

# Des complexes de cuivre(I) pour l'énergie solaire

Yann Pellegrin, Errol Blart et Fabrice Odobel

## Résumé

La communauté scientifique s'est intéressée très tôt aux complexes cuivre(I)-diimine  $\text{CuL}_2^+$ . Ces espèces présentent en effet de troublantes similitudes avec leurs homologues au ruthénium, colorants photosensibles incontournables de la photochimie moderne, mais ont une toxicité et un coût moindres. Ils présentent cependant certains inconvénients majeurs : ils sont notamment moins intensément colorés que leurs homologues au ruthénium, et surtout les complexes hétéroleptiques  $\text{CuL}_A\text{L}_B^+$  ne sont pas stables à cause du caractère hautement labile de la sphère de coordination cuivre(I)-diimine, limitant la complexité des systèmes, et donc l'éventail de leurs fonctionnalités. Cette problématique a été résolue par M. Schmittel en 1997 : le concept HETPHEN permet en effet d'utiliser astucieusement l'encombrement stérique de la cavité coordinante pour isoler des espèces dissymétriques  $\text{CuL}_A\text{L}_B^+$  pures et stables. Nous avons employé cette stratégie pour construire des colorants à base de cuivre aux propriétés absorbantes exaltées, des photosystèmes artificiels de type dyade et triade et des photosensibilisateurs pour les cellules solaires hybrides à colorant afin de voir si les complexes cuivre(I)-diimine peuvent remplacer les complexes de ruthénium.

## Mots-clés

**Complexes de cuivre hétéroleptiques, cellule solaire à colorant, photosynthèse artificielle.**

## Abstract

### Copper(I) complexes for solar energy conversion

Copper(I)-diimine  $\text{CuL}_2^+$  complexes have attracted certain attention in the early 70's, because they can potentially substitute themselves for ruthenium polypyridine complexes, which are key compounds in modern photochemistry (owing to outstanding excited state properties), at lower toxicity and cost. However, those copper complexes exhibit weaknesses such as low absorbance in the visible and the coordination cage is labile. It is therefore very difficult to isolate pure stable asymmetric  $\text{CuLL}^+$  compounds, and assemble multifunctional arrays. M. Schmittel addressed in 1997 this issue with the famous HETPHEN synthetic strategy, making a clever use of steric hindrance to construct heteroleptic copper(I)-bis(diimine) systems. We used this strategy to synthesize cheap copper based photosensitizers for various applications, from hybrid Grätzel solar cells to polyades for artificial photosynthesis. We attempted to improve the built-in properties of copper(I) complexes and unravel their potential impact in the field of photochemistry and solar energy conversion.

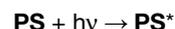
## Keywords

**Heteroleptic copper complexes, dye sensitized solar cell, artificial photosynthesis.**

L'énergie solaire est une solution pérenne et éco-compatible au problème de la pénurie des énergies fossiles et de la pollution qu'engendre la surconsommation énergétique. Depuis longtemps déjà, la communauté scientifique s'est penchée sur la question et a développé des outils ingénieux pour capter et convertir l'énergie solaire en électricité grâce aux cellules photovoltaïques [1]. Une autre méthode consiste à s'inspirer de la photosynthèse naturelle pour créer des photosystèmes artificiels capables d'utiliser la lumière solaire comme seule source d'énergie afin de réaliser des réactions chimiques endothermiques transformant des molécules à faible valeur ajoutée en molécules à haute valeur ajoutée (du  $\text{CO}_2$  au CO, au méthanol ou encore à l'acide formique, et bien sûr au dihydrogène considéré comme étant le vecteur énergétique du futur) [2].

Un même mécanisme se trouve à la base de tous les processus de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique : lorsque les photons lumineux sont absorbés par une molécule colorée, qualifiée de chromophore ou encore de photosensibilisateur (**PS**), ses pouvoirs réducteur et oxydant sont fortement exaltés. Si un accepteur électronique **A** ou un donneur électronique **D** se trouvent à

proximité de **PS**, il se produit ainsi un transfert d'électron du donneur **D** vers **PS** excité (noté **PS\***) ou de **PS\*** vers **A**, respectivement. La séparation de charges photo-induite résultante possède le contenu énergétique du photon absorbé, mais sous la forme de pouvoir oxydant et/ou réducteur, en d'autres termes, de l'énergie chimique :



Ce domaine de recherche est très vaste et de nombreuses disciplines sont impliquées, tant en chimie des matériaux qu'en chimie moléculaire. On ne peut évoquer la photochimie moléculaire sans citer l'un des colorants inorganiques les plus célèbres qui s'est imposé comme la référence dans d'innombrables systèmes photochimiques : le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy : 2,2'-bipyridine) (figure 1) [3].

Les raisons d'un tel succès sont multiples : il est doté d'une absorption large et relativement intense dans le visible, de nature MLCT (« metal-to-ligand charge transfer », transfert

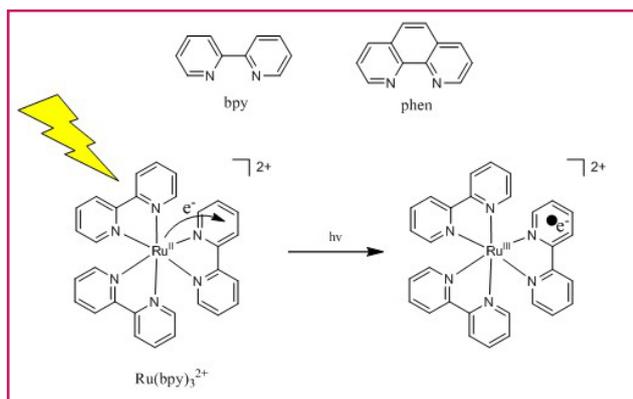


Figure 1 - Structures des ligands 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phénanthroline (phen) et du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Illustration schématique de l'effet de l'absorption d'un photon par  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

de charge métal ligand). Ainsi, lorsque ce complexe absorbe un photon (vers 450 nm de longueur d'onde), un électron est physiquement éjecté du centre métallique vers un ligand organique périphérique, aboutissant à une séparation de charges photo-induite correspondant formellement à  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})_2]^{2+}$ . Cet état à charges séparées se trouve être de longue durée de vie (environ 0,5  $\mu\text{s}$ ) ; cela laisse largement le temps à **A** ou **D** de réagir avec  $([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+})^*$  dont les pouvoirs oxydant et réducteur sont naturellement accrus. Rajoutons à cela que le retour à l'état fondamental est une recombinaison de charges  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et qu'elle est radiative (célèbre luminescence vers 600 nm). Notons que cette propriété est très précieuse pour étudier les processus dynamiques se produisant sous l'action de la lumière : la luminescence est en effet le phénomène naturel témoignant que  $([\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+})^*$  revient dans son état fondamental, son extinction – partielle ou totale – caractérise donc l'implication de l'état excité dans un autre processus tel qu'un transfert de charge comme indiqué ci-avant. Toutes les propriétés de ce complexe sont remarquables, et c'est sans nul doute la raison pour laquelle il domine le monde de la photochimie moderne, avec ses homologues au platine, rhénium, osmium, iridium et rhodium [4].

