



## Résumé

Dans le contexte de développement d'une économie neutre en carbone, les cellules photoélectrochimiques à colorant représentent une approche innovante pour la production de carburants solaires, typiquement l'hydrogène par photodissociation de l'eau. Pour cela, la conception d'assemblages colorants-catalyseurs plus performants est très demandée car ces derniers devraient permettre de contrôler précisément les processus photoinduits, en particulier le transfert d'électrons. Cependant, les investigations détaillées de ces processus sont rares dans la littérature pour les photocathodes à colorants en conditions operando, de même que peu d'études ont abordé en profondeur les processus de dégradation conduisant à la désactivation de ces photocathodes.

Par conséquent, ce travail visait à fournir une analyse approfondie des performances de DSPC basées sur une série d'assemblages covalents colorants-catalyseurs moléculaires, incluant l'élucidation de leurs points faibles et des verrous limitant l'activité de production d'hydrogène de ces systèmes. À cette fin, la caractérisation complète de l'activité photoélectrochimique de ces photocathodes a été combinée à l'étude des processus photoinduits en solution et sur les films afin d'obtenir une compréhension globale des systèmes et des facteurs limitant les performances. La détermination de la durée de vie de l'état de séparation de charges et de la cinétique du transfert d'électrons vers l'unité catalytique a été particulièrement importante. Les composés étudiés étaient une série de quatre dyades sans métaux nobles, variant par la nature du colorant organique push-pull (**T1** ou **T2R**) et par celle du catalyseur de réduction des protons à base de cobalt (**Co** ou **Cat1**). Cela a permis de déterminer la contribution de chaque composé à la performance globale ; en effet, l'élucidation de telles relations structure-activité est importante pour pouvoir améliorer de façon rationnelle la structure moléculaire des dyades. Le système le plus performant **T2R-Cat1** a été étudié en détail, notamment grâce à la caractérisation des processus photoinduits en présence d'un potentiel appliqué par spectroélectrochimie d'absorption transitoire (TA-SEC) et à des mesures post- et operando et post-operando qui ont permis d'identifier les phénomènes de désactivation du système et leur cinétique. En outre, des photocathodes NiO sensibilisées par une dyade ruthénium-

cobalt ont aussi été étudiées par spectroélectrochimie d'absorption transitoire à des fins de comparaison.

La première partie de cette thèse a porté sur l'étude de la photophysique des colorants organiques et des dyades en solution. La dyade **T1-Co** a montré qu'aucun transfert d'électron à l'état excité n'a été observé malgré l'extinction de l'émission et la réduction de la durée de vie de l'état excité dans la dyade par rapport au colorant. Les dyades basées sur **T2R**, contrairement à **T1-Co**, ont montré une conversion intersystème rapide vers l'état triplet excité à longue durée de vie du colorant, induit par une interaction du pont cyclopentadithiophène rigide avec le catalyseur au cobalt. Cette étude a montré comment l'interaction de différentes structures dans un assemblage colorant-catalyseur peut conduire à un comportement inattendu de l'état excité, ce qui doit être pris en compte dans la conception des dyades colorant-catalyseur.

Dans le cadre des travaux sur les photocathodes sensibilisés aux colorants, des films de NiO sensibilisés au RuCo ont été étudiés par la technique de spectroélectrochimie d'absorption transitoire (TA-SEC) afin d'identifier les processus photoinduits interfaciaux et leur dépendance au potentiel appliqué. À cette fin, une cellule spéciale de spectroélectrochimie a été conçue pour permettre des expériences de TA femtoseconde sur des films avec un potentiel appliqué précis dans des conditions inertes, permettant l'analyse de la dépendance potentielle des processus interfaciaux et l'observation d'une augmentation spectaculaire de la durée de vie de l'état de charge séparée. Malgré cet état à longue durée de vie, aucun transfert d'électrons n'a été observé, ce qui explique la faible activité du système.

Les dyades organiques avec le nouveau colorant **T2R** et le catalyseur **Cat1** ont montré une production d'hydrogène significativement améliorée par rapport au **T1-Co**, ce qui s'explique principalement par la plus grande stabilité du catalyseur. Les mesures post-operando et in-operando ont montré que le colorant se désintègre dans des conditions operando, et la cinétique de cette désintégration a pu être déterminée. Les mesures TA-SEC ont montré une dépendance au potentiel similaire à celle du **RuCo**, mais le transfert d'électrons a pu être observé pour ce système, confirmant l'activité plus élevée du système. Cependant, le transfert d'électrons vers le catalyseur n'était pas quantitatif, ce qui a conduit à une accumulation de charges sur le colorant réduit et finalement à sa dégradation. Par conséquent, une conception moléculaire améliorée de la dyade qui assure un transfert d'électrons rapide et quantitatif vers le catalyseur devrait résoudre à la fois le problème de la faible activité et de la dégradation réductrice de la fraction de colorant.

Cette thèse fournit donc des informations clés sur les processus photoinduits au sein de photocathodes de NiO sensibilisées par des dyades colorants-catalyseurs et sur leur dépendance vis-à-vis du bias appliqué, ainsi qu'une évaluation des performances de ces photocathodes et l'identification des processus de désactivation et de leur cinétique. Les résultats marquants obtenus sur les verrous de ces systèmes, notamment le manque d'efficacité du transfert d'électrons du colorant vers le catalyseur et la dégradation réductrice des colorants organiques, aideront à concevoir de manière rationnelle des dyades ayant une activité et une stabilité optimisées.