

Université de Montréal

Preuve de concept d'une photobatterie employant une photoélectrode durable :
Étude des transferts électroniques impliqués

Par

Elsa Briqueleur

Département de Chimie, Université de Montréal

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de *Philosophiae Doctor* (Ph.D.) en Chimie

Avril 2023

© Elsa Briqueleur, 2023

Université de Montréal

Cette thèse intitulée

Preuve de concept d'une photobatterie employant une photoélectrode durable :

Étude des transferts électroniques impliqués

Présentée par

Elsa Briqueleur

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes

Dominic Rochefort

Président-rapporteur

Mickaël Dollé

Directeur de recherche

William Skene

Codirecteur

Audrey Laventure

Membre du jury

Joshua Byers

Examineur externe

Résumé

Qu'il s'agisse de s'éclairer, de se chauffer, de s'alimenter sainement, de se soigner, de se véhiculer, de s'informer ou encore de se distraire, l'énergie a toujours été au centre des préoccupations et sa conversion en électricité est désormais omniprésente. Le lourd constat environnemental à la suite de l'exploitation intensive de sources fossiles a mené à une indispensable transition vers les énergies renouvelables. Souvent intermittentes, il est nécessaire de les stocker, généralement grâce à des batteries. Parmi les différentes technologies, cette thèse traite des batteries lithium-ion pour le stockage de l'énergie solaire.

En effet, cette thèse a pour but l'étude d'un dispositif « tout-en-un » capable de convertir l'énergie solaire et de la stocker. Pour se faire, un semi-conducteur organique photoactif de la famille des pérylènes diimides (PDI) a été emprunté au domaine des cellules solaires organiques et couplé à un matériau phare et durable des batteries lithium-ion : le LiFePO_4 (LFP).

Cette thèse se décompose en trois parties selon une méthodologie qui vise à la compréhension fondamentale de transferts électroniques photoinduits, en amont du développement d'un dispositif. Pour aboutir à une preuve de concept, une étude de l'extinction de fluorescence du PDI en présence de LFP a d'abord été menée, afin de vérifier l'injection d'électrons en provenance du matériau de batterie dans le semi-conducteur excité. Ce travail a été fait en solution puis à l'état solide, pour la mise au point d'une photoélectrode. Ces deux études ont permis de comprendre les pré-requis du matériau d'électrode positive de batterie pour qu'il soit photoxydé, puis des résultats de spectroscopie Raman ont démontré l'importance des interfaces dans la mise en contact du PDI et du LFP. Finalement, forts d'une première preuve expérimentale de photocharge au sein d'un dispositif « photobatterie », le PDI a été polymérisé et son implémentation dans une photoélectrode de batterie lithium-ion a pu être optimisée. Ses rôles multiples (photoactif, photooxydant, conducteur électronique et liant) ont permis de générer un photocourant sans que cela ne soit au détriment du fonctionnement de la batterie.

Mots-clés : batterie lithium-ion, colorant, photobatterie, transfert d'électron, photooxydation, LiFePO_4 , perylène diimide.

Abstract

Converting energy to electricity is ubiquitous because it plays a vital role in daily life whether for lighting, heating, health, transport, information or entertainment. Societal energy demands are often met with fuel fossils that have had deleterious environmental effects. Transitioning to renewables can mitigate these adverse outcomes. Renewable energy is often intermittent, requiring it to be stored for use during periods when the energy is unavailable. Batteries have become viable means to this end. Among the different technologies, this manuscript examines lithium-ion batteries for solar energy storage.

Indeed, this work puts forward an all-in-one device: a device capable of converting and storing solar energy. To this end, a well-known photoactive organic semi-conductor in solar cells (perylene diimide; PDI) was coupled to a conventional and durable electrode material (LiFePO₄; LFP) for lithium-ion batteries.

This manuscript is divided into three discrete parts following the methodology to demonstrate the fundamental underlying processes of the future all-in-one device before its development: light harvesting and electron transfer. Towards a proof of concept, the thesis systematically studied the light mediated processes in solution, in the solid state, and in an operating device. Initial studies examined the fluorescence quenching of PDI with LFP. This was to validate the injection of electrons from the battery material to the photoexcited semi-conductor indeed occurred. The same emission studies were applied in the solid state for developing a photoelectrode. The two studies generated knowledge about the compositional and architectural requirements of the positive electrode material for it be photooxidized by PDI. Raman spectroscopy further demonstrated the importance of interfaces between the battery material and the organic semiconductor. These enabled a photocharge when the *photobattery* was illuminated. The PDI was next polymerized and enabled a photocurrent in the battery, courtesy of its collective properties (light harvester, photo-oxidant, electronic conductor, and binder).

Keywords: lithium-ion battery, dye, photobattery, electron transfer, photooxidation, LiFePO₄, perylene diimide.

Table des matières

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Table des matières.....	5
Liste des tableaux.....	12
Liste des figures.....	13
Liste des équations.....	23
Liste des sigles et abréviations.....	25
Remerciements.....	30
Chapitre 1 Introduction.....	32
I- Mise en contexte.....	32
1) Facteurs humains et environnementaux.....	32
2) Production durable d'électricité.....	34
II- Conversion de l'énergie : les cellules solaires.....	36
1) Principe général et technologies.....	36
a) Semi-conducteurs.....	36
b) Cellules photovoltaïques.....	38
c) Cellules solaires inorganiques.....	39
i) Fonctionnement.....	39
ii) Technologies.....	40
d) Cellules solaires organiques.....	42
i) Semi-conducteurs organiques.....	42
ii) Principe des cellules-solaires organiques.....	44
iii) Technologies.....	44
iv) Composés utilisés.....	45
e) Cellules solaires à colorant.....	47
i) Principe.....	47

ii)	Colorant	47
iii)	Transferts d'électrons.....	48
f)	Perovskites	49
g)	Résumé.....	50
2)	Applications.....	50
a)	Projets stationnaires	50
b)	Versatilité des cellules à colorant	51
c)	Mobilité	52
3)	Energie intermittente.....	52
III-	Stockage de l'énergie : les batteries	54
1)	Histoire des piles et équations générales	54
2)	Batteries et réactions d'insertion.....	56
3)	Technologie lithium-ion	58
a)	Fabrication d'électrodes composites	58
b)	Propriétés	59
c)	Matériaux actifs en électrochimie	60
i)	Propriétés.....	60
ii)	Exemples (matériaux éprouvés).....	62
d)	Electrolyte	63
i)	Propriétés.....	63
ii)	Electrolytes organiques courants	65
iii)	Cas des électrolytes aqueux	66
e)	Polymère liant	67
f)	Autres composants	69
IV-	Photobatteries : Conversion et stockage de l'énergie solaire « tout en un »	69
1)	Photocharge d'une batterie	69
2)	Etat de l'art des dispositifs « tout en un »	70
a)	Systèmes à trois électrodes.....	71
i)	Circulation d'électrons au travers d'un feuillard métallique.....	71
ii)	Circulation d'électrons dans un circuit extérieur	72

iii)	Médiateur rédox.....	73
b)	Systèmes à deux électrodes – Un seul matériau photo- et électro actif.....	74
i)	Insertion de cations dans un SC photoactif	75
ii)	Cas particulier des perovskites	77
iii)	Coordination de Li ⁺ par un colorant organique	78
c)	Systèmes à deux électrodes – Mélange de deux matériaux.....	79
3)	Concept	81
a)	Matériau d'électrode positive.....	83
b)	Colorant.....	84
i)	Pré-requis énergétiques.....	84
ii)	Autres pré-requis.....	85
c)	Electrolyte aqueux.....	87
d)	Matériau d'électrode négative.....	88
e)	Collecteur de courant.....	88
V-	Méthodologie.....	89
	Références du Chapitre 1	91
	Chapitre 2 Méthodes expérimentales et de caractérisation	104
I-	Compatibilité électronique des matériaux	105
1)	Spectroscopie photoélectronique UV (UPS)	105
2)	Spectroscopie UV-Visible	106
3)	Spectroscopie de fluorescence	107
a)	Principe.....	107
b)	Spectres d'émission par excitation synchrone.....	110
c)	Spectre d'émission	110
d)	Spectre d'excitation	110
e)	Rendement quantique	111
f)	Temps de vie	112
II-	Preuve du transfert d'électron.....	113
1)	Extinction (<i>quenching</i>) de fluorescence.....	113
a)	Principe.....	113

b)	Loi de Stern-Volmer.....	114
2)	Spectroscopie Raman.....	115
3)	Mesures dynamiques : problématique.....	117
a)	Spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire.....	117
i)	Principe	117
ii)	Spectroélectrochimie	118
iii)	Problématique.....	119
b)	Résonance paramagnétique électronique (EPR)	119
III-	Mise au point de la photobatterie	119
1)	Compatibilité des matériaux.....	119
a)	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	119
b)	Diffraction des rayons X (XRD)	121
2)	Photoélectrodes	122
a)	Microscopie à épifluorescence	122
b)	Microscopie électronique à balayage (SEM).....	123
c)	Mesure de l'aire de surface (BET)	124
d)	Mesure de conductivité électronique surfacique.....	125
3)	Cas particulier du polymère liant p(PDI-EO)	126
a)	Pureté et masse molaire	126
i)	Résonance magnétique nucléaire (NMR)	126
ii)	Chromatographie par perméation sur gel (GPC).....	127
b)	Caractérisation thermique	128
i)	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	128
ii)	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	129
4)	Configuration de cellule	131
a)	Piles boutons et cellules Swagelok	131
b)	Illumination	133
IV-	Caractérisation de la photobatterie.....	133
1)	Littérature conventionnelle, limites et méthodologie.....	134
a)	Caractéristique I/V	134

b)	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	135
2)	Chronoampérométrie sous illumination intermittente.....	137
a)	Principe.....	137
b)	Exemples.....	138
3)	Voltammétrie cyclique (CV).....	138
a)	Principe.....	138
b)	Application aux photobatteries.....	140
4)	Mesures en circuit ouvert (OCV).....	141
5)	Cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL).....	142
a)	Principe.....	142
b)	Application aux photobatteries.....	144
	Références du Chapitre 2.....	146

Chapitre 3 Compréhension des phénomènes photo-induits inhérents à une batterie photo-rechargeable via une étude de la fluorescence de ses constituants photo- et électro-actifs..151

I-	Mise en contexte.....	151
II-	Article : Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components.....	152
1)	Abstract.....	153
2)	Introduction.....	153
3)	Experimental.....	157
4)	Results and discussion.....	159
5)	Conclusion.....	166
6)	Aknowledgements.....	166
7)	Supporting information.....	167
III-	Perspectives.....	173
	Références du Capitre 3.....	174

Chapitre 4 Étude du caractère interfacial des transferts électroniques au sein de différentes architectures de photo-cathodes pour le développement d'une photobatterie.....179

I-	Mise en contexte.....	179
----	-----------------------	-----

II- Article : Unraveling the Interfacial Electron Transfer in Various Photo-cathode Architectures for Advancing a Photobattery	181
1) Abstract	182
2) Introduction.....	183
3) Experimental and methods	187
4) Results and discussion.....	191
a) Electronic compatibility.....	191
b) Light conversion	194
i) Light harvesting.....	194
ii) Spectroscopic methods	195
iii) Fluorescence quenching.....	196
iv) Interfacial electron transfer.....	197
v) Photoelectrode interfacial optimization	201
c) PDI/LFP chemical and electrochemical compatibility.....	203
d) Photoelectrode performance.....	204
5) Conclusion	208
6) Aknowledgements.....	209
7) Supporting Information.....	210
III- Perspectives	222
Références du Chapitre 4	225
Chapitre 5 Un Polymère Liant Multifonctionnel Capable d'Absorber les photons, de Transporter les électrons et de Photocharger une Photobatterie Lithium-Ion	234
I- Mise en contexte.....	234
II- Article : A Multifuntional Binder capable of Harvesting Light, Electronic Transport, and Photocharging a Lithium-Ion Photobattery	235
1) Abstract	236
2) Introduction.....	236
3) Experimental and methods	239
4) Results and discussion.....	243

5) Conclusion	252
6) Aknowledgements.....	253
7) Supporting Information.....	254
III- Perspectives	265
Références du Chapitre 5	266
Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives	274
I- Démarche et réponses apportées.....	274
II- Perspectives	277
1) Retour sur la méthodologie	277
2) Photoélectrodes	278
3) Performance.....	279
4) Durabilité.....	280
5) Applications.....	281
Références du Chapitre 6	283

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau 2-1 : Transitions électroniques suivant une irradiation et cinétique associée.112

Chapitre 3

Table 3-1: Redox properties of the active materials studied. Literature values.^{214, 232}165

Chapitre 4

Table 4-1: Energetic levels of PDI and its corresponding representative substituted analogues and the methods by which their energy levels were determined.193

Table 4-2: Raman frequencies of various pristine carbonaceous materials and when coated with PDI. ^aPDI deposited as a top coat. ^bEncapsulated with PDI. ^cPDI vibrations (cm⁻¹).....202

Table 4-3 : Avantages (vert) et inconvénients (rouge) des perspectives de photoélectrodes à l'issue du chapitre 4.....223

Chapitre 5

Table 5-1 : ¹³C-NMR peak assignment.255

Table 5-2 : ¹H-NMR peak assignment.256

Table 5-3 : FT-IR frequency assignment of **p(PDI-EO)**.257

Table 5-4 : Composition of the electrodes presented in Figure 5-4.....261

Table 5-6 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after 100 hours of OCV in the dark.^{a,b}262

Table 5-7 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after a D/20 discharge followed by 35 hours OCV in the dark.^{a,b}263

Table 5-8 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after a D/20 discharge followed by OCV during illumination (Figure 5-4).^{a,b}263

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1 : Nombre de personnes qui ne disposent pas d'un accès à l'électricité. Indication d'échelle : 1500 millions d'habitants représentent ~20% de la population mondiale actuelle. ³ ..	33
Figure 1-2 : Part de chaque source a) dans la production mondiale d'énergie en 2020 et b) dans les émissions de CO ₂ depuis 50 ans. ⁴	33
Figure 1-3 : Exploitation des différentes sources d'énergie renouvelables dans le monde. ⁸	34
Figure 1-4 : Potentiel de la technologie PV en fonction de l'irradiation solaire mondiale. ^{10,11}	35
Figure 1-5 : Pourcentage a) de la population ayant accès à l'électricité et b) de l'énergie totale produite via une source renouvelable. ¹²	35
Figure 1-6 : Nombre d'articles scientifiques recensés pour le mot-clef « solar-cells ». ¹³	36
Figure 1-7 : Fonctionnement des SC et comparaison de leurs bandes d'énergie avec les métaux et les isolants. La BV est remplie d'électrons tandis que la BC en est dépourvue.....	37
Figure 1-8 : Conditions énergétiques de bande interdite des SC pour l'absorption des photons d'un rayonnement incident.....	38
Figure 1-9 : Bandes d'énergie des SC inorganiques dopés.	39
Figure 1-10 : Fonctionnement a) d'une jonction « pn » et b) d'une cellule PV inorganique. ¹⁵	40
Figure 1-11 : Spectre solaire et absorption des photons a) d'une monojonction pn à base de silicium et b) d'une multijonction. ¹⁸	42
Figure 1-12 : Mobilité des charges dans une structure ordonnée (—) et désordonnée (—).	43
Figure 1-13 : Transport de charges dans les SC organiques (lignes rouges).....	43
Figure 1-14 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique conventionnelle.	44
Figure 1-15 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique « tandem ».....	45
Figure 1-16 : Architectures des couches « donneur » et « accepteur » d'une cellule solaire organique.	45
Figure 1-17 : Excitation d'un colorant (gauche); composants (● : colorant) et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant (droite).....	47

Figure 1-18 : Transferts électroniques efficaces (flèches pleines) et concurrents (flèches en pointillés) impliqués dans une cellule solaire à colorant.	49
Figure 1-19 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire perovskite.	49
Figure 1-20 : Évolution du rendement des différentes technologies.	50
Figure 1-21 : De gauche à droite : plus grande ferme solaire au monde (Bhadla, Inde) et plus grande ferme solaire flottante d'Europe (réservoir d'Alqueva, Portugal).....	51
Figure 1-22 : De gauche à droite : vitres solaires (Ubiquitous Energy, USA), ⁵² tuiles solaires sur un bâtiment historique (Freesuns, Suisse) ⁵³ et sur une maison (SolarShingle, Canada). ⁵⁴	51
Figure 1-23 : De gauche à droite : cellules solaires à colorant sur la façade de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ⁵⁵ et dans un casque d'écoute musicale (Exeger, Suède). ⁵⁶	52
Figure 1-24 : De gauche à droite : véhicules Lightyear ⁵⁷ et Sono Motors ⁵⁸ équipés de cellules PV.	52
Figure 1-25 : Puissance solaire journalière comparée à la consommation électrique d'un foyer	53
Figure 1-26 : Nombre d'articles scientifiques recensés pour le mot-clef « battery ». ¹³	53
Figure 1-27 : Schéma de fonctionnement de la première batterie lithium-ion.	58
Figure 1-28 : a) Formulation, homogénéisation (adapté de ⁶⁸) et b) enduction d'électrode. ⁶⁹	59
Figure 1-29 : Schéma d'une électrode composite et de sa microstructure.	59
Figure 1-30 : Potentiels des matériaux d'électrodes a) en fonction du métal de transition et du ligand b) cas particulier des groupements polyanioniques.	62
Figure 1-31 : Diagramme d'énergie d'une batterie.	63
Figure 1-32 : a) Domaine de stabilité d'un électrolyte de pH=7 composé de LiTFSI dans l'eau (1 m) obtenu par voltammétrie cyclique (0,1 mV/s) en employant de l'incox aux deux électrodes. Encart : Équation 1-18. b) Matériaux actifs d'électrodes pour LIBs dans la fenêtre de potentiel aqueuse à pH =7 (ligne bleue) et organique (pointillés rouges).	67
Figure 1-33 : Mécanisme de liaison entre le liant et les particules de MA et système final.	68
Figure 1-34 : Photocharge d'une a) batterie couplée à une cellule PV et b)c) d'une photobatterie.	70
Figure 1-35 : Photobatteries a) de Guo et al. et b) de Gurung et al.....	72
Figure 1-36 : Photobatteries de a) Kim et al. b) et de Gui et al.	73

Figure 1-37 : Photobatterie de Li et al.	74
Figure 1-38 : Photobatterie de Lee et al.	76
Figure 1-39 : a) Photocharge et b) décharge de la photobatterie de Kumar et al., c) photobatterie basée sur MoS ₂ de Boruah et al.	76
Figure 1-40 : Photo a) LIB et b) batterie Zn-ion basées sur V ₂ O ₅ de Boruah et al.	77
Figure 1-41 : Photobatteries de a) Ahmad et al. b) et de Tewari et al.	78
Figure 1-42 : Photobatterie de Kato et al.	79
Figure 1-43 : Photobatterie de Hauch et al.	79
Figure 1-44 : Photobatterie a) Li-ion et b) Na-ion de Wang et al.	80
Figure 1-45 : Photobatterie de Paoella et al.	81
Figure 1-46 : Schéma simplifié du concept de la photobatterie et illustration des transferts électroniques (flèches rouges).	82
Figure 1-47 : Transferts électroniques photo-induits et transport du lithium pour la délithiation du LFP sous illumination (Figure 4-1A).	84
Figure 1-48 : HOMO et LUMO de quelques PDI en fonction de leurs substituants.	86
Figure 1-49 : Structure du PDI choisi : <i>N,N'</i> -Bis(3-pentyl)perylène-3,4,9,10-bis(dicarboximide)..	86
Figure 1-50 : Niveaux énergétiques et transferts électroniques pour la faisabilité du concept. ..	87
Figure 1-51 : Voltammétrie cyclique du LFP (rouge), du colorant (noir) et du colorant mélangé à du noir de carbone conducteur (bleu) dans l'obscurité (ligne pleine) et irradié (pointillés). (Figure 4-28).	88

Chapitre 2

Figure 2-1 : a) Spectre électromagnétique et interaction avec la matière, ¹⁵¹ b) Représentation des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels de la matière. ¹⁵²	104
Figure 2-2 : Schéma des niveaux d'énergie d'un métal (a) et d'un SC (b) et obtention via un spectre UPS.	106
Figure 2-3 : Diagramme de Jablonski et cinétiques associées. ¹⁵⁵	108
Figure 2-4 : Absorption (—) et émission (—) du PDI en solution. (Figure 3-7).	109
Figure 2-5 : Schéma de fonctionnement du FLS-920, Edinburgh Instruments (adaptée de ¹⁵⁷). ..	110
Figure 2-6 : Spectres obtenus pour le calcul du rendement quantique.	112

Figure 2-7 : Mesure du temps de vie d'émission du PDI en solution. (Figure 3-12).....	113
Figure 2-8 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman.....	116
Figure 2-9 : Rappel de la Figure 1-47.	117
Figure 2-10 : Spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire. ¹⁶⁵	118
Figure 2-11 : a) Absorbance du PDI à différents potentiels de réduction appliqués et b) Dispositif expérimental et changement de couleur visible associé.	118
Figure 2-12 : Différents modes de vibration observés en IR.	120
Figure 2-13 : a) Phénomènes suivant une radiation X et b) illustration de la loi de Bragg. ¹⁶⁹	122
Figure 2-14 : Schéma de la microscopie à épifluorescence.....	122
Figure 2-15 : Illustration de la mesure de résistance planaire. ¹⁷⁵	126
Figure 2-16 : Illustration du principe de fonctionnement de la GPC. ¹⁷⁸	128
Figure 2-17 : Exemple d'une analyse TGA conduite sous azote, à 10°C/min, sur le polymère commercial Jeffamine ED600.....	129
Figure 2-18 : Exemple d'une analyse DSC sous azote, à 5 °C/min, sur du PEO 1M commercial.	131
Figure 2-19 : a) Schéma de montage d'une pile bouton et b) Exemple d'une électrode de travail maintenue dans le capot d'une pile bouton.	132
Figure 2-20 : Schéma de la cellule Swagelok utilisée.....	132
Figure 2-21 : a) Piston de Swagelok adapté à la photoélectrode et b) Illumination in situ d'une cellule via une LED (voir Figure 4-30 pour montage avec simulateur solaire).	133
Figure 2-22 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire.....	134
Figure 2-23 : Exemple d'un diagramme de Nyquist simulé a) pour une électrode composite de LFP et b) pour une cellule solaire à colorant.	136
Figure 2-24 : Phénomènes et cinétique d'une DSSC.....	136
Figure 2-25 : a) Potentiel appliqué et courant résultant ¹⁹² b) Phénomène de diffusion des ions Li ⁺ depuis la surface de l'électrode qui accompagne les transferts d'électrons. ¹⁹¹	137
Figure 2-26 : Chronoampérométrie sous illumination intermittente réalisée par a) Tewari et al. et b) Kato et al.	138
Figure 2-27 : Illustration d'une voltammétrie cyclique et profils de concentration associés.	139

Figure 2-28 : Illustration (CV) de l'effet de la vitesse de balayage en potentiels sur des systèmes réversible, quasi réversible et irréversible.....	140
Figure 2-29 : Voltammétrie cyclique dans le noir et sous illumination de photobatterie de Boruah et al.....	141
Figure 2-30 : Allure d'un cyclage galvanostatique présenté en fonction a) du temps et b) de la capacité de décharge.	143
Figure 2-31 : Photocharge (a) ($i=0$ A) et (b) ($i>0$ A) suivies de décharges dans le noir ($i<0$ A) successives réalisées par a) Guo et al. et b) Lee et al.	144
Figure 2-32 : Décharge ($i<0$ A) dans le noir et sous illumination par Boruah et al.....	145
Figure 2-33 : Efficacité coulombique pour la photobatterie de Kato et al.	145

Chapitre 3

Figure 3-1 : A) Operating principle of a conventional DSSC and its constitutional components (PDI (●)). B) Conceptualized dye-LIB photo-battery. C) Schematic representation of the energy levels and photo-induced electron transfer mechanism of a PDI photo-LIB.....	155
Figure 3-2 : Molecular structures of PDI and N719.	157
Figure 3-3 : Steady-state (A) and time-resolved (B) photo-excited PDI deactivated by cLFP in ACN: uncorrected (■) and corrected integration (□) for any cLFP screening effect. Insets: change in emission (A) and lifetime (B) of PDI with cLFP addition (Figure 3-11A and B).	161
Figure 3-4 : Emission (A) and excited state lifetime (B) quenching of excited N719 by cLFP in solution: uncorrected (■) and corrected integration (□) for any cLFP screening effect. Insets: emission (A) and lifetime (B) decrease of N719 with cLFP additions.	163
Figure 3-5 : Change in excited state lifetime of PDI contingent on the type and the concentration of inorganic particles: carbon coated (filled symbols) and uncoated materials (open symbols): cLFP (■), cLFP-FP (▼), cFP (◆), LFP (□), C65 (*), LCO (△), NMC (△), NCA (△), and LMO (△).	164
Figure 3-6 : Absolute quantum yield measurements of PDI (red line) in A) ACN ($\Phi_f=78\%$), B) IPA ($\Phi_f=60\%$), and C) DCM ($\Phi_f=90\%$) (pure solvent in black line).....	169
Figure 3-7 : Normalized absorption (blue line) and emission (red line) spectra of A) PDI and B) N719 in ACN.	169

Figure 3-8 : Cyclic voltammograms of PDI saturated in EC:DEC (1:2 vol%) with LiPF₆ (1 M).170

Figure 3-9 : Absorption spectra of the different electrochemically reduced forms of PDI.170

Figure 3-10 : Change in absorbance at λ_{exc} with cLFP additions for **A**) PDI and **B**) N719. Insets: truncated spectrum with cLFP additions.171

Figure 3-11 : Change in the emission spectra (**A**) and lifetime (**B**) of PDI with cLFP additions. ...171

Figure 3-12 : Lifetime of **A**) PDI and **B**) N719 in ACN.172

Figure 3-13 : Static (■) and dynamic (●) Stern-Volmer plots of PDI at higher concentration. ...172

Chapitre 4

Figure 4-1 : **A**) Schematic representation of the electronic states of the PDI dye in the dark/neutral (left), illuminated (middle), and after electron transfer from the LFP (right). **B**) Schematic representation of the photobattery prepared in this study.185

Figure 4-2 : Corresponding energy levels of the electron transfer between LFP and PDI under illumination193

Figure 4-3 : Emission spectra of PDI on a PET-ITO substrate (—, red), on a 70% wt (—, green) and 85% wt (—, black) cLFP electrode.....197

Figure 4-4 : Raman spectra measured at 50% of P_{max} during 30 s of signal acquisition: **A**) pristine graphene nanoplatelets (—, blue), nanoplatelets with spray coated PDI (—, red) and pristine PDI (—, black) on silica wafer; **B**) pristine C65 (—, blue); C65 with spray coated PDI (—, red), and pristine PDI (—, black) on silica wafer.198

Figure 4-5 : Voigt fitted Raman spectra measured at 5% of P_{max} during 30 s of signal acquisition: **A**) cLFP (—, black), cLFP spray coated with PDI (—, red) cLFP encapsulated with PDI (—, blue); **B**) pLFP (—, black), pLFP spray coated with PDI (—, red), and pLFP encapsulated with PDI (—, blue). Inset: zoom of 200-1100 cm^{-1} cLFP region.200

Figure 4-6 : Schematic representation of the different photo-electrode architectures (left) and their corresponding SEM images at 10k magnification (right). Electrode architectures investigated: **A**) conventional LIB reference; **B**) PDI dispersed in cLFP; and **C**) cLFP multilayer photoelectrode with PDI top coating on conventional LIB electrode205

Figure 4-7 : Galvanostatic cycling (C/5) of the conventional LIB electrode (●, black), multilayer (●, red), and mixed (●, blue) photoelectrode architectures. Voltage as a function of specific capacity relative to the initial cycle. **(A)** and relative capacity as a function of number of cycles **(B)**.207

Figure 4-8 : Truncated current measured during 1 min periodic illumination (yellow bars) of 1 sun irradiance 3 minutes after relaxation of the applied potential.208

Figure 4-9 : UPS spectra of LFP **(A)**, PDI **(B)**, C65 **(C)**; black line) with the tangent method (red dash) for determining the work function and the valence band maximum (inset).210

Figure 4-10 : Emission spectra of glass (black line), ITO-coated PET (blue line) and binding polymer (green line).210

Figure 4-11 : Voigt cumulative fittings of: **A)** graphene nanoplatelets, **B)** PDI spray coated on graphene nanoplatelets, **C)** C65, **D)** PDI spray coated on C65, **E)** cLFP, **F)** PDI spray coated cLFP, **G)** PDI coated cLFP, **H)** pLFP, **I)** PDI spray coated on pLFP, and **J)** PDI coated pLFP.212

Figure 4-12 : Scattering (dashed lines) and emission spectra (solid lines) of the mixed photoelectrodes (red) with various PDI concentrations (0, 5, 12, 21% wt) on PET-ITO relative to the bare PET-ITO (black).213

Figure 4-13 : Scattering (350-485 nm) and emission (485-850 nm) spectra of a thin film of PDI spray coated on PET-ITO measured with an integrating sphere (triplicate: blue, green, and red lines) relative to a blank substrate (black line).213

Figure 4-14 : **A)** Emission and **B)** absorption intensity of the PDI spray coated on glass slides at various PDI loadings: 11, 20, and 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Inset: emission (left) and absorption (right) spectra with PDI loadings.214

Figure 4-15 : Top-view of the PDI spray-coated substrate (left) and LFP electrode (right).214

Figure 4-16 : Absorption spectrum of PDI (50 mM in THF) spray coated on a glass slide.215

Figure 4-17 : Absorption spectra of 70% wt (green line) and 85% wt (black line) cLFP electrodes.215

Figure 4-18 : Emission spectra of PDI on uncoated (blue line) and coated (black line) 85% wt LFP electrode.215

Figure 4-19 : Emission spectra of PDI spray coated on a glass slide (red line), 50% wt (light grey line), and 85% wt (dark grey line) carbon black electrode.216

Figure 4-20 : Comparison of Raman spectra of powders of PDI either spray coated: C65 (D), cLFP (F), pLFP (G) or encapsulated: cLFP (I), pLFP (J). Vertical lines refer to the PDI vibrations.	216
Figure 4-21 : Carbon black and PDI HOMO energy levels and the Fermi level (E_F) determined by UPS. PDI LUMO energy level taken from the literature (see Table 1), illustrating the electronic transfer from carbon black to PDI when illuminated during Raman spectroscopy.....	217
Figure 4-22 : UPS spectra of cLFP (red line) and pLFP (blue line) with their work function and valence band maximum values noted.	217
Figure 4-23 : Galvanostatic cycling (C/10) in PDI-saturated (red line) and reference (black line)	218
Figure 4-24 : X-ray diffractogram of cLFP electrodes post-cycling in PDI-saturated (red line) and reference (black line).....	218
Figure 4-25 : FT-IR spectra of cLFP electrodes post-cycling in PDI-saturated (red line) and reference (black line)	219
Figure 4-26 : FT-IR spectrum of polymer binder.....	219
Figure 4-27 : Schematic representation of the different photoelectrode architectures (left) and their corresponding SEM images at 25k magnification (right).	220
Figure 4-28 : Cyclic voltammograms of conventional cLFP electrode (red line), PDI electrode (black line), and an electrode with carbon black mixed with PDI (blue line) in the dark (solid line) and illuminated (dashed line).....	221
Figure 4-29 : Fluorescence micrograph (10x magnification) of the blended electrode.	221
Figure 4-30 : Electrochemical setup for current measurements under periodic illumination.	221
Figure 4-31 : Microscopie de fluorescence (vue de dessus) des photoélectrodes de a) PDI-cLFP et b) PDI-pLFP 83% wt, noir de carbone 9%wt et PEO 1M 8% wt.....	223
Figure 4-32 : Illustration des perspectives de photoélectrodes à l'issue du chapitre 4, et introduction du chapitre 5.	224

Chapitre 5

Figure 5-1 : p(PDI-EO) prepared by step-growth polymerization from perylene dianhydride and Jeffamine® ED-600 and examined as an all-in-one electroactive binder (this work) with m+p=6. Previously investigated p(PDI-EG) for its optoelectronic properties. ³³⁴	239
--	-----

Figure 5-2 : A) Differential scanning calorimograms (solid line: 1st cycle; dotted line: 2nd cycle) and **B)** powder X-ray diffractogram of **p(PDI-EO)** (red line) and its corresponding molecular PDI counterpart (black line).245

Figure 5-3 : Schematic representation of the photo-electrode (left). Graphical depiction of a photoelectrode in a vertical configuration to correlate with the energy bands of the corresponding active materials (right).247

Figure 5-4 : A) Galvanostatic cycling of a PEO electrode (blue: 35k g/mol; green: 1M g/mol) and the **p(PDI-EO)** photoelectrode (red): carbon filler:polymer mass content 9:9 (solid symbols) and 2:16 (empty symbols). **B)** Selected capacity dependent galvanostatic cycling: 3rd and 10th cycles.249

Figure 5-5 : A) Photocurrent during periodic illumination of the **p(PDI-EO)** photoelectrode. **B)** Open-circuit voltage in the dark (solid line) and under illumination (dotted line) of the **p(PDI-EO)** photoelectrode (red line) and the benchmark PEO electrode (green line).252

Figure 5-6 : Structure and numbering of **p(PDI-EO)** corresponding to Table 5-1 (m+p=6).255

Figure 5-7 : Structure and numbering of **p(PDI-EO)** corresponding to Table 5-2 (m+p=6).256

Figure 5-8 : GPC elugram of the mass fraction **p(PDI-EO)**, w(log M), in chlorobenzene relative to polystyrene standards in a dM interval.257

Figure 5-9 : Thermal gravimetric analysis of **p(PDI-EO)** (red line) and Jeffamine[®] ED-600 (blue line).258

Figure 5-10 : Scattering (435-485 nm) and emission (485-850 nm) spectra of the **p(PDI-EO)** in dichloromethane **(A)** and as a thin film drop cast on PET-ITO **(B)** measured with an integrating sphere relative to a blank substrate (black line).258

Figure 5-11 : Solid-state excitation (blue) and emission (black) spectra of **p(PDI-EO)** (solid line) and PDI (dashed line).259

Figure 5-12 : Absorbance **(A)** and emission **(B)** spectra of **p(PDI-EO)** (solid line) and PDI (dashed line) in dichloromethane.259

Figure 5-13 : Cyclic voltammogram of **p(PDI-EO)**260

Figure 5-14 : Ultraviolet photoemission spectrum of **p(PDI-EO)** for determining its valence band (VBM) and work function (WF).260

Figure 5-15 : SEM micrograph cross-section of p(PDI-EO) photoelectrode at 4k magnification.	261
Figure 5-16 : Fluorescence micrographs of the p(PDI-EO) photoelectrode prepared with a polymer:carbon filler:LFP composition of 82:2:16 wt%: top-view magnified 50k (left) and cross-section magnified 20k (right).	261
Table 5-5 : Assignment of FT-IR frequencies of pristine p(PDI-EO)/LFP electrode. ^{a,294,358,359,360,361,362}	262
Figure 5-17 : Schematic representation of the expected light induced imide lithiation by cLFP.	264

Chapitre 6

Figure 6-1 : Nombre d'articles scientifiques recensés pour les mots clefs «photorechargeable + battery », « photobattery » et « photo-battery ». ¹³	274
Figure 6-2 : Cyclage galvanostatique dans le noir (—) et sous illumination LED (—) d'une LIB composée d'une photoélectrode à base de p(PDI-EO) (<i>loading</i> de cLFP : 0.38 mg/cm ²). A) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles et B) Comparaison du voltage en fonction de la capacité.	280

Liste des équations

Chapitre 1

Équation 1-1 : Relation de Planck-Einstein.....	37
Équation 1-2 : Formule pour la conductivité des espèces chargées.....	37
Équation 1-3 : Formule pour la mobilité des porteurs de charges.....	38
Équation 1-4 : Demi-équations et équation générale de fonctionnement, pile de Volta.....	54
Équation 1-5 : Différence de potentiel d'une cellule électrochimique ⁶⁰	54
Équation 1-6 : Lien entre électrochimie et thermodynamique.....	54
Équation 1-7 : Lien entre le courant, les charges et le temps.....	55
Équation 1-8 : Changement d'énergie libre et quotient de réaction.....	55
Équation 1-9 : Relation de Nernst (1890, prix Nobel en 1920). ⁶⁰	56
Équation 1-10 : Voltage d'une batterie fonctionnant sur le principe d'insertion des ions. ⁶²	57
Équation 1-11 : Densité massique d'énergie d'une batterie (Wh/g). ⁶⁰	57
Équation 1-12 : Capacité massique théorique d'un matériau d'électrode.....	61
Équation 1-13 : Demi-équations et équation générale de fonctionnement, première LIB.....	62
Équation 1-14 : Différence de potentiels d'une LIB et potentiels chimiques des MA. ⁸⁴	63
Équation 1-15 : Mobilité μ_i des ions i dans un électrolyte. ⁸⁵	64
Équation 1-16 : Conductivité ionique σ d'un électrolyte. ⁸⁵	64
Équation 1-17 : Formule du calcul du nombre de transport. ⁸⁵	64
Équation 1-18 : Potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau en fonction du pH.....	66
Équation 1-19 : Oxydation et délithiation électrochimiques du LFP.....	83
Équation 1-20 : Oxydation et délithiation photo-induites du LFP.....	83
Équation 1-21 : Formule de Rehm-Weller.....	84

Chapitre 2

Équation 2-1 : Formule d'Einstein pour l'énergie cinétique E_c des photoélectrons.....	105
Équation 2-2 : Loi de Beer-Lambert. ³⁷	107
Équation 2-3 : Formule de l'absorbance, A . ³⁷	107

Équation 2-4 : Calcul théorique du rendement quantique de fluorescence. ³⁷	111
Équation 2-5 : Calcul pratique du rendement quantique de fluorescence.	112
Équation 2-6 : Définition du temps de vie excité. ³⁷	113
Équation 2-7 : Loi de Stern-Volmer. ^{37,160}	115
Équation 2-8 : Loi de Bragg.	121
Équation 2-9 : Équation BET. ¹⁷³	124
Équation 2-10 : Calcul de l'aire de surface via l'équation de BET. ¹⁷⁴	125
Équation 2-11 : Équation pour le calcul de la résistance surfacique. ¹⁷⁵	125
Équation 2-12 : Champ magnétique B modifié par la constante d'écran σ	126
Équation 2-13 : Déplacement chimique δ	127
Équation 2-14 : Équation dérivée du 1 ^{er} principe de la thermodynamique pour l'enthalpie. ¹⁸⁰	130
Équation 2-15 : Différence de potentiel réelle d'une cellule électrochimique.	144
Équation 2-16 : Formule de Kim et al. pour le calcul du rendement d'une photobatterie. ¹¹⁷	145

Chapitre 3

Equation 3-1 : Emission correction factor for the absorbance effect.	167
Equation 3-2 : Stern-Volmer equation.....	167
Equation 3-3 : Rehm-Weller equation.....	167
Equation 3-4 : Modified Stern-Volmer equation for ground state complex and dynamic mixed quenching.....	168
Equation 3-5 : Modified Stern-Volmer equation for Sphere-of-action and dynamic mixed quenching.....	168

Liste des sigles et abréviations

Chapitre 1

PDI : Pérylène Diimide

LFP : LiFePO_4 , cLFP : LiFePO_4 enrobé de carbone

PV : Photovoltaïque

SC : Semi-conducteur

VMB: Maximum de la bande de valence (BV), CBM : Minimum de la bande de conduction (BC)

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

η : Efficacité d'une cellule solaire

CIGS : Cu(In,Ga)Se_2

ETL : Couche conductrice des électrons (*Electron Transport Layer*)

HTL : Couche conductrice des trous (*Hole Transport Layer*)

TCO : Oxyde conducteur transparent (*Transparent Conductive Oxide*)

ITO : $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, FTO : SnO_2/F

BHJ : Hétérojonction volumique (*Bulk HeteroJunction*)

P3HT : Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)

PTB7 : Poly [[4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophènediyl]]

PTB7-Th : Poly [4,8-bis(5-(2-éthylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophène-)-2-carboxylate-2-6-diyl]]

PCBM : [6,6] Phenyl- C_{60} -butyric acid methyl ester

IDT : indacenodithieno[3,2-b]thiophène

ITIC : 3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphényl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophène

PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PSS : Poly(styrène sulfonate)

NDI : Naphtalène diimide

DSSC : Cellule solaire à colorant (*Dye Sensitized Solar Cell*)
UV : Ultra-Violet, IR : Infra-Rouge
ENH : Électrode Normale à Hydrogène
LIBs : Batterie aux ions lithium, batterie lithium-ion
LCO : LiCoO_2
MA : Matière active électrochimiquement d'électrode de batterie
LNO : LiNiO_2
NMC 111 : $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$
NCA : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
EC : Carbonate d'éthylène
PC : Carbonate de propylène
DEC : Carbonate de diéthyle
DMC : Carbonate de diméthyle
EMC : Carbonate d'éthyle méthyle
LiTFSI : Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
PVDF : Poly-1,1-difluoroéthène
NMP : *N*-méthyl-2-pyrrolidone
SBR : Caoutchouc styrène-butadiène (*styrene butadiene rubber*)
CMC : Carboxyméthylcellulose
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
LTO : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LMO : LiMn_2O_4 , LLMO : $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$
TKL : Tétrakislawsonne
PET : Polytéréphtalate d'éthylène

Chapitre 2

UPS : Spectroscopie photoélectronique UV
WF : Travail de sortie (*work function*)
VBM : Maximum de la bande de valence
EPR : Résonance paramagnétique électronique

FTIR : Spectroscopie IR à Transformée de Fourier

EO : Oxyde d'éthylène

ATR : Réflectance totale atténuée

XRD : Diffraction des rayons X

SEM : Microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy*)

BET : Brunauer-Emmett-Teller

NMR : Résonance magnétique nucléaire

GPC : Chromatographie par perméation de gel (*Gel Permeation Chromatography*)

TGA : Analyse thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique

CV : Voltammétrie cyclique

OCV : Potentiel à circuit ouvert

GCPL : Cyclage galvanostatique limité en potentiel

Chapitre 3

N719, Ruthenizer 535-bisTBA : di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)

PET : Transfert d'électron photoinduit (*uniquement dans ce chapitre*)

ACN : Acétonitrile

FP, cFP : FePO₄ et FePO₄ enrobé de carbone

IPA : Alcool isopropylique

DCM : Dichlorométhane

Chapitre 4

THF : Tétrahydrofurane

pLFP : LiFePO₄ enrobé de PEDOT

C65 : Noir de carbone (*nom commercial*)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

PEO : Oxyde de polyéthylène

Chapitre 5

PEG : Polyéthylène glycol

PE : Polyéthylène

PTCDA : Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique

*Un problème créé ne peut être résolu en réfléchissant
de la même manière qu'il a été créé.*

Albert Einstein.

Remerciements

Je ne peux que commencer cette synthèse de mon travail de doctorat en remerciant mon directeur, le professeur Mickaël Dollé. Mon admiration pour le scientifique visionnaire que tu es va de pair avec le respect et la reconnaissance que j'ai pour la personne abordable et humaine qui m'a supervisée. Merci de m'avoir donné une chance, de m'avoir guidée et de m'avoir fait confiance sur ce sujet qui m'a motivée de bout en bout. Merci aussi pour toutes les opportunités que tu offres à tes étudiants et qui nous ouvrent sur le monde de la recherche « en dehors du laboratoire ». Je me sens très chanceuse des conditions dans lesquelles j'ai pu évoluer et je ne les changerais pour rien au monde.

Également, j'adresse mes remerciements à mon co-directeur, le professeur Will Skene. Je vous suis sincèrement reconnaissante pour toute l'expertise que vous m'avez patiemment transmise sur des sujets qui m'étaient, de prime abord, moins familiers et qui m'ont par la suite passionnée. Je vous remercie également pour vos révisions méticuleuses du contenu scientifique mais également de la qualité de l'anglais de mes articles et documents, je sais que vos conseils me seront utiles tout au long de ce qui m'attend pour la suite.

Outre ma gratitude envers chacun de mes directeurs, je remercie également la professeure Audrey Laventure pour l'expertise apportée lors des réunions que nous avons partagées. Merci aussi à Steeve de m'avoir transmis sa créativité scientifique et pragmatique au laboratoire (et de m'avoir appris à monter ma première batterie !). Merci à David et à Gabrielle pour leurs disponibilités scientifiques ainsi que pour leur gestion du laboratoire. Merci aussi à Alejandra d'avoir offert à tous un environnement de travail optimal.

A l'heure où j'adresse mes remerciements, je ne connais pas encore la composition de mon jury interne avec certitude mais je le remercie par avance ainsi que le professeur J. Byers en qualité d'examineur externe, pour le temps accordé à la relecture du présent manuscrit ainsi que pour vos rôles respectifs de premier plan lors de ma soutenance finale.

J'adresse mes remerciements aux ateliers mécaniques et électroniques de l'université ainsi qu'à Daniel, pour leur disponibilité et leurs idées toujours au rendez-vous pour répondre à nos besoins expérimentaux. Merci également à Nicolas Macia pour les formations qu'il m'a dispensées.

D'un point de vue plus personnel, ces années n'auraient pas eu la même saveur sans l'accompagnement des collègues et amis que j'ai eu la chance de rencontrer au LCES et au LCMC. Qu'il s'agisse de discussions scientifiques, d'avis extérieurs lors de mes nombreuses réflexions concernant « où va l'électron ?! », d'esprit d'équipe, d'encouragements, de conseils au laboratoire ou encore de superbes moments amicaux extra- professionnels, merci à tous.

Je retiens tout particulièrement Léa et Yasmine, avec qui j'ai partagé avec des *timings* relativement similaires les hauts et les bas d'un doctorat ainsi que des conférences mémorables. Merci à Erica, Cédric, Pejman et Orlando pour leur précieuse bienveillance. Je pense bien sûr à Nora que j'ai eu la chance de superviser en stage et qui s'est révélée être un vrai soleil. Je n'oublie pas Caroline, Manon et Julien, alliés solides pour une ambiance soudée au bureau ! Merci à Denis pour le partage de son expertise en santé et sécurité et de ses connaissances dans un million de domaines. Je pense aussi à ceux que j'ai côtoyés plus tôt dans mon parcours, en particulier merci à Mathieu, collègue de bureau puis ami, pour sa présence et son soutien. Je n'oublie pas Chengzhang, Michael, Ilies, Adrien, Maxime R., Gaël, Natalia, Luna, Charles, Clémence, Maxime N. et Eva, ce fut un plaisir.

Enfin, je n'en serais pas là sans la confiance que mes parents ont toujours eu en mes ambitions, même lorsque ces dernières m'ont fait traverser un océan. Merci à ma famille pour son intérêt constant envers mes études. Je remercie aussi mes amis Bretons et Bordelais de longue date, pour leur soutien et leur enthousiasme lors de mes visites en France. Enfin, je n'aurais certainement pas pris autant de plaisir au cours de ces années sans la présence et l'écoute de Joanie ni sans le soutien indéfectible de Marc, scientifique inspirant, ami précieux et surtout conjoint exceptionnel. Merci.

Chapitre 1 Introduction

I- Mise en contexte

Selon l'Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO), «*La science, la technologie et l'innovation doivent conduire notre quête d'un développement plus équitable et plus durable*».

1) Facteurs humains et environnementaux

Notre société moderne s'est vue transformée par de nombreuses révolutions scientifiques, telles que la machine à vapeur, l'électricité, l'informatique, l'internet des objets et bien d'autres, dont les applications touchent tous les domaines pour améliorer nos conditions de vie. Parmi ces nouvelles technologies, l'électricité marque un tournant puisqu'elle conditionne la majorité des inventions qui suivent. Surtout, les besoins de base tels que des repas sains, une médecine moderne ou encore une ouverture sur le monde sont également tributaires d'une alimentation électrique. Ainsi, l'électricité est devenue indispensable et demeure un véritable marqueur du développement. Or, à l'échelle mondiale, en 2022, 733 millions de personnes, dont 568 millions en Afrique subsaharienne, n'y ont toujours pas accès. Il s'agit d'environ 10% de la population mondiale et de 77% des habitants de l'Afrique subsaharienne (hors Afrique du Sud).^{1,2} Parfois parce qu'elle est indisponible, parfois parce qu'elle est trop coûteuse, l'électricité, gage de croissance et de mieux-vivre apparaît plus abordable via l'exploitation des énergies renouvelables, notamment comme solution locale. En effet, l'exemple de l'instabilité énergétique actuelle marquée par une hausse des prix résultant de divers facteurs parmi lesquels la pandémie mondiale de Covid19 et les événements géopolitiques récents, donne lieu pour la première fois de notre décennie à une augmentation du nombre de personnes coupées du réseau électrique (Figure 1-1). Si l'agence internationale de l'énergie prévient que les 70 millions de personnes qui venaient d'avoir accès à l'électricité seront les premiers à perdre ce fragile privilège, la crise énergétique est bel et bien mondiale et montre qu'il est urgent de se tourner vers des solutions renouvelables décentralisées.

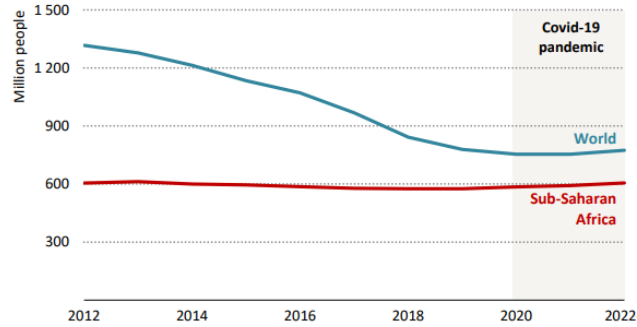


Figure 1-1 : Nombre de personnes qui ne disposent pas d'un accès à l'électricité. Indication d'échelle : 1500 millions d'habitants représentent ~20% de la population mondiale actuelle.³

Dans le même temps, les besoins et le mode de vie des pays les plus riches évoluent et la consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter. Cette dernière, aujourd'hui égale à $1,2 \times 10^8$ GWh par an⁴, est à 81% comblée par l'exploitation de sources fossiles (ce terme exclue l'énergie nucléaire non renouvelable mais bas carbone) qui génèrent plus de 30 gigatonnes de CO₂ chaque année, contribuant ainsi au dérèglement climatique⁵ (Figure 1-2). En effet, si l'utilisation des énergies renouvelables augmente en valeur absolue, sa part dans la production d'électricité qui augmente également, demeure quasiment stable.

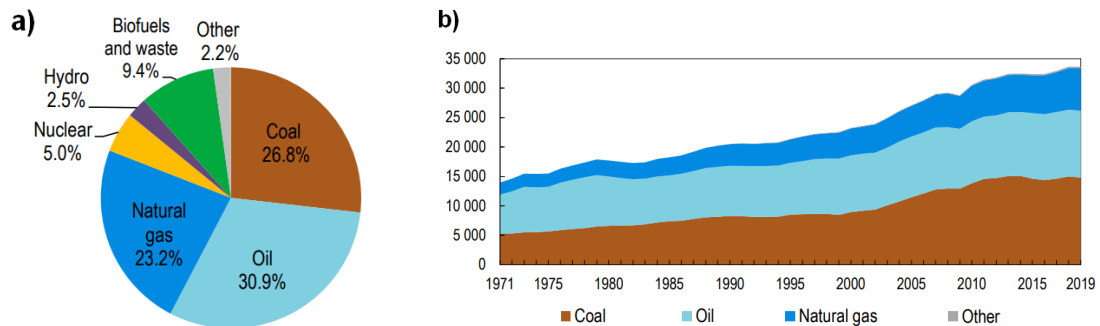


Figure 1-2 : Part de chaque source a) dans la production mondiale d'énergie en 2020 et b) dans les émissions de CO₂ depuis 50 ans.⁴

Aussi, qu'il s'agisse de conscience écologique face à la raréfaction prévue des énergies fossiles, des questions géopolitiques et économiques qui en découlent ou encore qui sont à l'origine d'une difficulté d'accès à l'électricité, les raisons ne manquent pas pour se tourner vers les sources d'énergie infinies et plus durables que représentent les énergies dites renouvelables. Si la panacée n'existe pas, un cocktail de solutions s'offre toutefois pour répondre à cette

transition majeure du XXI^e siècle, avec dans l'idée que leur utilisation locale permettrait à la fois de diminuer les inégalités sociétales et notre impact environnemental.

2) Production durable d'électricité

Très populaire au Québec dont 10% du territoire terrestre est recouvert d'eau douce, l'énergie hydraulique est aussi l'énergie renouvelable la plus exploitée mondialement.⁶ Via la construction de centrales hydroélectriques, la production d'électricité découle de la transformation de l'énergie mécanique développée par l'eau lorsqu'elle traverse des turbines avec une certaine force, en énergie électrique. Cette force est obtenue soit lorsque de l'eau retenue par un barrage est libérée et chute d'une hauteur importante, soit le long d'un fleuve ou d'une rivière à fort débit, ou encore au gré des courants maritimes ou des marées.⁷ Ces turbines sont également appelées hydroliennes parce qu'elles permettent de transformer l'énergie de l'eau selon le même procédé qu'une éolienne transforme l'énergie du vent : de l'électricité est produite lorsque l'alternateur relié aux pales mises en mouvement transforme l'énergie mécanique en énergie électrique. L'énergie éolienne est la deuxième source d'énergie la plus exploitée, notamment par la Chine, les États-Unis et l'Allemagne, devant l'énergie solaire qui connaît par ailleurs la plus forte croissance (Figure 1-3). D'autres sources d'énergie renouvelables complètent la diversité des possibles via la mise en mouvement de turbines par différents processus tels que la biomasse (transformation de la matière organique), l'énergie géothermique (transformation de chaleur profonde du sol) ou l'énergie osmotique (migration d'eau pour l'équilibre des concentrations en sel de deux réservoirs). Le principe de conversion de l'énergie solaire, largement détaillé dans le paragraphe qui suit, a la particularité de ne pas transformer d'énergie mécanique mais de reposer sur le phénomène photovoltaïque (PV).

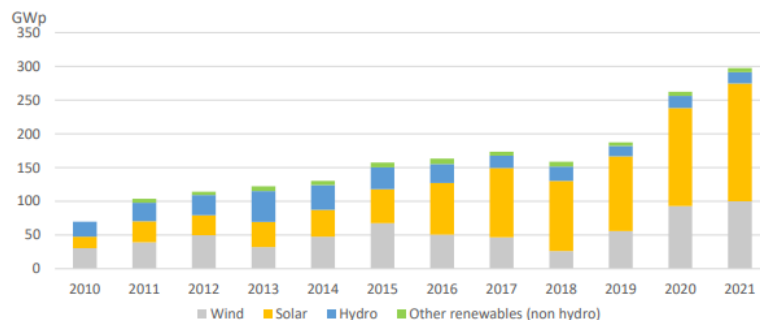


Figure 1-3 : Exploitation des différentes sources d'énergie renouvelables dans le monde.⁸

NB : GWp = Giga-Watt peak, soit la puissance maximale mesurée dans des conditions standard définies par un ensoleillement de 1000W/m² et pour une cellule à 25°C.