Cependant, le ruthénium (comme les autres métaux lourds cités précédemment) est rare (il est présent à hauteur de 0,001 ppm dans la croûte terrestre) – donc onéreux – et

toxique. La communauté scientifique s'est intéressée très tôt aux complexes de cuivre(I)  $[\text{CuL}_2]^+$  avec les ligands diimine L de type bpy ou phen (phen : 1,10-phénanthroline) (figure 1) [5]. L'exemple type est les complexes que forme l'ion  $\text{Cu}^{\text{I}}$  avec les ligands néocuproïne (2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline, ncup) (figure 2). Ces complexes possèdent des caractéristiques étonnamment similaires à  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , tout en étant à la fois moins toxiques et beaucoup plus abondants (50 ppm de cuivre dans la croûte terrestre). Ils exhibent eux aussi une MLCT s'étendant dans le visible (450 nm environ), et leur état excité a une durée de vie raisonnablement longue pour peu que l'on prenne soin d'encombrer la cavité coordinante, en  $\alpha$  des atomes d'azote. En effet, si tel n'est pas le cas, une extinction rapide de l'état excité est observée en solution à température ambiante. Cette désactivation non radiative est en réalité due à une déformation de type Jahn-Teller photo-induite : en effet, lors de l'excitation lumineuse dans la MLCT des complexes  $[\text{CuL}_2]^+$ , de façon similaire au cas du ruthénium, un électron est éjecté des orbitales d du métal vers les orbitales  $\pi^*$  vacantes des ligands périphériques (figure 2). L'ion métallique passe donc formellement de l'état d'oxydation +I à +II. Ainsi, la sphère de coordination passe d'une géométrie tétraédrique caractéristique des complexes de cuivre(I) à une géométrie plan-carré préférée pour les ions cuivre(II) ; l'espace libéré lors de cette déformation est de plus rapidement comblé par une molécule de solvant car les ions cuivre(II) sont plus souvent penta- voire hexacoordinés. Le retour à l'état fondamental est alors très rapide et non radiatif. Mais si l'on empêche cette déformation photo-induite, par exemple en encombrant la cavité coordinante par des substituants volumineux (figure 2), les propriétés de l'état excité sont restaurées [6]. Ces complexes se révèlent être de plus d'excellents photoréducteurs, meilleurs que le modèle  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , ce qui ouvre la voie à de très nombreuses et fascinantes réactions de catalyse.

Il demeure néanmoins un problème de taille : à l'inverse des métaux de transition des 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> lignes de la classification périodique, les ions cuivre(I) forment des complexes labiles avec les ligands diimine. En présence de deux ligands diimine distincts,  $L^A$  et  $L^B$ , il est impossible d'isoler une espèce dissymétrique  $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A L^B]^+$  pure car un rapide échange de ligands se produit pour aboutir à un mélange des complexes  $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A L^B]^+$ ,  $[\text{Cu}^{\text{I}}L^A_2]^+$  et  $[\text{Cu}^{\text{I}}L^B_2]^+$  en équilibre. L'incroyable diversité des structures – et donc des fonctionnalités –, accessible si facilement pour les complexes de ruthénium, semblait hors d'atteinte pour les complexes cuivre(I)-diimine.

Heureusement, en 1997 Michael Schmittel découvrit que si l'on employait des substituants très encombrants autour de la cavité coordinante, on pouvait empêcher la formation du complexe symétrique  $\text{CuL}_2^+$  [7]. Mieux encore, il était possible d'isoler  $\text{CuL}(\text{S})^+$  (où S est une molécule de solvant), puis de rajouter un ligand diimine moins encombré  $L'$  pour former  $\text{CuLL}'^+$  pur, aussi bien en solution qu'à l'état solide. De nombreux groupes d'atomes encombrants sont envisageables, tels que le *tert*-butyle [8], mais ce sont les groupes aromatiques et plus particulièrement les mésityles qui sont les plus employés dans cette élégante stratégie de synthèse nommée « HETPHEN » (pour HETeroleptic PHENanthroline copper complexes) (figure 3). Ce choix est justifié pour une question de stabilité : en effet, l'interaction

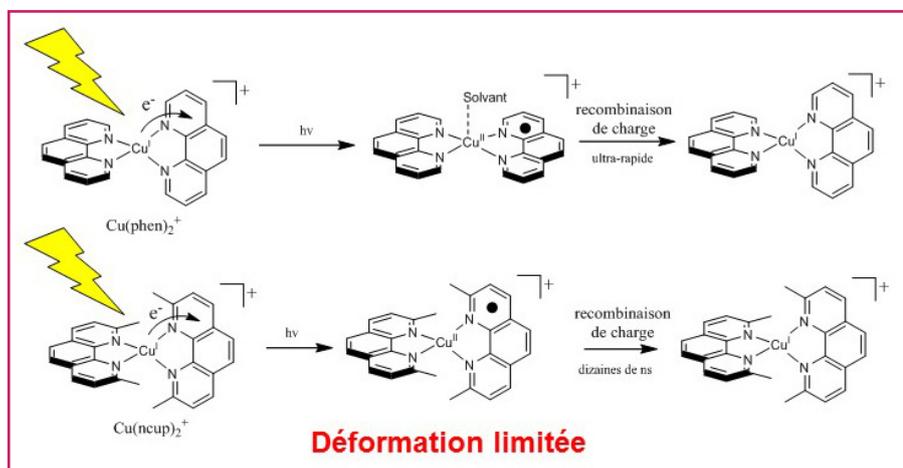


Figure 2 - Illustration de la déformation photo-induite des complexes cuivre(I)-bis(diimine).

