoporeux d'oxydes semi-conducteurs par les nouveaux colorants synthétisés dans cette étude. Ces films ont été élaborés sur des substrats transparents et conducteurs de type « verre + SnO₂ dopé fluor » de résistivité 10 Ω.□ (Solems) à partir des colloïdes décrits au chapitre III. Après séchage à 120°C pendant 30 minutes, ils ont été placés sous atmosphère inerte dans un réacteur contenant une solution 4.10⁻³ M de chromophore dans du dichlorométhane anhydre. Après une nuit, les électrodes modifiées ont été rincées plusieurs fois au dichlorométhane et le taux de dépôt a été estimé par spectroscopie UV-visible. Il faut souligner que seule la partie du substrat recouverte par le film de SnO₂ se trouve colorée.

Contrairement aux dérivés tricyclohexylés **12**, les composés **13** et **14** conduisent à une coloration intense des films (Figure IV-1) révélant une forte chimisorption de ces chromophores sur les particules de dioxyde d'étain. Ainsi, le spectre d'absorption UV-visible d'une couche de dioxyde d'étain de 1 μm d'épaisseur modifié par le colorant **14a** présente une bande centrée vers 500 nm (absorbance = 0,6), similaire à celle observée pour le chromophore en solution. Néanmoins, la structure vibrationnelle observable en solution (maxima à 460, 495 et 520 nm) n'est plus détectable après chimisorption, la bande étant élargie. Ce type de variation des propriétés optiques des dérivés du pérylène a déjà été mis en évidence dans le cas de composés à l'état solide¹⁴⁰ ou déposés à la surface d'oxydes¹⁴¹ et résulte probablement d'interactions entre molécules chimisorbées.

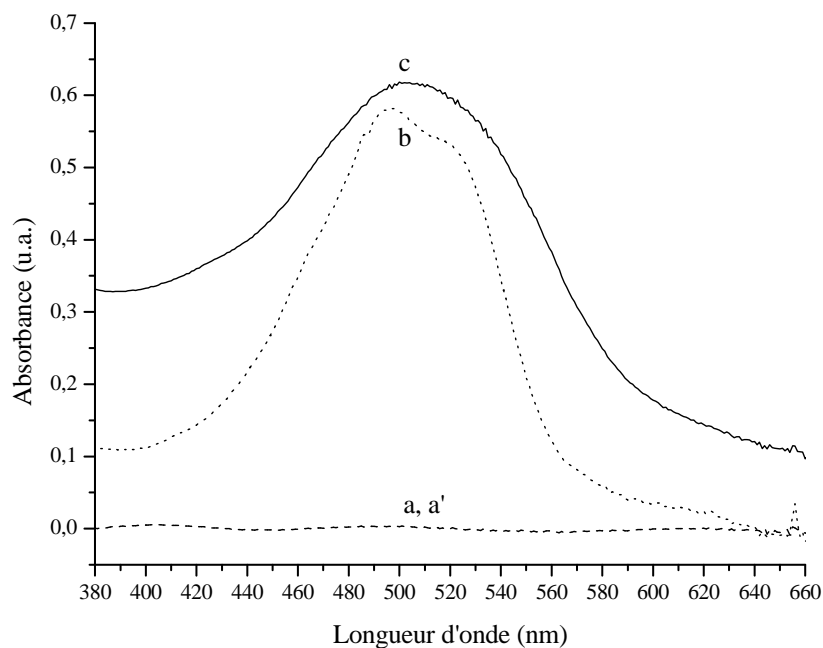


Figure IV-1 – Spectres d’absorption UV-visible : (a) film de SnO₂ (P3, 1 µm) avant ou (a’) après modification chimique de surface par 12a, (b) 14a en solution dans le dichlorométhane et (c) film de SnO₂ (P3, 1 µm) après modification chimique de surface par 14a

Par ailleurs, le contrôle de l’épaisseur des films nanocristallins de SnO₂ en fonction des conditions de préparation, notamment à partir du colloïde **P3**, a permis d’étudier l’évolution de la quantité de colorant **14a** déposée en fonction du type de couche utilisée. Ainsi, l’absorbance augmente de façon quasi-linéaire avec l’épaisseur du film dans la gamme 0,25 à 1 µm. Ces résultats indiquent donc clairement que les films sont poreux et que la porosité est accessible sur toute l’épaisseur de la couche. Cependant, cette variation linéaire n’est plus valable pour les épaisseurs plus importantes bien qu’une augmentation de la quantité déposée avec l’épaisseur du film subsiste (Figure IV-2). Ce comportement peut provenir de facteurs divers tels que la moindre accessibilité de la porosité ou de l’existence de phénomènes de diffusion du rayonnement plus importants à forte épaisseur, la loi de Beer-Lambert n’étant alors plus vérifiée.

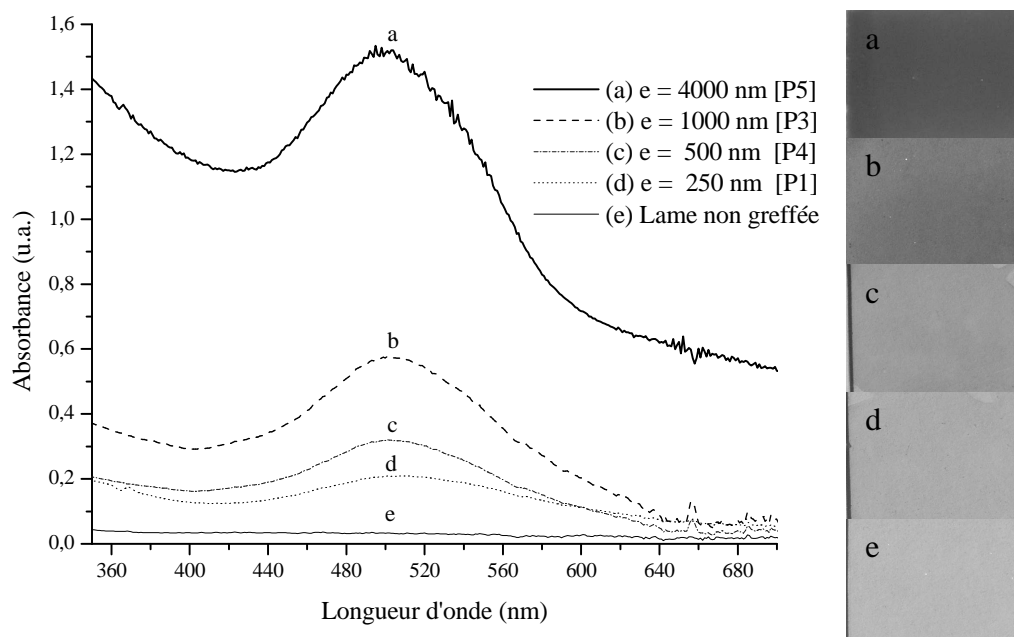


Figure IV-2 – Spectres d'absorption UV-vis de films de SnO₂ modifiés par le chromophore 14a
Comparatif en fonction de l'épaisseur du film [type de préparation]

L'influence de la nature du précurseur sur le taux de modification des couches nanoporeuses et nanocristallines de SnO₂ a également été étudiée. Aucune différence réelle n'a été observée entre les spectres d'absorption optique de films de SnO₂ d'environ 6 µm d'épaisseur photosensibilisés par les chromophores **13a,d** et **14a,d**, indiquant une réactivité comparable (Figure IV-3). La réactivité des dérivés trialcynylés **14** est en accord avec celle de fluoroorgano- et de pérylèneorganotrialcynylétain,^{79b,71b} pour lesquels des études modèle sur poudres ont montré que les trois fonctions alcynyle réagissaient pour conduire au greffage de l'organostannique. En revanche, la bonne réactivité des trichlorés **13** est plus inattendue, les études menées au laboratoire sur la réactivité des fluoroorganotrichloroétains vis-à-vis de poudres de SnO₂ ayant prouvé qu'ils étaient beaucoup moins réactifs que les analogues trialcynylés.^{71b} Néanmoins, les conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont assez différentes puisque les manipulations réalisées dans cette étude ont été effectuées en utilisant un très large excès (> 100) de colorant par rapport à la quantité d'oxyde contenu dans les films, contrairement aux études sur les poudres. Ceci pourrait donc être une origine plausible de l'efficacité de la modification chimique de surface de films par les organotrichloroétains.

Seuls les films de SnO₂ de type **P3** et **P5** ont conduit à des films fortement colorés. Par conséquent, seules ces couches ont été par la suite utilisées dans les montages de cellules photoélectrochimiques, les résultats concernant les films de type **P1**, **P2** et **P4** n'étant pas présentés dans ce qui suit.

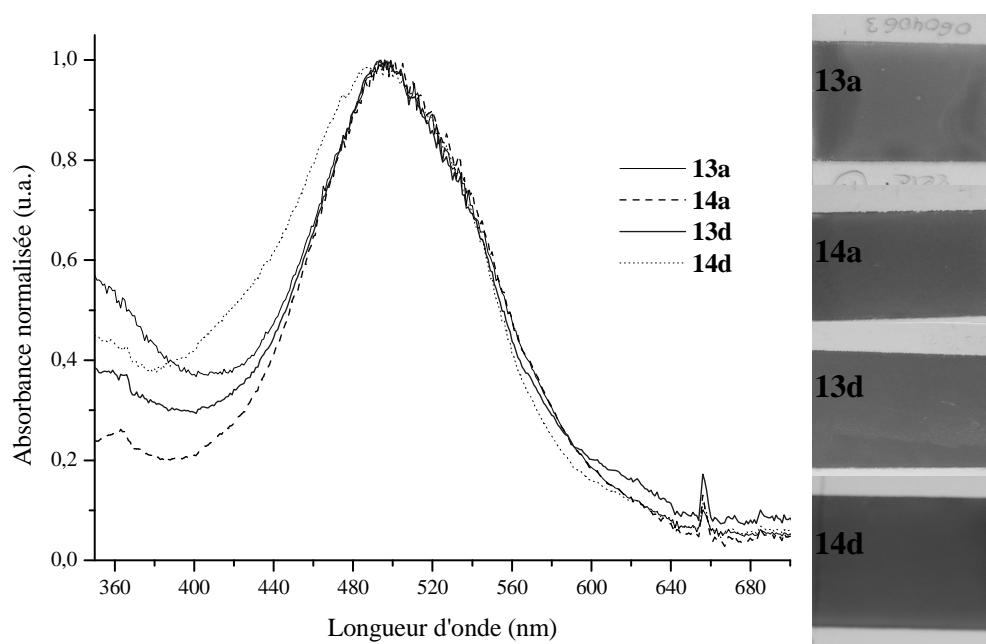


Figure IV-3 – Spectres d’absorption UV-vis de films de SnO₂ [P5-2e1c] d’environ 6 µm d’épaisseur, photosensibilisés par les chromophores 13a,d et 14a,d

Par ailleurs, des essais préliminaires ont révélé que les chromophores **13a,d** et **14a,d** réagissent aussi avec des films nanoporeux et nanocristallins de systèmes « cœur-écorce » SnO₂-ZnO et SnO₂-TiO₂, et dans une moindre mesure de TiO₂. Cependant, bien que les phénomènes de diffusion de la lumière, liés à l’épaisseur et à la granulosité des films n’aient pas permis d’évaluer la quantité de chromophore déposé par spectroscopie UV-visible, il semblerait que le taux de dépôt soit plus faible, traduisant une réactivité moindre de ces colorants vis-à-vis de ces oxydes (Figure IV-4).

Enfin, nous avons testé la réactivité des couches de SnO₂ de type **P5** vis-à-vis du colorant RuN3 et nous avons obtenu des films légèrement moins colorés que ceux obtenus par réaction avec les chromophores synthétisés lors de cette étude.

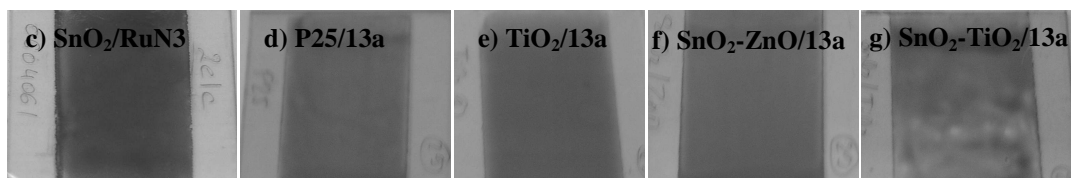
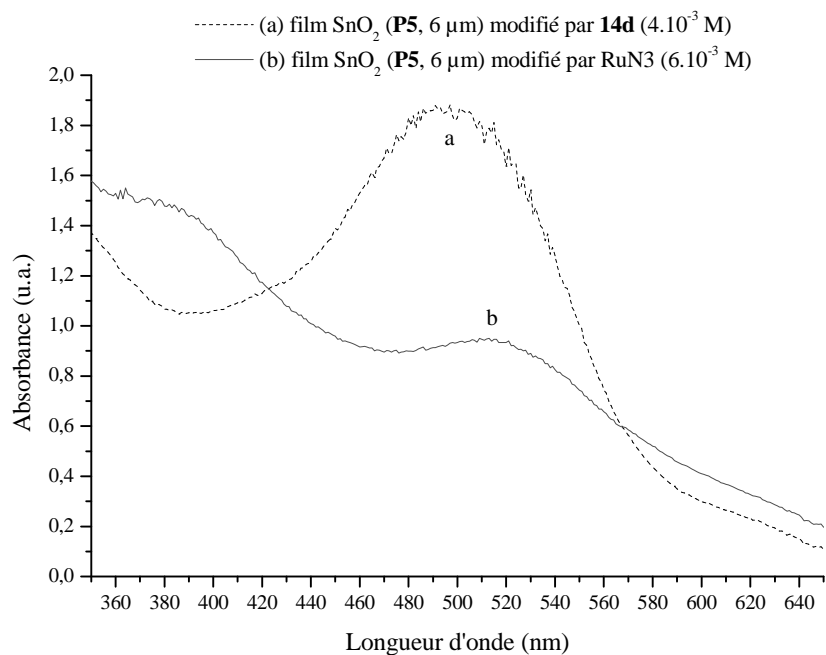


Figure IV-4 – Spectres UV-visible de films de SnO₂ (P5-2e1c, 6 µm) modifiés par 14d (a) ou RuN3 (b) et photographies d'un film de SnO₂ modifié par RuN3 (c) et de films de TiO₂(P25) (d), TiO₂ (e), SnO₂-ZnO (f) et SnO₂-TiO₂ (g) modifiés par 13a

I.2. Montage de la cellule photoélectrochimique

Le montage de la cellule, électrode/électrolyte/contre-électrode, a été effectuée en deux phases. La première a été la préparation de l'électrode nanocristalline modifiée. Celle-ci a été recouverte d'un morceau de ruban adhésif, résistant à l'électrolyte, ou d'un film de Téflon, avec un trou de 1 cm² permettant de normer les caractéristiques de la photopile, seule cette partie pouvant générer un courant sous illumination. Ce film adhésif (environ 50 µm d'épaisseur) a également permis d'isoler les deux électrodes et de définir un espace dans lequel se déroulent les processus photoélectrochimiques (Schéma IV-2).

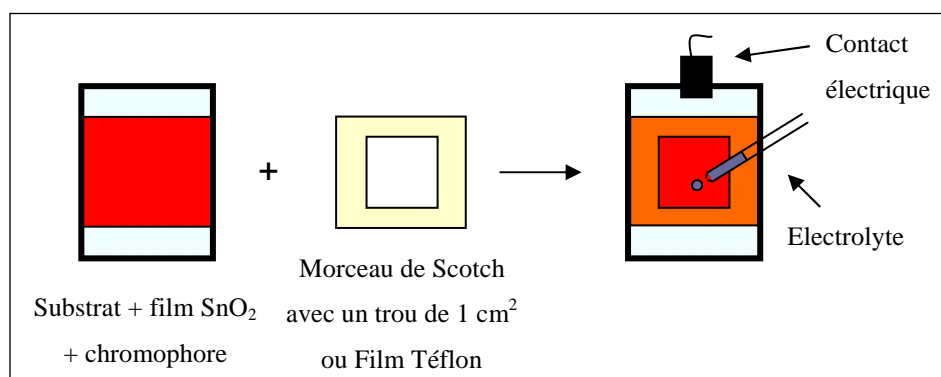


Schéma IV-2

Une goutte d'électrolyte liquide contenant le médiateur (couple redox) assurant le transfert d'électrons entre les électrodes est ensuite placée dans cet espace, les essais ayant été réalisés avec trois électrolytes différents. La valeur du niveau d'énergie du couple redox influe directement sur la valeur de la tension en circuit ouvert V_{co} , celle-ci étant la différence entre le pseudo-niveau de Fermi de l'oxyde (0 V/ENH dans le cas de SnO₂)¹⁴² et le potentiel redox du médiateur (cf. Chapitre I, paragraphe II.2.1).

Le premier est un électrolyte commercial « Iodolyte TG-50 » de la société suisse Solaronix. Le médiateur redox présent est I/I₃⁻ (environ + 0,38 V/ENH) mais sa composition exacte est confidentielle et a été optimisée pour le système RuN₃/TiO₂, la valeur de V_{co} maximale dans le cas du SnO₂ étant d'environ 0,4 V. Un deuxième électrolyte, à base d'iodure de lithium LiI et d'iode I₂ dans du carbonate de propylène, a également été préparé au laboratoire et testé. Le dernier, constitué de bromure de lithium LiBr et de brome Br₂ dans l'acétonitrile a été proposé par Zaban *et al.*²⁶ pour augmenter la tension en circuit ouvert des dispositifs à base de SnO₂. En effet, la différence d'énergie entre le pseudo-niveau de Fermi de SnO₂ et le potentiel redox du couple Br⁻/Br₂ devrait permettre d'atteindre des valeurs de V_{co} de l'ordre de 0,8 V.

| <i>Electrolyte</i> | <i>Composition</i> |
|--------------------|---|
| 1 | Iodolyte TG-50, I/I ₃ ⁻ |
| 2 | LiI, I ₂ , carbonate de propylène |
| 3 | LiBr, Br ₂ , acétonitrile, 4- <i>tert</i> -butylpyridine |

Tableau IV-1 – Electrolytes utilisés

Enfin, la contre-électrode est constituée de verre conducteur recouvert d'un film mince de platine déposé par pulvérisation cathodique (« sputtering »), un système de support à vis

permettant d'assembler les deux électrodes et de les maintenir fermement l'une contre l'autre. La cellule photoélectrochimique résultante est reliée via des pinces crocodiles à un circuit électrique externe connecté à un potentiostat piloté par un ordinateur PC.

II. Caractérisations

Les cellules photoélectrochimiques ont été caractérisées par leur courbe intensité-tension (courbes I-V), ce qui a permis de déterminer les grandeurs physiques suivantes : intensité de court-circuit I_{cc} , tension en circuit ouvert V_{co} , intensité et tension optimales, respectivement I_{opt} et V_{opt} . Ces données ont conduit au facteur de forme FF, à la puissance maximale P_m et au rendement de conversion énergétique de la cellule η en utilisant les relations suivantes :

$$FF = \frac{V_{opt} * I_{opt}}{V_{co} * I_{cc}} \quad P_m = I_{cc} * V_{co} * FF \quad \eta = \frac{P_m}{P_i}$$

Dans ce qui suit, les mesures ont été effectuées sous illumination avec une lampe Quartz-Halogène munie d'une fibre optique 400-700 nm fournissant 40 mW.cm^{-2} . Pour chaque cellule réalisée, une mesure dans l'obscurité et plusieurs mesures sous illumination ont été effectuées pour mettre en évidence l'existence d'un photocourant et suivre ses variations au cours du temps. Sauf indication contraire, les mesures ont été effectuées sur une surface de cellule de 1 cm^2 .

II.1. Cellules à base de dioxyde d'étain photosensibilisé

II.1.1. *Expériences préliminaires*

Des expériences « tests » ont d'abord été effectuées, d'une part pour contrôler qu'aucun photocourant n'était généré lors de l'illumination d'une couche de dioxyde d'étain non modifiée et, d'autre part, pour évaluer les propriétés de la couche de SnO_2 en présence d'un colorant de référence, le complexe polypyridyle du ruthénium RuN3 .

Les courbes I-V enregistrées dans l'obscurité et sous illumination d'une cellule SnO₂-P5/Iodolyte TG-50 sont identiques, aucun courant n'étant détecté à tension nulle (Figure IV-5).

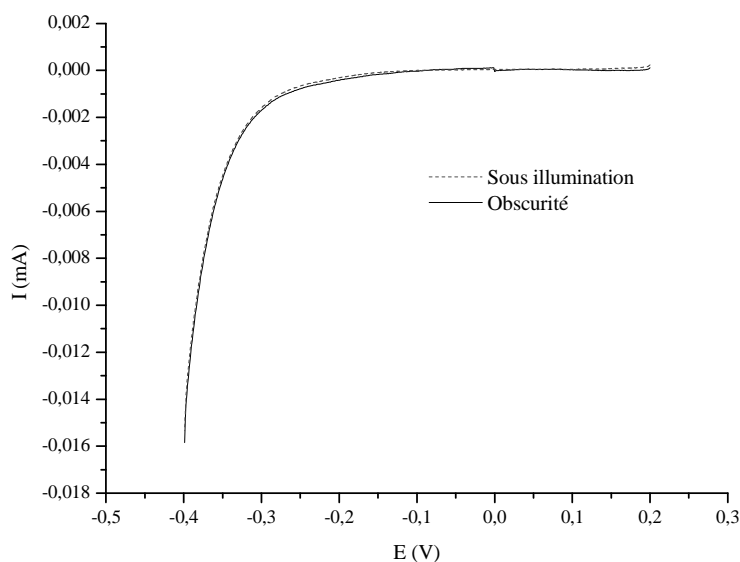
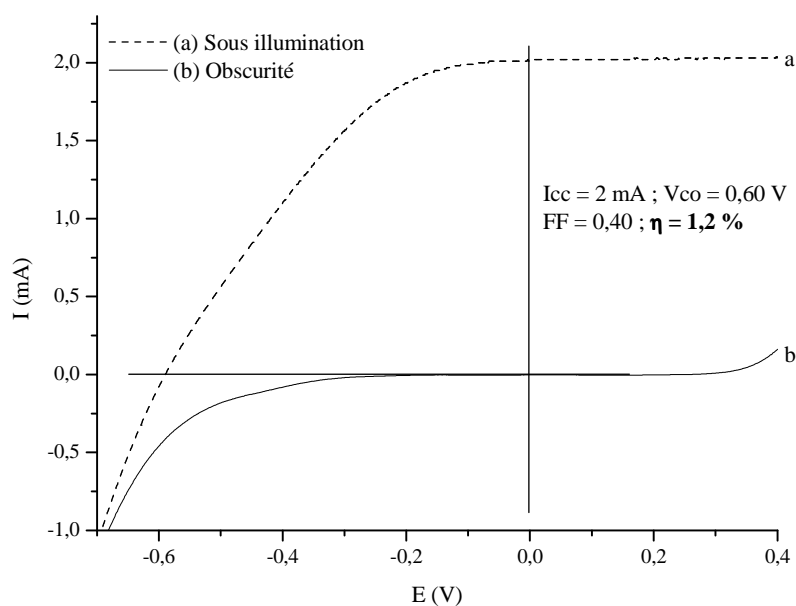


Figure IV-5 – Courbe I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-2e1c, 6-8 μm) non modifié, en présence d'Iodolyte TG-50

En revanche, la caractéristique I-V du dispositif SnO₂-P5-2e1c/RuN3/Iodolyte TG-50 est tout à fait représentative d'une pile photoélectrochimique (Figure IV-6). En effet, ce système génère sous illumination un photocourant de court-circuit I_{cc} de 2 mA.cm⁻², la phototension en circuit ouvert V_{co} et le facteur de forme FF valant respectivement 0,6 V et 0,4. Le rendement de conversion énergétique de ce système a ainsi été estimé à 1,2 %. Bien que les conditions expérimentales de mesure ne soient pas identiques, ce rendement de conversion est du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans la bibliographie pour ce type de système.^{25,143} Ces études préliminaires confirment que les couches de dioxyde d'étain nanoporeuses et nanocristallines préparées possèdent des caractéristiques adéquates pour comparer les différents chromophores synthétisés.



| Colorant | Figure | DO | Type de film | Electrolyte | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | I_{opt} (mA.cm ⁻²) | V_{opt} (V) | FF | η (%) |
|-------------|-------------|-----|---------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|------|------------|
| RuN3 | Figure IV-6 | 1,6 | SnO ₂ -P5-2e1c | Iodolyte TG-50 | 2 | 0,60 | 1,86 | 0,21 | 0,40 | 1,2 |

Figure IV-6 - Courbe I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par RuN3, en présence d'Iodolyte TG-50

II.1.2. Systèmes photosensibilisés par les dérivés trialcynylés 14

Les organotrialcynylétains réagissant efficacement avec les surfaces de dioxyde d'étain, l'aptitude de ces chromophores à photosensibiliser SnO₂ a tout d'abord été étudiée. L'influence de plusieurs paramètres sur les réponses photoélectrochimiques observées, tels que le type de préparation des couches nanoporeuses ou la nature de l'électrolyte, a été étudiée pour déterminer les conditions les plus favorables pour les tests des autres chromophores.

Les courbes I-V expérimentales enregistrées dans l'obscurité et sous lumière blanche des cellules de type SnO₂-P5/14/électrolyte sont présentées Figure IV-7 à Figure IV-11 et les grandeurs physiques I_{cc} , V_{co} , FF et η sont rassemblées dans le Tableau IV-2. Pour tous les systèmes étudiés, aucun photocourant n'a été détecté dans l'obscurité.

| Colorant | Figure | DO | Type de film | Electrolyte | Remarques | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | I_{opt} (mA.cm ⁻²) | V_{opt} (V) | FF | η (%) |
|------------|--------------|------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|-------------|-------------------------|
| 14a | Figure IV-7 | 1,1 | SnO ₂ -P3 | Iodolyte TG-50 | j | 0,25 | 0,25 | 0,16 | 0,10 | 0,26 | 0,04 |
| | | | | | j + 1 | 0,39 | 0,28 | 0,24 | 0,11 | 0,24 | 0,07 |
| | | | | | sans filtre | 1,75 | 0,33 | 1,15 | 0,11 | 0,22 | 0,09^a |
| | Figure IV-8 | 1,1 | SnO ₂ -P3 | LiBr, Br ₂ | - | 0,03 | 0,42 | 0,02 | 0,25 | 0,40 | 0,01 |
| | Figure IV-9 | 2,05 | SnO ₂ -P5-2e1c | Iodolyte TG-50 | avant HCl | 0,02 | 0,33 | 0,02 | 0,23 | 0,70 | 0,01 |
| | | | | | après HCl, scan 1 | 0,30 | 0,21 | 0,21 | 0,08 | 0,27 | 0,04 |
| | | | | | après HCl, scan 2 | 0,23 | 0,22 | 0,20 | 0,09 | 0,36 | 0,05 |
| | Figure IV-10 | 0,9 | SnO ₂ -P5-1e1c | Iodolyte TG-50 | scan 1 | 0,28 | 0,32 | 0,24 | 0,20 | 0,54 | 0,12 |
| | | | | | scan 2 | 0,23 | 0,31 | 0,19 | 0,21 | 0,56 | 0,10 |
| | | | | | surface 0,25 cm ² | 0,09 | 0,28 | 0,06 | 0,22 | 0,59 | 0,15 |
| j+6 | | | | | 0,30 | 0,31 | 0,27 | 0,20 | 0,58 | 0,13 | |
| 14d | Figure IV-11 | 2,05 | SnO ₂ -P5-2e1c | Iodolyte TG-50 | avant HCl | 0,16 | 0,30 | 0,15 | 0,17 | 0,53 | 0,06 |
| | | | | | après HCl | 0,47 | 0,19 | 0,31 | 0,07 | 0,24 | 0,05 |

Tableau IV-2 – Récapitulatif des données I-V concernant les cellules utilisant les électrodes SnO₂/14 (trialcynyles). ^a Puissance incidente 145 mW.cm⁻², 400-1100 nm. j : courbe enregistrée au jour j

II.1.3. Espaceur alkyle 14a

Les premiers essais ont concerné le système SnO₂-P3/14a/Iodolyte TG-50. Sous illumination dans le visible (400-700 nm), le dispositif correspondant génère des photocourants de court-circuit I_{cc} et des phototensions en circuit ouvert V_{co} atteignant respectivement 0,39 mA.cm⁻² et 0,28 V (Figure IV-7). De plus, le photocourant dépend du flux lumineux. Ainsi, lorsque la fibre optique limitant le flux à 40 mW.cm⁻² entre 400 et 700 nm est retirée, une augmentation importante de l'intensité de court-circuit I_{cc} ($\approx 1,8$ mA.cm⁻²) est observée, sans variation notable de la tension en circuit ouvert V_{co} . La conversion photovoltaïque est donc effectivement réalisée par ces systèmes. Cependant, l'allure des courbes I-V n'est pas représentative d'une pile photoélectrochimique, les facteurs de forme étant très faibles (FF $\approx 0,25$). Ainsi, on note l'absence de plateau de fonctionnement dans la région des potentiels négatifs, indiquant que les phénomènes de recombinaison prédominent.

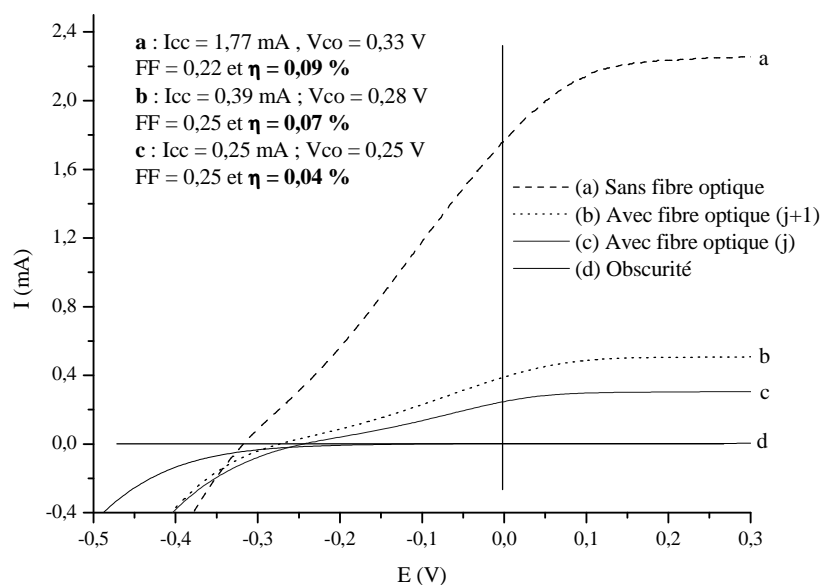


Figure IV-7 – Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO_2 (P3, 1 μm) modifié par 14a, en présence d'Iodolyte TG-50

Par ailleurs, il faut souligner que les caractéristiques I-V s'améliorent au cours du temps (après 1 à 2 jours), ce qui peut être relié à des phénomènes de diffusion lente de l'électrolyte dans les films nanoporeux de type **P3**, les études par microscopie électronique à balayage ayant montré qu'ils étaient relativement denses (cf. chapitre III).