Cette thèse traite exclusivement de l'énergie solaire, notamment parce qu'elle est facile d'accès et qu'elle présente un énorme potentiel. En effet, elle est extrêmement abondante, si bien qu'une heure d'ensoleillement pourrait combler en terme énergétique la consommation mondiale annuelle (si toute la surface irradiée de la Terre était couverte de panneaux solaires d'une efficacité de 100%).⁹ De plus, la répartition de cette abondance sur le globe (Figure 1-4) pourrait permettre de répondre aux inégalités soulevées précédemment (Figure 1-5).

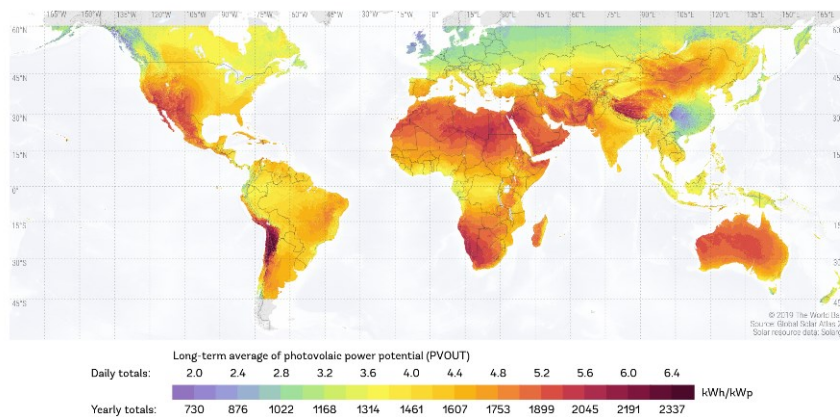


Figure 1-4 : Potentiel de la technologie PV en fonction de l'irradiation solaire mondiale. Plus celle-ci est élevée, plus le temps de retour énergétique (entre 1 et 3 ans) est faible.^{10,11}

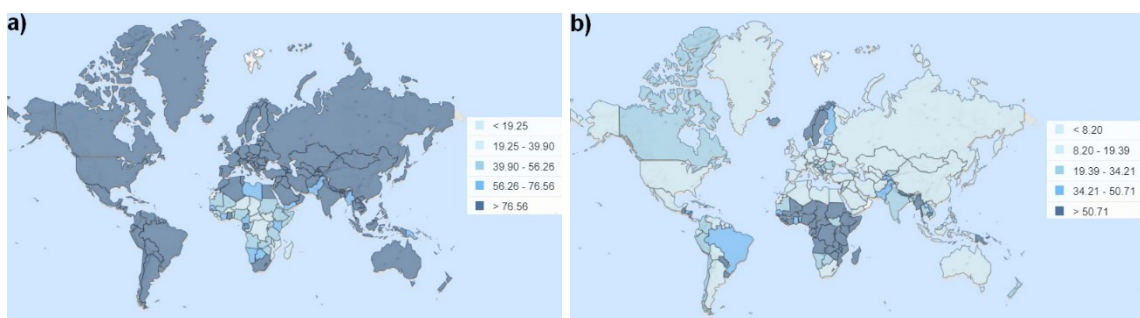


Figure 1-5 : Pourcentage **a)** de la population ayant accès à l'électricité et **b)** de l'énergie totale produite via une source renouvelable.¹²

De plus, les dispositifs PV sont versatiles puisqu'ils sont aussi bien performants pour le stockage de l'énergie stationnaire (alimentation de villes, maisons, industries, etc.) qu'aisément

miniaturisables, ce qui en fait également une solution de choix pour la mobilité (moyens de transport embarquant des panneaux solaires, objets électroniques portables, etc.). Ces avantages permettent alors de comprendre pourquoi cette solution connaît un essor majeur, tant au niveau de la recherche (Figure 1-6) que de l'exploitation (voir II.2).

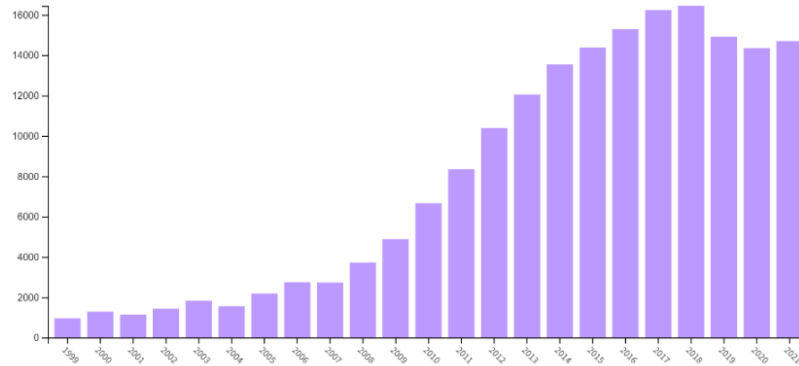


Figure 1-6 : Nombre d'articles scientifiques recensés pour le mot-clef « solar-cells ». ¹³

Comme annoncé par le titre de ce manuscrit, le but de ce travail est la compréhension des transferts d'électrons nécessaires pour la mise au point d'une photobatterie en tant que dispositif unique couplant cellules solaires et batteries. En premier lieu, les paragraphes II- et III- agissent donc en tant que pré-requis pour rappeler les phénomènes sous-jacents à ces technologies respectivement de conversion et de stockage de l'énergie.

II- Conversion de l'énergie : les cellules solaires

1) Principe général et technologies

a) Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs (SC) sont des matériaux possédant une bande interdite, c'est-à-dire une bande ne comportant aucun niveau d'énergie permis pour les électrons. Ils deviennent conducteurs lorsqu'ils reçoivent une énergie supérieure à celle de leur bande interdite (E_{gap}), qui permet aux électrons sur la bande de valence (BV) de passer cette barrière énergétique pour occuper un état de la bande de conduction (BC). Cette énergie peut être apportée par la chaleur -raison pour laquelle les SC, contrairement aux métaux, deviennent de plus en plus conducteurs électroniques au fur et à mesure qu'ils sont chauffés- ou par irradiation (Figure 1-7).

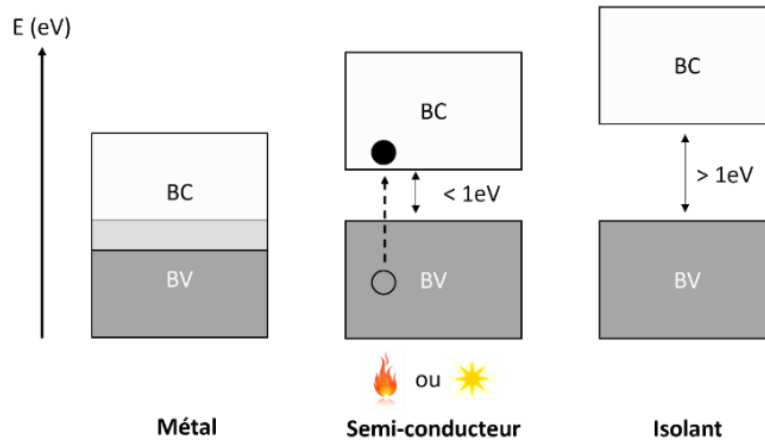


Figure 1-7 : Fonctionnement des SC et comparaison de leurs bandes d'énergie avec les métaux et les isolants. La BV est remplie d'électrons tandis que la BC en est dépourvue.

Pour que les SC deviennent conducteurs sous irradiation, il faut que les photons du rayonnement incident aient une énergie supérieure ou égale à la bande interdite du SC, afin que les électrons aient suffisamment d'énergie pour être promus de la BV à la BC :

$$E = h\nu \text{ ou } E = hc/\lambda$$

Équation 1-1 : Relation de Planck-Einstein.

- E = énergie transportée par les photons transmise aux électrons (J)
- h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J·s)
- ν = fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré (Hz)
- c = célérité de la lumière ($3,00 \times 10^8$ m/s)
- λ = longueur d'onde de l'onde électromagnétique associée au photon considéré (m).

La conductivité des électrons et des trous dans un matériau est proportionnelle à leur mobilité et à leur concentration dans ce matériau.

$$\sigma = \sum e n_i \mu_i$$

Équation 1-2 : Formule pour la conductivité des espèces chargées.

- σ = conductivité du matériau (S/m)
- e = charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ Coulombs)
- n_i = concentration de l'espèce i (m^{-3})
- μ_i = mobilité de l'espèce i ($m^2/(V \cdot s)$).

La mobilité peut être expliquée comme suit : en présence d'un champ électrique uniforme, les porteurs de charges dans un métal (électrons) et dans un SC (électrons et trous) sont en mouvement à une vitesse moyenne dite « vitesse de dérive ». Cette dernière est mesurable et permet de remonter à la mobilité :

$$\mu_i = v_i / E$$

Équation 1-3 : Formule pour la mobilité des porteurs de charges

μ_i = mobilité du porteur de charge i ($m^2/(V \cdot s)$)
 v_i = vitesse de dérive du porteur de charge i (m/s)
 E = champ électrique (V/m).

b) Cellules photovoltaïques

La découverte du phénomène PV, qui définit l'apparition d'une tension électrique sous illumination d'un SC, est attribuée à Antoine Becquerel, en 1839. Une cellule PV est composée d'un matériau SC dont la bande interdite est compatible avec les longueurs d'ondes du spectre visible pour pouvoir absorber les photons du rayonnement solaire. D'après l'Équation 1-1, si elle est plus grande, les électrons n'auront pas assez d'énergie pour être promus dans la BC. Cependant, la bande interdite ne doit pas non plus être trop petite pour éviter que les électrons excités ne perdent leur surplus d'énergie par thermalisation (Figure 1-8).

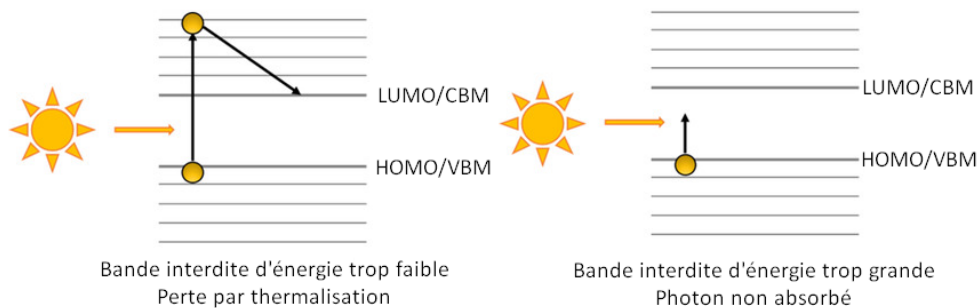


Figure 1-8 : Conditions énergétiques de bande interdite des SC pour l'absorption des photons d'un rayonnement incident. Adaptée de ¹⁴ (open access).

NB : Par convention, « HOMO » (*highest occupied molecular orbital*) et « LUMO » (*lowest unoccupied molecular orbital*) s'appliquent aux SC organiques, « VBM » (*valence band maximum*) et « CBM » (*conduction band minimum*) aux SC inorganiques.

Suite à l'absorption des photons, une paire électron/trou est formée et dissociée. Les charges positives (trous) et négatives (électrons) sont ensuite transportées jusqu'à deux électrodes distinctes, assurant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La variété de la nature du matériau absorbant au cœur de ces dispositifs donne lieu à une multitude de technologies de cellules solaires basées sur ce même phénomène PV.

c) Cellules solaires inorganiques

i) *Fonctionnement*

Il existe deux types de SC inorganiques : les SC intrinsèques et extrinsèques. Un SC intrinsèque est un matériau pur, parfaitement régulier, dont le comportement électrique ne dépend que de sa structure et de l'excitation, c'est-à-dire que chaque électron sur sa bande de conduction provient de sa bande de valence où il a laissé un trou. A l'inverse, les SC extrinsèques sont des matériaux dopés auxquels des impuretés de l'ordre du ppm ont été apportées, modifiant alors leurs niveaux énergétiques, afin de réduire la largeur de la bande interdite et de permettre la promotion des électrons de la BV vers la BC plus facilement (Figure 1-9). Le silicium, SC inorganique le plus utilisé dans les cellules PV, peut par exemple posséder des impuretés d'arsenic qui a un électron de valence de plus (dopage n, forte densité électronique) ou de bore qui a un électron de valence de moins (dopage p, déficit d'électrons).

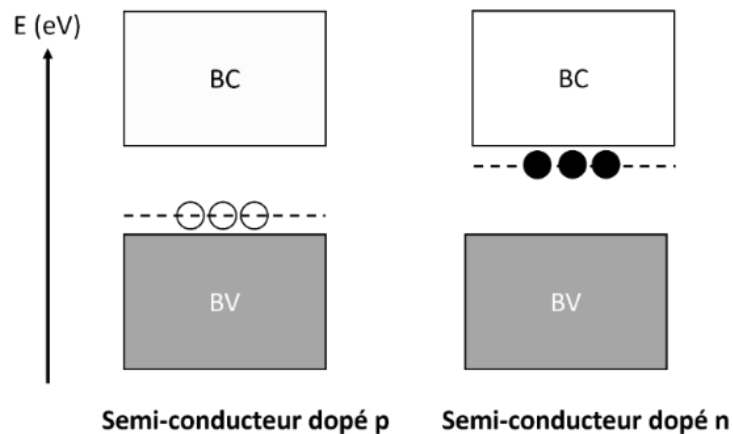


Figure 1-9 : Bandes d'énergie des SC inorganiques dopés.

La mise en contact d'un SC dopé n et d'un SC dopé p appelée « jonction pn » est à la base du fonctionnement des cellules PV inorganiques. Ainsi, à l'interface, les électrons libres de la région n diffusent dans la région p, ce qui crée une charge positive à la frontière de la région n, et par le processus inverse impliquant les trous de la région p vers la région n, une charge négative à la frontière de la région p. Cette interface, appelée zone de déplétion, est traversée par un champ électrique et peut être considérée comme une diode où les électrons peuvent uniquement migrer de la région p vers la région n. Les trous ne peuvent quant à eux circuler que dans le sens opposé (Figure 1-10a). Sous irradiation, le SC absorbe donc les photons d'énergie supérieure à sa bande interdite, permettant ainsi aux électrons de la BV d'être promus sur la BC, et la séparation des électrons et des trous résultants est maintenue par la jonction pn qui les force à circuler dans des sens opposés vers deux électrodes distinctes (Figure 1-10b). Ceci crée une différence de potentiels et permet l'obtention d'un photocourant dans le circuit extérieur.¹⁵

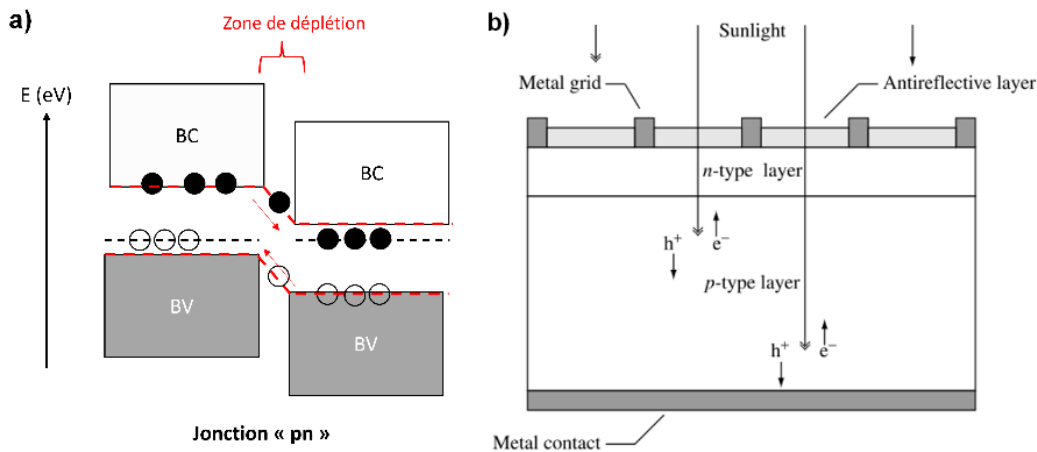


Figure 1-10 : Fonctionnement a) d'une jonction « pn » et b) d'une cellule PV inorganique.¹⁵

ii) Technologies

Si les toutes premières cellules du XX^e siècle qui faisaient office de preuves de concept étaient à base de sélénium et d'or, le véritable succès des cellules PV a été connu lorsqu'avec une efficacité de conversion énergétique (η) de 9%, les laboratoires Bell ont équipé des satellites de panneaux solaires à base de silicium dopé dans les années 1960¹⁶. Les cellules PV se sont ensuite démocratisées pour électrifier des régions géographiquement isolées dans les années 1970, avant de véritablement donner lieu à une industrie lors de l'identification du réchauffement climatique

dans les années 2000. En 2017 le silicium représentait encore 95% de la production mondiale d'électricité à partir de l'irradiation solaire.¹¹ Pour un meilleur rapport efficacité/prix, le silicium employé peut être polycristallin ($\eta=23\%$), mais certaines applications nécessitant une efficacité sous faible éclaircissement emploient du silicium monocristallin ($\eta=27\%$). La deuxième technologie la plus démocratisée est celle des couches minces généralement plus souples, soit à base de silicium amorphe ($\eta=14\%$) ou à partir d'une hétérojonction pn obtenue par la mise en contact de CdS (n) et de CdTe ou de CIGS (p) avec $\eta=21$ et 23% respectivement.

La recherche scientifique actuelle a en réalité quasiment atteint la limite théorique d'efficacité des technologies mentionnées ci-dessus. En effet, même dans le cas d'un SC idéal de bande interdite de 1,34 eV, un rendement maximal de 33,7% de conversion de l'énergie solaire en électricité pourrait être obtenu.¹⁷ Ceci est dû à plusieurs facteurs dont les phénomènes de réflexion des rayonnements incidents à la surface des cellules PV (désormais grandement résolu par l'utilisation de concentrateurs, Figure 1-18) ou encore les recombinaisons des électrons et des trous, qui donnent lieu à une radiation (phénomène inverse à l'absorption de photons) plutôt qu'à une circulation des charges séparées jusqu'aux électrodes. L'exposition prolongée des cellules aux rayons solaires augmente également leur température, ce qui diminue leur efficacité. Enfin, même si le SC est soigneusement choisi, la largeur du spectre solaire contient toujours des photons incidents d'énergie trop faible ($h\nu < E_{\text{gap}}$) et trop élevée ($h\nu > E_{\text{gap}}$). Par exemple, même avec sa bande interdite de 1,12 eV proche de l'idéalité, le silicium ne peut pas absorber l'intégralité des photons du spectre solaire, et certains sont perdus par non-absorption et par thermalisation (Figure 1-11a). De ce constat sont nées les cellules PV multijonctions, qui combinent des matériaux d'énergie de bande interdite décroissante (de l'irradiation vers l'électrode négative). Ce multicouche permet d'absorber les photons les plus énergétiques en premier jusqu'aux moins énergétiques, avec le moins de pertes possibles (Figure 1-11b). Le record actuel d'efficacité pour cette technologie est $\eta=47\%$.

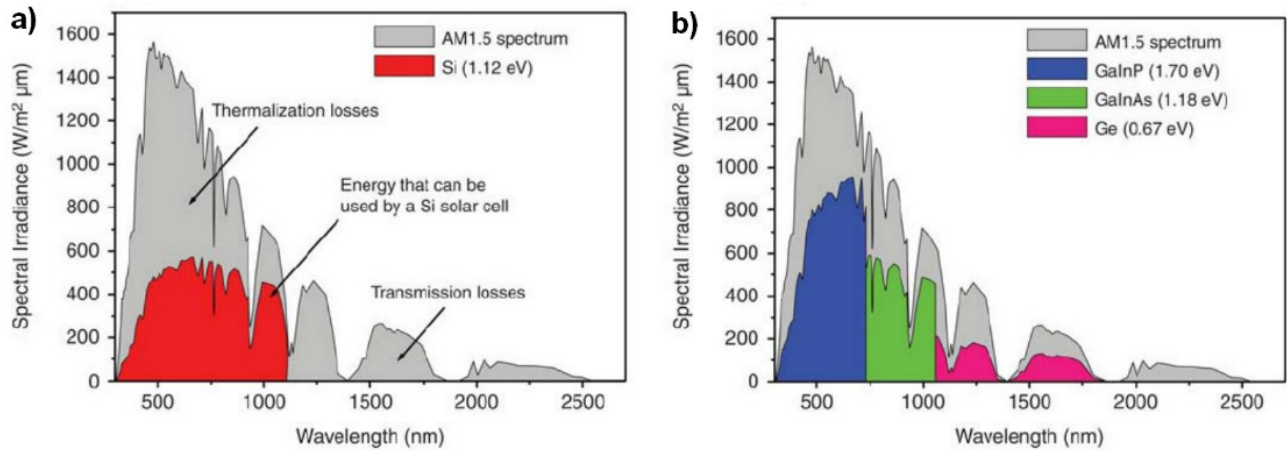


Figure 1-11 : Spectre solaire et absorption des photons **a)** d'une monojonction pn à base de silicium et **b)** d'une multijonction.¹⁸

d) Cellules solaires organiques

i) *Semi-conducteurs organiques*

Un autre type de cellule solaire dont le fonctionnement est similaire à celles décrites précédemment emploie des SC organiques. Il peut s'agir de petites molécules évaporées sous vide ou de polymères déposés par voie humide (*spin coating* ou *dip coating* par exemple). Les premiers SC organiques développés dans les années 1980 avaient des mobilités de porteurs de charges avoisinant les 10^{-6} cm²/(V·s) tandis que ces valeurs atteignent aujourd'hui 10 cm²/(V·s), ce qui est supérieur aux valeurs pour le silicium amorphe mais inférieur aux valeurs obtenues pour du silicium cristallin ou encore des structures carbonées 2D. L'avantage des SC organiques est qu'ils sont modifiables à l'infini via leur synthèse, qu'il s'agisse de petites molécules ou de polymères conjugués. Dans les deux cas, le transport des charges est dépendant du désordre de la structure, qui doit être minimisé pour que les chemins de conduction soient les plus directs possibles (Figure 1-12).¹⁹

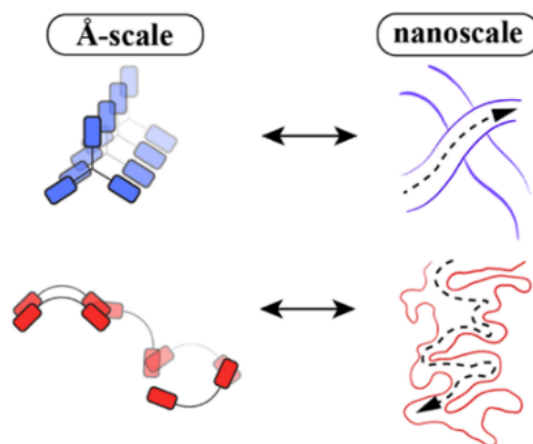


Figure 1-12 : Mobilité des charges dans une structure ordonnée (—) et désordonnée (—).

Reproduite avec la permission de ²⁰ ©2019 American Chemical Society.

Ainsi, pour les petites molécules, la cristallinité via l'arrangement des chaînes à l'état solide est le facteur qui détermine la percolation électronique. Dans le cas des polymères conjugués, un faible désordre est également recherché d'où des structures assez rigides telles que des centres aromatiques fusionnés qui délocalisent les charges afin qu'elles soient transportées sur le squelette carboné de la molécule. De plus, plus le poids moléculaire de la structure est élevé, plus il est possible que des interconnexions existent entre les domaines cristallins, ce qui rigidifie la structure et donc améliore la mobilité des charges (Figure 1-13).¹⁹

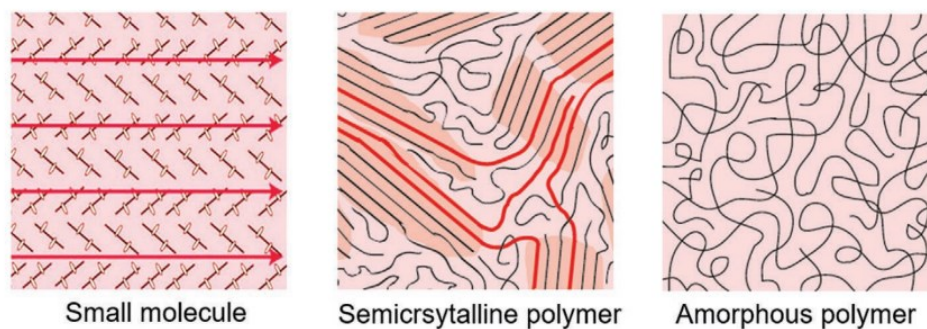


Figure 1-13 : Transport de charges dans les SC organiques (lignes rouges). Reproduite de ²¹ (open access).

ii) Principe des cellules-solaires organiques

Dans les cellules solaires organiques, le SC absorbant est mis en contact avec un SC dont les bandes d'énergie sont légèrement plus basses ou plus élevées. Lors de l'absorption des photons, la paire électron-trou créée, appelée dans ce cas « exciton », diffuse à l'interface des deux SC puis est divisée en un électron et un trou grâce à la différence des niveaux énergétiques des SC (analogie avec jonction pn). Soit, l'électron est transféré de l'absorbant au SC d'énergie plus basse (Figure 1-14), soit le trou est transféré de l'absorbant au SC d'énergie plus élevée. Afin de séparer ces charges durablement, un matériau conducteur des électrons (*electron transport layer*, ETL) et un matériau conducteur des trous (*hole transport layer*, HTL) forment le reste de la cellule multicouche bordée par une électrode faite d'un substrat sur lequel est déposé un film conducteur transparent à base d'oxyde (TCO) généralement composé d'indium et d'étain (ITO) ou de fluor et d'étain (FTO), et par une électrode métallique. Le fonctionnement est représenté en Figure 1-14. La cellule solaire est dite « conventionnelle » si l'électrode transparente collecte les trous du côté HTL et qu'une électrode métallique évacue les électrons côté ETL, et « inverse » dans le cas contraire.

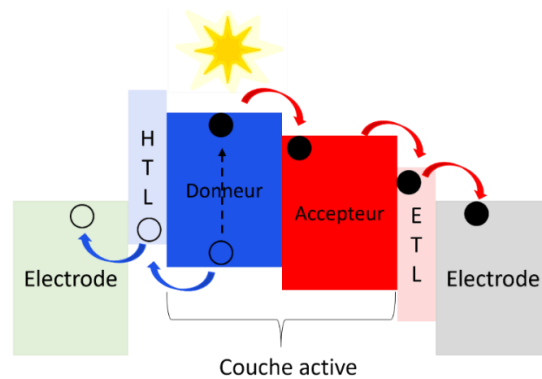


Figure 1-14 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique conventionnelle.

iii) Technologies

Les cellules solaires organiques atteignent aujourd'hui une efficacité de 18%. Par analogie aux cellules solaires inorganiques à multijonctions, les cellules solaires organiques « tandem », soit des multicouches qui absorbent les photons sur une plus grande plage de longueurs d'onde, ont été mises au point (Figure 1-15). Apparues une décennie plus tard que les cellules solaires

organiques monojonction, leur efficacité actuelle est déjà de 20% et les efficacités obtenues sont en constante augmentation avec une véritable course aux nouveaux records.

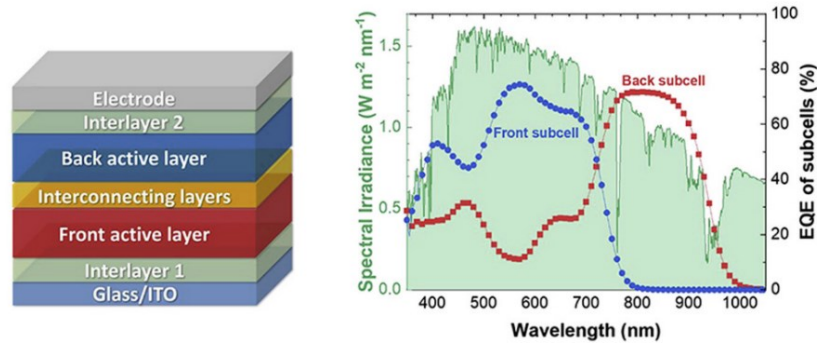


Figure 1-15 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique « tandem ».

Reproduite avec la permission de ²² ©2021 Elsevier.

Tout comme pour les cellules inorganiques, la principale source de pertes d'efficacité est la recombinaison des charges, qui dans ce cas a lieu dans l'épaisseur de la couche absorbante. Aussi, l'un des leviers pour réduire ce phénomène est de maximiser la proximité du donneur et de l'accepteur. L'arrangement idéal est représenté en Figure 1-16b, où chaque batônnet a une largeur compatible avec le temps de vie des excitons avant recombinaison. En pratique, deux façons de faire ont émergé : le mélange dit « fin » des molécules (Figure 1-16a), et le mélange des polymères appelé « *bulk heterojunction* » (BHJ) (Figure 1-16c) développé en 1995.²³



Figure 1-16 : Architectures des couches « donneur » et « accepteur » d'une cellule solaire organique. Reproduite de ²⁴ (open access).

iv) Composés utilisés

Les premiers polymères donneurs ont été choisis pour leur grande mobilité des porteurs de charges, propriété qui permet de favoriser les transferts électroniques en concurrence avec la recombinaison des charges. Ainsi, les polythiophènes tels que le P3HT et les polyfluorènes dotés

d'une structure semi-cristalline rigide et plane, ont été largement exploités. Cependant, leur large bande interdite donne lieu à des pertes énergétiques importantes. Ce type de structure est donc en constante amélioration pour donner des polymères donneurs ayant des bandes interdites compatibles avec l'énergie des photons incidents du visible, tels que le PTB7 et plus récemment, le PTB7-Th, rigidifié pour abaisser la bande interdite et augmenter le photocourant généré.^{25,26,27}

Les accepteurs sont généralement des fullerènes (Prix Nobel en 1996) qui sont des chaînes carbonées en forme de cage qui possèdent une grande affinité électronique et un long chemin de diffusion des électrons. En plus de ces propriétés, le monopole des fullerènes comme le PCBM est dû au fait qu'ils sont particulièrement faciles à réduire et que l'anion résultant possède un niveau énergétique excité très bas, qui permet une séparation des charges rapide aux interfaces, ce qui maximise l'efficacité.²⁸ Les rylènes, qui possèdent également la propriété de former des radicaux anioniques stables grâce à la délocalisation des charges sur leur squelette carboné, sont à l'étude pour leurs propriétés optiques plus intéressantes que celles des fullerènes. En effet, elles absorbent dans le visible, ont un long temps de vie excité et sont photostables, ce qui offre aux cellules solaires organiques les employant une bonne capture des photons incidents, un transport des charges efficace aux interfaces et une longue durée de vie. Plus récemment, d'autres polymères employant des cycles aromatiques fusionnés sont employés, basés sur la structure de IDT, comme IDTBr ou ITIC.²⁹ Les propriétés de ces accepteurs non fullerènes imposent des conditions supplémentaires sur les polymères donneurs en vis-à-vis, et l'un des plus utilisés pour remplacer le PTB7 est le PM6.³⁰

Enfin, dans le cas des architectures conventionnelles, pour conduire les trous (HTL), le PEDOT:PSS est le polymère le plus utilisé, notamment parce qu'il est transparent et qu'il forme facilement des films. Lorsque des composés inorganiques ne sont pas employés, les perylène diimides (PDI) et naphthalène diimides (NDI), possédant une forte densité électronique et une capacité à délocaliser les électrons, sont les plus utilisés pour conduire les électrons (ETL).²⁵

e) Cellules solaires à colorant

i) Principe

Les cellules solaires à colorants (DSSC) ont été mises au point en 1991 par Michael Grätzel qui leur a également donné son nom. Leur principe (Figure 1-17) est basé sur l'utilisation d'un colorant, c'est-à-dire un composé capable d'absorber des photons dans le domaine du visible, déposé sur un SC inorganique poreux et accepteur d'électrons. Sous irradiation, le colorant est excité et un électron de sa HOMO est promu dans sa LUMO avant d'être injecté dans la BC du semiconducteur, qui va finalement le conduire au contact métallique relié au circuit extérieur pour créer un courant. Le colorant est régénéré, c'est à dire réduit par transfert d'électron dans sa HOMO, grâce à un électrolyte qui contient un médiateur rédox, tel que le couple I^-/I_3^- .^{31,32,33,34}

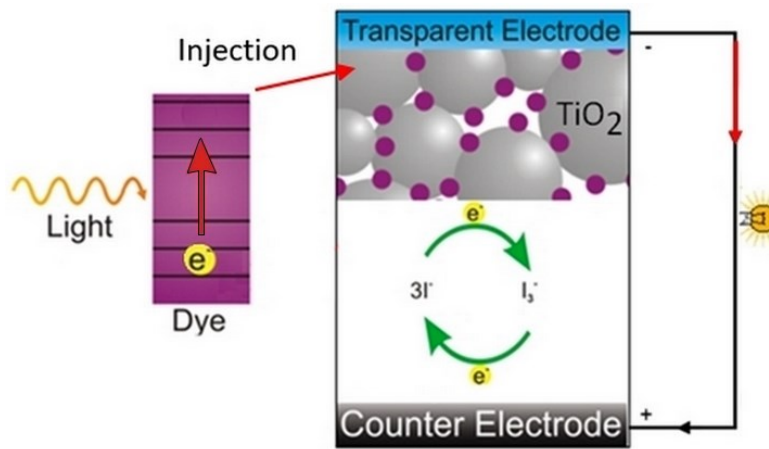


Figure 1-17 : Excitation d'un colorant (gauche); composants (● : colorant) et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant (droite). Reproduite avec la permission de ³⁵ © 2022 American Chemical Society.

ii) Colorant

Comme expliqué ci-dessus, l'absorption de photons par un composé est possible si ses niveaux électroniques permettent des transitions (Équation 1-1). Dans le cas des colorants organométalliques, elles sont rendues possibles entre les orbitales d du métal de transition qui ne sont plus dégénérées grâce à l'effet des ligands liés au métal (transitions d-d). Concernant les colorants organiques, ils sont composés d'une partie « chromophore » et d'une partie « auxochrome » (théorie de Witt). Le chromophore est responsable du caractère absorbant dans

le visible de la molécule, grâce à l'alternance de liaisons simples et doubles (liaisons conjuguées, transitions π - π^*). Plus le système conjugué est étendu, plus l'énergie des liaisons π diminue, d'où une bande interdite plus faible et un déplacement de l'absorbance vers les grandes longueurs d'ondes (domaine du visible). De plus, si la structure est aromatique, la délocalisation des électrons est accrue, ce qui permet de retarder les processus de désactivation et d'augmenter le temps de vie excité du colorant, et donc l'efficacité du transfert électronique avec le SC. La partie « auxochrome » est composée de groupements donneurs ou accepteurs qui modifient la densité électronique délocalisée dans le système conjugué du chromophore (transition π -n).^{36,37}

iii) Transferts d'électrons

Pour privilégier les transferts électroniques efficaces dans les cellules solaires de Grätzel, les colorants doivent avoir une LUMO plus élevée en énergie que la BC du SC et une HOMO plus basse que le potentiel du médiateur redox de l'électrolyte (Figure 1-18). Le SC doit également avoir une bande interdite relativement large (3 eV) afin qu'il ne fasse pas concurrence au colorant en acceptant les photons incidents dans le domaine du visible. Pour maximiser la cinétique du transfert d'électron entre la LUMO du colorant et la BC du SC, qui doit être plus rapide que la désexcitation du colorant, le contact entre les composés peut être maximisé par la présence de groupements fonctionnels sur le colorant³⁸ et via une grande porosité du SC et une grande aire de surface de ses particules. Finalement, le SC doit également être stable chimiquement.³² Le plus utilisé est le TiO_2 qui respecte toutes les conditions susmentionnées, en plus d'être également non toxique, peu cher et facilement disponible. Cependant, d'autres oxydes métalliques (ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5) sont investigués pour leur plus grande mobilité électronique, propriété importante pour le SC qui doit également remplir le rôle de ETL.^{39,40,41}

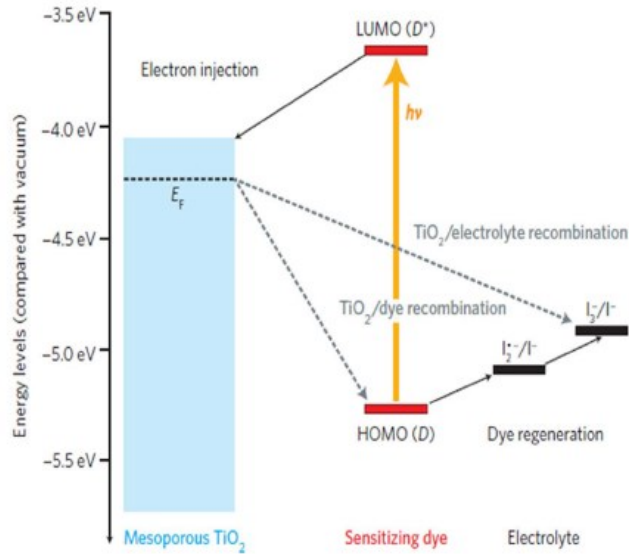


Figure 1-18 : Transferts électroniques efficaces (flèches pleines) et concurrents (flèches en pointillés) impliqués dans une cellule solaire à colorant. Reproduite avec la permission de ⁴² ©2017 Elsevier.

f) Perovskites

Non-exploitées au cours de ce doctorat et inspirées du fonctionnement des cellules solaires organiques et à colorant (car l'ETL peut être du TiO_2 , voir Figure 1-19), ces cellules solaires emploient un composé de structure perovskite (ABO_3) en tant que couche active. Développées en 2009, elles révolutionnent actuellement le domaine en termes d'efficacité ($\eta=26\%$).⁴³ Notamment, la valeur de $\eta=31\%$ a été obtenue pour une cellule tandem perovskite-silicium et la recherche scientifique est très active concernant ce dispositif (Figure 1-19).

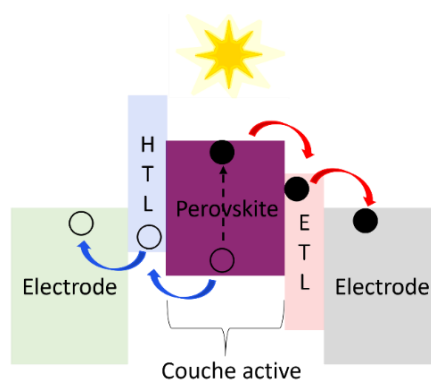


Figure 1-19 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire perovskite.

g) Résumé

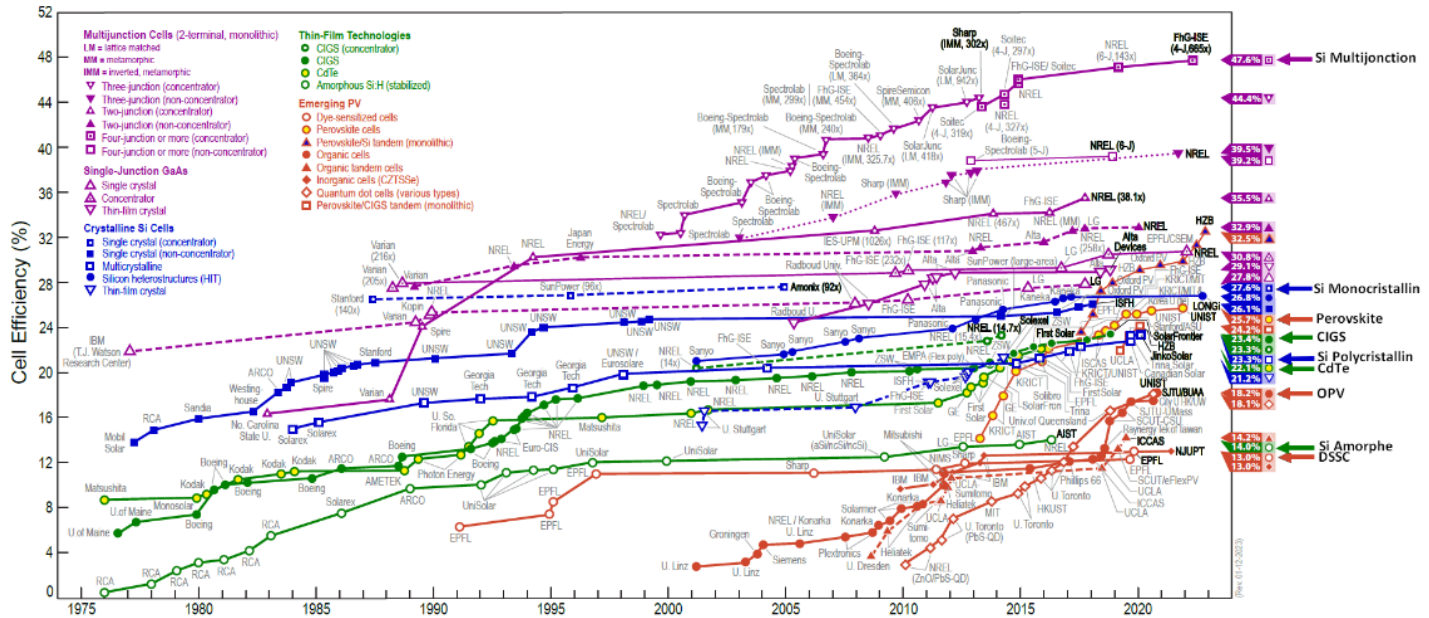


Figure 1-20 : Évolution du rendement des différentes technologies (adapté de 44).

2) Applications

Alors que l'énergie solaire est généralement associée à l'idée d'applications de niche à petite échelle, il s'agit aussi d'une solution de production d'électricité de grande envergure.¹⁵ La liste non-exhaustive qui suit donne une vue sur la place et le potentiel des solutions solaires de différentes échelles dans notre quotidien.

a) Projets stationnaires

La plus grande ferme solaire du monde est composée de plus de 10 millions de panneaux solaires en silicium et possède une puissance de 2245 MW (deux fois et demi celle d'un réacteur nucléaire).⁴⁵ Sa production énergétique annuelle (732 GWh) peut soutenir la consommation d'une ville d'environ 900 000 habitants. Un autre type de fermes solaires installées sur les plans d'eau des barrages hydroélectriques permet d'éviter l'utilisation de terres agricoles ou habitables, tandis que l'eau sous les panneaux PV permet de les refroidir et d'augmenter le rendement de 15 à 20%. Les puissances des plus grosses centrales flottantes sont de 320 MW (Dezhou, Chine), 60 MW (Tengseh, Singapour) et 41 MW (Hapcheon, Corée du Sud).^{46,47} En Europe,

la plus grande centrale de ce genre possède une puissance de 5 MW, et les 7.5 GWh produits annuellement peuvent alimenter une ville de 1600 habitants.⁴⁸ D'autres projets sont en construction sur la Mer du Nord et sur les lacs du Massachussets aux États-Unis. ^{49,50}



Figure 1-21 : De gauche à droite : plus grande ferme solaire au monde (Bhadla, Inde) et plus grande ferme solaire flottante d'Europe (réservoir d'Alqueva, Portugal).

A l'échelle des bâtiments, il est possible d'alimenter une structure directement avec le rayonnement solaire qu'elle est capable d'absorber et de convertir, par exemple via des vitrages solaires (petites molécules organiques qui absorbent dans l'UV et l'IR seulement) ou des tuiles solaires (cellules en silicium cristallin, amorphe ou cellules à hétérojonction).⁵¹



Figure 1-22 : De gauche à droite : vitres solaires (Ubiquitous Energy, USA),⁵² tuiles solaires sur un bâtiment historique (Freesuns, Suisse)⁵³ et sur une maison (SolarShingle, Canada).⁵⁴

b) Versatilité des cellules à colorant

En plus d'être peu chères et souvent recyclable, les cellules de Grätzel peuvent aussi bien être utilisées dans l'architecture des bâtiments pour une utilisation stationnaire, qu'intégrées dans de petits objets électroniques. Leur efficacité a doublé depuis 1991 (13% aujourd'hui).

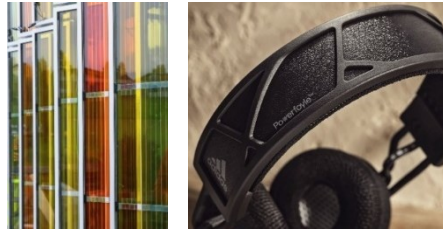


Figure 1-23 : De gauche à droite : cellules solaires à colorant sur la façade de l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne⁵⁵ et dans un casque d’écoute musicale (Exeger, Suède).⁵⁶

c) Mobilité

L’énergie solaire est également employable pour la mobilité, comme le démontrent les projets de tour du monde en bateau ou en avion propulsés grâce à cette dernière. Moins connues, les premières voitures électriques embarquant des panneaux PV pour allonger l’autonomie en kilomètres (+35-50 km/jour) font leur apparition. Ci-dessous sont présentés les voitures Lightyear et Sion qui embarquent respectivement 782 et 248 panneaux en silicium monocristalin, efficaces même par temps nuageux ou ombragé. De plus, la Figure 1-24 montre que ces véhicules peuvent aussi être utilisés comme station de recharge pour des voitures électriques.



Figure 1-24 : De gauche à droite : véhicules Lightyear⁵⁷ et Sono Motors⁵⁸ équipés de cellules PV.

3) Energie intermittente

Le point commun de toutes les cellules PV est qu’elles permettent seulement de convertir l’énergie solaire en énergie électrique, sans possibilité de la stocker. Ceci rend la production intermittente puisqu’elle est directement dépendante de l’ensoleillement, lui-même lié à l’heure de la journée ou encore aux conditions météorologiques, contrairement à la consommation électrique d’un foyer, d’une industrie ou encore d’une ville (Figure 1-25).

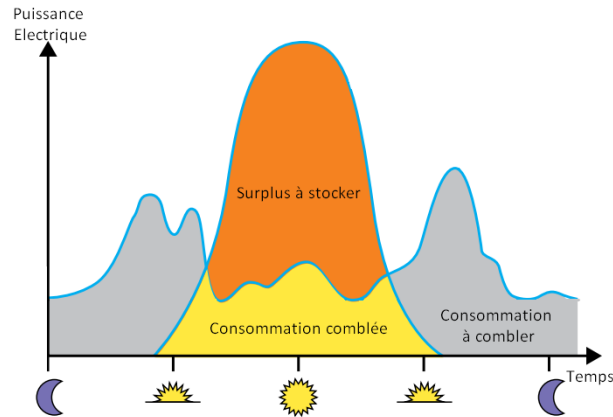


Figure 1-25 : Puissance solaire journalière comparée à la consommation électrique d’un foyer (adapté de ⁵⁹).

Afin de permettre une disponibilité électrique en tout temps à partir d’une source intermittente, l’énergie convertie doit être stockée. Pour remplir ce rôle, les batteries sont toutes désignées. Ceci explique, entre autres, que dans la transition énergétique actuelle d’utilisation des énergies renouvelables, souvent intermittentes, l’intérêt de la recherche scientifique dans le domaine des batteries a fortement augmenté (Figure 1-26).

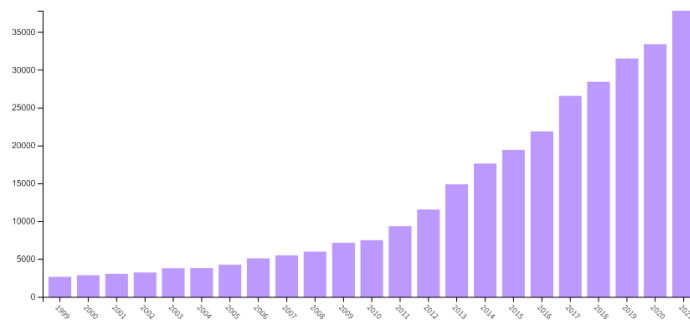


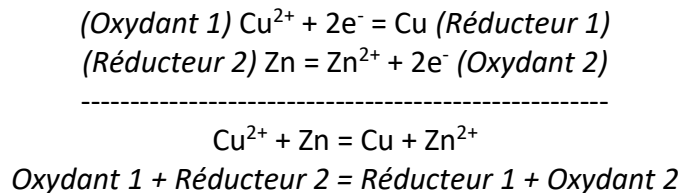
Figure 1-26 : Nombre d’articles scientifiques recensés pour le mot-clef « battery ». ¹³

Le paragraphe III- détaille l’histoire et le fonctionnement des batteries et le paragraphe IV- explique concrètement comment elles sont utilisées pour le stockage de l’énergie solaire. Surtout, la motivation récente et le fonctionnement des dispositifs « tout en un » sera détaillée puisque les fondamentaux des photobatteries seront au cœur des chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse originale qui se place en amont des préoccupations de performance actuelles.

III- Stockage de l'énergie : les batteries

1) Histoire des piles et équations générales

La science basée sur les phénomènes électriques a tout d'abord été formalisée en 1785 par Coulomb et seulement quatorze années plus tard, Volta a inventé la première pile faite d'un empilement de rondelles de cuivre et de zinc séparées par du feutre imprégné d'une solution saline. Une pile est en fait toujours composée de deux électrodes faites de matériaux différents qui peuvent être réduits ou oxydés (ici du cuivre et du zinc) et d'un électrolyte conducteur ionique et isolant électrique (ici du H₂SO₄ dans l'eau). Au cours de la décharge, le Cu²⁺ se réduit en cuivre sur les rondelles de ce matériau et en parallèle, le zinc métallique s'oxyde en Zn²⁺ (Équation 1-4). La disparition des charges positives côté cuivre et leur apparition côté zinc est compensée par la circulation d'ions SO₄²⁻ dans l'électrolyte.



Équation 1-4 : Demi-équations et équation générale de fonctionnement, pile de Volta.

Les matériaux comme le cuivre et le zinc ont un potentiel d'oxydoréduction propre : l'électrode dont le potentiel d'oxydoréduction est le plus grand, ici le cuivre, est appelée électrode positive, et réciproquement, l'électrode qui a le plus petit potentiel d'oxydoréduction, ici le zinc, est l'électrode négative. La différence de potentiels ΔE définit le voltage de pile :

$$\Delta E = E_{\text{électrode positive}} - E_{\text{électrode négative}}$$

Équation 1-5 : Différence de potentiel d'une cellule électrochimique⁶⁰.

A partir de cette valeur, on définit l'énergie de Gibbs, ΔG , qui donne une indication sur la faisabilité de la réaction de fonctionnement de la batterie :

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Équation 1-6 : Lien entre électrochimie et thermodynamique.

n = nombre d'électrons transférés pendant la réaction
F = constante de Faraday (96485 Coulomb/mol).

Spontanément, une pile va évoluer vers l'équilibre thermodynamique ($\Delta G=0$) grâce à une réduction à l'électrode positive pour abaisser son potentiel et à une oxydation à l'électrode négative pour augmenter son potentiel, afin de diminuer ΔE : il s'agit de la décharge. Ces deux réactions sont concomitantes et complémentaires puisque les électrons générés par l'oxydation à une électrode sont utilisés pour la réduction à l'autre électrode et ainsi de suite. Il s'agit de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique puisque selon l'Équation 1-7, suite à ces réactions, les électrons qui circulent dans le circuit extérieur au cours du temps permettent à un courant d'exister et d'alimenter des dispositifs électriques :

$$I=dq/dt$$

Équation 1-7 : Lien entre le courant, les charges et le temps.

I = courant (Ampère)
q = nombre d'électrons (Coulomb)
t = temps (secondes).

L'énergie de Gibbs se formalise également de cette façon :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Équation 1-8 : Changement d'énergie libre et quotient de réaction.

ΔG° = valeur de référence dans les conditions standards (J/mol)
R = constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)
T = température (K)
Q = quotient de réaction
v = coefficient stœchiométrique.

D'après les équations 1-6 et 1-8, on peut écrire :

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

D'où l'équation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel de la cellule au fur et à mesure de son fonctionnement :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{\nu}(\text{Réducteur 1}) * a^{\nu}(\text{Oxydant 2})}{a^{\nu}(\text{Oxydant 1}) * a^{\nu}(\text{Réducteur 2})}$$

En considérant la demi-réaction $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$, on peut également calculer le potentiel des matériaux d'électrodes au cours des réactions électrochimiques qu'elles subissent :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{\nu}(\text{Réducteur})}{a^{\nu}(\text{Oxydant})}$$

Équation 1-9 : Relation de Nernst (1890, prix Nobel en 1920).⁶⁰

E^0 = potentiel standard de l'espèce rédox à l'électrode donnée (V)
 R = constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$)
 T = température (K)
 F = constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)
 n = nombre d'électrons transférés dans la demi-équation
 a = activité des espèces du couple redox
 v = coefficient stœchiométrique.

Améliorée par Daniell en 1836 avec le principe des compartiments séparés par une paroi poreuse pour le déplacement des ions, il faudra attendre 1868 pour que Leclanché invente une nouvelle technologie : la pile alcaline. Basée sur le couple $\text{MnO}_2|\text{Zn}$, elle donnera lieu à une série d'améliorations au XX^e siècle et sera largement commercialisée.

2) Batteries et réactions d'insertion

En 1859, Planté a été le premier à stocker de l'électricité de façon réversible avec la batterie « au plomb ». ⁶¹ La batterie secondaire (désignée « batterie » par abus de langage et par opposition à « pile ») nous est depuis devenue indispensable. Elle fonctionne sur le même principe que la pile, mais ses réactions sont réversibles. Ainsi, lors de la charge, on impose un courant afin de faire circuler les électrons dans le sens opposé à celui de la décharge, pour forcer les réactions d'oxydation à la borne positive et de réduction à la négative. Les technologies Nickel-Métal (Ni|Cd, Ni|Zn) brevetées autour de 1900 ont été largement utilisées jusqu'à ce que la

batterie Nickel-Métal Hydrure (Ni|MH), apparue autour de 1975, ne la remplace. Il s'agit de la première batterie fonctionnant sur le principe des réactions d'insertion. Elle emploie un électrolyte aqueux et un sel de KOH, permettant de transporter les ions H^+ qui s'insèrent de façon réversible dans le NiOOH pour donner $Ni(OH)_2$. Le métal à l'électrode négative sous forme d'hydrure perd des ions H^+ et le voltage au cours du temps s'exprime selon :

$$E(x) = -\Delta G / (x_j - x_i) F$$

Équation 1-10 : Voltage d'une batterie fonctionnant sur le principe d'insertion des ions.⁶²

$x_j - x_i$ = taux d'insertion des ions correspondants.