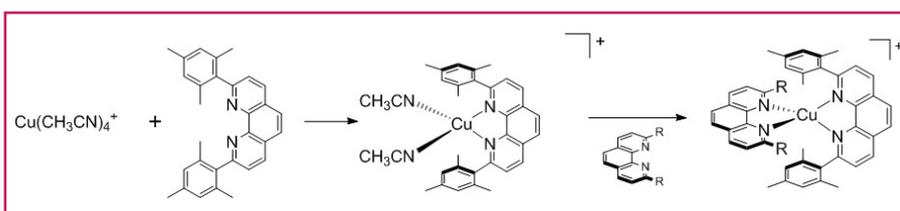


Figure 3 - Illustration schématique du principe HETPHEN.

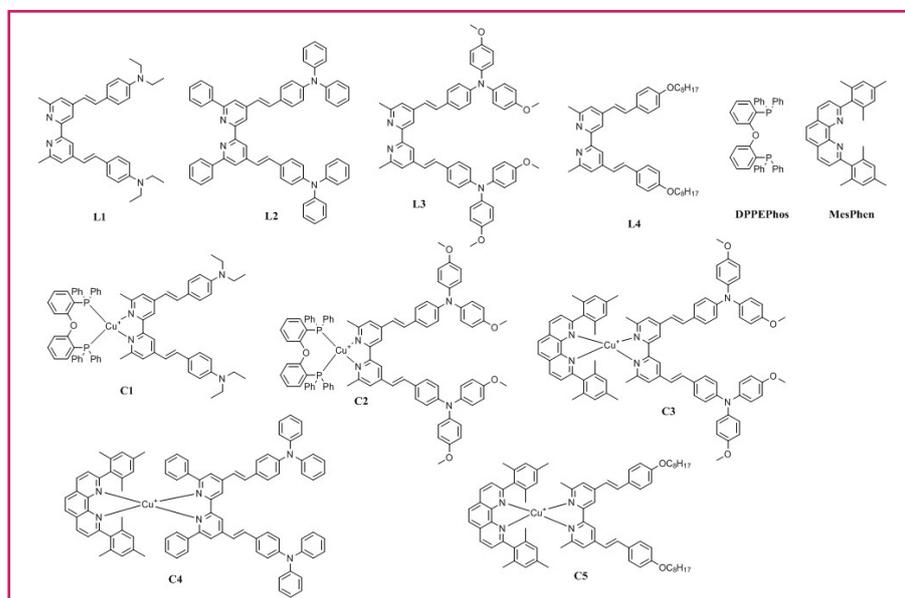


Figure 4 - Structures des ligands et complexes de cuivre(I) correspondants possédant des coefficients d'extinction molaire accrus.

Tableau I - Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane pour les ligands **L1**, **L2**, **L3**, **L4** et les complexes associés **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5**.

$\lambda$ (nm) [ $\epsilon$ ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )]			
<b>L1</b>	393 [ $5,8 \times 10^4$ ]	<b>C1</b>	439 [ $6,8 \times 10^4$ ]
	310 [ $2,4 \times 10^4$ ]		323 [ $2,8 \times 10^4$ ]
<b>L2</b>	399 [ $5,4 \times 10^3$ ]	<b>C2</b>	445 [ $4,9 \times 10^4$ ]
	272 [ $3,9 \times 10^4$ ]		290 [ $4,6 \times 10^4$ ]
<b>L3</b>	401 [ $5,5 \times 10^4$ ]	<b>C3</b>	438 [ $5,1 \times 10^4$ ]
	296 [ $4,4 \times 10^4$ ]		285 [ $5,9 \times 10^4$ ]
<b>L4</b>	334 [ $6,1 \times 10^4$ ]	<b>C4</b>	418 [ $4,8 \times 10^4$ ]
			<b>C5</b>
			344 [ $5,9 \times 10^4$ ]
			297 [ $5,1 \times 10^4$ ]
			253 [ $4,0 \times 10^4$ ]

de nature  $\pi$  entre les mésityles du ligand L et les cycles aromatiques du ligand L' apporte à l'édifice une stabilité additionnelle précieuse [9]. Le concept HETPHEN permet ainsi d'obtenir des complexes de cuivre(I) dissymétriques, dits hétéroleptiques. Les complexes de ruthénium dissymétriques sont la clé de voûte d'un pan entier de la photochimie moderne ; il était donc indispensable que cette dissymétrie soit accessible pour les complexes cuivre(I)-diimine afin d'exploiter tout leur potentiel. Ainsi, il n'y a aujourd'hui

pratiquement aucune raison pour que les complexes cuivre(I)-diimine homo- et hétéroleptiques ne remplacent les photosensibilisateurs au ruthénium plus coûteux et plus toxiques.

## Ingénierie moléculaire pour augmenter la capacité des complexes cuivre(I)-diimine à absorber la lumière

Les complexes de cuivre(I) présentent toutefois quelques faiblesses. En particulier, la plupart des complexes cuivre(I)-diimine sont des molécules faiblement absorbantes. À titre d'exemple, le complexe référence  $[Cu(ncup)_2]^+$  (figure 2) absorbe environ trois fois moins de lumière que  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , à la même longueur d'onde et à concentration égale, car son coefficient d'extinction molaire, noté  $\epsilon$ , est d'environ  $5\,000\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$  contre  $15\,000$  pour  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Comme les espèces organiques sont réputées pour exhiber de forts coefficients d'extinction molaire, une méthode possible pour augmenter celui des complexes de cuivre(I) est de concevoir des ligands diimine L qui absorbent eux-mêmes une part des photons du spectre du visible, et d'associer la capacité de ces ligands à absorber la lumière aux propriétés photophysiques des complexes  $[CuL_2]^+$ . Ainsi ont été préparés les ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4**