Dans le but d'améliorer la tension en circuit ouvert et les facteurs de forme, nous avons fait varier deux paramètres, la nature de l'électrolyte et le type de film utilisés.

Tout d'abord, le potentiel redox du couple Br^-/Br_2 étant plus positif que celui du couple I^-/I_3^- , les valeurs de tension en circuit ouvert avec un électrolyte contenant le système Br^-/Br_2 devraient être supérieures à celles obtenues avec les électrolytes classiques à base d'iode.²⁶ Comme attendu, la phototension en circuit ouvert V_{co} et le facteur de forme, respectivement 0,42 V et 0,47, sont plus élevés et comparables à ceux rapportés par Zaban et coll.²⁶ (Figure IV-8). En revanche, le photocourant est très faible ($I_{cc} < 0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$) ce qui donne un rendement de conversion de l'ordre de 0,01 %. En outre, les performances du dispositif chutent très rapidement avec le temps, phénomène associé à une décoloration progressive de la couche. Par conséquent, les couches modifiées, étudiées dans cette étude, ne sont pas stables chimiquement en présence de cet électrolyte, ce qui nous a conduit à n'utiliser par la suite que des électrolytes à base du couple iode-iodure.

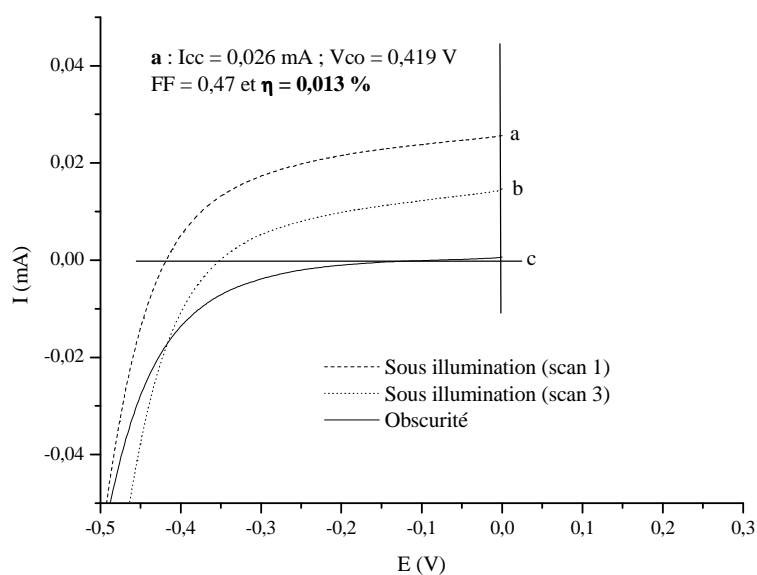


Figure IV-8 – Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO_2 (P3, 1 μm) modifié par 14a, en présence d'électrolyte $\text{Br}^-/\text{Br}_2/4\text{-tert-butylpyridine/acétonitrile}$

Dans un second temps, pour pallier aux problèmes de diffusion de l'électrolyte dans les systèmes $\text{SnO}_2\text{-P3}$, des dispositifs à base de $\text{SnO}_2\text{-P5}$, de structure et de porosité mieux définies, ont été étudiés. Cependant, les premières mesures effectuées sur le système $\text{SnO}_2\text{-P5/14a/Iodolyte TG-50}$ n'ont révélé aucune amélioration, les rendements obtenus étant particulièrement faibles, $\eta \approx 0,01 \%$. Ce comportement pouvant être lié à une porosité obstruée, au moins en surface, deux traitements ont été effectués pour y remédier.

Le premier a consisté à placer un film modifié dans du dichlorométhane puis de le soumettre à des ultra-sons (13 W, 3 min.) afin d'extraire le chromophore qui n'aurait pas réagi avec la surface et qui serait emprisonné dans la couche. Malheureusement, aucune amélioration n'a été notée. Le second traitement a consisté à immerger la couche dans un bain d'acide chlorhydrique concentré (37 %) puis de rincer à l'eau distillée, à l'éthanol puis à l'acétone, afin d'essayer de couper une partie des liaisons oxyde-chromophore. Les couches résultantes ne présentent aucune altération et sont très stables, soulignant la force et la résistance de la liaison oxyde-chromophore. Cette stabilité est tout à fait remarquable lorsqu'on la compare aux systèmes à base de RuN_3 en milieu aqueux.¹⁴⁴

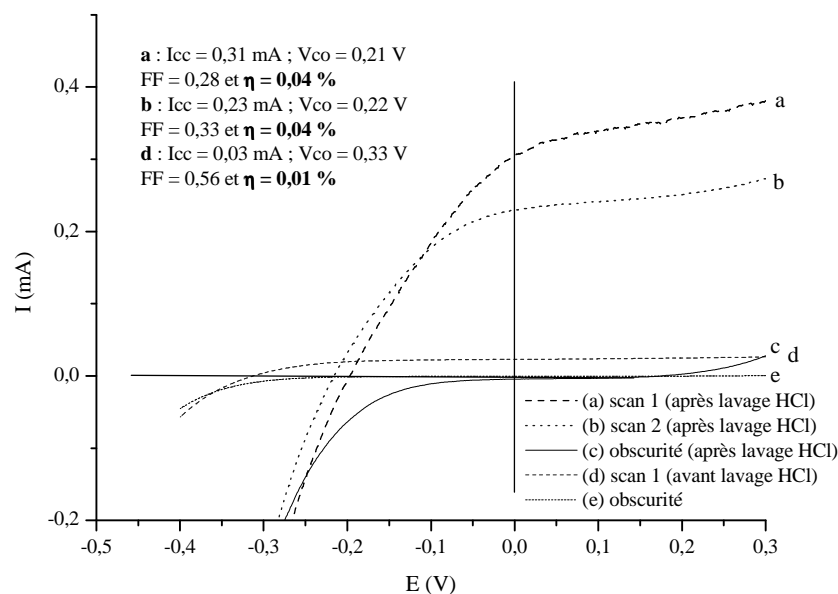


Figure IV-9 - Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 14a, en présence d'Iodolyte TG-50 - Influence du lavage par HCl

Comme le montre la Figure IV-9, le traitement acide a permis d'améliorer le rendement de conversion jusqu'à 0,04 %, notamment du fait de l'augmentation d'un ordre de grandeur du courant de court-circuit (0,03 à 0,31 mA.cm⁻²). Cependant, une diminution sensible de la tension en circuit ouvert (de 0,33 V à 0,21 V) et du facteur de forme (de 0,5 à 0,3) a été observée.

Les résultats précédents indiquent que l'accessibilité et la nature de la porosité sont probablement les facteurs déterminants dans les performances de ces systèmes. Les expériences ont donc été reproduites avec des couches moins épaisses, et/ou une concentration en chromophore de la solution de greffage plus faible.

La cellule photoélectrochimique de SnO₂-P5-1e1c/14a/Iodolyte TG-50 génère des photocourants de court-circuit I_{cc} variant de 0,22 à 0,30 mA.cm⁻² avec des phototensions V_{co} d'environ 0,31 V et des facteurs de forme FF de 0,55 à 0,60. Les rendements de conversion atteignent alors 0,14 %, une amélioration au cours du temps étant remarquée (Figure IV-10). En outre, ce rendement a été légèrement amélioré (0,15 %) lorsque la surface d'illumination a été réduite à 0,25 cm².

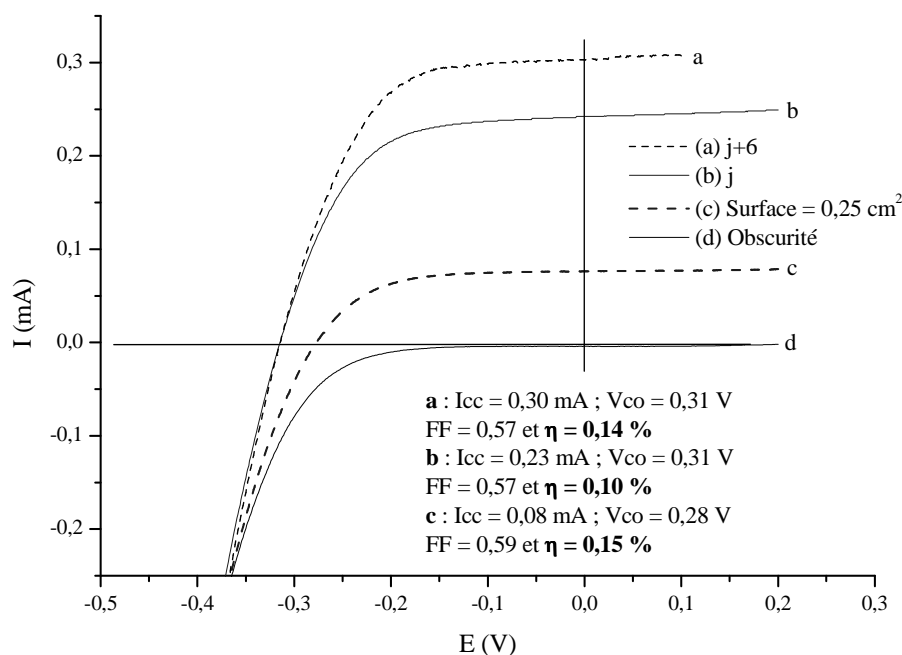


Figure IV-10 - Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-1e1c, 4-5 µm) modifié par 14a, en présence d'Iodolyte TG-50

Enfin, une cellule photoélectrochimique de type SnO₂-P1-sc/P5-2e1c/14a/Iodolyte TG-50 a également été testée, l'idée étant de limiter les réactions de recombinaison entre le substrat conducteur et l'électrolyte et d'améliorer le contact entre le substrat et la couche de dioxyde d'étain. Cependant, les rendements mesurés sont très faibles.

II.1.4. Espaceur aromatique 14d

Le colorant à espaceur alkyle ayant conduit à des résultats encourageants mais encore modestes, les expériences ont été reproduites en utilisant les couches nanoporeuses modifiées par le colorant contenant l'espaceur aromatique, ce dernier devant assurer un meilleur couplage électronique entre le noyau pérylène et la surface de dioxyde d'étain. Cependant, le système SnO₂-P5/14d/Iodolyte TG-50 mettant en jeu une électrode épaisse préparée à basse concentration en précurseur 14d présente des rendements de conversion plus faibles que ceux obtenus avec le colorant 14a dans des conditions similaires. De plus, un traitement à HCl n'a pas permis d'améliorer le rendement de conversion, celui-ci restant inchangé à 0,05 %. En effet, la croissance du courant de court-circuit I_{cc} , qui atteint 0,47 mA.cm⁻², a lieu aux dépens de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme (Figure IV-11).

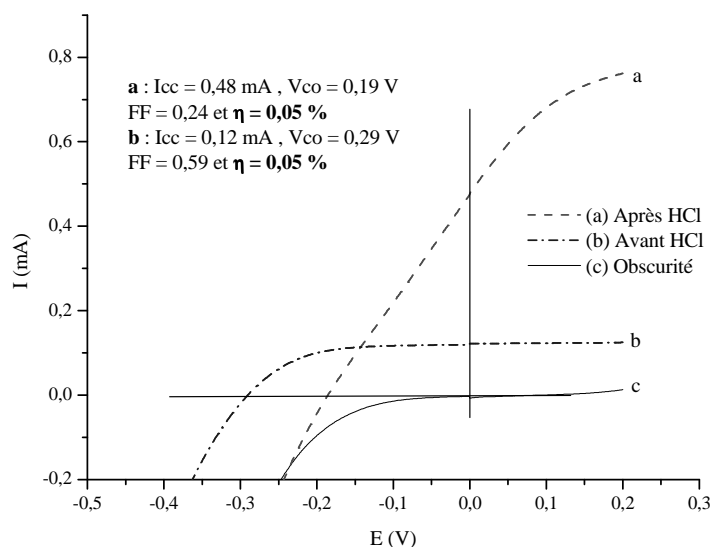


Figure IV-11 - Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 14d, en présence d'Iodolyte TG-50 - Influence du lavage par HCl

En résumé, l'utilisation d'un espaceur aromatique n'a pas permis d'améliorer les performances des systèmes.

II.2. Systèmes photosensibilisés par les dérivés trichlorés 13

Les résultats obtenus avec les dérivés trialcynylés nous ont incité à tester les colorants trichlorés. En effet, bien que moins facilement hydrolysables et réagissant moins vite avec les hydroxyles de surface des oxydes, ils devraient avoir moins tendance à polymériser, permettant ainsi de préserver la porosité. L'électrolyte pourrait ainsi mieux diffuser dans la couche et jouer plus efficacement son rôle de réducteur du chromophore oxydé.

Les courbes I-V expérimentales enregistrées dans l'obscurité et sous lumière blanche des cellules de type SnO₂-P5/13/électrolyte sont présentées Figure IV-12 et Figure IV-13 et les grandeurs physiques I_{cc} , V_{co} , FF et η sont rassemblées dans le Tableau IV-3. Quel que soit le système étudié, aucun photocourant n'a été détecté dans l'obscurité.

| Colorant | Figure | DO | Type de film | Electrolyte | Remarques | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | I_{opt} (mA.cm ⁻²) | V_{opt} (V) | FF | η (%) |
|----------|--------------|-----|---------------------------|----------------|-------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|------|-------------|
| 13a | Figure IV-12 | 1,1 | SnO ₂ -P5-2e1c | Iodolyte TG-50 | mai 2006 | 1,23 | 0,23 | 0,89 | 0,09 | 0,28 | 0,20 |
| | | | | | août 2006 | 0,16 | 0,31 | 0,14 | 0,22 | 0,62 | 0,08 |
| 13d | Figure IV-13 | - | SnO ₂ -P5-2e1c | Iodolyte TG-50 | - | 1,11 | 0,32 | 0,63 | 0,15 | 0,27 | 0,24 |
| | | 3,3 | SnO ₂ -P5-2e1c | LiI, I2, CP | après HCl, scan 1 | 0,62 | 0,36 | 0,52 | 0,21 | 0,49 | 0,27 |
| | | | | | après HCl, scan 2 | 0,41 | 0,38 | 0,36 | 0,23 | 0,53 | 0,21 |

Tableau IV-3 - Récapitulatif des données I-V concernant les films de SnO₂ modifiés par les dérivés trichlorés 13

II.2.1. Espaceur alkyle 13a

Plusieurs cellules de type SnO_2 -**P5/13a**/Iodolyte TG-50 ont été étudiées, conduisant à des résultats variables et peu reproductibles. Le meilleur rendement de conversion obtenu est d'environ 0,20 %, avec un photocourant de court-circuit de $1,23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une tension en circuit ouvert de 0,23 V et un facteur de forme de 0,29 (Figure IV-12). Ce photocourant est donc bien plus élevé que ceux atteints avec le chromophore **14a** mais le facteur de forme est nettement moins bon, aucun plateau n'étant détecté dans la région des potentiels négatifs. Celui-ci n'a en effet été observé qu'après deux mois de vieillissement mais avec un courant de court-circuit un ordre de grandeur plus faible.

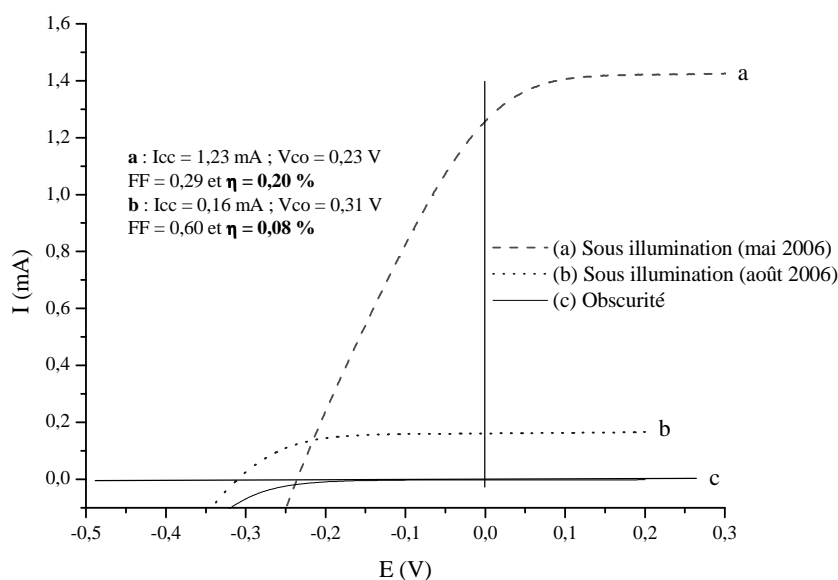


Figure IV-12 - Courbes I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO_2 (P5-2e1c, 6-8 μm) modifié par 13a, en présence d'Iodolyte TG-50 : (a) mesure en mai 2006, (b) mesure en août 2006

II.2.2. Espaceur aromatique 13d

Plusieurs cellules de type SnO_2 -**P5/13d**/Iodolyte TG-50 ont ensuite été testées, conduisant à des résultats variables suivant la nature de l'électrolyte. Le meilleur rendement de conversion, environ 0,27 %, a été obtenu pour les systèmes SnO_2 -**P5-2e1c/13d**/(LiI, I_2 , Carbonate de propylène) après lavage par HCl, avec un photocourant de court-circuit de $0,62 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une tension en circuit ouvert de 0,36 V et un facteur de forme de 0,47 (Figure IV-13). Le photocourant est notablement plus élevé qu'avec le chromophore **14d** et le facteur de forme est assez proche, avec un léger plateau dans la région des potentiels négatifs. Par

ailleurs, une amélioration de la forme des courbes au cours du temps, se traduisant par une augmentation du facteur de forme, a été systématiquement observée avec ces systèmes.

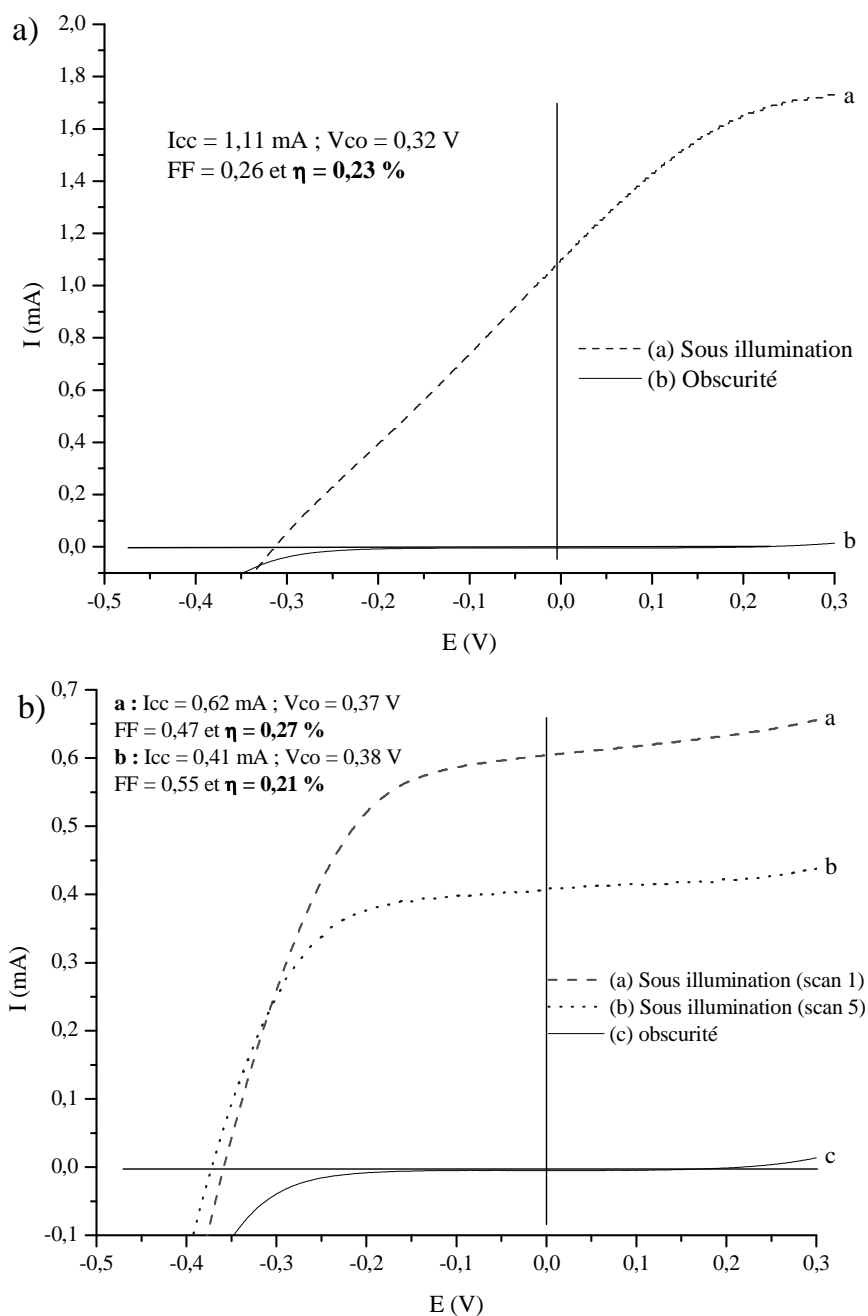


Figure IV-13 - Courbes I-V de cellules constituées d'un film de SnO_2 (P5-2e1c, 6-8 μm) modifié par 13d, en présence de (a) Iodolyte TG-50, et (b) Lavage par HCl et en présence de LiI, I_2 , carbonate de propylène

II.3. Cellules à base d'oxydes mixtes de type $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$

Pour déterminer si les chromophores préparés pouvaient également photosensibiliser d'autres oxydes, des études photoélectrochimiques préliminaires ont été menées sur des

couches de SnO₂-TiO₂ et de SnO₂-ZnO récemment élaborées au laboratoire et modifiées par le chromophore ayant conduit aux meilleurs résultats avec le dioxyde d'étain, c'est-à-dire **13d**. Les caractéristiques I-V des dispositifs correspondants sont présentées Figure IV-14 et les grandeurs caractéristiques (I_{cc} , V_{co} , FF et η) sont rassemblées Tableau IV-4.

| Colorant | Figure | DO | Type de film | Electrolyte | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | I_{opt} (mA.cm ⁻²) | V_{opt} (V) | FF | η (%) |
|------------|--------------|----|------------------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|------|-------------|
| 13d | Figure IV-14 | - | SnO ₂ -TiO ₂ | Iodolyte TG-50 | 0,25 | 0,34 | 0,21 | 0,21 | 0,51 | 0,11 |
| | | - | SnO ₂ -ZnO | Iodolyte TG-50 | 0,43 | 0,34 | 0,38 | 0,21 | 0,54 | 0,20 |

Tableau IV-4 - Récapitulatif des données I-V concernant les films d'oxydes mixtes SnO₂-TiO₂ et SnO₂-ZnO modifiés par 13d

Suivant la nature de l'oxyde, les rendements de conversion varient de 0,11 à 0,20 % avec des allures de courbes représentatives de photopiles électrochimiques (Figure IV-14). En effet, les facteurs de forme sont supérieurs à 0,5 et un plateau existe clairement dans le domaine des potentiels négatifs. Le système le plus prometteur semble être celui à base de SnO₂-ZnO avec un courant de court-circuit I_{cc} de 0,43 mA.cm⁻², une tension en circuit ouvert V_{co} de 0,34 V et un facteur de forme de 0,54.

Enfin, les essais avec une couche de TiO₂ seul n'ont rien donné de concluant, le taux de modification de la couche étant très faible.

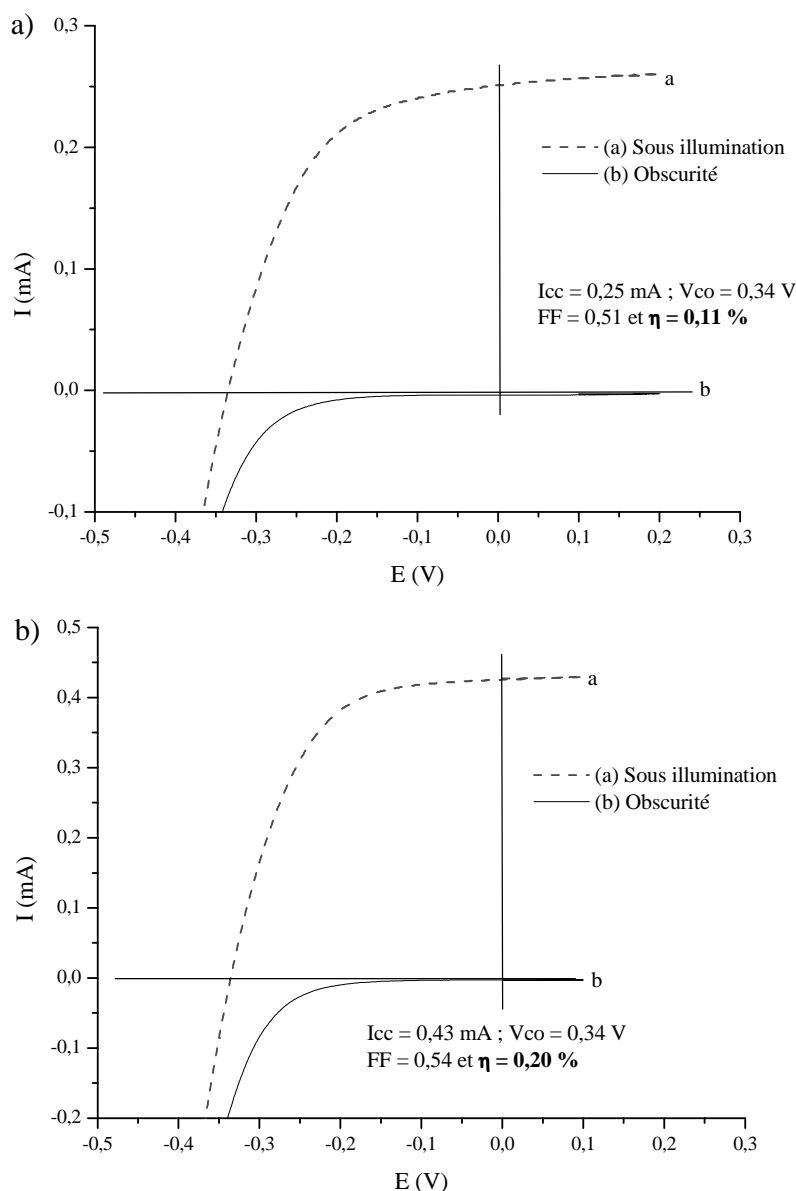


Figure IV-14 – Courbes I-V de cellules constituées d'un film de (a) $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ et (b) $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, modifiés par 13d et en présence d'Iodolyte TG-50

II.4. Mesure du rendement quantique de conversion IPCE

Comme nous l'avons rappelé au chapitre I, l'IPCE (ou « Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency ») permet de caractériser l'efficacité d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, en fonction des longueurs d'onde absorbées. La courbe $\text{IPCE}=f(\lambda)$ a donc été déterminée pour une des cellules ayant conduit au meilleur rendement, à savoir le système $\text{SnO}_2\text{-P5-1e1c/13d/Iodolyte TG-50}$ dont la caractéristique I-V est présentée Figure IV-15.

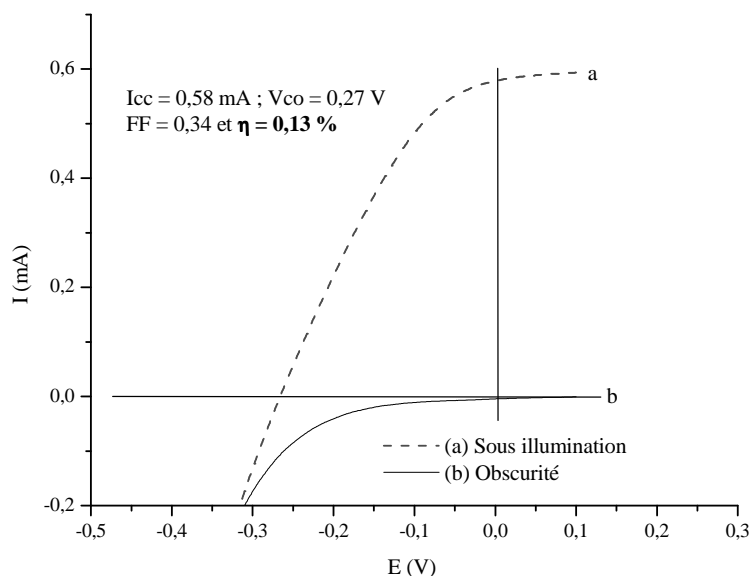


Figure IV-15 – Courbe I-V d'une cellule constituée d'un film de SnO₂ (P5-1e1c, 4-5 µm) modifié par 13d, après lavage par HCl et en présence d'Iodolyte TG-50

L'allure de la courbe $IPCE=f(\lambda)$ est relativement étroite et est semblable au spectre d'absorption de l'électrode modifiée (Figure IV-16). Le rendement quantique présente un maximum de 10 % à 500 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'électrode modifiée.

