



COMPLEXES PHOTOACTIFS ORGANOFERREUX: MODULATION PHOTOPHYSIQUE ET APPLICATIONS À L'ÉNERGIE SOLAIRE

PHOTOACTIVE IRON COMPLEXES : DESIGN AND APPLICATION TO SOLAR ENERGY FOR

Établissement **Université de Lorraine**

École doctorale **C2MP - CHIMIE MECANIQUE MATERIAUX PHYSIQUE**

Spécialité **Chimie**

Unité de recherche **L2CM - Laboratoire Lorraine de Chimie Moléculaire**

Directeur de la thèse **Philippe GROS**

Financement du 01-10-2019 au 30-09-2022 origine **Contrat Doctoral Employeur Université de Lorraine**

Début de la thèse le **1 octobre 2019**

Date limite de candidature **15 mai 2019**

Mots clés - Keywords

Complexes de fer, Energie solaire, photophysique, Synthèse organique

Iron Complexes, solar energy, Organic Synthesis , Phorphysics

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

- Le candidat doit avoir un très bon niveau théorique et pratique en chimie organique/organométallique et savoir utiliser les techniques de caractérisation associées.

Des compétences supplémentaires dans la fabrication de cellules solaires (en particulier les DSSC) seraient appréciées mais pas obligatoires.

- Le candidat doit faire preuve d'ouverture d'esprit et être disposé à travailler dans un environnement multidisciplinaire.

The candidate should have good theoretical and practical levels in organic/organometallic chemistry and related characterization techniques.

Additional skills in solar cells fabrication (especially DSSCs) would be appreciated but not mandatory.

The candidate must be open-minded and willing to work in a multidisciplinary environment.

Description de la problématique de recherche - Project description

L'intérêt des complexes organométalliques pour les applications optiques tels que les matériaux luminescents, les photosensibilisateurs, les photocatalyseurs, les biomatériaux ou les nanomatériaux pour l'optoélectronique ne cesse de croître. Le développement de telles applications implique la conception minutieuse de complexes métalliques aux propriétés photophysiques appropriées pour assurer une collecte de lumière efficace basée sur une absorption forte et à large bande, une génération d'excitons dans la phase condensée et un transfert de charge à l'état excité. Par conséquent, les propriétés de l'état excité en termes d'énergie et de durée de vie déterminent les performances fonctionnelles des molécules et, donc, des nanostructures ou des dispositifs constitués de ces unités moléculaires.

L'objectif de la thèse est de développer des composés photosensibles à partir de complexes métalliques peu coûteux et respectueux de l'environnement. Alors que les complexes à base de ruthénium ont été largement étudiés et utilisés dans de nombreuses applications de laboratoire en raison de leurs propriétés photophysiques idéales, le ruthénium est un métal rare, toxique et coûteux, ce qui limite un développement industriel réel. Notre projet vise à remplacer ce métal par d'autres métaux tels que le fer, stratégique dans la recherche de dispositifs à faible coût et de procédés industriels préservant les ressources. En particulier, nous ciblons le développement de photosensibilisateurs pour la fabrication de cellules solaires à colorant (DSSCs).

Cependant, le remplacement du ruthénium par le fer représente un défi de taille et est activement recherché. En effet, contrairement au ruthénium, on assiste avec les complexes de fer à une désactivation ultrarapide non radiative des états $1,3MLCT$ (métal-ligand charge transfer) dans le quintuplet $5T_2$ de faible énergie centrée sur le métal, rendant les complexes inexploitable pour les applications dans des dispositifs nécessitant l'exploitation de la transition $MLCT$ telles que les DSSCs.

Dans ce contexte, le projet vise à améliorer et à contrôler de manière rationnelle les propriétés électroniques et géométriques des états excités de complexes de fer afin de pouvoir les appliquer en cellules solaires. En conséquence, un premier objectif est d'établir des règles et directives génériques pour la relation entre la structure chimique et les propriétés photophysiques. Ce gain initial de connaissances apportées par le travail de thèse est la clé pour rationaliser, dans un deuxième temps, les propriétés des états excités pour la fabrication de complexes de métalliques applicables dans les applications de conversion photonique et d'énergie. Pour ce faire, le projet est basé sur une approche interdisciplinaire combinant la synthèse chimique, qui est la part centrale du travail de thèse, avec le calcul théorique et la spectroscopie ultrarapide, jusqu'à la fabrication de dispositifs solaires comme les DSSCs.

The interest of organometallic complexes for optical applications such as luminescent materials, photosensitizers, photocatalysts, biomaterials or nanomaterials for optoelectronics continues to grow. The development of such applications involves the careful design of metal complexes with appropriate photophysical properties to ensure efficient light collection based on high absorption and wide band, exciton generation in the condensed phase and charge transfer in the excited state. Therefore, the properties of the excited state in terms of energy and lifetime determine the functional performance of molecules and, therefore, of nanostructures or devices composed of these molecular units.