(figure 4) dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Dr. Hubert Le Bozec de Rennes I. La structure de ces ligands est fondée sur le squelette de la bpy auquel ont été rajoutés deux bras styryl-phényle substitués par des groupes électrodonneurs de force variable ( $OC_{12}H_{25}$ ,  $N(C_2H_5)_2$  et  $NPh_2$ ). **L1**, **L2** et **L3** présentent des transitions dans le visible, associées à un transfert de charge intra-ligand (ILCT, « intra-ligand charge transfer ») depuis les unités aminées riches en électron R-phényle vers les fragments bpy électrodéficients (tableau I). Cette attribution est rendue possible grâce aux calculs quantiques qui ont été menés sur ces espèces moléculaires par l'équipe du Pr. Chantal Daniel de l'Université de Strasbourg. Le ligand **L4** n'est que peu coloré car le groupe  $OC_8H_{17}$  est moins donneur que les groupes aminés. Deux ligands bien différents ont été choisis pour compléter la sphère de coordination autour de l'ion cuivre(I), tous deux suffisamment encombrés pour permettre d'isoler des espèces hétéroleptiques stables : le ligand DPPEPhos et le ligand MesPhen (figure 4). Le premier est très connu pour former des complexes de cuivre hétéroleptiques extrêmement luminescents [10] (utilisés dans les diodes électroluminescentes notamment) mais quasiment incolores. Le second est le ligand diimine qui a permis au concept HETPHEN de voir le jour [7], et qui peut être facilement fonctionnalisé pour aboutir à des édifices moléculaires plus complexes [11]. Les complexes **C1-5** ont ainsi été préparés dans le cadre de la thèse du Dr. Martina Sandroni [12], et il a été très gratifiant de constater que tous ont présenté un fort accroissement de leurs coefficients d'absorption molaire, tous supérieurs à  $10^4\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$  dans le visible (tableau I). Cela est d'autant plus frappant dans les cas des complexes **C1** et **C2** habituellement incolores.

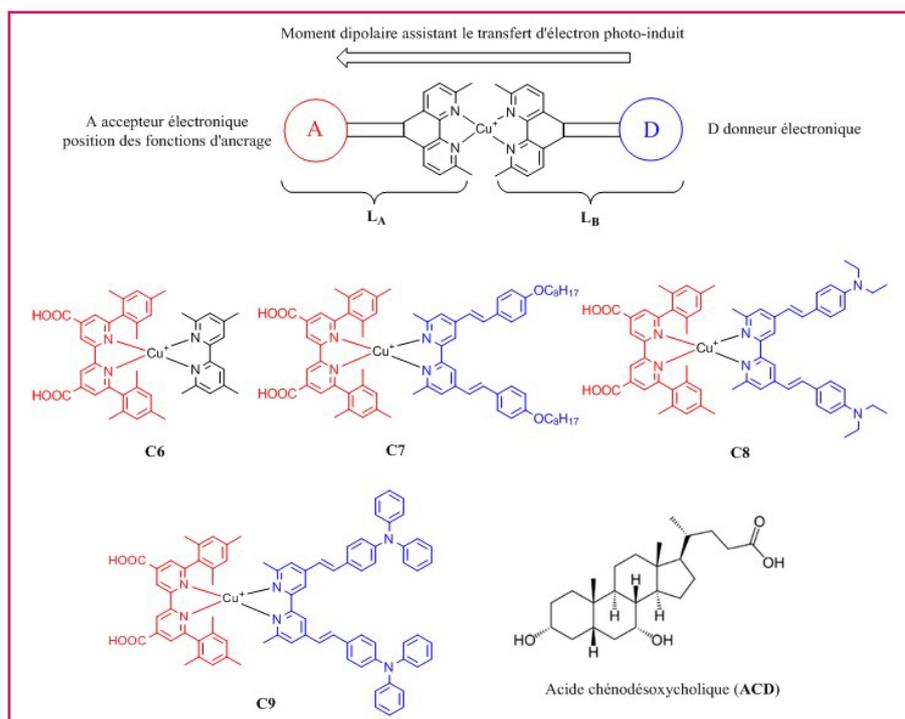


Figure 5 - Illustration schématique du principe de vectorialisation. Structures des complexes photosensibilisateurs conçus pour les cellules photovoltaïques hybrides à colorant ; structure de l'acide chénodésoxycholique.

Des calculs quantiques ont révélé que l'intense absorption dans le visible était due à la superposition de la MLCT classique du noyau  $[CuL_2]^+$  avec la transition ILCT propre aux ligands  $L_i$  ( $i = 1-4$ ) ; ces dernières sont décalées vers les grandes longueurs d'onde car les niveaux d'énergie concernés sont affectés par la présence des ions cuivre(I). De plus, les calculs montrent que le coefficient d'extinction molaire propre à la MLCT augmente lui aussi, grâce à l'effet bénéfique du fort moment dipolaire généré par les ligands  $L_i$ . Cet effet est particulièrement évident dans le cas du complexe **C5**, la MLCT n'étant pas masquée par la transition ILCT située dans l'UV.

## Les complexes cuivre(I)-diimine dissymétriques pour les cellules photovoltaïques de Grätzel

Cette stratégie s'est donc avérée payante et a été ensuite mise à profit dans la conception de photosensibilisateurs pour les cellules solaires hybrides à colorant. Ces dispositifs sont plus connus sous le nom de cellules de Grätzel, ou par l'abréviation anglaise DSSC (pour « dye sensitized solar cell ») [13]. Comme explicitement mentionné dans le nom de ces dispositifs, c'est un colorant organique ou inorganique qui assure la récolte de la lumière solaire ; celui-ci est chimisorbé à la surface d'un semi-conducteur n'absorbant pas ou peu la lumière visible, par le biais de fonctions d'ancrage. Le plus souvent, le semi-conducteur est du dioxyde de titane  $TiO_2$  fortement poreux. Grâce à cela, il est doté d'une forte surface spécifique et une quantité infime de colorant ou photosensibilisateur suffit à donner une couleur intense à cet assemblage entre des entités moléculaires et un matériau solide. Cette électrode hybride est nommée photo-anode. Lorsqu'une photo-anode est soumise à la lumière solaire, il se produit une séparation de charges interfaciale, le colorant photosensibilisateur injectant des électrons dans la bande de conduction du  $TiO_2$ , électrons récoltés par la suite dans un circuit extérieur. Ces processus photo-induits sont gouvernés en partie par la thermodynamique, et le potentiel d'oxydation des photosensibilisateurs chimisorbés à l'état excité se doit d'être plus cathodique que le potentiel de la bande de conduction du  $TiO_2$  (situé à  $-0,7$  V vs/ECS). Ce colorant doit ainsi posséder de nombreuses qualités afin de permettre à la cellule photovoltaïque de donner de bonnes performances. Entre autres, il doit permettre de récolter un maximum de photons sur une large plage de longueur d'onde dans le visible, et être doté des propriétés électrochimiques adéquates pour que les transferts de charges interfaciaux se produisent avec des cinétiques favorables. Les complexes de ruthénium ont longtemps tenu le haut du pavé dans le domaine des photosensibilisateurs pour DSSC, en permettant notamment à ces dernières d'atteindre 10 % de rendement de photoconversion en 2001 [14]. Ce rendement correspond à la puissance électrique maximale débitée par la cellule divisée par la puissance incidente du rayonnement solaire ( $\eta = P_{max}/P_{incidente}$ ,  $P_{incidente} = 100$  mW/cm<sup>2</sup> dans les conditions conventionnelles de mesure des cellules photovoltaïques).