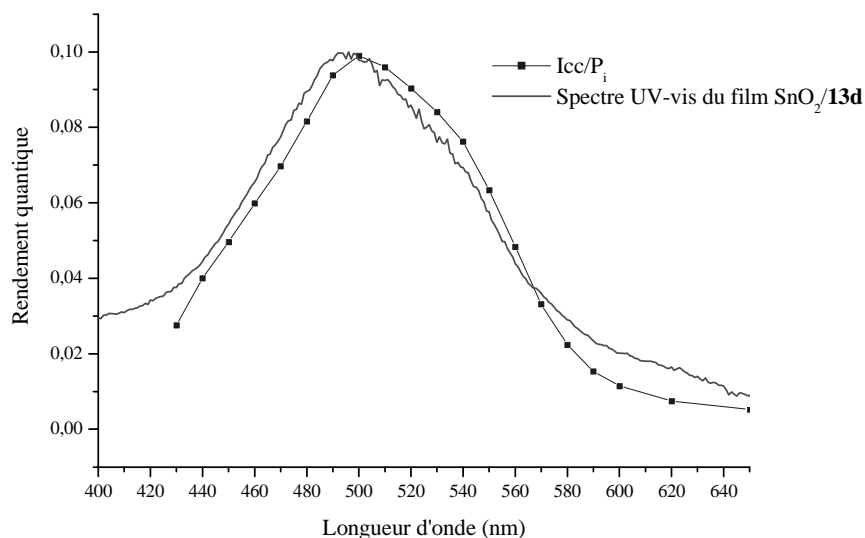


Figure IV-16 – Mesure de conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d'onde, pour une photopile de type SnO₂-P5-1e1c/13d/Iodolyte TG-50 – P_i : puissance incidente, 40 mW.cm^{-2}

La courbe IPCE a été obtenue de deux façons indépendantes conduisant aux mêmes résultats, soit directement à partir de la valeur du photocourant I_{cc} et de celle du flux incident (avec un radiomètre), soit en lumière modulée, la réponse de la cellule étant normalisée par celle d'une photodiode étalonée. Dans le cas des mesures en lumière modulée, il a été

nécessaire d'opérer à des fréquences suffisamment basses (6 ou 11 mHz) pour atteindre la limite à fréquence nulle, représentative du rendement quantique cherché. C'est ce que nous a montré une étude en fonction de la fréquence de modulation, par spectroscopie IMPS (Intensity modulated photocurrent spectroscopy), illustrée par la Figure IV-17.^{145,146}

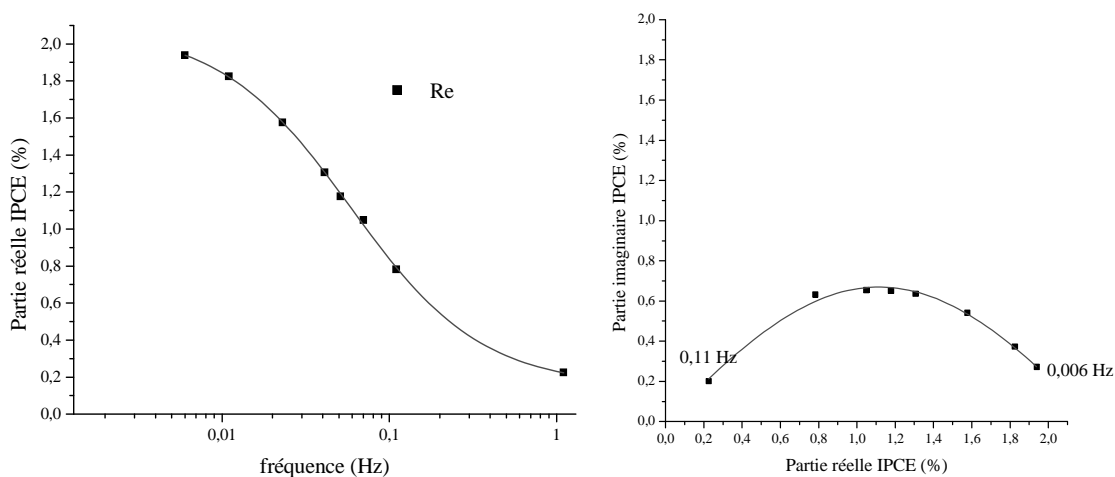


Figure IV-17 – Réponse en fonction de la fréquence – Mesure IMPS

Dans le cas de nos échantillons, l'étude IMPS se traduit par des temps de mesure extrêmement longs. La relaxation du rendement quantique avec la fréquence (diagramme IMPS) a pour origine les différents mécanismes conditionnant la collecte du photocourant : génération, diffusion à travers la nanostructure, recombinaisons et piégeage dans des états électroniques en volume. Une faible valeur du rendement quantique à fréquence nulle traduit l'effet de recombinaisons. La réponse du système calée vers des fréquences très basses est à associer à un transport par diffusion relativement lent. Il faut noter qu'en hautes fréquences, le diagramme IMPS tend vers zéro, les électrons photogénérés ne pouvant plus suivre la modulation du flux lumineux.

III. Etude par spectroscopie femtoseconde

Le dernier objectif de ce travail était la détermination de la vitesse d'injection, après excitation, d'un électron du chromophore vers le semi-conducteur dans les systèmes SnO₂/13-14. Dans ce but, il faut travailler dans le domaine temporel, photoexciter très brièvement le chromophore puis suivre l'évolution du système, c'est à dire l'ionisation du chromophore et le transfert d'électron vers le semi-conducteur. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre

1, ces phénomènes se déroulent sur des échelles de temps de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes à quelques picosecondes, c'est-à-dire bien plus courtes que ce que permettent d'étudier les meilleurs systèmes électroniques. Ces échelles de temps peuvent être atteintes en utilisant des impulsions lumineuses dont la durée doit être courte devant les temps caractéristiques des phénomènes physiques étudiés, ces impulsions pouvant être produites par des sources laser femtosecondes. La technique envisagée afin d'évaluer ces temps d'injection a donc été la spectroscopie pompe/sonde femtoseconde que nous allons à présent décrire. L'étude a été réalisée au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH-UMR CNRS 5798) dans le groupe du Dr. Fabrice Vallée.

III.1. Dispositif pompe/sonde à deux couleurs

L'injection d'un électron du chromophore excité vers la bande de conduction du dioxyde d'étain entraîne une modification du gap de celui-ci. Cette modification induisant une réponse optique via un changement de transmittance, la technique consiste donc à mesurer une différence de transmission ($\Delta T/T$) entre le semi-conducteur à l'état fondamental et après photoinjection d'un électron. Une méthode de détection synchrone différentielle est utilisée, ce qui permet de mesurer des différences de transmission de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} en réduisant les bruits parasites.

Dans une expérience de ce type, une première impulsion très énergétique, dite impulsion de pompe, arrive sur l'échantillon et induit des changements de propriétés dont on désire étudier la dynamique. La longueur d'onde de celle-ci est choisie de manière à permettre l'excitation de nos molécules ($\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm). Une deuxième impulsion, de faible énergie, dite impulsion de sonde, est envoyée sur l'échantillon avec un retard variable par rapport à la pompe. Sa faible énergie apporte l'assurance que la sonde elle-même perturbe peu le milieu. Sa longueur d'onde doit être dans une zone où le colorant absorbe peu de façon à sonder le plus sélectivement possible le changement d'absorption associé au semi-conducteur (Figure IV-18). Le retard temporel pompe/sonde est fixé par le trajet optique variable de la sonde (ou de la pompe).

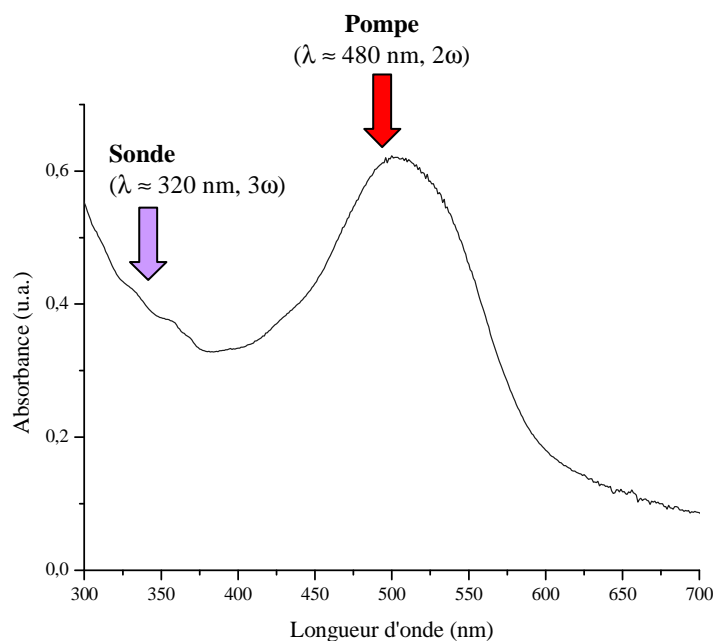


Figure IV-18 – Impulsions de pompe et de sonde par rapport au spectre d'absorption d'un film de SnO₂ déposé sur silice ultrapure modifié par le colorant 14a

Les expériences ont été menées en utilisant un oscillateur laser femtoseconde à saphir dopé titane (Ti:Saphir), fonctionnant dans l'infrarouge et est accordable sur une gamme comprise entre 780 nm et 1µm. Pour créer les longueurs d'onde nécessaires, il a été doublé (somme de fréquences $\omega+\omega$) et triplé (somme de fréquences $2\omega+\omega$) en fréquence, grâce à des cristaux de BBO (béta-borate de baryum, β -BaB₂O₄), de manière à obtenir un train d'impulsions femtosecondes dans le domaine du visible (pour exciter les chromophores) et ultraviolet (pour sonder la bande de conduction de SnO₂). Le schéma du montage est présenté Figure IV-19.

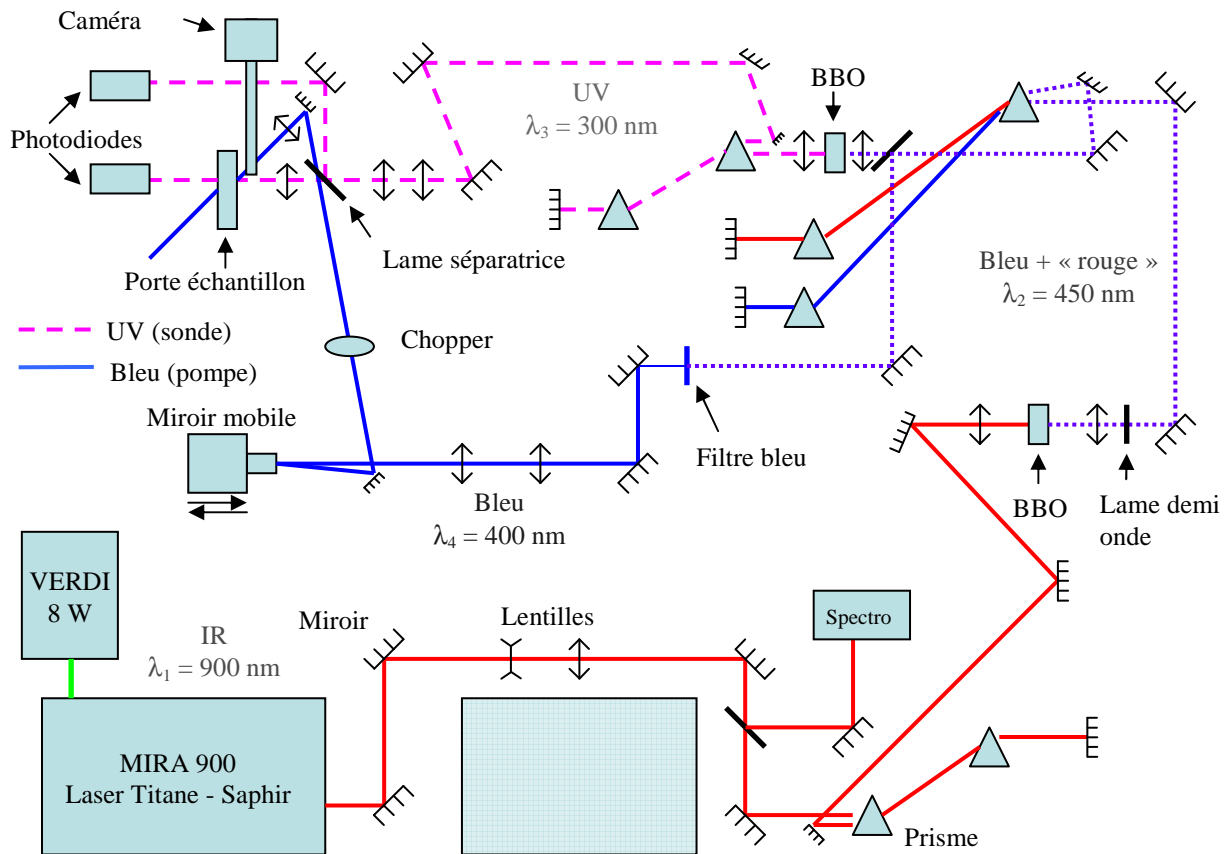


Figure IV-19 – Schéma de montage spectroscopie pompe/sonde femtoseconde deux couleurs (ici bleu/UV)

Toutes les études ont été réalisées en utilisant des impulsions infrarouges d'environ 70 femtosecondes délivrées par l'oscillateur Ti:Saphir, la source et les systèmes de génération d'harmoniques deux et trois ayant été développés au CPMOH.¹⁴⁷ Le taux de répétition du Laser (distance temporelle entre deux impulsions) est d'environ 76 MHz, soit 13 ns entre chaque impulsion (Figure IV-20), et est fixé par la longueur de la cavité (temps nécessaire pour que la lumière effectue un aller-retour dans la cavité).

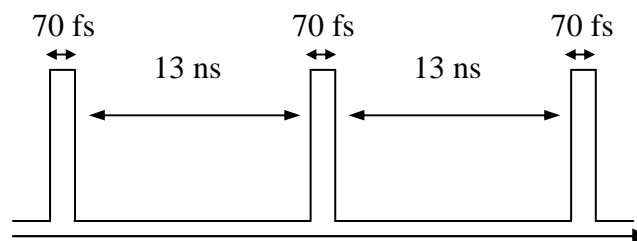


Figure IV-20 – Impulsions laser de 70 fs toutes les 13 ns

En faisant varier la longueur d'onde en sortie du dispositif Laser, de 1 μm à 900 nm, plusieurs longueurs d'ondes ont pu être essayées pour les faisceaux de pompe et de sonde,

telles que, respectivement, 500-333 nm pour $\lambda_{\text{Laser}} = 1000$ nm, 480-320 nm pour $\lambda_{\text{Laser}} = 960$ nm et 450-300 nm pour $\lambda_{\text{Laser}} = 900$ nm.

III.2. Résultats et discussion

Les systèmes SnO₂-P5/14a,d, SnO₂-P5/13d, et SnO₂-P5/RuN3, ont été étudiés en faisant varier les longueurs d'onde de pompe et de sonde. Cependant, dans tous les cas, aucune variation de transmittance n'a pu être détectée, ce qui n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'un transfert de charge.

Deux raisons peuvent être à l'origine de la non-observation du transfert dans le domaine temporel. D'une part, la cadence de répétition de la source laser utilisée étant très élevée (≈ 80 MHz), la neutralisation du chromophore photoionisé peut avoir lieu en un temps plus long que celui entre deux impulsions (environ 13 ns), interdisant toute observation d'un signal. Entre deux impulsions de pompe, le système n'a pas le temps de retourner à l'équilibre, et l'excitation est donc cumulée au cours du temps. Un régime stationnaire est alors atteint : il y a un phénomène de saturation du système. La transmittance mesurée est alors indépendante du retard temporel entre les impulsions pompe et sonde et aucun signal n'est observé. Cette situation est très probable la dynamique de neutralisation du chromophore semblant relativement lente, dans le domaine micro ou milliseconde. Cette cinétique lente peut également constituer un facteur limitant important pour le rendement des dispositifs.

D'autre part, l'amplitude du signal pourrait être trop faible du fait d'un transfert de charge peu efficace.

Une méthode pour tenter de résoudre ce problème serait d'effectuer ces expériences sur un système femtoseconde à basse cadence de répétition (1 kHz – une impulsion toutes les 1 ms), permettant de mesurer des temps de l'ordre de la milliseconde, avec cependant une beaucoup plus faible sensibilité expérimentale. Nous ne disposons malheureusement pas d'un tel dispositif pour réaliser un premier test.

IV. Discussion

Tous les systèmes à base de dioxyde d'étain testés au cours de cette étude génèrent des photocourants significatifs sous illumination indiquant qu'ils réalisent la conversion photovoltaïque. Néanmoins, leurs performances dépendent fortement du SnO₂ utilisé, de la nature du colorant et, dans une moindre mesure de l'électrolyte. Dans ce qui suit, nous allons dégager quelques tendances permettant d'interpréter ces résultats et comparer nos données à celles de la bibliographie.

Tout d'abord, les films de type SnO₂-**P5** ont généralement conduit, toutes choses égales par ailleurs, à de meilleurs résultats que les films SnO₂-**P3**, les facteurs de forme étant sensiblement plus élevés dans le premier cas. En effet, les caractéristiques courant-tension des cellules utilisant les électrodes SnO₂-**P3** sont systématiquement quasi-linéaires avec absence de plateau de photo-courant dans le domaine des potentiels négatifs. Ceci peut être relié à l'existence de fortes résistances série internes de l'ordre de quelques centaines d'Ohm.cm². Etant donné les photocourants mesurés, les chutes ohmiques associées déplacent alors le plateau de photocourant de plusieurs dizaines de mV vers les potentiels positifs comme cela a été observé expérimentalement. Ce comportement a été précédemment rapporté pour des systèmes SnO₂/RuN3 préparés à partir d'un colloïde similaire à **P3** (Solution commerciale Nyacol Products).^{127b} Il a été attribué au petit diamètre des particules de SnO₂ multipliant le nombre des joints de grains au sein de la couche ce qui diminue la vitesse de collecte des électrons photoexcités et donc favorise les phénomènes de recombinaison. En revanche, la meilleure cristallinité des électrodes de type SnO₂-**P5** a permis de limiter ces phénomènes, principalement lorsque les films ne sont pas trop épais (4 μm), ce qui a fourni des systèmes tout à fait intéressants. Ainsi, la cellule de référence de type SnO₂-**P5**/**RuN3**/Iodolyte TG-50 élaborée à partir d'un complexe polypyridyle du ruthénium commercial **RuN3** présente un rendement de 1,2 %, proche des valeurs les plus élevées rapportées pour ce système.^{25,143} Il faut néanmoins souligner que pour des films épais SnO₂-**P5** associés à certains chromophores (**14a**, **13a**), des caractéristiques quasi-linéaires ont été enregistrées ce qui indique que les facteurs énoncés ci-dessus ne sont probablement pas les seuls responsables des faibles facteurs de forme observés.

| Systemes | Réf. | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | FF | η (%) | Conditions expérimentales |
|-------------------------------|------|---------------------------------|--------------|------|------------|-------------------------------------|
| SnO ₂ -P5-2e1c/13d | - | 0,62 | 0,36 | 0,49 | 0,27 | 40 mW.cm ⁻² , 400-700 nm |
| SnO ₂ /pérylène | 26 | 3,26 | 0,45 | 0,45 | 0,89 | AM 1,5, 300-800 nm |
| SnO ₂ /pérylène | 71b | 0,24 | 0,36 | 0,35 | 0,04 | 80 mW.cm ⁻² , 400-700 nm |
| SnO ₂ /RuN3 | 25 | 12,5 | 0,33 | | 1,3 | AM 1 |
| SnO ₂ /RuN3 | 127b | 2,2 | 0,285 | 0,27 | 0,3 | 56 mW.cm ⁻² , 400-700 nm |
| SnO ₂ /RuN3 | 143 | 6,4 | 0,48 | 0,4 | 1,2 | AM 1,5 |

Tableau IV-5 - Données I-V de différents systèmes références à base de dioxyde d'étain

Les meilleures performances des cellules fabriquées à partir des colorants synthétisés dans ce travail ont été obtenues avec une cellule de type SnO₂-P5/13d/Li-I₂-CP mettant en jeu le dérivé trichloré à espaceur aromatique. Le photocourant de court-circuit est d'environ 0,62 mA.cm⁻², la phototension en circuit ouvert de 0,36V et le facteur de forme de 0,49 ce qui correspond à un rendement de 0,27 %. Ce système présente un IPCE de l'ordre de 10 % au maximum d'absorption du chromophore (500 nm), le bon accord entre le spectre d'absorption du film modifié par **13d** et la courbe IPCE confirmant que le processus de photosensibilisation est bien à l'origine du photocourant détecté. Bien que la nature exacte de l'interaction chromophore-oxyde reste mal connue, ces résultats montrent qu'il est possible de photosensibiliser des films de SnO₂ nanocristallins avec des trichloroorganoétains dotés d'un chromophore.

Les performances de cette cellule sont meilleures que celles décrites dans la bibliographie pour du SnO₂ photosensibilisé par de l'éosine Y¹⁴⁸ ou des diades de porphyrines,¹⁴⁹ et que celles obtenues au laboratoire avec des matériaux hybrides nanostructurés SnO₂-tri(hex-1-ynylstannylbutyl)pérylène.^{71b} En effet, par rapport à ce dernier exemple, le rendement a été amélioré d'un facteur 7 du fait d'un photocourant et d'un facteur de forme sensiblement plus élevés. Ce phénomène est très probablement lié à la conjonction de différents paramètres tels que la plus forte absorption du chromophore **13d** dans le visible, une épaisseur plus élevée de la couche poreuse (6-8 μm au lieu de 2 μm) assurant la chimisorption d'un nombre plus important de colorants (Absorbance au maximum d'absorption de 3,3 au lieu de 1,05) et une meilleure cristallinité du film de dioxyde d'étain permettant une évacuation plus rapide des électrons injectés vers le circuit extérieur. Les deux premiers facteurs expliquent ainsi les photocourants plus élevés et le dernier les meilleurs facteurs de forme. Cependant, ces caractéristiques restent inférieures à celles rapportées pour des électrodes de SnO₂ modifiées par un chromophore de type pérylène PPDCA (Figure

IV-21) avec lesquelles des rendements d'environ 0,9 % et des IPCE au maximum d'absorption supérieurs à 25 % ont été atteints.²⁶

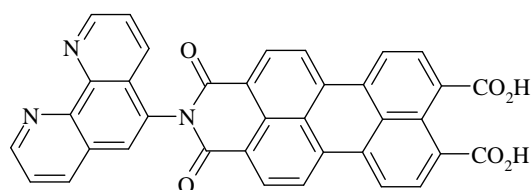


Figure IV-21 – Dérivé du pérylène PPDCA

De plus, les couches SnO₂-P5 photosensibilisées avec le complexe polypyridyle du ruthénium commercial **RuN3**, testées dans les mêmes conditions, ont conduit à un rendement encore plus élevé (1,2 %). Si l'on compare ces deux systèmes à la cellule SnO₂-P5/13d/LiI-I₂-CP, la principale différence réside dans les valeurs de photocourant obtenues, celui-ci générant des courants beaucoup plus faibles. Bien que les mesures en solution montrent que l'orbitale BV des chromophores synthétisés dans ce travail est largement au-dessus du bas de la bande de conduction du dioxyde d'étain, l'efficacité du transfert semble donc moindre dans les systèmes étudiés dans ce travail. Si la bande d'absorption plus large du complexe **RuN3** dans le domaine du visible est une origine possible des meilleures performances observées avec ce colorant, ce facteur ne permet pas d'interpréter les différences entre les systèmes à base des chromophores **13d** et PPDCA, ces deux molécules ayant des spectres d'absorption similaires. En revanche, il est possible que dans le cas de **13d** une partie des chromophores déposés soient inactifs dans le processus de transfert d'électron du fait d'un faible couplage avec la surface ou de l'existence d'interactions intermoléculaires modifiant l'énergie du premier niveau excité. La possibilité de ce dernier phénomène est en effet étayée par l'arrangement des noyaux pérylène observée dans la structure de **12a**. Il faut enfin mentionner que les mesures d'IPCE dépendent fortement de la fréquence de modulation.

Les systèmes obtenus par greffage de trialcynylorganoétains **14** ont donné de moins bons résultats. Ainsi, le système le plus efficace de type SnO₂-P5/14a/Iodolyte TG-50 a conduit à un rendement maximum de 0,15 % pour des surfaces variant de 0,25 à 1 cm². Bien que ce rendement soit sensiblement supérieur à celui obtenu au laboratoire avec des matériaux hybrides de type SnO₂-tri(hex-1-ynylstannylbutyl)pérylène,^{71b} l'utilisation de couches pas trop épaisses (4 μm) et un lavage à l'acide chlorhydrique des couches après greffage ont été nécessaires pour obtenir des réponses reproductibles avec des facteurs de forme suffisamment élevés. En effet, à forte concentration en précurseur et/ou à forte épaisseur de couche,

l'électrolyte semble avoir des difficultés à diffuser dans les films quelle que soit la nature de l'électrode de SnO_2 utilisée (**P3** ou **P5**). Compte tenu de la sensibilité des trialcynylétains à l'hydrolyse, une interprétation possible consiste à postuler la condensation de dérivés alcynylés partiellement hydrolysés à l'aide de molécules d'eau adsorbées à la surface conduisant à des oligomères via la formation de ponts Sn-O-Sn entre molécules de colorant. Ces oligomères, peu ou pas liés à la surface, ne permettant pas le transfert électronique, pourraient obstruer partiellement les nanopores limitant ainsi la diffusion de l'électrolyte dans la couche et son accès aux molécules greffées effectivement actives. Néanmoins, les clichés MEB réalisés sur des films avant et après chimisorption des composés **14** ne présentent aucune évidence de la diminution de la porosité des films après coloration (Figure IV-22). Des mesures de microscopie haute résolution seraient donc nécessaires pour valider cette hypothèse.

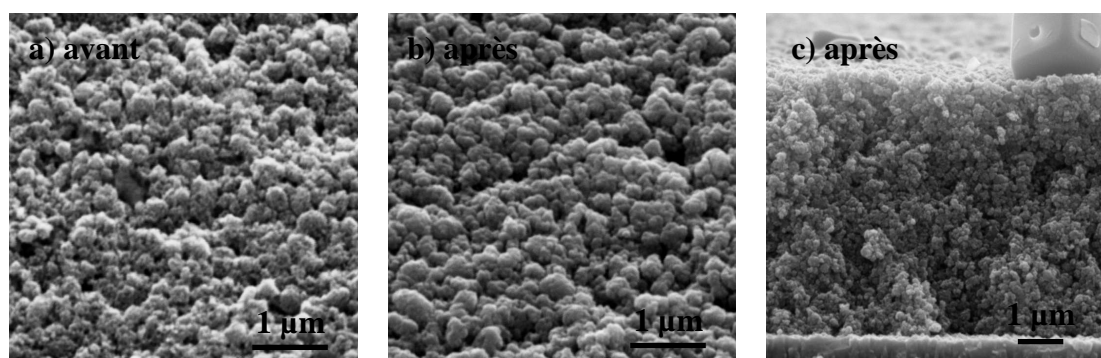


Figure IV-22 – Clichés MEB de a) film nu, b) et c) film coloré

Les considérations précédentes nous ont permis de discuter les valeurs modestes de photocourant et de facteur de forme déterminées pour les nouveaux systèmes étudiés dans ce mémoire. De plus, les phototensions en circuit ouvert des systèmes SnO_2 -**P3**-**P5**/**13**-**14**/Iodolyte TG-50 sont relativement faibles, c'est-à-dire toutes inférieures à 0,37 V. En effet, sous illumination, les électrons photoexcités dans le colorant sont transférés vers la bande de conduction du semi-conducteur. Par conséquent, le pseudo-niveau de Fermi, ou en d'autres termes le potentiel électrochimique du film de dioxyde d'étain nanostructuré, est déplacé vers une valeur proche de celle du bas de la bande de conduction, et la phototension maximum qui peut être atteinte correspond à la différence d'énergie entre le pseudo-niveau de Fermi du semi-conducteur sous illumination et le potentiel du médiateur rédox présent dans l'électrolyte. Sachant que le potentiel rédox E_{ox} du couple $\text{I}^{\cdot}/\text{I}_3^-$ est de + 0,38 V/ENH²⁶ et que le bas de la bande de conduction de SnO_2 est vers 0 V/ENH, la phototension maximum

délivrable par ces systèmes en présence de l'Iodolyte TG-50 est donc de l'ordre de 0,40 V, valeur sensiblement plus élevée que celles expérimentalement observées. Les faibles valeurs de facteur de forme et de phototension en circuit ouvert sont donc très probablement liées à des réactions de recombinaison de charge à l'interface électrode nanocristalline/électrolyte de type $2 e^- + I_3^- \rightarrow 3 I^-$. Les essais pour augmenter les phototensions en circuit-ouvert par modification de la nature de l'électrolyte n'ont pas été couronnés de succès. En effet, bien que la phototension maximum théorique délivrable par un système SnO₂-colorant en présence du couple Br⁻/Br₂ soit de l'ordre de 1 V,²⁶ la valeur maximale mesurée pour une cellule de type SnO₂-**P3/14a**/Br⁻/Br₂ ne dépasse pas 0,42 V. De plus, les couches modifiées ne sont pas stables chimiquement en présence de ce médiateur rédox, les études par spectroscopie optique et par microscopie électrolyte à balayage indiquant que le chromophore se dégrade sans que la couche de dioxyde d'étain poreuse soit affectée (Figure IV-23).

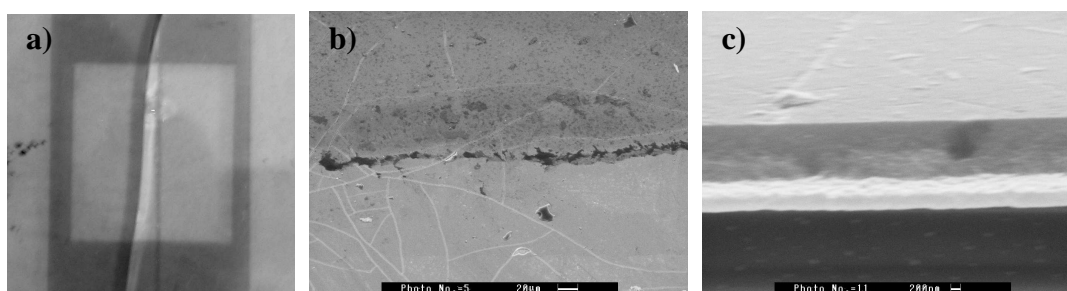


Figure IV-23 - Photographie (a) et clichés MEB (surface (b) et tranche (c)) d'un film décoloré après utilisation de l'électrolyte à base de Br⁻/Br₂

Enfin, il faut remarquer que la nature de l'espaceur, alkylène ou phénylène, a peu d'influence sur l'efficacité globale des différents systèmes testés. En effet, aucune amélioration n'a été notée lorsque le chromophore **14d** a été utilisé à la place de **14a**, tandis que **13d** a conduit à des rendements légèrement meilleurs que **13a**. Ce résultat tend à prouver que dans nos systèmes le processus d'injection s'effectue plutôt par effet tunnel qu'à travers l'espaceur.

De plus, une étude par modélisation moléculaire (MM2) sur une structure simplifiée des composés **12** (Figure IV-24) a permis d'obtenir des informations intéressantes sur l'orientation de l'espaceur phénylène par rapport au noyau pérylène et sur la longueur de l'espaceur (distance entre l'atome d'étain et le noyau pérylène). Ainsi, d'une part, l'angle entre les plans formés par l'espaceur phénylène et le noyau pérylène est d'environ 76°, induisant l'absence de délocalisation sur l'espaceur, et d'autre part, la distance entre l'atome

d'étain et le noyau pérylène est relativement similaire dans les deux cas, avec 5,7 Å pour **12a** et 6,3 Å pour **12d**.

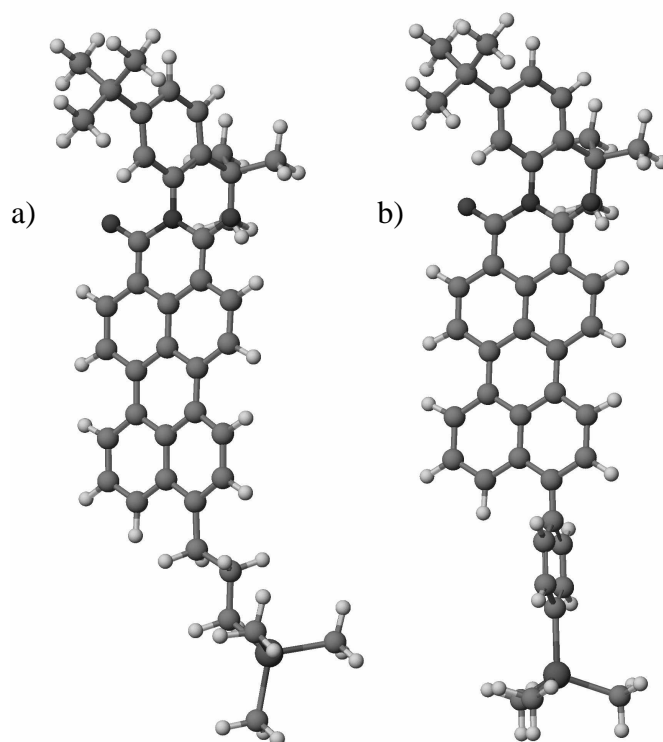


Figure IV-24 – Structure de **12a** (a) et **12d** (b) obtenues par modélisation MM2

Les résultats obtenus sur des systèmes à base de dioxyde d'étain nanoporeux et nanocristallin confirment qu'il est difficile de reproduire avec SnO₂ les performances les plus remarquables des cellules hybrides à oxyde photosensibilisé à base de dioxyde de titane (11 %) ¹⁸ ou d'oxydes mixtes (4-6 %), ^{143,150} du fait des propriétés intrinsèques du dioxyde d'étain (densité d'état faible dans le bas de la bande de conduction, force motrice de collecte des électrons plus faible) comme l'analyse bibliographique effectuée au chapitre 1 l'avait suggérée.