The aim of the thesis program is to develop photosensitive compounds from low-cost and environmentally friendly metal complexes. While ruthenium complexes have been widely studied and used in many laboratory applications because of their ideal photophysical properties, ruthenium is a rare, toxic and expensive metal, which limits real industrial development. Our project aims to replace this metal with other metals such as iron, which is strategic in the search for low-cost devices and industrial processes that conserve resources. In particular, we are targeting the development of photosensitizers for the manufacture of dye solar cells (DSSCs).

However, replacing ruthenium with iron is a major challenge and is actively pursued. Indeed, unlike ruthenium, with iron complexes, we are witnessing an ultra-fast non-radiative deactivation of $1,3MLCT$ (metal-ligand charge transfer) states in the $5T_2$ quintuplet of low energy metal-centric energy, making the complexes unusable for applications in devices requiring the exploitation of the $MLCT$ transition such as DSSCs.

In this context, the project aims to improve and control in a rational way the electronic and geometric properties of excited states of iron complexes in order to be able to apply them in solar cells. Therefore, a first objective is to establish generic rules and guidelines for the relationship between chemical structure and photophysical properties. This initial gain of knowledge from the thesis work is the key to rationalizing, in a second step, the properties of excited states for the manufacture of metal complexes applicable in photonic and energy conversion applications. To do this, the project is based on an interdisciplinary approach combining chemical synthesis, which is the central part of the thesis work, with theoretical calculation and ultrafast spectroscopy, up to the manufacture of solar devices such as DSSCs.

Thématique / Contexte

Synthèse organique et organométallique
Spectroscopie
Dispositifs photovoltaïques

Le projet proposé s'inscrit pleinement dans la stratégie scientifique de l'équipe d'accueil et du laboratoire. Il s'insère parfaitement à l'interface des sous axes « Hétérocycles Réactivité et Interactions » et « Matériaux fonctionnels pour l'énergie et la catalyse » de l'équipe HéMaF. Le projet développé par cette équipe s'étend du réactif au système hétérocyclique complexe et au matériau nanostructuré, avec la méthodologie comme préoccupation principale. En effet c'est par un travail approfondi et soigné de méthodologie que nous avons choisi de faire progresser nos connaissances sur ces différents domaines. Une première partie se positionne au niveau de l'hétérocycle comme élément fédérateur avec le développement de nouveaux réactifs organométalliques et des séquences innovantes pour répondre à un défi important que représente le transfert de chiralité, mais également avec le design de nouveaux systèmes poly(hétéro)aromatiques et d'édifices supramoléculaires. Le deuxième fil conducteur du projet est axé sur la conception et la préparation de matériaux fonctionnels pour l'énergie et la catalyse avec un travail centré sur les dispositifs photovoltaïques, les matériaux à porosité hiérarchisée et une approche moléculaire pour la préparation de nanoparticules. Le doctorant sera donc amené à côtoyer des chercheurs et enseignants chercheurs ayant des profils complémentaires (organiciens, physico-chimistes ou biologistes).

Au travers de notre collaboration étroite avec l'ICPMS à Strasbourg, le doctorant sera amené à effectuer des stages dans ce laboratoire afin d'enrichir ses compétences en photophysique et de savoir s'adapter à différents environnements de travail.

Objectifs

L'objectif de la thèse est de développer des composés photosensibles à partir de complexes métalliques peu coûteux et respectueux de l'environnement. Alors que les complexes à base de ruthénium ont été largement étudiés et utilisés dans de nombreuses applications de laboratoire en raison de leurs propriétés photophysiques idéales, le ruthénium est un métal rare, toxique et coûteux, ce qui limite un développement industriel réel. Notre projet vise à remplacer ce métal par d'autres métaux tels que le fer, stratégique dans la recherche de dispositifs à faible coût et de procédés industriels préservant les ressources. En particulier, nous cibons le développement de photosensibilisateurs pour la fabrication de cellules solaires à colorant (DSSCs).

Résultats attendus - Expected results

Résumé en 1 page maximum (police arial 11).

L'intérêt des complexes organométalliques pour les applications optiques tels que les matériaux luminescents, les photosensibilisateurs, les photocatalyseurs, les biomatériaux ou les nanomatériaux pour l'optoélectronique ne cesse de croître. Le développement de telles applications implique la conception minutieuse de complexes métalliques aux propriétés photophysiques appropriées pour assurer une collecte de lumière efficace basée sur une absorption forte et à large bande, une génération d'excitons dans la phase condensée et un transfert de charge à l'état excité. Par conséquent, les propriétés de l'état excité en termes d'énergie et de durée de vie déterminent les performances fonctionnelles des molécules et, donc, des nanostructures ou des dispositifs constitués de ces unités moléculaires.

L'objectif de la thèse est de développer des composés photosensibles à partir de complexes métalliques peu coûteux et respectueux de l'environnement. Alors que les complexes à base de ruthénium ont été largement étudiés et utilisés dans de nombreuses applications de laboratoire en raison de leurs propriétés photophysiques idéales, le ruthénium est un métal rare, toxique et coûteux, ce qui limite un développement industriel réel. Notre projet vise à remplacer ce métal par d'autres métaux tels que le fer, stratégique dans la recherche de dispositifs à faible coût et de procédés industriels préservant les ressources. En particulier, nous cibons le développement de photosensibilisateurs pour la fabrication de cellules solaires à colorant (DSSCs).