Sans surprise, les complexes de cuivre(I)-diimine ont aussi été testés dans ce type de dispositif [15]. Les rendements de photoconversion sont restés modestes par rapport aux analogues au ruthénium, en partie à cause des plus faibles coefficients d'extinction molaire, mais aussi de la difficulté de préparer un complexe dissymétrique. En effet, un colorant pour DSSC sera d'autant plus efficace qu'il assistera le transfert d'électron photo-induit, notamment par sa structure électronique : pauvre en électrons au niveau de la ou des fonctions d'accroche et riche en électrons à l'autre extrémité. Ce procédé se nomme vectorialisation du transfert d'électron et permet de « pousser » les électrons vers le semi-conducteur. Soit le complexe cuivre(I)-diimine hétéroleptique  $CuL_A L_B^+$  :  $L_A$  doit être pauvre en électrons (ce qui en fait le candidat idéal pour porter les fonctions d'accroche aux semi-conducteurs, usuellement électrodéficientes) et  $L_B$  riche en électrons (figure 5). Des essais menés par Constable *et coll.* avec des mélanges de ligands ont permis d'illustrer les avantages patents de telles structures hétéroleptiques pour augmenter les performances liées aux complexes de cuivre(I)-diimine [15b]. Nous avons de notre côté décidé d'employer la stratégie HETPHEN pour isoler quatre complexes dissymétriques (figure 5) en utilisant des ligands semblables à ceux dévoilés dans le paragraphe précédent [16]. Ceux-ci présentent en effet le double avantage d'augmenter la couverture spectrale des complexes tout en favorisant les transferts électroniques interfaciaux par vectorialisation. La faisabilité thermodynamique des transferts d'électron interfaciaux photo-induits est largement vérifiée (forces motrices autour de  $-300$  meV). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II et démontrent sans ambiguïté l'efficacité de ces complexes de cuivre correctement fonctionnalisés, grâce à l'application rigoureuse du concept HETPHEN.

Les cellules les plus efficaces ont été obtenues avec les colorants **C8** et **C9**, notamment grâce au fort courant qu'elles

Tableau II - Performances photovoltaïques des cellules hybrides de Grätzel montées avec les complexes de cuivre **C6**, **C7**, **C8** et **C9**.

<sup>a</sup>En présence d'acide chénodésoxycholique. Voc : tension de circuit ouvert ; Jsc : densité de courant de court-circuit ; FF : facteur de forme ; EPC : efficacité de photoconversion.  $EPC = Jsc \times Voc \times FF / P_{\text{solaires}}$ , où  $P_{\text{solaires}}$  est l'intensité de la lumière simulée, égale à 100 mW/cm<sup>2</sup> dans les conditions AM 1,5. L'électrolyte est composé d'acétonitrile dans lequel sont dissous de l'iodure de lithium (0,1 mol·L<sup>-1</sup>), de l'iode I<sub>2</sub> (0,05 mol·L<sup>-1</sup>), du thiocyanate de guanidinium (0,1 mol·L<sup>-1</sup>), de l'iodure de méthylpropylimidazolium (0,5 mol·L<sup>-1</sup>).

	Voc (mV)	Jsc (mA·cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	EPC (%)
<b>C6</b>	475	2,20	72,80	0,76
<b>C7</b>	535	2,89	72,54	1,12
<b>C8</b>	545	7,51	71,52	2,93
<b>C9</b>	565	6,70	73,32	2,77
<b>N719</b>	635	16,87	68,69	7,36
<b>C6<sup>a</sup></b>	525	3,76	74,64	1,47
<b>C7<sup>a</sup></b>	565	4,99	72,39	2,04
<b>C8<sup>a</sup></b>	605	10,86	70,97	<b>4,66</b>
<b>C9<sup>a</sup></b>	625	10,13	69,76	4,42

peuvent débiter sous irradiation solaire simulée. Ces complexes sont précisément les plus intensément colorés ; les photo-anodes correspondantes sont donc également les plus aptes à récolter la lumière solaire. Cela démontre encore l'importance manifeste d'accroître le pouvoir absorbant des complexes de cuivre(I). Notons aussi que cette étude fut l'occasion de remarquer que ces complexes photosensibles étaient prompts à s'agréger lors du processus de chimisorption. En effet, l'agrégation des colorants à la surface d'un semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub> mésoporeux est un phénomène couramment observé et nuisible, car contribuant à éteindre l'état excité des photosensibilisateurs avant le processus de transfert de charges interfacial. Ce phénomène contre-productif est largement endigué en présence d'un coadsorbant lipophile (l'acide chénodésoxycholique **ACD** par exemple, *figure 5*) diluant les chromophores à la surface du semi-conducteur. Dans notre cas, une nette amélioration des performances photovoltaïques est observée en présence d'**ACD**. On remarque que les photo-anodes ont un bien meilleur comportement, en ce sens que l'absorption de ces dernières est d'une part plus intense mais aussi décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi, les cellules récoltent plus de lumière lorsque l'**ACD** est utilisé en conjonction avec **C8** et **C9** (vérifié également pour **C6** et **C7**). Les molécules d'**ACD** ont ainsi une influence marquée sur la structure même de la monocouche de colorants chimisorbés, permettant de parvenir à une meilleure organisation de ces derniers et à l'exaltation des performances photovoltaïques. L'analyse des cellules par les techniques d'impédance électrochimique (en utilisant le modèle électrochimique d'une cellule photovoltaïque dit de « ligne de transmission ») a été réalisée par le Dr. Boujtita du CEISAM. Cette méthode permet d'analyser les interfaces (ici en particulier l'interface photoélectrode/électrolyte) en les modélisant par un simple circuit électrique résistance-capacité, une association courante en électrochimie. L'étude a confirmé que cette amélioration n'est pas due à une interaction favorable entre le semi-conducteur et les molécules d'**ACD**, mais bien à la rupture d'agrégats de photosensibilisateurs, et ce malgré la répulsion électrostatique existant naturellement entre ces espèces chargées positivement.