Les essais préliminaires mettant en jeu le chromophore **13d** et les oxydes mixtes SnO₂-ZnO et SnO₂-TiO₂ révèlent que leurs caractéristiques I-V sont représentatives de piles photoélectrochimiques mais les photocourants de court-circuit restent faibles par rapport à ceux décrits pour RuN3. ^{143,150}

| Systèmes | Réf. | I_{cc} (mA.cm ⁻²) | V_{co} (V) | FF | η (%) | Conditions expérimentales |
|--|------|---------------------------------|--------------|------|------------|-------------------------------------|
| SnO ₂ -ZnO/ 13d | - | 0,43 | 0,34 | 0,54 | 0,20 | 40 mW.cm ⁻² , 400-700 nm |
| SnO ₂ -ZnO/RuN3 | 25 | 14,0 | 0,60 | | 4,9 | AM 1 |
| SnO ₂ -ZnO/RuN3 | 143 | 11,2 | 0,69 | 0,67 | 5,2 | AM 1,5 |
| SnO ₂ -TiO ₂ /RuN3 | | 10,9 | 0,66 | 0,54 | 3,9 | |

Tableau IV-6 – Données I-V de différents systèmes références à base d'oxydes mixtes

En résumé, les systèmes réalisés et étudiés dans ce mémoire ont démontré des performances en deçà des dispositifs photoélectrochimiques à base de dioxyde d'étain ou de dioxyde de titane les plus performants. Malgré cela, plusieurs pistes pour améliorer les rendements de conversion peuvent être proposées.

Tout d'abord, il serait intéressant d'améliorer la diffusion de l'électrolyte dans la couche, afin de permettre un mouillage en profondeur des couches, et ainsi réduire efficacement le chromophore oxydé. Par ailleurs, il faudrait poursuivre les essais sur la modification chimique de surface des couches de SnO₂, notamment sur la dépendance de la réponse photoélectrochimique en fonction de l'épaisseur des couches et de la concentration en chromophore de la solution de greffage, et essayer de comprendre les différences de réponse entre les systèmes à base de trichlorés **13** et trialcynylés **14**. D'autre part, il serait intéressant de poursuivre les essais sur les oxydes mixtes, notamment avec le système « cœur-écorce » SnO₂-ZnO.

V. Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré la possibilité de modifier chimiquement des films nanoporeux et nanocristallins de dioxyde d'étain par des organotrithloroétains **13** et des organotrialcynylétains **14** de manière efficace et assez similaire. Ces couches photosensibilisées ont été utilisées comme électrodes dans des dispositifs photoélectrochimiques. Le système le plus performant réalisé et étudié dans cette étude, SnO₂-**P5-2e1c/13d**/LiI-I₂-CP, présente un photocourant de court-circuit I_{cc} maximum de 0,62 mA.cm⁻², une phototension en circuit ouvert V_{co} de 0,36 V conduisant à un facteur de forme de 0,49, un rendement de conversion de 0,27 % pour un IPCE maximal de 10 % à 500 nm. Ces résultats, en nette progression par rapport au système précédemment étudié au laboratoire ($I_{cc} = 0,24$ mA.cm⁻², $V_{co} = 0,36$ V, FF = 0,35, $\eta = 0,037$ %, IPCE ($\lambda = 395$ nm) =

16 %), restent néanmoins plus faibles que ceux décrits pour des systèmes proches dans la bibliographie. Par ailleurs, d'importantes variations ont été observées selon le système utilisé et les conditions de mesures, témoignant de la grande complexité de ces cellules photoélectrochimiques.

D'autre part, la détermination de la vitesse d'injection n'a pu être déterminée par spectroscopie pompe/sonde femtoseconde, aucun signal n'ayant été observé. Une explication serait que la neutralisation du chromophore photoionisé, via recombinaison, aurait lieu en un temps plus long que celui entre deux impulsions (environ 13 ns), interdisant toute observation d'un signal. On aurait donc un phénomène d'injection « rapide » et des phénomènes de recombinaison, entre les électrons de la bande de conduction du SnO₂ et le chromophore, très lents entraînant une saturation du système.

CHAPITRE V CONCLUSION GENERALE

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, une nouvelle voie de photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des chromophores organiques a été développée. Notre approche a consisté à préparer des organostanniques photoactifs greffables par voie liquide sur oxyde, les 9-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)- et 9-(4-trihex-1-ynylstannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-carboximide **14a,d** et les 9-(3-trichlorostannylpropyl)- et 9-(4-trichlorostannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **13a,d**, de manière à assurer un lien covalent fort entre oxyde et chromophore ce qui devait être un gage de stabilité des dispositifs fabriqués avec ces systèmes. Ces colorants contiennent un chromophore de type N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide absorbant fortement dans le visible et encombré pour limiter les phénomènes d'agrégation, une tête hydrolysable de type trichloro- et trialcynylstannyle et un espaceur de type alkylène ou arylène susceptible de moduler la nature du lien oxyde-chromophore.

L'alcynylation des trichloroorganoétains **13a,d**, issus d'une réaction de coupure électrophile des analogues tricyclohexylés par le tétrachlorure d'étain, a fourni les molécules cible **14a,d** en quantité suffisante pour poursuivre le travail. L'obtention des tricyclohexylorganoétains **12a-b** fut le principal verrou synthétique à résoudre. Pour les deux espaceurs envisagés, la voie la plus efficace s'est avérée être une variante du couplage de Stille mettant en jeu un monoorganoétain et le 9-bromo-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide **9**.

Les études réalisées en solution par spectroscopie d'absorption et par spectroscopie d'émission de fluorescence sur les composés **12a-d** ont révélé que ces molécules étaient relativement peu polaires à l'état fondamental et à l'état excité. Cependant, les niveaux d'énergie des orbitales frontières des composés **12a-d** et **14a,d**, évaluées à partir de mesures électrochimiques et optiques, possèdent les valeurs adéquates pour photosensibiliser le dioxyde d'étain mais aussi le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Par ailleurs, trois nouvelles structures cristallines de tricyclohexylorganoétains ont été décrites, notamment celle du 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-carboximide **12a** qui confirme que la présence du groupement 2,5-di-*tert*-butylphényle limite l'interaction des cœurs "pérylène" à l'état solide.

Parallèlement, des films nanocristallins et nanoporeux de dioxyde d'étain d'épaisseur variant de 500 nm à 8 μm ont été élaborés sur verre conducteur à partir de différentes solutions colloïdales de nanoparticules de dioxyde d'étain dont la structure, la texture et la morphologie ont été complètement caractérisées. Les couches préparées à partir des particules synthétisées par voie hydrothermale (**P5**) présentent des caractéristiques proches des électrodes de SnO_2 les plus efficaces pour la conversion photovoltaïques décrites dans la bibliographie. En effet, elles sont constituées d'un réseau de grains formés de nanocristallites de SnO_2 cassitérite agrégées de diamètre variant de 9 à 18 nm, l'empilement de ces grains conduisant à une structure fortement poreuse (45 %) dans la gamme des grands mésopores (20-70 nm) de surface spécifique intéressante ($70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Ces électrodes nanoporeuses de dioxyde d'étain réagissent efficacement et de façon comparable avec les composés **13** et **14**, pour conduire à des électrodes modifiées absorbant fortement dans le visible. Si la réactivité des trialcynylorganoétains **14** est conforme aux études antérieures effectuées au laboratoire, ce travail constitue à notre connaissance le premier exemple de modification chimique de surface d'oxydes par des trichloroorganoétains. Puis, des cellules photoélectrochimiques ont été fabriquées avec ces électrodes modifiées. Le système le plus performant de cette étude, SnO_2 -**P5-2e1c/13d**/LiI-I₂-CP, présente un photocourant de court-circuit I_{cc} maximum de $0,62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, une phototension en circuit ouvert V_{co} de $0,36 \text{ V}$ et un facteur de forme de $0,49$ ce qui conduit à un rendement de conversion η de $0,27 \%$ avec un IPCE maximal de 10% au maximum d'absorption du chromophore ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$). Ces résultats, en nette progression par rapport au système précédemment étudié au laboratoire ($I_{\text{cc}} = 0,24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{co}} = 0,36 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,35$, $\eta = 0,037 \%$, $\text{IPCE}(\lambda_{395 \text{ nm}}) = 16 \%$), restent néanmoins plus faibles que ceux décrits pour des systèmes proches dans la bibliographie.²⁶ Les importantes variations observées lors de cette étude, selon le système utilisé et les conditions de mesures, révèlent la grande complexité de ces cellules photoélectrochimiques, multi-interfaces. De plus, les essais de détermination des vitesses d'injection dans le semi-conducteur par spectroscopie femtoseconde ont été infructueux, probablement du fait des cinétiques de retour à l'équilibre très lentes par rapport à la cadence des impulsions utilisées dans cette technique. Enfin, il faut souligner que la présence d'un espaceur phénylène n'a pas d'effet sensible sur l'efficacité de ces systèmes, probablement du fait de l'orientation de ce noyau aromatique par rapport au cœur

« pérylène », une modélisation par mécanique moléculaire ayant démontré l'absence de conjugaison entre ces deux systèmes π .

En résumé, les systèmes réalisés dans ce mémoire, ont démontré des performances en deçà des dispositifs photoélectrochimiques à base d'oxyde semi-conducteur les plus performants. Cependant, nous pouvons avancer plusieurs idées afin d'améliorer les rendements de conversion.

Tout d'abord, il faudrait améliorer la diffusion de l'électrolyte dans la couche pour permettre un mouillage en profondeur des couches, et réduire ainsi efficacement le chromophore oxydé. Une possibilité serait d'optimiser la taille des nanoparticules de SnO_2 en modulant le temps du traitement hydrothermal. Par ailleurs, il faudrait reprendre les travaux sur la modification chimique de surface des films de SnO_2 , en se focalisant sur la dépendance de la réponse photoélectrochimique en fonction de l'épaisseur des couches, de la concentration en chromophore de la solution de greffage, et la nature du précurseur.

D'autre part, les systèmes « cœur-écorce » de type SnO_2 -ZnO ont conduit à des résultats préliminaires encourageants avec le dérivé trichloré **13d**, avec un photocourant de court-circuit I_{cc} maximum de $0,43 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une phototension en circuit ouvert V_{co} de $0,34 \text{ V}$, un facteur de forme de $0,54$ et un rendement de conversion η de $0,20 \%$. Ces systèmes mériteraient donc des études plus approfondies.

CHAPITRE VI PARTIE EXPERIMENTALE

I. Synthèse des chromophores

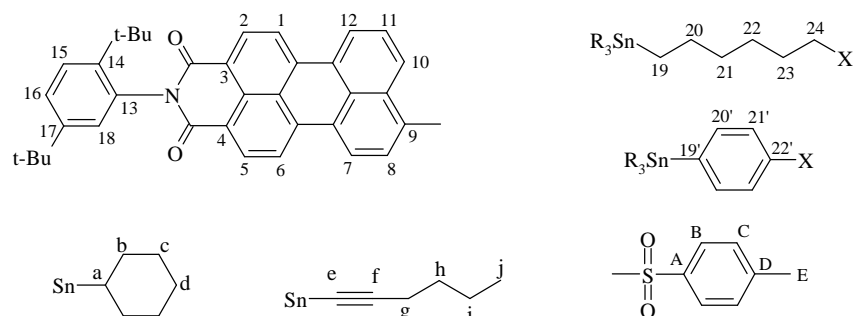
I.1. Appareillages et techniques

Solvants et réactifs :

Les produits commerciaux utilisés proviennent, pour la plupart, des sociétés Aldrich et Acros et ont été utilisés sans purification préalable, sauf mention particulière dans le mode opératoire. Les solvants de synthèse ont été séchés et distillés avant utilisation selon les procédés classiques : l'éther diéthylique (Et₂O), le tétrahydrofurane (THF) et le dioxane sur sodium/benzophénone ; le chloroforme (CHCl₃) et le dichlorométhane (CH₂Cl₂) sur CaH₂ et l'acétone sur K₂CO₃. Les solvants utilisés pour les purifications sur gel de silice ont été utilisés sans autre purification, sauf l'éther de pétrole (40-65°C) qui a été distillé afin d'éliminer les résidus lourds. Le dérivé 6-hydroxyhexyltricyclohexylétain était disponible au laboratoire et a été utilisé après purification par recristallisation.

Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹H, du carbone ¹³C et de l'étain ¹¹⁹Sn :

Les spectres RMN du ¹H, ¹³C et ¹¹⁹Sn ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance 300, DPX 200 et AC 250. La nature des solvants deutérés utilisés est précisée pour chaque produit et les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour les spectres RMN ¹H et ¹³C, et au tétraméthylstannane pour les spectres RMN ¹¹⁹Sn. Les abréviations utilisées pour définir les différents systèmes en RMN du ¹H sont : **s** pour un singulet, **d** pour un doublet, **t** pour un triplet, **q** pour un quadruplet, **dd** pour un doublet de doublet, **td** pour un doublet de triplet, **t_{app}** pour un triplet apparent et **m** pour un multiplet complexe ou un massif. Les attributions proposées pour les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été déduites des informations fournies par les spectres 1D et les cartes 2D de corrélation COSY ¹H-¹H, HMQC ¹H-¹³C (à une liaison) et HMBC ¹H-¹³C (à deux liaisons).

Notation des positions :Chromatographies sur colonne et sur couche mince :

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice *MERCK Geduran® Si 60* (40-63 μm) et les chromatographies sur couches minces (CCM) sur des plaques de silice, *sds*, gel de silice 60F254 60 A-15 μm .

Analyses centésimales :

Les analyses centésimales des différents produits ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Vernaison (France).

Spectrométrie d'absorption électronique :

Les spectres UV-visible en solution dans le dichlorométhane ont été enregistrés dans des cuves en quartz à l'aide des spectrophotomètres Hewlett Packard 8453 et Varian Cary 5000.

Spectrofluorimétrie :

Les spectres de fluorescence en solution dans le dichlorométhane ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Hitachi F-4500.

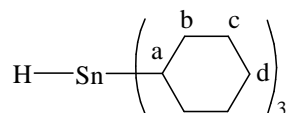
Spectrométrie de masse :

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil VG Autospec-Q travaillant en mode impact électronique (EI – 70 eV) ou en mode FAB (positif, matrice NBA), ...

I.2. Synthèses

I.2.1. *Espaceurs de type alkyltricyclohexylétain*

Hydruure de tricyclohexylétain (**1**)



Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'une ampoule isobare et d'une agitation magnétique, sont placés sous azote 7,37 g (195 mmol.) de borohydruure de sodium sur lesquels sont transférés à 5°C, à l'aide d'une canule, 75 mL d'eau préalablement dégazée puis 300 mL d'éther éthylique dégazé sont additionnés goutte-à-goutte via une ampoule isobare. Puis, 30 g (77,9 mmol.) d'hydroxyde de tricyclohexylétain ont ajoutés sous courant d'azote, à 5°C à l'aide un rectificateur relié au ballon tricol par un tuyau souple. Le mélange est agité à température ambiante pendant 48 heures sous argon sec. Le mélange est ensuite filtré sur fritté et le filtrat extrait avec de l'éther éthylique. Les phases étherées sont séchées sur MgSO₄ anhydre puis la solution est concentrée sous pression réduite. L'huile opaque obtenue est purifiée par distillation à la Kugelrohr (Eb(10⁻³ mmHg) = 160°C) et conduit à 26 g (70,4 mmol.) de **1** (Rdt = 90 %). Ce produit est conservé au réfrigérateur sous azote à l'abri de la lumière.

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

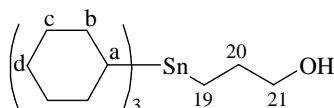
5,35 (s, ¹J(¹H-^{119/117}Sn) = 1477 Hz, 1H, H-Sn) ; 2,15-1,30 (m, 33H, H_{a,b,c,d}).

RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

33,9 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 17 Hz) ; 29,9 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 53 Hz) ; 28,0 (C_d, ⁴J(¹³C-^{119/117}Sn) = 6 Hz) ; 26,7 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 344 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-92,4

I.2.1.1. Les dérivés ω -hydroxylés3-hydroxypropyltricyclohexylétain (2a)

Dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, un mélange de 2,36 g (40,7 mmol.) d'alcool allylique, 12 g (32,5 mmol.) de **1** et 0,20 g (1,3 mmol.) d'AIBN est chauffé à 110°C pendant 5 heures sous azote sec. Après retour à la température ambiante, 0,20 g d'AIBN sont ajoutés et le chauffage est poursuivi pendant 12h à 110°C. Après évaporation de l'alcool allylique en excès, le solide clair obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (gradient d'éluion : éther de pétrole/acétate d'éthyle 100:0 à 80:20 [v:v], Rf = 0,62). Après séchage sous pression réduite et recristallisation dans de l'éther de pétrole, 12,10 g (28,3 mmol.) de **2a** sont obtenus sous la forme de cristaux blancs (Rdt = 87 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

3,58 (td, $J = 6,7 \text{ Hz}$, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 2H, H_{21}) ; 1,90-1,15 (m, 35H, $\text{H}_{a,b,c,d}$ et H_{20}) ; 0,72 (m, $J = 9 \text{ Hz}$ 2H, H_{19}).

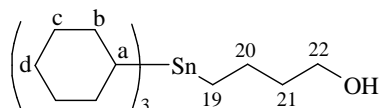
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

67,1 (C_{21} , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 61 \text{ Hz}$) ; 32,6 (C_b , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$) ; 30,6 (C_{20} , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 17 \text{ Hz}$) ; 29,5 (C_c , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 54 \text{ Hz}$) ; 27,5 (C_d , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 6 \text{ Hz}$) ; 26,3 (C_a , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 326 \text{ Hz}$) ; 1,90 (C_{19} , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 257 \text{ Hz}$).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-63,4

4-hydroxybutyltricyclohexylétain (2b)



Même mode opératoire que pour le composé **2a** avec 3 g (41,6 mmol.) de 3-butén-1-ol, 11,6 g (31,4 mmol.) de **1** et 0,50 g (3 mmol.) d'AIBN. Après évaporation du 3-butén-1-ol en excès, une purification par chromatographie sur gel de silice (gradient d'éluion : éther de pétrole/acétate d'éthyle 100:0 à 50:50 [v:v], $R_f(70/30) = 0,4$) suivie d'une recristallisation dans l'éther de pétrole, conduit à 9,73 g (22 mmol.) de **2b** sous la forme de cristaux blancs (Rdt = 70 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

3,67 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H_{22}) ; 1,86-1,22 (m, 37H, $\text{H}_{a,b,c,d}$ et $\text{H}_{20,21}$) ; 0,78 (m, 2H, H_{19}).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

62,9 (C_{22}) ; 38,4 (C_{21}) ; 32,7 (C_b , $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16$ Hz) ; 29,6 (C_c , $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz) ; 27,5 (C_d , $^4J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 6$ Hz) ; 26,3 (C_a , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 320$ Hz) ; 23,78 (C_{20} , $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 18$ Hz) ; 6,83 (C_{19} , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 246$ Hz).

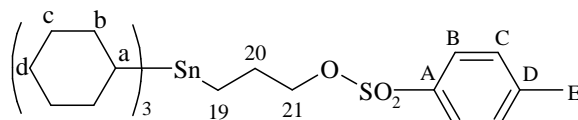
RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-65,4

I.2.1.2. Les dérivés ω -tosylés

3-tosyloxypropyltricyclohexylétain (**3a**)

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{SnSO}_3$ MM = 581,45 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 5,0 g de chlorure de tosylo recrystallisé (26,2 mmol.) sont ajoutés à 5°C à une solution

de 8,0 g de **2a** (18,7 mmol.) dans 19 mL de pyridine (235,9 mmol.) à l'aide d'un rectificateur relié au tricol par un tuyau souple. Le mélange est agité pendant 5h à une température inférieure à 20°C puis hydrolysé en milieu acide (HCl 10 %) en maintenant la température inférieure à 20°C. Après extraction à l'éther éthylique, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (gradient d'éluion : éther de pétrole/éther éthylique 100:0 à 50:50 [v:v], R_f = 0,64). Après séchage sous pression réduite, 5,3 g (9,1 mmol.) de **3a** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc (Rdt = 49 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

7,81 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_B) ; 7,35 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_C) ; 3,95 (t, J = 7 Hz, 2H, H₂₁) ; 2,46 (s, 3H, H_E) ; 1,90-1,15 (m, 35H, H₂₀ et H_{a,b,c,d}) ; 0,59 (m, J = 9 Hz, 2H, H₁₉).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

144,8 (C_A) ; 133,6 (C_D) ; 130,0 (C_B) ; 128,1 (C_C) ; 74,1 (C₂₁, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 65 Hz) ; 32,5 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 29,5 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 54 Hz) ; 27,4 (C_d, ⁴J(¹³C-^{119/117}Sn) = 6 Hz) ; 26,9 (C₂₀, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 14 Hz) ; 26,3 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 329 Hz) ; 21,9 (C_E) ; 1,5 (C₁₉, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 241 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-64,6

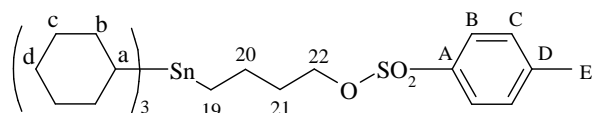
Microanalyse : calculé % C : 57,9 ; % H : 8,0 ; % S : 5,5 ; % Sn : 20,4

trouvé % C : 58,4 ; % H : 8,1 ; % S : 5,9 ; % Sn : 20,5

SM-EI (m/z) : 499 (M⁺-Cy)

4-tosyloxybutyltricyclohexylétain (3b)

C₂₉H₄₈SnSO₃ MM = 595,48 g.mol⁻¹



Même mode opératoire que pour **3a** avec 3,3 g de chlorure de tosylo recrystallisé (17,3 mmol.), 5,0 g (11,3 mmol.) de **2b**, 12 mL de pyridine et un temps d'agitation de 8h. Après traitement, une purification par chromatographie sur gel de silice (gradient d'éluion : éther de pétrole distillé/éther éthylique 100:0 à 70:30 [v:v], Rf = 0,80) conduit à 5,4 g (9 mmol.) de **3b** sous la forme d'un solide blanc (Rdt = 80 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

7,77 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_B) ; 7,32 (d, J = 7,9 Hz, 2H, H_C) ; 4,04 (t, J = 12,4 Hz, 2H, H_{22}) ; 2,42 (s, 3H, H_E) ; 1,85-1,1 (m, 37H, $\text{H}_{\text{a,b,c,d}}$ et $\text{H}_{20,21}$) ; 0,62 (m, 2H, H_{19}).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

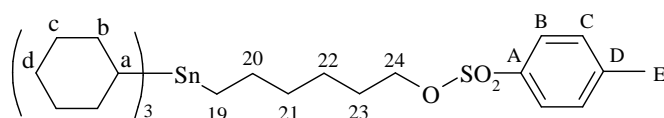
144,7 (C_A) ; 133,5 (C_D) ; 129,9 (C_B) ; 128,0 (C_C) ; 70,2 (C_{22}) ; 34,2 (C_{21} , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 54$ Hz) ; 32,5 (C_b , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16$ Hz) ; 29,4 (C_c , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz) ; 27,3 (C_d) ; 26,1 (C_a , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 324$ Hz) ; 23,2 (C_{20} , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 17$ Hz) ; 21,7 (C_E) ; 6,0 (C_{19} , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 257$ Hz).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-65,6

6-tosyloxyhexyltricyclohexylétain (**3c**)

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{SnSO}_3$ MM = 623,53 g.mol $^{-1}$



Même mode opératoire que pour **3a** avec 7,2 g (38 mmol.) de chlorure de tosylo recrystallisé, 12,62 g (26,9 mmol.) de 6-hydroxyhexyltricyclohexylétain **2c**, 35 mL de pyridine et un temps de réaction de 8h. Après traitement, une purification par chromatographie sur gel de silice (gradient d'éluion : éther de pétrole distillé/éther éthylique 100:0 à 50:50 [v:v], Rf = 0,80) fournit 12,6 g (20,2 mmol.) de **3c** sous la forme d'un solide blanc (Rdt = 75 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

7,77 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H_B) ; 7,32 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H_C) ; 4,00 (t, $J = 13$ Hz, 2H, H_{24}) ; 2,42 (s, 3H, H_E) ; 1,85-1,1 (m, 42H, $H_{a,b,c,d}$ et $H_{20,21,22,23}$) ; 0,68 (m, 2H, H_{19}).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

144,7 (C_A) ; 133,4 (C_D) ; 129,9 (C_B) ; 128,0 (C_C) ; 70,8 (C_{24}) ; 34,8 (C_{21} , $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz) ; 32,5 (C_b , $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16$ Hz) ; 29,5 (C_c , $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 53$ Hz,) ; 29,0 (C_{22}) ; 27,4 (C_d) ; 27,2 (C_{23}) ; 26,1 (C_a , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 322$ Hz) ; 25,0 (C_{20}) ; 21,7 (C_E) ; 6,8 (C_{19} , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 266$ Hz).

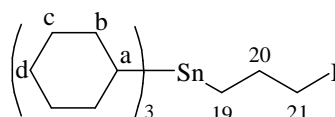
RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-64,9

I.2.1.3. Les dérivés ω -iodés

3-iodopropyltricyclohexylétain (4a)

$\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{SnI}$ MM = 537,16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, 3,87 g d'iodure de sodium (25,8 mmol.) sont ajoutés sous azote à une solution de 3,0 g de **3a** (5,16 mmol.) dans 30 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté au reflux de l'acétone pendant 15h. Après extraction à l'éther éthylique, lavage à neutralité, séchage sur MgSO_4 et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : *n*-pentane, $R_f = 0,8$). Après séchage sous pression réduite, 1,94 g de **4a** (3,6 mmol.) sont obtenus sous la forme d'un solide blanc (Rdt = 70 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

3,16 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, H_{21}) ; 2,01 (m, 2H, H_{20}) ; 1,90-1,15 (m, 33H, $H_{a,b,c,d}$) ; 0,79 (m, $J = 8$ Hz, 2H, H_{19})

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

32,6 (C_b , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 17 \text{ Hz}$) ; 32,4 (C_{21}) ; 29,5 (C_c , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 53 \text{ Hz}$) ;
27,4 (C_d) ; 26,5 (C_a , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 327 \text{ Hz}$) ; 12,3 (C_{20} , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$) ;
8,7 (C_{19} , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 233 \text{ Hz}$).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-67

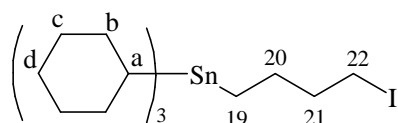
Microanalyse : calculé % C : 47,0 ; % H : 7,3 ; % I : 23,6 ; % Sn : 22,1

trouvé % C : 47,4 ; % H : 7,4 ; % I : 22,2 ; % Sn : 20,9

SM-EI (m/z) : 455 ($\text{M}^+ - \text{Cy}$)

4-iodobutyltricyclohexylétain (4b)

$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{SnI}$ MM = 551,18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Même mode opératoire que pour **4a** avec 7,54 g (50,3 mmol.) d'iodure de sodium, 6,0 g (10,1 mmol.) de **3b**, 50 mL d'acétone anhydre et un temps de réaction de 20h. Après traitement, une purification par chromatographie sur gel de silice (éluant : *n*-pentane, $R_f = 0,95$) fournit 5,2 g (9,4 mmol.) de **4b** sous la forme d'un solide blanc ($R_{dt} = 93 \%$).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

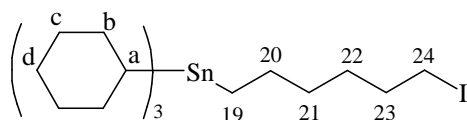
3,24 (t, $J = 14 \text{ Hz}$, 2H, H_{22}) ; 1,90-1,15 (m, 37H, $\text{H}_{a,b,c,d}$ et $\text{H}_{20,21}$) ; 0,75 (m, 2H, H_{19}).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

38,6 (C_{22}) ; 32,7 (C_b , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$) ; 29,6 (C_c , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 53 \text{ Hz}$) ;
28,3 (C_{21}) ; 27,5 (C_d , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 5 \text{ Hz}$) ; 26,3 (C_a , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 324 \text{ Hz}$) ;
7,17 (C_{20}) ; 5,6 (C_{19} , $\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 257 \text{ Hz}$).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-65,0

6-iodohexyltricyclohexylétain (4c)C₂₄H₄₅SnI MM = 579,23 g.mol⁻¹

Même mode opératoire que pour **4a** avec 16,8 g (112 mmol.) d'iodure de sodium, 14 g (22,5 mmol.) de **3c**, 100 mL d'acétone anhydre et un temps de réaction de 12h. Après traitement, une purification par chromatographie sur gel de silice (éluant : *n*-pentane, R_f = 0,70) conduit à 10,9 g (18,8 mmol.) de **4c** sous la forme d'un solide blanc (Rdt = 84 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

3,19 (t, J = 14 Hz, 2H, H₂₄) ; 1,95-1,15 (m, 37H, H_{a,b,c,d} et H_{20,21,22,23}) ; 0,78 (m, 2H, H₁₉).

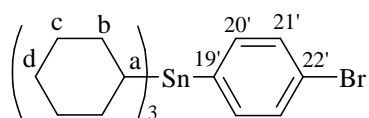
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

34,1 (C₂₃) ; 33,9 (C₂₂) ; 32,7 (C_b, J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 30,3 (C₂₁) ; 29,6 (C_c, J(¹³C-^{119/117}Sn) = 53 Hz) ; 27,5 (C_d, J(¹³C-^{119/117}Sn) = 5 Hz) ; 27,3 (C₂₀) ; 26,2 (C_a, J(¹³C-^{119/117}Sn) = 322 Hz) ; 7,2 (C₂₄) ; 6,9 (C₁₉, J(¹³C-^{119/117}Sn) = 266 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-64,9

1.2.2. Espaceur de type aryltricyclohexylétain(4-tricyclohexylstannyl)bromobenzène (5)C₂₄H₃₇SnBr MM = 524,17 g.mol⁻¹



Dans un ballon tricol, sous atmosphère inerte, une solution de 10,0 g (42,4 mmol.) de 1,4-dibromobenzène dans 40 mL de THF anhydre est ajoutée goutte-à-goutte sur 0,85 g (35 mmol.) de Mg dans 5 mL de THF anhydre à température ambiante. Le mélange est porté au reflux pendant 1h puis après retour à température ambiante, une solution de 10,95 g (28,4 mmol.) de Cy_3SnCl dans 35 mL de THF anhydre est ajoutée goutte-à-goutte. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 1h. Après retour à température ambiante, 40 mL de pentane ont été ajoutés et le mélange a été hydrolysé à l'aide d'une solution saturée de NH_4Cl . Après extraction à l'éther de pétrole, les phases organiques ont été lavées avec une solution saturée de NaCl . Après évaporation des solvants, le produit brut a été purifié par recristallisation dans l'isopropanol au reflux pour donner 8,2 g (15,6 mmol.) du composé **5** sous forme de cristaux blancs (rendement = 55%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

7,48 (système AB, $J=7,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{20'}$) ; 7,33 (système AB, $J=7,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{21'}$) ; 2,1-1,2 (m, 33 H, $\text{H}_{a,b,c,d}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

140,0 ($\text{C}_{19'}$) ; 138,9 ($\text{C}_{20'}$, $J = 26$ Hz) ; 131,2 ($\text{C}_{21'}$, $J = 36$ Hz) ; 122,9 ($\text{C}_{22'}$) ; 32,6 (C_b , $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 17$ Hz) ; 29,6 (C_c , $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 57$ Hz) ; 27,4 (C_d) ; 27,3 (C_a , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 346$ Hz).