Cependant, le remplacement du ruthénium par le fer représente un défi de taille et est activement recherché. En effet, contrairement au ruthénium, on assiste avec les complexes de fer à une désactivation ultrarapide non radiative des états $1,3MLCT$ (métal-ligand charge transfer) dans le quintuplet $5T_2$ de faible énergie centrée sur le métal, rendant les complexes inexploitable pour les applications dans des dispositifs nécessitant l'exploitation de la transition $MLCT$ telles que les DSSCs.

Dans ce contexte, le projet vise à améliorer et à contrôler de manière rationnelle les propriétés électroniques et géométriques des états excités de complexes de fer afin de pouvoir les appliquer en cellules solaires. En conséquence, un premier objectif est d'établir des règles et directives génériques pour la relation entre la structure chimique et les propriétés photophysiques. Ce gain initial de connaissances apportées par le travail de thèse est la clé pour rationaliser, dans un deuxième temps, les propriétés des états excités pour la fabrication de complexes de métalliques applicables dans les applications de conversion photonique et d'énergie. Pour ce faire, le projet est basé sur une approche interdisciplinaire combinant la synthèse chimique, qui est la part centrale du travail de thèse, avec le calcul théorique et la spectroscopie ultrarapide, jusqu'à la fabrication de dispositifs solaires comme les DSSCs.

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Co encadrement 50/50 avec Cristina Cebrian (Maitre de Conférence) Au cours de sa thèse le doctorant devra suivre des modules proposés par l'école doctorale pour faciliter l'insertion des doctorants (Pôles de compétitivité, entreprises, EPST etc.). Des modules tels que les Doctoriales, Valorisation et propriété intellectuelle ou Entrepreneuriat, seront suivis afin d'inciter le doctorant à prendre en compte l'innovation et l'entrepreneuriat. Concernant le suivi des recherches des rapports mensuels seront demandés et présentés lors réunions régulières et en séminaire de laboratoire. Par ailleurs, un comité de suivi de thèse est en place à l'Université de Lorraine qui permet de faire un rapport mi-parcours et une présentation orale menée devant à minima une personne extérieure au laboratoire.

Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

Travail en laboratoire de chimie sécurisé selon les normes en vigueur (Sorbonnes, port blouse, lunettes, gants)

Frais de fonctionnement recherche fournis par le laboratoire.

Salaire contrat doctoral :environ 1760 € brut mensuels.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Les travaux de thèse seront publiés dans des journaux internationaux de Rang A et présentés dans des congrès nationaux et internationaux.

Collaborations envisagées

Au travers de notre collaboration étroite avec l'ICPMS à Strasbourg, le doctorant sera amené à effectuer des stages dans ce laboratoire afin d'enrichir ses compétences en photophysique et de savoir s'adapter à différents environnements de travail.

Ouverture Internationale

De nouvelles collaborations internationales sont en cours de montage pour ce projet.

Références bibliographiques

Francés-Moneris, A.; Magra, K.; Darari, M.; Cebrián, C.; Beley, M.; Domenichini, E.; Haacke, S.; Pastore, M.; Assfeld, X.; Gros, P.C. & Monari, A. Synthesis and Computational Study of Fe-NHC Organometallic Complexes: Unexpected Effects of Fac/Mer Isomerism in Metal-to-Ligand Triplet Potential Energy Surfaces, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 10431–10441.

Duchanois, T.; Liu, L.; Pastore M.; Monari, A.; Cebrina, C.; Trolez, Y.; Darari, M.; Magra, K.; Frances-Moneris, A.; Domenichini, E.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S. & Gros, P.C. (2018) NHC-based Iron sensitizers for DSSCs, *Inorganics*, 6, 63, <https://doi.org/10.3390/inorganics6020063> (invited review SI, C. Housecroft)

Pastore, M.; Duchanois, T.; Liu, L.; Monari, A.; Assfeld, X.; Haacke, S. & Gros, P. C., Interfacial charge separation and photovoltaic efficiency in Fe(II)-carbene sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 28069-28081.

Liu, L.; Duchanois, T.; Etienne, T.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S. & Gros, P. C., A new record excited state 3MLCT lifetime for metalorganic iron(II) complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 12550-12556.

Gros, P.C.; Beley M., Ruthenium Polypyridine Complexes Bearing Pyrroles and Pi-extended Analogues. *Synthesis, Spectroelectronic, Electrochemical and Photovoltaic Properties, Organometallics* 2014, 33, 4590–4606.

Duchanois, T.; Etienne, T.; Cebrián, C.; Liu, L.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C., Photocurrent Generation in DSSC from an Iron Photosensitizer with extended excited state lifetime, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 2469–2477.

Complément sur le sujet

<http://www.l2cm.univ-lorraine.fr/l2cm/> (<http://www.l2cm.univ-lorraine.fr/l2cm/>)

Dernière mise à jour le 15 mars 2019