## Les complexes cuivre(I)-diimine pour la conversion de l'énergie solaire en potentiel chimique

Les dispositifs photovoltaïques permettent de convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique, mais il est tout aussi important de parvenir à stocker cette énergie pour pouvoir l'utiliser selon les besoins, totalement indépendamment du rythme nyctéméral. Les plantes vertes, les algues et certains micro-organismes métabolisent l'énergie solaire depuis 2 milliards d'années grâce à la photosynthèse et la stockent sous forme de liaisons chimiques. Celle-ci repose sur l'enchaînement de processus électrochimiques et catalytiques déclenchés par l'absorption de la lumière solaire au sein d'un complexe enzymatique nommée photosystème. Grossièrement, les photons absorbés par le photosystème sont convertis en potentiel chimique sous la forme d'une séparation de charges photo-induite [17]. Comme décrit ci-avant, une molécule colorée **C** promue dans son état excité peut oxyder ou réduire un donneur **D** ou un accepteur **A** respectivement, si les potentiels thermodynamiques des différents protagonistes le permettent. Les outils moléculaires de base sont ainsi les polyades, c'est-à-dire l'assemblage au sein d'une même entité moléculaire d'un chromophore photosensible **PS** avec **A** et/ou **D** par des liens le plus souvent covalents. Maintenir **PS**, **A** et **D** dans une même entité moléculaire **A-PS-D** permet de s'affranchir de la diffusion des espèces en milieu homogène et de contrôler avec précision les cinétiques des divers transferts de charges photo-induits en choisissant avec pertinence la nature des liens entre chaque unité **A**, **PS** et **D**.

Les potentiels des couples Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>/[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]\* et [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]\*/[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> étant respectivement d'environ - 0,8 et + 0,8 V/ECS, beaucoup de molécules **D** et **A** sont susceptibles d'être oxydées ou réduites par le complexe de ruthénium à l'état excité. De nombreuses dyades **PS<sub>Ru</sub>-A**, **PS<sub>Ru</sub>-D** et des triades **A-PS<sub>Ru</sub>-D**, où **PS<sub>Ru</sub>** est un complexe de ruthénium, ont ainsi été publiées dans la littérature [18].

Fabriquer une triade avec un complexe cuivre(I)-diimine en tant que chromophore photoactif **PS** à la place du complexe de ruthénium relevait du défi avant l'apparition du concept HETPHEN. En effet, l'étude des transferts d'électron photo-induits au sein de **A-PS<sub>Cu</sub>-D** (**PS<sub>Cu</sub>** : complexe cuivre(I)-diimine) était inévitablement parasitée par celle des molécules symétriques **D-PS<sub>Cu</sub>-D** et **A-PS<sub>Cu</sub>-A** se formant par échange des ligands [19]. Grâce au concept HETPHEN, il est possible d'isoler une triade pure et stable et de l'étudier comme n'importe quel autre système photosensible en solution. Nous avons ainsi synthétisé trois molécules, deux dyades **D1** et **D2** et une triade **T** (*figure 6*), où le cœur photosensible est un complexe cuivre(I)-diimine hétéroleptique et les rôles de **A** et **D** sont respectivement tenus par le naphthalène-diimide (**NDI**) et le ferrocène (**Fc**) [20].

Nous avons d'abord investigué la nature de l'espaceur entre **NDI** et le chromophore au cuivre **PS<sub>Cu</sub>**, choisissant un pont benzimidazole pour **D1** et une simple liaison N-C pour la dyade **D2**. Les spectres d'absorption transitoire enregistrés au LASIR (Dr. Michel Sliwa, Villeneuve d'Ascq) 4 ns après excitation du fragment **PS<sub>Cu</sub>** dans la MLCT révèlent deux comportements très différents pour **D1** et **D2**. Aucun transfert d'électron photo-induit n'est observé pour **D1**, alors que le spectre d'absorption transitoire de **D2** présente sans ambiguïté les signatures spectrales du motif **NDI** mono-réduit. Bien que les forces motrices thermodynamiques pour le transfert d'électron photo-induit soient identiques pour les

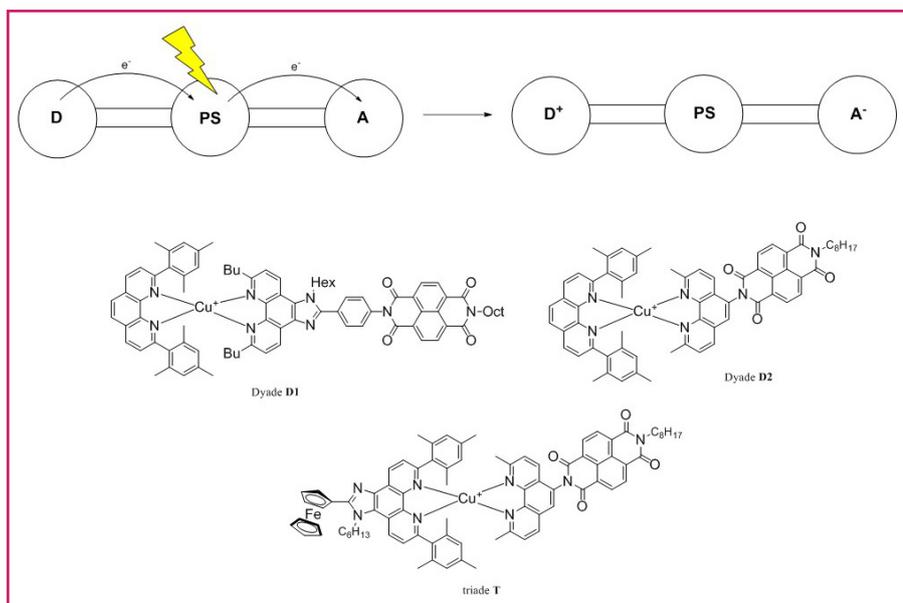


Figure 6 - Structures des dyades **D1**, **D2** et de la triade **T**.

deux dyades (environ 0,3 eV), la distance séparant les fragments **NDI** et **PS<sub>Cu</sub>** est trop importante dans **D1** : la cinétique du transfert d'électron est trop lente pour entrer en compétition avec la désexcitation naturelle de l'état excité de **PS<sub>Cu</sub>**.