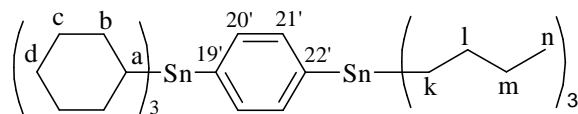
RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-99,1

Microanalyse : calculé % C : 55,0 ; % H : 7,12 ; % Sn : 22,64

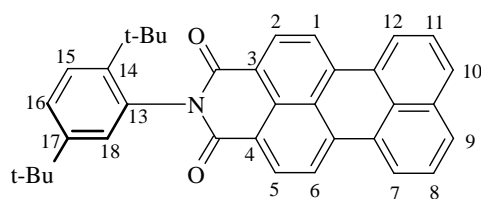
trouvé % C : 55,2 ; % H : 7,16 ; % Sn : 21,91

SM-FAB (m/z) : 441 (M^+-Cy)

1-(tributylstannyl)-4-(tricyclohexylstannyl)benzène (6) $C_{36}H_{64}Sn_2$ MM = 734,33 g.mol⁻¹

Dans un ballon tricol, une solution de 5 g (9,55 mmol.) de **5** dans 20 mL de THF anhydre est ajoutée goutte-à-goutte à une suspension de 0,46 g (19,1 mmol.) de magnésium dans 5 mL de THF anhydre. Après chauffage à 50°C pendant une heure et transfert du surnageant dans un ballon tricol, une solution de 3,1 g (9,55 mmol.) de tributylchloroétain Bu₃SnCl dans 10 mL de THF anhydre est ajoutée goutte-à-goutte puis le mélange réactionnel est porté au reflux du THF pendant un heure. Après addition de 50 mL de pentane, le mélange est hydrolysé avec 40 mL d'une solution saturée de NH₄Cl, puis extrait à l'éther de pétrole, lavé avec une solution saturée de NaCl, et séché sur MgSO₄. Après évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (Eluant : éther de pétrole, R_f = 0,87). Les résidus de départ sont éliminés par recristallisation et l'évaporation des eaux mères permet d'obtenir 0,95 g (1,3 mmol.) de **6** sous forme d'une poudre blanche (Rdt = 14 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)7,42 (s_{app}, 4H, système AB, H_{20',21'}), 2,10-0,80 (m, 66H, H_{a,b,c,d} et H_{k,l,m,n})RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)140,8 (C_{19',22'}) ; 137,2 (C_{20',21'}) ; 32,8 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 29,6 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 56 Hz) ; 27,4 (Cd) ; 27,3 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 326 Hz).RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)- 100,5 (SnCy₃)- 44,9 (SnBu₃)***1.2.3. Les dérivés du pérylène-3,4-dicarboximide***N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide (8) $C_{36}H_{31}NO_2$ MM = 509,65 g.mol⁻¹



Dans une autoclave de 300 mL, un mélange composé de 12 g d'anhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (30,6 mmol.), 62,5 g d'imidazole (918 mmol.), 4,3 g d'acétate de zinc dihydraté (19,6 mmol.), 3,5 g de 2,5-di-*tert*-butylaniline (17 mmol.) et de 26 mL d'eau distillée, est chauffé à 190°C pendant 23h. Le produit est récupéré avec de l'éthanol et la solution est neutralisée en milieu acide (HCl 10 %). L'éthanol est évaporé puis le mélange est filtré sur fritté et lavé à l'eau distillée. Le solide foncé obtenu est séché à 120°C puis dissout dans du chloroforme. Le produit est extrait par filtration et lavages au chloroforme (5*100 mL). Après évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CHCl₃, R_f = 0,45). Le composé **8**, 6,3 g (12,4 mmol.), est obtenu sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 73 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

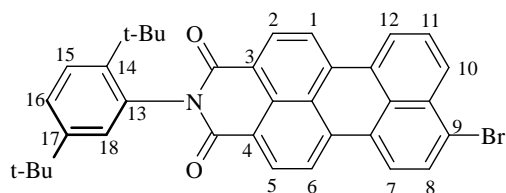
8,65 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{2,5}) ; 8,50-8,43 (m, 4H, (H_{1,6,7,12})) ; 7,92 (d, J = 7,9 Hz, 2H, H_{9,10}) ; 7,67-7,56 (m, 3H, (H_{8,11,15})) ; 7,46 (dd, J = 8,7 Hz, 1H, H₁₆) ; 7,04 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₈) ; 1,34 (s, 9H, CH₃) ; 1,31 (s, 9H, CH₃).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

165,2 (C=O) ; 150,2 (C₁₄) ; 144,1 (C₁₇) ; 137,6 ; 134,5 ; 133,4 ; 132,1 ; 131,2 ; 130,5 ; 129,4 ; 129,0 ; 128,2 ; 128,1 ; 127,2 ; 126,4 ; 124,0 ; 121,6 ; 120,4 ; 35,8 (C(CH₃)) ; 34,5 (C(CH₃)) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃).

9-bromo- N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylène-3,4-dicarboximide (**9**)

C₃₆H₃₀NO₂Br MM = 588,55 g.mol⁻¹



Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une ampoule isobare et placé sous atmosphère d'azote, d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, sont placés 1,0 g de **8** (1,96 mmol.) et 1,0 g de carbonate de potassium anhydre dans 150 mL de chlorobenzène. Une solution de 0,5 mL de brome (9,7 mmol.) dans 15 mL de chlorobenzène est ajoutée goutte-à-goutte via l'ampoule isobare. Le mélange est chauffé à 45°C pendant 2h puis à 55°C pendant 5h. Le chlorobenzène et l'excès de brome sont ensuite évaporés sous pression réduite. Un suivi par chromatographie sur couche mince permet de contrôler l'absence de produit de départ, ce dernier étant difficilement séparable du produit attendu. Trois chromatographies successives sur gel de silice (éluant : CHCl₃, R_f = 0,5) permettent d'isoler le produit de monohalogénéation en position 9 et d'obtenir 1,05 g de **9** (1,78 mmol.) sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 91 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

8,59 (m, 2H, H_{2,5}) ; 8,34-8,17 (m, 4H, (H_{1,7,10,12})) ; 8,04 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₁₁) ; 7,77 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,64-7,57 (m, 2H, H_{11,15}) ; 7,46 (dd, J = 8,7 Hz, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 7,08 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₈) ; 1,36 (s, 9H, CH₃) ; 1,32 (s, 9H, CH₃).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

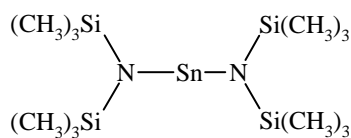
165,1 (C=O) ; 150,3 (C₁₄) ; 144,0 (C₁₇) ; 136,9 ; 136,8 ; 133,2 ; 133,0 ; 132,2 ; 132,1 ; 131,4 ; 130,3 ; 130,2 ; 129,7 ; 129,2 ; 129,1 ; 128,9 ; 128,3 ; 128,0 ; 126,5 ; 126,4 ; 124,5 ; 123,9 ; 121,9 ; 120,9 ; 120,6 ; 35,8 (C(CH₃)) ; 34,5 (C(CH₃)) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃).

1.2.4. Le stannylène de Lappert

Bis(N,N-bis(triméthylsilylamino)stannylène (10)

C₁₂H₃₆N₂Si₄Sn

MM = 439,49 g.mol⁻¹



Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une ampoule isobare et placé sous argon, est introduite une solution de 12,1 g d'hexaméthylsilazane (75 mmol.) dans 60 mL d'un mélange éther éthylique anhydre/tétrahydrofurane anhydre 1/1. Puis, 30 mL de *n*-Butyllithium (2,5 M dans l'hexane, 75 mmol.) sont ajoutés via l'ampoule isobare à -78°C . Après 1h d'agitation à température ambiante, l'amidure de lithium obtenu est canulé sous azote sur une suspension de 7,11 g de chlorure stanneux (37,5 mmol.) dans 25 mL d'éther éthylique anhydre. Après 3h d'agitation à température ambiante, le surnageant est canulé puis les solvants évaporés sous pression réduite. Le produit brut obtenu est ensuite purifié par distillation sous pression réduite, pour donner 13,5 g de **10** (30,7 mmol.) sous la forme d'une huile visqueuse orange (Rdt = 82 %) sensible à l'air, qui a été conservé sous argon.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,28 (s, 12 CH_3 , 36 H)

RMN ^{119}Sn (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

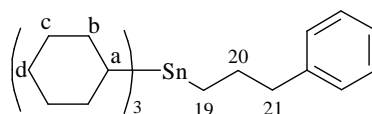
+ 767,0

1.2.5. Les produits de couplage

1.2.5.1. Les dérivés tricyclohexylés

(3-tricyclohexylstannylpropyl)benzène (**11**)

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Sn}$ MM = 487,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans une fiole à vide, placée sous atmosphère inerte, une solution de 0,61 g de **4a** (1,14 mmol.) dans 5 mL de THF anhydre, est canulée dans un schlenk muni d'une agitation magnétique, sur une solution de 0,5 g de **10** (1,14 mmol.) dans 8 mL de THF anhydre. Le mélange est agité pendant 20 minutes sous azote puis 3,5 mL de fluorure de tétrabutylammonium (3,42 mmol.) sont ajoutés et l'agitation maintenue pendant 20 minutes. Les solvants sont évaporés sous pression réduite puis 8 mL de dioxane anhydre sont introduits afin de dissoudre le stannate formé, puis 0,13 mL de bromobenzène (0,8 mmol.) sont ajoutés. Le mélange est canulé sous azote, après dégazage par la méthode gel-dégel, sur 0,01 g de catalyseur Pd(PPh₃)₄ (2 % mol.) placés dans un tube de Schlenk équipé d'un agitateur magnétique. Le mélange est chauffé pendant 20 heures à 101°C. Après disparition par CCM du substrat de départ, on laisse revenir le milieu à température ambiante puis on hydrolyse avec 20 mL d'eau distillée. Après extraction au dichlorométhane, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (gradient d'élution : éther de pétrole distillé/éther éthylique 100:0 à 80:20 [v:v], R_f = 0,73). Après séchage sous pression réduite, 0,125 g de **11** (0,26 mmol.) sont obtenus sous la forme d'une huile claire (Rdt = 32 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

7,35-7,17 (m, 5H) ; 2,64 (t, J = 7,7 Hz, 2H, H₂₁) ; 1,95-1,15 (m, 35H, H₂₀ et H_{cy}) ;
0,84 (m, J = 8,5 Hz, 2H, H₁₉).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

143,0 ; 128,8 ; 128,6 ; 128,5 ; 41,7 ; 32,7 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 29,6 (C_c,
³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 52 Hz) ; 27,5 (C_d, ⁴J(¹³C-^{119/117}Sn) = 6 Hz) ; 26,7 ; 26,3 (C_a, ¹J(¹³C-
^{119/117}Sn) = 320 Hz) ; 7,0 (C₁₉, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 250 Hz)

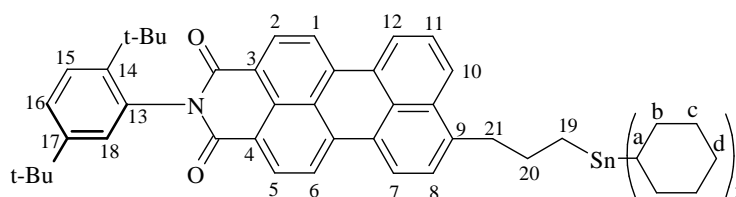
RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-64,8

9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide

(12a)

C₅₇H₆₉SnNO₂ MM = 918,90 g.mol⁻¹



Une solution de 1,8 g de **4a** (3,35 mmol.) dans 15 mL de THF anhydre, préparée sous azote dans un tube de Schlenk, est canulée sous azote dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, sur une solution de 1,48 g de **10** (3,36 mmol.) dans 20 mL de THF anhydre. Le mélange est agité pendant 20 minutes puis 10,0 mL de fluorure de tetrabutylammonium (1 M dans THF, 10 mmol.) sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation, le milieu est canulé dans un tube de Schlenk, placé sous atmosphère inerte et muni d'un agitateur magnétique, sur 1,38 g de **9** (2,34 mmol.) dans 130 mL de THF anhydre. Après 2h d'agitation, le mélange est transféré à l'aide d'une canule dans un ballon tricol de 500 mL, placé sous atmosphère inerte et muni d'une agitation magnétique, sur 0,1 g de catalyseur Pd(PPh₃)₂Cl₂. Le mélange est chauffé pendant 18h au reflux du THF. Après disparition par CCM du substrat de départ, on laisse revenir le milieu à température ambiante puis on hydrolyse avec 80 mL d'eau distillée. Après extraction au dichlorométhane, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par plusieurs chromatographies successives sur gel de silice (éluant : CHCl₃, Rf(CHCl₃) = 0,52). L'évaporation du solvant conduit à 0,83 g de **12a** (0,9 mmol.) sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 38 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

8,65 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₅) ; 8,64 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₂) ; 8,50 (d, J = 7,5 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,47-8,40 (m, 3H, (H_{1,6,7})) ; 8,15 (d, J = 8,7 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,68 (t_{app}, J = 7,5 Hz, J = 8,3 Hz, 1H, H₁₁) ; 7,60 (d, J = 8,7, Hz, 1H, H₁₅) ; 7,52 (d, J = 7,5 Hz, 1H, H₈) ; 7,45 (dd, J = 8,3 Hz, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 7,03 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₈) ; 3,15 (t_{app}, J = 7,5 Hz, J = 7,5 Hz, 2H, H₂₁) ; 2,03 (m, 2H, H₂₀) ; 1,89-1,19 (m, 33H, H_{a,b,c,d}) , 1,34 (s, 9H, H_{CH3}) ; 1,31 (s, 9H, H_{CH3}) ; 0,96 (m, 2H, H₁₉).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

165,2 (C=O) ; 150,1(C₁₄) ; 144,0 (C₁₇) ; 142,9 ; 138,1 ; 138,0 ; 133,4 ; 133,0 ; 132,1 ; 130,5 ; 129,9 ; 128,9 ; 128,5 ; 128,0 ; 127,8 ; 127,5 ; 127,2 ; 126,9 ; 126,8 ; 126,3 ; 124,1 ; 123,9 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,8 ; 39,3 (C₂₁) ; 35,7 (C(CH₃)₃) ; 34,5

(C(CH₃)₃) ; 32,6 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃) ; 29,5 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 54 Hz) ; 29,2 (C₂₀) ; 27,4 (C_d, ⁴J(¹³C-^{119/117}Sn) = 6 Hz) ; 26,3 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 325 Hz) ; 7,2 (C₁₉, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 260 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-64,7

Microanalyse : calculé % C : 74,5 ; % H : 7,6 ; % N : 1,5 ; % Sn : 12,9

trouvé % C : 72,8 ; % H : 7,4 ; % N : 1,2 ; % Sn : 12,3

SM-EI (m/z) : 836 (M⁺-Cy)

SM-FAB (m/z) : 920,6 [M + H]⁺

SMHR-FAB

Calculée : 920,442855

Trouvée : 920,444843

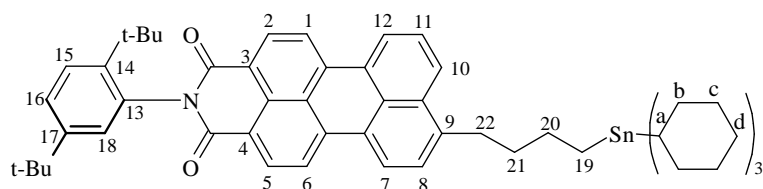
UV-visible (CH₂Cl₂) : ε_λ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₂₂₉ = 71400, ε₂₆₆ = 34000, ε₅₀₀ = 39300, ε₅₂₀ = 37700

Φ_F = 0,71

9-(4-tricyclohexylstannylbutyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide (12b)

C₅₈H₇₁SnNO₂ MM = 932,92 g.mol⁻¹



Une solution de 1,63 g (2,96 mmol.) de **4b** dans 15 mL de THF anhydre, préparée sous azote dans un tube de Schlenk, est canulée sous azote dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, sur une solution de 1,30 g (2,96 mmol.) de **10** dans 15 mL de THF anhydre. Le mélange est agité pendant 20 minutes puis 8,9 mL (8,9 mmol.) de fluorure de tétrabutylammonium (1 M dans THF) sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation, le milieu est

canulé dans un ballon tricol de 500 mL, placé sous atmosphère inerte et muni d'un agitateur magnétique, sur 0,17 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂. Après 1 h d'agitation, une solution de 1,22 g (2,07 mmol.) de **9** dans 150 mL de THF anhydre est ajoutée et le mélange est porté au reflux du THF (48h, suivi par CCM). Après disparition par CCM du substrat de départ, on laisse revenir le milieu à température ambiante puis on hydrolyse avec 80 mL d'eau distillée. Après extraction au dichlorométhane, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par plusieurs chromatographies successives sur gel de silice (éluant : CHCl₃/CH₂Cl₂ 100:0 to 0:100 [v:v], Rf(CHCl₃) = 0,60). Après purification par précipitation d'une solution concentrée de **12b**/CH₂Cl₂, dans du méthanol, filtration et séchage sous pression réduite, 0,40 g (0,43 mmol.) de **12b** sont obtenus sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 21 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

8,50 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₅) ; 8,48 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₂) ; 8,22 (d, J = 7,5 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,18-8,10 (m, 3H, (H_{1,6,7})) ; 8,06 (d, J = 8,7 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,62 (d, J = 8,7 Hz, 1H, H₁₅) ; 7,56 (t_{app}, J = 7,9 Hz, J = 8,3 Hz, 1H, H₁₁) ; 7,48 (dd, J = 8,7 Hz, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 7,39 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H₈) ; 7,11 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₈) ; 3,11 (t_{app}, J = 7,2 Hz, J = 7,5 Hz, 2H, H₂₂) ; 1,90-1,19 (m, 37H, H_{20,21} et H_{a,b,c,d}) ; 1,40 (s, 9H, H_{CH3}) ; 1,34 (s, 9H, H_{CH3}) ; 0,89 (m, 2H, H₁₉).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

165,1 (C=O) ; 150,1 (C₁₄) ; 144,0 (C₁₇) ; 143,2 ; 137,6 ; 137,5 ; 133,4 ; 132,7 ; 131,8 ; 131,7 ; 130,2 ; 129,5 ; 128,9 ; 128,2 ; 128,1 ; 127,3 ; 127,2 ; 127,1 ; 126,6 ; 126,5 ; 126,3 ; 123,6 ; 123,5 ; 121,11 ; 120,7 ; 119,9 ; 119,4 ; 36,3 (C₂₂, J = 50 Hz) ; 35,7 (C(CH₃)₃) ; 34,5 (C(CH₃)₃) ; 33,2 (C₂₁) ; 32,6 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃) ; 29,5 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 56 Hz) ; 27,8 (C₂₀, J = 19 Hz) ; 27,5 (C_d, ⁴J(¹³C-^{119/117}Sn) = 9 Hz) ; 26,3 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 322 Hz) ; 6,9 (C₁₉, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 260 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-65,0

| | | |
|----------------|----------------|--|
| Microanalyse : | <u>calculé</u> | % C : 74,65 ; % H : 7,67 ; % N : 1,50 ; % Sn : 12,72 |
| | <u>trouvé</u> | % C : 73,95 ; % H : 7,66 ; % N : 1,48 ; % Sn : 11,80 |

SM-FAB (m/z) : 932,9 [M + H]⁺

SMHR-FAB

Calculée : 933,45068

Trouvée : 933,450477

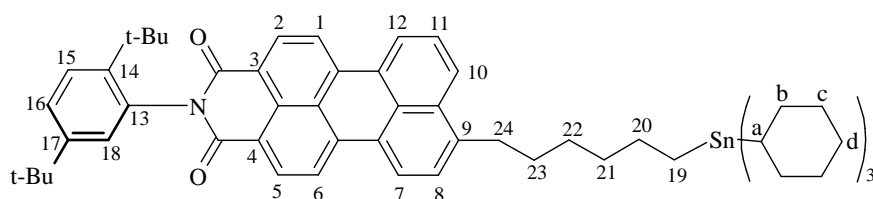
UV-visible (CH₂Cl₂) : ϵ_{λ} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

$\epsilon_{229} = 76500$, $\epsilon_{266} = 31600$, $\epsilon_{500} = 36100$, $\epsilon_{520} = 34600$

$\Phi_F = 0,69$

9-(6-tricyclohexylstannylhexyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide (**12c**)

C₆₀H₇₅SnNO₂ MM = 960,98 g.mol⁻¹



Une solution de 3,3 g (5,7 mmol.) de **4c** dans 30 mL de THF anhydre, préparée sous azote dans un tube de Schlenk, est canulée sous azote dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, sur une solution de 2,5 g (5,7 mmol.) de **10** dans 40 mL de THF anhydre. Le mélange est agité pendant 20 minutes puis 17 mL (17 mmol.) de fluorure de tetrabutylammonium (1 M dans THF) sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation, le milieu est canulé sur 0,50 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ placé dans un ballon tricol de 500mL, placé sous atmosphère inerte et muni d'un agitateur magnétique. Après 1 h d'agitation, une solution de 2,34 g (3,98 mmol.) de **9** dans 250 mL de THF anhydre est ajoutée et le mélange est porté au reflux du THF (24h, suivi par CCM). Après disparition par CCM du substrat de départ, on laisse revenir le milieu à température ambiante puis on hydrolyse avec 80 mL d'eau distillée. Après extraction au dichlorométhane, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié par plusieurs chromatographies successives sur gel de silice (éluant : CHCl₃/CH₂Cl₂ 100:0 à 0:100 [v:v], R_f(CHCl₃) = 0,55). Après purification par précipitation d'une solution concentrée de **12c**/CH₂Cl₂, dans du méthanol, filtration et séchage

sous pression réduite, 0,36 g (0,37 mmol.) de **12c** sont obtenus sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 10 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

8,53 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H_5) ; 8,50 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H_2) ; 8,25 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H_{12}) ; 8,22-8,15 (m, 3H, ($\text{H}_{1,6,7}$)) ; 8,04 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,63 (t_{app} , $J = 7,9$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 1H, H_{11}) ; 7,61 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,46 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H_8) ; 7,44 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 1H, H_{16}) ; 7,06 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, H_{18}) ; 3,12 (t_{app} , $J = 7,2$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 2H, H_{22}) ; 1,90-1,20 (m, 41H, $\text{H}_{20,21,22,23}$ et $\text{H}_{a,b,c,d}$) ; 1,36 (s, 9H, H_{CH_3}) ; 1,32 (s, 9H, H_{CH_3}) ; 0,80 (m, 2H, H_{19}).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

165,2 (C=O) ; 150,2 (C_{14}) ; 144,1 (C_{17}) ; 143,3 ; 137,9 ; 137,8 ; 133,4 ; 132,8 ; 132,0 ; 131,9 ; 130,4 ; 129,7 ; 128,9 ; 128,4 ; 128,1 ; 127,5 ; 127,4 ; 127,1 ; 126,8 ; 126,3 ; 123,9 ; 123,7 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,1 ; 119,7 ; 35,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 35,5 (C_{24}) ; 34,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 33,8 (C_{23}) ; 32,6 (C_b , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 16$ Hz) ; 32,0 (CH_3) ; 31,5 (CH_3) ; 31,2 (C_{22}) ; 29,6 (C_c , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz) ; 29,5 (C_{21}) ; 27,5 (C_d , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 18$ Hz) ; 27,5 (C_{20}) ; 26,2 (C_a , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 321$ Hz) ; 7,0 (C_{19} , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 260$ Hz).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-65,0

| | | |
|----------------|----------------|--|
| Microanalyse : | <u>calculé</u> | % C : 74,99 ; % H : 7,87 ; % N : 1,46 ; % Sn : 12,35 |
| | <u>trouvé</u> | % C : 74,55 ; % H : 8,10 ; % N : 1,33 ; % Sn : 12,13 |

SM-FAB (m/z) : 961 $[\text{M} + \text{H}]^+$

SMHR-FAB

Calculée : 961,48198

Trouvée : 961,484281

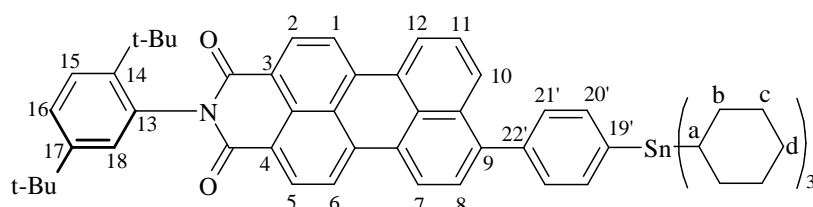
UV-visible (CH_2Cl_2) : ϵ_λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

$\epsilon_{229} = 72900$, $\epsilon_{266} = 33500$, $\epsilon_{500} = 37500$, $\epsilon_{520} = 36000$

$$\Phi_F = 0,70$$

9-(4-tricyclohexylstannylphenyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide

(12d)



Voie 1 :

Dans un tube de Schlenk, sont introduits 13 mg (0,01 mmol.) de Pd₂(dba)₃, 9,1 mg (0,031 mmol.) de [(t-Bu)₃PH]BF₄, 0,3 g (1,97 mmol.) de CsF, 0,56 g (0,95 mmol.) de **9**, 0,74 g (1 mmol.) de **6** et 130 mL de 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP). Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures puis chauffé à 80°C pendant 3 jours. Après retour à température ambiante, 100 mL de CH₂Cl₂ et 100 mL d'H₂O sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite au CH₂Cl₂ puis les phases organiques lavées avec H₂O afin d'éliminer la NMP. Après évaporation des solvants, une purification par deux chromatographies sur gel de silice successives, avec respectivement CHCl₃ (R_f = 0,71) et éther de pétrole/ CHCl₃ 100:0 à 0:100 [v:v], comme éluant, nous a permis d'obtenir 0,23 g (0,24 mmol.) de **12d** (Rdt = 25 %).

Voie 2 :

Dans un tube de schlenk, sous atmosphère inerte, une solution 2,83 g (5,4 mmol.) de **5** dans 15 mL de THF anhydre est ajoutée à une solution de 2,37 g (5,4 mmol.) de **10** dans 20 mL de THF anhydre puis agitée à 50°C pendant 4 jours. Après addition de 16,2 mL (16,2 mmol.) de fluorure de tetrabutylammonium (1 M dans THF) et agitation pendant 1 heure, le mélange est canulé dans un ballon tricol sur 0,25 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ dans 15 mL de THF anhydre. Après agitation pendant 3 heures, une solution de 2,54 g (4,3 mmol.) de **9** dans 150 mL de THF anhydre est ajoutée puis le mélange porté au reflux du THF pendant 24 heures (suivi CCM). Après disparition par CCM du substrat de départ, on laisse revenir le milieu à température ambiante puis on hydrolyse avec 50 mL d'une solution saturée de NH₄Cl. Après extraction au dichlorométhane, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est

purifié par plusieurs chromatographies successives sur gel de silice (éluant : CHCl₃, R_f = 0,71). Après purification par précipitation d'une solution concentrée de **12d**/CH₂Cl₂, dans du méthanol, filtration et séchage sous pression réduite, 1,78 g (1,87 mmol.) de **12d** sont obtenus sous la forme d'une poudre rouge (Rdt = 43 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

8,59 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H₅) ; 8,58 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H₂) ; 8,40 (m, 2H, (H_{12,7})) ; 8,33 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{1,6}) ; 8,10 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,70-7,50 (m, 7H, H_{8,11,15,20',21'}) ; 7,48 (dd, J = 8,7 Hz, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 7,07 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁₈) ; 2,03 (m, 6H, H_b) ; 1,74 (m, 12H, H_{c,d}) ; 1,39 (m, 3H, H_a), 1,36 (s, 9H, H_{CH3}) ; 1,33 (s, 9H, H_{CH3}).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

165,2 (C=O) ; 150,3 (C₁₄) ; 144,1 (C₁₇) ; 143,9 ; 141,6 (C_{esp}) ; 139,3 (C_{esp}) ; 137,9 ; 137,7 ; 137,7 ; 133,4 ; 132,8 ; 132,1 ; 132,1 ; 130,5 ; 130,0 (C₁₀) ; 129,6 ; 129,5 ; 129,0 ; 128,6 ; 128,5 ; 128,5 ; 128,1 (C₁₈) ; 127,1 (C₁₆) ; 127,0 ; 126,4 ; 124,1 (H₇ ou 12) ; 123,8 (H₇ ou 12) ; 121,4 ; 121,3 ; 120,4 (H₁ ou 6) ; 120,1 (H₁ ou 6) ; 35,8 (C(CH₃)₃) ; 34,5 (C(CH₃)₃) ; 32,7 (C_b, ²J(¹³C-^{119/117}Sn) = 16 Hz) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃) ; 29,6 (C_c, ³J(¹³C-^{119/117}Sn) = 58 Hz) ; 27,5 (C_d) ; 27,5 (C_a, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 342 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-101,9

Microanalyse : calculé % C : 75,69 ; % H : 7,09 ; % N : 1,47 ; % Sn : 12,46

trouvé % C : 74,1 ; % H : 7,1 ; % N : 1,32 ; % Sn : 11,74

SM-FAB (m/z) : 952,1 [M + H]⁺

SMHR-FAB

Calculée : 954,42705

Trouvée : 954,428878

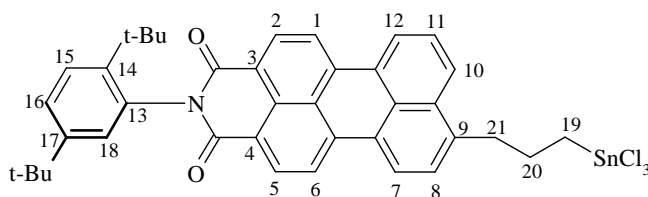
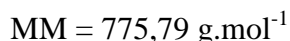
UV-visible (CH₂Cl₂) : ε_λ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₂₂₉ = 227700, ε₂₆₆ = 40800, ε₅₀₀ = 43800, ε₅₂₀ = 43500

$$\Phi_F = 0,71$$

I.2.5.2. Les dérivés trichlorés

9-(3-trichlorostannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide (**13a**)



Dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, 0,07 mL de tétrachloroétain (0,57 mmol.) sont ajoutés goutte-à-goutte, sous azote, à une solution de 520 mg de **12a** (0,57 mmol.) dans 10 mL de dichlorométhane. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, les solides obtenus sont lavés au n-pentane (6*15 mL) afin d'éliminer le tricyclohexylétain formé. 380 mg de **13a** (0,49 mmol.) ont été isolés après séchage sous vide à 60°C pendant 6 heures sous la forme d'une poudre violet foncé (Rdt = 86 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

8,67 (dd, $J=7,9$ Hz, $J=1,5$ Hz, 2H, H_2 et H_5) ; 8,57-8,41 (m, 4H, (H_1 , H_6 , H_7 , H_{12})) ; 8,11 (d, $J=8,7$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,75 (t, $J=7,9$ Hz, 1H) ; 7,58 (m, 2H) ; 7,46 (dd, $J=8,7$ Hz, $J=2,3$ Hz, 1H, H_{16}) ; 7,03 (d, $J=2$ Hz, 1H, H_{18}) ; 3,33 (tapp, $J=7$ Hz, 2H, H_{21}) ; 2,48-2,36 (m, 4H, H_{19} et H_{20}) ; 1,34 (s, 9H, CH_3) ; 1,31 (s, 9H, CH_3).