Si l'ion H^+ possède un faible rayon qui lui permet de diffuser rapidement et donc d'alimenter des dispositifs puissants (cinétique rapide, voir III.3.b), la limite de stabilité thermodynamique de l'eau utilisée en tant que solvant d'électrolyte (voir partie III.3.d) limite le voltage des dispositifs et donc l'énergie maximale qu'un accumulateur est capable de délivrer, appelée densité massique d'énergie W_{th} :

$$W_{th} = \Delta E * C_{th}$$

Équation 1-11 : Densité massique d'énergie d'une batterie (Wh/g).⁶⁰

ΔE : différence de potentiel entre les matériaux des électrodes positive et négative (V)

C_{th} : capacité massique théorique des matériaux (III.3.c) (Ah/g).

Pour maximiser le voltage des dispositifs, le lithium s'est avéré être un élément de choix en tant que matériau d'électrode négative puisqu'il s'agit du métal le plus réducteur (-3,04 V vs l'électrode normale à hydrogène, ENH) permettant ainsi d'obtenir une grande différence de potentiels entre les électrodes de la batterie. Il offre également une grande densité massique d'énergie puisqu'il est le moins dense des métaux ($d=0,53 \text{ g/cm}^3$). Cependant, lors de la charge d'une batterie pour laquelle le lithium métallique est employé en tant qu'électrode négative, des dépôts non homogènes en surface suite à la réduction d'ions Li^+ peuvent donner lieu à des dendrites. Cela engendre un court-circuit si elles rejoignent l'électrode positive. Des incidents dans les années 1980 ont conduit à envisager deux nouvelles voies de recherche⁶³ : soit

l'utilisation d'électrolytes solides polymères⁶⁴ comme proposé par Michel Armand (solution non discutée dans ce manuscrit de thèse), soit la perspective des batteries lithium-ion (LIBs).⁶⁵

3) Technologie lithium-ion

Les LIBs ont été rendues possibles par la contribution de John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino, qui ont reçu le prix Nobel de chimie en 2019. Pour cette technologie commercialisée pour la première fois par SONY en 1990,⁶⁶ des matériaux d'insertion sont utilisés à l'électrode positive et à la négative, afin qu'elles acceptent ou libèrent des ions Li^+ afin d'assurer l'électroneutralité suite aux réactions d'oxydoréduction. Ainsi, l'utilisation de matériaux composites plutôt que des métaux permet la réduction de la taille et de la masse des batteries, donc augmente leur densité d'énergie massique et volumique.

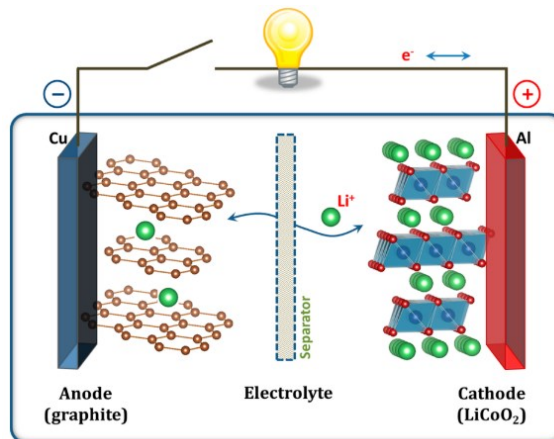


Figure 1-27 : Schéma de fonctionnement de la première batterie lithium-ion. Reproduite avec la permission de ⁶⁷ ©2013 American Chemical Society.

a) Fabrication d'électrodes composites

Le schéma de la Figure 1-27 représente les électrodes comme étant simplement composées de matières actives, ici le LiCoO_2 (LCO) et le graphite, déposées sur un collecteur de courant en aluminium à l'électrode positive et en cuivre à l'électrode négative. En réalité, les poudres de matières actives électrochimiquement (MA) représentent entre 80 et 95% massique de l'électrode, auxquels sont additionnés 2 à 10% d'un additif conducteur électronique (noir de carbone, nanoparticules, nanotubes ou nanofibres de carbone). Ceci permet de créer des chemins

de conduction pour les électrons qui doivent circuler dans l'épaisseur de l'électrode, de la MA jusqu'au collecteur de courant ou inversement. Le mélange est lié grâce à un polymère (dissout dans un solvant) qui assure l'homogénéité du mélange et son adhésion au collecteur de courant (III.3.e). Après mélange, une fois que l'encre obtenue est déposée par enduction sur le collecteur de courant (Figure 1-28), elle est séchée et la porosité résiduelle après évaporation du solvant permet à l'électrolyte liquide source d'ions Li^+ de pénétrer au plus proche de la MA.

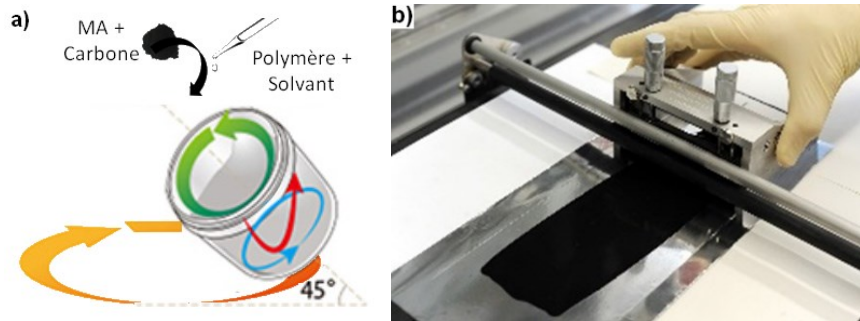


Figure 1-28 : a) Formulation, homogénéisation (adapté de⁶⁸) et b) enduction d'électrode.⁶⁹

b) Propriétés

La Figure 1-29 permet de comprendre le rôle de chacun des composants au sein de l'électrode composite tridimensionnelle. Les pointillés rouges représentent un chemin de conduction des ions Li^+ au travers de la porosité ainsi que la percolation électronique. Ce chemin permet aux trois composants nécessaires aux réactions électrochimiques, la MA, les électrons, et les ions Li^+ , de se réunir en un seul point encerclé en rouge ci-dessous.

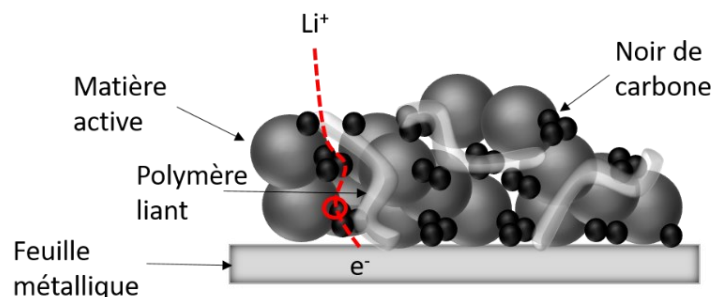


Figure 1-29 : Schéma d'une électrode composite et de sa microstructure.

Dans la fabrication d'une batterie, un choix s'impose entre obtenir un dispositif de grande énergie, ou de grande puissance. Plus la batterie est capable de délivrer de réactions électrochimiques en termes de quantité, plus son énergie est grande; plus ces réactions peuvent avoir lieu rapidement, plus la batterie est puissante. Ces deux paramètres sont en opposition de la même façon que le volume d'un réservoir est en opposition avec le débit permis par son ouverture. Ainsi, plus une électrode composite est épaisse, plus elle permet d'obtenir un dispositif énergétique, mais moins la puissance atteignable est élevée, car les chemins de conduction des électrons et des trous seront plus longs et plus tortueux, en opposition avec une électrode plus fine. Le choix et les propriétés des différents composants dans la conception d'une LIB sont détaillés point par point dans les paragraphes suivants.

c) Matériaux actifs en électrochimie

i) Propriétés

Les matériaux d'intercalation présentent la particularité de ne pas abriter de transformation chimique lors des réactions d'oxydoréduction, ce qui permet aux LIBs d'être relativement stables au cours du temps et de posséder une longue durée de vie.⁶⁵ De plus, il s'agit d'une technologie très versatile puisque les matériaux d'électrode sont nombreux.⁶² De manière générale, les matériaux actifs pour les électrodes de LIBs doivent posséder :

- Des structures qui offrent des sites cristallographiques libres pour permettre l'insertion des ions Li^+ ainsi que leur diffusion pour limiter les résistances ioniques. L'électrode positive doit de plus être une source d'ions Li^+ ,^{62,70}
- Des ions multivalents capables de maintenir l'électroneutralité du composé,
- Une stabilité chimique vis-à-vis des autres composants de la batterie tels que l'électrolyte,
- Un faible coût et une faible toxicité.⁷¹

Les métaux de transition (du titane au nickel dans le tableau périodique des éléments) sont largement utilisés dans les structures des MA d'électrodes positives à intercalation, car ils possèdent des états de valence variables, ce qui favorise l'entrée d'électrons dans les orbitales d.⁶² Deux propriétés en termes d'électrochimie sont alors modulables via le choix du métal de transition et du ligand :

- La capacité massique théorique, exprimée en mAh/g, qui correspond à la quantité d'électrons échangée lors des réactions électrochimiques. D'après l'Équation 1-12, plus le rapport n/M est élevé, plus les matériaux sont capables d'accueillir des électrons par unité de formule, et donc plus la capacité théorique est élevée.⁶² Cette dernière est souvent plus faible en pratique car 100% des ions insérés ne peuvent pas toujours être désinsérés des structures.⁷²

$$C_{th} = \frac{nF}{3.6 * M}$$

Équation 1-12 : Capacité massique théorique d'un matériau d'électrode.

n = nombre d'électrons échangés par unité de formule
 F = constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)
 M = masse molaire du matériau (g/mol).

- Le potentiel électrochimique, exprimé en volts versus une référence. A ligand identique, sa valeur pour un métal de transition augmente vers la droite sur une période (Figure 1-30a) et diminue vers le bas dans un groupe. En effet, sur une période, plus le numéro atomique augmente, plus les électrons sont attirés par le noyau, et plus d'énergie est nécessaire pour les en arracher lors des réactions électrochimiques, alors que dans un groupe, plus le nombre de couches électroniques augmente, moins le noyau attire les électrons de valence.⁶² Le ligand, généralement oxygène, soufre ou groupement polyanionique, a ensuite une influence sur les niveaux énergétiques des métaux (Figure 1-30b). Les matériaux pourvus de groupements polyanioniques comprenant de l'oxygène seront les seuls utilisés au cours de cette thèse. Dans ce cas particulier, le potentiel électrochimique est d'autant plus élevé que le cation du ligand est électronégatif. En effet, ceci a pour conséquence que sa liaison avec l'oxygène est très covalente, ce qui affaiblit le caractère covalent de la liaison entre le métal de transition et l'oxygène par effet inductif et finalement diminue l'énergie de l'orbitale LUMO du métal de transition dans le composé.^{71,73}

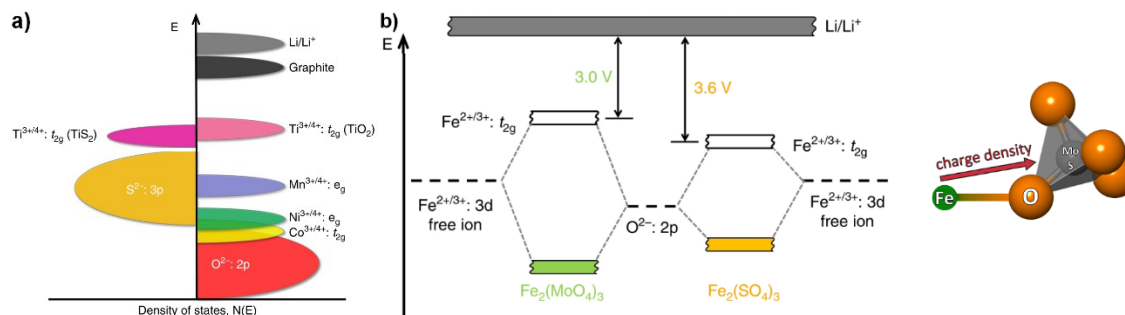
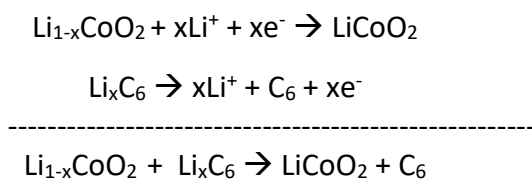


Figure 1-30 : Potentiels des matériaux d'électrodes **a)** en fonction du métal de transition et du ligand **b)** cas particulier des groupements polyanioniques. Adaptées avec la permission de ⁷¹ ©2013 American Chemical Society et de ⁷³ (open access).

ii) Exemples (matériaux éprouvés)

La première LIB (Figure 1-27) employait du LCO⁷⁴ comme matériau d'électrode positive et du graphite⁷⁵ (noté C₆) comme matériau d'électrode négative :



Équation 1-13 : Demi-équations et équation générale de fonctionnement, première LIB.

Les deux matériaux d'électrodes étant généralement choisis pour avoir une grande différence de potentiel, le LCO présente l'avantage d'avoir un potentiel d'oxydoréduction assez élevé de 3,8 V vs Li⁺/Li. Cependant, ce matériau perd aujourd'hui de son succès du fait qu'il contient du cobalt, généralement miné dans des conditions non éthiques.⁷⁶ Le LiNiO₂ (LNO) a par la suite été envisagé car il possède une haute densité d'énergie et est moins cher que le LCO, mais sa faible conductivité des ions lithium limite son utilisation.⁷⁷ Dans la même famille, le LiMnO₂⁷⁸ a également été développé mais il possède un faible potentiel d'oxydoréduction (3,3 V vs Li⁺/Li). Finalement, un compromis a été trouvé via la synthèse du LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ (NMC 111)⁷⁹ et du LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ (NCA)⁸⁰, conservant un potentiel électrochimique de 3,8 V vs Li⁺/Li mais limitant la teneur en cobalt.

Ces matériaux sont peu à peu remplacés par le LiFePO₄ (LFP), plus durable. Le LFP est généralement enrobé d'un matériau conducteur, majoritairement carboné,⁸¹ car sa structure

limite sa conductivité électronique qui est insuffisante pour le transport des électrons dans les électrodes. L'enrobage conducteur améliore la cinétique des transferts de charge et donc confère une plus grande capacité réelle au LFP, noté cLFP.^{82,83}

d) Electrolyte

i) Propriétés

Le choix de l'électrolyte est crucial dans la réalisation d'une LIB. En termes de compatibilité électrochimique, pour éviter qu'il ne soit oxydé ou réduit à l'une des électrodes, ce qui diminue la capacité de la batterie via la consommation d'ions Li^+ non disponibles pour son fonctionnement, il doit avoir une fenêtre de stabilité qui englobe les potentiels d'oxydoréduction de chacun des matériaux d'électrodes, comme représenté en Figure 1-31.⁶⁰

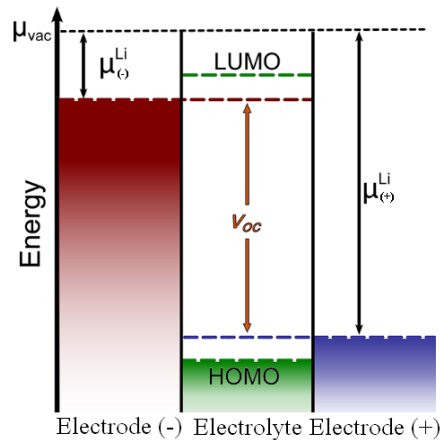


Figure 1-31 : Diagramme d'énergie d'une batterie. Adaptée avec la permission de ⁷¹ ©2013 American Chemical Society.

$$V_{oc} = \frac{\mu_{(-)}^{Li} - \mu_{(+)}^{Li}}{e}$$

Équation 1-14 : Différence de potentiels d'une LIB et potentiels chimiques des MA.⁸⁴

- | e = charge électronique ($-1,602 \times 10^{-19}$ Coulombs)
- | μ_A = potentiel chimique du matériau d'électrode négative (J/mol)
- | μ_C = potentiel chimique du matériau d'électrode positive (J/mol).

Les électrolytes liquides pour LIBs sont composés d'un sel de lithium dissout dans un solvant. Ainsi, en premier lieu, les solvants doivent posséder un moment dipolaire élevé afin de

dissocier l'anion et le cation du sel de lithium. Ceci est possible si par la suite les molécules de solvant polaires stabilisent les ions via la formation de sphères de solvation.

L'électrolyte est le garant du transport des ions dissouts en solution, régit par les mécanismes de diffusion et de migration. Comme expliqué précédemment (III.3.b), pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que la MA, les électrons et les ions Li^+ se trouvent en un même point. Les ions Li^+ sont transportés par l'électrolyte, aussi, pour que leur cinétique d'arrivée ne soit pas limitante vis-à-vis des transferts électroniques, il faut que sa conductivité ionique soit élevée ($>10^{-4}$ S/cm).⁸⁴ Tout comme dans le cas de la conductivité électronique, la conductivité ionique est dépendante de la mobilité des charges, ici les ions en solution :

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i}$$

Équation 1-15 : Mobilité μ_i des ions i dans un électrolyte.⁸⁵

η = viscosité du milieu
 r_i = rayon de solvation de l'ion.

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i Z_i e$$

Équation 1-16 : Conductivité ionique σ d'un électrolyte.⁸⁵

σ = conductivité ionique (S/cm)
 n_i = nombre d'ions libres i de valence Z_i et de mobilité μ_i
 e = charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ Coulombs).

En particulier, le transport des ions Li^+ doit être excellent, ce qui signifie que la mobilité de ce type d'ion doit être majoritaire pour donner un nombre de transport le plus proche de 1.

$$t_x = \frac{\mu_x}{\sum_i \mu_i}$$

Équation 1-17 : Formule du calcul du nombre de transport.⁸⁵

t_x = nombre de transport de l'ion x
 μ_x = mobilité de l'ion x .
 μ_i = mobilité de chaque ion i .

Les électrolytes doivent posséder une conductivité électronique $<10^{-10}$ S/cm afin de ne pas court-circuiter les électrodes et d'éviter une auto-décharge de la batterie.⁸⁵ Pour éviter un emballement thermique, ils doivent être stables en température⁶⁰ et non-inflammables.⁸⁶

ii) *Electrolytes organiques courants*

Dans le cas des électrolytes organiques, les solvants sont des mélanges de carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC) et de carbonates aliphatiques tels que le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate d'éthyle méthyle (EMC). Ceci permet de tirer profit de la grande constante de dissociation des molécules cycliques et de la faible viscosité des molécules aliphatiques, alors que ces propriétés s'opposent et sont difficiles à obtenir avec un seul solvant.^{84,87,85} La formule des sels de lithium est généralement LiMX_n avec $M = \text{Cl, P ou B}$; $X = \text{F ou O}$ et $n = 4$ ou 6 , car ils se solubilisent bien dans les solvants considérés et ils y sont stables.⁸⁵

L'électrolyte le plus utilisé commercialement est le 1 M LiPF_6 dans EC:DEC (1 :1), avec une conductivité ionique de 7×10^{-3} S/cm à 20 °C. Bien qu'étant le sel de lithium le plus utilisé, le LiPF_6 présente des failles de sécurité car il peut se décomposer en $\text{LiF} + \text{PF}_5$ d'où, en présence de trace d'eau⁸⁸ ou dans le solvant organique au-dessus de 60 °C⁸⁹, une potentielle formation de fluorure d'hydrogène (HF) toxique. Les autres sels plus abondants et moins toxiques, comme le Li_2SO_4 ou le LiNO_3 se dissolvent moins bien dans les solvants à base de carbonates, tandis que le LiClO_4 qui offre une excellente conductivité ionique n'est pas stable à hauts courants et hautes températures. Le lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), stable en température et qui présente une bonne dissociation de la paire d'ions, est également souvent utilisé mais demeure onéreux.⁹⁰

Les électrolytes liquides organiques présentent généralement des conductivités ioniques supérieures à 10^{-3} S/cm et sont isolants électriques. De plus, ils possèdent une large fenêtre de potentiel qui s'étend de 1 à 4,7 V vs Li^+/Li .^{84,91,92} Cependant, ils ne répondent pas à la demande sécuritaire actuelle car ils ont une grande inflammabilité.^{84,93} Les solutions sont l'ajout d'additifs ou de retardants,⁹⁴ le remplacement des solvants organiques par des liquides ioniques,⁹⁵ la dissolution des sels de lithium dans un polymère hôte plutôt que dans un solvant liquide ou

l'utilisation d'une céramique lithiée (batteries tout solide). Ces solutions ne seront pas abordées ici, au profit des électrolytes employant l'eau comme solvant des sels de lithium.

iii) Cas des électrolytes aqueux

En plus d'être un solvant sécuritaire car ininflammable et non toxique, très abondant et peu cher, l'eau pure, avec sa constante diélectrique élevée (78,3 F/m)⁹⁶ permet de solubiliser les sels de lithium. Idéalement, le LiNO₃ et le Li₂SO₄ sont choisis car ils sont plus durables et moins chers,⁹⁷ cependant le LiTFSI est également souvent utilisé car il permet d'obtenir des électrolytes de pH neutre plutôt qu'acide, ce qui peut être intéressant pour la stabilité chimique des matériaux d'électrodes et donc la cyclabilité des batteries. De plus, l'eau étant moins visqueuse que les carbonates, les conductivités ioniques des électrolytes aqueux sont généralement supérieures à celles des électrolytes organiques, puisqu'elles sont de l'ordre de 10⁻¹ S/cm.⁹⁷ Enfin, l'énergie d'activation nécessaire aux ions Li⁺ pour passer de la structure de l'électrode composite à l'électrolyte aqueux est moins grande que celle nécessaire pour passer à un électrolyte organique, d'où des résistances plus faibles et une cinétique améliorée.⁹⁸

La première batterie lithium-ion aqueuse mise au point en 1994 avait un voltage de 1,5V.⁹⁹ La fenêtre de potentiel des LIBs aqueuses est en effet réduite par rapport aux batteries employant un électrolyte organique à cause des réactions de réduction et d'oxydation de l'eau, qui donnent respectivement du H₂ gazeux et de l'O₂ gazeux aux potentiels suivants :

$$E_{\text{red}} = -0,06 \text{ pH} \text{ et } E_{\text{ox}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Équation 1-18 : Potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau en fonction du pH.

NB : Cette équation représentée dans l'encart de la Figure 1-32a donne les potentiels relatifs à l'ENH. Pour pouvoir les comparer avec les potentiels de MA d'électrodes donnés versus le couple Li⁺/Li, on applique la conversion suivante : $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = E_{\text{ENH}} + 3.04 \text{ (V)}$. De la même façon, pour des potentiels obtenus versus Ag/AgCl qui est une référence communément utilisée dans les LIBs aqueuses, on retrouve $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 3.2 \text{ (V)}$.

Les principaux matériaux actifs d'électrodes utilisables sur la fenêtre de potentiel d'un électrolyte aqueux à pH=7 (typiquement 1 m LiTFSI dans de l'eau) sont représentés en Figure

1-32b. Il est cependant possible d'élargir la fenêtre de potentiel des LIBs aqueuses en y ajoutant des additifs¹⁰⁰ ou en augmentant la concentration du sel de lithium (typiquement du LiTFSI, popularisé pour sa solubilité exceptionnelle), pour diminuer le nombre de molécules d'eau libre disponibles. Il faut cependant balancer la viscosité croissante qui diminue la conductivité ionique de l'électrolyte.^{101,102,103} Ces solutions ne sont pas détaillées dans le présent manuscrit pour des questions de clarté car elles ne sont pas utiles au projet (voir partie IV-).

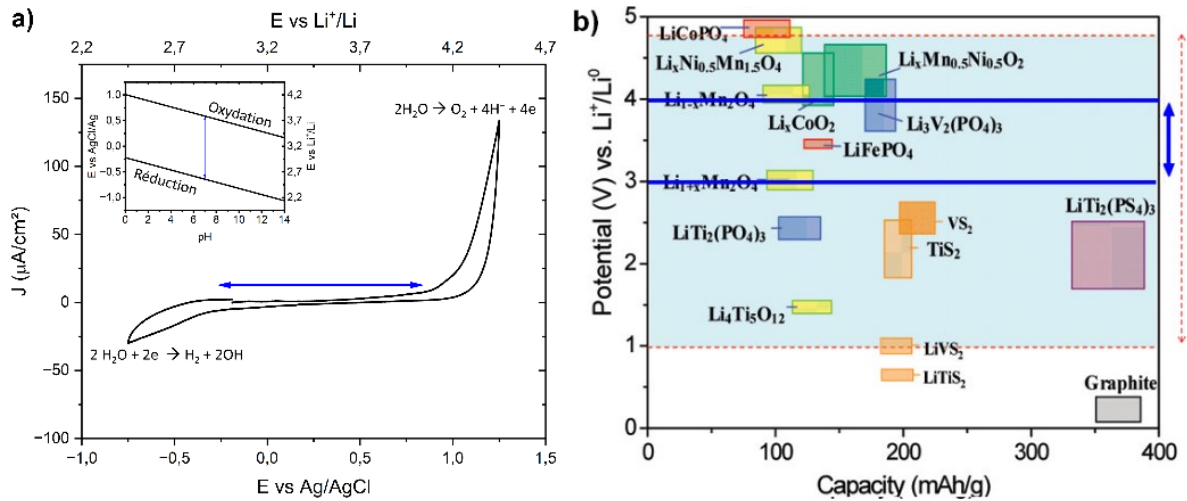


Figure 1-32 : a) Domaine de stabilité d'un électrolyte de pH=7 composé de LiTFSI dans l'eau (1 m) obtenu par voltammétrie cyclique (0,1 mV/s) en employant de l'inox aux deux électrodes. Encart : Équation 1-18. **b)** Matériaux actifs d'électrodes pour LIBs dans la fenêtre de potentiel aqueuse à pH =7 (ligne bleue) et organique (pointillés rouges). Adaptée avec la permission de ⁸⁴

© 2010 American Chemical Society.

e) Polymère liant

Le dernier composant de l'encre d'électrode est le polymère liant, inerte électrochimiquement. Son but est à la fois de rendre le mélange homogène, d'assurer que les composants de l'électrode soient interconnectés et adhèrent au collecteur de courant, et enfin il permet d'avoir une intégrité mécanique.⁶⁰ En effet, un polymère liant remplit son rôle en étant tout d'abord solubilisé dans un solvant et ajouté aux poudres qui composent l'électrode. Se faisant, il entre dans les pores de ces dernières puis après séchage (ou polymérisation s'il s'agit d'un polymère réactif, non discuté ici), il s'imbrique via des forces intermoléculaires et forme un

réseau pour que l'électrode soit robuste au cours du cyclage électrochimique et qu'elle puisse accepter les changements de volume éventuels des particules (Figure 1-33).¹⁰⁴

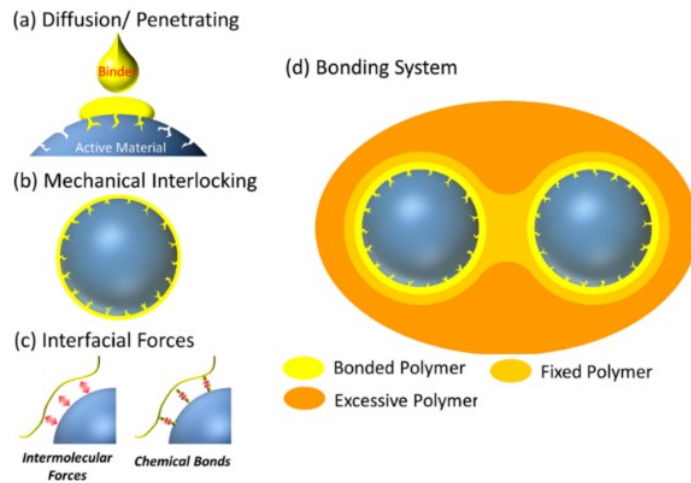


Figure 1-33 : Mécanisme de liaison entre le liant et les particules de MA et système final.

Adaptée avec la permission de ¹⁰⁴ ©2018 American Chemical Society.

Le polymère le plus couramment utilisé est le poly-1,1-difluoroéthène (PVDF) notamment parce qu'il est stable thermiquement, chimiquement et électrochimiquement sur une large plage de potentiels et parce qu'il est aisément mouillable par les électrolytes organiques usuels, ce qui facilite les réactions électrochimiques. Cependant, ses propriétés en tant que liant avec les particules de matière active ne sont pas optimales, tout comme ses propriétés mécaniques. De plus, il contient du fluor peu compatible avec une idée de batteries durables et il est solubilisé dans de la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), solvant hautement toxique et mutagène. Il peut être remplacé par un polymère dépourvu d'atome de fluor tels que des polyacrylates, des polymères aliphatiques ou aromatiques (caoutchouc styrène-butadiène, SBR), ou encore des polymères bio-sourcés tels que les polysaccharides comme la carboxyméthylcellulose (CMC), issue des végétaux et solubilisable dans l'eau, la gomme guar, la gomme arabique, etc.^{105,106,107}

Pour les batteries aqueuses, l'hydrophilicité du polymère liant joue également un rôle dans le contact à l'interface électrode/électrolyte. Cette dernière doit être suffisante pour un bon mouillage de la MA par l'électrolyte, phénomène nécessaire aux réactions électrochimiques, mais modérée afin que l'électrode ne se solubilise pas dans l'électrolyte. Le plus utilisé est le

polytétrafluoroéthylène (PTFE), insoluble dans l'eau, souvent pressé sur des grilles d'inox.¹⁰⁸ Des formulations similaires à celles destinées aux LIBs organiques (PVDF) sont aussi exploitées.¹⁰⁹

La Figure 1-33d montre qu'une partie de liant est excédentaire. Ainsi, des polymères conducteurs électroniques, ioniques, qui s'auto-réparent ou qui permettent de protéger les particules de MA sont mis au point, ce qui permet de donner un rôle supplémentaire aux liants, et notamment à ce surplus. Cette question sera au cœur du Chapitre 5.

f) Autres composants

L'encre obtenue doit être déposée sur des collecteurs de courant et ce en assurant un bon contact électronique afin de limiter les résistances électroniques. Dans les électrolytes organiques, le collecteur de courant usuel est généralement en aluminium à l'électrode positive et en cuivre à l'électrode négative, comme illustré en Figure 1-27. Dans les électrolytes aqueux, de l'acier inoxydable, plus stable dans l'eau, est généralement utilisé pour les deux électrodes.

De plus, dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte liquide, les deux électrodes sont séparées par une membrane très fine (pour limiter la résistance) imbibée de l'électrolyte. Il s'agit d'un polymère inerte, typiquement du polyéthylène ou polypropylène dans les électrolytes organiques ou de la fibre de cellulose très hydrophile dans les électrolytes aqueux.

IV- Photobatteries : Conversion et stockage de l'énergie solaire « tout en un »

1) Photocharge d'une batterie

Pour rappel, la charge d'une batterie implique les réactions d'oxydation à l'électrode positive et de réduction à l'électrode négative. Ces dernières ne sont pas favorables thermodynamiquement, donc il faut forcer le passage d'électrons de l'électrode positive à l'électrode négative pour les induire. Ce rôle peut être rempli par le photocourant d'une cellule solaire indépendante, branchée via des câbles à une batterie (Figure 1-34a). Cependant, ces dispositifs sont généralement encombrants et plutôt destinés à une utilisation stationnaire ou à des véhicules qu'à de petits objets portatifs. Ainsi, récemment, l'idée d'un dispositif « tout en

un », une photobatterie capable de se charger par exposition au rayonnement solaire, a émergé. L'idée est donc toujours de réduire le matériau d'électrode négative (Figure 1-34b) ou d'oxyder celui d'électrode positive (Figure 1-34c), cette fois-ci via des transferts d'électrons photoinduits.

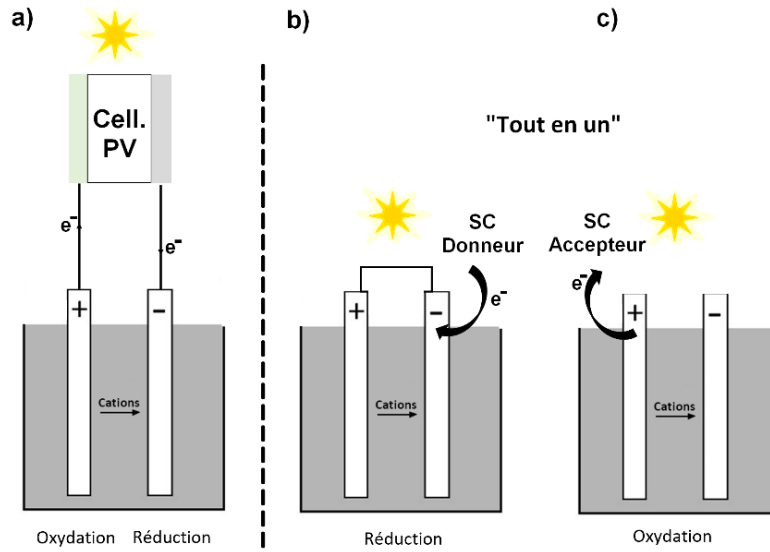


Figure 1-34 : Photocharge d'une **a)** batterie couplée à une cellule PV et **b)c)** d'une photobatterie.

2) Etat de l'art des dispositifs « tout en un »

Les dispositifs « tout en un » couplent différentes technologies de cellules solaires et de stockage de l'énergie. Par souci de clarté par rapport aux travaux effectués et présentés dans les chapitres 3, 4 et 5, l'état de l'art de ce manuscrit est limité aux systèmes de type « photobatterie » qui permettent la photooxydation ou la photoréduction des matériaux d'électrodes (à insertion). De plus, cette bibliographie a été facilitée par les revues de littérature des chercheurs Schimdt et al.,¹¹⁰ Yun et al.,¹¹¹ Paoletta et al.,¹¹² Gurung et al.¹¹³ et Salunke et al.,¹¹⁴ toutes publiées entre 2016 et 2022, ce qui témoigne de l'aspect novateur du sujet discuté.

Pour réaliser les transferts d'électrons nécessaires (Figure 1-34b et c), il faut pouvoir coupler des composés photosensibles à des matériaux d'électrodes de batteries. Ceci peut être fait :

- soit de façon indirecte en combinant des compartiments « solaire » et « batterie »,
- soit via l'emploi d'un matériau à la fois photo- et électro-actif capable de s'auto photo-oxyder ou de s'auto photo-réduire,

- soit en mélangeant un matériau photo- et un matériau électroactif distincts pour obtenir une photoélectrode de batterie.

Le paragraphe qui suit est donc décomposé selon les trois systèmes ci-haut explicités, pour expliquer au mieux les possibilités de transferts d'électrons ayant lieu pour l'obtention d'une photocharge de LIB. En effet, l'angle des travaux réalisés est axé sur la compréhension fondamentale des phénomènes, d'où une description selon le même angle des dispositifs reportés dans la littérature. L'idée est ensuite d'introduire l'originalité de notre concept dans le paragraphe 3) où les choix du système et des matériaux seront expliqués.

a) Systèmes à trois électrodes

On pourrait qualifier ces dispositifs d'« entre-deux » puisque comme dans le cas des panneaux PV physiquement reliés à des batteries, les rôles de conversion et de stockage sont compartimentés, cependant ces compartiments sont connectés au sein d'un dispositif unique.

i) Circulation d'électrons au travers d'un feuillard métallique

A la façon d'une cellule tandem, Guo et al. ont publié en 2012 une photo-LIB dont la partie « cellule à colorant » et l'électrode négative de la partie « LIB » sont connectées par un collecteur de courant en titane dont les deux côtés sont recouverts de TiO_2 . Sous illumination, le colorant est excité et injecte des électrons dans le TiO_2 du côté « solaire ». Plutôt que d'être transférés dans le circuit extérieur comme pour une cellule à colorant, ici les électrons traversent le titane jusqu'au TiO_2 côté « batterie » pour le réduire en Li_xTiO_2 par insertion simultanée d'ion Li^+ dans la structure.¹¹⁵ Côté « batterie », l'électrode positive est composée de LCO et les deux électrodes sont séparées par un électrolyte classique de LiPF_6 dissout dans des carbonates. Côté « solaire », la contre électrode est composée de platine et des médiateurs rédox dans l'électrolyte régénèrent le colorant qui est en déficit d'électrons.

Dans la même idée, en 2020, Gurung et al. ont également relié électroniquement une partie « solaire » et une partie « batterie » via une électrode de titane qui permet le transport d'électrons photogénérés. Dans ce cas, le titane connecte l'ETL composée de SnO_2 d'une cellule solaire perovskite à l'électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) d'une LIB. Sous illumination, la couche

active de perovskite absorbe et divise les photons, puis transfère les électrons photo-générés dans du PCBM puis dans le SnO_2 et jusqu'au collecteur de titane qu'ils traversent pour réduire le LTO. L'électrode positive de LIB employée dans ce dispositif est du LCO.¹¹⁶

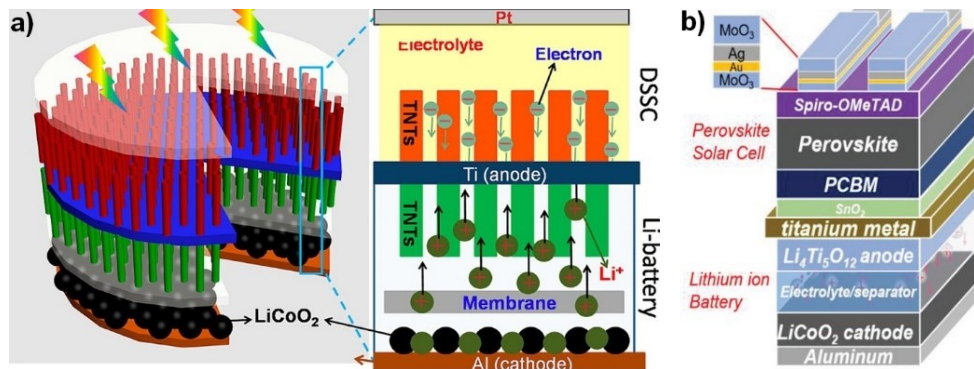


Figure 1-35 : Photobatteries **a)** de Guo et al. et **b)** de Gurung et al. Reproduites avec la permission de ¹¹⁵ ©2012 American Chemical Society et de ¹¹⁶ ©2020 John Wiley and Sons.

ii) Circulation d'électrons dans un circuit extérieur

En 2020, pour la partie « cellule à colorant », Kim et al. ont utilisé une photoélectrode de TiO_2 sensibilisé par un colorant séparée d'une contre électrode de platine par un électrolyte contenant un médiateur rédox.¹¹⁷ Généralement utilisé en tant que MA d'électrode positive de LIB, du LiMn_2O_4 (LMO) est ici employé en tant que MA d'électrode négative du compartiment « LIB » et placée en vis-à-vis de l'électrode de platine. Le LMO et le platine sont séparées par un électrolyte de LiClO_4 dans de l'acétonitrile, pour former le compartiment « batterie ». Sous irradiation du côté « solaire », le colorant absorbe des photons puis les électrons promus dans sa LUMO sont injectés dans le TiO_2 et dans le circuit extérieur pour générer un photo-courant (Figure 1-36a, flèches rouges). En branchant la photoélectrode en tant qu'électrode de travail et l'électrode de LMO en tant que contre électrode, le photo-courant permet de réduire le manganèse du LMO et l'insertion concomitante d'ions Li^+ donne la structure $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LLMO). Ceci photocharge le système, tandis que le colorant est régénéré par le médiateur redox dans l'électrolyte qui le réduit. Pour utiliser l'énergie stockée et donc oxyder le manganèse du LLMO, on branche cette électrode en tant qu'électrode de travail et le platine en contre électrode où les électrons sont évacués pour réduire le médiateur rédox de l'électrolyte côté solaire.

Ce type de système a également été appliqué en 2018 par Gui et al. qui ont utilisé un compartiment « solaire » très similaire, et du $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ en vis-à-vis de platine pour la partie batterie (aux ions sodium dans ce cas).¹¹⁸ En photocharge, l'électrode transparente de cellule à colorant est branchée en tant qu'électrode travail et la MA de batterie en contre électrode. Sous illumination, le photocourant généré réduit le fer présent dans le $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et la structure insère des ions Na^+ . En décharge, on branche la MA de batterie en électrode de travail et le platine en contre électrode pour alimenter des dispositifs électroniques.

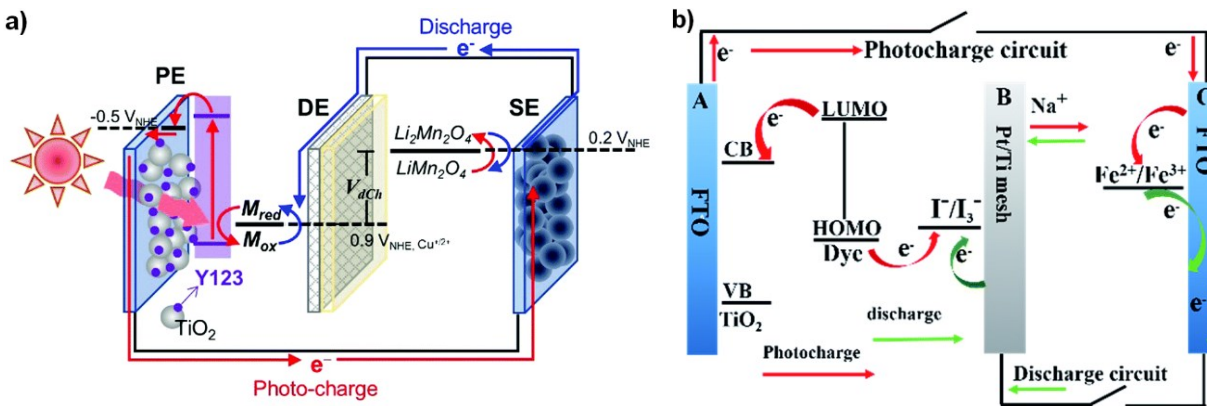


Figure 1-36 : Photobatteries de **a)** Kim et al. **b)** et de Gui et al. Reproduites avec la permission de ¹¹⁷ ©2019 Royal Society of Chemistry et de ¹¹⁸ ©2018 Royal Society of Chemistry.

iii) Médiateur rédox

Le travail publié en 2015 par Li et al. emploie également un compartiment « cellule à colorant », cependant le mécanisme de photo-charge est encore différent puisqu'il implique un médiateur rédox et l'oxydation de la MA d'électrode positive. Le dispositif contient du LFP plutôt que du platine en vis-à-vis d'une photoélectrode de TiO_2 sensibilisé par un colorant et ces deux électrodes du compartiment solaire sont séparées par un électrolyte aqueux contenant I^-/I_3^- en tant que médiateur rédox. Côté batterie, le LFP joue le rôle d'électrode positive et est séparé du lithium métallique par un électrolyte organique. Pour la photocharge, la photoélectrode est branchée en électrode travail et le lithium en contre électrode. Sous illumination le colorant excité injecte les électrons promus de sa LUMO vers le TiO_2 puis se régénère en oxydant l'électrolyte redox, qui va lui-même oxyder le fer du LFP pour se régénérer à son tour.¹¹⁹ En

décharge, on branche le LFP à l'électrode de travail et les électrons circulent de ce dernier vers le lithium.

Ainsi, le compartiment « batterie » photocharge suite au transfert d'électron du LFP vers le médiateur rédox de l'électrolyte du compartiment « solaire ». Cette démonstration confirme le concept de Grätzel et al. de 2007 qui reporte la possibilité de photo-oxyder du LFP à une interface liquide/solide avec, dans ce cas, un colorant dissout en solution.¹²⁰ En 2017, le groupe de Di et al. a de son côté utilisé le LFP pour la mise au point de films composites LFP/TiO₂/platine pour des contre-électrodes destinées aux cellules à colorant, à priori sans perspective de photobatterie mais prouvant à nouveau qu'un transfert électronique impliquant le LFP à l'interface solide/liquide avec un électrolyte redox est possible.¹²¹

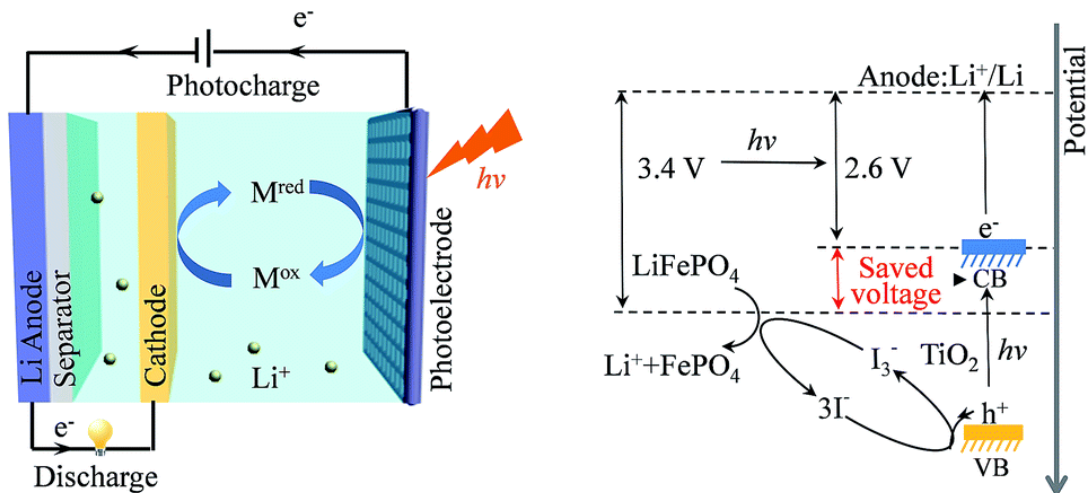


Figure 1-37 : Photobatterie de Li et al. Reproduite avec la permission de ¹¹⁹ ©2015 Royal Society of Chemistry.

b) Systèmes à deux électrodes – Un seul matériau photo- et électro actif

Un autre type de système emploie un seul matériau capable de jouer le rôle à la fois d'absorbeur de photons et de stockage de l'énergie, pour donner un système à deux électrodes qu'il n'est pas nécessaire de brancher différemment en charge et en décharge.

i) Insertion de cations dans un SC photoactif

Betz et al. ont développé une première photo-cathode de ce genre en 1987 avec le Cu_3PS_4 . Celle-ci a été utilisée face à du cuivre dont elle était séparée par une solution de CuCl . Sous illumination, l'absorption des photons par le Cu_3PS_4 induit un changement de phase via l'insertion de cations Cu^+ . De la même façon, en 1995, Nomiyama et al. ont utilisé du CuFeTe_2 versus du platine, séparés par un électrolyte de LiClO_4 dissout dans de l'acétonitrile. Sous illumination et en circuit ouvert, le matériau de la photo-cathode est polarisé négativement et des ions Li^+ s'intercalent dans la structure, tandis que les trous réagissent avec l'électrolyte.

Plus récemment, en 2017, Nguyen et al. ont utilisé le TiO_2 en tant que SC absorbeur de photons et de matériau d'électrode positive de LIB capable d'intercaler des ions Li^+ de façon réversible dans sa structure. En charge, le titane du Li_xTiO_2 est photo-oxdé par les trous photo-générés et du TiO_2 est obtenu suite à l'extraction concomitante des ions Li^+ . Ces derniers sont transportés dans l'électrolyte pour être réduits en lithium métallique à la contre électrode. En décharge, les électrons circulent spontanément dans le sens inverse et les ions Li^+ s'insèrent à nouveau dans la structure du TiO_2 .¹²² Ce système a été amélioré par Kumar et al. en 2023 via l'emploi de $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$, favorisant une plus grande insertion d'ions Li^+ .¹²³

Selon le même principe, en 2019, Lee et al. ont utilisé le LiMn_2O_4 photo-actif en tant que MA d'électrode positive de LIB. Sous illumination, le LMO absorbe les photons et les électrons photo-générés circulent dans l'électrode via la percolation électronique du carbone jusqu'au collecteur de courant, puis dans le circuit extérieur. Dans le même temps, les ions Li^+ quittent la structure pour diffuser dans l'électrolyte, jusqu'au lithium métallique où ils sont réduits.¹²⁴ Les propriétés d'absorption de photons concomitante avec la délithiation du LiMn_2O_4 ainsi que du $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) ont été reprises par Shimokawa et al. respectivement en 2022 et en 2023.^{125,126} En employant ce SC avec du TiO_2 qui joue le rôle d'accepteur d'électrons photogénérés, le système proposé est une batterie photo-rechargeable employant un électrolyte aqueux superconcentré.

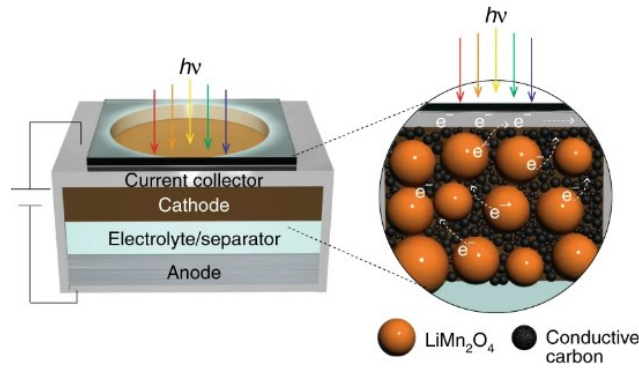


Figure 1-38 : Photobatterie de Lee et al. Reproduite de ¹²⁴ (open access).

En 2021, Kumar et al. ont employé des feuillets lithiés de $\text{MoO}_x/\text{MoS}_2$ en vis-à-vis de lithium métallique. Sous illumination, le Li_xMoS_2 absorbe les photons et les électrons promus dans sa BC sont transférés à la BC du MoO_x dont les bandes d'énergie sont plus basses. Suite à la séparation des charges, les électrons sont injectés dans le collecteur de courant puis circulent jusqu'au lithium métallique. Pour compenser l'oxydation du molybdène, la structure désintercale des ions Li^+ pour donner MoS_2 . La décharge spontanée donne lieu aux réactions opposées.¹²⁷ Le même mécanisme de désinsertion de cations dans la structure de MoS_2 suite à son excitation sous irradiation a été appliqué à une photobatterie zinc-ion par Boruah et al. en 2021.¹²⁸

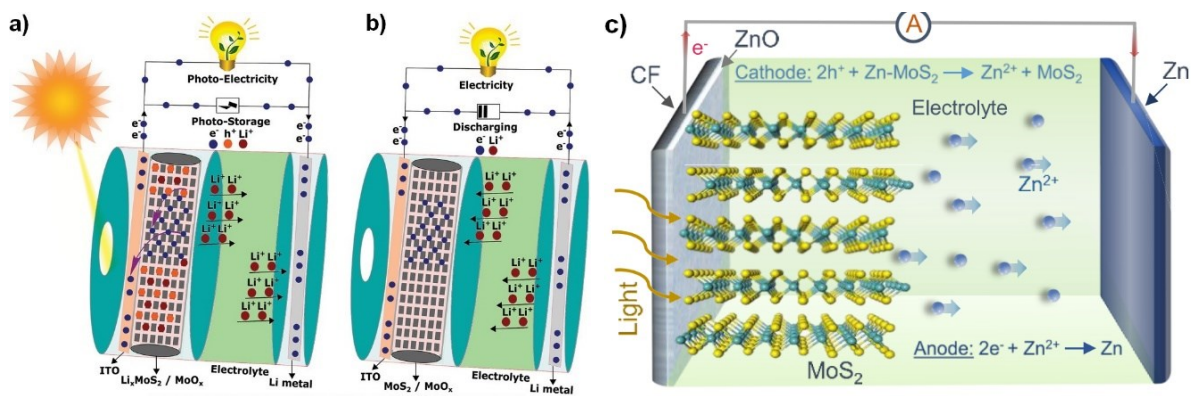


Figure 1-39 : **a)** Photocharge et **b)** décharge de la photobatterie de Kumar et al., **c)** photobatterie basée sur MoS_2 de Boruah et al. Reproduites avec l'autorisation de ¹²⁷ ©2021 John Wiley and Sons et de ¹²⁸ ©2021 Auteurs (Creative Commons).

La même année, Boruah et al. ont exploité le $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (et le $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$) chargé d'accomplir le rôle d'absorbeur de photons et de matériau d'électrode positive de LIB (ou de batterie Zn-ion). Ainsi, lorsqu'il est irradié, ce dernier absorbe les photons et les électrons de sa BV sont promus dans sa BC puis transférés jusqu'au collecteur de courant via différentes couches selon le principe des cellules solaires organiques. En parallèle de l'oxydation du vanadium, le $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (ou $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$) désinsère les cations Li^+ (ou Zn^{2+}) qui sont transportés dans l'électrolyte jusqu'à la contre-électrode de lithium (ou de zinc) métallique où ils sont réduits. Dans le même temps, les électrons photogénérés circulent dans le circuit extérieur. En décharge, les réactions opposées ont lieu spontanément et la structure du V_2O_5 intercale les cations correspondants.^{129,130} Le V_2O_5 en tant que matériau de LIB photoactif a également été étudié en 2022 par Wang et al., toutefois sans employer de couches intermédiaires mais en le connectant directement au circuit extérieur.¹³¹ D'autre part, toujours en 2022, la conductivité de nanofibres de V_2O_5 ainsi que leur stabilité structurelle au cours du temps dans une photobatterie ont été améliorées via un enrobage de carbone par Wilhelm et al.¹³²

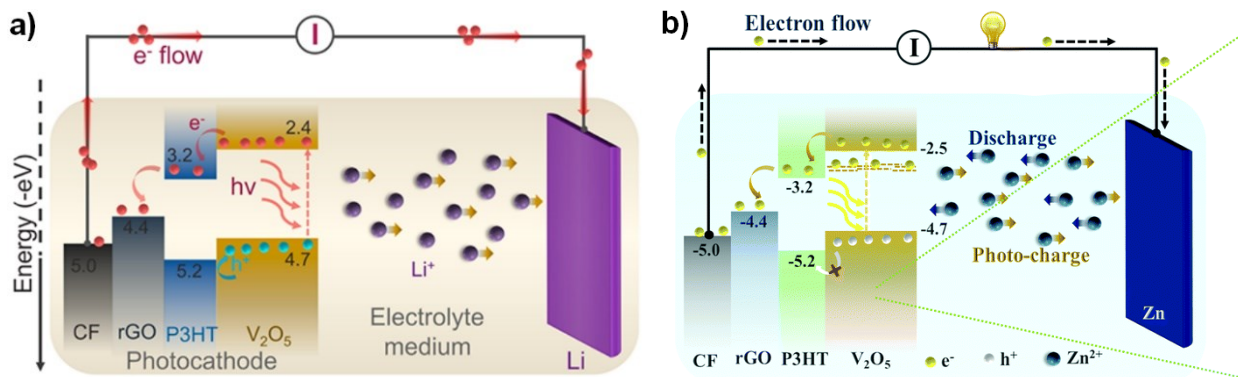


Figure 1-40 : Photo a) LIB et b) batterie Zn-ion basées sur V_2O_5 de Boruah et al. Reproduites avec la permission de ¹²⁹ ©2020 (open access) et de ¹³⁰ ©2021 Auteurs (Creative Commons).

ii) Cas particulier des perovskites

En 2018, Ahmad et al. ont utilisé une perovskite qui jouait le double rôle de matériau photo-actif et d'électrode positive de LIB face à du lithium métallique à l'électrode négative. Le système est basé sur un mélange des mécanismes d'intercalation d'ions Li^+ et de conversion du matériau perovskite lors de sa réduction en décharge, puis d'extraction concomitante d'électrons

de la BV et d'ions Li^+ sous irradiation.¹³³ En 2021, Tewari et al. ont préparé des feuilles nanométriques de matériau perovskite également capables d'intercaler des ions Li^+ et la photo-LIB obtenue permet, malgré une expansion non réversible de la structure du matériau suite aux réactions de conversion, d'obtenir une photocharge selon le même principe.¹³⁴

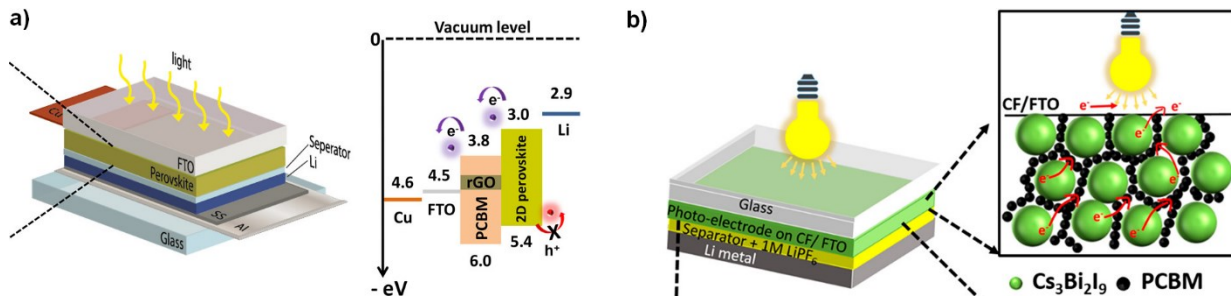


Figure 1-41 : Photobatteries de **a)** Ahmad et al. **b)** et de Tewari et al. Reproduites avec la permission de ¹³³ ©2018 American Chemical Society et de ¹³⁴ ©2021 American Chemical Society.