Dans le cas de **D2** en revanche, le transfert d'électron est quantitatif (plus de 90 %) et rapide (< 1 ns). Ainsi, à l'instar des dyades à base de ruthénium, il est possible de convertir la lumière en énergie chimique sous la forme d'une séparation de charges grâce à des dyades à base de cuivre. Cependant, la recombinaison de charges entre le radical anion **NDI<sup>-</sup>** et le complexe photo-oxydé **PS<sub>Cu</sub><sup>+</sup>** se produit en environ 2,7 ns. La durée de vie de l'état à charges séparées est trop courte pour permettre d'utiliser l'énergie chimique photo-produite dans une autre réaction (comme l'activation d'un catalyseur par exemple). Pour rallonger celle-ci, une méthode de choix consiste à préparer une triade **A-PS-D**, car l'état à charges séparées final est **A<sup>-</sup>-PS-D<sup>+</sup>** : les charges étant plus éloignées les unes des autres, leur recombinaison est ralentie. La dyade **D1** ne donnant pas satisfaction, nous avons repris la structure de **D2** et simplement remplacé le ligand MesPhen par un ligand portant un groupe ferrocène pour former la triade **Fc-PS<sub>Cu</sub>-NDI** notée **T**. Sous l'action d'une impulsion laser, le fragment **PS<sub>Cu</sub>-NDI** se comporte dans **T** comme dans **D2** et un état à charges séparées est rapidement réalisé (en moins de 10 ps). Un second transfert d'électron du fragment **Fc** vers **PS<sub>Cu</sub><sup>+</sup>** se produit alors plus rapidement que la recombinaison des charges, aboutissant à **Fc<sup>+</sup>-PS<sub>Cu</sub>-NDI<sup>-</sup>**. Cet état à charges séparées est doté d'une durée de vie plus de dix fois supérieure à celle enregistrée pour **D2** (34 ns pour **T** contre 2,7 ns pour **D2**), montrant tout l'intérêt à passer d'une dyade à une triade.

## Conclusion

Les complexes cuivre(I)-diimine sont ainsi d'excellents candidats pour remplacer leurs homologues au ruthénium. Ils sont faciles à préparer (réactions à température ambiante, compatibles avec de nombreuses fonctions chimiques fragiles), les problèmes liés à la labilité de la sphère de coordination sont contournés grâce à l'approche HETPHEN de M. Schmittel : tout ce qui a été fait avec le ruthénium est potentiellement réalisable avec les complexes de cuivre. Il

convient néanmoins d'insister sur quelques points :

- Les complexes **PS<sub>Cu</sub>** sont d'excellents photoréducteurs, présentant même un pouvoir réducteur plus grand que les complexes de ruthénium traditionnels ( $E(\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2^+])^* = -1,2 \text{ V/ECS}$  pour  $\text{L} = \text{dpp}$ ), mais de mauvais photo-oxydants ( $E([\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2^+)^*/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}(\text{L})^+]) < 0,5 \text{ V/ECS}$ ). Ainsi, fabriquer des dyades fonctionnelles de type **PS<sub>Cu</sub>-D** est plus ardu avec le cuivre qu'avec le ruthénium car il faut disposer de donneurs électroniques **D** tels que  $E(\text{D}^+/\text{D})$  soit très peu positif [21]. Pourtant, il y aurait un intérêt majeur à concevoir de tels systèmes car un transfert d'électron photo-induit mènerait à la formation de **PS<sub>Cu</sub><sup>-</sup>**, le chromophore au cuivre réduit une fois, processus se produisant à des potentiels très négatifs. Photogénérer **PS<sub>Cu</sub><sup>-</sup>** permettrait d'envisager des réactions de réduction difficiles grâce à la lumière.

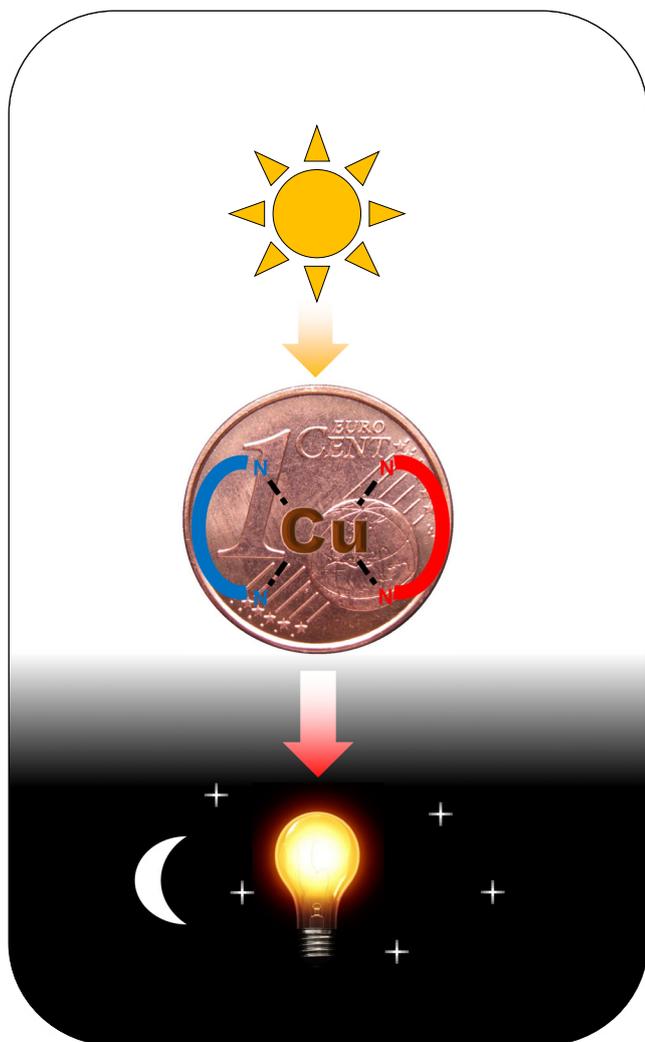
- Lors de la formation d'un état à charges séparées, l'ion cuivre passe inmanquablement de l'état d'oxydation +I à +II, ce qui entraîne les déformations géométriques évoquées plus haut. Cela se traduit par de fortes énergies de réorganisation qui, selon la théorie de Marcus, peuvent contribuer à augmenter l'énergie d'activation du transfert électronique. Il faut garder ce point à l'esprit lors de la conception de systèmes photosensibles.