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm)

165,4 (C=O) ; 150,5 (C_{14}) ; 144,5 (C_{17}) ; 143,8 ; 138,4 ; 138,3 ; 134,7 ; 133,3 ; 132,4 (2 C) ; 130,7 ; 130,0 ; 129,4 ; 129,3 ; 128,9 ; 128,6 ; 128,3 ; 127,8 ; 127,1 ; 126,6 ; 125,8 ; 125,6 ; 123,1 ; 121,9 ; 121,8 ; 121,5 ; 121,4 ; 43,5 (C_{21}) ; 35,6 (C_{20}) ; 35,5 (C_q , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 34,3 (C_q , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 32,6 (CH_3) ; 32,2 (CH_3) ; 28,5 (C_{19}).

RMN ^{119}Sn (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-19

RMN ^{119}Sn (75 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm)

-454

UV-visible (CH_2Cl_2) : ϵ_λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

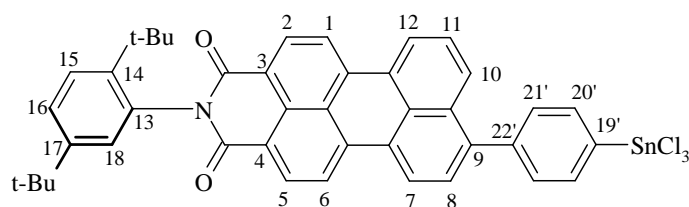
$\epsilon_{231} = 55243$, $\epsilon_{265} = 29584$, $\epsilon_{490} = 33426$, $\epsilon_{513} = 31643$

$\Phi_F = 0,68$

9-(4-trichlorostannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide (**13d**)

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{SnCl}_3$

MM = 809,81 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans un tube de Schlenk équipé d'une agitation magnétique, 62 μL de tétrachloroétain (0,53 mmol.) sont ajoutés goutte-à-goutte, sous azote, à une solution de 500 mg de **12d** (0,53 mmol.) dans 25 mL de dichlorométhane. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, les solides obtenus sont lavés au n-pentane (6*15 mL) afin d'éliminer le tricyclohexylétain formé. 370 mg de **13d** (0,46 mmol.) ont été isolés après séchage sous vide à 60°C pendant 6 heures sous la forme d'une poudre violet foncé (Rdt= 87 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

8,67 (m, 2H, H_2 et H_5) ; 8,57-8,43 (m, 4H, (H_1 , H_6 , H_7 , H_{12})) ; 8,02 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,88-7,80 (m, 1H, H_8) ; 7,68-7,53 (m, 6H) ; 7,46 (m, 1H, H_{16}) ; 7,04 (m, 1H, H_{18}) ; 1,34 (s, 9H, CH_3) ; 1,32 (s, 9H, CH_3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

165,3 (C=O) ; 150,3 (C_{14}) ; 144,1 (C_{17}) ; 140,1 ; 138,0 ; 137,8 ; 132,3 ; 132,0 ; 130,3 ; 130,0 ; 129,7 ; 129,2 ; 129,0 ; 128,8 ; 128,5 ; 128,3 ; 128,1 ; 127,3 ; 126,4 ; 124,2 ;

123,8 ; 121,4 ; 120,6 ; 120,4 ; 35,8 (Cq, C(CH₃)₃) ; 34,5 (Cq, C(CH₃)₃) ; 32,0 (CH₃) ; 31,5 (CH₃).

RMN ¹¹⁹Sn (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-64

UV-visible (CH₂Cl₂) : ε_λ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

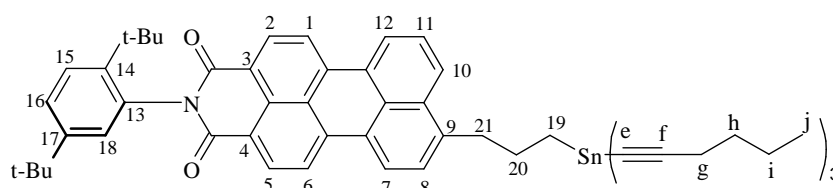
ε₂₃₁ = 78590, ε₂₆₆ = 32936, ε₄₉₈ = 37202, ε₅₁₇ = 38306

Φ_F = 0,70

I.2.5.3. Les dérivés trialcynylés

9-(3-trihex-1-ynylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-carboximide (**14a**)

C₅₇H₆₃SnNO₂ MM = 912,85 g.mol⁻¹



Dans un tube de Schlenk, placé sous atmosphère inerte et muni d'une agitation magnétique, 0,56 mL de *n*-butyllithium (2,5 M dans l'hexane, 1,43 mmol.) sont ajoutés goutte-à-goutte à une solution de 0,29 mL d'hex-1-yne (1,62 mmol.) dans 5 mL de THF anhydre à 0°C. Après agitation pendant 30 minutes à température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et une solution de 250 mg de **13a** (0,32 mmol.) dans 15 mL de THF anhydre est ajoutée lentement. Après retour à température ambiante, l'agitation est poursuivie pendant 12 heures. Le solvant est ensuite concentré sous pression réduite, les solides obtenus sont extraits au dichlorométhane anhydre et la solution est filtrée sur MgSO₄ sous balayage d'azote. L'évaporation du solvant et un séchage à 50°C sous pression réduite conduisent à 200 mg de **14a** (0,22 mmol.) sous la forme d'une poudre rouge foncé (Rdt = 69 %) que l'on conserve à l'abri de l'air.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

8,69-8,63 (dd, $J = 7,9$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 2H, H_2 et H_5) ; 8,53-8,39 (m, 4H, (H_1 , H_6 , H_7 , H_{12})) ; 8,19 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,67 (t, $J = 16$ Hz, 1H, H_7) ; 7,62-7,53 (m, 2H, H_8 et H_{15}) ; 7,46-7,41 (dd, $J = 7,5$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 1H, H_{16}) ; 7,01 (d, $J=2$ Hz, 1H, H_{18}) ; 3,22 (tapp, $J = 14$ Hz, 2H, H_{21}) ; 2,27 (tapp, $J = 14$ Hz, 2H, H_g) ; 2,24-2,16 (td, $J = 14$ Hz, $J = 2,6$ Hz, 2H, H_{20}) ; 1,60-1,17 (m, 6H, H_{19} , H_h et H_i) ; 1,32 (s, 9H, CH_3) ; 1,28 (s, 9H, CH_3) ; 0,92 (td, $J = 14$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 9H, H_j).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

165,1 (C=O) ; 150,1 (C_{14}) ; 144,0 (C_{17}) ; 142,0 ; 137,8 ; 133,4 ; 132,9 ; 132,0 ; 130,4 ; 129,8 ; 128,9 ; 128,4 ; 128,0 ; 127,8 ; 127,7 ; 127,2 ; 126,9 ; 126,8 ; 126,3 ; 123,8 ; 123,7 ; 121,3 ; 121,0 ; 120,2 ; 119,8 ; 112,8 (C_f , $J = 160$ Hz) ; 68,3 (C_e) ; 36,7 (C_{21}) ; 35,7 ($\text{C}_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$) ; 34,5 ($\text{C}_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$) ; 31,9 (C_{CH_3}) ; 31,5 (C_{CH_3}) ; 30,8 (C_h) ; 27,2 (C_{20}) ; 22,2 (C_i) ; 20,1 (C_g) ; 15,5 (C_{19}) ; 13,8 (C_j).

RMN ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-250,2

UV-visible (CH_2Cl_2) : ϵ_λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

$\epsilon_{231} = 63060$, $\epsilon_{265} = 28053$, $\epsilon_{495} = 32483$, $\epsilon_{518} = 29088$

$\Phi_F = 0,72$

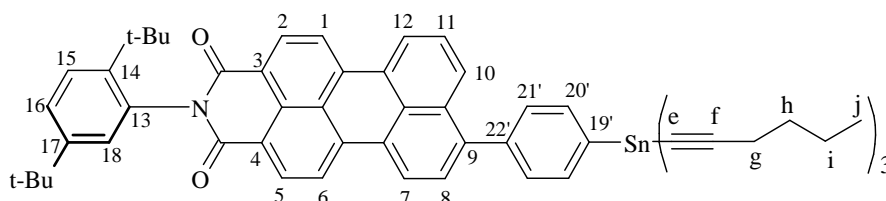
SMHR-FAB

Calculée : 914,395905

Trouvée : 914,396804

9-(3-trihex-1-ynylstannylphényl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-carboximide (**14d**)

$\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{SnNO}_2$ $\text{MM} = 946,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans un tube de Schlenk, placé sous atmosphère inerte et muni d'une agitation magnétique, 0,55 mL de *n*-butyllithium (2,5 M dans l'hexane, 1,4 mmol.) sont ajoutés goutte-à-goutte à une solution de 0,18 mL d'hex-1-yne (1,56 mmol.) dans 10 mL de THF anhydre à 0°C. Après agitation pendant 30 minutes à température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et une solution de 300 mg de **13d** (0,37 mmol.) dans 25 mL de THF anhydre est ajoutée lentement. Après retour à température ambiante, l'agitation est poursuivie pendant 12 heures. Le solvant est ensuite concentré sous pression réduite, les solides obtenus sont extraits au dichlorométhane anhydre et la solution est filtrée sur MgSO₄ sous balayage d'azote. L'évaporation du solvant et un séchage à 50°C sous pression réduite conduisent à 220 mg de **14d** (0,23 mmol.) sous la forme d'une poudre rouge foncé (Rdt= 75 %) que l'on conserve à l'abri de l'air.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

8,61 (m, 2H, H₂ et H₅) ; 8,43 (m, 4H, H₁, H₆, H₇, H₁₂) ; 8,01 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,87 (d, J = 7,3 Hz, 1H, H₇) ; 7,59 (m, 7H, H₈, H₁₆, H_{20'}, H_{21'} et H₁₅) ; 7,06 (d, J=2 Hz, 1H, H₁₈) ; 2,35 (tapp, J = 14 Hz, 2H, H_g) ; 1,70-1,40 (m, 4H, H_h et H_i) ; 1,35 (s, 9H, CH₃) ; 1,33 (s, 9H, CH₃) ; 0,95 (tapp, J = 14 Hz, 9H, H_j).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

165,2 (C=O) ; 150,2 (C₁₄) ; 144,0 (C₁₇) ; 138,8 ; 137,6 ; 136,1 ; 133,3 ; 132,8 ; 132,1 ; 130,5 ; 129,6 ; 129,0 ; 128,5 ; 128,1 ; 127,4 ; 124,1 ; 123,7 ; 121,5 ; 120,6 ; 113,3 (C_f) ; 77,5 (C_e) ; 35,8 (C_{C(CH₃)₃}) ; 34,5 (C_{C(CH₃)₃}) ; 32,0 (C_{CH₃}) ; 31,5 (C_{CH₃}) ; 30,9 (C_h) ; 22,3 (C_i) ; 20,2 (C_g) ; 13,9 (C_j).

RMN ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-282,8

UV-visible (CH₂Cl₂) : ε_λ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₂₃₁ = 53805, ε₂₆₅ = 22008, ε₄₉₅ = 25560, ε₅₂₈ = 24434

Φ_F = 0,73

II. Préparation des films minces de SnO₂.

Les substrats (verre, wafer de silicium, verre conducteur FTO) ont tout d'abord été nettoyés en les plongeant dans un bain d'Hellmanex (2 % dans H₂O distillée) pendant une nuit, puis rincés à l'eau courante et à l'eau distillée avant séchage sous un flux d'air comprimé sec. Deux bandes de ruban adhésif ont ensuite été placées de part et d'autre de la lame, afin de délimiter la zone de dépôt et de contrôler l'épaisseur du film de SnO₂. Les dépôts ont été effectués à partir des différentes suspensions de particules de SnO₂ préparées précédemment (cf. chapitre 3).

- a) Colloïde P1 : colloïde commercial (SnO₂ 15%, Alfa-aesar) que l'on a déposé directement par spin-coating.
- b) Colloïde P2 : dans un flacon hermétiquement fermé, 7 gouttes de tensio-actif Triton X-100 (Aldrich) sont ajoutées à 3 g d'une suspension commerciale de particules colloïdales de SnO₂ (Nyacol products, 15% w/v, contre ion K⁺). Le mélange résultant a ensuite été agité à température ambiante pendant 30 minutes avant dépôt.
- c) Colloïde P3 : dans un flacon hermétiquement fermé, 7 gouttes de tensio-actif Triton X-100 (Aldrich) sont ajoutées à 3 g d'une suspension commerciale de SnO₂ (Nyacol products, 15% w/v, contre ion K⁺). Le mélange résultant a ensuite été agité à température ambiante pendant 4 heures avant dépôt.
- d) Colloïde P4 : même mode opératoire que pour P3 mais en ajoutant une quantité connue de H₂O (entre 0 et 0,3 mL, entre 3 % et 28 % en masse) pour faire varier la concentration (et donc la viscosité) du colloïde.
- e) Colloïde P5 : dans un flacon hermétiquement fermé, 1 g d'acide acétique glacial a été ajouté à 37 g d'une suspension commerciale de particules colloïdales de SnO₂ (SnO₂ 15%, Alfa-aesar). Après agitation à température ambiante pendant 40 heures, le mélange résultant a été transféré dans une autoclave en acier inoxydable (300 mL) et chauffé à environ 240°C pendant 90 heures. Après refroidissement, le liquide visqueux obtenu a été soumis aux ultrasons pendant 2 minutes, puis 3 g de PEG 20000 ont été ajoutés et le mélange agité à température ambiante pendant une nuit avant dépôt.⁶⁷

Les films mis en forme par spin-coating ont été élaborés par dépôt de 5 à 8 gouttes de colloïde **P1**, **P3** ou **P4**, sur la lame à l'arrêt, puis mise en rotation à 1800 tours/minutes pendant 11 secondes. Les colloïdes **P2** et **P5** ont été déposés par la technique du "Doctor

Blade" en étalant à l'aide d'une pipette pasteur une goutte de la préparation colloïdale, dans un sillon formé par deux bandes de deux épaisseurs de ruban adhésif.

Enfin, les différents films préparés ont été séchés à température ambiante pendant environ 20 minutes puis recuits sous air à 450°C en utilisant le programme de température suivant :

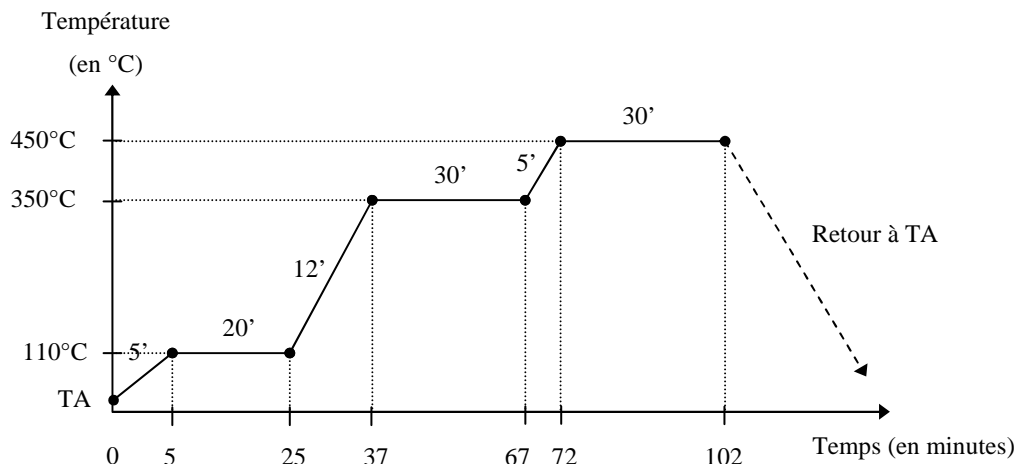


Figure VI-1 – Rampe de température pour la calcination des films de SnO₂

Greffage sur film mince.

Une plaque de verre modifiée par un film mince de SnO₂, préalablement chauffée à 120°C pendant 40 min, est déposée au fond d'un réacteur double enveloppe (sous atmosphère inerte), dans lequel se trouve une solution du chromophore à 4.10⁻³ M dans du dichlorométhane anhydre. Après une nuit en solution, la plaque est rincée au dichlorométhane.

III. Techniques

III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est couramment utilisée pour caractériser les surfaces des matériaux. Le principe consiste à utiliser un faisceau très fin d'électrons, monocinétiques, pour balayer une surface. On aura alors interaction avec les éléments constitutifs de cette surface. Sous l'impact des électrons, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des

détecteurs qui vont transmettre le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

L'échantillon (substrat+film) est coupé en deux afin de pouvoir observer la tranche du film puis on le métallise (Pt, Au, ...) pour le rendre conducteur. Il est ensuite posé sur un porte échantillon qui sera placé dans une enceinte sous vide.

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode simple et efficace pour caractériser rapidement la cristallinité des films. Elle utilise un rayonnement X (10^3 à 10^6 eV) monochromatique produit par une anticathode à numéro atomique moyen (par exemple en cuivre) excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique. Dans le cas de l'utilisation d'une anticathode de cuivre, un filtre ou un monochromateur permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$.

III.3. Voltamétrie cyclique

Les propriétés redox des chromophores ($2 \cdot 10^{-3}$ M dans le dichlorométhane) ont été déterminées électrochimiquement dans une cellule à trois électrodes, avec une électrode à disque de platine comme électrode de travail, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence commerciale (Ag/AgCl dans une solution saturée de LiCl), du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (0,1 M) ayant été utilisé comme sel de fond. Chaque mesure a été calibrée grâce à une référence interne, le système redox ferrocène/ferricinium (Fc). Le potentiel d'oxydation du ferrocène a été déterminé à 0,50 V par rapport à Ag/AgCl, valeur comparable à celle reportée dans la littérature.¹⁵¹ Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées sur un potentiostat AUTOLAB PGSTAT100 (Eco Chemie Methrom) géré par un ordinateur.

III.4. Mesures photoélectrochimiques

Les mesures intensité-potentiel (I-V) ont été effectuées sous une illumination avec une lampe Quartz-Halogène FLEXILUX 150HL, alimentée en continu par une alimentation FONTAINE 0-32 V 15 A type BTE 1350, et munie d'une fibre optique 400-700 nm, fournissant $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les données ont été obtenues sur un potentiostat WENKING LB95 H (de chez Bank Elektronik) et un système d'acquisition de données et de gestion du potentiel POWERLAB 4/SP (ADI Instruments) sous contrôle du logiciel Echem v.2 (eDAQ), piloté par un ordinateur PC.

Une influence importante de la nature du contact électrique au niveau des électrodes a été remarquée. A l'origine, nous avons utilisé un adhésif conducteur (recouvert de cuivre) sur lequel nous avons soudé un fil électrique que nous avons relié aux pinces crocodile. Nous avons remarqué qu'au cours des cycles, l'électrolyte a tendance à diffuser entre les électrodes et à dissoudre la colle, entraînant une altération du contact électrique. Nous avons donc par la suite mis directement les pinces crocodile en contact avec les électrodes.

Les mesures de rendement quantique IPCE et IMPS (montage représenté Schéma VI-1) ont été effectuées sous illumination avec une lampe Xénon modulable en intensité 1 kW CERMAX type LX1000C-UV (ILC Technology) alimentée par une alimentation PS 1000SW-1, la sélection des longueurs d'onde s'est effectuée par un monochromateur 200-800 nm type SDMC1-02 (OPTOMETRICS LLC) géré par un logiciel de gestion PCM-01. La diode de référence est une photodiode silicium de référence étalonnée UDT 221 (United Detector Technology) avec un radiomètre UDT S370. Le montage utilise un potentiostat SOLARTRON 1286, un analyseur de fonctions de transfert SOLARTRON 1250 (10^{-6} Hz – 63 kHz) et le signal de modulation est visualisé sur un oscilloscope numérique Hewlett-Packard HP 54603B. Un système de filtres programmables Scadas II (DIFA Measuring Systems) permet de limiter les signaux parasites. Les données sont obtenues grâce à un logiciel d'acquisition édité au laboratoire.

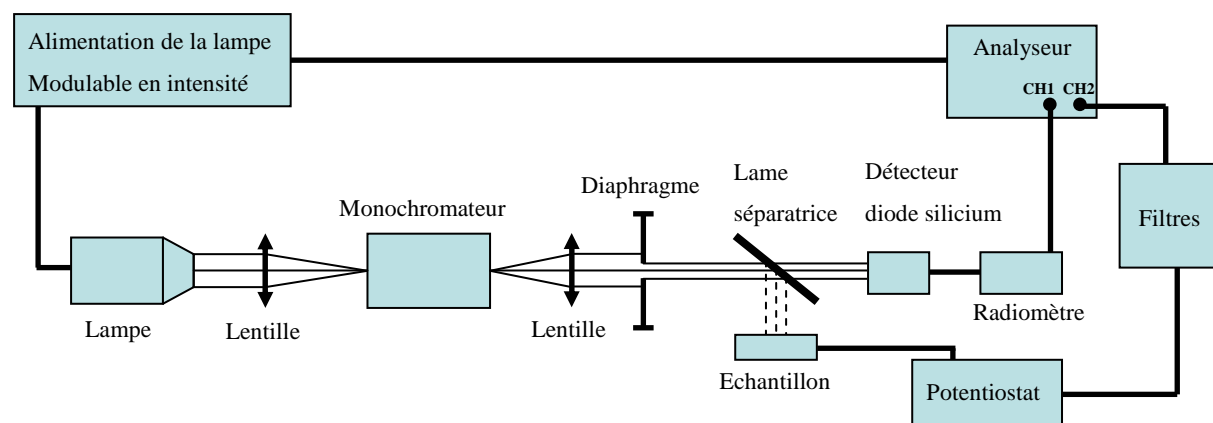


Schéma VI-1

ANNEXES

Paramètres cristallographiques du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain 2b

| | 2b |
|---|---|
| empirical formula | C ₆₆ H ₁₂₆ O ₃ Sn ₃ |
| formula weight, g/mol | 1323.86 |
| crystal description | colorless plates |
| Temperature, K | 293 |
| crystal system | Monoclinique |
| space group | C2/c |
| a, Å | 26.332(1) |
| b, Å | 16.833(1) |
| c, Å | 33.416(2) |
| α, deg | 96.691(5) |
| β, deg | 94.082(5) |
| γ, deg | 109.750(5) |
| V, Å ³ | 14061(13) |
| Z | 8 |
| Calculated density, Mg/m ³ | 1.253 |
| F(000) | 5567 |
| μ, mm ⁻¹ | 1.096 |
| Θ, deg | 4-25 |
| Index ranges | 0 ≤ h ≤ 30 0 ≤ k ≤ 19 -39 ≤ l ≤ 37 |
| no. of data collected | 11424 |
| no. of unique data | 7413 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data/restraints/parameters | 11424/78/650 |
| Goodness of fit (F ²) | 0.928 |
| R1(F) (I = 2σ(I)) | 0.1054 |
| wR2(F ²) (I = 2σ(I)) | 0.328 |
| Extinction coefficient | 0.0002(4) |
| largest diff. peak/hole, e/Å ³ | 1.07 |

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - F_c||}{\sum |F_o|} ; wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tableau VI-1 - Paramètres cristallographiques du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain 2b

Les substituants cyclohexyle adoptent une conformation chaise avec les liaisons Sn-Ccyclo en position équatoriale.

Paramètres cristallographiques du 3-tosyloxypropyltricyclohexylétain 3a

| | 3a |
|---|--|
| empirical formula | C ₂₈ H ₄₆ O ₃ SSn |
| formula weight, g/mol | 581.4 |
| crystal description | colorless plates |
| Temperature, K | 120 |
| crystal system | Monoclinique |
| space group | P21/c |
| a, Å | 9.9316(16) |
| b, Å | 28.977(3) |
| c, Å | 12.2423(19) |
| α, deg | 90(11) |
| β, deg | 127.555(19) |
| γ, deg | 90(11) |
| V, Å ³ | 2793.1(7) |
| Z | 4 |
| Calculated density, Mg/m ³ | 1.382 |
| F(000) | 1216 |
| μ, mm ⁻¹ | 1.015 |
| Θ, deg | 2.8-27.5 |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 11 -34 ≤ k ≤ 37 -15 ≤ l ≤ 15 |
| no. of data collected | 5715 |
| no. of unique data | 1935 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data/restraints/parameters | 5715/13/300 |
| Goodness of fit (F ²) | 0.838 |
| R1(F) (I = 2σ(I)) | 0.0629 |
| wR2(F ²) (I = 2σ(I)) | 0.1233 |
| Extinction coefficient | aucun |
| largest diff. peak/hole, e/Å ³ | 1.064 |

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - F_c||}{\sum |F_o|} ; wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

**Tableau VI-2 - Paramètres cristallographiques du
3-tosyloxypropyltricyclohexylétain 3a**

Paramètres cristallographiques du 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide 12a

| | 12a |
|---|--|
| empirical formula | C ₅₇ H ₆₉ NO ₂ Sn |
| formula weight, g/mol | 918.8876 |
| crystal description | red plates |
| Temperature, K | 293 (2) |
| crystal system | Triclinique |
| space group | P-1 |
| a, Å | 11.0305(16) |
| b, Å | 19.0264(16) |
| c, Å | 23.324(3) |
| α, deg | 105.675(3) |
| β, deg | 92.857(4) |
| γ, deg | 90.085(12) |
| V, Å ³ | 4706.5(10) |
| Z | 2 |
| Calculated density, Mg/m ³ | 1.297 |
| F(000) | 1936 |
| μ, mm ⁻¹ | 0.586 |
| θ, deg | 2-21 |
| Index ranges | -10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -23 ≤ l ≤ 23 |
| no. of data collected | 9044 |
| no. of unique data | 4615 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data/restraints/parameters | 9044/65/716 |
| Goodness of fit (F ²) | 1.898 |
| R1(F) (I = 2σ(I)) | 0.2383 |
| wR2(F ²) (I = 2σ(I)) | 0.5436 |
| Extinction coefficient | 0.014(3) |
| largest diff. peak/hole, e/Å ³ | 1.307 |

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - F_c||}{\sum |F_o|} ; wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tableau VI-3 - Paramètres cristallographiques du 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)pérylène-3,4-dicarboximide 12a