En 2023, une photobatterie aqueuse employant une perovskite en vis-à-vis de zinc métallique a été réalisée par Liu et al. Du TiO_2 est utilisé en tant qu'accepteur des électrons photo-générés tandis que du tellure joue le rôle d'accepteur des trous en parallèle d'insérer ou de désinsérer les ions Zn^{2+} .¹³⁵

iii) Coordination de Li^+ par un colorant organique

En 2021, Kato et al. ont utilisé la tétrakislawsonne (TKL) en vis-à-vis de lithium métallique à des fins de photo-LIB puisque cette dernière est photosensible. Lorsqu'elle est réduite en présence de lithium dans le milieu, les fonctions alcool de la TKL se déshydratent au profit de liaisons O-Li (Figure 1-42). Ceci correspond à la décharge de la photobatterie si la TKL est branchée en électrode de travail et qu'un courant négatif est appliqué. Lors de l'arrêt de ce courant, sous irradiation, le colorant excité transfère ses électrons promus sur la LUMO au collecteur de courant. En parallèle, la liaison O-Li est rompue et les ions Li^+ circulent dans l'électrolyte jusqu'à la contre électrode. La molécule organique remplit donc dans ce cas la double fonction d'absorbeur et de MA de batterie.¹³⁶

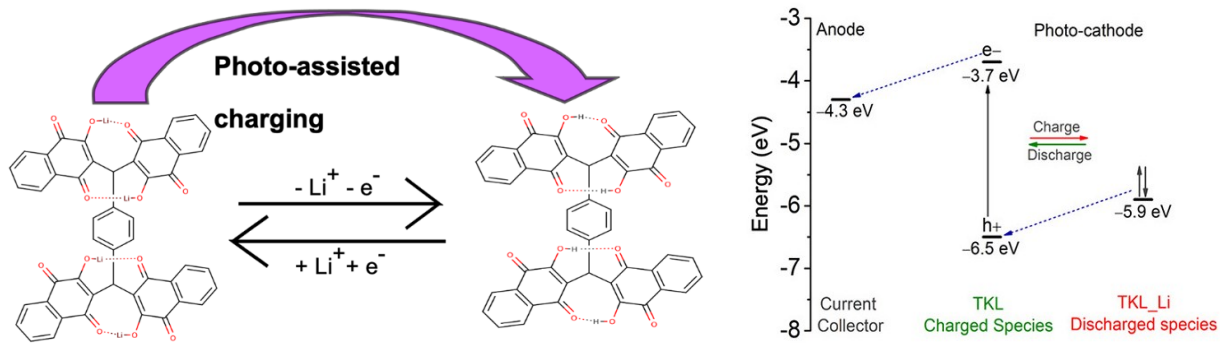


Figure 1-42 : Photobatterie de Kato et al. Reproduites avec la permission de ¹³⁶ ©2021 American Chemical Society.

c) Systèmes à deux électrodes – Mélange de deux matériaux

En 2002, Hauch et al. ont réalisé une photoélectrode multicouche composée d'un collecteur de courant transparent en verre, sur lequel est déposé un TCO. Du WO₃ le recouvre et au-dessus, du TiO₂ sensibilisé par un colorant est mis au contact de l'électrolyte. En vis-à-vis, une électrode de verre et de TCO est couverte d'une fine couche de platine transparente, qui joue ici le rôle d'électrode positive. Finalement, sous illumination de ce côté, le colorant est excité et injecte les électrons de sa LUMO dans la BC du TiO₂, puis dans le WO₃ dont le tungstène est réduit tandis que la structure intercale des ions Li⁺. Un photocourant est créé, et un électrolyte qui contient le couple I⁻/I₃⁻ régénère le colorant en déficit d'électrons.¹³⁷

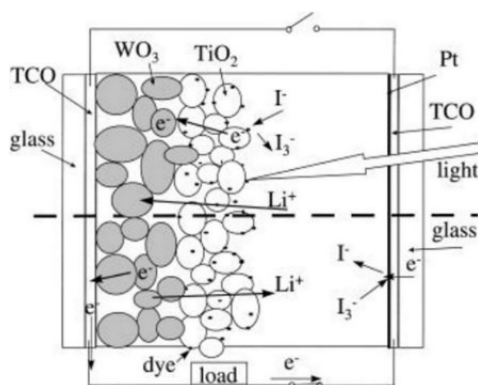


Figure 1-43 : Photobatterie de Hauch et al. Reproduite avec la permission de ¹³⁷ ©2002 IOP Publishing.

Wang et al. ont repris le principe en 2019, cependant dans ce cas, le TiO_2 enrobe les particules WO_3 et l'électrode obtenue est sensibilisée par du CdS qui joue le rôle d'absorbeur des photons. Sous illumination du côté de la photo-anode, le CdS est excité et les électrons de sa BC sont injectés dans le TiO_2 puis transférés au WO_3 . Le tungstène est réduit et les ions Li^+ transportés par l'électrolyte organique à base de carbonates mélangés au couple I^-/I_3^- .¹³⁸ Le système ayant montré des limites à cause de la corrosion du CdS , l'équipe l'a amélioré en 2020 en développant une photobatterie sodium-ion, dans laquelle un électrolyte fait de Na_2SO_3 dans l'eau est utilisé. Ceci permet à l'espèce sacrificielle SO_3^{2-} d'accepter les trous en excès du CdS et d'obtenir un dispositif plus durable.¹³⁹

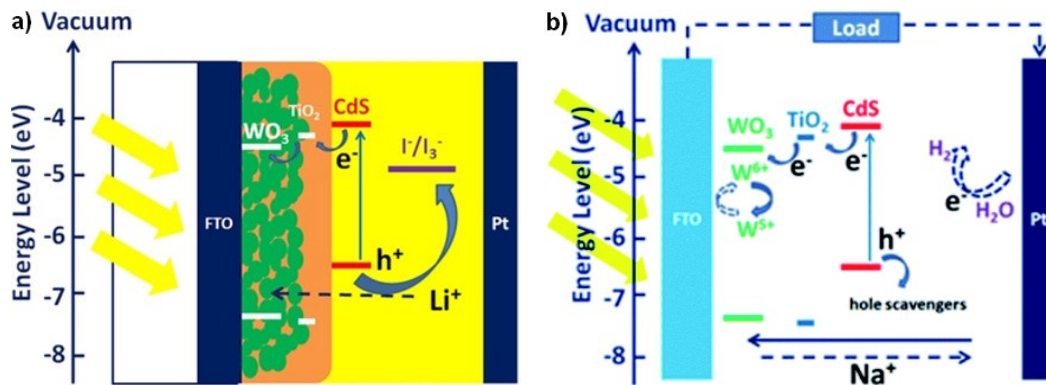


Figure 1-44 : Photobatterie a) Li-ion et b) Na-ion de Wang et al. Reproduites avec la permission de ¹³⁸ ©2019 John Wiley and Sons et de ¹³⁹ ©2020 Royal Society of Chemistry.

En 2017, Paoletta et al. ont utilisé un colorant à base de ruthénium pour directement sensibiliser du LFP chargé de remplir son rôle de MA d'électrode positive de LIB. Sous illumination, le LFP injecte des électrons dans la HOMO du colorant excité. Dans ce système dépourvu de médiateur rédox dans l'électrolyte organique, le colorant est régénéré par la présence d'oxygène.¹⁴⁰ Cette démonstration prouve le concept avancé par Grätzel et al. en 2007 qui s'appliquait au LFP cette fois-ci à une interface solide/solide avec un colorant.¹⁴¹



Figure 1-45 : Photobatterie de Paoella et al. Reproduite de ¹⁴⁰ (*open access*).

3) Concept

Le concept de ce projet de doctorat combine la technologie des LIBs employant un électrolyte aqueux en tant que technologie sécuritaire, durable, connue et maîtrisée, avec celle des cellules à colorant (chapitres 3 et 4) et des cellules organiques (chapitre 5) intéressantes pour un dispositif portable, abordable et écologique. Par rapport aux exemples ci-dessus, plusieurs choix ont été faits pour, d'un côté, innover en présentant un système jamais réalisé et d'un autre côté, maximiser la faisabilité de ce dernier pour pouvoir l'étudier de façon très théorique, également innovante, avant de le mettre au point.

- Notre concept emploie deux électrodes seulement et ne nécessite pas de multiples compartiments ni de changement de câblage entre la photocharge et la décharge.
- Les rôles d'absorption des photons et de stockage de l'énergie sont assurés par deux matériaux distincts, connus et éprouvés mais jamais couplés auparavant (paragraphes a et b).
- Aucun médiateur rédox n'est utilisé, que ce soit pour assurer un transfert électronique avec une MA ou pour régénérer un colorant. Le transfert électronique est direct entre le matériau photo- et la MA électro-active et peut donc être étudié. De plus, de potentielles interactions d'incompatibilités chimiques et/ou électrochimiques sont évitées.
- La photocharge escomptée provient de la photooxydation du MA d'électrode positive et non de la photoréduction du matériau de l'électrode négative, plus souvent reportée. De plus, étant donné qu'il existe plus de matériaux d'électrodes positives disponibles

commerciallement, ceci qui ouvre le champ de la compréhension fondamentale pour des études systématiques (chapitre 3).

Les principaux phénomènes pour la photo-charge escomtée de notre photo-LIB représentée en Figure 1-46 sont découpables en une série d'événements :

- sous illumination, un colorant est excité et les électrons de sa BV sont promus sur sa BC; (1)
- en le mettant en contact avec le matériau d'électrode positive, ce dernier peut injecter des électrons dans la HOMO du colorant ; (2)
- plutôt que d'être régénéré par un médiateur redox, le colorant injecte les électrons excédentaires de sa LUMO dans le collecteur de courant et le circuit extérieur; (3)
- les ions Li^+ circulent dans l'électrolyte. (3')

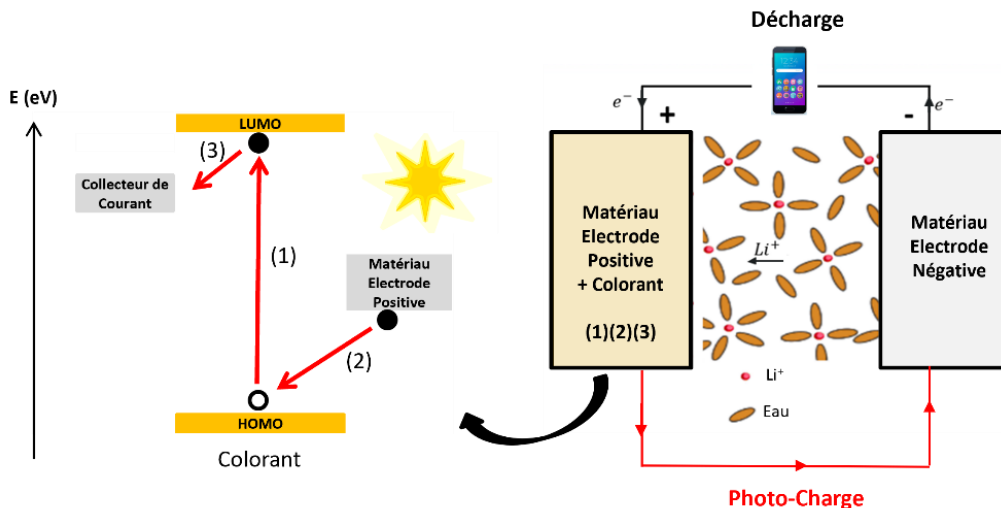
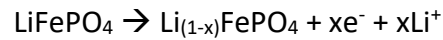


Figure 1-46 : Schéma simplifié du concept de la photobatterie et illustration des transferts électroniques (flèches rouges).

L'idée de ce projet est ainsi la compréhension fondamentale de ces phénomènes nouveaux ou partiellement prouvés dans la littérature puis leur optimisation avant application (et non l'inverse). Elle inclut un transfert électronique photoinduit direct entre un colorant et une MA d'électrode positive, qui constitue le cœur de l'étude et repose sur les étapes (1) et (2). Tandis que l'étape (1) est régie par le choix du colorant, l'étape (2) dépend de la compatibilité entre ce dernier et la MA d'électrode positive. Face à l'étendue des colorants disponibles versus les MA d'électrode positive, c'est le choix de la MA qui a été fait en premier, puis celui du colorant.

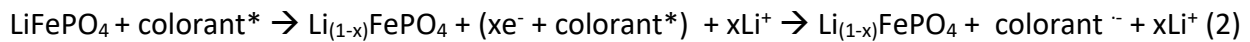
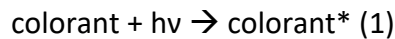
a) Matériau d'électrode positive

Le sujet de cette thèse étant relativement novateur, le choix a été fait dès le départ d'utiliser des technologies connues pour limiter les paramètres incertains dans les conclusions avancées. Ainsi, le LFP a été choisi comme MA d'électrode positive en premier lieu car il est largement utilisé et éprouvé dans la communauté des LIBs. De plus, le projet s'inscrivant dans une démarche de solutions durables vis-à-vis des problématiques soulevées dans la mise en contexte, le LFP répond à cette volonté en présentant les avantages d'être non toxique et plus éthique comparativement à des structures qui contiennent du nickel ou du cobalt. Le LFP est également plus accessible et abordable puisque le fer est l'un des matériaux les plus abondants dans la croûte terrestre.^{142, 143} La réaction d'oxydation du fer accompagnée par la délithiation de la structure du LFP est la suivante :



Équation 1-19 : Oxydation et délithiation électrochimiques du LFP.

Les équations des processus d'oxydation et de délithiation photo-induits sont donc :



Équation 1-20 : Oxydation et délithiation photo-induites du LFP.

Les étapes de l'Équation 1-20 sont résumées sous forme d'une illustration en Figure 1-47 :

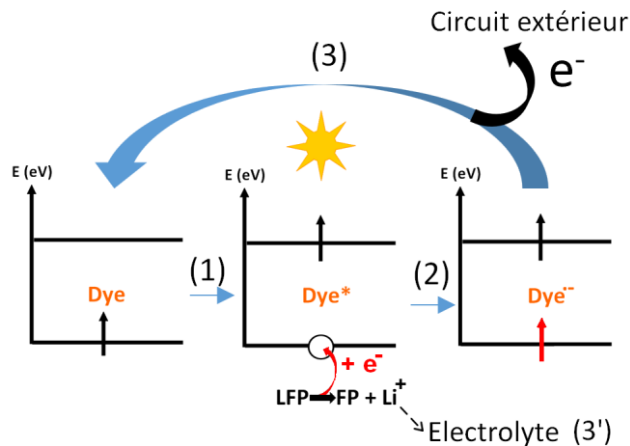


Figure 1-47 : Transferts électroniques photo-induits et transport du lithium pour la délithiation du LFP sous illumination (Figure 4-1A). Reproduite avec la permission de ¹⁴⁴ ©2023 American Chemical Society.

b) Colorant

i) Pré-requis énergétiques

- Pour que le transfert électronique du LFP vers le colorant ait lieu, ce dernier doit être un accepteur d'électrons,
- Afin d'être excité efficacement sous illumination solaire, sa plage d'absorption doit être large de quelques centaines de nanomètres dans le visible,
- Son temps de vie excité doit être relativement long (quelques ns) pour que la probabilité du transfert électronique soit maximisée,
- Sa HOMO doit être inférieure en énergie à la BC du LFP,
- Pour éviter les pertes énergétiques, sa LUMO doit être supérieure en énergie à la BC du LFP,
- L'équation de Rehm-Weller doit donner une énergie de Gibbs négative pour que le transfert électronique soit favorable :

$$\Delta G = [E_{ox} - E_{red}] - \Delta E_{00} + C$$

Équation 1-21 : Formule de Rehm-Weller.

E_{ox} = niveau d'énergie fondamental du donneur (BC du LFP)
 E_{red} = niveau d'énergie fondamental de l'accepteur (HOMO du colorant)
 ΔE_{00} = transition énergétique lors de l'excitation du colorant (bande interdite du colorant)
C = stabilisation de l'électron par le solvant (terme <0.1 eV).

ii) Autres pré-requis

Comme discuté précédemment (II.1.e.ii), le colorant choisi peut contenir un métal central ou être organique. Pour poursuivre dans une démarche durable, la variété de colorants disponibles a été réduite aux molécules organiques, généralement moins toxiques et moins chères.³⁴ Parmi celles-ci, les molécules naturelles ont été exclues à cause de leur faible efficacité ($\eta \sim 2\%$) et de leur faible stabilité.^{33,38} De plus, le choix s'est porté vers une molécule disponible commercialement et éprouvée dans la littérature : le *N,N'*-Bis(3-pentyl)peryène-3,4,9,10-bis(dicarboximide), qui fait partie de la famille des pérylènes diimides (PDI). Comme mentionné (II.1.d.iv), ces SC organiques sont des accepteurs d'électrons. En effet, ils sont composés de cycles aromatiques fusionnés qui permettent de délocaliser les électrons absorbés, et donc d'augmenter le temps de vie excité, ainsi que de groupements attracteurs qui stabilisent la LUMO de ces composés. Ces molécules ont aussi la particularité de s'agglomérer, faisant en sorte qu'elles présentent d'excellentes propriétés en termes de transport électronique. De plus, l'agrégation est ajustable par l'ajout de groupements sur les cycles aromatiques ou en fin de molécule (« *end and core substitution* »).^{145,146} Leurs niveaux électroniques et donc leurs propriétés optiques sont également ajustables de cette façon.

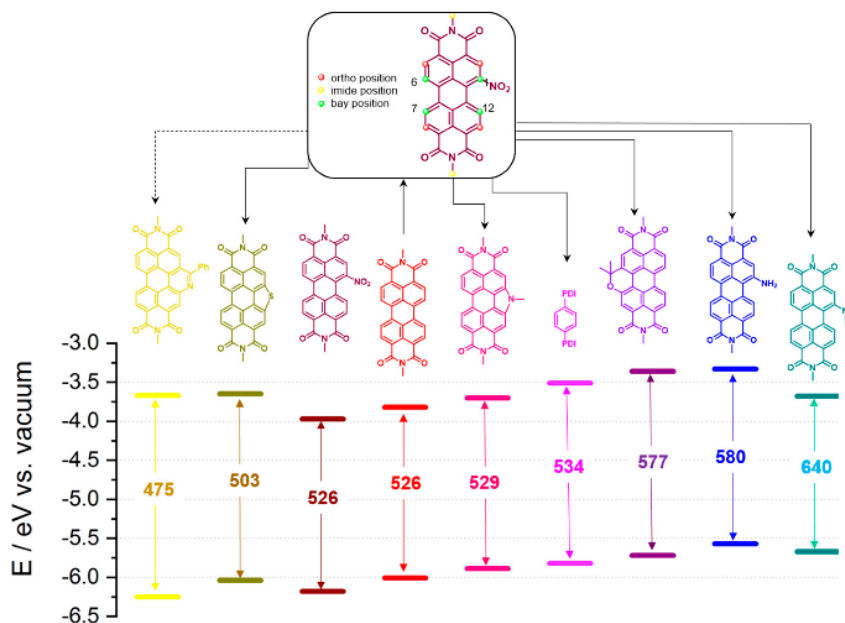


Figure 1-48 : HOMO et LUMO de quelques PDI en fonction de leurs substituants. Reproduite de ¹⁴⁷ (open access).

Dans le cas présent, une molécule commerciale proche de celle représentée en rouge sur la Figure 1-48 et représentée en Figure 1-49 a été choisie pour que ses niveaux d'énergie soient compatibles avec ceux du LFP, dans le but de permettre un transfert d'électrons dans le sens désiré pour une photo-oxydation du LFP. De plus, la chaîne alkyle de chaque côté du PDI confère au colorant un caractère hydrophobe, nécessaire pour que ce dernier puisse être intégré dans l'architecture de l'électrode positive de la batterie (chapitres 4 et 5) sans se dissoudre dans l'électrolyte aqueux.

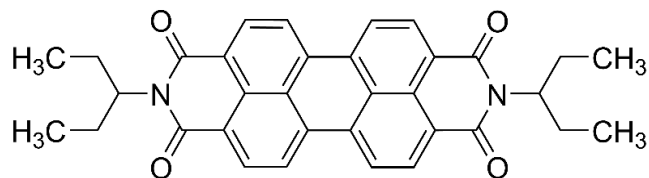


Figure 1-49 : Structure du PDI choisi : *N,N'*-Bis(3-pentyl)perylène-3,4,9,10-bis(dicarboximide)

La Figure 1-50 ci-dessous illustre l'Équation 1-21. Les niveaux électroniques du LFP et du colorant choisis y sont représentés (le détail des calculs est disponible dans les chapitres 3 et 4), ainsi que le terme $[E_{ox} - E_{red}]$ équivalent à la flèche bleue, et le terme ΔE_{00} à la flèche violette.

Il devient alors assez visuel que la valeur de $[E_{ox} - E_{red}]$ est inférieure à la bande interdite du colorant. Aussi, selon l'équation de Rehm–Weller, le transfert d'électrons du LFP vers la HOMO du colorant est exergonique.

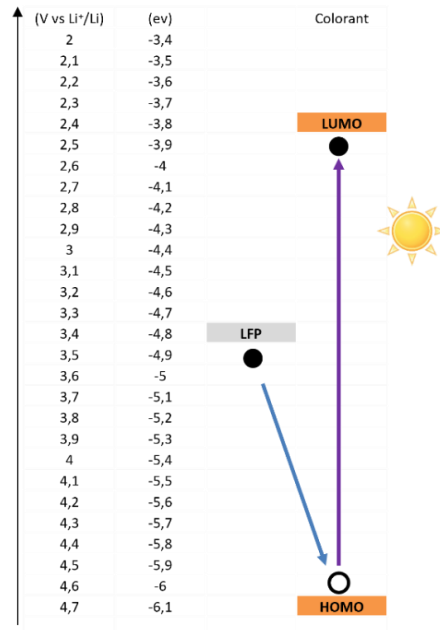


Figure 1-50 : Niveaux énergétiques et transferts électroniques pour la faisabilité du concept.

c) Electrolyte aqueux

Pour rappel, dans cette preuve de concept, le LFP est utilisé pour son activité électrochimique, et le colorant exclusivement pour sa photoactivité. Il est donc nécessaire que l'activité électrochimique du LFP se produise dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte aqueux, tandis que le colorant doit y être électrochimiquement inerte, ce qui est le cas, comme le montre la Figure 1-51. De plus, si le LFP est connu pour ne pas être parfaitement stable à long terme dans l'eau (perte de lithium, formation de Li_3PO_4 en surface), les conséquences sur les performances sont supposées minimales par rapport à la présente preuve de concept.^{148,149} Plus précisément, le choix de l'électrolyte s'est porté sur une solution 1m de LiTFSI dans de l'eau distillée car le pH neutre obtenu est proche de celui autour de 9 du LFP dans l'eau, évitant ainsi une réactivité. De plus, ce choix est novateur car les électrolytes aqueux sont rarement utilisés pour les cellules à colorant principalement pour des raisons de mouillage de la photoélectrode nécessaire pour la régénération du colorant.¹⁵⁰ L'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte est également cruciale

dans notre contexte pour le transport des ions Li^+ et ce paramètre sera estimé lors des tests électrochimiques en présence de colorant dans l'électrode (chapitre 4).

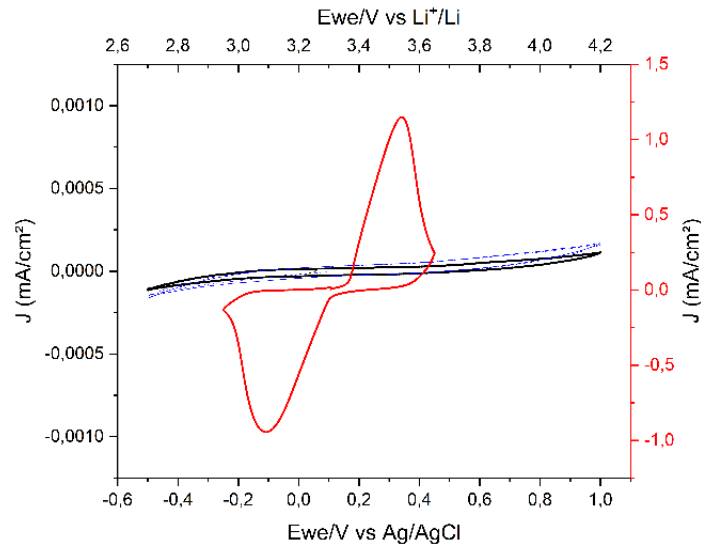


Figure 1-51 : Voltammétrie cyclique du LFP (rouge), du colorant (noir) et du colorant mélangé à du noir de carbone conducteur (bleu) dans l'obscurité (ligne pleine) et irradié (pointillés). (Figure 4-28). Reproduite avec la permission de ¹⁴⁴ ©2023 American Chemical Society.

d) Matériau d'électrode négative

A cause de la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, il est toujours difficile de trouver un matériau d'électrode négative dans le cas de la mise au point d'une LIB aqueuse. L'utilisation de zinc métallique pourrait solutionner le problème, mais dans le cas présent, l'objectif demeure une preuve de concept dans laquelle la connaissance et la mise à l'épreuve des matériaux prévalent sur la nécessité d'une grande différence de potentiel entre les deux électrodes. Aussi, une cellule symétrique $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ sera réalisée une fois que la compatibilité du LFP sera prouvée vis-à-vis des autres composants du système.

e) Collecteur de courant

Le collecteur de courant utilisé pour l'électrode négative est l'inox puisqu'il est stable dans l'eau vis-à-vis des processus électrochimiques en jeu. Pour la photoélectrode, du polyéthylène (PET) dont l'une des faces est traitée par de l'ITO est utilisée, afin de pouvoir découper cette électrode transparente et conductrice électronique dans le diamètre choisi pour le dispositif.

V- Méthodologie

Ce chapitre 1 rappelle en premier lieu que la question du stockage des énergies renouvelables intermittentes est l'un des défis technologiques majeurs de notre époque. Après avoir illustré les différentes technologies de conversion d'énergie solaire ainsi que les paramètres qui régissent le fonctionnement d'une LIB, le concept de photo-batterie a été expliqué et les matériaux pour sa mise au point définis. Suite à une revue de la littérature, le choix s'est porté sur la réalisation d'un transfert électronique direct entre le LFP et la HOMO d'un colorant organique pour son caractère novateur, rarement étudié et supposément efficace puisqu'il limite les intermédiaires et donc les pertes énergétiques.

Le chapitre 2 détaille la méthodologie expérimentale employée et la compare à quelques reprises avec celles des articles scientifiques du domaine, opposant ainsi la réalisation de dispositifs qui visent un rendement maximal avec la démarche radicalement différente de ce manuscrit. En effet, le but de ce projet est l'étude fondamentale de la faisabilité du concept et surtout la compréhension des phénomènes électroniques sous-jacents et des paramètres ayant une influence sur ceux-ci. Pour ce faire, des techniques de spectroscopie ont été majoritairement utilisées, nécessitant la mise au point de nouvelles méthodes « sur mesure », par la suite complétées par des expériences d'électrochimie mettant à nouveau en jeu des configurations de batteries nouvelles puisqu'illuminées in-situ.

Le chapitre 3 explicite une étude d'extinction de fluorescence du PDI en présence de LFP. Cette expérimentation a été menée en solution et fait suite aux travaux préliminaires de Grätzel et al. sur la faisabilité de transferts électroniques aux interfaces solides/liquides entre le LFP et un colorant excité. Le but était de comprendre les pré-requis que doivent posséder les MA d'électrodes de batterie afin d'être photo-oxydés par un colorant accepteur d'électrons. Pour ce faire, une série de MA communément utilisées ont été sélectionnées pour leurs niveaux d'énergie compatibles avec le transfert souhaité. Ces matériaux ont été dispersés dans un solvant de spectroscopie dans lequel le colorant était dissout, et le transfert électronique a été évalué par suivi de l'extinction de fluorescence et du temps de vie du colorant excité. La méthode développée, l'étude systématique et le choix d'un colorant organique sont inédits.

Le chapitre 4 consigne par la suite des résultats concernant la faisabilité de transferts d'électron photoinduits à l'état solide en fonction de l'architecture de la photoélectrode qui doit aussi répondre aux pré-requis d'une électrode de LIB (III.3.b). Cette étude fait suite aux conclusions tirées du chapitre 3 sur la compatibilité du couple LFP/PDI, mais aussi à la faisabilité décrite par Grätzel et al. d'un transfert électronique à l'interface solide/solide entre le LFP et des colorants, et enfin à la preuve expérimentale de Paoella et al. de la délithiation du LFP au sein d'une électrode sensibilisée par un colorant organo-métallique et irradiée. Pour faire le lien avec le chapitre 3, l'étude dans ce manuscrit est basée sur la spectroscopie de fluorescence. Elle est ensuite approfondie via la spectroscopie Raman, puis grâce à la chronoampérométrie. Chacun des composants de la photoélectrode a ainsi été déconvolué dans le phénomène étudié pour compléter la compréhension du système à l'état solide.

Le chapitre 5 détaille une nouvelle façon d'intégrer un composé photoactif au sein de la microstructure d'une électrode de LIB. La recherche d'une formulation d'électrode innovante a été inspirée par les défis technologiques rencontrés dans l'étude du chapitre 4 pour l'optimisation des propriétés nécessaires à l'illumination du colorant dans l'électrode, et des transferts électroniques dans l'épaisseur de celle-ci. Ainsi, pour maximiser les surfaces de contact entre tous les composants et pour limiter l'écrantage du matériau photoactif, le colorant a été polymérisé et utilisé en tant que liant dans la photoélectrode. Les résultats détaillent les propriétés structurelles et optoélectroniques du polymère et leur compatibilité avec ses rôles multiples de liant photo- et électroactif dans ce contexte. Des expériences d'électrochimie permettent d'évaluer les performances de la batterie en tant que tel, ainsi que du dispositif sous illumination.

Finalement, le chapitre 6 résume les résultats des différents axes exploités et fait des liens entre ces derniers. Il présente également des perspectives ouvertes concernant à la fois l'approfondissement de la compréhension de ce type de dispositif en particulier, ainsi que sa place dans le contexte plus global du stockage des énergies renouvelables.

Références du Chapitre 1

1. *World Bank Annual Report : Ending Poverty, Investing in Opportunity*; 2019.
2. Worldometers. <https://www.worldometers.info/> (Consulté le 23/01/2023).
3. *International Energy Agency : World Energy Outlook*; 2022.
4. *International Energy Agency : KeyWorld Energy Statistics*; 2021.
5. Steffen, W.; Rockstrom, J.; Richardson, K.; Lenton, T. M.; Folke, C.; Liverman, D.; Summerhayes, C. P.; Barnosky, A. D.; Cornell, S. E.; Crucifix, M.; Donges, J. F.; Fetzer, I.; Lade, S. J.; Scheffer, M.; Winkelmann, R.; Schellnhuber, H. J., Trajectories of the Earth System in the Anthropocene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2018**, *115* (33), 8252-8259.
6. Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (Québec). <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/inter.htm> (Consulté le 18/11/22).
7. Energie Hydraulique (Electricité de France). <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/qu-est-ce-que-l-energie-hydraulique> (Consulté le 18/11/2022).
8. *International Energy Agency, Photovoltaic Power Systems Programme : Snapshot of Global PV Markets*; 2022.
9. Schiermeier, Q.; Tollefson, J.; Scully, T.; Witze, A.; Morton, O., Energy Alternatives: Electricity Without Carbon. *Nature* **2008**, *454* (7206), 816-23.
10. Solaratlas (The World Bank). <https://globalsolaratlas.info/> (Consulté le 23/01/2023).
11. *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems : Photovoltaic Report*; 2019.
12. The World Bank Data. <https://donnees.banquemondiale.org/> (Consulté le 23/01/2023).
13. WebOfSciences <https://www.webofscience.com> (Consulté le 6/10/2022).
14. Ullah, F.; Chen, C.-C.; Choy, W. C. H., Recent Developments in Organic Tandem Solar Cells toward High Efficiency. *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, *2* (4).
15. Luque, A.; Hegedus, S., The Physics of the Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2003.

16. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25* (5), 676-677.
17. Shockley, W.; Queisser, H. J., Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32* (3), 510-519.
18. Yastrebova, N. V. *High-Efficiency Multi-Junction Solar Cells: Current Status and Future Potential*; 2007.
19. Fratini, S.; Nikolka, M.; Salleo, A.; Schweicher, G.; Sirringhaus, H., Charge Transport in High-Mobility Conjugated Polymers and Molecular Semiconductors. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (5), 491-502.
20. Roders, M.; Kolaczowski, M. A.; Hollingsworth, W. R.; Seban, R.; Liu, Y.; Ayzner, A. L., Charge-Transport Networks via Small-Molecule Self-Assembly in Conjugated Polymer Bulk Heterojunctions. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (45), 27305-27316.
21. Blom, P. W. M., Polymer Electronics: To Be or Not to Be? *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5* (6).
22. Ho, C. H. Y.; Kothari, J.; Fu, X.; So, F., Interconnecting Layers for Tandem Organic Solar Cells. *Mater. Today Energy* **2021**, *21*.
23. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789-1791.
24. Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S., Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1929-1940.
25. Hou, W.; Xiao, Y.; Han, G.; Lin, J. Y., The Applications of Polymers in Solar Cells: A Review. *Polymers* **2019**, *11* (1).
26. Liao, S. H.; Jhuo, H. J.; Cheng, Y. S.; Chen, S. A., Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. *Adv Mater* **2013**, *25* (34), 4766-71.
27. Bencheikh, F.; Duché, D.; Ruiz, C. M.; Simon, J.-J.; Escoubas, L., Study of Optical Properties and Molecular Aggregation of Conjugated Low Band Gap Copolymers: PTB7 and PTB7-Th. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (43), 24643-24648.

28. Liu, T.; Troisi, A., What Makes Fullerene Acceptors Special as Electron Acceptors in Organic Solar Cells and How to Replace Them. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (7), 1038-41.
29. Schweda, B.; Reinfelds, M.; Hofstadler, P.; Trimmel, G.; Rath, T., Recent Progress in the Design of Fused-Ring Non-Fullerene Acceptors-Relations between Molecular Structure and Optical, Electronic, and Photovoltaic Properties. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (11), 11899-11981.
30. Li, Y.; Huang, W.; Zhao, D.; Wang, L.; Jiao, Z.; Huang, Q.; Wang, P.; Sun, M.; Yuan, G., Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor. *Molecules* **2022**, *27* (6).
31. Grätzel, M., Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol.* **2003**, *4* (2), 145-153.
32. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S., Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (1), 381.
33. Richhariya, G.; Kumar, A.; Tekasakul, P.; Gupta, B., Natural Dyes for Dye Sensitized Solar Cell: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *69*, 705-718.
34. Nalzala Thomas, M. R.; Kanniyambatti Lourdusamy, V. J.; Dhandayuthapani, A. A.; Jayakumar, V., Non-Metallic Organic Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2021**, *28* (23), 28911-28925.
35. Briqualeur, E.; Dollé, M.; Skene, W. G., Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2634-2641.
36. Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color : The Fifteen Causes of Color*. John Wiley & Sons, Inc.: 1983.
37. Atkins; Paula, D., *Physical Chemistry*. 9th ed.
38. Yahya, M.; Bouziani, A.; Ocak, C.; Seferoğlu, Z.; Sillanpää, M., Organic/Metal-Organic Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC): Recent Developments, New Trends, and Future Perceptions. *Dyes Pigm.* **2021**, *192*.
39. Borbon, S.; Lugo, S.; Pourjafari, D.; Pineda Aguilar, N.; Oskam, G.; Lopez, I., Open-Circuit Voltage (VOC) Enhancement in TiO₂-Based DSSCs: Incorporation of ZnO Nanoflowers and Au Nanoparticles. *ACS Omega* **2020**, *5* (19), 10977-10986.

40. Green, A. N.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R., Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109* (25), 12525-33.
41. Moharam, M. M.; El Shazly, A. N.; Anand, K. V.; Rayan, D. E. A.; Mohammed, M. K. A.; Rashad, M. M.; Shalan, A. E., Semiconductors as Effective Electrodes for Dye Sensitized Solar Cell Applications. *Top. Curr. Chem.* **2021**, *379* (3), 20.
42. Mozaffari, S.; Nateghi, M. R.; Zarandi, M. B., An Overview of the Challenges in the Commercialization of Dye Sensitized Solar Cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *71*, 675-686.
43. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050-1.
44. PV Cell efficiency. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Consulté le 25/01/2023).
45. Bhadla Solar Power Plant. <https://www.solarsquare.in/blog/bhadla-solar-power-plant/> et <https://www.nsenergybusiness.com/projects/bhadla-solar-park-rajasthan/> (Consultés le 23/01/2023).
46. pv magazine. <https://www.pv-magazine.fr/> (Consulté le 23/01/2023).
47. Singapore Government Agency. <https://www.pub.gov.sg/sustainability/solar/floatingsystems> (Consulté le 23/01/2023).
48. Renewable Energy World. <https://www.renewableenergyworld.com/solar/edp-inaugurates-floating-solar-park-in-alqueva-pumped-storage-reservoir/> (Consulté le 23/01/2023).
49. MeteoMédia Energie Flottovoltaïque. <https://www.meteo-media.com/fr/nouvelles/climat/solutions/climat-energie-flottovoltaique> (Consulté le 23/01/2023).
50. Laketricity. <https://laketricity-fpv.com/> (Consulté le 23/01/2023).
51. Building Integrated Photovoltaics, Government of Canada. <https://www.nrcan.gc.ca/energy/efficiency/data-research-and-insights-energy-efficiency/buildings-innovation/solar-photovoltaic-energy-buildings/building-integrated-photovoltaics/21280> (Consulté le 24/01/2023).
52. ubiquitous ENERGY. <https://ubiquitous.energy/example-installations/> (Consulté le 23/01/2023).

53. Bâtiment Classé, Freesuns Solar Roofs. <https://freesuns.com> (Consulté le 23/01/2023).
54. SolarShingle. <https://pvtech.ca/> (Consulté le 24/01/2023).
55. EPFL Un vitrage photovoltaïque, une première mondiale sur le campus. <https://actu.epfl.ch/news/un-vitrage-photovoltaique-premiere-mondiale-sur-le/> (Consulté le 23/01/2023).
56. Exeger. <https://www.exeger.com/powerfoyle/design-and-integration/> (Consulté le 24/01/2023).
57. Lightyear. <https://lightyear.one/> (Consulté le 23/01/2023).
58. Sono Motors. <https://sonomotors.com/en/sion/> et <https://thedriven.io/2021/01/13/sono-motors-reveals-34000-sion-solar-car-you-can-really-afford/> (Consultés le 23/01/2023).
59. Photovoltaïque en autoconsommation, agence qualité construction. <https://qualiteconstruction.com/publication/photovoltaique-en-autoconsommation/> (Consulté le 28/11/2022).
60. Linden, D.; Reddy, T. B., *Handbook Of Batteries*. 3rd ed.; 2002.
61. Whittingham, M. S., History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *P. IEEE* **2012**, *100* (Special Centennial Issue), 1518-1534.
62. Liu, C. F.; Neale, Z. G.; Cao, G. Z., Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Mater. Today* **2016**, *19* (2), 109-123.
63. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359-67.
64. Armand, M., Polymer Solid Electrolytes - an Overview. *Solid State Ion.* **1983**, *9-10* (Dec), 745-754.
65. Yoshino, A., The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51* (24), 5798-800.
66. Ozawa, K., Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO₂ and Carbon Electrodes - the LiCoO₂/C System. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3-4), 212-221.
67. Goodenough, J. B.; Park, K. S., The Li-Ion Rechargeable Battery: a Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167-76.

68. Planetary Centrifugal Mixer. www.thinkymixer.com (Consulté le 11/03/2023).
69. Danish Better Company. <http://batteriselskab.dk/> (Consulté le 11/03/2023).
70. Tarascon, J. M., The Li-Ion Battery: 25 Years of Exciting and Enriching Experiences. *Electrochem. Soc. Inte.* **2016**, 25 (3), 78-82.
71. Melot, B. C.; Tarascon, J. M., Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (5), 1226-38.
72. Takahashi, Y.; Tode, S.; Kinoshita, A.; Fujimoto, H.; Nakane, I.; Fujitani, S., Development of Lithium-Ion Batteries with a LiCoO₂ Cathode Toward High Capacity by Elevating Charging Potential. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (7), A537-A541.
73. Manthiram, A., A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry. *Nat. Commun.* **2020**, 11 (1), 1550.
74. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15 (6), 783-789.
75. Yazami, R.; Touzain, P., A Reversible Graphite Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, 9 (3-4), 365-371.
76. Banza Lubaba Nkulu, C.; Casas, L.; Haufroid, V.; De Putter, T.; Saenen, N. D.; Kayembe-Kitenge, T.; Musa Obadia, P.; Kyanika Wa Mukoma, D.; Lunda Ilunga, J. M.; Nawrot, T. S.; Luboya Numbi, O.; Smolders, E.; Nemery, B., Sustainability of Artisanal Mining of Cobalt in DR Congo. *Nat. Sustain.* **2018**, 1 (9), 495-504.
77. Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C., Optimization of the Composition of The Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (4), 1168-1175.
78. Pistoia, G.; Antonini, A.; Zane, D., Synthesis of LiMnO₂ and Its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells. *Solid State Ion.* **1995**, 78 (1-2), 115-122.
79. Yabuuchi, N.; Ohzuku, T., Novel Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, 119, 171-174.
80. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Kouguchi, M., Synthesis and Characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂ (R3m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (12), 4033-4039.

81. Bibienne, T.; Maillaud, L.; Rousselot, S.; Taylor, L. W.; Pasquali, M.; Dolle, M., Eco-Friendly Process Toward Collector- and Binder-Free, High-Energy Density Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21* (5), 1407-1416.
82. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., Electroactivity of Natural and Synthetic Triphylite. *J. Power Sources* **2001**, *97-8*, 503-507.
83. Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F., Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates. *Electrochem. Solid St.* **2001**, *4* (10), A170-A172.
84. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587-603.
85. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303-417.
86. Kawamura, T.; Kimura, A.; Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J. I., Thermal Stability of Alkyl Carbonate Mixed-Solvent Electrolytes for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2002**, *104* (2), 260-264.
87. Dudley, J. T.; Wilkinson, D. P.; Thomas, G.; Levae, R.; Woo, S.; Blom, H.; Horvath, C.; Juzkow, M. W.; Denis, B.; Juric, P.; Aghakian, P.; Dahn, J. R., Conductivity of Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1991**, *35* (1), 59-82.
88. Lux, S. F.; Lucas, I. T.; Pollak, E.; Passerini, S.; Winter, M.; Kostecki, R., The Mechanism of HF Formation in LiPF₆ Based Organic Carbonate Electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14* (1), 47-50.
89. Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K., Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid St.* **2001**, *4* (4), A42-A44.
90. Mauger, A.; Julien, C. M.; Paoletta, A.; Armand, M.; Zaghbi, K., A Comprehensive Review of Lithium Salts and Beyond for Rechargeable Batteries: Progress and Perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2018**, *134*, 1-21.
91. Imhof, R.; Novak, P., Oxidative Electrolyte Solvent Degradation in Lithium-Ion Batteries - an In Situ Differential Electrochemical Mass Spectrometry Investigation. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (5), 1702-1706.

92. Zhang, X. R.; Kostecki, R.; Richardson, T. J.; Pugh, J. K.; Ross, P. N., Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (12), A1341-A1345.
93. Wang, Q. S.; Ping, P.; Zhao, X. J.; Chu, G. Q.; Sun, J. H.; Chen, C. H., Thermal Runaway Caused Fire and Explosion of Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 210-224.
94. Wang, Q. S.; Jiang, L. H.; Yu, Y.; Sun, J. H., Progress of Enhancing the Safety of Lithium Ion Battery from the Electrolyte Aspect. *Nano Energy* **2019**, *55*, 93-114.
95. Gelinas, B.; Natali, M.; Bibienne, T.; Li, Q. P.; Dalle, M.; Rochefort, D., Electrochemical and Transport Properties of Ions in Mixtures of Electroactive Ionic Liquid and Propylene Carbonate with a Lithium Salt for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (10), 5315-5325.
96. Malmberg, C. G.; Maryott, A. A., Dielectric Constant of Water from 0 to 100 C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1956**, *56* (1).
97. Alias, N.; Mohamad, A. A., Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 237-251.
98. Nakayama, N.; Nozawa, T.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z.; Kikuchi, K., Interfacial Lithium-Ion Transfer at the LiMn_2O_4 Thin Film Electrode/Aqueous Solution Interface. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 695-700.
99. Li, W.; Dahn, J. R.; Wainwright, D. S., Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes. *Science* **1994**, *264* (5162), 1115-8.
100. Tomiyasu, H.; Shikata, H.; Takao, K.; Asanuma, N.; Taruta, S.; Park, Y. Y., An Aqueous Electrolyte of the Widest Potential Window and its Superior Capability for Capacitors. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 45048.
101. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-In-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science* **2015**, *350* (6263), 938-43.
102. Smith, L.; Dunn, B., Batteries. Opening the Window for Aqueous Electrolytes. *Science* **2015**, *350* (6263), 918.

103. Lukatskaya, M. R.; Feldblyum, J. I.; Mackanic, D. G.; Lissel, F.; Michels, D. L.; Cui, Y.; Bao, Z., Concentrated Mixed Cation Acetate “Water-In-Salt” Solutions as Green and Low-Cost High Voltage Electrolytes for Aqueous Batteries. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2876-2883.
104. Chen, H.; Ling, M.; Hencz, L.; Ling, H. Y.; Li, G.; Lin, Z.; Liu, G.; Zhang, S., Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (18), 8936-8982.
105. Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S., Alternative Binders for Sustainable Electrochemical Energy Storage – the Transition to Aqueous Electrode Processing and Bio-Derived Polymers. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11* (11), 3096-3127.
106. Rynne, O.; Lepage, D.; Ayme-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dolle, M., Application of a Commercially-Available Fluorine-Free Thermoplastic Elastomer as a Binder for High-Power Li-Ion Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), A1140-A1146.
107. Wang, Z. L.; Dupre, N.; Gaillot, A. C.; Lestriez, B.; Martin, J. F.; Daniel, L.; Patoux, S.; Guyomard, D., CMC as a Binder in $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 5V Cathodes and Their Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 77-83.
108. Wu, W.; Shabagh, S.; Chang, J.; Rutt, A.; Whitacre, J. F., Relating Electrolyte Concentration to Performance and Stability for $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Aqueous Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (6), A803-A808.
109. Ruffo, R.; Wessells, C.; Huggins, R. A.; Cui, Y., Electrochemical Behavior of LiCoO_2 as Aqueous Lithium-Ion Battery Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (2), 247-249.
110. Schmidt, D.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., Photo-Rechargeable Electric Energy Storage Systems. *Adv. Energy. Mater.* **2016**, *6* (1), 1500369.
111. Yun, S. N.; Qin, Y.; Uhl, A. R.; Vlachopoulos, N.; Yin, M.; Li, D. D.; Han, X. G.; Hagfeldt, A., New-Generation Integrated Devices Based on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11* (3), 476-526.
112. Paoletta, A.; Vijn, A.; Guerfi, A.; Zaghib, K.; Faure, C., Review—Li-Ion Photo-Batteries: Challenges and Opportunities. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (12).
113. Gurung, A.; Qiao, Q., Solar Charging Batteries: Advances, Challenges, and Opportunities. *Joule* **2018**, *2* (7), 1217-1230.

114. Salunke, A. D.; Chamola, S.; Mathieson, A.; Boruah, B. D.; de Volder, M.; Ahmad, S., Photo-Rechargeable Li-Ion Batteries: Device Configurations, Mechanisms, and Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (7), 7891-7912.
115. Guo, W.; Xue, X.; Wang, S.; Lin, C.; Wang, Z. L., An Integrated Power Pack of Dye-Sensitized Solar Cell and Li Battery Based on Double-Sided TiO₂ Nanotube Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12* (5), 2520-3.
116. Gurung, A.; Reza, K. M.; Mabrouk, S.; Bahrami, B.; Pathak, R.; Lamsal, B. S.; Rahman, S. I.; Ghimire, N.; Bobba, R. S.; Chen, K.; Pokharel, J.; Baniya, A.; Laskar, M. A. R.; Liang, M.; Zhang, W.; Zhang, W. H.; Yang, S.; Xu, K.; Qiao, Q., Rear-Illuminated Perovskite Photorechargeable Lithium Battery. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (30).
117. Kim, B.-M.; Lee, M.-H.; Dilimon, V. S.; Kim, J. S.; Nam, J. S.; Cho, Y.-G.; Noh, H. K.; Roh, D.-H.; Kwon, T.-H.; Song, H.-K., Indoor-Light-Energy-Harvesting Dye-Sensitized Photo-Rechargeable Battery. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, *13* (5), 1473-1480.
118. Gui, Y.-Y.; Ai, F.-X.; Qian, J.-F.; Cao, Y.-L.; Li, G.-R.; Gao, X.-P.; Yang, H.-X., A Solar Rechargeable Battery Based on the Sodium Ion Storage Mechanism with Fe₂(MoO₄)₃ Microspheres as Anode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (23), 10627-10631.
119. Li, Q.; Li, N.; Ishida, M.; Zhou, H., Saving Electric Energy by Integrating a Photoelectrode Into a Li-Ion Battery. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (42), 20903-20907.
120. Wang, Q.; Evans, N.; Zakeeruddin, S. M.; Péchy, P.; Exnar, I.; Grätzel, M., High Energy Lithium Batteries by Molecular Wiring and Targeting Approaches. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 408-413.
121. Di, Y.; Xiao, Z. H.; Chen, B.; Feng, J. W., LiFePO₄/TiO₂/Pt Composite Film Used as Effective and Robust Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci-Mater. E.I.* **2017**, *28* (24), 18396-18403.
122. Nguyen, O.; Courtin, E.; Sauvage, F.; Krins, N.; Sanchez, C.; Laberty-Robert, C., Shedding Light on the Light-Driven Lithium Ion De-Insertion Reaction: Towards the Design of a Photo-Rechargeable Battery. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (12), 5927-5933.
123. Kumar, A.; Hammad, R.; Pahuja, M.; Arenal, R.; Ghosh, K.; Ghosh, S.; Narayanan, T. N., Photo-Rechargeable Li-Ion Batteries using TiS₂ Cathode. *Small* **2023**, e2303319.

124. Lee, A.; Voros, M.; Dose, W. M.; Niklas, J.; Poluektov, O.; Schaller, R. D.; Iddir, H.; Maroni, V. A.; Lee, E.; Ingram, B.; Curtiss, L. A.; Johnson, C. S., Photo-Accelerated Fast Charging of Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4946.
125. Shimokawa, K.; Matsubara, S.; Okamoto, A.; Ichitsubo, T., Light-induced Li extraction from $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ in a water-in-salt electrolyte for photo-rechargeable batteries. *Chem Commun (Camb)* **2022**, *58* (69), 9634-9637.
126. Shimokawa, K.; Matsubara, S.; Kawaguchi, T.; Okamoto, A.; Ichitsubo, T., Optimizing $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ cathode materials for aqueous photo-rechargeable batteries. *Chem Commun (Camb)* **2023**, *59* (51), 7947-7950.
127. Kumar, A.; Thakur, P.; Sharma, R.; Puthirath, A. B.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N., Photo Rechargeable Li-Ion Batteries Using Nanorod Heterostructure Electrodes. *Small* **2021**, *17* (51), e2105029.
128. Boruah, B. D.; Wen, B.; De Volder, M., Molybdenum Disulfide-Zinc Oxide Photocathodes for Photo-Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Nano* **2021**, *15* (10), 16616-16624.
129. Boruah, B. D.; Mathieson, A.; Wen, B.; Feldmann, S.; Dose, W. M.; De Volder, M., Photo-Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, *13* (8), 2414-2421.
130. Boruah, B. D.; Wen, B.; De Volder, M., Light Rechargeable Lithium-Ion Batteries Using V_2O_5 Cathodes. *Nano Lett.* **2021**, *21* (8), 3527-3532.
131. Wang, J.; Wang, Y.; Zhu, C.; Liu, B., Photoinduced Rechargeable Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (3), 4071-4078.
132. Wilhelm, M.; Adam, R.; Bhardwaj, A.; Neumann, I.; Cho, S. H.; Yamada, Y.; Sekino, T.; Tao, J.; Hong, Z.; Fischer, T.; Mathur, S., Carbon-Coated Electrospun V_2O_5 Nanofibers as Photoresponsive Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Engineering Materials* **2022**, *25* (1).
133. Ahmad, S.; George, C.; Beesley, D. J.; Baumberg, J. J.; De Volder, M., Photo-Rechargeable Organo-Halide Perovskite Batteries. *Nano Lett.* **2018**, *18* (3), 1856-1862.
134. Tewari, N.; Shivarudraiah, S. B.; Halpert, J. E., Photorechargeable Lead-Free Perovskite Lithium-Ion Batteries Using Hexagonal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Nanosheets. *Nano Lett.* **2021**, *21* (13), 5578-5585.