- Enfin, l'absorbance de ces complexes dans le domaine du visible doit être améliorée. Nous avons démontré qu'utiliser un ligand chromogène était une approche intéressante, permettant d'augmenter considérablement le pouvoir absorbant des complexes.

Il est cependant indiscutable que les complexes formés par le cuivre(I) et les ligands diimine encombrés puissent se substituer avantageusement à leurs homologues au ruthénium (et autres métaux lourds) [22].

## Références

- [1] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 56.
- [2] a) Cornet J.-F., Aukauloo A., Gloaguen F., Leibl W., Ingénierie de la photosynthèse artificielle : verrous et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 69 ; b) Kaefter N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [3] Watts R.J., Ruthenium polypyridyls: a case study, *J. Chem. Educ.*, **1983**, **60**, p. 34.
- [4] Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S., Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes, *Chem. Rev.*, **1996**, **96**, p. 759.
- [5] Blaskie M.W., Mcmillin D.R., Photostudies of copper(I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.*, **1980**, **19**, p. 3519.
- [6] Mara M.W., Fransted K.A., Chen L.X., Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: implications and perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 282-283, p. 2.
- [7] Schmittel M., Ganz A., Stable mixed phenanthroline copper(I) complexes: key building blocks for supramolecular coordination chemistry, *Chem. Commun.*, **1997**, p. 999.
- [8] Miller M.T., Gantzel P.K., Karpishin T.B., A highly emissive heteroleptic copper(I) bis(phenanthroline) complex:  $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{dmp})]^+$  (dbp = 2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline; dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), *J. Amer. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, p. 4292.
- [9] Meyer M., Albrecht-Gary A.-M., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P.,  $\pi$ - $\pi$  stacking-induced cooperativity in copper(I) complexes with phenanthroline ligands, *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, p. 2279.



- [10] Ammaroli N., Accorsi G., Cardinali F., Listorti A., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: copper, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *280*, p. 69.
- [11] Pellegrin Y., Sandroni M., Blart E., Planchat A., Evain M., Bera N.C., Kayanuma M., Sliwa M., Rebarz M., Poizat O., Daniel C., Odobel F., New heteroleptic bis-phenanthroline copper(I) complexes with dipyrrophenazine or imidazole fused phenanthroline ligands: spectral, electrochemical, and quantum chemical studies, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, p. 11309.
- [12] Sandroni M., Kayanuma M., Rebarz M., Akdas-Kilig H., Pellegrin Y., Blart E., Le B.H., Daniel C., Odobel F., Heteroleptic diimine copper(I) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico-chemical properties, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, p. 14628.
- [13] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.

- [14] Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 1613.
- [15] a) Bessho T., Constable E.C., Grätzel M., Hernandez Redondo A., Housecroft C.E., Kylberg W., Nazeeruddin M.K., Neuburger M., Schaffner S., An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells, *Chem. Comm.*, **2008**, p. 3717 ; b) Bozic-Weber B., Brauchli S.Y., Constable E.C., Furer S.O., Housecroft C.E., Wright I.A., Hole-transport functionalized copper(I) dye sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, p. 4500.
- [16] Sandroni M., Favereau L., Planchat A., Akdas-Kilig H., Szuwarski N., Pellegrin Y., Blart E., Le Bozec H., Boujtita M., Odobel F., Heteroleptic copper(I)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells, *J. Mat. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 9944.
- [17] Barber J., Tran P.D., From natural to artificial photosynthesis, *J. R. Soc. Interface*, **2013**, vol. 10: 20120984.
- [18] Berardi S., Drouet S., Francas L., Gimbert-Surinach C., Guttentag M., Richmond C., Stoll T., Llobet A., Molecular artificial photosynthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 7501.
- [19] Lazorski M.S., Gest R.H., Elliott C.M., Photoinduced multistep charge separation in a heteroleptic Cu(I) bis(phenanthroline)-based donor-chromophore-acceptor triad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 17466.
- [20] Sandroni M., Maufroy A., Rebarz M., Pellegrin Y., Blart E., Ruckebusch C., Poizat O., Sliwa M., Odobel F., Design of efficient photoinduced charge separation in donor-copper(I)-acceptor triad, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 28388.
- [21] Cunningham K.L., Mcmillin D.R., Reductive quenching of photoexcited Cu(dipp)<sup>2+</sup> and Cu(tptap)<sup>2+</sup> by ferrocenes (dipp = 2,9-diisopropyl-1,10-phenanthroline and tptap = 2,3,6,7-tetra-phenyl-1,4,5,8-tetraaza-phenanthrene), *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, p. 4114.
- [22] a) Green O., Gandhi B.A., Burstyn J.N., Photophysical characteristics and reactivity of bis(2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 5704 ; b) Lazorski M.S., Castellano F.N., Advances in the light conversion properties of Cu(I)-based photosensitizers, *Polyhedron*, **2014**, *82*, p. 57 ; c) Mccusker C.E., Castellano F.N., Design of a long-lifetime, Earth-abundant, aqueous compatible Cu(I) photosensitizer using cooperative steric effects, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, p. 8114.



Y. Pellegrin



E. Blart



F. Odobel

**Yann Pellegrin** (*auteur correspondant*) est chargé de recherche, **Errol Blart**, maître de conférences, et **Fabrice Odobel**, directeur de recherche, au CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse et Modélisation), Université de Nantes\*.

**Yann Pellegrin a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.**

\* CEISAM, UMR 6230, Bât. 22, UFR des Sciences et Techniques, Université de Nantes, F-44322 Nantes Cedex.  
Courriels : yann.pellegrin@univ-nantes.fr ; errol.blart@univ-nantes.fr ; fabrice.odobel@univ-nantes.fr

**e dif**  
les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr - www.edif.fr