TABLES DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I-1 - Consommation mondiale en énergies primaires | 9 |
| Figure I-2 - Réserves en énergies | 10 |
| Figure I-1 – Irradiation solaire | 16 |
| Figure I-2 – Cellule solaire classique à jonction <i>p-n</i> | 17 |
| Figure I-3 – Schéma de la structure de bandes d'un semi-conducteur | 18 |
| Figure I-4 – Migration des porteurs après excitation | 19 |
| Figure I-5 – Spectre solaire AM 1,5 | 19 |
| Figure I-6 – Position des bandes de certains semi-conducteurs (en contact avec un électrolyte aqueux à pH = 7) | 22 |
| Figure I-7 – Schéma d'une molécule de chlorophylle A Structure de type porphyrine | 23 |
| Figure I-8 – Représentation schématique et image de microscopie électronique à balayage d'un chloroplaste, site de la photosynthèse | 23 |
| Figure I-9 – Principe de la photosensibilisation | 24 |
| Figure I-10 – Schéma simplifié d'une cellule photoélectrochimique à base d'oxyde photosensibilisé | 25 |
| Figure I-11 – Caractéristiques d'une photopile (courbe I-V) | 26 |
| Figure I-12 – Colorants utilisés par H. Gerischer et H. Tributsch | 27 |
| Figure I-13 – Complexes du ruthénium, bis- et tripyridyle | 28 |
| Figure I-14 – Evolution de la morphologie des électrodes | 29 |
| Figure I-15 – Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique utilisant le couple I/I_3^- comme donneur d'électrons | 29 |
| Figure I-16 – Etats excités singulet et triplet | 30 |
| Figure I-17 – Distribution des charges à la surface de TiO_2 | 33 |
| Figure I-18 – Adsorption de RuN_3 sur une surface de TiO_2 | 35 |
| Figure I-19 – Représentation des orbitales | 35 |
| Figure I-20 – Représentation des processus électroniques dans RuN_3/TiO_2 | 36 |
| Figure I-21 – Processus d'injection - Processus rapide (—) et processus lent (- - -) | 37 |
| Figure I-22 – Complexes à base de ruthénium RuN_3 , $Ru505$ et $Ru470$ | 38 |
| Figure I-23 – Complexes du ruthénium | 39 |
| Figure I-24 – Complexe du rhénium | 40 |
| Figure I-25 – Coumarine et dérivés C343, NKX-2311 et NKX-2677 | 42 |
| Figure I-26 – Dérivés du pérylène | 43 |
| Figure I-27 – Dérivés a) de l'indoline et b) du pyrène | 44 |
| Figure I-28 – Exemples de polymères | 45 |
| Figure I-29 – Représentation des orbitales | 46 |
| Figure I-30 – Poly(phénylènevinylène) | 47 |
| Figure I-31 – Complexes du ruthénium | 49 |
| Figure I-32 – Dérivé du pérylène PPDCA | 52 |
| Figure I-33 – Greffage d'organostanniques photosensibles sur dioxyde d'étain | 52 |
| Figure I-34 – Oxyde mixte SnO_2/TiO_2 | 53 |
| Figure I-35 – Systèmes utilisant un super-sensibilisateur | 56 |
| Figure I-36 – Récapitulatif des processus électroniques | 57 |
| Figure I-37 – Récapitulatif des différents niveaux d'énergie de certains oxydes semi-conducteurs, colorants et électrolyte, conduisant aux meilleurs rendements de conversion | 58 |
| Figure II-1 - molécules cible | 62 |
| Figure II-2 – Spectres RMN 1H des composés 8, 9 et 12a, partie aromatique | 84 |
| Figure II-3 - Spectres RMN 1H des composés 8, 9 et 12a, partie aliphatique | 85 |
| Figure II-4 - Spectres RMN 1H des composés 12a, b, c et d, partie aromatique | 86 |
| Figure II-5 - Spectres RMN 1H des composés 14a, b, c et d, partie aliphatique | 87 |

| | |
|---|-----|
| Figure II-6 – Exemples de spectre RMN ^{119}Sn des composés tricyclohexylés a) 12a, 12b, et 12c et b) 12d | 87 |
| Figure II-7 – Spectres HMQC ^1H - ^{119}Sn des composés 13a et 13d..... | 88 |
| Figure II-8 – Spectres d'absorption UV-visible du pérylène et de P*-H 8 en solution dans le dichlorométhane | 89 |
| Figure II-9 – Spectres d'absorption UV-visible (A) et d'émission de fluorescence (B) de P*-H 8 dans différents solvants. acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène..... | 90 |
| Figure II-10 - Spectres d'absorption UV-visible de P*-(CH_2) $_3$ -SnCy $_3$ 12a (A) et de P*-Ph-SnCy $_3$ 12d (B) dans différents solvants. Chl = chloroforme, acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène | 91 |
| Figure II-11 - Spectres de fluorescence de P*-(CH_2) $_3$ -SnCy $_3$ 12a (A) et de P*-Ph-SnCy $_3$ 12d (B) dans différents solvants. Chl = chloroforme, acn = acétonitrile, CP = carbonate de propylène..... | 91 |
| Figure II-12 – Courbes $\Delta\nu = f(\Delta f)$ sur la dépendance en fonction de la polarité du solvant..... | 93 |
| Figure II-13 – Orbitales HO des chromophores 12a (a) et 12d (b). Les orbitales BV, similaires, ne sont pas représentées | 94 |
| Figure II-14 – Images Streak de 12a dans l'heptane (a) et dans l'acétonitrile (b) et de 12d dans l'heptane (c) et dans l'acétonitrile (d), avec la longueur d'onde sur l'axe horizontal, le temps sur l'axe vertical et l'intensité de fluorescence selon la coloration | 95 |
| Figure II-15 – Spectres de décroissance de fluorescence dans le temps pour les chromophores 12a et 12d dans différents solvants..... | 95 |
| Figure II-16 – Voltamogrammes de a) P*-H 8; b) 12a; c) 12d; d) 14a; e) 14d Concentration : $2 \cdot 10^{-3}$ M; vitesse de scan: $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; Electrolyte: TBABF $_4$ 0,1 M..... | 97 |
| Figure II-17 – Niveaux d'énergies du système SnO $_2$ /14/I/I $_3^-$ | 99 |
| Figure II-18 - A) Unité asymétrique; B) Maille élémentaire du composé 2b | 100 |
| Figure II-19- Structure moléculaire (ORTEP, probabilité 10%) d'un des conformères de 2b | 101 |
| Figure II-20 - A) Structure moléculaire et B) Maille cristalline de 3a. | 103 |
| Figure II-21 - Structure moléculaire (ORTEP, probabilité 15%) de 3a | 104 |
| Figure II-22 – A) Structure moléculaire et B) maille élémentaire de 12a..... | 105 |
| Figure III-1 – Thermogrammes du colloïde P3 séché, enregistré sous balayage d'air (A) et d'argon (B) | 113 |
| Figure III-2 – Evolution en fonction de la température des fragments m/z détectés lors de la pyrolyse du colloïde P3 séché | 114 |
| Figure III-3 – Thermogrammes du colloïde P5 séché enregistré sous balayage d'air (A) et d'argon (B) | 115 |
| Figure III-4 – Evolution en fonction de la température des fragments m/z détectés lors de la pyrolyse du colloïde P5 séché | 116 |
| Figure III-5 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores (BJH adsorption) des colloïdes P1 (A), P3 (B) et P5 (C) calcinés à 450°C..... | 119 |
| Figure III-6 – Porosimétrie par intrusion de mercure (a) et distribution de taille des pores (b) du colloïde P5 après calcination à 450°C pendant 30 minutes | 121 |
| Figure III-7 - Clichés MET et de diffraction électronique (insert) de poudres de type P1 (A), P3 (B) et P5 (C)..... | 123 |
| Figure III-8 – Techniques de dépôt | 125 |
| Figure III-9 – Image d'un film de type P5 avant calcination | 127 |
| Figure III-10 – Phénomènes d'interférence aux interfaces | 129 |
| Figure III-11 – Transmittance optique avec franges d'interférence et cliché MEB d'un film de SnO $_2$ | 130 |
| Figure III-12 – Clichés MEB de films type P1-sc | 132 |
| Figure III-13 – Clichés MEB de films de type P3-sc | 132 |
| Figure III-14 – Clichés MEB de films de type P4-sc | 133 |
| Figure III-15 – Clichés MEB de films de type P3-sc calcinés à 500°C | 133 |
| Figure III-16 – Clichés MEB (a-h) de films de type P5 et (i) cliché TEM d'un poudre provenant d'un film gratté, avec diffraction électronique en insert..... | 134 |
| Figure III-17 – Clichés MEB de films de type P5-1e1c calcinés à 500°C | 135 |
| Figure III-18 - Clichés MEB de films de type P1-sc/P5-2e1c..... | 135 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-19 – Images AFM d’un film de SnO ₂ de type P5-2e1c | 136 |
| Figure III-20 – Représentation schématique du phénomène de diffraction des rayons X par des plans cristallins..... | 137 |
| Figure III-21 – Diffractogramme d’un film de SnO ₂ de type P3 déposé sur wafer de silicium. (*) pics liés au substrat | 138 |
| Figure III-22 - Diffractogrammes de films de SnO ₂ -P3 en fonction de la calcination..... | 139 |
| Figure III-23 - Diffractogrammes de films de SnO ₂ de type P3 et P5 Evolution en fonction du type de préparation..... | 140 |
| Figure III-24 - Diffractogrammes de films de SnO ₂ de type P5 Evolution en fonction du type de dépôt | 141 |
| Figure IV-1 – Spectres d’absorption UV-visible : (a) film de SnO ₂ (P3, 1 µm) avant ou après modification chimique de surface par 12a, (b) 14a en solution dans le dichlorométhane et (c) film de SnO ₂ (P3, 1 µm) après modification chimique de surface par 14a..... | 146 |
| Figure IV-2 – Spectres d’absorption UV-vis de films de SnO ₂ modifiés par le chromophore 14a Comparatif en fonction de l’épaisseur du film [type de préparation]..... | 147 |
| Figure IV-3 – Spectres d’absorption UV-vis de films de SnO ₂ [P5-2e1c] d’environ 6 µm d’épaisseur, photosensibilisés par les chromophores 13a,d et 14a,d..... | 148 |
| Figure IV-4 – Spectres UV-visible de films de SnO ₂ (P5-2e1c, 6 µm) modifiés par 14d (a) et RuN3 (b) et photographies d’un film de SnO ₂ modifié par RuN3 (c) et de films de TiO ₂ (P25) (d), TiO ₂ (e), SnO ₂ -ZnO (f) et SnO ₂ -TiO ₂ (g) modifiés par 13a..... | 149 |
| Figure IV-5 – Courbe I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) non modifié, en présence d’Iodolyte TG-50 | 152 |
| Figure IV-6 - Courbe I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par RuN3, en présence d’Iodolyte TG-50..... | 153 |
| Figure IV-7 – Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P3, 1 µm) modifié par 14a, en présence d’Iodolyte TG-50..... | 155 |
| Figure IV-8 – Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P3, 1 µm) modifié par 14a, en présence d’électrolyte Br ⁻ /Br ₂ /4- <i>tert</i> -butylpyridine/acétonitrile..... | 156 |
| Figure IV-9 - Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 14a, en présence d’Iodolyte TG-50 - Influence du lavage par HCl..... | 157 |
| Figure IV-10 - Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-1e1c, 4-5 µm) modifié par 14a, en présence d’Iodolyte TG-50..... | 158 |
| Figure IV-11 - Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 14d, en présence d’Iodolyte TG-50 - Influence du lavage par HCl..... | 159 |
| Figure IV-12 - Courbes I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 13a, en présence d’Iodolyte TG-50 : (a) mesure en mai 2006, (b) mesure en août 2006..... | 160 |
| Figure IV-13 - Courbes I-V de cellules constituées d’un film de SnO ₂ (P5-2e1c, 6-8 µm) modifié par 13d, en présence de (a) Iodolyte TG-50, et (b) Lavage par HCl et en présence de LiI, I ₂ , carbonate de propylène..... | 161 |
| Figure IV-14 – Courbes I-V de cellules constituées d’un film de (a) SnO ₂ -TiO ₂ et (b) SnO ₂ -ZnO, modifiés par 13d et en présence d’Iodolyte TG-50 | 163 |
| Figure IV-15 – Courbe I-V d’une cellule constituée d’un film de SnO ₂ (P5-1e1c, 4-5 µm) modifié par 13d, après lavage par HCl et en présence d’Iodolyte TG-50..... | 164 |
| Figure IV-16 – Mesure de conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d’onde, pour une photopile de type SnO ₂ -P5-1e1c/13d/Iodolyte TG-50..... | 164 |
| Figure IV-17 – Réponse en fonction de la fréquence – Mesure IMPS..... | 165 |
| Figure IV-18 – Impulsions de pompe et de sonde par rapport au spectre d’absorption d’un film de SnO ₂ déposé sur silice ultrapure modifié par le colorant 14a..... | 167 |
| Figure IV-19 – Schéma de montage spectroscopie pompe/sonde femtoseconde deux couleurs (ici bleu/UV)..... | 168 |
| Figure IV-20 – Impulsions laser de 70 fs toutes les 13 ns..... | 168 |
| Figure IV-21 – Dérivé du pérylène PPDCA..... | 172 |
| Figure IV-22 – Clichés MEB de a) film nu, b) et c) film coloré..... | 173 |
| Figure IV-23 - Photographie (a) et clichés MEB (surface (b) et tranche (c)) d’un film décoloré après utilisation de l’électrolyte à base de Br ⁻ /Br ₂ | 174 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-24 – Structure de 12a (a) et 12d (b) obtenues par modélisation MM2..... | 175 |
| Figure VI-1 – Rampe de température pour la calcination des films de SnO ₂ | 212 |

SCHEMAS

| | |
|-------------------|-----|
| Schéma I-1..... | 31 |
| Schéma II-1..... | 62 |
| Schéma II-2..... | 62 |
| Schéma II-3..... | 63 |
| Schéma II-4..... | 63 |
| Schéma II-5..... | 64 |
| Schéma II-6..... | 65 |
| Schéma II-7..... | 65 |
| Schéma II-8..... | 66 |
| Schéma II-9..... | 66 |
| Schéma II-10..... | 67 |
| Schéma II-11..... | 67 |
| Schéma II-12..... | 68 |
| Schéma II-13..... | 68 |
| Schéma II-14..... | 69 |
| Schéma II-15..... | 70 |
| Schéma II-16..... | 70 |
| Schéma II-17..... | 70 |
| Schéma II-18..... | 71 |
| Schéma II-19..... | 71 |
| Schéma II-20..... | 72 |
| Schéma II-21..... | 72 |
| Schéma II-22..... | 73 |
| Schéma II-23..... | 74 |
| Schéma II-24..... | 75 |
| Schéma II-25..... | 75 |
| Schéma II-26..... | 76 |
| Schéma II-27..... | 77 |
| Schéma II-28..... | 77 |
| Schéma II-29..... | 81 |
| Schéma II-30..... | 82 |
| Schéma II-31..... | 83 |
| Schéma II-32..... | 84 |
| Schéma IV-1..... | 144 |
| Schéma IV-2..... | 150 |
| Schéma VI-1..... | 214 |

TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 – Réserves prouvées en énergies primaires (données 2003 - DGEMP)..... | 8 |
| Tableau I-2 – Quelques valeurs de rendement de conversion..... | 13 |
| Tableau I-1 – Largeur de bande interdite (E _g)..... | 20 |
| Tableau I-2 – Temps d'injection en fonction de la longueur de l'espaceur..... | 41 |
| Tableau I-3 – Dérivés de la coumarine..... | 43 |
| Tableau I-4 – Temps d'injection en fonction de l'espaceur..... | 44 |
| Tableau I-5 – Temps d'injection en fonction de l'oxyde et du complexe utilisé..... | 49 |
| Tableau I-6 – Comparatif entre TiO ₂ et SnO ₂ | 50 |
| Tableau I-7 – Evolution des temps d'injection en fonction de la longueur de l'espaceur et de la nature de l'oxyde semi-conducteur..... | 51 |
| Tableau I-8 – Rendement η pour différents oxydes mixtes ⁷³ | 54 |

| | |
|--|-----|
| Tableau I-9 – Données sur la nature de certains oxydes | 58 |
| Tableau II-1 – Influence du catalyseur | 78 |
| Tableau II-2 – Influence du solvant..... | 78 |
| Tableau II-3 – Influence de la concentration en P*-Br | 79 |
| Tableau II-4 – influence de la stoechiométrie | 79 |
| Tableau II-5 – Influence de la longueur de l'espaceur | 80 |
| Tableau 6 – Récapitulatif des déplacements chimiques de l'étain ¹¹⁹ Sn | 88 |
| Tableau II-7 – Récapitulatif des déplacements de Stokes en fonction du solvant..... | 92 |
| Tableau II-8 – Moments dipolaires μ des composés 8, 12a et 12d | 93 |
| Tableau II-9 - Résultats de voltamétrie cyclique pour les composés P*-H, 12a-d et 14a,d. ^a Vitesse de scan : 0,1 V.s ⁻¹ dans le dichlorométhane: 0,1 M TBABF ₄ . ^b Potentiel de demi-vague. ^c potentiel de pic..... | 96 |
| Tableau II-10 – Potentiel d'oxydation par rapport à l'ENH, Energies des niveaux HO et BV des différents chromophores étudiés La valeur E ₀₋₀ a été estimée grâce au début de la bande d'absorption UV-visible. | 99 |
| Tableau II-11 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 2b. | 102 |
| Tableau II-12 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 3a..... | 103 |
| Tableau II-13 - Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec déviations standards entre parenthèses pour 12a..... | 105 |
| Tableau III-1 – Récapitulatif des préparations à base de dioxyde d'étain..... | 112 |
| Tableau III-2 – Fragments détectés par ATG-SM du colloïde P3 après séchage..... | 114 |
| Tableau III-3 – Fragments détectés par ATG-SM, poudre de type P5..... | 116 |
| Tableau III-4 – Caractéristiques des matériaux préparés. * Modèle BJH appliqué à l'isotherme d'adsorption | 123 |
| Tableau III-5 – Récapitulatif des types de dépôts effectués par « Doctor Blade » à partir de la préparation P5 | 127 |
| Tableau III-6 – Rampe de calcination des films de SnO ₂ | 128 |
| Tableau III-7 – Epaisseurs des films en fonction du mode de préparation (épaisseur moyenne, variation d'environ ± 10 %)..... | 131 |
| Tableau III-8 – Tailles des cristallites en fonction de la calcination, sur substrat verre..... | 139 |
| Tableau III-9 – Taille des cristallites calculée à partir de différents pics de diffraction | 140 |
| Tableau III-10 – Taille de cristallite en fonction du mode de réalisation..... | 141 |
| Tableau III-11 – Récapitulatif des caractéristiques morphologiques et texturales des films de SnO ₂ préparés..... | 142 |
| Tableau IV-1 – Electrolytes utilisés | 150 |
| Tableau IV-2 – Récapitulatif des données I-V concernant les cellules utilisant les électrodes SnO ₂ /14 (trialcynyles). ^a Puissance incidente 145 mW.cm ⁻² , 400-1100 nm. j : courbe enregistrée au jour j | 154 |
| Tableau IV-3 - Récapitulatif des données I-V concernant les films de SnO ₂ modifiés par les dérivés trichlorés 13 | 159 |
| Tableau IV-4 - Récapitulatif des données I-V concernant les films d'oxydes mixtes SnO ₂ -TiO ₂ et SnO ₂ -ZnO modifiés par 13d | 162 |
| Tableau IV-5 - Données I-V de différents systèmes références à base de dioxyde d'étain | 171 |
| Tableau IV-6 – Données I-V de différents systèmes références à base d'oxydes mixtes | 176 |
| Tableau VI-1 - Paramètres cristallographiques du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain 2b..... | 215 |
| Tableau VI-2 - Paramètres cristallographiques du 3-tosyloxypropyltricyclohexylétain 3a | 216 |
| Tableau VI-3 - Paramètres cristallographiques du 9-(3-tricyclohexylstannylpropyl)-N-(2,5-di-tert-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide 12a..... | 217 |

REFERENCES

-
- ¹ Observatoire de l'énergie, d'après BP Amoco Review of World Energy (2004), DGEMP (Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières) et le Conseil Mondial de l'Énergie.
- ² <http://www.eia.doe.gov/emeu/international/energyconsumption.html>
- ³ *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Eds. Luque, A. ; Hegedus, S. S. ; Wiley **2003**.
- ⁴ Becquerel, A. *Comptes Rendus* **1839**, 9, 561.
- ⁵ Fritts, C. *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1883**, 33, 97.
- ⁶ Chapin, D. ; Fuller, C. ; Pearson, G. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- ⁷ Reynolds, D ; Leies, G ; Antes, L ; Marburger, R *Phys. Rev.* **1954**, 96, 533.
- ⁸ Jenny, D. ; Loferski, J. ; Rappaport, P. *Phys. Rev.* **1956**, 101, 1208.
- ⁹ Rodot, M. ; Valdman, H. *Brevet d'invention* **1962** n°1.287.474.
- ¹⁰ Green, M. A. ; Blakers, A. W. ; Osterwald, C. R. *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 4402.
- ¹¹ Friedman, D.J. ; Kurtz, S. R. ; Bertness, K. A. ; Kibbler, A. E. ; Kramer, C. ; Olson, J. M. ; King, D. L. ; Hansen, B. R. ; Snyder, J. K. *Prog. Photovolt.* **1995**, 3, 47.
- ¹² Contreras, M. A. ; Egaas, B. ; Ramanathan, K. ; Hiltner, J. ; Swartzlander, A. ; Hasoon, F. ; Noufi, R. *Prog. Photovolt.* **1999**, 7, 311.
- ¹³ Xue, J. ; Uchida, S. ; Rand, B. P. ; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
- ¹⁴ Ma, W. ; Yang, C. ; Gong, X. ; Lee, K. ; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- ¹⁵ a) Shaheen, S. E. ; Brabec, C. J. ; Sariciftci, N. S. ; Padinger, F. ; Fromherz, T. ; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841. b) Brabec, C. J. ; Shaheen, S. E. ; Sariciftci, N. S. ; Denk, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288. c) Wienk, M. M. ; Kroon, J. M. ; Verhees, V. J. H. ; Knol, J. ; Hummelen, J. C. ; van Hal, P. A. ; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3371.
- ¹⁶ Drechsel, J. ; Männig, B. ; Kozlowski, F. ; Pfeiffer, M. ; Leo, K. ; Hoppe, H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 244102.
- ¹⁷ a) Vlachopoulos, N. ; Liska, P. ; Augustynski, J. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1216. b) Nazeeruddin, M.K. ; Kay, A. ; Rodicio, I. ; Humphry-Baker, R. ; Müller, E. ; Liska, P. ; Vlachopoulos, N. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- ¹⁸ Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **2004**, 164, 3.
- ¹⁹ Meier, J. ; Sitznagel, J. ; Kroll, U. ; Bucher, C. ; Fay, S. ; Moriarty, T. ; Shah, A. *Thin Solid Films* **2004**, 451–452, 518–524.
- ²⁰ Zhao, J. ; Wang, A. ; Green, M. A. ; Ferrazza, F. *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 1991–1993.
- ²¹ Gale, R. P. ; McClelland, R. W. ; Dingle, D. B. ; Gormley, J. V. ; Burgess, R. M. ; Kim, N. P. ; Mickelsen, R. A. ; Stanbery, B. F. *Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Kissimmee, May **1990**, 53–57.
- ²² Keavney, C. J. ; Haven, V. E. ; Vernon, S. M. *Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Kissimmee, May **1990**, 141–144.

-
- ²³ Wu, X. ; Keane, J. C. ; Dhere, R. G. ; DeHart, C. ; Duda, A. ; Gessert, T. A. ; Asher, S. ; Levi, D. H. ; Sheldon, P. *Conference Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, 22–26 October **2001**, 995–1000.
- ²⁴ Données Spectrolab.
- ²⁵ Tennakone, K. ; Bandaranayake, P.K.M. ; Jayaweera, P.V.V. ; Konno, A. ; Kumara, G.R.R.A. *Physica E* **2002**, *14*, 190.
- ²⁶ Ferrere, S. ; Zaban, A. ; Gregg, B.A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.
- ²⁷ Green, M. A. ; Emery, K. ; King, D. L. ; Hisikawa, Y. ; Warta, W. *Prog. Photovolt. : Res. Appl.* **2006**, *14*, 45.
- ²⁸ Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- ²⁹ a) Gerischer, H. ; Tributsch, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437. b) Gerischer, H. ; Tributsch, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 251.
- ³⁰ a) O'Reagan, B. ; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- ³¹ Kalyanasundaram, K. ; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347.
- ³² Cahen, D. ; Hodes, G. ; Grätzel, M. ; Guillemoles, J.-F. ; Riess, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053.
- ³³ Katoh, R. ; Furube, A. ; Yoshihara, T. ; Hara, K. ; Fujihashi, G. ; Takano, S. ; Murata, S. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4818.
- ³⁴ Asbury, J. B. ; Ellingson, R. J. ; Ghosh, H. N. ; Ferrere, S. ; Nozik, A. J. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3110.
- ³⁵ Hirata, N. ; Lagref, J.-J. ; Palomares, E. J. ; Durrant, J. R. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. ; Di Censo, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595.
- ³⁶ Enright, B. ; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1027.
- ³⁷ Henrich, V. ; Cox, P. *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press : Cambridge, U.K., **1996**.
- ³⁸ Benkö, G. ; Kallioinen, J. ; Myllyperkiö, P. ; Trif, F. ; Korppi-Tommola, J. E. I. ; Yartsev, A. P. ; Sundström, V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2862.
- ³⁹ Asbury, J. B. ; Anderson, N. A. ; Hao, E. ; Ai, X. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7376.
- ⁴⁰ Tachibana, Y. ; Moser, J. E. ; Grätzel, M. ; Klug, D. R. ; Durrant, J. R. ; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.
- ⁴¹ Hannappel, T. ; Burfeindt, B. ; Storck, W. ; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6799.
- ⁴² Asbury, J. B. ; Hao, E. ; Wang, Y. ; Ghosh, H. N. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4545.
- ⁴³ a) Galoppini, E. ; Guo, W. ; Qu, P. ; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4342. b) Galoppini, E. ; Guo, W. ; Zhang, W. ; Hoertz, P. G. ; Qu, P. ; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7801. c) Piotrowiak, P. ; Galoppini, E. ; Wei, Q. ; Meyer, G. J. ; Wiewiór, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5278. d) Wang, D. ; Mendelsohn, R. ; Galoppini, E. ; Hoertz, P. G. ; Carlisle, R. A. ; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16642. e) Clark, C. C. ; Meyer, G. J. ; Wei, Q. ; Galoppini, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11044.
- ⁴⁴ Tachibana, Y. ; Moser, J. E. ; Grätzel, M. ; Klug, D. R. ; Durrant, J. R. ; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.
- ⁴⁵ Montanari, I. ; Nelson, J. ; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12203.
- ⁴⁶ Kallioinen, J. ; Benkö, G. ; Myllyperkiö, P. ; Khriachtchev, L. ; Skärman, B. ; Wallenberg, R. ; Tuomikoski, M. ; F. ; Korppi-Tommola, J. E. I. ; Sundström, V. ; Yartsev, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6365.
- ⁴⁷ Asbury, J. B. ; Hao, E. ; Wang, Y. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11957.

-
- ⁴⁸ Hara, K. ; Sato, T. ; Katoh, K. ; Furube, A. ; Ohga, Y. ; Shinpo, A. ; Suga, S. ; Sayama, K. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
- ⁴⁹ Hara, K. ; Wang, Z.-S. ; Sato, T. ; Furube, A. ; Katoh, K. ; Sugihara, H. ; Dan-oh, Y. ; Kasada, C. ; Shinpo, A. ; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
- ⁵⁰ a) Burfeindt, B. ; Hannappel, T. ; Storck, W. ; Willig, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463. b) Schwarzburg, K. ; Ernstorfer, R. ; Felber, S. ; Willig, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1259. c) Wang, L. ; Ernstorfer, R. ; Willig, F. ; May, V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9589.
- ⁵¹ a) Horiuchi, T. ; Miura, H. ; Sumioka, K. ; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218. b) Ito, S. ; Zakeeruddin, S. M. ; Humphry-Baker, R. ; Liska, P. ; Charvet, R. ; Comte, P. ; Nazeeruddin, M. K. ; Péchy, P. ; Takata, M. ; Miura, H. ; Uchida, S. ; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- ⁵² Hoertz, P. G. ; Carlisle, R. A. ; Meyer, G. J. ; Wang, D. ; Piotrowiak, P. ; Galoppini, E. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 325.
- ⁵³ Yanagida, S. ; Senadeera, G. K. R. ; Nakamura, K. ; Kitamura, T. ; Wada, Y. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *166*, 75.
- ⁵⁴ a) Hou, J. ; Tan, Z. ; Yan, Y. ; He, Y. ; Yang, C. ; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4911. b) Hou, J. ; Tan, Z. ; He, Y. ; Yang, C. ; Li, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4657.
- ⁵⁵ Sharma, G. D. ; Sharma, S. ; Roy, M. S. *J. Mater. Sci : Materials in Electronics* **2004**, *15*, 69.
- ⁵⁶ a) Coakley, K. M. ; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533. b) Lira-Cantu, M. ; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2076.
- ⁵⁷ Niu, H. ; Wang, C. ; Bai, X. ; Huang, Y. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 701.
- ⁵⁸ Saito, Y. ; Azechi, T. ; Kitamura, T. ; Hasegawa, Y. ; Wada, Y. ; Yanagida, S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1469.
- ⁵⁹ a) Katoh, R. ; Furube, A. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12957. b) Horiuchi, H. ; Katoh, R. ; Hara, K. ; Yanagida, M. ; Murata, S. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2570.
- ⁶⁰ Furube, A. ; Katoh, R. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4162.
- ⁶¹ a) Keis, K. ; Lindgren, J. ; Lindquist, S.-E. ; Hagfeldt, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688. b) Katoh, R. ; Furube, A. ; Barzykin, A. V. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1195.
- ⁶² a) Yoshihara, T. ; Katoh, R. ; Furube, A. ; Murai, M. ; Tamaki, Y. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2643. b) Furube, A. ; Katoh, R. ; Yoshihara, T. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12583.
- ⁶³ Quist, P. A. C. ; Beek, W. J. E. ; Wienk, M. M. ; Janssen, R. A. J. ; Savenije, T. J. ; Siebbeles, L. D. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10315.
- ⁶⁴ Jarzebski, Z. ; Marton, P. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 299C.
- ⁶⁵ Benkő, G. ; Myllyperkiö, P. ; Pan, J. ; Yartsev, A. P. ; Sundström, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1118.
- ⁶⁶ Iwai, S. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Katoh, R. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3366.
- ⁶⁷ Green, A. N. M. ; Palomares, E. ; Haque, S. A. ; Kroon, J. M. ; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525.
- ⁶⁸ Tachibana, Y. ; Hara, K. ; Takano, S. ; Sayama, K. ; Arakawa, H. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *364*, 297.

-
- ⁶⁹ Anderson, N. A. ; Ai, X. ; Chen, D. ; Mohler, D. L. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14231.
- ⁷⁰ a) Fox, M.-A. ; Nobs, F. J. ; Voynick, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4029. b) Fox, M.-A. ; Nobs, F. J. ; Voynick, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4036.
- ⁷¹ a) Vilaça, G. ; Barathieu, K. ; Jousseume, B. ; Toupance, T. ; Allouchi, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4584. b) Vilaça, G. ; Jousseume, B. ; Mahieux, C. ; Belin, C. ; Cachet, H. ; Bernard, M.-C. ; Vivier, V. ; Toupance, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1073.
- ⁷² Tai, W.-P. ; Inoue, K. ; Oh, J.-H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 553.
- ⁷³ Kay, A. ; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.
- ⁷⁴ Bandara, J. ; Divarathne, C. M. ; Nanyakkara, S. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 429.
- ⁷⁵ Hagfeldt, A. ; Bjorksten, U. ; Lindquist, S.-E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 293.
- ⁷⁶ Chappel, S. ; Grinis, L. ; Ofir, A. ; Zaban, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1643.
- ⁷⁷ a) Junghänel, M. ; Tributsch, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22876.
- ⁷⁸ a) Meyer, G. J. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 652.
- ⁷⁹ a) Delattre, L. ; Berquier, J.-M. ; Boutet, S. ; Jousseume, B. ; Toupance, T. Brevet français FR 0106114, **2001**. b) Boutet, S. ; Jousseume, B. ; Toupance, T. ; Biesemans, M. ; Willem, R. ; Labrugère, C. ; Delattre, L. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1803.
- ⁸⁰ Han, C.-H. ; Jousseume, B. ; Rascle, M.-C. ; Toupance, T. ; Cachet, H. ; Vivier, V. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *125*, 1247
- ⁸¹ a) Asbury, J. B. ; Hao, E. ; Wong, Y. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11957. b) Anderson, N. A. ; Ai, X. ; Chen, D. ; Mohler, D. L. ; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14231.
- ⁸² Feiler, L. ; Langhals, H. ; Polborn, K. *Liebigs Ann. Recueil* **1995**, 1229.
- ⁸³ Davies, A. G. in *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, p 123, **2004**.
- ⁸⁴ Villemin, D. ; Schigeko, E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C24.
- ⁸⁵ Nast, R. ; Grouhi, H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 197.
- ⁸⁶ Wrackmeyer, B. ; Kehr, G. ; Zhou, H. ; Ali, S. *Main Group Met. Chem.* **1992**, *15*, 89.
- ⁸⁷ Wrackmeyer, B. ; Kehr, G. *Main Group Met. Chem.* **1993**, *16*, 305.
- ⁸⁸ a) Jaumier, P. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1997. b) Jaumier, P. ; Jousseume, B. ; Lahcini, M. ; Ribot, F. ; Sanchez, C. *Chem. Commun.* **1998**, 369. c) Jousseume, B. ; Riague, H. ; Toupance, T. ; Lahcini, M. ; Mountford, P. ; Tyrrell, B. R. *Organometallics* **2002**, *21*, 4590.
- ⁸⁹ Jaumier, P. ; Jousseume, B. ; Lahcini, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 402.
- ⁹⁰ Davies, A. G. ; Smith, P. J. *Comprehensive Organometallic Chemistry* Wilkinson, G. ; Stone, F. G. A. Eds Pergamon Press, Oxford **1982**, 519.
- ⁹¹ Zobel, B. ; Duthie, A. ; Dakternieks, D. ; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **2001**, *20*, 2820.
- ⁹² Ingham, R. K. ; Rosenberg, S. D. ; Gilman, A. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459.
- ⁹³ Jousseume, B. ; Lahcini, M. ; Rascle, M. ; Ribot, F. ; Sanchez, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 685.
- ⁹⁴ Prabusankar, G. ; Jousseume, B. ; Toupance, T. ; Allouchi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*, 1255.
- ⁹⁵ Ego, C. ; Marsitzky, D. ; Becker, S. ; Zhang, J. ; Grimsdale, A. C. ; Müllen, K. ; MacKenzie, J. D. ; Silva, C. ; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- ⁹⁶ a) Schiemenz, G. P. *Org. Synth.* **1969**, *49*, 66. b) Moerlein, S. M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 29.