135. Liu, H.; Wu, P.; Wang, R.; Meng, H.; Zhang, Y.; Bao, W.; Li, J., A Photo-rechargeable Aqueous Zinc-Tellurium Battery Enabled by the Janus-Jointed Perovskite/Te Photocathode. *ACS Nano* **2023**.
136. Kato, K.; Puthirath, A. B.; Mojibpour, A.; Miroshnikov, M.; Satapathy, S.; Thangavel, N. K.; Mahankali, K.; Dong, L.; Arava, L. M. R.; John, G.; Bharadwaj, P.; Babu, G.; Ajayan, P. M., Light-Assisted Rechargeable Lithium Batteries: Organic Molecules for Simultaneous Energy Harvesting and Storage. *Nano Lett.* **2021**.
137. Hauch, A.; Georg, A.; Krašovec, U. O.; Orel, B., Photovoltaically Self-Charging Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (9).
138. Wang, Z.; Chiu, H. C.; Paoella, A.; Zaghbi, K.; Demopoulos, G. P., Lithium Photo-Intercalation of CdS-Sensitized WO₃ Anode for Energy Storage and Photoelectrochromic Applications. *ChemSusChem* **2019**, *12* (10), 2220-2230.
139. Wang, Z.; Chiu, H.-C.; Paoella, A.; Gauvin, R.; Zaghbi, K.; Demopoulos, G. P., A Sustainable Light-Chargeable Two-Electrode Energy Storage System Based on Aqueous Sodium-Ion Photo-Intercalation. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (9), 4789-4799.
140. Paoella, A.; Faure, C.; Bertoni, G.; Marras, S.; Guerfi, A.; Darwiche, A.; Hovington, P.; Commarieu, B.; Wang, Z.; Prato, M.; Colombo, M.; Monaco, S.; Zhu, W.; Feng, Z.; Vijn, A.; George, C.; Demopoulos, G. P.; Armand, M.; Zaghbi, K., Light-Assisted Delithiation of Lithium Iron Phosphate Nanocrystals Towards Photo-Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14643.
141. Wang, Q.; Evans, N.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Gratzel, M., Molecular Wiring of Insulators: Charging and Discharging Electrode Materials for High-Energy Lithium-Ion Batteries by Molecular Charge Transport Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (11), 3163-7.
142. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
143. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (3), A224-A229.

144. Briqualeur, E.; Shoghi, F.; Dollé, M.; Skene, W. G., Unraveling the Interfacial Electron Transfer in Various Photocathode Architectures for Advancing a Photobattery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (5), 2768-2780.
145. Nowak-Krol, A.; Shoyama, K.; Stolte, M.; Wurthner, F., Naphthalene and Perylene Diimides - Better Alternatives to Fullerenes for Organic Electronics? *Chem. Commun. (Camb.)* **2018**, *54* (98), 13763-13772.
146. Delgado, M. C.; Kim, E. G.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J. L., Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: a Density Functional Theory Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3375-87.
147. Rocard, L.; Goujon, A.; Hudhomme, P., Nitro-Perylenediimide: An Emerging Building Block for the Synthesis of Functional Organic Materials. *Molecules* **2020**, *25* (6).
148. Delaporte, N.; Trudeau, M. L.; Belanger, D.; Zaghbi, K., Protection of LiFePO₄ against Moisture. *Materials (Basel)* **2020**, *13* (4).
149. Porcher, W.; Moreau, P.; Lestriez, B.; Jouanneau, S.; Guyomard, D., Is LiFePO₄ Stable in Water? *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (1).
150. Bella, F.; Gerbaldi, C.; Barolo, C.; Gratzel, M., Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (11), 3431-73.

Chapitre 2 Méthodes expérimentales et de caractérisation

Plutôt que de rassembler les techniques expérimentales selon leur fonctionnement, ce chapitre se veut plutôt axé sur la méthodologie et la chronologie qui ont servi de trame aux travaux de thèse présentés. Les paragraphes I et II sont ainsi exclusivement composés de techniques de spectroscopie qui ont permis de prouver le concept de la photobatterie. La spectroscopie repose sur l'interaction entre la matière et un rayonnement incident via un échange de quantité finie d'énergie (quantum) qui selon la longueur d'onde, peut provoquer des transitions électroniques (1-10 eV), vibrationnelles ou rotationnelles (0.1-1 eV), ou encore l'émission de photons par la matière irradiée (Figure 2-1). Par la suite, le paragraphe III explique la mise au point de la photobatterie via l'analyse de la compatibilité chimique des matériaux, l'analyse d'un polymère liant développé et la configuration particulière du dispositif mis au point. Dans le paragraphe IV, les techniques de caractérisation électrochimiques de ce dernier sont détaillées et comparées avec un rappel de la littérature.

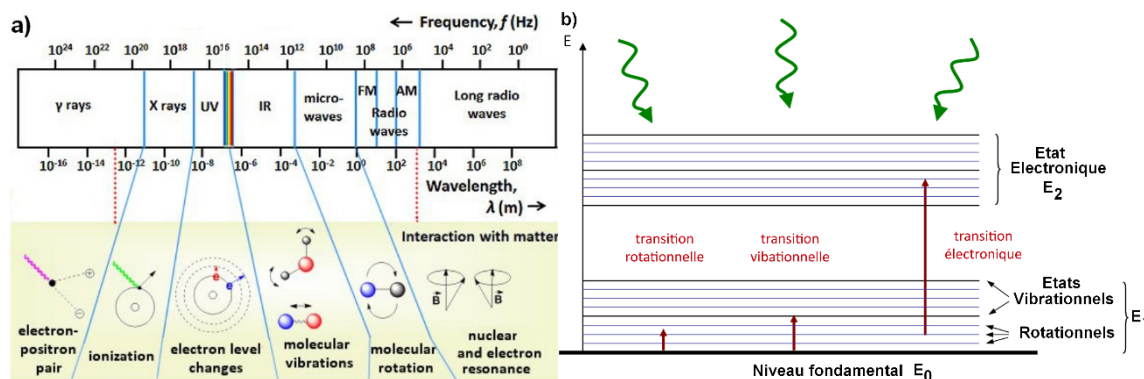


Figure 2-1 : a) Spectre électromagnétique et interaction avec la matière,¹⁵¹ b) Représentation des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels de la matière.¹⁵²

I- Compatibilité électronique des matériaux

1) Spectroscopie photoélectronique UV (UPS)

Cette technique a été utilisée dans le projet afin de déterminer les niveaux électroniques du LFP et du PDI à l'état solide, pour prouver que le transfert d'électron désiré était possible. En effet, l'UPS repose sur la photoionisation, c'est-à-dire sur l'émission d'électrons d'un matériau suite à une irradiation, par effet photoélectrique. Or d'après ce dernier, lorsqu'un photon incident a une énergie supérieure au travail de sortie des électrons d'un matériau irradié, c'est-à-dire à l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide, l'excès d'énergie est donné à l'électron émis sous forme d'énergie cinétique (E_c ou KE) puisque ce dernier n'a pas d'énergie potentielle (Équation 2-1). Ainsi, on peut déduire certains niveaux électroniques d'un échantillon par rapport à l'énergie des électrons arrachés.

$$E_c = h\nu - BE = 21.2\text{eV} - BE$$

Équation 2-1 : Formule d'Einstein pour l'énergie cinétique E_c des photoélectrons.

$h\nu$ = énergie des photons incidents, 21.2eV dans le cas d'une source He(I) (eV)
BE = « *binding energy* », énergie de liaison des électrons (eV).

Pour se faire, les électrons émis résultant de l'ionisation sont soumis à un champ électrique entre deux plaques métalliques qui modifie leur trajectoire. Étant donné que les électrons qui circulent le plus rapidement sont les moins déviés, ils sont triés selon leur énergie cinétique grâce à un détecteur qui les dénombre dans leur ordre d'arrivée.¹⁵³ Les électrons d'énergie cinétique la plus faible donnent une information sur leur travail de sortie (WF), et donc sur l'énergie du niveau de Fermi (E_F) du matériau par rapport au vide. Ils peuvent être difficiles à détecter, aussi il est d'usage de leur apporter un surplus d'énergie cinétique pour qu'ils puissent se rendre jusqu'au détecteur, en appliquant un potentiel à l'échantillon. On retranche ensuite ce surplus connu pour obtenir la valeur exacte de l'énergie cinétique des électrons détectés. Les électrons d'énergie cinétique maximale proviennent du maximum de la bande de valence (VBM ou HOMO) et leur énergie donne une indication sur la structure de bande du matériau. D'après la structure de bande des métaux (Figure 1-7), leur VBM et le niveau de Fermi coïncident, ce qui

n'est pas le cas pour les SC, d'où un décalage sur leur spectre UPS comme représenté en Figure 2-2.

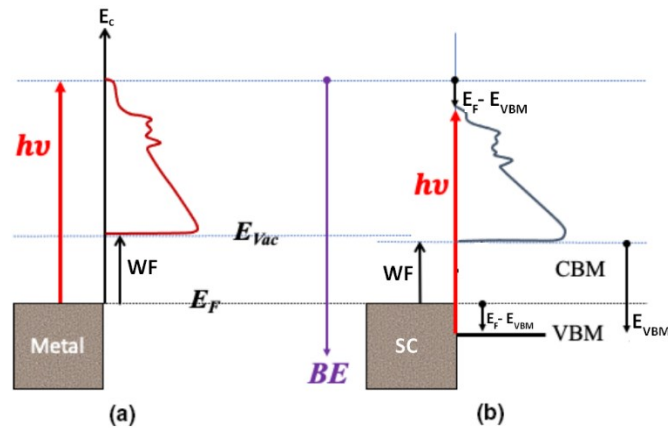


Figure 2-2 : Schéma des niveaux d'énergie d'un métal **(a)** et d'un SC **(b)** et obtention via un spectre UPS. Adaptée de ¹⁵⁴ (*free access*).

L'échange d'énergie étant relativement faible via cette technique dont l'irradiation atteint 10 à 45 eV (UV), seuls les électrons de valence peuvent être arrachés à l'attraction du noyau et éjectés du matériau, tandis que d'autres techniques employant des irradiations d'énergie plus importantes permettent l'étude des électrons de cœur (200-2000 eV pour la spectroscopie photoélectronique X non discutée ici). De plus, la profondeur de pénétration est limitée à environ 3 nm. Comme il s'agit de l'extrême surface des échantillons, ils sont placés dans un ultravide durant la mesure (10^{-8} mbar) pour éviter toute contamination atmosphérique.

2) Spectroscopie UV-Visible

La technique d'absorption UV-visible a été largement utilisée au cours de cette thèse, notamment en amont et en complément de la spectroscopie de fluorescence, car elle permet d'obtenir rapidement les longueurs d'onde auxquelles exciter une molécule afin d'en étudier son émission (I.3). Cette technique repose sur l'absorbance par la matière de longueurs d'onde comprises entre 100 et 800 nm. Selon la structure des composés, une transition électronique est permise si le photon incident de l'irradiation apporte une énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques (Équation 1-1), permettant ainsi à un électron de passer du niveau fondamental à un niveau excité.

En solution, on mesure l'absorbance d'un matériau en le plaçant entre un faisceau incident de longueur d'onde connue et un détecteur. Après irradiation sur une plage de longueurs d'ondes choisies, on obtient l'intensité du faisceau après son passage au travers de l'échantillon qui est plus ou moins diminuée par rapport à l'intensité incidente selon la valeur du coefficient d'absorption molaire, ϵ (en L/(mol·cm)). Ce dernier dépend du composé et de l'intensité des transitions possibles. Il définit donc son habilité à absorber à une longueur d'onde donnée.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon [i] l}$$

Équation 2-2 : Loi de Beer-Lambert.³⁷

| I_0 = intensité du faisceau incident
| I = intensité du faisceau après passage par l'échantillon.

On déduit l'absorbance du composé de cette façon :

$$A = \epsilon [i] l \text{ ou } A = \log(I_0/I)$$

Équation 2-3 : Formule de l'absorbance, A.³⁷

| $[i]$ = concentration de l'échantillon (mol/L)
| l = longueur de l'échantillon traversé par le faisceau (cm).

3) Spectroscopie de fluorescence

a) Principe

Suite à l'excitation de la matière par absorption de photons de l'UV-visible (flèches bleues, Figure 2-3), les électrons promus à des niveaux d'énergie supérieurs perdent cette énergie pour revenir à l'état fondamental. Cette relaxation peut avoir lieu selon des processus radiatifs (flèches droites) ou non radiatifs (flèches courbées).

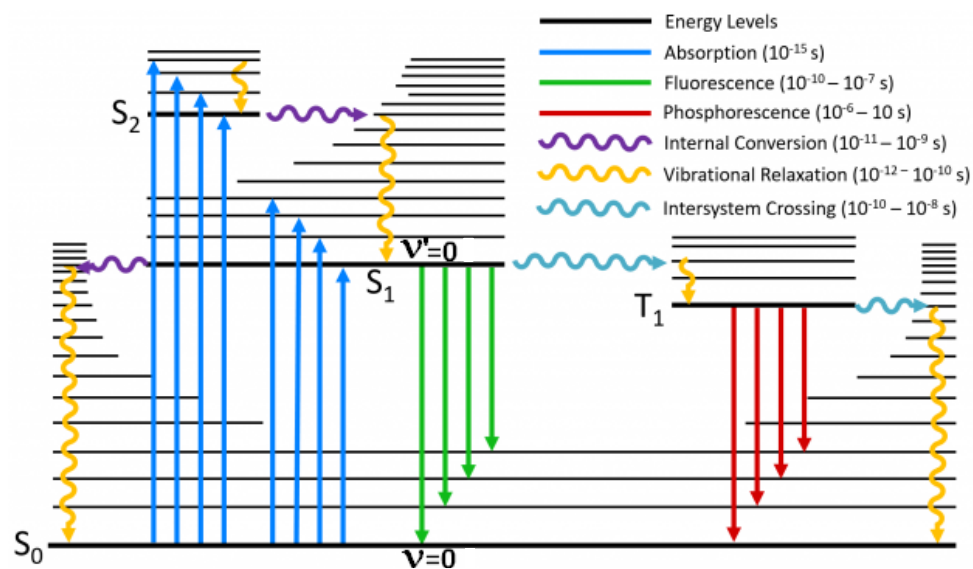


Figure 2-3 : Diagramme de Jablonski et cinétiques associées. ¹⁵⁵

Le spectre de fluorescence a une structure vibrationnelle caractéristique de l'état énergétique le plus bas et la fluorescence a lieu à des longueurs d'ondes plus élevées que celles de la radiation incidente, comme illustré en Figure 2-4. De plus, les deux spectres sont généralement symétriques puisque selon le principe de Frank-Condon, la masse des noyaux beaucoup plus élevée que celle des électrons fait en sorte que lorsqu'une transition électronique se produit, elle est quasiment instantanée pour le noyau et il n'y a pas de changement de sa position relative, ce qui ne modifie pas la structure vibrationnelle et donne lieu à des pics identiques en absorption et en émission. ¹⁵⁶

De plus, étant donné que les phénomènes de relaxation vibrationnelle (flèche jaune) et de conversion intersystème (flèche mauve) sont plus rapides que l'émission de fluorescence, à la suite de l'absorption, il se produit une désexcitation non radiative jusqu'au plus bas niveau vibrationnel de l'état excité avant l'émission radiative spontanée. Pour cette raison, alors que l'absorption 0-0 est supposée coïncider avec la fluorescence 0-0 (Figure 2-3 et Figure 2-4), donnant une longueur d'onde qui correspond à la différence énergétique entre la LUMO et la HOMO du composé, en pratique, un léger décalage appelé « écart de Stokes » résulte de la désexcitation non radiative. Ce phénomène peut également être amplifié en cas de collisions avec les molécules de solvant. Enfin, selon la loi de Kasha, étant donné que la désexcitation non

radiative se produit toujours avant la fluorescence, la position des pics sur le spectre de fluorescence est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Vavilov y a ajouté que cette règle s'appliquait également au rendement quantique (définition en I.3.e).^{37,156}

La Figure 2-4 illustre l'absorption et l'émission de fluorescence en solution. Dans ce contexte, les molécules sont libres de leurs mouvements et non contraintes, sauf par les collisions avec le solvant, ce qui cause un élargissement des bandes, par rapport à des pics qui auraient été très fins dans le cas d'un milieu gazeux. Ce phénomène est encore plus visible à l'état solide, lorsque les molécules sont très contraintes, et se traduit par des bandes très larges.

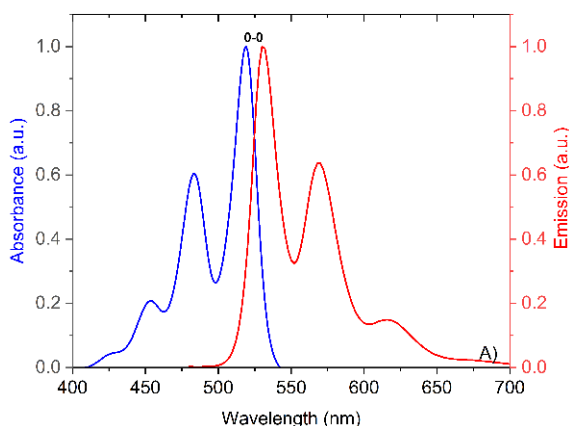


Figure 2-4 : Absorption (—) et émission (—) du PDI en solution. (Figure 3-7). Reproduite avec la permission de ³⁵ © 2022 American Chemical Society.

Un schéma de fonctionnement du fluorimètre Edinburgh Instruments FLS-920 utilisé est représenté en Figure 2-5. Lors des mesures (hors temps de vie), une source excitatrice de xénon illumine l'échantillon qui devient alors excité et émet une certaine fluorescence, ensuite détectée. Les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission sont renseignées avec un $\Delta\lambda$ et permettent de régler les monochromateurs respectifs. Dans le cas de la mesure du temps de vie de fluorescence, un laser pulsé est utilisé à la place de la source excitatrice de xénon.

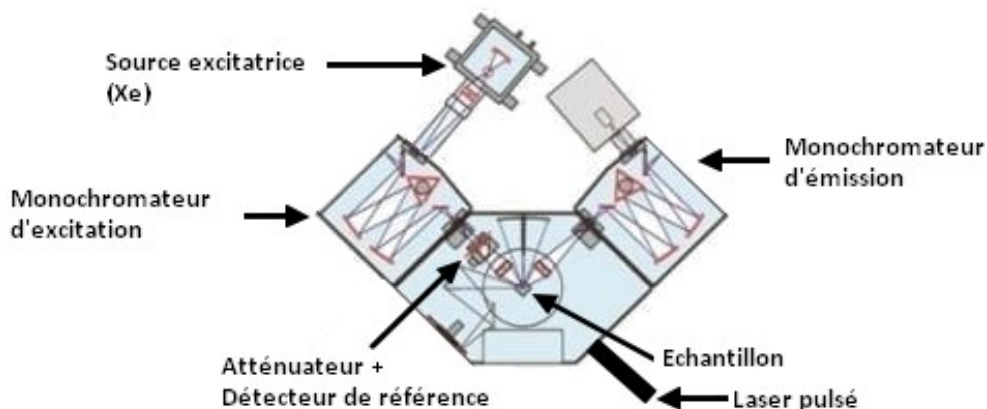


Figure 2-5 : Schéma de fonctionnement du FLS-920, Edinburgh Instruments (adaptée de ¹⁵⁷).

b) Spectres d'émission par excitation synchrone

La technique d'excitation synchrone a été utilisée afin de mesurer l'absorbance d'échantillons solides. Pour se faire, on effectue un balayage d'excitation sur une plage choisie, et on mesure l'émission à cette même longueur d'onde. L'intensité du spectre d'émission d'une référence transparente aux longueurs d'ondes incidentes (substrat) peut être comparée avec celle de l'échantillon, et la différence obtenue en chaque point permet d'obtenir un spectre de l'intensité des longueurs d'ondes absorbées.

De plus, grâce à l'utilisation d'une sphère d'intégration extrêmement réflexive en tant que porte échantillon, l'irradiation incidente et l'émission sont réfléchies dans toutes les directions de l'espace, annulant tout effet d'anisotropie de l'échantillon solide.

c) Spectre d'émission

Pour mesurer un spectre d'émission, on excite le composé à une longueur d'onde constante et on détecte les photons émis par fluorescence sur une plage de longueurs d'onde choisie. Étant donné que l'intensité de fluorescence dépend de la longueur d'onde d'excitation, on choisit préférentiellement cette dernière là où l'absorption est élevée.

d) Spectre d'excitation

Pour réaliser un spectre d'excitation, le monochromateur est fixé au maximum d'émission connu du composé. On fait ensuite varier la longueur d'onde d'excitation sur une plage choisie,

et on enregistre l'intensité de l'émission à λ fixe. On obtient un spectre de l'intensité relative de la fluorescence sur une gamme de longueurs d'onde d'excitation. Dans le cas où pour ce composé, l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'absorption (donc qu'il n'y a pas de mécanismes de désexcitation autres à cause d'agrégats, de complexes, etc.), le spectre d'absorbance et le spectre d'excitation sont supposément identiques.

e) Rendement quantique

Le rendement quantique donne une information sur le pourcentage de photons absorbés qui ont effectivement été utilisés pour émettre une fluorescence. Il se mesure grâce à une sphère d'intégration avec une lampe calibrée pour détecter la fluorescence de l'échantillon émise dans toutes les directions de l'espace.

$$\Phi_f = \frac{N_{\text{émis}}}{N_{\text{absorbés}}} = \frac{k_f}{k_{CI} + k_{CIS} + k_f}$$

Équation 2-4 : Calcul théorique du rendement quantique de fluorescence.³⁷

Φ_f = rendement quantique de fluorescence
 $N_{\text{émis}}, N_{\text{absorbés}}$ = nombre de photons émis et absorbés
 k_f, k_{CI}, k_{CIS} = constantes de cinétique associées aux phénomènes de Figure 2-3 et Tableau 2-1.

$N_{\text{émis}}$ et $N_{\text{absorbés}}$ s'obtiennent via deux mesures, chacune faite sur une référence (solvant ou substrat pour un échantillon respectivement en solution ou solide) et sur l'échantillon.

- On excite à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'échantillon et on mesure l'émission à cette même longueur d'onde.
- On excite à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'échantillon et on mesure l'émission sur une large gamme de longueur d'ondes.

On obtient quatre spectres tel que représenté en Figure 2-6. Par intégration, on peut calculer Φ_f selon l'Équation 2-5.

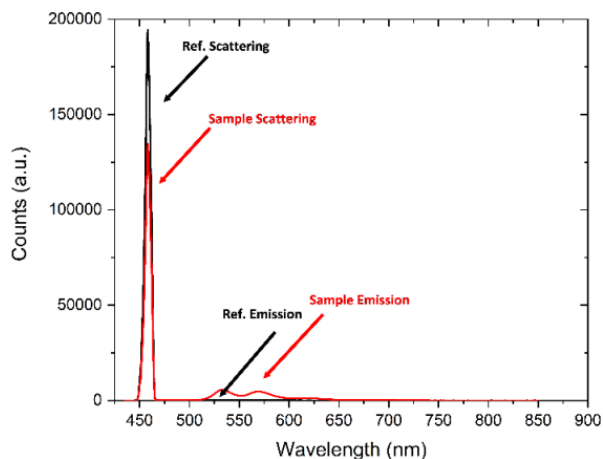


Figure 2-6 : Spectres obtenus pour le calcul du rendement quantique.

$$\phi_f = \frac{\text{Aire de l'émission de l'échantillon à } \lambda > \lambda_{\max} - \text{Aire de l'émission de la référence à } \lambda > \lambda_{\max}}{\text{Aire de l'émission de la référence à } \lambda_{\max} - \text{Aire de l'émission de l'échantillon à } \lambda_{\max}}$$

Équation 2-5 : Calcul pratique du rendement quantique de fluorescence.

Les constantes de cinétiques des phénomènes sont résumées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Transitions électroniques suivant une irradiation et cinétique associée.

Absorption	$S_0 + h\nu \rightarrow S^*$	$v_{\text{abs}} = I_{\text{abs}}$
Relaxation vibrationnelle	$S^* \rightarrow S_0$	$v_{\text{IC}} = k_{\text{IC}} [S^*]$
Conversion intersystème	$S^* \rightarrow T$	$v_{\text{ISC}} = k_{\text{ISC}} [S^*]$
Émission de fluorescence	$S^* \rightarrow S_0 + h\nu$	$v_f = k_f [S^*]$

f) Temps de vie

Dans ce contexte, le temps de vie correspond au temps pendant lequel la molécule demeure excitée avant d'émettre un photon pour relaxer. Pour mesurer le temps de vie, on excite brièvement et intensément le composé grâce à un laser pulsé de longueur d'onde et de fréquence de pulsation choisies, et on compte le nombre de photons à différents temps suivant cette impulsion. On obtient alors une fonction exponentielle négative (Figure 2-7) :

$$\frac{d[S^*]}{dt} = -(k_{Cl} + K_{ClS} + k_f) [S^*]$$

$$\frac{d[S^*]}{[S^*]} = -dt (k_{Cl} + K_{ClS} + k_f)$$

$$[S^*]_t = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0}$$

$$\text{Avec } \tau_0 = \frac{1}{(k_{Cl} + k_{ClS} + k_f)}$$

Équation 2-6 : Définition du temps de vie excité.³⁷

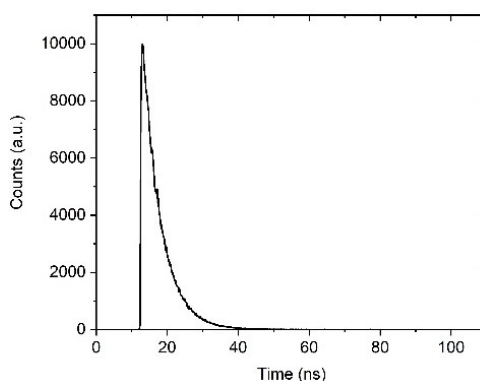


Figure 2-7 : Mesure du temps de vie d'émission du PDI en solution. (Figure 3-12). Reproduite avec la permission de ³⁵ © 2022 American Chemical Society.

Le temps de vie est intrinsèque aux composés et ne peut être affecté que par des facteurs extérieurs tels que la température ou la présence de molécules désexcitantes dans le milieu. Le temps de vie d'un composé excité est généralement compris entre 10^{-12} et 10^{-7} s. Dans le cas des molécules organiques, ce dernier est d'autant plus long qu'il possède des cycles aromatiques qui délocalisent les électrons.

II- Preuve du transfert d'électron

1) Extinction (*quenching*) de fluorescence

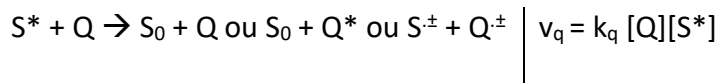
a) Principe

L'étude de l'extinction de la fluorescence du PDI a été menée en solution (chapitre 3) et à l'état solide (chapitre 4) en présence de LFP, dont le rôle de désexcitant (*quencher*) a été évalué.

En effet, l'extinction de la fluorescence d'une molécule est un processus de désexcitation non-radiatif, qui résulte d'une interaction entre le composé d'intérêt et un autre composé. Cette interaction peut être de type statique, via la formation d'un complexe non-fluorescent ou via une telle proximité des deux composés en solution que l'excitation et donc l'émission de fluorescence sont inhibées. On repère ce phénomène via la diminution de l'émission de fluorescence. L'interaction peut également être de type dynamique, c'est-à-dire qui fait suite à une diffusion entre l'espèce désactivante et le colorant excité. Dans ce cas, l'extinction de fluorescence peut résulter d'une collision, d'un transfert d'énergie (le désexcitant devient excité, le colorant retourne à l'état fondamental) ou d'un transfert électronique (le colorant excité devient un radical anionique ou cationique non émissif).^{158,159} C'est ce dernier phénomène qui concentre le cœur de l'étude, puisque le transfert d'électrons entre le LFP et le PDI est le socle fondamental du concept présenté dans ce doctorat. Notamment, la méthodologie en solution a permis une étude de la cinétique de l'extinction grâce aux lois de Stern-Volmer.

b) Loi de Stern-Volmer

L'équation pour l'extinction (*quenching*) et la cinétique associée sont écrites comme suit :



On a donc :

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_{CI} + k_{CIS} + k_f + k_q[Q]) * [S^*] = 0$$

$$D'où I_{abs} = (k_{CI} + k_{CIS} + k_f + k_q[Q]) * [S^*]$$

Finalement, le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie excité de la molécule sont modifiés la façon suivante par le *quenching* :

$$\Phi_f = \frac{v_f}{I_{abs}} = \frac{k_f}{(k_{CI} + k_{CIS} + k_f + k_q[Q])}$$

$$\tau = \frac{1}{(k_{CI} + k_{CIS} + k_f + k_q[Q])}$$

Or, pour rappel, en l'absence de *quenching* :

$$\Phi f_0 = \frac{v_f}{I_{abs}} = \frac{k_f}{(k_{CI} + k_{CIS} + k_f)}$$
$$\tau_0 = \frac{1}{(k_{CI} + k_{CIS} + k_f)}$$

D'où la loi de Stern-Volmer :

$$\frac{\Phi f_0}{\Phi f} = 1 + \frac{k_q}{(k_{CI} + k_{CIS} + k_f)} [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] = \frac{\tau_0}{\tau}$$

Équation 2-7 : Loi de Stern-Volmer. ^{37,160}

2) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (du nom de son inventeur, prix Nobel de physique en 1930) repose sur la désexcitation vibrationnelle des molécules, qui donne lieu à l'écart de Stokes (I.3.1). En effet, pour cette technique, les photons d'un laser incident induisent une vibration des liaisons au sein d'une molécule et il se produit alors une diffusion inélastique du faisceau car les photons résultants ont une énergie différente de ceux du laser. Comme le montre la Figure 2-8, une transition vibrationnelle est induite et il existe deux cas de figure : si les électrons étaient initialement à l'état fondamental, alors suite à l'absorption et à la désexcitation, le photon émis aura une énergie plus faible et une longueur d'onde plus élevée (Stokes); si les électrons étaient initialement excités, la vibration de la molécule est annihilée et l'énergie du photon émis est supérieure à celui du laser, d'où une longueur d'onde plus faible détectée (Anti-Stokes).^{161,162}

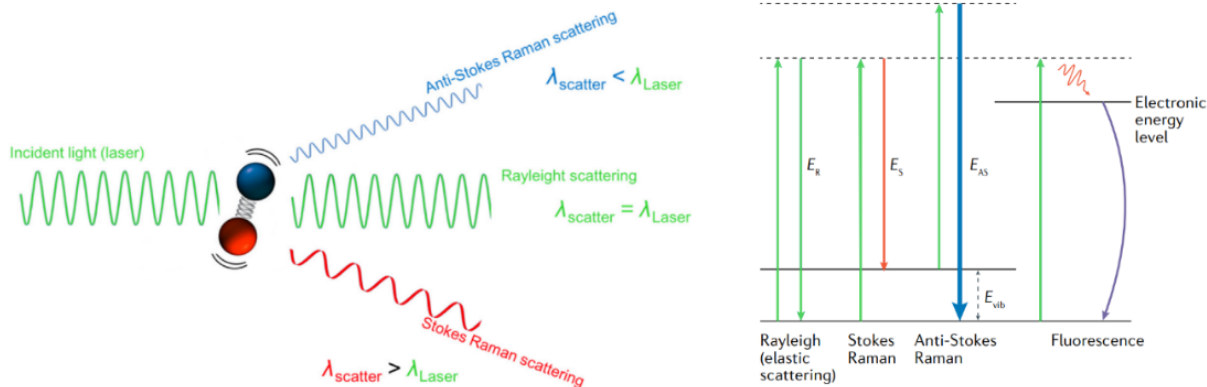


Figure 2-8 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman. Reproduites avec la permission de ¹⁶¹ ©2020 Elsevier et de ¹⁶³ ©2021 Springer Nature.

Un spectromètre Raman est composé d'une source monochromatique qui irradie l'échantillon via la lentille de l'objectif d'un microscope. En sortie, la diffusion élastique est filtrée, et le spectre Raman des diffusions inélastiques est donné en fonction du déplacement d'énergie (en cm^{-1}) des photons incidents suite à l'interaction avec la vibration des liaisons de la molécule. Le déplacement est indépendant de l'énergie du photon incident, donc de la longueur d'onde du laser source. En revanche, il est directement dépendant de la polarisabilité des liaisons, c'est-à-dire de leur déformabilité en présence d'un champ électrique, d'où la possibilité d'identifier une structure grâce au spectre obtenu. De plus, comme la polarisabilité dépend de la facilité avec laquelle les électrons au sein d'une liaison sont déplaçables, les molécules polaires ont souvent des faibles signaux en Raman (c'est le contraire en spectroscopie IR, voir III.1.a) car les atomes électro-négatifs retiennent intensément les électrons.

De plus, le déplacement est différent lorsqu'il se produit une perturbation de l'environnement local qui modifie lui-même la polarisabilité.¹⁶¹ C'est ce phénomène qui sera exploité dans le chapitre 4 afin de prouver grâce à la spectroscopie Raman qu'un transfert électronique se produit d'un composé au PDI, car la modification de la densité électronique modifie directement la polarisabilité d'une liaison et donc la position des pics. De plus, si le phénomène de fluorescence se produit au sein du PDI, alors le signal va complètement éclipser le spectre Raman qui ne sera composé que d'une très large bande. L'extinction de fluorescence visible en Raman (flèche mauve, Figure 2-8) complète donc l'étude du chapitre 4.

3) Mesures dynamiques : problématique

Afin de démontrer le transfert d'électrons entre le LFP et le PDI, une preuve expérimentale de la formation d'un radical anionique (en rouge dans la Figure 2-9) a été cherchée. En effet, sa mise en évidence aurait prouvé que les événements (1) et (2) avaient bien eu lieu et une cinétique aurait également pu être confirmée et affinée.

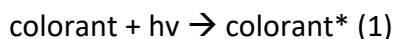


Figure 2-9 : Rappel de la Figure 1-47.

a) Spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire

i) Principe

La spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire permet d'étudier les différences entre le spectre d'absorbance d'un composé neutre et le radical anionique ou cationique résultant d'un processus photochimique, puisque ceux-ci sont connus pour être différents.¹⁶⁴ Dans notre cas, le but était donc d'exciter le PDI seul puis en présence de LFP et de s'intéresser au spectre d'absorbance résultant qui devrait être différent à $t > t_0$ si un transfert d'électron s'était bien produit dans le temps imparti avant la désexcitation. Sur le schéma de fonctionnement (Figure 2-10), la « pompe » représente le laser pulsé qui permet d'exciter l'échantillon, tandis que la « probe » traverse l'échantillon pour détecter son absorbance partielle. Finalement, la comparaison de l'absorbance initiale avec celle à différents délais après l'excitation permet d'observer la formation d'un radical (espèce transitoire) ainsi que sa cinétique d'apparition et de disparition.

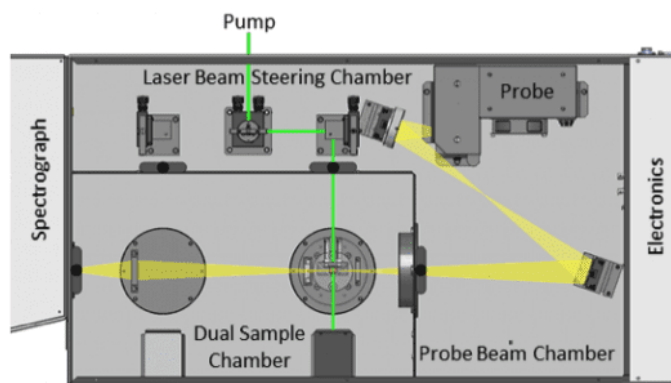


Figure 2-10 : Spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire.¹⁶⁵

Tout d'abord, le spectre d'absorbance du PDI réduit électrochimiquement (colorant \cdot^-) a été mesuré pour paramétrer au mieux le spectroscopie d'absorbance de l'état transitoire.

ii) Spectroélectrochimie

La spectroélectrochimie combine l'application d'un potentiel à un échantillon et la mesure de son spectre d'absorbance dans l'UV-visible. Cette dernière permet de repérer la formation d'un radical anionique ou cationique suite à une réduction ou à une oxydation électrochimique, qui se traduit par un changement d'absorbance de ce nouveau composé par rapport à celui qui est neutre. Pour réaliser ce type d'expérience, on peut par exemple employer une cuvette et une électrode combinée (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence) percée qui permet la mesure de l'absorbance exactement là où le potentiel est appliqué, donc avant que le radical ne diffuse en solution et que la couleur ne s'y dissipe.

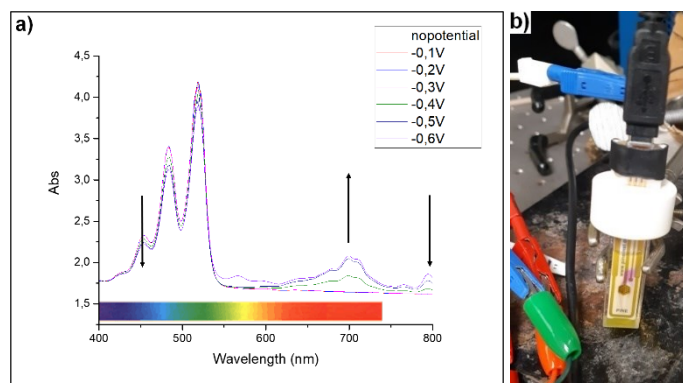


Figure 2-11 : **a)** Absorbance du PDI à différents potentiels de réduction appliqués et **b)** Dispositif expérimental et changement de couleur visible associé.

iii) Problématique

Un spectre d'absorbance similaire à celui obtenu via une réduction électrochimique, mais cette fois-ci lié au phénomène photophysique d'intérêt, n'a pas pu être obtenu en spectroscopie d'absorbance transitoire. La problématique qui s'est posée lors des mesures est liée à la cinétique de formation du radical, trop rapide par rapport à l'équipement utilisé (ns). En effet, un appareillage permettant de mesurer le spectre d'absorbance à des délais plus rapprochés de l'excitation (ps) était nécessaire et non disponible au cours de ce doctorat. L'information que la cinétique était sub-nano a cependant été déduite de cette problématique.

b) Résonance paramagnétique électronique (EPR)

La preuve de l'existence d'un radical a également été cherchée grâce à l'emploi de la résonance paramagnétique électronique (EPR). Cette technique repose sur la propriété des électrons non appariés d'absorber puis de rémettre l'énergie d'un rayonnement micro-onde (10 GHz) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique (<1 T) qui lève la dégénérescence des états de nombre quantique de spin.³⁷ Cette absorption à une fréquence particulière donne lieu à un signal qui, s'il est observé, prouve la présence d'un radical dans le milieu. Ainsi, le spectre du PDI seul a été comparé avec celui de PDI mélangé à du cLFP dans l'espoir de voir se succéder respectivement une ligne plate puis un signal, mais pour les exactes mêmes raisons que dans la technique précédente, cet essai n'a pas fonctionné et justifie l'absence de preuve de transfert électronique via des techniques dynamiques dans ce manuscrit.

III- Mise au point de la photobatterie

1) Compatibilité des matériaux

a) Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) a été utilisée afin vérifier la stabilité chimique des composants de la photoélectrode (chapitre 4) et la structure du polymère p(PDI-EO) (EO : oxyde d'éthylène) synthétisé (chapitre 5). En effet, puisque cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement IR par un composé aux fréquences spécifiques de vibration des liaisons qu'il contient, elle permet d'identifier ces dernières. Les liaisons entre deux atomes différents

représentent en fait un dipôle électrique qui oscille avec une fréquence caractéristique liée à la masse des deux atomes et à la force de la liaison dans laquelle ils sont engagés. Ainsi, si le dipôle est irradié par un rayonnement qui possède cette fréquence, ce dernier peut transmettre son énergie à la liaison qui va alors vibrer en résonance (transition vibrationnelle). Pour que l'absorption soit détectée, il faut que cette dernière induise un changement du moment dipolaire de la liaison, c'est-à-dire un changement de la distribution de la charge. Parmi les vibrations moléculaires, celles qui sont actives en spectroscopie IR sont celles représentées en Figure 2-12 : élongation de liaison (ν) et variation d'angles de liaison (δ).^{161,166}

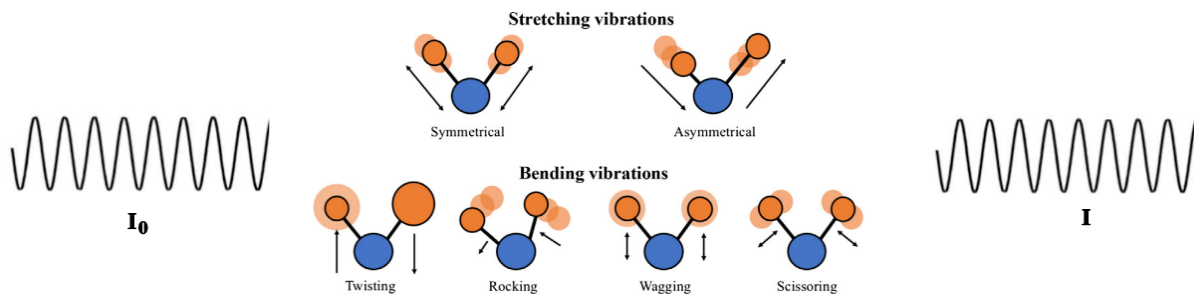


Figure 2-12 : Différents modes de vibration observés en IR. Adaptée avec la permission de¹⁶¹
©2020 Elsevier.

La spectroscopie IR peut être réalisée en mode transmission, réflectance (non étudiés ici) ou réflectance totale atténuée (ATR). En ATR, un rayonnement se propage dans un milieu d'indice de réfraction supérieur à celui de l'échantillon et pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, il y a réflexion totale à l'interface qui sépare les deux milieux et l'onde évanescente qui subsiste pénètre dans l'échantillon. En pratique, on place l'échantillon au contact d'un cristal de diamant (fort indice de réfraction) qui sert de guide d'onde au rayonnement et permet à l'onde évanescente d'interagir en surface avec l'échantillon. Finalement, le faisceau détecté I a une intensité plus faible que le faisceau incident I_0 et on obtient l'absorbance via l'Équation 2-3.¹⁶⁷

Le faisceau incident I_0 contient une combinaison de multiples fréquences produite à partir d'une source polychromatique qui traverse un interféromètre de Michelson. Ce dernier est composé d'un ensemble de miroirs dont l'un est déplacé pour périodiquement bloquer chaque longueur d'onde de façon à obtenir un interférogramme de la source. C'est ensuite la transformée

de Fourier qui permet l'obtention d'un spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde à partir de la donnée de la position du miroir.¹⁶⁶

b) Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique qui permet de déterminer la cristallinité d'un échantillon (et sa structure cristalline le cas échéant) via la diffraction par certains plans cristallins d'un faisceau incident appartenant au domaine de 1 à 100 nm (voir Figure 2-1). Dans le cadre du projet, elle a été utilisée pour vérifier la stabilité de la structure du LFP (cristallin) vis-à-vis du colorant suite à des essais électrochimiques (chapitre 4), ainsi que pour comparer la cristallinité du PDI et du polymère p(PDI-EO) correspondant (chapitre 5).

Le rayonnement X est produit grâce à au bombardement d'une cible métallique par des électrons qui résultent d'une tension appliquée entre la cible et une autre électrode. Selon le métal de la cible (cuivre ici), différentes longueurs d'ondes monochromatiques sont obtenues. Le rayonnement est dirigé sur l'échantillon à différents angles connus et est diffracté car les obstacles rencontrés dans l'échantillon et les ondes incidentes sont de dimensions similaires. Plus l'échantillon est ordonné, plus le phénomène se produit et donne lieu à des interférences. Ceci dépend donc à la fois de la longueur d'onde du rayonnement incident et de l'orientation des plans cristallins rencontrés, comme illustré par la loi de Bragg^{168,169} (Équation 2-8 et Figure 2-13). Ainsi, pour la mesure, un détecteur dont l'angle avec l'échantillon est identique à celui de la source permet de quantifier les interférences constructives du faisceau diffracté. Suite à un balayage de l'échantillon sur une plage d'angles incidents, on obtient un diffractogramme qui contient des pics à certains angles, qui rend compte de la structure cristalline du matériau.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Équation 2-8 : Loi de Bragg.

d = distance entre deux plans cristallins successifs (m)
θ = angle du rayon incident (°)
n = un entier
λ = longueur d'onde incidente (m).

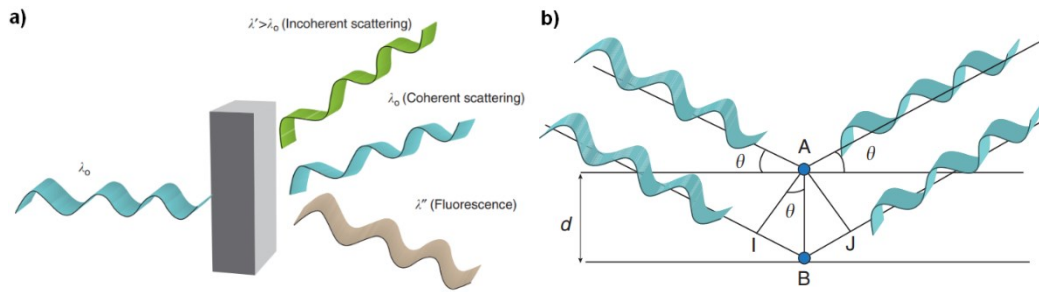


Figure 2-13 : a) Phénomènes suivant une radiation X et b) illustration de la loi de Bragg.¹⁶⁹

2) Photoélectrodes

a) Microscopie à épifluorescence

La microscopie à fluorescence a été utilisée dans le but d'observer l'homogénéité du PDI et du polymère liant dans des photoélectrodes, via leur fluorescence respective dans la composition de ces dernières (chapitres 4 et 5). Cet équipement combine un microscope optique avec une source excitatrice et différents filtres. L'épifluorescence est un cas particulier pour lequel le rayonnement incident en provenance de la source excitatrice arrive au-dessus de l'échantillon, plutôt que par en-dessous. L'observation se fait ainsi en mode « réflexion » comme schématisé sur la Figure 2-14. Le filtre d'excitation permet de sélectionner la longueur d'onde incidente dans la lumière blanche de la source au xénon. Une fois excité, l'échantillon émet un faisceau parasite de rétro-diffusion qui est réfléchi par le miroir dichroïque, tandis que la fluorescence de longueur d'onde plus élevée est transmise. Enfin, le filtre d'émission permet de bloquer le faisceau d'excitation résiduel et laisse passer la fluorescence pour l'observation.¹⁷⁰

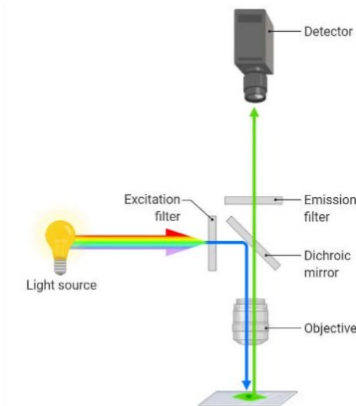


Figure 2-14 : Schéma de la microscopie à épifluorescence (adaptée de ¹⁷¹).

b) Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (SEM) a permis d'observer la microstructure et l'homogénéité des électrodes et des photoélectrodes composites du dessus et de façon transverse (détails dans les chapitres 4 et 5). Cette technique, basée sur l'interaction entre un échantillon et un faisceau d'électrons qui balaye sa surface, se distingue de la microscopie optique pour sa plus faible résolution (nm) qui n'est pas limitée par la diffraction du rayonnement incident. Cependant, dans le cas d'un SEM classique, l'échantillon analysé doit être conducteur électronique (intrinsèquement ou suite à un dépôt de surface) pour évacuer les charges, et la chambre doit être mise sous un vide poussé (10^{-5} bar) afin de conserver la finesse du faisceau incident qui peut être limitée par les interactions avec des particules atmosphériques. Plusieurs détecteurs peuvent être utilisés :

- Les électrons primaires peuvent être rétrodiffusés en cas de collision quasi élastique avec les électrons des atomes de l'échantillon. Leur énergie est alors proche de l'énergie initiale et d'autant plus élevée que le numéro atomique de l'atome percuté est élevé. Ce phénomène permet d'obtenir une carte des numéros atomiques en fonction du contraste de l'image.
- Les électrons incidents peuvent subir des collisions inélastiques avec des électrons de valence, ce qui provoque une émission d'électrons secondaires de faible énergie (5 à 10 eV). Aussi, seuls les électrons émis proches de la surface ont assez d'énergie pour être éjectés. La source principale du contraste sur les images résulte donc de la grande variation de l'intensité de l'émission en fonction de l'angle d'incidence ou de la distance du faisceau primaire, ce qui permet de visualiser le microrelief de la surface de l'échantillon.
- Il peut se produire une interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de cœur de l'échantillon qui induit l'éjection d'un électron secondaire. Finalement, une lacune électronique est créée d'où des transitions électroniques qui peuvent donner lieu à une émission de photons X qui permettent une analyse élémentaire.¹⁷²

Dans notre cas, la détection d'électrons rétrodiffusés a permis d'observer la répartition du LFP contenant du fer ($Z=26$ plus élevé que C, H, O, N); la détection d'électrons secondaires a donné

des indications sur la morphologie tridimensionnelle de l'électrode; la détection des photons X a permis de valider qualitativement l'orientation dans l'échantillon d'un point de vue pratique.

c) Mesure de l'aire de surface (BET)

L'aire de surface des particules des différentes poudres carbonées a été mesurée grâce à la technique qui repose sur la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET), qui se base sur l'hypothèse que les mêmes forces à l'origine de la condensation sont responsables de l'adsorption. L'idée était de mettre en lien la probabilité de transfert d'électron entre le colorant et ces différentes particules en fonction de leur surface spécifique, puisqu'à l'état solide, le caractère interfacial de ce transfert a été étudié (chapitre 4).

Pour cette mesure, on pèse quelques grammes de poudre à analyser qu'on place dans un tube en verre et on dégaze d'abord par injection d'azote en continu dans le tube chauffé pendant environ 1h, afin de retirer toutes les espèces potentiellement adsorbées. Par la suite, un tube de référence et le tube contenant l'échantillon sont immergés dans de l'azote liquide et mis sous vide. De l'hélium est injecté afin de mesurer le volume mort de chacun des tubes et un nouveau vide est appliqué pour l'évacuer. Du N₂ circule ensuite en continu dans chacun des tubes toujours immergés à -196 °C puisqu'à cette température, le N₂ injecté condense et s'adsorbe dans les pores et en surface de la poudre via des forces attractives de Van Der Waals. Au fur et à mesure, la pression de N₂ dans le tube s'équilibre et finalement, l'équation de BET appliquée à P/P₀ donne un résultat linéaire (tant que P/P₀ = 0.05-0.35). D'après l'Équation 2-9, l'intersection avec l'axe des ordonnées en 1/n_mC et la pente égale à (C-1)/(n_mC) permettent d'obtenir n_m.

$$\frac{1}{n((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{(C - 1)(P/P_0)}{n_m * C}$$

Équation 2-9 : Équation BET.¹⁷³

n = quantité de matière absorbée (mol)

n_m = quantité de matière dans une monocouche (mol)

C = constante qui caractérise l'intensité relative de l'interaction entre la surface et la première couche, par rapport aux couches suivantes (adsorbant/adsorbat vs adsorbat/adsorbat)

P = pression dans le tube (Pa)

P₀ = pression de vapeur saturante du gaz injecté (Pa).

Grace à n_m , il est possible de faire la corrélation avec l'aire de surface totale S de la poudre étudiée (incluant les pores accessibles), connaissant l'aire de chaque atome d'azote.

$$S = n_m * N_A * \sigma$$

Équation 2-10 : Calcul de l'aire de surface via l'équation de BET.¹⁷⁴

N_A = nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 σ = aire d'un atome d'azote dans la monocouche (m^2).

d) Mesure de conductivité électronique surfacique

La mesure de la conductivité électronique des électrodes et des photoelectrodes a été utile au projet afin de déterminer l'influence du PDI (chapitre 4) et du polymère p(PDI-EO) (chapitre 5) sur cette propriété déterminante pour la performance en électrochimie. Le substrat pour les encres d'électrodes et de photoélectrodes était du PET dont l'une des faces était couverte d'ITO, afin de permettre la collection des charges sur une surface transparente (détaillé en III.4). Ainsi, la résistance transverse n'était pas mesurable et la mesure de la résistance planaire a été effectuée. Pour se faire, la méthode à quatre pointes a été utilisée tel qu'illustré en Figure 2-15. Il s'agit de la mesure de la résistance latérale sur une surface d'aire connue, indépendamment de celle-ci. Un courant continu est appliqué entre les deux pointes extérieures et le voltage résultant est mesuré entre les deux pointes dites « internes ». L'intérêt est qu'aucun courant ne circule entre ces dernières, donc les résistances des fils et de contact n'influencent pas la mesure et la loi d'Ohm qui permet de retrouver la résistance planaire R_s ne les prend pas en compte.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} * \frac{\Delta V}{I}$$

Équation 2-11 : Équation pour le calcul de la résistance surfacique.¹⁷⁵

ΔV = voltage mesuré lors de l'application du courant (V)
 I = courant appliqué (A).

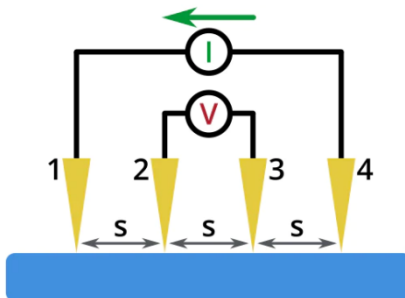


Figure 2-15 : Illustration de la mesure de résistance planaire.¹⁷⁵

3) Cas particulier du polymère liant p(PDI-EO)

a) Pureté et masse molaire

i) Résonance magnétique nucléaire (NMR)

La résonance magnétique nucléaire (NMR) a été employée au cours du projet pour identifier la structure du polymère synthétisé (chapitre 5) en complément de la FTIR. Il s'agit d'une technique de spectroscopie qui repose sur l'interaction entre un noyau atomique et un champ magnétique. En effet, les noyaux atomiques sont caractérisés par un nombre quantique de spin, entier ou demi-entier, qui définit le sens dans lequel ils tournent sur eux-mêmes. Or si ce dernier est non nul, c'est à dire si le nombre de protons et le nombre de nucléons ne sont pas tous les deux pairs, alors en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques de spin sont dégénérés via l'effet Zeeman. La NMR exploite la capacité obtenue par l'espèce analysée d'absorber un champ électromagnétique de fréquence compatible avec la différence d'énergie résultant de cette dégénérescence. Cette fréquence de résonance du noyau atomique fait partie des radiofréquences (~500 MHz) mais sa valeur exacte dépend de l'intensité du champ magnétique qu'il ressent. Étant donné que les moments magnétiques de spin interagissent également avec le champ local (électrons de l'atome) et le champ des voisins (circulation d'électrons au sein des groupements voisins du noyau étudié), le champ magnétique total ressenti est différent du fort champ magnétique uniforme (5 T) appliqué B_0 (Équation 2-12), d'où l'intérêt de cette technique pour l'analyse de structures chimiques.

$$B = B_0 \times (1 - \sigma)$$

Équation 2-12 : Champ magnétique B modifié par la constante d'écran σ .