-
- ⁹⁷ Nolde, F. ; Qu, J. ; Kohl, C. ; Pschirer, N. G. ; Reuther, E. ; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959.
- ⁹⁸ Cremer, J. ; Mena-Osteritz, E. ; Pschierer, N. G. ; Müllen, K. ; Bäuerle, P. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 985.
- ⁹⁹ Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- ¹⁰⁰ Farina, V. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2nd Ed.; Abel, E. A.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds Pergamon Press, London **1995**, *12*, 200.
- ¹⁰¹ Schlichting, P. ; Duchscherer, B. ; Seisenberger, G. ; Basché, T. ; Bräuchle, C. ; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
- ¹⁰² Wakefield, B. J. in *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**, p 107.
- ¹⁰³ Brisdon, B. J. ; England, R. ; Reza, K. ; Sainsbury, M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1103-1114.
- ¹⁰⁴ Kirchhoff, J. H. ; Netherton, M. R. ; Hills, I. D. ; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662.
- ¹⁰⁵ Gagneur, S. ; Montchamp, J.-L. ; Negeshi, E.-I. *Organometallics* **2000**, *19*, 2417.
- ¹⁰⁶ Perez, I. ; Sestelo, J. P. ; Sarandeses, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155.
- ¹⁰⁷ a) Fouquet, E. ; Pereyre, M. ; Rodriguez, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242. b) Herve, A. ; Rodriguez, A. L. ; Fouquet, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1953. c) Huiban, M. ; Huet, A. ; Barré, L. ; Sobrio, F. ; Fouquet, E. ; Perrio, C. *Chem. Commun.* **2006**, 97.
- ¹⁰⁸ Harris, D.H. ; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895.
- ¹⁰⁹ Ruel, G. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1993.
- ¹¹⁰ Kato, K. ; Hirata, Y. ; Yamamura, S. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5987.
- ¹¹¹ Schiemenz, G. P. *Org. Synth.* **1969**, *49*, 66.
- ¹¹² Negishi, E.-I. ; Takahashi, T. ; Akiyoshi, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1338.
- ¹¹³ Netherton, M. R. ; Fu, G. C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295.
- ¹¹⁴ a) Mataga, N. ; Kaifu, Y. ; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690. b) Lippert, E. *Z. Naturforsch. A* **1955**, *10*, 541.
- ¹¹⁵ a) Lewis, F. D. ; Bassani, D. M. ; Burch, E. L. ; Cohen, B. E. ; Engleman, J. A. ; Reddy, G. D. ; Schneider, S. ; Jaeger, W. ; Gedeck, P. ; Gahr, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 660. b) Métivier, R. ; Amengual, R. ; Leray, I. ; Michelet, V. ; Genêt, J.-P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 739. c) Ahrens, M. J. ; Tauber, M. J. ; Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107.
- ¹¹⁶ Mes, G. F. ; de Jong, B. ; van Ramesdonk, H. J. ; Verhoeven, J. W. ; Warman, J. M. ; de Haas, M. P. ; Horsman-van den Dool, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6524.
- ¹¹⁷ Baumgarten, M. ; Gherghel, L. ; Friedrich, J. ; Jurczok, M. ; Rettig, W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1130.
- ¹¹⁸ Lee, S.K. ; Zu, Y. ; Hermann, A. ; Geerts, Y. ; Müllen, K. ; Bard, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.
- ¹¹⁹ de Borniol, M. ; Toupance, T. résultats non publiés.
- ¹²⁰ a) Burghard, M. ; Fischer, C. M. ; Roth, S. ; Schlick, U. ; Hanack, M. *Synth. Met.*, **1996**, *76*, 241. b) Pösch, P. ; Thelakkat, M. ; Schmidt, H.-W. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1110. c) Gauvin, S. ; Santerre, F. ; Dodelet, J.-P. ; Ding, Y. ; Hlil, A. R. ; Hay, A. R. ; Anderson, J. ; Armstrong, N. R. ; Gorjanc, T. C. ; D'Iorio, M. *Thin Solid Films* **1999**, *353*, 218. d) Zhu, D. ; Liu, Y. ; Bai, F. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 51. e) Seguy, I. ; Jolinat, P. ; Destruel, P. ; Mamy, R. ; Allouchi, H. ; Courseille, C. ; Cotrait, M. ; Bock, H. *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 448.; f) Hara, K. ; Sato, T. ; Katoh, R. ; Furube, A. ; Yoshihara, T. ; Murai, M. ; Kurashige, M. ; Ito, S. ; Shinpo, A. ; Suga, S. ; Arakawa, H. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246.

-
- ¹²¹ a) Liu, Y.Q. ; Liu, M.S. ; Li, X.C. ; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3301. b) Liu, Y.Q. ; Ma, H. ; Jen, A. K.-Y. *Chem Commun.* **1998**, 2747.
- ¹²² Brock, C. P. ; Duncan, L.L. *Chem. Mater.* **1994**; *6*, 1307.
- ¹²³ a) Cox, P. J. ; Dodge-Harrison, S. M. ; Nowell, I. W. ; Howie, R. A. ; Randall, A. P. ; Wardell, J. L. *Inorg. Chim. Acta* **1990**; *172*, 225. b) Glass, R. S. ; Guo, Q. ; Liu, Y. *Tetrahedron* **1997**; *53*, 12273.
- ¹²⁴ Jeffrey, G. A. ; Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer-Verlag, 1991; 29.
- ¹²⁵ a) Frank, A. J. ; Kopidakis, N. ; van de Lagemaat, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1165. b) Benkstein, K. D. ; Kopidakis, N. ; van de Lagemaat, J. ; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7759. c) Wang, Z.-S. ; Kawauchi, H. ; Kashima, T. ; Arakawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381.
- ¹²⁶ a) Fessenden, R. W. ; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902. b) Lemon, B. I. ; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2426. c) Heimer, T. A. ; Heilweil, E. J. ; Bignozzi, C. A. ; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4256. d) Chappel, S. ; Zaban, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 141. e) Benkő, G. ; Myllyperkiö, P. ; Pan, J. ; Yartsev, A. P. ; Sundström, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1118.
- ¹²⁷ a) Bauer, C. ; Boschloo, G. ; Mukhtar, E. ; Hagfeldt, A. *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*, 17. b) Stergiopoulos, T. ; Arabatzis, I. M. ; Cachet, H. ; Falaras, P. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **2003**, *155*, 163.
- ¹²⁸ a) Lee, S.-C. ; Lee, J.-H. ; Oh, T.-S. ; Kim, Y.-H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *75*, 481. b) Kololuoma, T. ; Kärkkäinen, A. H. O. ; Tolonen, A. ; Rantala, J. T. *Thin Solid Films* **2003**, *440*, 184.
- ¹²⁹ a) Mulvaney, P. ; Grieser, F. ; Meisel, D. *Langmuir* **1990**, *6*, 567. b) Jin, Z. ; Zhou, H.-J. ; Jin, Z.-L. ; Savinell R. F. ; Liu, C.-C. *Sens. Actuators B* **1998**, *52*, 188. c) Iwai, S. ; Hara, K. ; Murata, S. ; Katoh, R. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3366. d) Korotcenkov, G. ; Brinzari, V. ; Schwank, J. ; Cerneavski, A. *Mat. Sci. Eng. C* **2002**, *19*, 73. e) Németh, J. ; Dékány, I. ; Süvegh, K. ; Marek, T. ; Klencsár, Z. ; Vértes, A. ; Fendler, J. H. *Langmuir* **2003**, *19*, 3762. f) Katoh, R. ; Furube, A. ; Yoshihara, T. ; Hara, K. ; Fujihashi, G. ; Takano, S. ; Murata, S. ; Arakawa, H. ; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4818.
- ¹³⁰ a) Yuan, X. ; Cao, L. ; Wan, H. ; Zeng, G. ; Xi, S. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 33. b) Cao, L. ; Huo, L. ; Ping, G. ; Wang, D. ; Zeng, G. ; Xi, S. *Thin Solid Films* **1999**, *347*, 258.
- ¹³¹ a) Jin, C. ; Yamazaki, T. ; Ito, K. ; Kikuta, T. ; Nakatani, N. *Vacuum* **2006**, *80*, 723. b) Comini, E. ; Vomiero, A. ; Faglia, G. ; Della Mea, G. ; Sberveglieri, G. *Sensors and Actuators B* **2006**, *115*, 561.
- ¹³² Brezesinski, T. ; Fischer, A. ; Iimura, K.-I. ; Sanchez, C. ; Grosso, D. ; Antonietti, M. ; Smarsly, B. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1433.
- ¹³³ Brunauer, S. ; Emmett, P. H. ; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- ¹³⁴ Barrett, E. P. ; Joyner, L. G. ; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- ¹³⁵ a) Brunauer, S. ; Deming, L. S. ; Deming, W. E. ; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723. b) Rouquérol, F. ; Rouquérol, J. ; Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London **1999**, 178.
- ¹³⁶ Sing, K. S. W. ; Everett, D. H. ; Haul, R. A. W. ; Moscou, L. ; Pierotti, R. A. ; Rouquérol, J. ; Siemieniowska, T. *Pure and Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- ¹³⁷ Galarneau, A. ; Desplandier, D. ; Dutartre, R. ; Di Renzo, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 297.
- ¹³⁸ a) Leite, E. R. ; Gilardi, T. R. ; Pontes, F. M. ; Longo, E. ; Beltrán A. ; Andrés, J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1566. b) Taylor, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 107.

-
- ¹³⁹ Huang, C.-H. ; McClenaghan, N. ; Kuhn, A. ; Hofstraat, J. W. ; Bassani, D. M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3409.
- ¹⁴⁰ Toda, Y. ; Yanagi, H. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2315.
- ¹⁴¹ Vilaça, G. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2002**.
- ¹⁴² Hagfeldt, A. ; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95,49.
- ¹⁴³ Kay, A. ; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2930.
- ¹⁴⁴ Dai, Q. ; Rabani, J. *Chem. Commun.* **2001**, 2142.
- ¹⁴⁵ Krüger, J. ; Plass, R. ; Grätzel, M. ; Cameron, P. J. ; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7536.
- ¹⁴⁶ Peter, L. M. ; Ponomarev, E. A. ; Franco, G. ; Shaw, N. J. *Electrochem. Acta* **1999**, 45, 549.
- ¹⁴⁷ Del Fatti, N. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, **1999**.
- ¹⁴⁸ Bandara, J. ; Tennakone, K. ; Jayatilaka, P. P. B. *Chemosphere* **2002**, 49, 439.
- ¹⁴⁹ Fungo, F. ; Otero, L. A. ; Sereno, L. ; Silber, J. J. ; Durantidi, E. N. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 645.
- ¹⁵⁰ a) Diamant, Y. ; Chappel, S. ; Chen, S.G. ; Melamed, O. ; Zaban, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1271. b) Niinobe, D. ; Makari, Y. ; Kitamura, T. ; Wada, Y. ; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17892.
- ¹⁵¹ Connelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.

VALORISATION DES COMPETENCES

Un nouveau chapitre de la thèse

Avec l'encadrement de Marie-Dominique Pujol

CADRE GENERAL, ENJEUX ET PRÉSENTATION DE LA THÈSE

Présentation succincte

Le travail de recherche que j'ai effectué au cours de mes trois années de thèse a porté sur la réalisation de cellules solaires à base d'oxydes semi-conducteurs photosensibilisés permettant la conversion de l'énergie lumineuse en électricité. Pour générer un courant électrique avec de la lumière solaire, il faut être capable de transformer les photons en électrons. Dans le système développé, initialement proposé par M. Grätzel (EPFL, Lausanne, Suisse), la lumière absorbée par un colorant déposé sur une électrode poreuse conduit à l'excitation d'électrons pouvant être collectés via un oxyde semi-conducteur par un circuit électrique extérieur. Trois facteurs principaux régissent le bon fonctionnement de ces cellules : i) un colorant absorbant fortement dans le domaine du visible (400-800 nm) et pouvant injecter efficacement un électron ; ii) un oxyde semi-conducteur assurant la collecte et le transport des électrons ; iii) un donneur d'électrons (réducteur) permettant la régénération du système. Ce type de cellules solaires est donc très complexe, avec notamment de multiples interfaces.

Ma thèse dans son contexte

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire constitue un des enjeux technologiques majeurs des décennies à venir pour fournir l'énergie nécessaire à la population mondiale en limitant l'utilisation des énergies primaires (pétrole, charbon, gaz) et les effets néfastes découlant de l'utilisation de celles-ci (effet de serre, changement climatique, ...). Cependant, en dépit des progrès obtenus récemment, la réalisation de cellules solaires efficaces représente encore un challenge en électronique. En effet, les cellules les plus performantes (rendement d'environ 25 %), à base de silicium monocristallin sont très onéreuses et, utilisées de ce fait essentiellement dans l'industrie aérospatiale tandis que les cellules commerciales au silicium amorphe, matériau meilleur marché, possèdent des rendements n'excédant pas 8 %. Ces limitations en efficacité, coût et adaptabilité à certains besoins nécessitent donc l'exploration de nouvelles approches (polymères, hybrides organique-inorganique etc...) dans le but d'améliorer un ou plusieurs de ces points. Ainsi, l'approche hybride basée sur la photosensibilisation d'un semi-conducteur large bande de type n, comme le dioxyde de titane (TiO₂) ou le dioxyde d'étain (SnO₂), par des molécules photoactives constitue une voie d'avenir

vers des dispositifs photovoltaïques efficaces et peu coûteux. Peu d'équipes dans le monde travaillent sur cette thématique, les cellules de type Grätzel, les principaux centres de recherche étant situés en Suisse (EPFL), en Angleterre (Imperial College), aux Etats-Unis d'Amérique (NREL) et au Japon (AIST).

Mon travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO-UMR 5802-CNRS) et du Centre de Physique Moléculaire et d'Optique Hertzienne (CMPOH-UMR 5798-CNRS) de l'université Bordeaux 1, grâce à un financement de la région Aquitaine. Ce financement a été obtenu suite aux résultats préliminaires obtenus lors de mon stage de DEA, validant les résultats de la thèse précédente. Cependant, celle-ci, novatrice dans le domaine, a débouché sur des résultats un peu décevants, quoique prometteurs, et s'est retrouvée confrontée à un certain nombre de problèmes. Le but de mon travail a donc été l'amélioration des systèmes conçus lors de travaux de thèse effectués précédemment au laboratoire en développant conjointement une nouvelle gamme de chromophores et des films minces de dioxyde d'étain SnO₂ nanoporeux et nanocristallins.

Ma thèse et moi

J'ai choisi ce sujet tout d'abord pour sa pluridisciplinarité, mêlant différents aspects de la chimie, tels que la chimie organique et organométallique pour la synthèse des colorants, et la chimie des matériaux pour l'élaboration des oxydes et des films minces, aux nombreuses techniques d'analyse et de caractérisation nécessaires à la mise en évidence et à la compréhension des phénomènes intervenant dans ce genre de cellules. Ce projet, né d'une collaboration avec une équipe de physiciens, m'a également permis de diversifier mes connaissances dans le domaine de l'étude des transferts électroniques entre un colorant et un oxyde, via les techniques de spectroscopie femtoseconde. Mon sujet associait donc chimie et physique, dans le contexte intéressant, utile et porteur des énergies renouvelables. Mon rôle a donc été de valider l'approche développée au laboratoire puis d'optimiser le système. Toutes les ressources (humaines et matérielles) du laboratoire ont pu être utilisées et ce travail a été complété par différentes collaborations.

Parallèlement à mes études sur les cellules hybrides de type Grätzel, j'ai participé à d'autres travaux, notamment un travail sur du dioxyde d'étain dopé pour matériaux d'anode

dans les batteries Li-ion. Ce dernier a fait l'objet d'une collaboration avec une équipe de la « Korea University » (Séoul, Corée du Sud), d'un séjour de trois semaines en Corée et a conduit à la rédaction conjointe d'une publication parue début 2006 dans « Journal of Solid State Chemistry ».

GESTION DU PROJET

Préparation et cadrage du projet

Le projet initial se divisait en trois parties. Au LCOO, la première a consisté à synthétiser de nouveaux colorants, à préparer des films de dioxyde d'étain nanoporeux et à effectuer la modification chimique de surface de ces films par les colorants. La deuxième étape a été l'étude des transferts électroniques (vitesse, temps) entre le colorant et la surface d'oxyde via des techniques de spectroscopie femtoseconde, au sein du CPMOH. La troisième et dernière partie du projet, consistant en la caractérisation des cellules photoélectrochimiques (substrat/film de SnO₂/colorant/électrolyte/platine/substrat) a été effectuée avec le Dr H. Cachet du Laboratoire des Interfaces et des Systèmes Electrochimiques (LISE – Paris). Une fois la cellule élaborée, les études de physique et de photoélectrochimie ont pu être menées quasiment en parallèle.

Ma formation initiale étant orientée vers la chimie moléculaire, ce sujet a nécessité de ma part un fort investissement pour combler mes lacunes dans de nouveaux domaines de recherches et pour pouvoir dialoguer avec nos différents collaborateurs (physiciens, électrochimistes, ...). Ce travail fut donc une collaboration plus ou moins étroite entre ces trois différentes équipes, ce projet devant trouver sa place et devant pouvoir s'insérer dans les différents plannings de chaque équipe. En effet, cette étude nécessite un certain nombre d'appareillages et n'étant pas le projet principal de ces équipes, il a fallu s'organiser afin d'avoir accès à ces instruments, prévoir des missions dans le cas de collaboration externe, ... Ce type de collaboration, enrichissante d'un point de vue scientifique, a entraîné dans certains cas quelques inconvénients. En effet, nous étions parfois dépendant des autres équipes et de la possibilité ou non d'utilisation des appareils.

Conduite du projet

Une fois la cellule réalisée au laboratoire LCOO, nous avons mené, sur le système colorant **C1**/film **F1** (noté **C1/F1**) des tests au CPMOH et au LISE. Ceux-ci se révélant peu concluants, nous avons décidé, suite aux différentes discussions avec nos collègues électrochimistes et physiciens, de modifier notre système pour essayer d'optimiser les processus de transfert électronique. Nous avons donc synthétisé une nouvelle famille de colorants (**C2**), favorisant le transfert électronique, ce travail a été réalisé avec l'aide d'une étudiante de Licence L3 (3^{ème} année). Cependant, le système **C2/F1** n'a pas été aussi efficace qu'espéré.

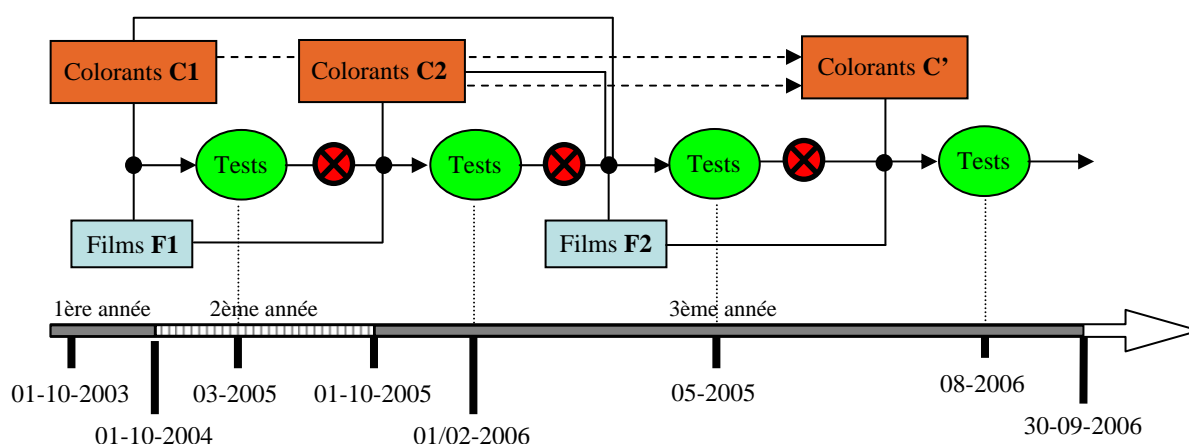


Figure 1 – Représentation temporelle du projet de thèse

Nous nous sommes donc orientés vers l'optimisation des caractéristiques des films nanoporeux et avons élaboré les films **F2**, de porosité et cristallinité mieux définies, que nous avons testé avec les colorants **C1** et **C2**. Malheureusement, cette combinaison n'a pas donné de bons résultats. Nous avons donc préparé une troisième famille de colorants (**C'**) conduisant au système **F2/C'**. Ce couple fonctionne assez bien, comparativement à ce qui est décrit dans la bibliographie. Des études plus poussées sont actuellement en cours sur les systèmes **C1,C2,C'/F2**.

Ce travail de recherche a donc été assez complexe, les résultats n'étant pas à la hauteur de nos espérances, et a nécessité beaucoup d'abnégation et de rigueur scientifique. Le travail a, en partie, consisté à explorer toutes les possibilités d'optimisation du système même si celui-ci ne s'est pas révélé être réellement compétitif avec les systèmes les plus performants. Malgré les revers scientifiques, il a toujours fallu progresser dans la compréhension et dans

l'optimisation de ces cellules, avec toute la rigueur nécessaire pour valider l'approche développée.

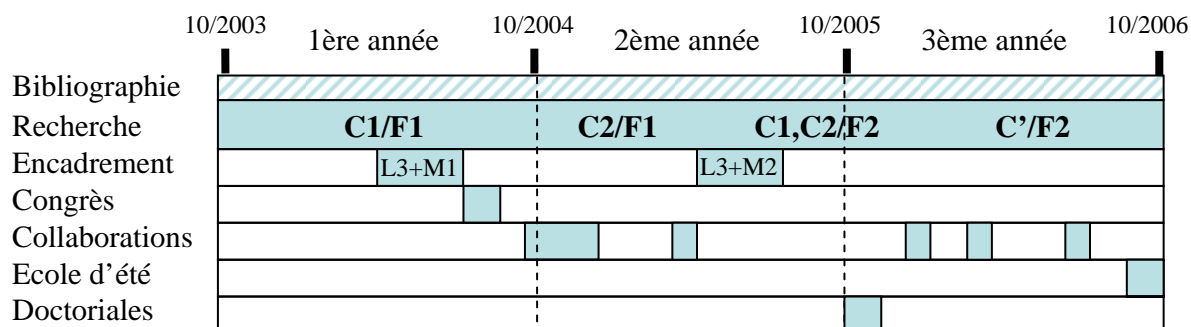


Figure 2 – Représentation temporelle des activités lors de la thèse

Evaluation et prise en charge du coût du projet

Le budget global de la thèse a été estimé à environ 140000 euros. Une part majeure concerne le salaire de l'allocation de recherche, environ 60000 euros puis viennent les salaires du personnel encadrant (ingénieurs, techniciens, maîtres de conférence et professeurs des universités, Directeurs de Recherches au CNRS, ...) avec un somme globale d'environ 35000 euros, et enfin les frais de laboratoire (produits chimiques, analyses, ...) avec environ 20000 euros. Un budget d'environ 5000 euros a été consacré aux différents déplacements, tels que congrès, collaborations externes, école d'été, doctoriales, ... et environ 20000 euros consacrés aux locaux et aux frais divers.

| Objet | Coût TTC (euros) |
|---------------------|------------------|
| Salaire doctorant | 60 000 |
| Salaires encadrants | 35 000 |
| Frais laboratoire | 20 000 |
| Déplacements | 5 000 |
| Locaux | 15 000 |
| Divers | 5 000 |
| TOTAL | 140 000 |

Le salaire du doctorant a été financé par une allocation de la région Aquitaine, ceux des encadrants par leurs ministères de tutelles. Une dotation spécifique de 40000 euros, partagée entre les deux laboratoires, a été obtenue (BQR – Bonus Qualité Recherche) de l'Université

Bordeaux 1 pour couvrir les frais de recherche. La majorité des frais de déplacement a été prise en charge par des différentes institutions telles que le Ministère des Affaires Etrangères (via EGIDE) pour la collaboration avec la « Korea University », le réseau d'excellence européen FAME pour l'école d'été ou la région Aquitaine, l'école doctorale et autres pour les doctorales.

COMPÉTENCES, SAVOIR-FAIRE, QUALITÉS PROFESSIONNELLES ET PERSONNELLES

Ce sujet fut vraiment pluridisciplinaire et a nécessité une grande mobilité thématique puisqu'il a mis en jeu divers aspects de la chimie (chimie organique et organométallique, chimie des matériaux, électrochimie, ...) et de la physique (spectroscopie femtoseconde, spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps, ...) dans le cadre d'un domaine intéressant et porteur, les énergies renouvelables. Du fait de sa pluridisciplinarité, ce projet de recherche fut avant tout un travail collaboratif entre une équipe de chimistes et une équipe de physiciens, qui se retrouvèrent ensemble autour d'un même but, la réalisation de cellules solaires, efficaces et rentables à court terme.

Cette collaboration m'a permis de développer mes facultés de coordination et d'adaptabilité. En effet, le fait de travailler avec des personnes de milieux scientifiques différents m'a conduit à adopter un langage compréhensible de tous, à être capable d'exposer les conclusions de chacun et à essayer de trouver des solutions. Il m'a également fallu gérer mon planning de travail, en jonglant avec les contraintes d'utilisation des instruments des différents laboratoires impliqués dans le projet. Ce travail, bien que collaboratif, m'a donc laissé beaucoup de champ libre et une grande autonomie.

Cependant, la collaboration est un outil à double tranchant. En effet, elle peut apporter énormément d'un point de vue de l'ouverture scientifique et des échanges, mais elle est aussi un carcan duquel il est parfois difficile de sortir.

D'autre part, l'encadrement d'étudiants stagiaires au laboratoire (Licence et Master), tant d'un point de vue expérimental (manipulations) que rédactionnel (écriture de rapport, préparation d'exposés, ...), ainsi que l'animation de stands par exemple lors de la Fête de la

Science 2005, m'a permis de partager mon savoir et mon savoir-faire et de développer mes aptitudes à l'encadrement.

Une thèse telle que celle-ci, où les résultats scientifiques ne sont pas vraiment à la hauteur des espoirs initiaux, apporte néanmoins beaucoup et permet notamment de développer son sens critique et sa rigueur scientifique.

RESULTATS, IMPACT DE LA THÈSE

À ce jour, les résultats scientifiques ne sont pas à la hauteur de nos espérances. Après validation de l'approche développée et exploration des différentes possibilités d'optimisation de nos systèmes, il semble qu'un projet tel que celui-ci, faisant intervenir de multiples paramètres, soit trop vaste et ambitieux pour une petite équipe telle que la notre. Une réorientation ou un ciblage plus précis sur un des aspects de la cellule est envisagé au sein du laboratoire, afin de limiter le nombre de paramètres à étudier et d'interfaces à contrôler. Ce travail n'a pas encore fait l'objet de publication importante, hormis celle écrite en collaboration avec l'équipe coréenne, mais la rédaction de plusieurs publications est en cours.

Le travail effectué et les compétences développées lors de cette thèse m'ont permis d'obtenir une bourse de stage postdoctoral, dans le cadre du développement de systèmes photovoltaïques, au sein de l'institut australien ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) pour une période de deux ans. Ce travail sera une collaboration entre plusieurs partenaires, tels que l'université de Wollongong, l'université de Melbourne, le centre de recherche coopératif sur les polymères (CRCP), le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) et un partenaire industriel. Ce stage, en partenariat avec un industriel, me permettra d'apprendre à connaître le monde de l'industrie, avec ses règles, ses délais souvent plus courts que dans ceux des laboratoires publics, ... Par ailleurs, je vais travailler dans un autre environnement, avec une autre culture du travail, mais toujours dans le cadre d'un projet trans-disciplinaire et en collaboration avec des partenaires multiples. J'espère donc pouvoir ainsi approfondir et développer mes connaissances scientifiques et relationnelles, notamment la communication, la polyvalence et l'adaptabilité. À plus long terme, ce stage m'offre la possibilité de diversifier et de développer mes compétences dans le domaine des systèmes photovoltaïques, tout en privilégiant la pluridisciplinarité et la mobilité. J'espère avoir, par la suite, l'opportunité de trouver un poste de chercheur dans une compagnie à dimension ou à intension internationale, en France ou à l'Étranger.

Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide. Application à la conversion photovoltaïque.

Le but de ce travail a été la réalisation de cellules photoélectrochimiques de type "Grätzel" à base de dioxyde d'étain photosensibilisé par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide, réalisant la conversion photovoltaïque. Ces chromophores ont été obtenus par une synthèse convergente en plusieurs étapes, l'étape clef consistant en un couplage de type Stille entre un dérivé du pérylène et un oméga-iodoalkyl- ou 4-bromophényl-tricyclohexylétain. Les études physico-chimiques réalisées en solution sur ces nouveaux colorants ont montré qu'ils possédaient les propriétés photochimiques et électrochimiques requises pour photosensibiliser des oxydes semi-conducteurs. Par ailleurs, des films nanoporeux et nanocristallins de dioxyde d'étain d'épaisseur contrôlée ont été élaborés sur substrats conducteurs par différentes techniques à partir de suspensions colloïdales de nanoparticules de SnO₂, une étude approfondie de la texture, de la structure et de la morphologie de ces couches ayant permis de sélectionner celles les plus appropriées pour la conversion photovoltaïque. Ces dernières ont ensuite été modifiées chimiquement en surface par les chromophores synthétisés puis l'aptitude des cellules ainsi réalisées à convertir la lumière en électricité a été évaluée. Le meilleur système a permis d'atteindre des rendements de conversion énergétique de l'ordre de 0,3 %.

Mots-clefs :

- Cellules solaires hybrides
- Organoétain
- Films nanoporeux et nanocristallins
- Photoélectrochimie
- Photosensibilisation
- Pérylène-3,4-dicarboximide
- Dioxyde d'étain

Photosensitization of semiconducting oxides by perylene-3,4-dicarboximide substituted organotins. Application to the photovoltaic conversion.

The aim of this work was the design of "Grätzel"-type photoelectrochemical cells based on photosensitized tin dioxide by perylene-3,4-dicarboximide substituted organotins, achieving photovoltaic conversion. These dyes were prepared by a multi-step synthesis, the key step consisting in a Stille-type cross coupling reaction between a perylene derivative and an omega-iodoalkyl- or 4-bromophenyl-tricyclohexyltin compound. Studies in solution have shown that these dyes have the photochemical and electrochemical properties required to sensitize semi-conducting oxides. Furthermore, nanoporous and nanocrystallin SnO₂ films, with controlled thickness, were prepared by different techniques from SnO₂ nanoparticles colloids. Textural, structural and morphological studies of these films helped us to choose the best one for the photoconversion application. These films were then chemically modified by the new synthesized dyes and the ability of these cells to convert light to electricity was evaluated. The best system yields a photoconversion efficiency of about 0.3 %.

Key words:

- Hybrid solar cells
- Organotin
- Nanoporous and nanocrystallin films
- Photoelectrochemistry
- Photosensitization
- Perylene-3,4-dicarboximide
- Tin dioxide