Finalement, un spectre NMR est représenté en fonction du déplacement chimique qui correspond à la fréquence de résonance du noyau étudié par rapport à un noyau étalon (Équation 2-13). Ce dernier est d'autant plus élevé que les éléments environnants sont électro-négatifs et créent un fort courant d'électrons à l'origine du champ magnétique local.

$$\delta = (\sigma_{ref} - \sigma_{échantillon}) \times 10^6$$

Équation 2-13 : Déplacement chimique δ .

| 10^6 = facteur multiplicatif permettant d'avoir des δ de l'ordre de l'unité (ppm).

En pratique, on peut utiliser la NMR à impulsion. Suite au fort champ magnétique, on applique un bref rayonnement électromagnétique du domaine des radiofréquences, en résonance avec les moments magnétiques et à 90° ou 180° par rapport au champ magnétique statique. L'axe du vecteur aimantation, qui est la résultante des moments magnétiques de spin, est modifié et son retour à l'équilibre aligné avec le champ statique est étudié via l'émission d'une onde sinusoïdale. Cette dernière dépend du nombre de noyaux mis en jeu et de leur environnement puisque les champs magnétiques locaux perturbent la réponse du retour à l'équilibre obtenue. Le signal est ensuite traité par transformée de Fourier qui donne des pics dont la position renseigne sur la fréquence absorbée, donc l'environnement du noyau. Le nombre de pics à une fréquence donnée renseigne sur le nombre de mêmes éléments voisins tandis que la taille relative des pics est proportionnelle au nombre de noyaux d'intérêt équivalents.^{37,176}

ii) Chromatographie par perméation sur gel (GPC)

La chromatographie par perméation sur gel (GPC) est une technique de séparation d'échantillons basée exclusivement sur leur taille en solution, soit leur volume hydrodynamique, équivalent à une sphère composée du soluté entourée de solvant. Couramment utilisée pour déterminer la masse moléculaire des polymères, la GPC a permis de caractériser le polymère synthétisé (chapitre 5). La solution de polymère dissout dans un solvant compatible chimiquement est injectée dans des colonnes remplies d'un gel réticulé dont les tailles de pores sont connues, également inerte chimiquement vis-à-vis de l'échantillon. Le principe de la GPC repose sur le fait que plus les chaînes du polymère étudié sont longues, plus le temps de parcours dans la colonne est court puisqu'il ne peut pas entrer dans les pores de tailles inférieures à la

sienne (Figure 2-16). En sortie de colonne, des détecteurs permettent de repérer quand les chaînes de polymères sortent de cette dernière via la différence d'indice de réfraction entre le solvant seul et la solution, ou via la mesure d'angle de diffusion de la lumière, qui dépend du poids moléculaire et de la conformation des chaînes. Le volume d'éluion est ensuite relié à la masse moléculaire grâce à des étalons qui permettent d'obtenir des courbes de calibration.^{177,178,179}

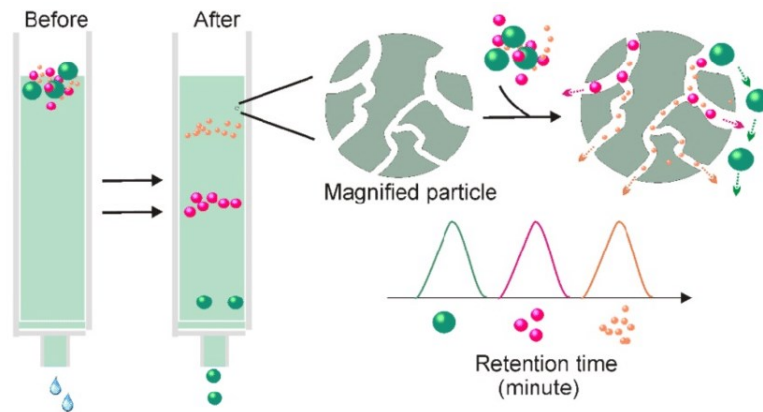


Figure 2-16 : Illustration du principe de fonctionnement de la GPC.¹⁷⁸

On considère qu'en solution les chaînes du polymère sont non-contraintes et n'interagissent pas, ce qui permet de moyennner leurs propriétés. En pratique, pour respecter cette hypothèse, le polymère à analyser est dissout à faible concentration. Finalement, deux masses moyennes sont obtenues : M_n , pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur, et M_w , pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur. Tandis que M_n coïncide généralement avec le maximum du pic obtenu, cette donnée est toujours plus petite que M_w qui est dominée par les chaînes de masse élevée. La largeur de la gamme de masses molaires dans un même échantillon est appelée dispersité (\mathfrak{D}) et s'obtient via M_w/M_n , d'autant plus grand et éloigné de l'unité que la distribution de masses moléculaires est inhomogène.^{37,179}

b) Caractérisation thermique

i) Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une mesure de la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température choisie, sous atmosphère contrôlée, mesurée par rapport à un porte-échantillon de référence (Figure 2-17). Selon l'atmosphère choisie

(généralement azote, argon ou air), les phénomènes qui donnent lieu à la perte de masse de l'échantillon tels que sa décomposition ou sa dégradation peuvent être évalués.¹⁸⁰ Dans le cadre du projet, la TGA a permis d'estimer le %massique de PDI enrobant les particules de LFP (chapitre 4) puisque leurs températures de dégradation respectives sont différentes. La TGA a également été utilisée pour déterminer les températures de décomposition des deux parties distinctes du co-polymère synthétisé, afin d'obtenir le %massique de chacun des blocs (chapitre 5). Finalement, la TGA a permis de connaître la température maximale à ne pas dépasser pour la mesure de calorimétrie différentielle à balayage (III.3.b).

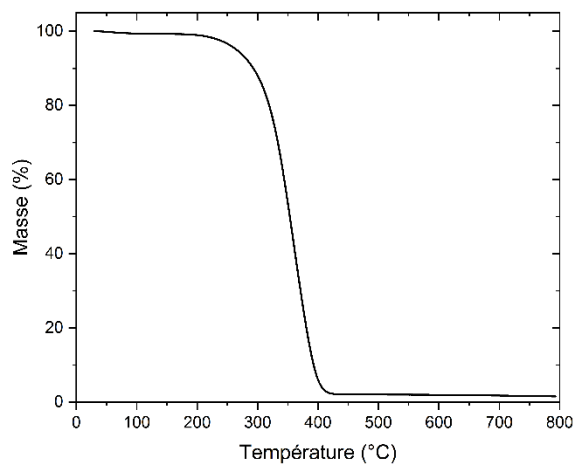


Figure 2-17 : Exemple d'une analyse TGA conduite sous azote, à 10°C/min, sur le polymère commercial Jeffamine ED600.

ii) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour repérer les températures caractéristiques de différents matériaux dont le polymère synthétisé (chapitre 5). Pour la mesure, un porte échantillon de référence et celui contenant l'échantillon sont chacun placés sur un support conducteur thermique. Un balayage en température est appliqué aux deux porte-échantillons en même temps, à une vitesse choisie et on compare le flux de chaleur nécessaire pour que la température réelle de chacun d'eux soit identique à la température appliquée. La température de l'échantillon varie lorsqu'il subit des transitions de phases puisque celles-ci sont soit endothermique ou exothermique (fusion et cristallisation, respectivement) ou alors elles modifient sa capacité calorifique (transition vitreuse). Les potentielles réactions chimiques ne

sont pas mentionnées ici car l'atmosphère et les conditions sont contrôlées pour que les échantillons soient inertes. La DSC repose sur l'Équation 2-14, donnée à pression constante.

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P * \frac{dT}{dt} = mC_p * \frac{dT}{dt}$$

Équation 2-14 : Équation dérivée du 1^{er} principe de la thermodynamique pour l'enthalpie.¹⁸⁰

$$\left. \begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \text{flux de chaleur (W)} \\ \left(\frac{dH}{dT}\right)_P &= mC_p = \text{masse} * \text{capacité calorifique à pression constante (J/K)} \\ \frac{dT}{dt} &= \text{vitesse de balayage en température (K/s)}. \end{aligned} \right\}$$

Il existe deux types de DSC pour mesurer la différence de flux de chaleur nécessaire pour porter l'échantillon et la référence à la même température. Dans les deux cas, la référence et l'échantillon subissent le même profil de température linéaire dans les mêmes conditions mais dans la méthode par compensation, ils sont placés dans deux fours différents et lorsqu'une asymétrie de température apparaît, la puissance du four qui contient l'échantillon est ajustée et le temps nécessaire à l'équilibrage permet d'obtenir la quantité de chaleur absorbée ou dégagée ; alors que dans la méthode des flux de chaleur, ils sont placés dans le même four sur deux sondes de températures respectives, et la différence de température est convertie en différence de flux de chaleur. C'est cette deuxième méthode qui a été utilisée ici.¹⁸¹ La courbe obtenue (Figure 2-18) présente des pics, négatifs et positifs, qui correspondent respectivement à la cristallisation (exothermique) et à la fusion (endothermique). Pour ces dernières, l'aire sous le pic est proportionnelle au changement d'enthalpie de l'échantillon, puisque l'intégration de dH/dt (ordonnée) donne ΔH . Pour la transition vitreuse, un changement de ligne de base apparaît, directement égal au changement de capacité calorifique, C_p .¹⁸⁰

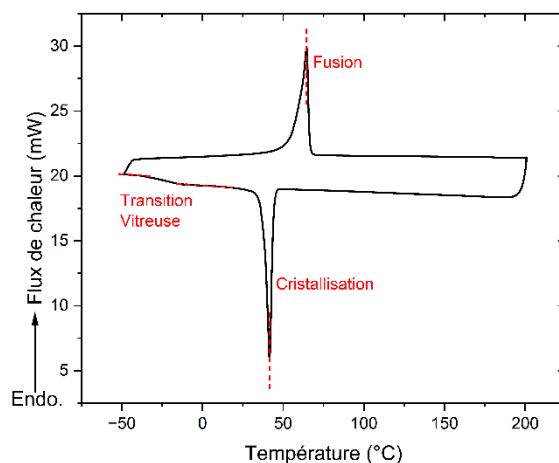


Figure 2-18 : Exemple d’une analyse DSC sous azote, à 5 °C/min, sur du PEO 1M commercial.

NB : Cette technique est à ne pas confondre avec l’analyse thermique différentielle (DTA) qui mesure seulement la différence de température entre deux porte-échantillons sans indication sur l’énergie ou le flux de chaleur, et qui n’a pas été utilisée ici.

4) Configuration de cellule

a) Piles boutons et cellules Swagelok

Pour déterminer les potentiels d’oxydoréduction du PDI et du polymère liant synthétisé, ainsi que pour démontrer la cyclabilité du LFP en présence de PDI, des « piles boutons » ont été réalisées (chapitres 3 et 5) en tant que configuration de référence qui minimise la consommation d’électrolyte. Ainsi, deux capots en inox scellés avec un joint entre les deux forment la structure isolée de l’atmosphère (Figure 2-19a). A l’intérieur, sont empilés un disque d’électrode positive, qui sera notre électrode de travail (encre enduite sur collecteur de courant) et un disque de lithium métallique qui joue le rôle de contre électrode, mais également de référence (car configuration à deux électrodes), séparés par une membrane isolante électriquement. Dans le cas particulier où le collecteur de courant était du PET couvert d’ITO, le contact électronique avec le capot inférieur a été réalisé grâce à un ruban adhésif carboné (Figure 2-19b).

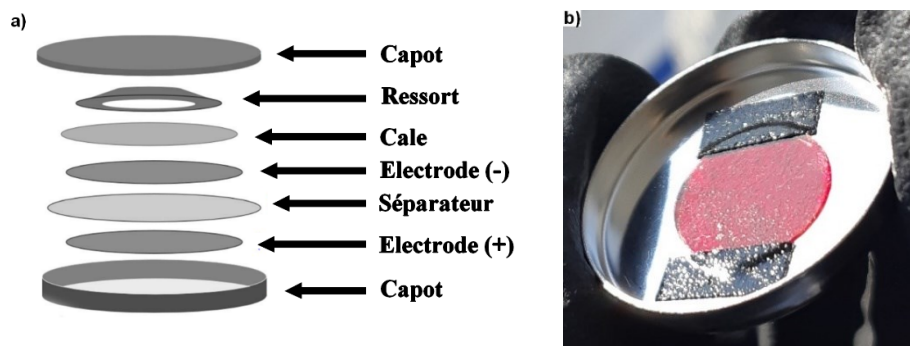


Figure 2-19 : a) Schéma de montage d'une pile bouton, reproduit de ¹⁸² (*open access*) et **b)** Exemple d'une électrode de travail maintenue dans le capot d'une pile bouton.

Ces systèmes ont rapidement été limités à ces quelques applications de demi-piles (lithium métallique en contre électrode) dans le projet pour deux raisons :

- Tout d'abord, l'électrode de travail (la photoélectrode), représente le cœur de l'étude, et son signal en électrochimie doit être obtenu vis-à-vis d'une référence sûre et stable, et non vis-à-vis d'une électrode qui subit également des réactions d'oxydoréduction. Ainsi, la configuration de cellules « Swageloks » permet l'introduction d'une référence (Figure 2-20). Dans notre cas où l'électrolyte est aqueux en configuration réelle, la cellule est en Téflon et l'électrode de référence est Ag/AgCl.

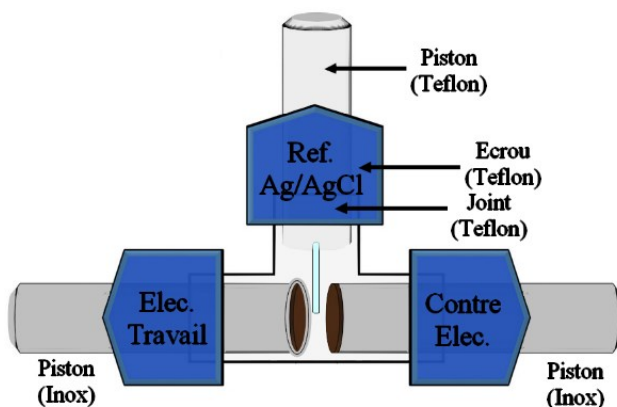


Figure 2-20 : Schéma de la cellule Swagelok utilisée (inspirée de ¹⁸³).

- De plus, la preuve de concept d'une photobatterie a mené à son développement et il a donc été nécessaire de pouvoir réaliser des caractérisations sous illumination tout en conservant l'étanchéité de la cellule, ce qui a été facilité par la configuration de type Swageloks.

b) Illumination

L'illumination de la cellule Swagelok a été réalisée in-situ grâce à un piston modifié. En effet, ce dernier a été percé en son centre, puis un tube de quartz utilisé en tant que guide d'onde a été inséré. Un système de jointure permet de rendre le tout étanche à l'électrolyte d'un côté, et à l'atmosphère de l'autre. Un capot et un ressort spécialement conçus permettent de connecter électroniquement le dessus de l'électrode, déposée sur un substrat de PET-ITO, au reste du piston, lui-même relié au circuit extérieur (Figure 2-21a). La Figure 2-21b témoigne de l'illumination in-situ de la cellule. Il est à noter que si cette dernière en Téflon blanc n'est pas tout à fait opaque, l'électrode située sous l'écrou de couleur bleue n'est pas affectée par la lumière ambiante, mais uniquement pas l'illumination in-situ contrôlée.

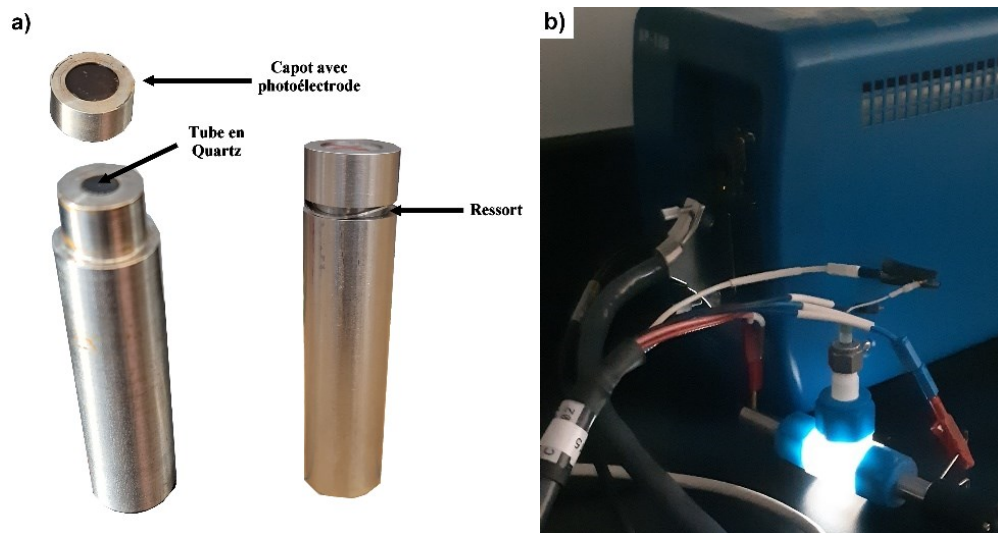


Figure 2-21 : a) Piston de Swagelok adapté à la photoélectrode et b) Illumination in situ d'une cellule via une LED (voir Figure 4-30 pour montage avec simulateur solaire).

IV- Caractérisation de la photobatterie

Les photobatteries sont une combinaison au sein d'un seul dispositif des technologies des cellules solaires et des batteries. Aussi, les méthodes de caractérisation de ces photobatteries « tout en un » sont grandement inspirées de celles permettant de tester les performances respectives des dispositifs de conversion de l'énergie solaire et du stockage de l'énergie, avec quelques ajustements. Le choix de l'ordre dans lequel sont présentées les techniques ci-dessous

a été fait de façon à ce que la méthodologie soit la plus claire possible, notamment vis-à-vis de l'absence de certaines méthodes de caractérisation usuelles et attendues mais non compatibles avec les problématiques liées au système particulier présenté ici.

1) Littérature conventionnelle, limites et méthodologie

a) Caractéristique I/V

Dans cette expérience, on place le dispositif sous un éclairement AM 1.5, soit 1000 W/m^2 à 25°C , qui représente la puissance du soleil à son zénith reçue à la surface terrestre (angle de $41,8^\circ$) après traversée des gaz atmosphériques. Un simulateur solaire permet de reproduire cette condition, et un potentiostat est utilisé pour mesurer $I=f(V)$.¹⁸⁴ Les paramètres mesurés permettent d'aboutir à une courbe similaire à la Figure 2-22, qui permet d'évaluer l'efficacité de la cellule PV, ce qui rend cette mesure inévitable dans ce domaine d'étude.^{185,186}

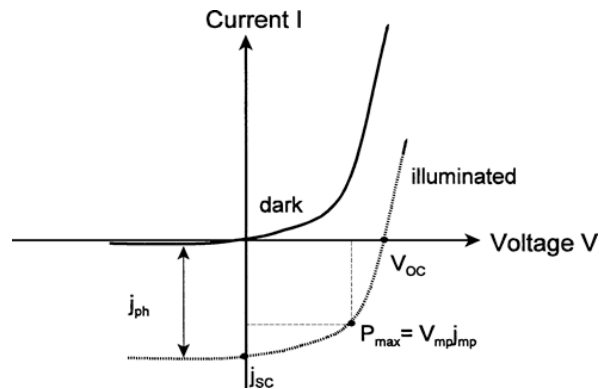


Figure 2-22 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire. Reproduite de ¹⁸⁷ (*open access*).

Cette technique a été appliquée à certaines photobatteries, comme par exemple par Guo et al. En effet, le fait que leur système possède trois électrodes leur a permis d'étudier le compartiment solaire seul afin d'optimiser les matériaux avant l'assemblage avec un compartiment de batterie. Étant donné que dans notre cas les phénomènes liés aux rôles de conversion de l'énergie solaire et de son stockage ne sont pas compartimentés et analysables séparément car concomitants au sein d'un dispositif unique, cette caractérisation n'a pas été appliquée. Cependant, les paramètres qui permettent d'obtenir une bonne efficacité de

conversion ont été analysés via d'autres techniques innovantes afin de maximiser la faisabilité de notre preuve de concept avant incorporation des matériaux dans le système complet. Ainsi, l'absorption des photons incidents au sein de la photoélectrode composite (chapitres 4 et 5) et la non-recombinaison des charges dans la couche absorbante (chapitre 4), usuellement évalués via la caractéristique I/V, ont dans notre cas été vérifiés via les études de spectroscopie.

b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique usuelle d'analyse des électrodes de batteries et des cellules solaires. Son principe repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale entre deux électrodes et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse, rendue possible par le fait que les relations courant-tension sont quasiment linéaires aux faibles surtensions. Selon la fréquence de cette dernière (de 0,01 Hz à 1 MHz), différents phénomènes diffusionnels ou liés aux transferts électroniques sont observés et la courbe obtenue tracée dans le plan complexe (Nyquist) permet d'identifier les différentes résistances au cœur d'un échantillon et aux interfaces des phases qui le composent.¹⁸⁸

Cette technique a été envisagée dans le cadre de la formulation de la photoélectrode afin d'observer le transfert d'électron entre le LFP et le colorant à l'état solide, sous illumination. Les résistances attendues pour une électrode composite dans un électrolyte sont généralement celles de ce dernier et du câblage, détectées aux hautes fréquences (début de la boucle, Figure 2-23a) et celle des transferts de charge entre l'électrode et le collecteur de courant ainsi qu'au sein de l'électrode (visible à la fin de la boucle). La droite qui suit est liée à la diffusion des espèces dans l'électrolyte et dans l'électrode. Dans le cas d'une cellule solaire à colorant, les résistances visibles sont majoritairement liées aux phénomènes d'oxydation et de réduction de l'électrolyte (ω_{CE} et ω_k , Figure 2-23b) ainsi qu'à la diffusion des espèces qui s'y trouvent (ω_D). La diffusion des électrons dans la couche de TiO_2 est à priori visible en début de deuxième boucle (ω_d) mais difficile à repérer.

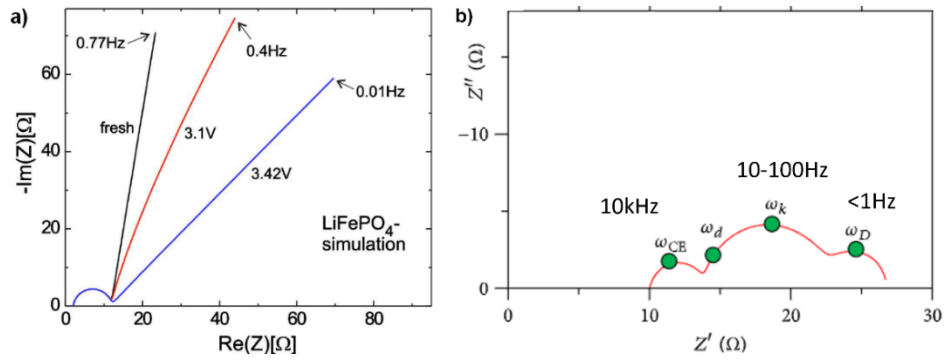


Figure 2-23 : Exemple d'un diagramme de Nyquist simulé **a)** pour une électrode composite de LFP et **b)** pour une cellule solaire à colorant. Adaptées avec la permission de ¹⁸⁹ ©2010 IOP Publishing et de ¹⁹⁰ (*open access*).

Dans notre cas, au vu de la cinétique du système (10^{-10} s, chapitre 3), il apparaît alors qu'une preuve pertinente du transfert électronique entre deux composants au sein de la photoélectrode était impossible via la spectroscopie d'impédance, la fréquence nécessaire étant au-delà du GHz (transfert « 1 » sur la Figure 2-24).

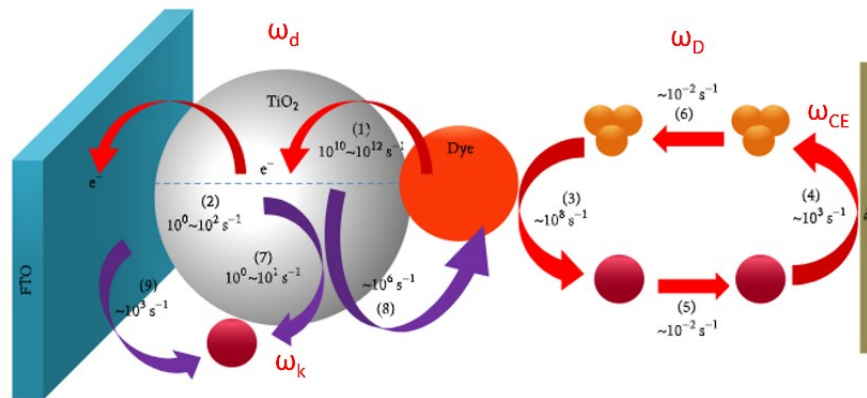


Figure 2-24 : Phénomènes et cinétique d'une DSSC. Adaptée de ¹⁹⁰ (*open access*).

D'autres techniques de caractérisation électrochimique ont été utilisées pour finalement étudier le système final (chapitres 4 et 5). Ainsi, la conversion et le stockage « tout en un » ont été analysées via les techniques de chronoampérométrie, qui caractérise le courant à tension fixe, et via l'étude du voltage à courant nul. Ces dernières, présentées en parties 2 et 4, ont été choisies car seule l'illumination était responsable des observations dans les conditions mises au point. A contrario, les techniques présentées dans les parties 3 et 5 ont été seulement utilisées sans illumination au vu de certaines limites qui seront explicitées.

2) Chronoampérométrie sous illumination intermittente

a) Principe

La chronoampérométrie est un suivi du courant en fonction d'un créneau de potentiel appliqué. La conséquence de la différence de potentiel appliquée en consigne est l'apparition d'un courant. Ce dernier contient toujours une composante de courant capacitif résultant de la migration des charges. Par la suite, il y a deux cas de figure. Si le potentiel choisi n'implique aucune réaction d'oxydoréduction dans le milieu, ce dernier décroît jusqu'à zéro. Sinon, si les espèces sont actives au potentiel appliqué, il subsiste un courant faradique non nul résultant des transferts électroniques (Figure 2-25a). La décroissance du courant s'explique en partie par le fait que la concentration en Li^+ disponible en surface de l'électrode de travail décroît (ou s'accumule) au fur et à mesure qu'il est consommé (ou produit), si bien que conformément à la loi de Fick, un gradient de concentration se forme depuis ce point jusque dans l'électrolyte (distance « x » représentée sur la Figure 2-25b) qui limite la cinétique des réactions électrochimiques.¹⁹¹

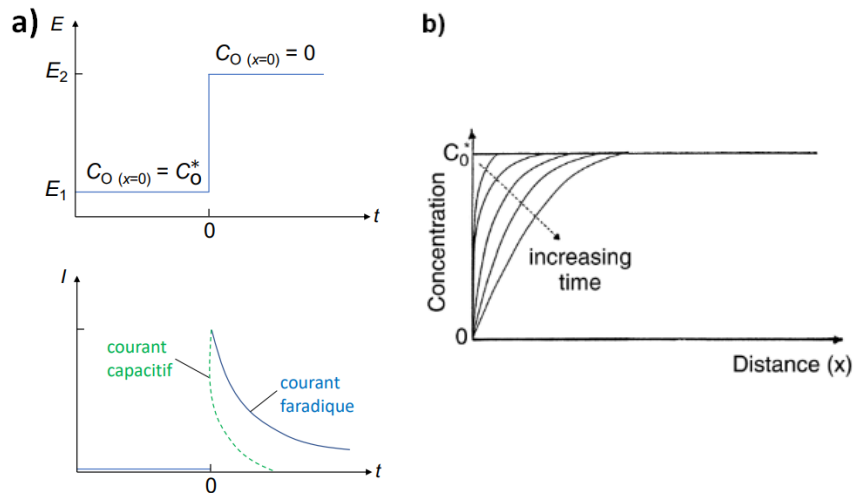


Figure 2-25 : a) Potentiel appliqué et courant résultant¹⁹² b) Phénomène de diffusion des ions Li^+ depuis la surface de l'électrode qui accompagne les transferts d'électrons.¹⁹¹

Dans notre cas, on s'intéresse aux phénomènes qui ne sont dus qu'à l'illumination de la photoélectrode, c'est-à-dire une fois qu'un certain temps est passé après application du potentiel et qu'un équilibre du courant est atteint. Le potentiel choisi doit donc être minimal autour de la tension à circuit ouvert de la cellule (mesurée au préalable) pour limiter les réactions

électrochimiques de la MA qui nécessitent une surtension (détails dans le paragraphe IV.5). Une fois l'équilibre atteint, on illumine brièvement (1 min dans notre cas) la photoélectrode in-situ. Si des transferts électroniques sont photo-engendrés, un photocourant résultant doit apparaître, d'après les Figure 1-46 et Figure 1-47.

b) Exemples

Des expériences similaires ont été effectuées dans ce but pour des photobatteries employant un seul matériau photo- et électroactif présentées dans l'état de l'art du chapitre 1. On observe alors des densités de courants de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou du mA/cm^2 lorsque les cellules sont illuminées (Figure 2-26), preuve qu'un courant d'électrons est photoinduit.

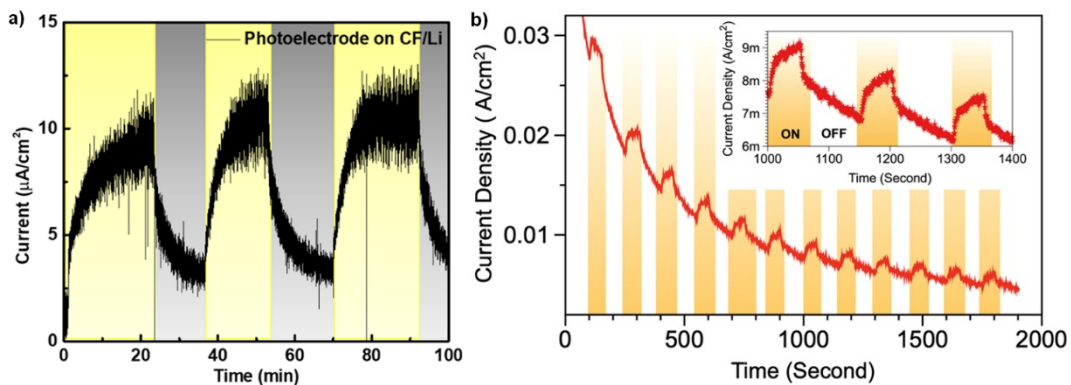


Figure 2-26 : Chronoampérométrie sous illumination intermittente réalisée par **a)** Tewari et al. et **b)** Kato et al. Reproduites avec la permission de ¹³⁴ ©2021 American Chemical Society et de ¹³⁶ ©2021 American Chemical Society.

3) Voltammétrie cyclique (CV)

a) Principe

La voltammétrie consiste à appliquer une différence de potentiel variable et linéaire, à une vitesse de balayage choisie entre une électrode de travail et une électrode de référence, et à observer le courant résultant. Dans le cas de la voltammétrie cyclique (CV), le potentiel appliqué effectue un cycle entre deux potentiels choisis, à partir d'un potentiel de départ où aucune réaction ne se produit (A, Figure 2-27). Seul le courant capacitif résultant des effets de double couche est alors visible. Lorsque le potentiel électrochimique de l'électrode de travail atteint la

valeur à laquelle la MA est active, une augmentation du courant faradique est observée (B) qui résulte d'une réaction électrochimique à sa surface.¹⁶⁶ Cette dernière est limitée par la diffusion des réactifs dans la porosité de l'électrode ainsi que dans l'électrolyte. En effet, plus le profil de concentration s'étend dans l'électrolyte (loi de Fick), plus la cinétique est limitée par le transport de masse, et donc le courant observé diminue également, d'où un maximum bien défini (C).¹⁹³ Une fois le potentiel maximal du scan défini atteint (D), le balayage retour est effectué et les mêmes processus ont lieu. Cependant, le système en début de scan inverse n'est plus à l'équilibre comme il l'était avant le début de l'expérience, puisqu'un gradient de concentrations existe déjà, d'où une asymétrie du scan obtenu.⁶⁰

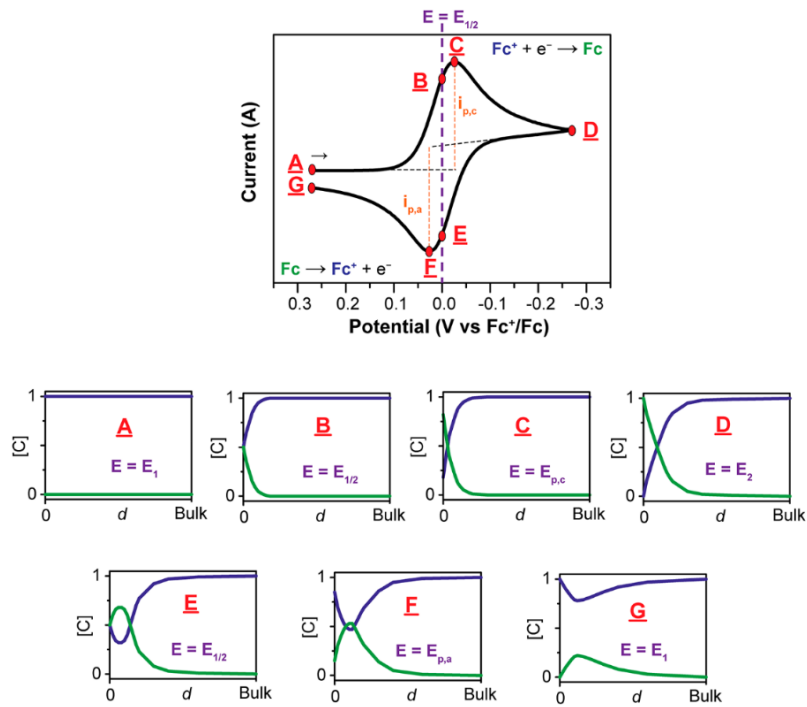


Figure 2-27 : Illustration d'une voltammétrie cyclique et profils de concentration associés.

Reproduite de ¹⁹⁴ © 2017 American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc.

Dans le cas où les processus chimiques et électrochimiques sont réversibles (c'est-à-dire que les transferts d'électrons sont rapides) et monoélectroniques, la différence de potentiel entre le pic de réduction et d'oxydation est de 59 mV, selon l'application de l'équation de Nernst à 25°C.¹⁹¹ Pour les processus quasi réversibles, les pics de courant sont plus séparés car un surpotentiel est nécessaire pour franchir la barrière énergétique de l'irréversibilité du système.¹⁹⁴

De plus, la vitesse de balayage influence également la courbe obtenue. En effet, plus elle est élevée, plus l'intensité du courant aux pics d'oxydation et de réduction est importante. Cependant, le courant capacitif augmente plus rapidement que le courant faradique avec la vitesse de balayage, donc il représente une limite d'observation des phénomènes faradiques aux vitesses de balayage élevées. Enfin, pour des réactions quasi-réversibles, l'augmentation de la vitesse de balayage déplace les pics d'oxydation et de réduction en raison de la limitation cinétique de leurs transferts électroniques. Ces phénomènes sont résumés sur la Figure 2-28.

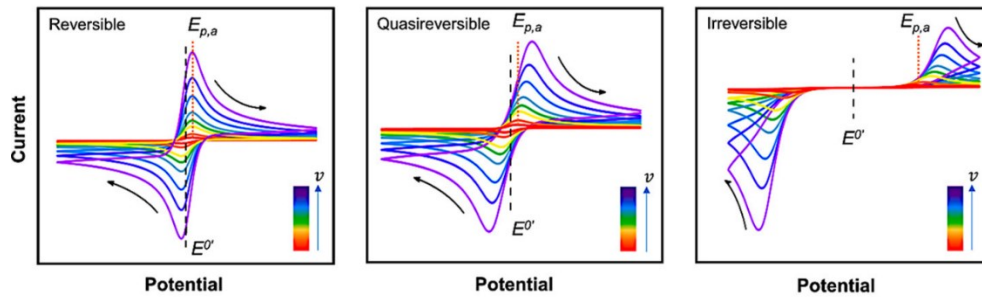


Figure 2-28 : Illustration (CV) de l'effet de la vitesse de balayage en potentiels sur des systèmes réversible, quasi réversible et irréversible. Reproduite avec la permission de ¹⁹⁵ ©2010 American Chemical Society.

b) Application aux photobatteries

Boruah et al. ont employé la technique de la voltammétrie cyclique afin d'observer le courant supplémentaire résultant des réactions photo-engendrées sous illumination (Figure 2-29). Ce type de résultat n'est volontairement pas présenté dans ce manuscrit car l'emploi de cette technique à cet effet suppose que le photocourant soit suffisamment élevé par rapport au courant des réactions d'oxydo-réduction induites électrochimiquement à un potentiel donné, ce qui n'était pas une hypothèse validée dans notre système (voir résultats de la chronoampérométrie, chapitres 4 et 5). De plus, ceci suppose que les cycles soient parfaitement réversibles pour que la différence de courant d'un cycle à l'autre puisse exclusivement être expliquée par l'illumination du système. La voltammétrie cyclique a donc uniquement été utilisée dans le projet à des fins de vérification de compatibilité électrochimique des matériaux et de l'électrolyte.

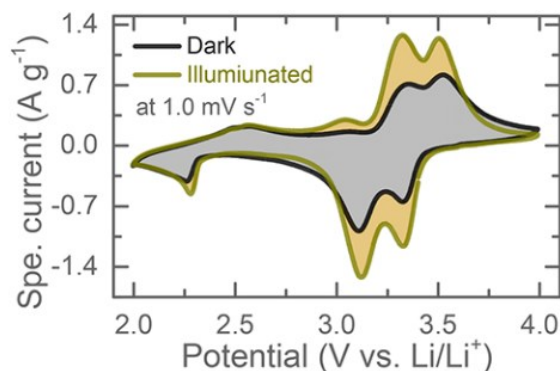


Figure 2-29 : Voltammétrie cyclique dans le noir et sous illumination de photobatterie de Boruah et al. Reproduite avec la permission de ¹³⁰ ©2021 Auteurs (*Creative Commons*).

4) Mesures en circuit ouvert (OCV)

La mesure en circuit ouvert (OCV) est une technique qui permet d'observer la tension entre deux électrodes d'un dispositif. Dans le cas des batteries, elle permet par exemple de déterminer l'état de charge (% oxydé) d'une MA d'électrode, puisque ce dernier modifie directement son potentiel. On peut aussi vérifier que la valeur obtenue n'est pas nulle, ce qui témoignerait d'un court-circuit (électrodes en contact électronique), ou aberrante, ce qui peut montrer une impureté en surface d'une électrode. De plus, dans le cas où la différence de potentiels est instable, si on fait l'hypothèse que les contacts électroniques ne sont pas en cause, la mesure permet par exemple de rendre compte de phénomènes spontanés d'autodécharge ou d'une instabilité des matériaux. De manière générale, on utilise également cette technique entre les cycles de charge/décharge pour permettre aux matériaux de s'homogénéiser, c'est-à-dire de compenser les phénomènes de diffusion ainsi que les différences de compositions entre le cœur et la surface des particules, suite aux réactions imposées.

Dans notre cas, on utilise la mesure en circuit ouvert pour vérifier la stabilité électrochimique des photoélectrodes avec l'électrolyte, et également pour étudier la présence ou non de modification du potentiel sous illumination de la cellule, ce qui pourrait témoigner d'une réaction photo-engendrée. Des exemples sont présentés dans le paragraphe suivant car cette mesure fait souvent suite au cyclage galvanostatique.

5) Cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL)

a) Principe

Un cyclage galvanostatique est une analyse qui consiste à appliquer un courant constant afin de faire circuler des électrons dans le circuit extérieur qui relie les électrodes, pour induire des réactions électrochimiques dans ces dernières. Ainsi, au départ, les potentiels de chaque électrode sont à l'équilibre, puis, si le courant imposé est négatif, une oxydation à l'électrode négative et une réduction à l'électrode positive se produisent : on reproduit une décharge. Si le courant est positif, c'est l'inverse : on force une charge. Pour imposer le courant, les durées de charge et de décharge sont choisies. La capacité théorique (en mAh/g) de l'électrode de travail est connue, et en la multipliant par le poids réel de MA dans l'électrode de travail, le courant nécessaire pour charger ou décharger la batterie en une heure est déterminé et appelé régime de charge. Un bas régime de charge (densité de courant de C/10 par exemple) correspond à une charge complète de la batterie en dix heures et favorise une grande énergie puisque les réactions électrochimiques ont le temps d'avoir lieu. Ceci peut cependant aussi donner lieu à des réactions parasites qui ne sont pas limitées cinétiquement. A contrario, un haut régime de charge (densité de courant de 10C par exemple) correspond à une charge complète de la batterie en six minutes (i.e. 1/10h), ce qui permet de tester la puissance du dispositif et donc d'observer ses limites cinétiques.¹⁹⁶

Si on représente le potentiel en fonction du temps (Figure 2-30a), on observe dans cet exemple (semblable à du LFP) deux plateaux de potentiel qui délimitent respectivement la charge puis la décharge. Ces derniers témoignent de la coexistence de deux phases (LFP et FP par exemple) lorsque se produisent les réactions d'oxydation ou de réduction, accompagnées de la désinsertion ou de l'insertion d'ions Li^+ dans la structure. En fin de charge ou de décharge, il n'y a plus qu'une seule phase et lorsque la concentration de l'espèce limitante devient nulle aux électrodes, un pic de potentiel est observé.^{60,197} On définit alors des limites en potentiel dans le programme de cyclage. De cette façon, si elles sont atteintes, le courant cesse d'être appliqué afin de ne pas détériorer le matériau qui n'est plus oxydable/réductible. Les limites choisies encadrent le potentiel électrochimique d'activité de l'électrode de travail vis-à-vis de la contre-électrode ou de l'électrode de référence.

La représentation du potentiel en fonction de la capacité (Figure 2-30b) est déduite de la quantité de courant appliquée pendant une durée connue (Équation 1-7) et permet d’observer l’énergie réellement stockée et restituée par la batterie. Le rapport de la capacité de décharge sur celle de charge donne l’efficacité coulombique. Si elle n’est pas de 100%, ceci signifie que des réactions parasites ont eu lieu, donc que des électrons ont été utilisés de façon non réversible.

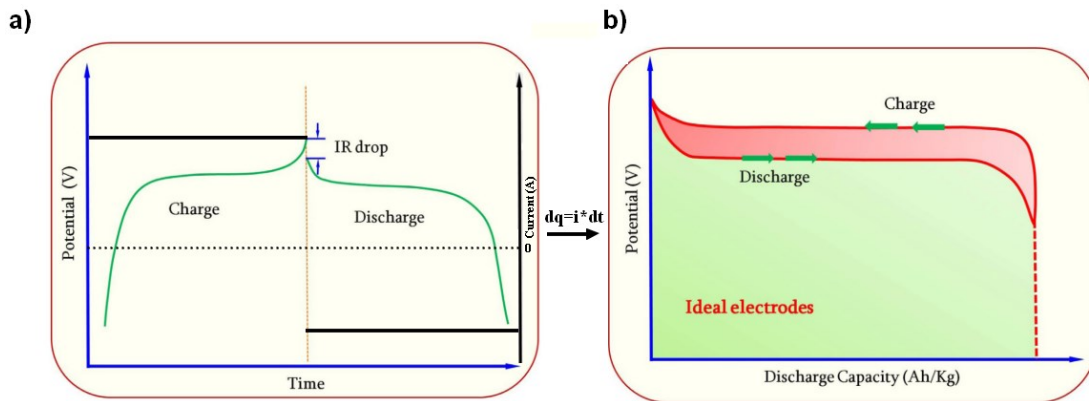


Figure 2-30 : Allure d'un cyclage galvanostatique présenté en fonction **a)** du temps et **b)** de la capacité de décharge. Adaptée de ⁶² (open access).

L’Équation 2-15 témoigne du fait que la différence de potentiel réelles d’une cellule électrochimique, $\Delta E_{réelle}$, est toujours légèrement plus faible que celle calculée théoriquement à partir de considérations thermodynamiques, ΔE_{th} . Ceci est dû à des surtensions, notamment assimilables à une énergie d’activation nécessaire pour que les réactions électrochimiques aient lieu, c’est-à-dire pour que les électrons soient extraits ou insérés dans les orbitales d du métal de transition et que les ions Li^+ soient désinsérés ou insérés dans la structure du matériau. De plus, comme il est plus énergétiquement coûteux de charger que de décharger la batterie, la surtension d’oxydation est supérieure à celle de réduction, ce qui explique l’hystérésis sur les courbes de la Figure 2-30.^{62,67} On observe également un changement brutal de la résistance interne entre la fin de la charge et le début de la décharge. Cette dernière provient de résistances multiples dans l’électrolyte, dans les électrodes, au niveau des connecteurs etc. qui sont modifiées lorsque les processus sont inversés dans la cellule. Cette « chute ohmique » consomme une partie de l’énergie de la batterie (proportionnelle au courant qui la traverse) qu’elle transforme en chaleur, ce qui diminue son efficacité et sa sécurité.⁶²

$$\Delta E_{réelle} = \Delta E_{th} - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i$$

Équation 2-15 : Différence de potentiel réelle d'une cellule électrochimique.

η_{ct} = polarisation liée au transfert de charges dans les électrodes
 η_c = polarisation due au transport de matière
 R_i = résistance interne de la cellule.

b) Application aux photobatteries

Certaines références de photobatteries ont employé cette technique pour induire une décharge, de façon à observer la quantité d'énergie restituée suite à son stockage dans la batterie sous illumination. La Figure 2-31 présente quelques résultats tirés des références présentées dans le chapitre 1 : une photocharge due exclusivement à l'illumination, donc suivie en OCV (a), et la seconde dans le cas d'une photocharge assistée, c'est-à-dire avec application d'un courant positif (b), toutes deux suivies de décharges dans le noir successives.

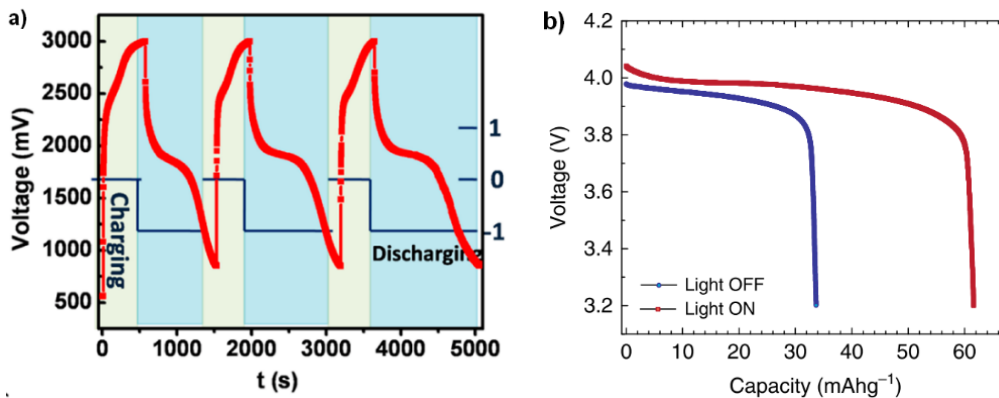


Figure 2-31 : Photocharge (a) ($i=0$ A) et (b) ($i>0$ A) suivies de décharges dans le noir ($i<0$ A) successives réalisées par **a)** Guo et al. et **b)** Lee et al. Reproduites avec la permission de ¹¹⁵

©2012 American Chemical Society et de ¹²⁴ (*open access*).

D'autres protocoles présentent des photocharges suivies de décharges cette-fois ci sous illumination. Ceux-ci permettent de montrer que l'illumination agit en tant que compétitrice du phénomène de décharge forcé. En effet, cette inhibition de la décharge peut être visible en comparant le voltage en fonction du temps (Figure 2-32a) ou de la capacité (Figure 2-32b) lors de décharges sous illumination et dans le noir, le voltage étant ainsi supérieur lorsque la

photobatterie est illuminée à cause des réactions d'oxydoréduction photo-induites. De plus, le temps de décharge ainsi que la capacité de décharge sont augmentés.

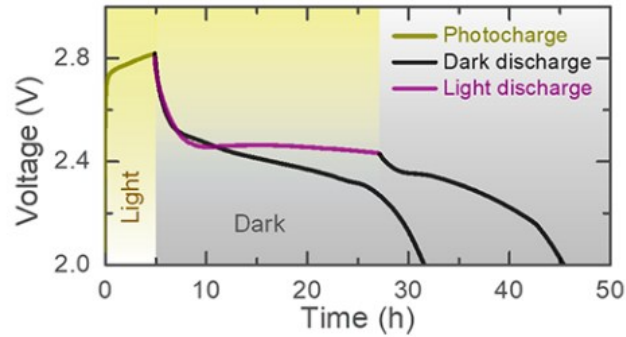


Figure 2-32 : Décharge ($i < 0A$) dans le noir et sous illumination par Boruah et al. Reproduite avec la permission de ¹³⁰ ©2021 Auteurs (*Creative Commons*)

Finalement, l'efficacité coulombique peut être comparée dans le noir et sous illumination, et il est alors logique de voir que cette dernière, en tant que rapport de la capacité de décharge (augmentée) sur la capacité de charge est plus grande sous illumination.

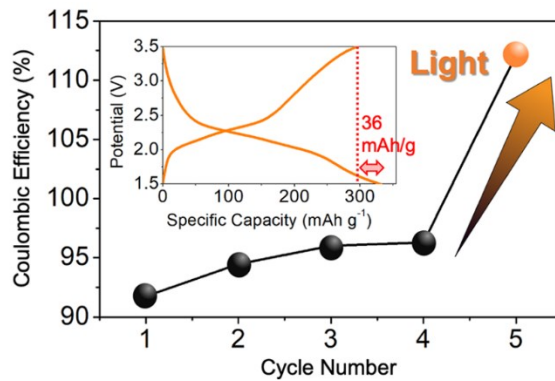


Figure 2-33 : Efficacité coulombique pour la photobatterie de Kato et al. Reproduite avec la permission de ¹³⁶ ©2021 American Chemical Society.

Via ce type de protocole, Kim et al. ont par ailleurs calculé le rendement d'illumination/charge de la photobatterie de la façon suivante :

$$\eta = \frac{\text{densité d'énergie de décharge} * \text{volume de matière active}}{\text{puissance incidente} * \text{aire de l'électrode} * \text{temps d'illumination}}$$

Équation 2-16 : Formule de Kim et al. pour le calcul du rendement d'une photobatterie.¹¹⁷

Références du Chapitre 2

35. Briqualeur, E.; Dollé, M.; Skene, W. G., Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2634-2641.
37. Atkins; Paula, D., *Physical Chemistry*. 9th ed.
60. Linden, D.; Reddy, T. B., *Handbook Of Batteries*. 3rd ed.; 2002.
62. Liu, C. F.; Neale, Z. G.; Cao, G. Z., Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Mater. Today* **2016**, *19* (2), 109-123.
67. Goodenough, J. B.; Park, K. S., The Li-Ion Rechargeable Battery: a Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167-76.
115. Guo, W.; Xue, X.; Wang, S.; Lin, C.; Wang, Z. L., An Integrated Power Pack of Dye-Sensitized Solar Cell and Li Battery Based on Double-Sided TiO₂ Nanotube Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12* (5), 2520-3.
117. Kim, B.-M.; Lee, M.-H.; Dilimon, V. S.; Kim, J. S.; Nam, J. S.; Cho, Y.-G.; Noh, H. K.; Roh, D.-H.; Kwon, T.-H.; Song, H.-K., Indoor-Light-Energy-Harvesting Dye-Sensitized Photo-Rechargeable Battery. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, *13* (5), 1473-1480.
124. Lee, A.; Voros, M.; Dose, W. M.; Niklas, J.; Poluektov, O.; Schaller, R. D.; Iddir, H.; Maroni, V. A.; Lee, E.; Ingram, B.; Curtiss, L. A.; Johnson, C. S., Photo-Accelerated Fast Charging of Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4946.
130. Boruah, B. D.; Wen, B.; De Volder, M., Light Rechargeable Lithium-Ion Batteries Using V₂O₅ Cathodes. *Nano Lett.* **2021**, *21* (8), 3527-3532.
134. Tewari, N.; Shivarudraiah, S. B.; Halpert, J. E., Photorechargeable Lead-Free Perovskite Lithium-Ion Batteries Using Hexagonal Cs₃Bi₂I₉ Nanosheets. *Nano Lett.* **2021**, *21* (13), 5578-5585.
136. Kato, K.; Puthirath, A. B.; Mojibpour, A.; Miroshnikov, M.; Satapathy, S.; Thangavel, N. K.; Mahankali, K.; Dong, L.; Arava, L. M. R.; John, G.; Bharadwaj, P.; Babu, G.; Ajayan, P. M., Light-Assisted Rechargeable Lithium Batteries: Organic Molecules for Simultaneous Energy Harvesting and Storage. *Nano Lett.* **2021**.
151. ChemViews, The Electromagnetic Spectrum. *ChemViews* **2015**.

152. Université Virtuelle Environnement et Développement Durable, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne. <https://e-cours.univ-paris1.fr/modules/uved/envcal/html/rayonnement/3-rayonnement-atmosphere/3-1-absorption-transmission-atmospherique.html> (Consulté le 07/02/2023).
153. Chrostowska, A.; Darrigan, C., UV-Photoelectron Spectroscopy of Organosilicon Compounds. In *Organosilicon Compounds*, 2017; pp 115-166.
154. Shao, G., Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning. *Energ. Environ. Mater.* **2021**, 4 (3), 273-276.
155. Edinburgh Instruments. <https://www.edinst.com/fr/blog/jablonski-diagram/> (Consulté le 8/02/2023).
156. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed.
157. FLS-920 Upgrades. <https://www.edinst.com/products/fls920-upgrades/> (Consulté le 20/12/2019).
158. J.R., L., Quenching of Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. , Springer: Boston, MA, 2006.
159. Chen, L. F.; Zhang, J.; Zhu, Y. X.; Zhang, Y., Molecular Interaction of Inorganic Mercury(II) with Catalase: a Spectroscopic Study in Combination with Molecular Docking. *RSC Adv.* **2015**, 5 (97), 79874-79881.
160. Boaz, H.; Rollefson, G. K., The Quenching of Fluorescence - Deviations from the Stern Volmer Law. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (8), 3435-3443.
161. Cameron, J. M.; Bruno, C.; Parachalil, D. R.; Baker, M. J.; Bonnier, F.; Butler, H. J.; Byrne, H. J., Vibrational Spectroscopic Analysis and Quantification of Proteins in Human Blood Plasma and Serum. In *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, 2020; pp 269-314.
162. Raja, P. M. V.; Barron, A. R., *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. , 2019.
163. Mosca, S.; Conti, C.; Stone, N.; Matousek, P., Spatially Offset Raman Spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Primers* **2021**, 1 (1).
164. Gong, H. X.; Cao, Z.; Li, M. H.; Liao, S. H.; Lin, M. J., Photoexcited Perylene Diimide Radical Anions for the Reduction of Aryl Halides: a Bay-Substituent Effect. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5 (15), 2296-2302.

165. Optical configurations for transient absorption in the LP980 Spectrometer. <https://www.edinst.com/flash-photolysis-introduction/> (Consulté le 19/04/2023).
166. Rouessac, F.; Rouessac, A., *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2nd ed.; 2007.
167. Servant, L.; Bourdon, G. L.; Buffeteau, T., Comprendre la Spectroscopie Infrarouge : Principes et Mise en Oeuvre. *Photoniques* **2011**, *53*, 68-73.
168. Lindon, J.; Tranter, G.; Koppenaal, D., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 1st ed.; Elsevier: Oxford, 2000.
169. Lindon, J.; Tranter, G.; Koppenaal, D., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2nd ed.; Oxford, 2010.
170. Principe de l'épifluorescence. <http://www.optique-ingenieur.org/> (Consulté le 13/02/2023).
171. Aryal, S. Fluorescence Microscopy- Definition, Principe, Parts, Uses. <https://microbenotes.com/fluorescence-microscope-principle-instrumentation-applications-advantages-limitations/> (Consulté le 13/02/2023).
172. Ruste, J., Microscopie Électronique à Balayage - Principe et Équipement. *Tech. ing.* **2013**.
173. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309-319.
174. Thommes, M., Textural Characterization of Zeolites and Ordered Mesoporous Materials by Physical Adsorption. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2007; pp 495-XIII.
175. Ossila. <https://www.ossila.com/en-ca/pages/sheet-resistance-theory> (Consulté le 17/02/2023).
176. Canet, D.; Boubel, J.-C.; Canet-Soulas, E., *RMN Concepts Méthodes*. 2020.
177. Lathe, G. H.; Ruthven, C. R. J., Separation of Substances and Estimation of Their Relative Molecular Sizes by the Use of Columns of Starch in Water. *Biochem.* **1956**, *62* (4), 665-674.
178. Yang, D.; Zhang, W.; Zhang, H.; Zhang, F.; Chen, L.; Ma, L.; Larcher, L. M.; Chen, S.; Liu, N.; Zhao, Q.; Tran, P. H. L.; Chen, C.; Veedu, R. N.; Wang, T., Progress, Opportunity, and Perspective on Exosome Isolation - Efforts for Efficient Exosome-Based Theranostics. *Theranostics* **2020**, *10* (8), 3684-3707.

179. Yang, R., Gel Permeation Chromatography. In *Analytical Methods for Polymer Characterization*, 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, 2018.
180. Yang, R., Thermal Analysis. In *Analytical Methods for Polymer Characterization*, CRC Press: Boca Raton, 2018.
181. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*. 2nd ed.; Springer Berlin: Heidelberg, 2003.
182. Kao-ian, W.; Pornprasertsuk, R.; Thamyongkit, P.; Maiyalagan, T.; Kheawhom, S., Rechargeable Zinc-Ion Battery Based on Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), A1063-A1069.
183. Ma, L.; Schroeder, M. A.; Pollard, T. P.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Sun, R.; Cao, L.; Ho, J.; Baker, D. R.; Wang, C.; Xu, K., Critical Factors Dictating Reversibility of the Zinc Metal Anode. *Energ. Environ. Mater.* **2020**, *3* (4), 516-521.
184. Solar spectral irradiance : Air mass 1.5. . <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html> (Consulté le 23/01/2023).
185. Adaine, A. Thèse : Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN. 2018.
186. Reaux, D. Thèse : Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface. 2017.
187. Khudayer, I. H., Study of Physical and Optoelectronic Properties of CuInSe₂/Si Heterojunction Solar Cells. *Energy Procedia* **2017**, *119*, 507-517.
188. Gabrielli, C., Méthodes Electrochimiques - Mesures d'Impédance. *Tech. ing.* **1994**.
189. Atebamba, J.-M.; Moskon, J.; Pejovnik, S.; Gaberscek, M., On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11).
190. Sarker, S.; Ahammad, A. J. S.; Seo, H. W.; Kim, D. M., Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 1-17.
191. Joseph, W., *Analytical Electrochemistry*. 2nd ed.; 2000
192. Badia, A. *CHM6492 Principes et Méthodes d'Electrochimie*; Université de Montréal: 2022.

193. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; 2001.
194. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2017**, *95* (2), 197-206.
195. Wang, H.; Sayed, S. Y.; Lubner, E. J.; Olsen, B. C.; Shirurkar, S. M.; Venkatakrisnan, S.; Tefashe, U. M.; Farquhar, A. K.; Smotkin, E. S.; McCreery, R. L.; Buriak, J. M., Redox Flow Batteries: How to Determine Electrochemical Kinetic Parameters. *ACS Nano* **2020**, *14* (3), 2575-2584.
196. Dillesenger, G. Thèse : Caractérisation de Nouveaux Modes de Maintien en Charge pour Batteries Stationnaires de Secours. 2004.
197. Krulic, D., *Aperçu des Méthodes Electrochimiques Couramment Utilisées*. 1993.

Chapitre 3 Compréhension des phénomènes photo-induits inhérents à une batterie photo-rechargeable via une étude de la fluorescence de ses constituants photo- et électro-actifs.

I- Mise en contexte

Le chapitre 3 de ce manuscrit de thèse est constitué d'un article (*full paper*) publié le 27 janvier 2022 dans *The Journal of Physical Chemistry C*, Volume 126, Issue 5, Pages 2634-2641. Toutes les expériences, leurs analyses ainsi que la rédaction de l'article ont été réalisées par moi-même, guidée par les professeurs M. Dollé et W. Skene par le biais de nombreuses discussions scientifiques et via les corrections de l'article.

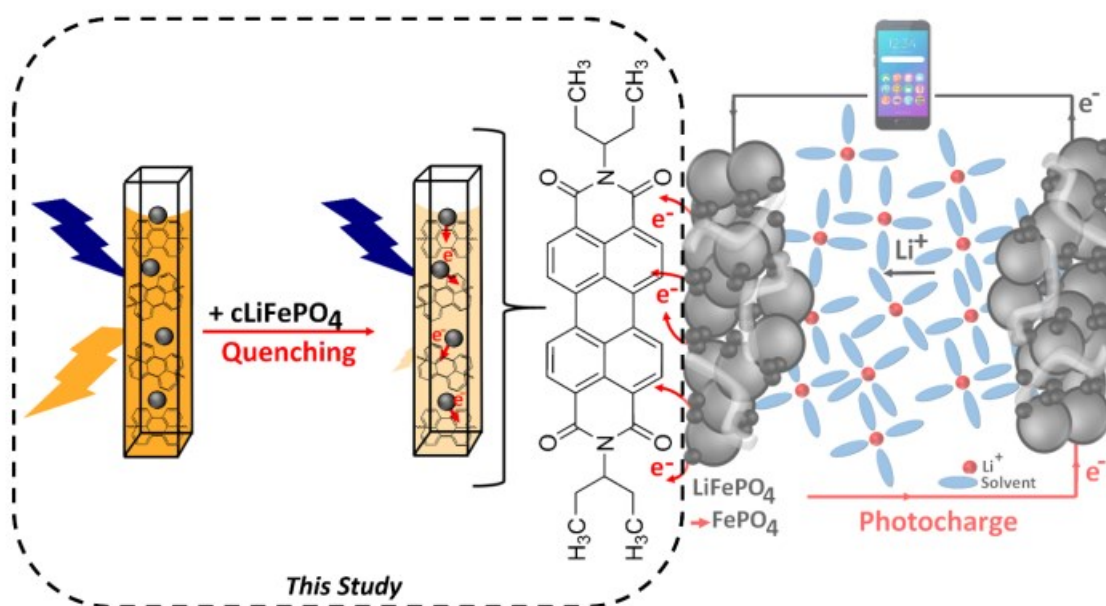
Avant tout développement de dispositif, le but du projet était de prouver expérimentalement le concept novateur et jusque-là seulement théorique en étudiant la possibilité du transfert d'électron entre le cLFP et le colorant choisi, nécessaire pour une future photo-charge. Alors que la majorité des publications du domaine emploient l'électrochimie à cette fin (voir chapitre 2), ici le choix a été fait de d'abord s'intéresser aux phénomènes à l'échelle des matériaux. Ce chapitre ne porte donc pas encore sur l'optimisation de la photobatterie finie mais sur la compréhension fondamentale du mécanisme de transfert d'électron souhaité du LFP vers la HOMO du colorant, et des paramètres qui peuvent le rendre efficace. Pour se faire, une méthodologie a été mise au point pour étudier l'extinction de fluorescence du PDI en solution avec un ajout progressif de cLFP en dispersion dans le milieu. Pour valider sa robustesse, cette dernière a également été appliquée à un colorant organométallique éprouvé. La cinétique et le mécanisme du transfert d'électron ont respectivement été étudiés, puis comparés. Finalement, la méthodologie a été appliquée à différentes MA de LIB théoriquement compatibles pour un transfert d'électron vers la HOMO du PDI, et les différents résultats obtenus ont permis d'émettre des hypothèses supplémentaires sur les pré-requis des MA dans le cadre de notre application.

II- Article : Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components

Elsa Briquleur^a, Mickael Dollé,^{a*} and W. G. Skene^{b*}

^a *Laboratoire de chimie et électrochimie des solides, Département de chimie, Université de Montréal, Canada*

^b *Laboratoire de caractérisation photophysique des matériaux conjugués, Département de chimie Université de Montréal, Canada.*



Reproduction intégrale avec la permission de ³⁵ © 2022 American Chemical Society.

1) Abstract

Solar energy is a standout clean and renewable energy source. Indeed, sunlight can efficiently be converted to electricity. However, solar energy must be stored for use during dark periods because of its intermittency. To address this challenge, we report a fundamental photophysical study for advancing an all-in-one photo-battery for harvesting photons in addition to converting and storing energy. Focus was placed on assessing the photophysical properties of a light harvesting organic dye, perylene diimide (PDI), and its capacity to promote photooxidation of a lithium ion battery's electroactive positive material. Electron transfer kinetics between perylene diimide and carbon coated lithium iron phosphate (cLFP) were measured by both steady-state and time-resolved emission and they were ca. $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Lifetime analyses showed the PDI's intrinsic fluorescence was deactivated by cLFP through a mixed quenching mechanism. Various ceramics that are used as battery cathodes were also screened (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and LiMn_2O_4) by fluorescence quenching of PDI. Both the carbon black coating and the oxidation state of the metal were found to play important roles in enabling the electronic transfer.

2) Introduction

Global energy needs are ever increasing with population growth and lifestyle. To meet these needs, 88% of the global energy is supplied from fossil fuels. The dependence on such dirty electricity produces more than 30 gigatons of CO_2 annually, which is a major contributor to climate change.¹⁹⁸ Renewable energy such as sunlight is a viable means to mitigate greenhouse emissions. For example, the annual global consumption could be met with only one hour of sun irradiance.¹⁹⁹ However, the intermittent availability of sunlight and its dependence on both the weather and time of the day do not parallel the peak energy consumption of users. Electricity generated from harvesting sunlight therefore requires unique solutions for energy storage to meet consumers' demands. Thus, intensive efforts are currently dedicated to converting and storing unlimited solar energy.²⁰⁰ The most commonly used means to combine light harvesting with electricity storage is coupling silicon based solar panels with a lithium-ion battery. While both entities are individually efficient, each is typically large, heavy, and inflexible. These attributes are ideally suited for stationary applications but they often preclude their use is

portable applications.^{111, 201} The portability of electricity generation/storage could be improved by merging the individual light harvesting and energy storage components into a unique photo-battery. This would promote the simultaneous charging of a battery with light while it is in use. The concurrent photo-charging during use requires the active component of the light harvesting module must work in tandem with the redox elements of the battery segment. The sequence of events in an all-in-one photo-battery would involve the efficient transfer of charge between the light harvesting component upon exposure to sunlight and the battery module for energy storage via a reversible electrochemical redox process. This process requires a complementarity in the redox potentials of the photoactive and the active battery components. To meet this requirement, the active components of the light harvesting and battery components must be judiciously selected for rationally designing an all-in-one photo-battery.

Dye-sensitized solar cells (DSSC) are suitable for use as the photo-active module of an all-in-one photo-battery. This is in part because the charges generated upon light exposure and the intermolecular charge transfer that are mediated by an iodine redox electrolyte (Figure 3-1A) can potentially be transferred to a battery component.^{32, 202} While the DSSC architecture has proven efficient with improvements since its original conception,²⁰³ it must be modified to make it compatible for integration with a battery. Towards this end, a metal-ion battery was fabricated by replacing the metallic counter electrode in a conventional DSSC with LiFePO_4 ¹¹⁹. A Na-ion photo-battery was also developed by separating the TiO_2 cathode and the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ anode by a mesh Pt electrode.¹¹⁸ Photo-reduction at the battery anode was further possible by using the TiO_2 electrode as both the light harvesting and the redox active material in a modified DSSC.¹¹⁵ Common to these collective efforts is their three electrode configuration with the battery charging taking place thanks to the synergy of individual solar harvesting and battery components. These advances to the original DSSC architecture have laid the framework for a photo-battery. Further advances are nonetheless required to develop a truly all-in-one photo-battery, consisting uniquely of two electrodes and integrating secondary lithium-ion battery (LIB). LIBs are widely studied and they are commonly used in portable electronics. Owing to their high power and energy density, they can be made light weight and small. They are also of interest because of their safety and durability. The latter is a result of their long cycling lifetime and

minimal self-discharge.^{63, 67, 70} LIBs are often enabled by carbon coated LiFePO₄ (cLFP) that is widely used as the positive electrode. An advantage of cLFP is its non-toxicity compared to electrodes prepared from Ni, Co or Mn. Indeed, owing to the abundant availability of iron and phosphate, cLFP is environmentally friendlier and cheaper to produce than electrodes prepared from strategic metals.^{204, 205}

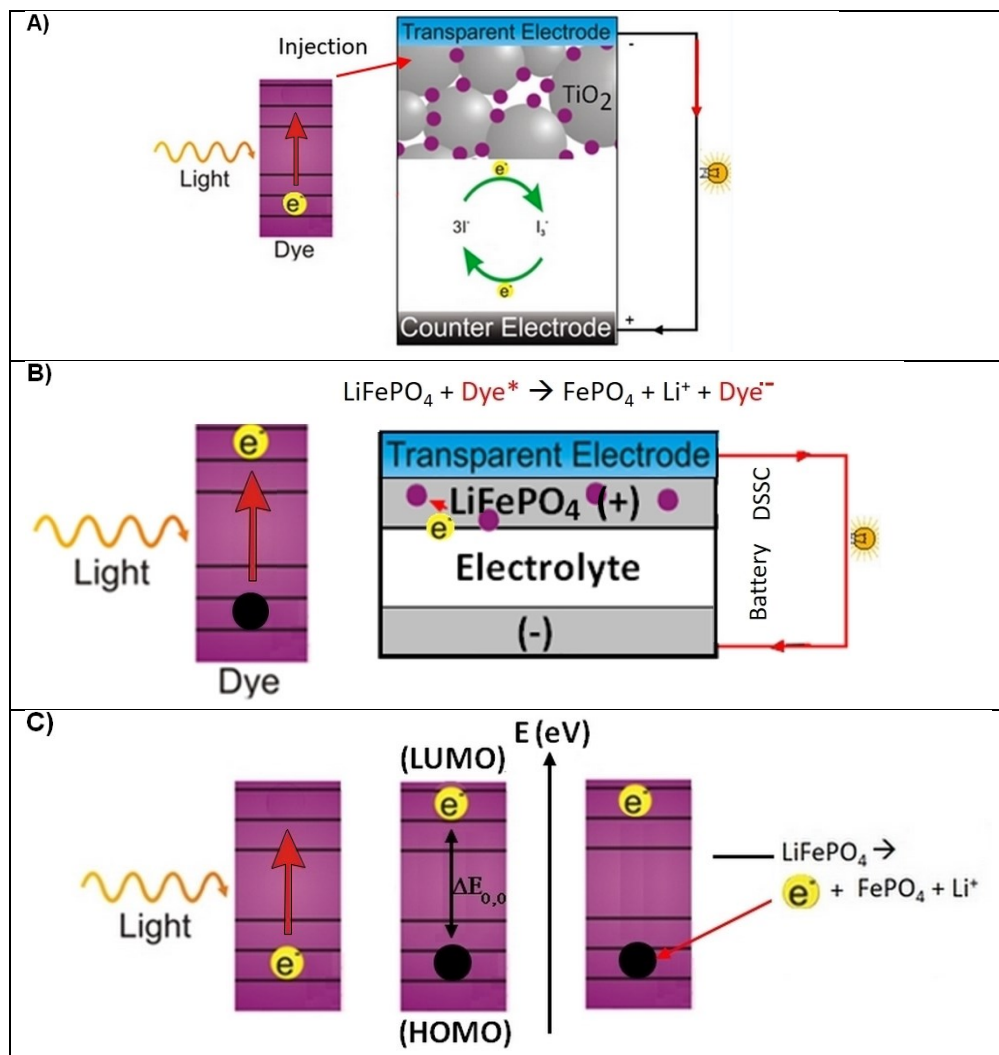


Figure 3-1 : **A)** Operating principle of a conventional DSSC and its constitutional components (PDI (●)). **B)** Conceptualized dye-LIB photo-battery. **C)** Schematic representation of the energy levels and photo-induced electron transfer mechanism of a PDI photo-LIB.

The underpinning process that would enable an all-in-one photo-LIB is the electron transfer process mediated by cLFP (Figure 3-1B). Oxidation of cLFP by the photoactive material would both store the light harvested energy and charge the positive active material of the lithium-ion battery. The requirements of the photoactive dye for its use in a photo-LIB are therefore photoinduced reversible reduction. Also, the energy level of the photoactive material's HOMO must be lower than cLFP (-4.8 eV)²⁰⁶ for the photo-induced electron transfer between the solar and LIB components of the all-in-one device to be feasible (Figure 3-1C). Such is the case with the Ru-based dye (N719). Indeed, Paolletta et al. demonstrated light assisted delithiation of cLFP via electronic transfer between cLFP and N719 in a modified conventional LIB electrode.¹⁴⁰

While the feasibility of a photo-battery was demonstrated with N719, it remains reliant on photoactive metallic derivatives. In the short term, the rare abundance of the photoactive metals makes the upscaling of photo-battery production cost prohibitive. Meanwhile, metal containing photoactive materials have deleterious environmental effects. Stringent recycling processes are therefore required to mitigate potential ecological contamination of devices after their use, further increasing the cost of photobatteries in the long term. Both the cost and environmental issues could be addressed by using an abundant organic material as the photoactive material. Perylene diimide (PDI, Figure 3-2) is such a photoactive candidate for use in a photo-battery. This is owing to its nontoxicity and it is less expensive than its metallic dyes counterparts.²⁰⁷ An additional advantage of PDI is its enhanced end-of-life management. For example, it could be pyrolyzed, unlike metallic dyes that would release ecologically damaging metals to the environment. Furthermore, PDI is photostable, it has light harvesting properties,²⁰⁸ and it is widely used as an electron acceptor to mediate photoinduced electron-transfer (PET).¹⁴⁶ It further meets the energy level requirements for electronic transfer with cLFP, considering its HOMO level (-6.11 eV).¹⁴⁶

In light of PDI's properties that are ideally suited for its use in a photo-LIB, we investigated its electronic compatibility as the photoactive layer with cLFP. Herein, we present the steady-state and time-resolved fluorescence studies to confirm the feasibility of PDI to photosensitize electron transfer with cLFP. This study is of importance to demonstrate that inexpensive organic dyes can potentially be used to fabricate green and sustainable electricity generating/storage

technologies, while gaining valuable insight into the key interactions that occur between the dye and inorganic battery active materials.

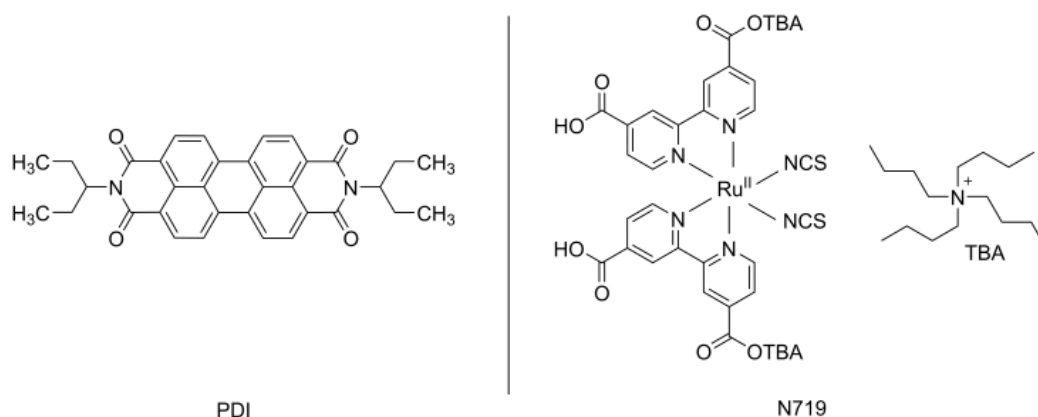


Figure 3-2 : Molecular structures of PDI and N719.

3) Experimental

All solvents were used as received unless otherwise stated. N,N'-bis(3-pentylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PDI; Sigma-Aldrich) and Ruthenizer 535-bisTBA (N719; SOLARONIX) were used as received. They were dissolved in ACS Reagent Grade acetonitrile (ACN; VWR) and used without further purification. Solutions of dye (3 mL) were prepared with an absorption (λ_{exc}) of 0.1 at the longest wavelength in quartz cuvettes. After recording the reference spectrum of the fluorophore in the absence of quencher (Edinburgh Instruments FLS920), given amounts of cLFP (P2 from Johnson Matthey) were sequentially added. The cLFP was dispersed in ACN and the heterogeneous mixture (20 mmol) was shaken before each aliquot to ensure maximum dispersion. The emission spectrum was recorded after shaking briefly the cuvette following the addition of the cLFP aliquot. For the emission measurements, PDI was excited at 455 nm ($\Delta\lambda = 5$ nm) and N719 at 300 nm ($\Delta\lambda = 15$ nm) with a Xenon lamp. The excitation and emission slit widths were set to 2 and 5 nm, respectively for PDI, and they were both set to 15 nm for N719. The emission scan ranged from 480 to 700 nm for PDI and from 650 to 900 nm for N719. The absorption spectra were measured (Varian Cary 500) after the addition of each aliquot of cLFP between 400 and 600 nm for PDI and between 300 and 700 nm for N719. The emission spectra were corrected for any change in absorption at λ_{exc} (Equation 3-1) and the data were fitted to the Stern-Volmer equation²⁰⁹ (Equation 3-2).

The change in the lifetime of the excited PDI and N719 in ACN were investigated by adding known amounts of cLFP, after shaking briefly the cuvette. The change in the lifetime of PDI was also investigated in the presence of varying amounts of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, (all from Targray), LiMn_2O_4 (Erachem), non-coated LiFePO_4 , partially delithiated c LiFePO_4 , c FePO_4 and C65 (Timcal). The particles were industrial grade and they were used as received, except for non-coated LiFePO_4 that were obtained by a melt-synthesis method.²¹⁰ Also, c FePO_4 (cFP) and partially delithiated cLFP were synthesized by chemical oxidation of commercial cLFP with acetic acid and hydrogen peroxide.²¹¹ Powders were dispersed in ACN as well as the PDI and the N719. The fluorophores were excited at $\lambda_{\text{exc}} = 402$ nm ($\Delta\lambda = 0.1$ nm). PDI was monitored (λ_{em}) at 540 nm ($\Delta\lambda = 15$ nm), while N719 was monitored at 736 nm ($\Delta\lambda = 15$ nm). Scans were taken during 120 s and duplicated with a limitation at 10 000 counts. All measurements were carried out at room temperature (295 K) and without purging the solution. The measurements were fitted to a single or bi-exponential decay with the tail fit method. The lifetime was obtained by fitting the data to the Stern-Volmer equation.

Absolute quantum yields of PDI were measured in ACN, isopropanol (IPA; certified ACS plus; Fisher Scientific) and in dichloromethane (DCM; Spectrophotometric grade; Alfa Aesar) using a BaSO_4 coated integrating sphere. The excitation and emission slit widths were set to 10 and 0.6 nm, respectively. The excitation wavelength was set to 455 nm for PDI. Scattering scans were recorded at $\pm \Delta\lambda = 20$ nm. Emission scans were measured from 475 to 850 nm.

Spectroelectrochemistry (Varian Cary 500, VSP Biologic) was done with a honeycomb gold plated ceramic electrode (Pine Research) in a quartz cell. The dye was dissolved in tetrabutylammonium perchlorate (0.1 M, Sigma-Aldrich) in ACN.

Cyclic voltammetry was performed in a coin cell configuration. PDI was dissolved in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC 1:2 v/v) with LiPF_6 (1 M) as the electrolyte (Soulbrain; battery grade). The counter electrode was a 12 mm lithium foil disc (Alfa Aesar), while the working electrode was a cleaned 12 mm stainless steel disc. The scan rate was 0.1 mV/s and the PDI stability was assessed from the open circuit voltage to 2.2 V vs Li^+/Li in reduction and from the open circuit voltage to 4 V vs Li^+/Li in oxidation.

4) Results and discussion

The ultimate desired outcome is a functioning integrated photo-battery. However, its fabrication, and in turn, its efficiency is reliant on a large number of parameters. Therefore, fabricating photo-batteries is not a viable means to screen the utility of photo-active materials for developing an operating device. Given the overarching process of the photo-active material that enables the photo-battery is its capacity to photo-oxidize cLFP, this is a key photochemical process that should be evaluated. An additional key requirement that is essential of the photo-active material is its light harvesting in the visible region. Ideally, the photo-active material would also have a sufficiently long lifetime (ca. ns) to sustain electron transfer with cLFP even if the process is inefficient. While the fluorescence lifetime of the photoactive material can be evaluated directly by time-resolved fluorescence property, its long lifetime would also result in a high fluorescence quantum. The intrinsic high fluorescence yield in acetonitrile ($\Phi_{fl}=78\%$, Figure 3-6) of PDI is ideal to rapidly screen its capacity to photo-oxidize cLFP. This can be evaluated by monitoring the decrease in emission yield with aliquots of cLFP. The efficiency of cLFP to deactivate PDI by electron transfer is derived from the Stern-Volmer plots (Figure 3-3). Although the photo-oxidation of cLFP takes place in the solid-state in operating devices, the solution mediated deactivation studies nonetheless provide evidence whether the photo-induced electron transfer process occurs. In an operating device, the electronic transfer process is expected to be more efficient owing to the higher effective concentration of the cLFP compared to the excited state concentration of the dye that would be generated upon light exposure.

To validate PDI as an ideal photo-active material, its absorption and emission were first evaluated. It had three intense vibronic absorptions at 455, 486 and 522 nm (Figure 3-7A). These are assigned to $S_0 \rightarrow S_n$ transitions along the different axis of the molecule.²¹² Similarly, it has a structured emission with peaks at 530, 570, and 616 nm.²¹³ PDI was excited at its weakest blue-shifted absorption ($\lambda_{exc}= 455$ nm). This was to measure its entire emission spectrum from baseline-to-baseline without it being truncated by the overlapping absorption owing to its small Stokes shift. This is of importance for quantifying accurately PDI's deactivation by cLFP.

The absolute energy difference between the HOMO and the LUMO energy levels ($\Delta E_{0,0}$) of 2.34 eV of PDI was calculated from the intercept of the absorption and emission spectra. Taking this together with its electrochemically measured (LUMO=-3.83 eV; Figure 3-8) and its known (HOMO = -6.11 eV¹⁴⁶) electronic levels, the photoinduced reduction of PDI by cLFP (HOMO = -4.8 eV converted from 3.45 V vs Li⁺/Li)^{206, 214} is exergonically favorable ($\Delta G_{ET} = -0.91$ eV), according to the Rehm-Weller equation²¹⁵ (Equation 3-3). The spectroelectrochemistry of PDI was evaluated to further confirm its capacity to be reduced owing to its electron accepting amides. This was done by applying a potential slightly more negative than its reduction potential and by monitoring the change in the absorption spectrum. The absorptions of the radical anion and the dianion in the 550-800 nm range (Figure 3-9)^{164, 216, 217} confirm that PDI can be reduced, as required for its use in a photo-battery.

To further confirm the desired deactivation of photo-excited PDI by cLFP, the emission of PDI was monitored contingent on cLFP concentration. These quenching studies were done as a dispersion given cLFP is insoluble in most solvents. This precludes knowing the exact concentration of cLFP, and hence, the true deactivation rate constant. Nonetheless, the linear trend in Figure 3-3A (solid line) confirms the quenching of PDI by cLFP. It is worthy to note that cLFP is a black dispersion that absorbs across the visible spectrum. It therefore can potentially screen the PDI optically and bias the quenching trend. The screening effect of cLFP was taken into account by measuring the change in the absorption spectrum with each aliquot of cLFP and correcting the measured emission (Figure 3-10A). The upward curved plot with the corrected data (Figure 3-3A open symbols) confirms two deactivation regimes occur: static and dynamic. The dynamic deactivation is confirmed by the linear region. In contrast, the curved relationship is from a static mode of quenching²¹⁸ that can occur either by a sphere of action or a non-fluorescent ground-state complex.²¹⁹ Distinguishing between these two deactivation modes is possible by applying either a quadratic or exponential dependence on the quencher concentration (Equation 3-4 and Equation 3-5).^{220, 221} The data fit to a sphere of action deactivation where the fluorophore and the quencher are always in proximity, leading to immediate quenching upon illumination.²¹⁹ The greater quenching constant ($K_{sv} = 4\ 700\ \text{L mol}^{-1}$) compared to the sphere of action ($V = 2\ 000\ \text{L mol}^{-1}$), confirms the major mode of quenching is dynamic. The excited state deactivation of PDI

by cLFP is nonetheless bimodal, occurring over a short range.²¹⁹ The effective concentration of cLFP is expected to be much higher in a working battery compared to the spectroscopic studies. This would enhance the short-range transfer between PDI and cLFP, leading to efficient charge transfer. The intermolecular transfer is further expected to be enhanced in the solid state where the charge transfer is not limited by molecular diffusion.

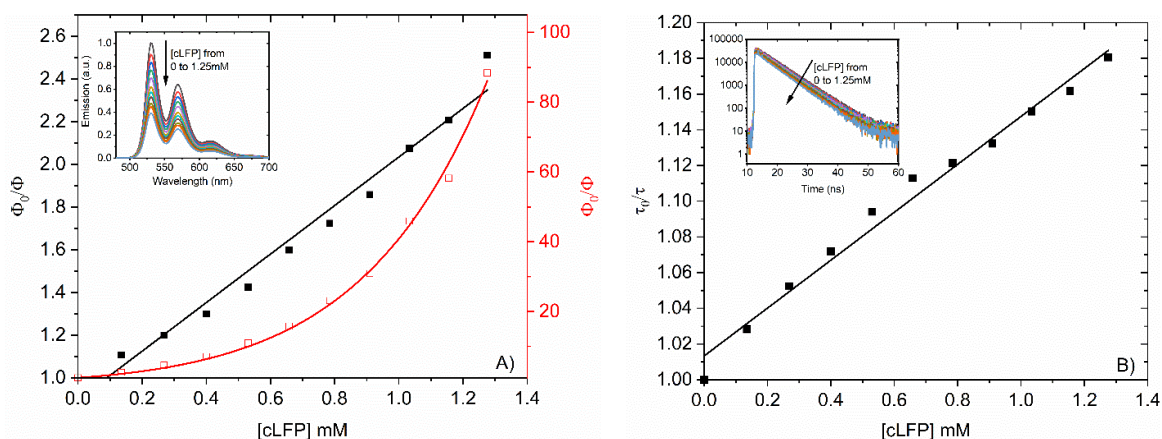


Figure 3-3 : Steady-state **(A)** and time-resolved **(B)** photo-excited PDI deactivated by cLFP in ACN: uncorrected (■) and corrected integration (□) for any cLFP screening effect. Insets: change in emission (A) and lifetime (B) of PDI with cLFP addition (Figure 3-11A and B).

The time-resolved emission dependence of PDI with cLFP was also investigated to confirm the excited state deactivation and assess the dynamic contribution of the overall quenching. A static mechanism between PDI and cLFP would lower the intensity of the signal without affecting the lifetime. Conversely, the lifetime of the PDI excited state would be shortened by cLFP without a change in intensity of the measured signal. The intrinsic lifetime of PDI in ACN was monoexponential ($\chi^2 = 2.5$) (Figure 3-12A).²²² Its lifetime decreased with the addition of cLFP with a slope of 134 M^{-1} ($R^2=0.98$), confirming the dynamic quenching (Figure 3-3B). Taking into account the intrinsic lifetime (5.1 ns), the quenching rate constant (k_q) was ca. $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. While the quenching constant cannot be accurately calculated owing to the heterogeneity of the quenching solution, the rate constant is nonetheless consistent with efficient diffusion controlled deactivation of PDI by cLFP.¹⁵⁸ According to this dynamic quenching kinetic, the quencher diffuses in proximity to the fluorophore during its excited state lifetime. The fluorophore is subsequently deactivated by electronic transfer without emission. The quenching kinetics plateaued at ca 1.25

mM of cLFP. Afterwards, the curvature of the Stern-Volmer emission plot becomes sharper. The point at which the kinetics plateaued was consistent with the change in the quenching that was observed with the steady-state measurements. The change in behavior confirms the excited state deactivation is initially efficient. Once a given critical concentration of cLFP is attained, the quantity of free PDI that can be deactivated by cLFP is reduced and the deactivation becomes static (Figure 3-13).²²³

Since photoexcited N719 was reported to deactivate cLFP via electronic transfer, we used the quenching of N719 by cLFP as a benchmark. This was also to validate the similar photo-mediated process between PDI and cLFP that was spectroscopically confirmed by the Stern-Volmer measurements. The excitation spectrum of N719 in ACN (Figure 3-7B) similarly featured three absorption bands at 306, 373, and 511 nm. The first excitation band at 306 nm can be assigned to the $\pi-\pi^*$ electronic transition of the bipyridine ligand, while the excitation bands located at 373 and 511 nm correspond to the singlet metal-to-ligand charge-transfer transitions ($^1\text{MLCT}$). In this transition, an electron from the ruthenium d- π orbital is promoted to the π^* system of the bipyridyl ligand.²²⁴ Since the $^1\text{MLCT}$ state of N719 is short-lived (≈ 30 fs) because of an ultrafast intersystem crossing to the triplet excited state, its fluorescence deactivation is challenging to monitor. Instead, N719 was excited at 300 nm to give a longer lived emission at 746 nm. The $\Delta E_{0,0}$ was found (1.89 eV) from the excitation and emission crossing-point at 656 nm. According to the HOMO (-5.34 eV) and LUMO (-3.43 eV) energy levels, the photoinduced electronic transfer between N719 and cLFP was exergonically favorable (-1.31 eV),²²⁵ similar to the PDI-cLFP quenching. The emission of N719 decreased when adding cLFP (Figure 3-4A) as well as its lifetime (Figure 3-4B), confirming the quenching between the metallic fluorophore and the inorganic particles.¹⁵⁸ Meanwhile, the excited state lifetime of N719 was bi-exponential, with a prompt ($\tau_1=1$ ns; 5% of the signal) and a delayed emission ($\tau_2=39$ ns; 95% of the signal), consistent for what is known for N719.²²⁶ The lifetime of the longer kinetic shortened upon adding cLFP, resulting in a k_q on the order of $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The similar spectroscopic quenching behavior and kinetics of N719 and PDI with cLFP confirm the similar and efficient deactivation mechanism for the two photoactive materials. They also demonstrate the suitability of using PDI as the light harvesting material to drive the photo-charging in a hybrid photo-battery.

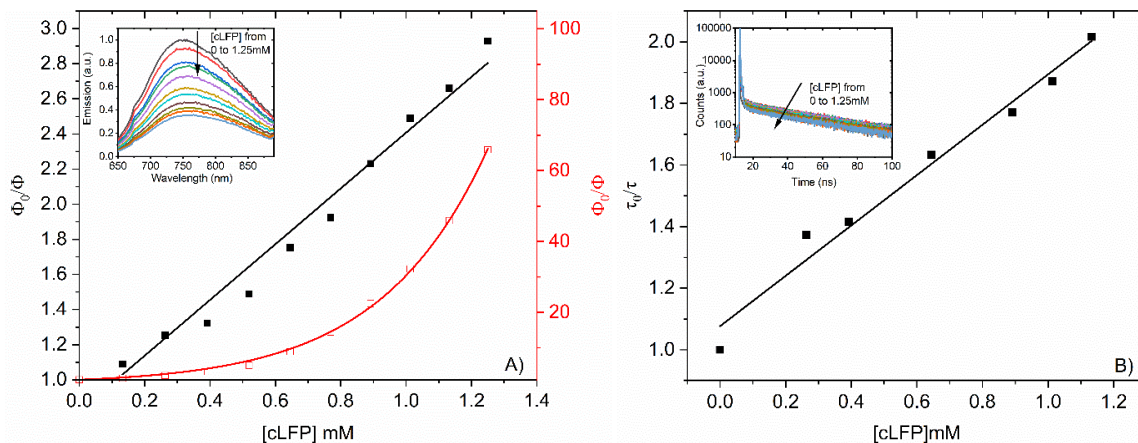


Figure 3-4 : Emission **(A)** and excited state lifetime **(B)** quenching of excited N719 by cLFP in solution: uncorrected (■) and corrected integration (□) for any cLFP screening effect. Insets: emission (A) and lifetime (B) decrease of N719 with cLFP additions.

LFP is commonly coated with carbon when it is used as the active material in electrodes. This is to improve its electronic conductivity, discharge capacity, and cyclability by enhancing the stability and kinetics of cLFP in a functioning battery.^{227, 228} Each of its layers can potentially participate in electronic transfer with PDI. The system was simplified to verify whether the carbon coating was indeed necessary for deactivating the excited PDI. This was done by monitoring the emission change of PDI with uncoated LiFePO₄ (LFP). As per Figure 3-5, LFP does not quench the PDI emission. This confirms that the carbon coating is required for the photo-induced electronic transfer with PDI.

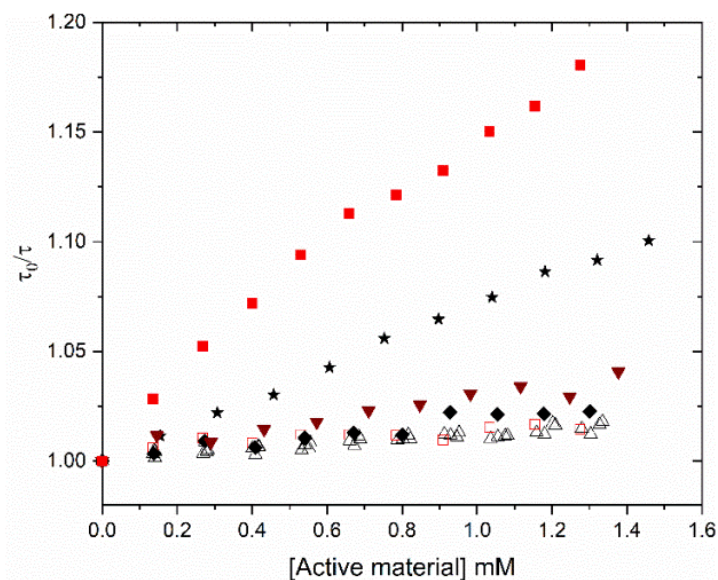


Figure 3-5 : Change in excited state lifetime of PDI contingent on the type and the concentration of inorganic particles: carbon coated (filled symbols) and uncoated materials (open symbols): cLFP (■), cLFP-FP (▼), cFP (◆), LFP (□), C65 (*), LCO (△), NMC (△), NCA (△), and LMO (△).

The importance of both the carbon coating and the oxidation state of the iron in the deactivation process were also evaluated using delithiated cLFP (cFP). The excited PDI should not be quenched by cFP by electron transfer because the oxidized state of iron (Fe^{3+}) cannot be further oxidized. In contrast, quenching should be observed if the carbon coating is uniquely responsible for the electronic transfer. Indeed, no quenching of PDI with cFP occurs as seen in Figure 3-5. The absence of quenching confirms the electronic transfer occurs exclusively with the reduced state of iron (Fe^{2+}) of cLFP. This implies the deactivation of excited PDI occurs exclusively by cLFP photo-oxidation, without any competitive mechanisms. Quenching of PDI uniquely by pure carbon black was also investigated. A collisional interaction between the carbon black and the dye was found by dynamic quenching. In this case, the degree of quenching of PDI with carbon black was less than for the quenching with cLFP. This indicates the coating facilitates the charge transfer process between the LFP structure and PDI, but it does not govern the transfer by collisional deactivation. The surface mediated transfer was further investigated with partially delithiated cLFP. A reduced quenching of excited PDI should be observed with partially delithiated cLFP compared to its fully lithiated counterpart. This is owing to the delithiation that takes place

preferentially on the particle surface and not from the core.²²⁹ Therefore, no charge is readily available on the particle surface to transfer to the excited PDI via the carbon coating. A reduced rate of quenching was indeed observed with the partially delithiated cLFP relative to the fully lithiated cLFP. The collective results from the various coated and uncoated particles confirm the importance of the surface conduction in mediating the transfer process. They also demonstrate that the carbon black plays a role in facilitating the electronic transfer between the reduced iron in cLFP and the photo-excited PDI.

To further validate the carbon coating requirement for PET and the unique transfer with cLFP, other uncoated active materials were screened. Specifically, LiCoO_2 (LCO),⁷⁴ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC),⁷⁹ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)⁸⁰ were selected for screening their deactivation of the excited PDI. This subset of materials was chosen because of their extensive use as positive electrodes in lithium ion batteries and for their similar electrochemical potentials to cLFP (3.3 - 3.8 V vs Li^+/Li ; Table 3-1). Spinel LiMn_2O_4 (LMO) was also investigated to expand the voltage range.²³⁰ The reduced state of the chosen materials was also exergonically favorable to sustain the photo-oxidation by PDI. Similar to what was observed with LFP, none of the uncoated electrode materials quenched the excited PDI (Figure 3-5). This contrasts with the greatest quenching with carbon coated LFP. Although the exceptional properties of cLFP for high power battery applications are known²³¹, investigations are on-going to provide additional insight on the surface conductivity for mediating the electronic transfer mechanism.

Table 3-1: Redox properties of the active materials studied. Literature values.^{214, 232}

	E (V vs Li^+/Li)	E (eV)	Oxidation state
PDI	2.4 V	LUMO : -3.83 eV HOMO : -6.11 eV	
cLiFePO ₄	3.45 V	-4.8 eV	Fe ²⁺
cFePO ₄	3.45V	-4.8 eV	Fe ³⁺
LiCoO ₂	3.8 V	-5.2 eV	Co ³⁺

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	3.7 V	-5.1 eV	$\text{Ni}^{3+} \text{Co}^{3+} \text{Mn}^{3+}$
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.7 V	-5.1 eV	$\text{Ni}^{3+} \text{Co}^{3+} \text{Al}^{3+}$
LiMn_2O_4	4.1 V	-5.5 eV	$\text{Mn}^{3+/4+}$

5) Conclusion

Steady-state and time-resolved fluorescence were used to confirm the deactivation of the excited fluorophore via an electronic transfer by cLFP. The iron oxidation state (Fe^{2+}) of LFP was critical for enabling the intermolecular transfer process. The carbon black coating was also required to promote electronic transfer from LFP to the excited PDI since the surface conduction of the quencher particles was found to be of importance. The spectroscopic data provided evidence for the LIB photo-charging capacity of the PDI-cLFP couple, as predicted by their complementary energy levels. Electrochemical and chemical studies are on-going to further demonstrate the suitability of the PDI-cLFP couple for use as a photoelectrode in an integrated photo-battery. These results will pave the way for greener devices using photoactive-electrode couples that are not reliant on precious metal-centered photoactive components. These aside, fluorescence quenching is a viable and straightforward means for both screening photoactive-electrode couples and identifying potential candidates for use in photobatteries without fabricating functioning devices. Identifying electronically compatible couples is of importance for developing off-grid electricity production and energy storage solutions that are both sustainable and environmentally conscious.

6) Acknowledgements

The Natural Science and Engineering Research Council Canada and the Canada Foundation for Innovation are acknowledged for financial support and equipment, respectively, that supported this work. The Quebec Strategic Networks: the former Centre for Self-Assembled Chemical Structures, Quebec Center for Advanced Materials, Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, and the Thin Film Group are thanked for equipment and infrastructure that allowed this work. E.B. thanks the Trottier Foundation for a graduate scholarship.

7) Supporting information

$$\frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A}}$$

Equation 3-1 : Emission correction factor for the absorbance effect.

A_0 = absorbance at λ_{exc} for the dye alone.

A = absorbance at λ_{exc} of the dye with cLFP addition.

$$\frac{\Phi_{f_0}}{\Phi_f} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_Q [Q]$$

Equation 3-2 : Stern-Volmer equation.

Φ_{f_0}, τ_0 = emission and lifetime of the dye alone.

Φ_f, τ = emission and lifetime of the dye with cLFP addition.

k_Q = quenching rate constant.

$[Q]$ = quencher concentration.

$$\Delta G_{ET} = [E_{ox} - E_{red}] - \Delta E_{0,0} + C$$

Equation 3-3 : Rehm-Weller equation.

$E_{ox} = E_{cLFP}$.

E_{red} = HOMO of the dye considered.

$\Delta E_{0,0}$ = band gap of the dye considered.

C = stabilization of the solvent (0.06 eV for ACN).

$$\left(\frac{\Phi_{f_o}}{\Phi_f} - 1 \right) \frac{1}{[Q]} = (K_S + K_D) + (K_S K_D)[Q]$$

Equation 3-4 : Modified Stern-Volmer equation for ground state complex and dynamic mixed quenching.

Φ_{f_o} = emission of the dye alone.

Φ_f = emission of the dye with cLFP addition.

[Q] = quencher concentration.

K_S = Static quenching constant.

K_D = Dynamic quenching constant.

$$\frac{\Phi_{f_o}}{\Phi_f} = (1 + K_{SV} [Q]) \exp(V[Q])$$

Equation 3-5 : Modified Stern-Volmer equation for Sphere-of-action and dynamic mixed quenching.

Φ_{f_o} = emission of the dye alone.

Φ_f = emission of the dye with cLFP addition.

[Q] = quencher concentration.

K_{SV} = Stern-Volmer constant.

V = Static quenching constant that represents an active volume element surrounding the excited molecule.

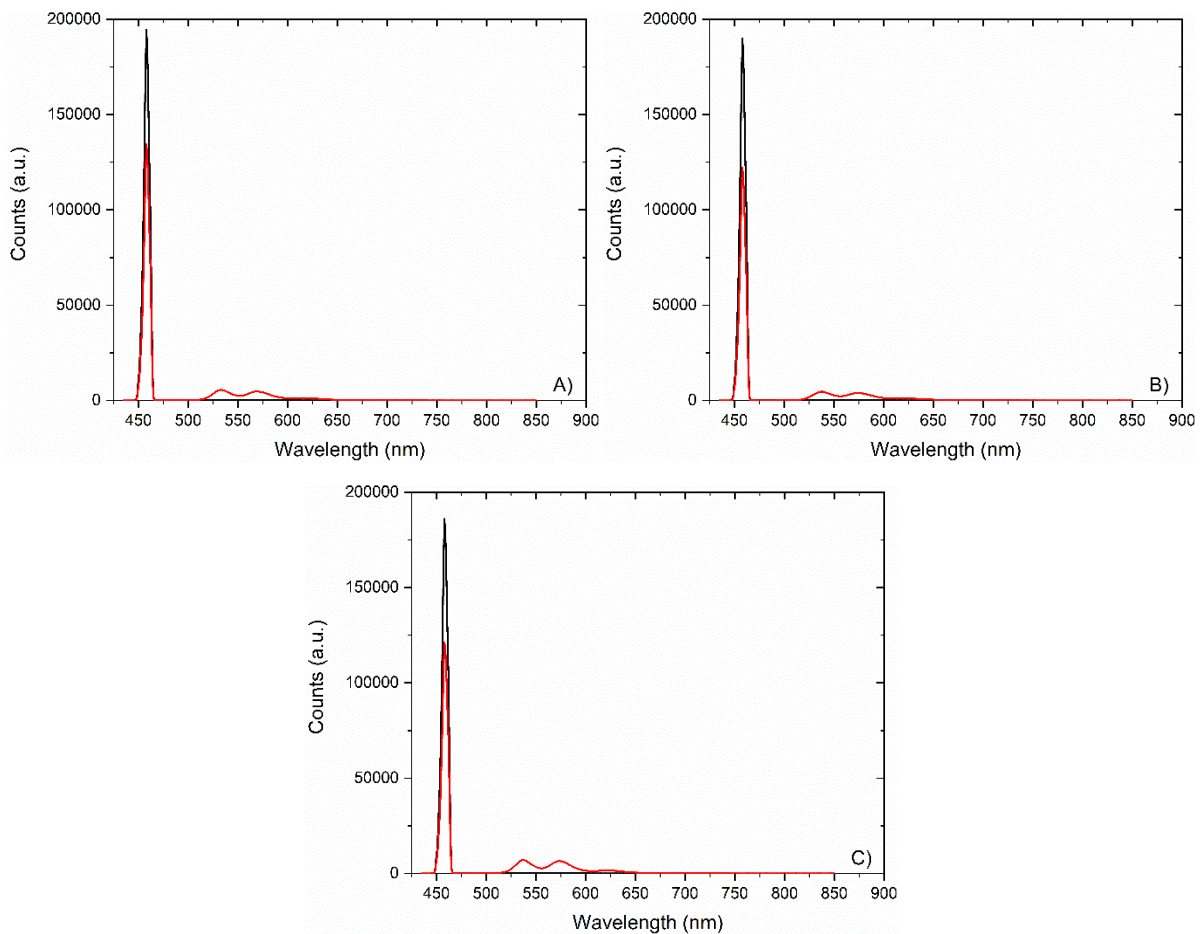


Figure 3-6 : Absolute quantum yield measurements of PDI (red line) in **A)** ACN ($\Phi_f=78\%$), **B)** IPA ($\Phi_f=60\%$), and **C)** DCM ($\Phi_f=90\%$) (pure solvent in black line).

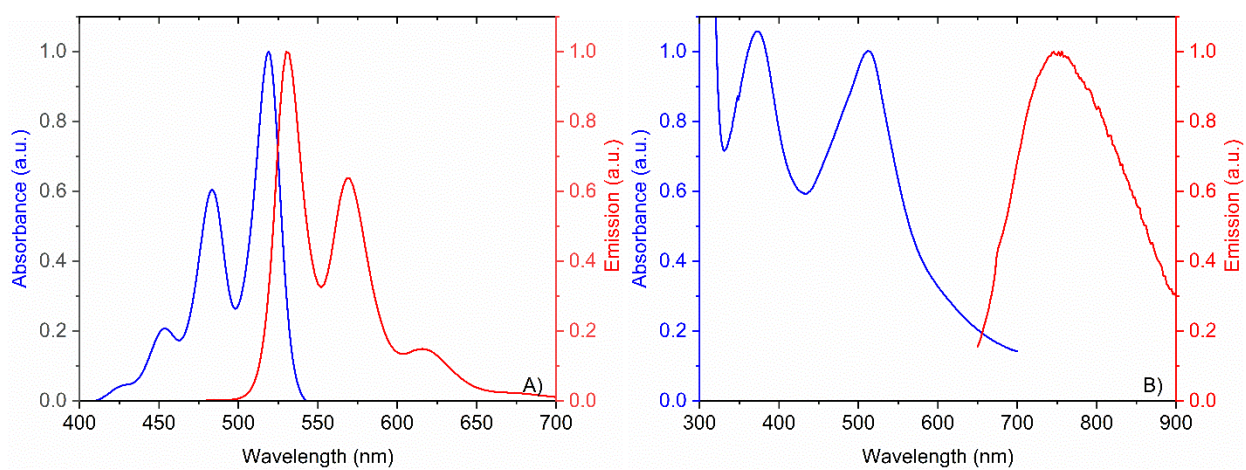


Figure 3-7 : Normalized absorption (blue line) and emission (red line) spectra of **A)** PDI and **B)** N719 in ACN.

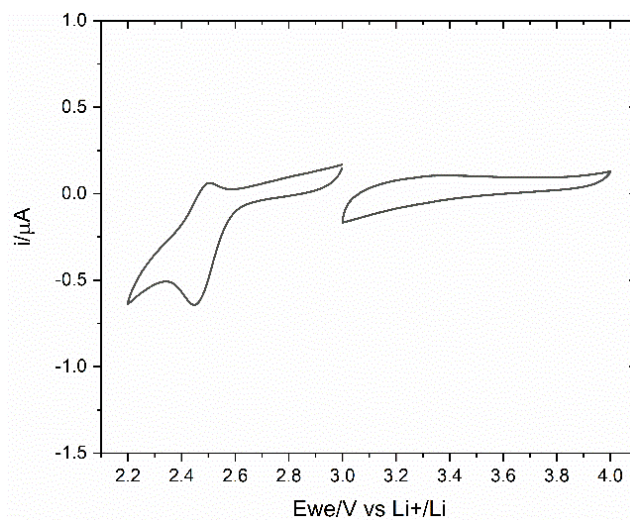


Figure 3-8 : Cyclic voltammograms of PDI saturated in EC:DEC (1:2 vol%) with LiPF₆ (1 M). Scan speed: 0.1 mV/s.

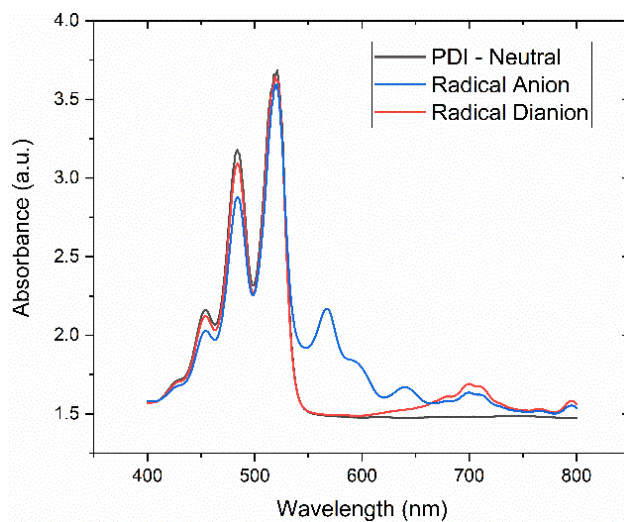


Figure 3-9 : Absorption spectra of the different electrochemically reduced forms of PDI.

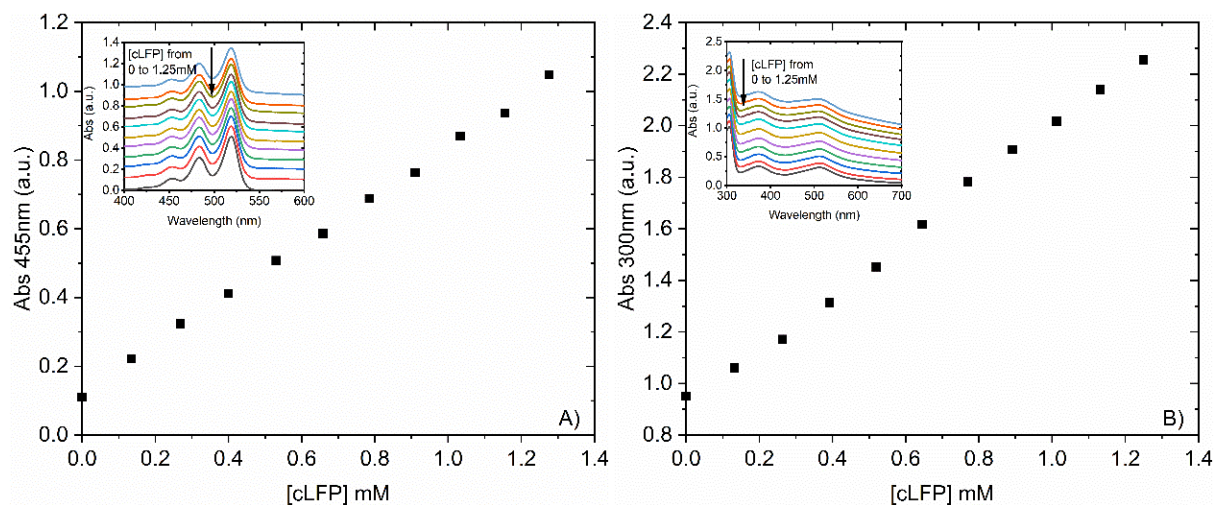


Figure 3-10 : Change in absorbance at λ_{exc} with cLFP additions for **A)** PDI and **B)** N719. Insets: truncated spectrum with cLFP additions.

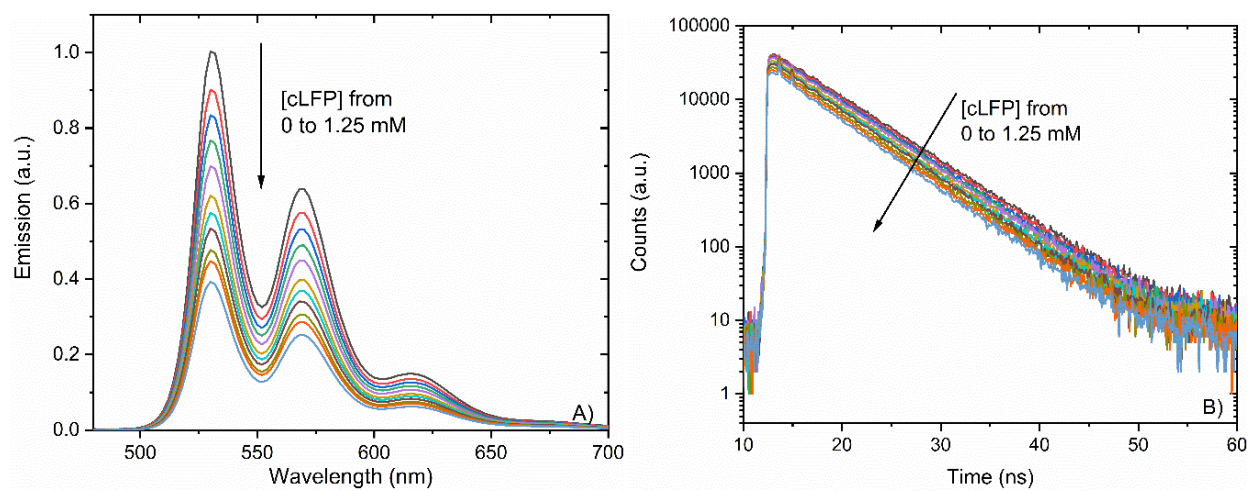


Figure 3-11 : Change in the emission spectra **(A)** and lifetime **(B)** of PDI with cLFP additions.

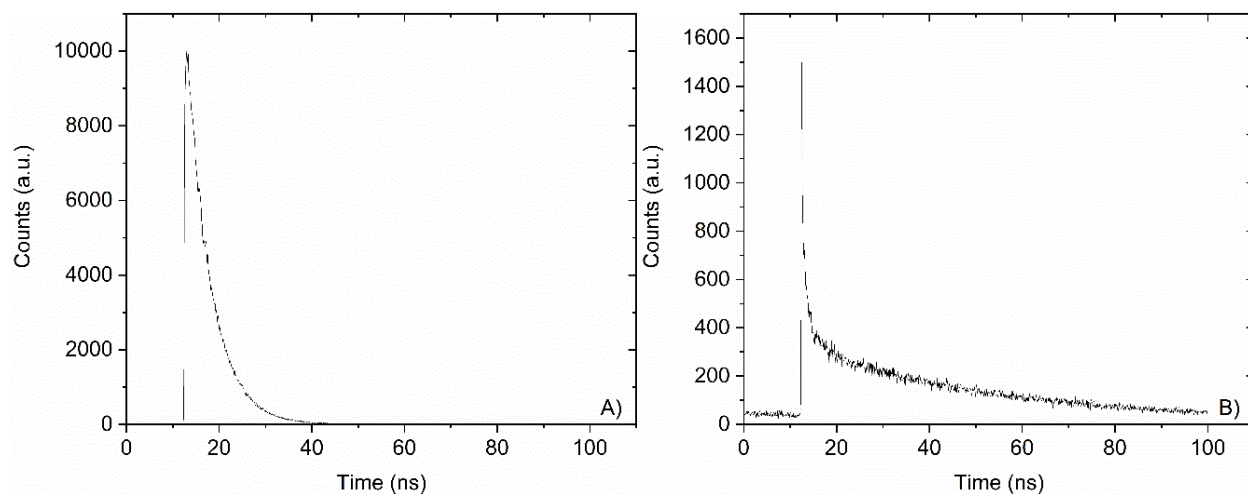


Figure 3-12 : Lifetime of **A)** PDI and **B)** N719 in ACN.

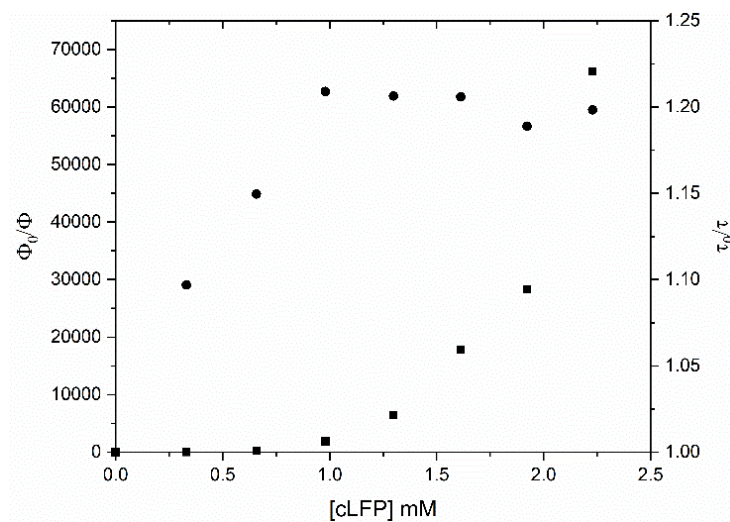


Figure 3-13 : Static (■) and dynamic (●) Stern-Volmer plots of PDI at higher concentration.

III- Perspectives

Cette première étude à l'échelle moléculaire a permis de démontrer expérimentalement ce qui avait été conceptualisé : un transfert d'électron est possible entre le LFP et la HOMO du PDI excité. Dans le contexte de notre photobatterie lithium-ion, ceci constitue le socle scientifique pour envisager une implémentation de ces matériaux dans un dispositif capable de se photo-charger. De plus, en comparaison avec les autres matériaux d'électrodes positives théoriquement photo-oxydables par le PDI, seul le fer du LFP a effectivement transféré des électrons dans la HOMO du PDI. Ceci semble dû aux propriétés particulières de lithiation et de délithiation du LFP qui lui permettent également d'accepter des hauts régimes de courant, ainsi qu'à son enrobage de noir de carbone, qui semble indispensable pour permettre le transfert d'électron entre les deux composés. Ce point est investigué dans le chapitre suivant.

Approfondir cette étude grâce à l'absorbance de l'état transitoire et/ou à la résonance paramagnétique de l'électron (chapitre 2, II.3) à résolution ps serait une perspective intéressante afin de prouver l'existence photoinduite du radical anionique (colorant \cdot^-) ainsi que son mécanisme de formation et de disparition de façon directe, tout en ayant la possibilité de détailler la cinétique de ces étapes.

Références du Chapitre 3

32. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S., Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (1), 381.
35. Briqualeur, E.; Dollé, M.; Skene, W. G., Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2634-2641.
63. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359-67.
67. Goodenough, J. B.; Park, K. S., The Li-Ion Rechargeable Battery: a Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167-76.
70. Tarascon, J. M., The Li-Ion Battery: 25 Years of Exciting and Enriching Experiences. *Electrochem. Soc. Inte.* **2016**, *25* (3), 78-82.
74. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783-789.
79. Yabuuchi, N.; Ohzuku, T., Novel Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, *119*, 171-174.
80. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Kouguchi, M., Synthesis and Characterization of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ (R3m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (12), 4033-4039.
111. Yun, S. N.; Qin, Y.; Uhl, A. R.; Vlachopoulos, N.; Yin, M.; Li, D. D.; Han, X. G.; Hagfeldt, A., New-Generation Integrated Devices Based on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11* (3), 476-526.
115. Guo, W.; Xue, X.; Wang, S.; Lin, C.; Wang, Z. L., An Integrated Power Pack of Dye-Sensitized Solar Cell and Li Battery Based on Double-Sided TiO_2 Nanotube Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12* (5), 2520-3.
118. Gui, Y.-Y.; Ai, F.-X.; Qian, J.-F.; Cao, Y.-L.; Li, G.-R.; Gao, X.-P.; Yang, H.-X., A Solar Rechargeable Battery Based on the Sodium Ion Storage Mechanism with $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Microspheres as Anode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (23), 10627-10631.

119. Li, Q.; Li, N.; Ishida, M.; Zhou, H., Saving Electric Energy by Integrating a Photoelectrode Into a Li-Ion Battery. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (42), 20903-20907.
140. Paoletta, A.; Faure, C.; Bertoni, G.; Marras, S.; Guerfi, A.; Darwiche, A.; Hovington, P.; Commarieu, B.; Wang, Z.; Prato, M.; Colombo, M.; Monaco, S.; Zhu, W.; Feng, Z.; Vijn, A.; George, C.; Demopoulos, G. P.; Armand, M.; Zaghbi, K., Light-Assisted Delithiation of Lithium Iron Phosphate Nanocrystals Towards Photo-Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14643.
146. Delgado, M. C.; Kim, E. G.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J. L., Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: a Density Functional Theory Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3375-87.
158. J.R., L., Quenching of Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. , Springer: Boston, MA, 2006.
164. Gong, H. X.; Cao, Z.; Li, M. H.; Liao, S. H.; Lin, M. J., Photoexcited Perylene Diimide Radical Anions for the Reduction of Aryl Halides: a Bay-Substituent Effect. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5* (15), 2296-2302.
198. *International Energy Agency : Key World Energy Statistics* International Energy Agency: Paris, 2020.
199. Perez, R.; Perez, M., A Fundamental Look At Supply Side Energy Reserves For The Planet. *The International Energy Agency SHC Programme Solar Update* **2015**.
200. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2006**, *103* (43), 15729-35.
201. Schmidt, D.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., Photo-Rechargeable Electric Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (1).
202. O'Regan, B.; Grätzel, M., A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737-740.
203. Laboratory, N. R. E., Best Research-Cell Efficiency. **2021**.
204. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144* (4), 1188-1194.

205. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148* (3).
206. Trasatti, S., The Absolute Electrode Potential - an Explanatory Note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955-966.
207. Richhariya, G.; Kumar, A.; Tekasakul, P.; Gupta, B., Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *69*, 705-718.
208. Chen, C.-y.; Wang, K.; Gu, L.-l.; Li, H., The Study of Perylene Diimide–Amino Acid Derivatives for the Fluorescence Detection of Anions. *RSC Adv.* **2017**, *7* (68), 42685-42689.
209. Boaz, H.; Rollefson, G. K., The Quenching of Fluorescence - Deviations from the Stern Volmer Law. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72* (8), 3435-3443.
210. Talebi-Esfandarani, M.; Rousselot, S.; Gauthier, M.; Sauriol, P.; Liang, G.; Dollé, M., LiFePO₄ Synthesized via Melt Synthesis Using Low-Cost Iron Precursors. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *20* (7), 1821-1829.
211. Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B., Delithiation Kinetics Study of Carbon Coated and Carbon Free LiFePO₄. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 61-65.
212. Fron, E.; Pilot, R.; Schweitzer, G.; Qu, J.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Hofkens, J.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C., Photoinduced Electron-Transfer in Perylenediimide Triphenylamine-based Dendrimers: Single Photon Timing and Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7* (5), 597-604.
213. Maity, S.; Shyamal, M.; Mazumdar, P.; Sahoo, G. P.; Maity, R.; Salgado-Morán, G.; Misra, A., Solvatochromism and turn-off fluorescence sensing property of N, N'-bis(3-pentyl)perylene-3, 4, 9, 10-bis(dicarboximide) towards nitroaromatics and photophysical study of its microstructures. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *224*, 255-264.
214. Nitta, N.; Wu, F. X.; Lee, J. T.; Yushin, G., Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252-264.
215. Rehm, D.; Weller, A., Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8* (2), 259-271.

216. Marcon, R. O.; Brochsztain, S., Aggregation of 3,4,9,10-Perylene diimide Radical Anions and Dianions Generated by Reduction with Dithionite in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (9), 1747-52.
217. Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Svec, W.; Lukas, A. S.; Wasielewski, M. R., Excited Doublet States of Electrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (28), 6545-6551.
218. Eftink, M. R.; Selva, T. J.; Wasylewski, Z., Studies of The Efficiency and Mechanism of Fluorescence Quenching Reactions using Acrylamide and Succinimide as Quenchers. *Photochem. Photobiol.* **1987**, *46* (1), 23-30.
219. Russ Algar W., M. M., Key Errors to Avoid in the Consideration of Fluorescence Quenching Data. *Spectroscopy Special Issues* **2019**, *34* (8), 12-14.
220. Lunardi, C. N.; Bonilha, J. B. S.; Tedesco, A. C., Stern–Volmer Quenching and Binding Constants of 10-Alkyl-9(10h)-Acridone Probes in SDS and BSA. *J. Lumin.* **2002**, *99* (1), 61-71.
221. Molina-Bolívar, J. A.; Ruiz, C. C.; Galisteo-González, F.; Medina-O’ Donnell, M.; Parra, A., Simultaneous Presence of Dynamic and Sphere Action Component in the Fluorescence Quenching of Human Serum Albumin by Diphthaloylmaslinic Acid. *J. Lumin.* **2016**, *178*, 259-266.
222. Zhang, F.; Ma, Y.; Chi, Y.; Yu, H.; Li, Y.; Jiang, T.; Wei, X.; Shi, J., Self-Assembly, Optical and Electrical Properties of Perylene Diimide Dyes Bearing Unsymmetrical Substituents at Bay Position. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 8208.
223. Chen, L.; Zhang, J.; Zhu, Y.; Zhang, Y., Molecular interaction of inorganic mercury(ii) with catalase: a spectroscopic study in combination with molecular docking. *RSC Advances* **2015**, *5* (97), 79874-79881.
224. Yu, L.-H.; Xi, J.-Y.; Lo, K. C.; Antrobus, L. J.; Phillips, D. L.; Chan, W. K., Transient Absorption of N719 and its Electron Transfer Kinetics on ZnO Nanoparticles Surface. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2014**, *25* (1), 169-175.
225. De Angelis, F.; Fantacci, S.; Mosconi, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (17), 8825-8831.

226. Di Carlo, G.; Caschera, D.; Toro, R. G.; Riccucci, C.; Ingo, G. M.; Padeletti, G.; De Marco, L.; Gigli, G.; Pennesi, G.; Zanotti, G.; Paoletti, A. M.; Angelini, N., Spectroscopic and Morphological Studies of Metal-Organic and Metal-Free Dyes onto Titania Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, 1-11.
227. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-8*, 503-507.
228. Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F., Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4* (10).
229. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
230. Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., Lithium Insertion into Manganese Spinel. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18* (4), 461-472.
231. Kang, B.; Ceder, G., Battery Materials for Ultrafast Charging and Discharging. *Nature* **2009**, *458* (7235), 190-3.
232. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252-264.

Chapitre 4 Étude du caractère interfacial des transferts électroniques au sein de différentes architectures de photo-cathodes pour le développement d'une photobatterie

I- Mise en contexte

Le chapitre 4 de ce manuscrit de thèse est constitué d'un article (*full paper*) publié le 23 février 2023 dans *ACS Applied Energy Materials*, Volume 6, Issue 5, Pages 2768-2780. La réalisation des expériences de spectroscopie Raman a été réalisée avec Dr. F. Shoghi à qui revient l'idée de l'emploi de cette technique. J'ai réalisé le reste du travail expérimental, l'analyse des données ainsi que la rédaction de l'article, suivie, conseillée et corrigée par les professeurs M. Dollé et W. Skene.

Suite à la preuve de transfert d'électron entre le cLFP et le colorant obtenue par suivi de l'extinction de fluorescence du PDI en solution, la suite naturelle du projet a été la réalisation de photoélectrodes, avec en ligne de mire la compréhension des phénomènes cette fois-ci à l'état solide, pour le développement de la photobatterie. Les matériaux étant validés, leur mise en contact à l'état solide compose le défi technologique de cette deuxième étude, dans laquelle spectroscopie et électrochimie sont utilisées conjointement pour comparer différentes architectures de photoélectrodes et réaliser un premier prototype.

Tout d'abord, la spectroscopie de fluorescence a été utilisée à nouveau, en premier lieu pour étudier l'illumination du colorant dans l'architecture de la photoélectrode, et en deuxième lieu, pour confirmer les résultats présentés dans le chapitre précédent, dans cette configuration moins idéale. Ainsi, le transfert d'électron et le rôle du carbone ont été étudiés via une extinction de fluorescence du PDI et ce travail a été consolidé par la spectroscopie Raman qui a permis d'investiguer le rôle de chacun des composants de la photoélectrode.

Dans le but de comprendre son rôle, l'enrobage de carbone conducteur autour du LFP a été comparé avec le PEDOT qui présente les mêmes propriétés de conductivité électronique mais qui est chimiquement différent. Différentes architectures LFP-PDI ont également permis d'améliorer notre compréhension du caractère interfacial du transfert d'électron.

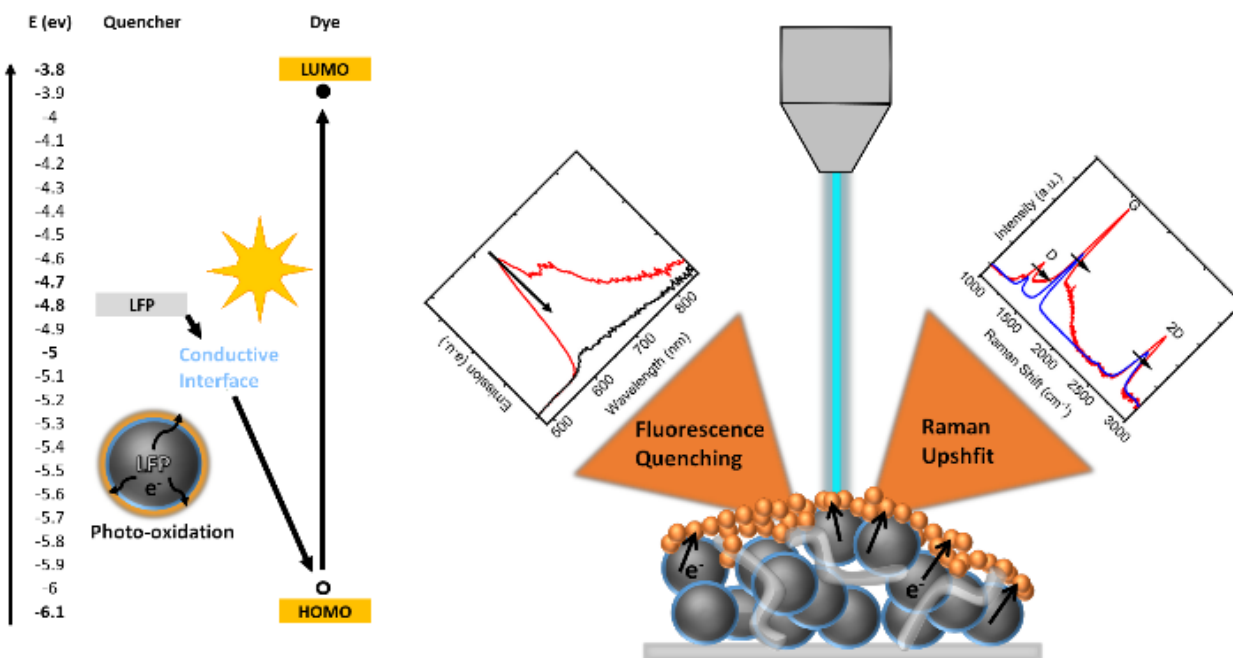
La compatibilité chimique et électrochimique du colorant vis à vis des autres composants de la batterie lithium-ion employant un électrolyte aqueux a été ensuite étudiée. Finalement, un premier dispositif a été réalisé et une chronoampérométrie sous illumination intermittente a été réalisée pour démontrer, via l'électrochimie, la photo-oxydation du cLFP.

II- Article : Unraveling the Interfacial Electron Transfer in Various Photo-cathode Architectures for Advancing a Photobattery

Elsa Briqualeur^a, Fatemeh Shoghi^a, Mickael Dollé,^{a*} and W. G. Skene^{b*}

^a *Laboratoire de chimie et électrochimie des solides, Département de chimie, Université de Montréal, Canada*

^b *Laboratoire de caractérisation photophysique des matériaux conjugués, Département de chimie Université de Montréal, Canada.*



Reproduction intégrale avec la permission de ¹⁴⁴ ©2023 American Chemical Society.

1) Abstract

A quintessential element that enables devices to convert solar energy to chemical energy is the photoelectrode. Towards developing such a lithium-ion photobattery for converting and storing the energy captured from light, we herein report the fundamental solid-state electron transfer of an optimized photoelectrode. It combines two materials that are well known to promote photomediated electron transfer in solution: an organic dye, perylene diimide (PDI), and a redox active material, lithium iron phosphate (LFP). The energetic compatibility of the materials to sustain light mediated electron transfer in the solid-state was confirmed by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS). Various photoelectrode architectures were fabricated by incorporating PDI into a conventional lithium-ion battery (LIB) electrode. Illuminating the photoelectrodes revealed the best configuration of the light harvesting/redox active components was a device fabricated from discrete multiple layers rather than an arbitrary combination of the various materials. Indeed, neither photoscreening nor self-quenching of the PDI was found with the optimized architecture. The light triggered electron transfer process from LFP to excited PDI was confirmed by a decrease in the fluorescence when the PDI was deposited on top of an electrode. Encapsulating LFP with a conductive coating was required to enable the charge transfer between the light harvesting and the redox active components. The role of the conductive material in the light triggered process was evaluated by Raman spectroscopy. It was found that doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) could replace the commonly used carbon black as the conductive layer. Raman spectroscopy further confirmed the photomediated interfacial electron transfer between the photoelectrode components. The architecture that deactivated the PDI emission the most efficiently was an outer coating of PDI on the redox active particles rather than a simple top coating on the electrode. No additional electrochemical features were observed during galvanostatic cycling with PDI and there was no chemical modification of the materials according to post-cycling analyses. The oxidation of LFP by photoexcited PDI in the photoelectrode was further confirmed by the increase in current during periodic illumination. These findings confirm the suitability of the materials for use in a photoelectrode and pave the way for further device developments.

Keywords : *photobattery, photooxidation, photoelectrode, interfacial electron transfer, solid-state electron transfer, perylene diimide dye, lithium iron phosphate.*

2) Introduction

Transitioning from energy derived from fossil fuel to renewable sources is an urgent and challenging goal that must be met to address climate change. Among renewables, sunlight is one of the most promising and attractive energy sources. This is in part owing to its widespread availability. Indeed, solar energy is by far the best suited candidate because it has the potential to meet global energy needs. Generating electricity from sunlight can also mitigate greenhouse emissions. Furthermore, solar energy has the potential to reduce societal energy inequalities by being the lowest-cost option for electricity generation.²³³ Despite recent advances that position electricity produced from light as sustainable and net-zero-emission technologies that can meet global demand, the common limitation among existing technologies is their reliance on continuous sunlight to operate. Electricity produced by illuminating photovoltaic devices must be stored for use during either dark or intermittent light periods. Solar cells must therefore be coupled with batteries for continuous electricity production. All-in-one devices connecting a battery with a unique light-to-electricity module have proven successful for continuously delivering electricity by perpetually discharging with use and recharging the battery with light.^{234,112}

Indeed, integrating the light harvesting and battery storage components into a unique device offer many advantages in terms of size and portability. Achieving light induced charging at the molecular level rather than at the macroscopic scale provides the opportunity to enhance the performance of sustainable electricity producing devices. A potentially viable design that integrates light induced electricity generation and ensuing electricity storage collectively at the molecular level is a photoelectrode.¹¹⁴ In such a configuration, a single material that is both photo- and electrochemically active can be used. For example, LiMnO_4 spinels, comprising both Mn^{3+} and Mn^{4+} , is an active battery component that creates holes when illuminated. This photoactivity makes it a suitable candidate for light induced charging by photoinduced electron transfer.^{124,235} The similar light triggered hole transfer also occurs with Ti^{3+} and Ti^{4+} when

illuminating TiO₂. Li_xTiO₂ played a dual role: it is both the photoresponsive and the redox active material in a negative lithium-ion photobattery electrode.^{236,237,238,122,239} MoS₂ has also been used as a solar-battery electrode material¹²⁷ as well as V₂O₅,²⁴⁰ perovskites,^{134, 133} and organic materials.¹³⁶ These unique photoedox materials have performance limitations that can be overcome by judiciously choosing complementary redox active and light harvesting components. Conventional battery electrodes can therefore be adapted to play a dual role: light-to-electricity conversion and subsequent electricity storage. Two potential configurations are possible for a photocharging lithium-ion battery consisting of a discrete light absorbing and storage components: a photoanode and a photocathode.^{112,241} In a photoanode, the photoactive material is oxidized by the electron accepting oxide, such as TiO₂, when it is excited by light.^{139,242,138} In contrast, the photoactive material is reduced by the positive redox material upon exposure to light in a photocathode.¹⁴⁰

We previously demonstrated the suitability of the n-type *N,N'*-bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PDI) dye and LiFePO₄ (LFP) as a photoactive/redox pair for use in a photocathode in part owing to their energetic complementarity.^{147,243,35} The photoinduced electron transfer mechanism between the PDI/LFP couple to enable the photocathode was confirmed by benchmarking their fluorescence quenching behavior in solution against the energetically similar ruthenium dye, N719.³⁵ This was further driven by the photo- and redox-mediated electron transfer works of Grätzel et al. with ruthenium dyes that underpin solar cells and batteries, respectively.^{141, 244, 245, 246,120} Photoinduced electron transfer between the environmentally friendly pair could be enhanced by encapsulating LFP with a conductive carbon coating (cLFP). This highlights the importance of interfaces for enabling electron transfer from LFP to the illuminated PDI. The collective outcomes in solution lay the foundation for charging a conventional LIB with light by integrating PDI into a tailored solid-state photo-electrode. Electricity can potentially be generated by charge injection into the external circuit from the spontaneous oxidation of the unstable photoreduced dye according to Figure 4-1A and B.^{217, 164}

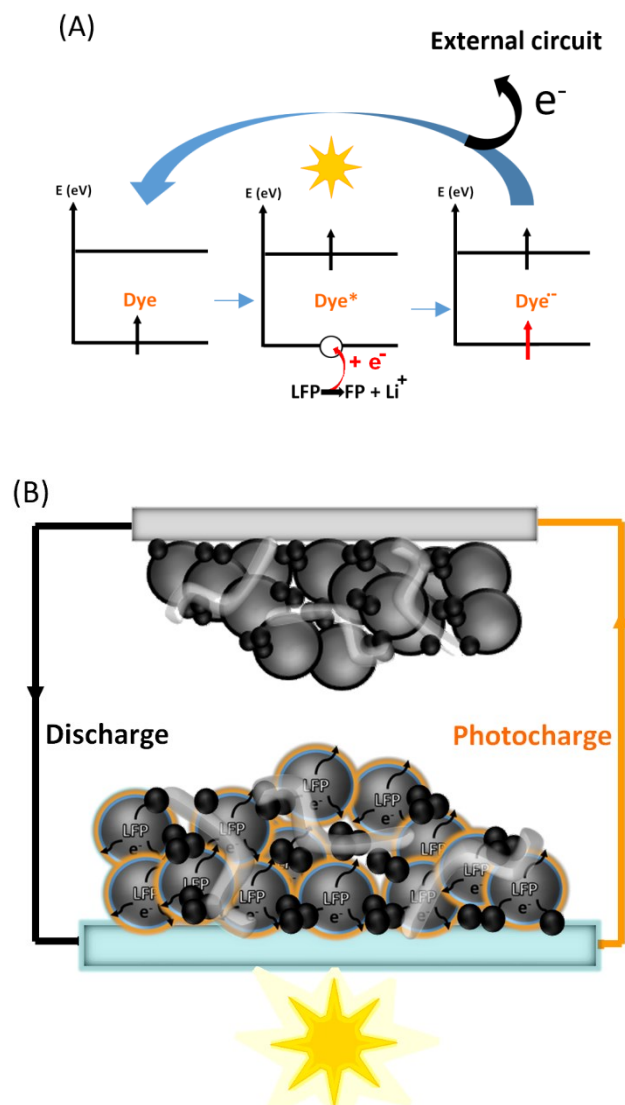


Figure 4-1 : **A)** Schematic representation of the electronic states of the PDI dye in the dark/neutral (left), illuminated (middle), and after electron transfer from the LFP (right). **B)** Schematic representation of the photobattery prepared in this study. Grey circles represent either LFP (LiFePO_4) or FP (FePO_4) particles, the orange outer coating is the PDI dye and the blue inner coating is the given conductive interface. The black particles represent carbon black that is the conductive filler and the contiguous transparent tubes represent the polymer that binds the collective components of the electrode and fixes them to ITO coated poly(ethylene terephthalate) substrate.

Although the fundamental process enabling an integrated photobattery at the molecular level occurs with the PDI-cLFP couple, translating the solution processes into a functioning battery capable of light mediated charging requires controlling the microstructure, solid-state arrangement, and the coating thickness of the photoactive-redox pair. These key structural factors are known to underpin not only the photon harvesting, but they also affect the lithium ion (Li^+) and electron conduction efficiency in the photoelectrode.^{247,190,248} These are key parameters that enable both solar cells and battery electrodes and they are vital for supporting the LIB photoelectrode.^{14,15,249,250} The three dimensional network of a conventional LIB electrode meets the theoretical porosity requirements for a photoelectrode. Its interfacial contacts and its high active surface area between the components are also ideal for sustaining charge transfer between the photoactive PDI and the LFP. However, the spectroscopic opaqueness of cLFP across the visible spectrum imposes additional constraints on the photoelectrode's composition and device architecture for effective light harvesting. Integrating a light harvester with a LIB active component at the molecular level for solid-state light mediated charge transfer and storage that satisfies the structural and electrochemical requirements for use as a photocathode remains to be demonstrated.

Towards developing an operating molecular photoelectrode, we herein examine the complementary electronic levels of the PDI/LFP pair in the solid-state by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS). The effect of the electrode composition and its architecture on the light triggered solid-state charge transfer processes are also presented. Given the complexity of accurately deciphering the light mediated charging process among the various LIB layers and interfaces, both fluorescence and Raman spectroscopies were used to acquire unequivocal evidence for the macroscopic solid-solid interfacial charge transfer that enables the light induced charging of the photoelectrode. Insight into the key molecular design requirements for light charging was gained by systematically evaluating the solid-state fluorescence deactivation of PDI with the various LIB components in different compositions and electrode architectures. The knowledge acquired was leveraged to replace the opaque carbon black coating on LFP particles with a more spectroscopically transparent conductive coating for improving the light harvesting capacity of the photoelectrode without compromising the intrinsic redox activity

of the constitutional components. Spectroscopic, photophysical, and microstructural evidence are also presented for a PDI-LFP photocathode to convert light-to-stored energy by the spontaneous delithiation of the positive redox active LFP following its oxidation by the excited dye (Figure 4-1B).²⁵¹ This demonstrates that through judicious selection of complementary light harvesting and redox couples, along with controlling both the molecular and the macroscopic structures, a solid-state photoelectrode capable of a light-to-electricity, electricity storage, and discharge cascade is feasible. Finally, chemical and electrochemical compatibility of materials are confirmed thus paving the way for developing an all-in-one molecular device for continuously generating net zero emission electricity from a sustainable resource.

3) Experimental and methods

Conventional battery electrode preparation

The conventional electrode ink composition was 83%/wt carbon-coated lithium iron phosphate (cLFP; P2; Johnson Matthey), 10%/wt carbon black as conductive filler (C65; Timcal), and the previously used polymer binder¹⁰⁶ (Lotader 5500; Arkema) in 7%/wt that were dissolved in toluene (99.5%, Sigma-Aldrich). The mixtures were homogenized for ten minutes in a planetary centrifugal mixer (AR250; Thinky Corp.). The ink was doctor bladed at a speed of 5 inches per second with a blade height of 0.6 inches. The resulting films were dried at 80° C overnight under vacuum. Carbon-coated iron phosphate (cFP) counter electrodes were prepared using the same method with cFP obtained by soft chemical delithiation using a reported protocol.²¹¹

Multilayer photoelectrode preparation

Poly(ethylene terephthalate) (PET) electrodes (2.5 x 2.5 cm) coated with ITO on one side and covered with the conventional LIB ink (vide supra) were sprayed (0.1 mL) with a tetrahydrofuran (THF; Sigma-Aldrich, HPLC grade) solution of *N,N'*-bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PDI; 4.7 mM; Sigma-Aldrich) using an airbrush (TC20, Master Airbrush). PDI was used as received. For spectroscopy purposes only, electrodes with mixtures of either cLFP or uncoated LFP²¹⁰ and Lodater 5500 (85:15 and 70:30 wt%) without C65 were spray coated with PDI.

Blended photoelectrode preparation

PDI was added to a conventional slurry in the following proportions: 77%/wt cLFP, 5%/wt PDI, 9%/wt carbon black, 9%/wt Lotader 5500.

Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS)

A solution of PDI in THF (2.5 mg/mL) and a dispersion of LFP in THF (5 mg/mL) were respectively drop casted on clean stainless steel sheets and they were dried for 1 minute on a hot plate. Carbon black (180 mg), carbon-coated LFP (cLFP; 300 mg), and PEDOT-coated LFP (pLFP; 300 mg) were respectively prepared as pellets using a hydraulic press (7 bar applied for 18 minutes). Half of the prepared surface was sputtered (Cressington 308R Evaporator, CSI England, U.K.) with gold during 120 s under Ar (10^{-7} mbar, 80 mA).

Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) measurements (VG ESCALAB 250Xi) were performed using a low intensity UV source (He I, 21.22 eV) in an ultrahigh vacuum chamber (10^{-8} Torr). The spectrum of the electrons emitted from the sample was recorded at a pass energy of 2 eV. A -5 V bias was applied to extend the measurement window and overcome the work function of the analyzer. LFP, C65 and cLFP surfaces were cleaned by an Ar cluster of 500 atoms (2 keV for 60s) before the measurement to remove any impurities.

The work function (WF) of the samples was determined from the secondary electron cut-off of the UPS spectrum at a low kinetic energy after the -5 V (determined precisely with the gold deposition) correction. The valence maximum band (VBM) was determined from the intercept of the linear tangent of the first increase in current at low binding energy ($BE = 21.22 - KE$) from the baseline using OriginLab software (Figure 4-9).^{252,154}

Fluorescence spectroscopy of photoelectrodes

Fluorescence measurements were done with a calibrated integrating sphere. Either glass slides (2.5 x 2.5 cm) or ITO-coated PET of the same size was used as the substrate. The emission spectra of the substrates and Lotader5500 were measured as the background references (Figure 4-10).

Synchronous scans between 435 and 850 nm were measured with an excitation wavelength of 460 nm and an offset of 0 nm. The signal was optimized by setting the excitation and emission slit widths to 10 and 0.6 nm, respectively. The signal was maximized without saturating the detector with an 8.2% neutral density filter for the scattering measurements. The synchronous spectra correspond to the absorbance spectra of opaque films. Emission scans were measured between 485 and 850 nm.

Raman spectroscopy

Raman spectra were measured (Renishaw, InVia) using an excitation wavelength of 488 nm with a maximum power of 150 mW/mm². The spectra were acquired between 100 and 3000 cm⁻¹ during 30 s. Silicon wafers coated with 300 nm thick oxide layer (SiO₂) were photolithographically patterned by e-beam evaporation of titanium (5 nm) and gold (20 nm). The patterned substrates were then cleaned by sonicating 15 min each in acetone and isopropanol. Flakes of inorganic powders similar to those used for the electrodes, P2 and C65, along with graphene nanoplatelets (Raymor) were respectively dispersed in isopropyl alcohol. They were then drop casted on heated silicon wafers. Raman measurements were done before and after spraying (0.2 mL) a tetrahydrofuran (THF, 99.9%, Sigma Aldrich) solution of PDI (1.3 mM). The photolithographic pattern was used to locate the exact region for Raman analyses prior to and after PDI deposition. Instead of spraying PDI, cLFP particles were also coated with PDI for comparison. This was done by stirring the cLFP (1 g) and the dye (60 mg) in isopropyl alcohol (10 mL) and slowly evaporating the solvent. An air-tight cell with a continuous flow of argon was used when measuring C65 to prevent the layer from being burned by the laser.

Voigt fittings (mix of Gaussian and Lorentzian functions) from Origin functions were performed to assess with precision the Raman peaks wavenumber (Figure 4-11).

Compatibility study in organic half-cells

A saturated solution of the dye was made by dissolving it in a conventional ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC 1:2 v/v) electrolyte with LiPF₆ (1 M) (Soulbrain, battery grade). Lithium (Alfa Aesar) was used as received for the counter electrode in the coin cell (CR2032 from Pred Materials). The current collector was a stainless steel sheet. A

BT2000 (Arbin Instruments) potentiostat was used with a cycling rate of C/10 between 3 and 3.7 V vs. Li⁺/Li.

X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (Bruker D8 Advance) was performed on cycled electrodes without treatment. Diffractograms were obtained with a CuK α radiation ($\lambda = 0.15060$ nm) with a step size of 0.02°. Scans were recorded in the 2 θ range of 10-80° during one hour. The applied voltage and current were 40 kV and 40 mA, respectively.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Cycled electrodes were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (Bruker Optics) with an attenuated total reflection (ATR) accessory without pre-treatment. Scans were recorded from 400 to 4000 cm⁻¹ by averaging 10 scans.

Scanning electron microscope (SEM)

Circular 10 mm electrodes were encapsulated in an epoxy resin mould. The electrodes were polished with silicon carbide sandpaper for 2 minutes in decreasing grit size from 80 to 8 μ m (Buehler). Electrode cross-sections were obtained from the flat polished surfaces. A nanometric gold film was deposited on the electrode by sputtering for the collection of charges from the electron beam during the SEM measurements (JEOL JSM-7600F).

Galvanostatic cycling

Working cLFP photoelectrodes and counter cFP electrodes were punched into 10 and 12 mm diameter disks, respectively. A specially designed stainless steel Swagelok plunger cap was used to ensure the electronic contacts with the ITO-coated side of the current collector. The cells were assembled in a glove box under nitrogen with an Ag/AgCl (3 M KCl from Basi) reference electrode and LiTFSI (1 m, Shenzhen Capchem Technology) in distilled H₂O as the electrolyte. A VMP 300 (Biologic) potentiostat was used with a cycling rate of C/5 between 0 and 0.5 V vs. AgCl/Ag.

Cyclic voltammetry

PDI was mixed with Lotader 5500, with and without C65 in the following mass proportions: 25/70/5 and 25/75 respectively. The mixtures were homogenized for ten minutes in a planetary centrifugal mixer and the ink was doctor bladed at a speed of 5 inches per second with a blade height of 0.6 inches on a PET-ITO substrate. Conventional cLFP and cFP electrodes were deposited on a stainless-steel substrate. The cells were assembled in a glove box under nitrogen with an Ag/AgCl electrode and LiTFSI (1 m) in distilled H₂O as the electrolyte. A VMP 300 potentiostat was used with a sweeping rate of 0.1 mV/s between -0.5 and 1 V vs. Ag/AgCl.

Fluorescence microscopy

A Zeiss Axioskop 40 trinocular epi-fluorescence microscope equipped with a 100 W mercury short arc lamp (HBO100 illuminating system) was used with a 10x Plan-Neofluar objective along with a rhodamine filter. The camera mode (QImaging MicroPublisher 3.3MPx) was used to observe top-view images of the photoelectrodes.

Potentiostatic measurements under illumination

A three-electrode Teflon Swagelok cell was used. It was aligned with the incident light to obtain a consistent 1 sun irradiance from the solar simulator (Figure 4-30). The simulator (Sciencetech SLB300A) was equipped with a 300 W short arc Xenon lamp. The working photoelectrode plunger was equipped with a transparent tube in the center to illuminate the back of the photoelectrode. A specially designed cap was used for electrically connecting the top electrode to the external circuit. The photoelectrode was irradiated during 1 min intervals and the current was continuously measured during the dark and irradiated cycles.

4) Results and discussion

a) Electronic compatibility

The process that underpins the photocathode is the solid-state electron transfer from LFP to the light excited PDI. This requires the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of PDI to be lower than the HOMO energy level of LFP. This energy level alignment promotes the exergonic and efficient light triggered electronic process. An additional energy requirement is the

lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level of PDI must be greater than the HOMO energy level of LFP to prevent energy loss. While these energetic requirements were spectroscopically and electrochemically confirmed in solution, it is of importance to unequivocally determine these values in the solid-state to best mimic the photoelectrode under battery-like conditions.³⁵ This is in part owing to both solvent and concentration that can influence the energy levels. The work functions and valence band maximum (VBM) of both PDI and LFP were therefore measured by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) to determine their electronic levels.

The desired HOMO energy levels could be derived from the VBM and work function (WF). The measured UPS data (Figure 4-2 and Table 4-1) for PDI were consistent with the literature. Since there are no known values for the exact PDI dye structure that was used in this study, the UPS data were benchmarked against structurally similar PDIs whose energy values are known. The variations in the HOMO energy values of PDI are therefore attributed to both the measurement method and the alkyl substitution of the representative PDI counterparts.^{253,146} The LFP HOMO energy level of -5.22 eV was more complex to assign by UPS because of its limited electronic conductivity.^{254,255,256,257,258,259} This is exacerbated with the different lithiated states that exists at the surface and its core.^{260,261} These give rise to a contaminated band structure²⁶² and also affect the optical properties, leading to inconsistencies between reported values for LFP. For example, -4.8 eV was derived for the LFP HOMO level by converting its open circuit voltage for the simultaneous lithiation/delithiation and iron oxidation/reduction in the miscible phase.³⁵ This contrasts with the corresponding value of -5.2 eV that was theoretically calculated by Paollela et al.¹⁴⁰, although the values vary according to the DFT method.²⁵⁶ The UPS results nonetheless confirm the energy requirements for the solid-state light triggered electron transfer from LFP to PDI are indeed met.

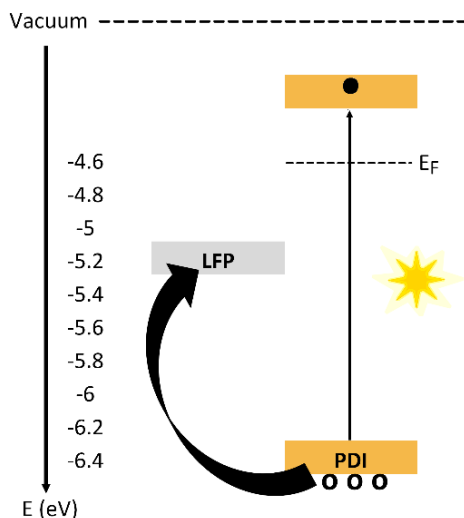


Figure 4-2 : Corresponding energy levels of the electron transfer between LFP and PDI under illumination: “o” refers to holes and “●” corresponds to electrons. The HOMO energy level of both LFP and PDI was determined by UPS relative to vacuum, the LUMO energy level of PDI was taken from the literature (see Table 4-1), and the Fermi (E_F) level of the n-type PDI was approximated by UPS.

Table 4-1: Energetic levels of PDI and its corresponding representative substituted analogues and the methods by which their energy levels were determined.

HOMO	LUMO	Method
-5.94	-3.79	Cyclic voltammetry ²⁶³
-5.98	-3.43	DFT-B3LYP ¹⁶⁴
-6.11	-3.58	DFT-B3LYP ¹⁴⁶
-6.12	-3.76	Optical band-gap ²⁶⁴
-6.17	-3.83	Cyclic voltammetry, optical band-gap ³⁵
-6.38	-	UPS (this work)

b) Light conversion

i) Light harvesting

Photoinduced electron transfer from LFP to PDI in solution can be confirmed by the straightforward change in PDI fluorescence contingent on LFP concentration. Moreover, screening effects of the opaque LFP dispersion can be taken into account by correcting the emission spectra for any changes in the corresponding absorption spectrum.³⁵ In contrast, confirming solid-state photoinduced electron transfer is more complicated. This is in part owing to effective high concentration of both PDI and LFP when cast on the substrate that contributes to screening and inner filter effects. These are further complicated by the inherent broad absorption across the visible spectrum of the black electrode material that further contributes to photoscreening effects. The photoelectrode architecture, including PDI incorporation, was also expected to affect the photoinduced electron transfer process. Different electrode architectures were therefore evaluated, first to confirm the light harvesting of PDI within the photoelectrode.

PDI was blended with the active components in varying proportions (0, 5, 12, and 21% wt) for maximizing the surface contact between the components. The resulting ink was subsequently cast on a transparent PET electrode for fluorescence analyses. The emissions were measured with an integrating sphere for directly comparing the effect of the PDI composition on the light harvesting properties of the different samples. With increasing PDI content, both the absorption, and hence, the fluorescence should increase. In contrast, the amount of light absorbed by PDI decreased when its proportion in the electrode was increased (Figure 4-12). The light scattering of cLFP was further confirmed with an electrode prepared exclusively with cLFP. This was based on the scattering of the conventional electrode at the excitation wavelength that was greater than when it was blended with PDI concomitant with its absence of emission. Indeed, the cLFP reduces the amount of light that excites the PDI owing to its broad absorption over the visible region. The screening effect did decrease with the increasing amount of PDI blended in the electrode. It nonetheless is prevalent, according to the weak emission observed for the 21%_wt PDI electrode. Even if the electron transfer is expected to be less efficient making it challenging to assess by fluorescence quenching, a PDI coating over the redox active component is therefore the most suitable architecture to mitigate the undesired screening effect by cLFP. The dye was then

spray-coated on LIB electrodes and its change in emission was assessed towards confirming the photomediated process.

Given charge recombination is the principal mode that affects the efficiency of solar cells, the amount of PDI coated on the electrode is important for efficient charge separation. However, its loading level must be judiciously tailored to avoid self-quenching. For example, a thick coating of PDI would suffer from filter effects and other self-deactivating events. These processes would be more efficient than the desired charge transfer from the LIB components.²⁶⁵ To corroborate the observed effects were indeed from the desired excited PDI deactivation by the LFP and neither from self-quenching nor inner-filter effects, the emission of pristine PDI on glass without other LIB components was evaluated. Indeed, the intrinsic absolute Φ_{fl} of the PDI coating was $48\% \pm 1$ (Figure 4-13) and its emission increased with increasing amount of PDI deposited on the surface (Figure 4-14A). The trend of linearly increasing emission with increasing PDI content confirmed the absence of self-quenching in the solid-state. A high concentration within the range of efficient excitation of PDI was then used for the LFP electrodes to maximize the light harvesting and evaluate the photoconversion with the LIB active components. The carbon black commonly used as conductive filler was omitted from the electrode formulation to better understand the role of other components in the electrode during the photoinduced process. This was also to prevent unwanted additional screening effects by the opaque filler.

ii) Spectroscopic methods

The emission measurements were done with an integrating sphere owing to the surface roughness of the LIB electrode ($35 \pm 5 \mu\text{m}$) that otherwise precluded lifetime measurements with the small area laser beam on the PDI top coating. The advantage of measuring with the integrating sphere is that any light scattering effects from the surface and its imperfections such as inconsistent thickness are inherently taken into account. Moreover, the emission measured is uniquely from light absorption.²⁶⁶ The different samples can also be directly compared because the measured values are absolute and they are not reliant on a reference. Furthermore, because the PDI was manually spray coated on the LIB electrode, inhomogeneity in the amount of the dye coating is taken into account by normalizing the emission of the electrodes according to the

absorbance of the PDI at the excitation wavelength. The different samples could therefore be compared and their photoinduced process evaluated.

An orange color was visually noticeable with the electrodes owing to the PDI coating. A black hue from the underlying active materials was also visible (Figure 4-15). This implies the redox active undercoat can reduce the amount of light harvested by PDI. The light absorbed by PDI therefore had to be deconvoluted from the light absorbed by the underlayer. This was done by benchmarking the absorption of the active layer prior to depositing the PDI coating. The absorption spectra were further corrected by adjusting the PDI coated spectra to zero in the region >630 nm where PDI does not absorb (Figure 4-16). This approach was valid because the opaque undercoat absorbed consistently among the prepared electrodes (Figure 4-17).

iii) Fluorescence quenching

The emission of the PDI top coating decreased with increasing amount of the cLFP undercoat in the photoLIB electrode (Figure 4-3). The control measurements confirmed this quenching was from charge transfer between the LIB undercoat and the PDI layer and not from reabsorption of the black material (Figure 4-17). To further validate the quenching effect and the role of carbon coating, cLFP was replaced with pristine LFP. The emission of the PDI coating on LFP was higher than the corresponding cLFP electrode (Figure 4-18). This illustrates that the carbon coating mediates charge transfer from LFP to the excited PDI in the solid-state, consistent with previous findings done in solution.³⁵ This was further confirmed by preparing an electrode consisting uniquely of carbon black. The emission of the PDI coating on pristine carbon black was also quenched (Figure 4-19). The results confirm that coating the LIB active components with a top layer of PDI is the photoelectrode architecture that best enables solid-state light harvesting and charge transfer. This architecture ensures the light harvested can cascade via the electron transfer process from the cLFP undercoat to the PDI coating.

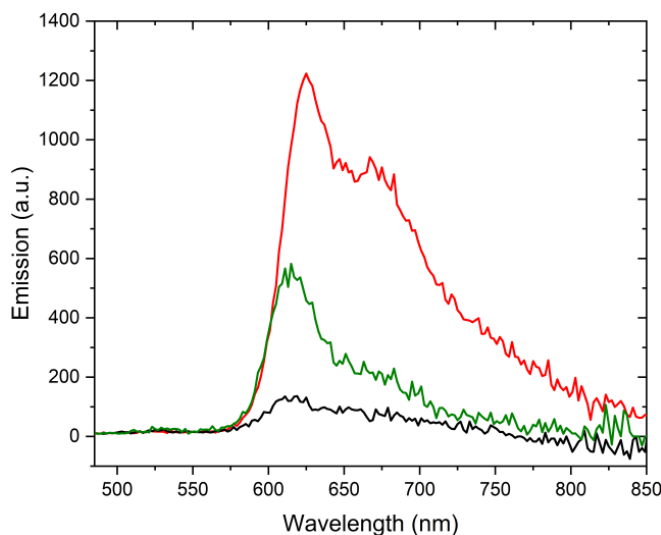


Figure 4-3 : Emission spectra of PDI on a PET-ITO substrate (—, red), on a 70% wt (—, green) and 85% wt (—, black) cLFP electrode.

iv) Interfacial electron transfer

BET measurements confirmed the surface area of carbon black powder was six-fold greater than cLFP ($58.4 \pm 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$). The high surface area promotes a greater contact with the PDI, favoring energy exchange between the two layers. This is supported by the electron transfer between carbon materials and perylene dyes²⁶⁷ and their well-known π - π stabilizing interactions.^{268,269,270,271,272} Raman spectroscopy was used to further confirm such a photomediated charge transfer from the LIB components to the PDI along with the role of the carbonaceous material in this process. The Raman spectra of pristine PDI on SiO₂-coated Si wafer was first measured to benchmark the spectrum. As per Figure 4-4A, only the emission of PDI is seen. PDI was then deposited on graphene nanoplatelets. These were chosen because of their high degree of ordering that gives rise to characteristic Raman frequencies. These include the G band for the C=C vibration at 1560 cm^{-1} and the structural defaults (D and 2D) that appear at 1346 cm^{-1} and 2684 cm^{-1} (blue line Figure 4-4A).^{273,274} Also, the high G/D ratio confirms the graphene has few defects. Given the intrinsically weaker intensity of the Raman signal compared to fluorescence, the G, D, and 2D bands should not be detected if PDI fluoresces, even in a low amount. In contrast, the characteristic bands should be observed if the fluorescence of the PDI coating is quenched sufficiently by either charge or energy transfer from the underlying carbon

particles. Indeed, the G, D, and 2D bands are clearly evident from the Voigt fittings of the nanoplatelets with a top coating of PDI in Figure 4-4A (red line). Both the G and 2D bands also shifted to higher frequencies ($+12\text{ cm}^{-1}$) with the PDI coating compared to the pristine graphene (Table 4-2). The spectral shift is known to result from electron transfer, with a shift to higher frequencies originating from hole-doping of the graphene.^{268,275,276} Quenching of PDI by the carbon substrate can additionally be confirmed from the characteristic PDI C=C vibration band visible at 1289 cm^{-1} . The Raman spectra corroborated the fluorescence deactivation by electron transfer from the graphene undercoat to the excited PDI coating. This was sustained by the high specific surface area ($>400\text{ m}^2/\text{g}$) of the nanoplatelets.

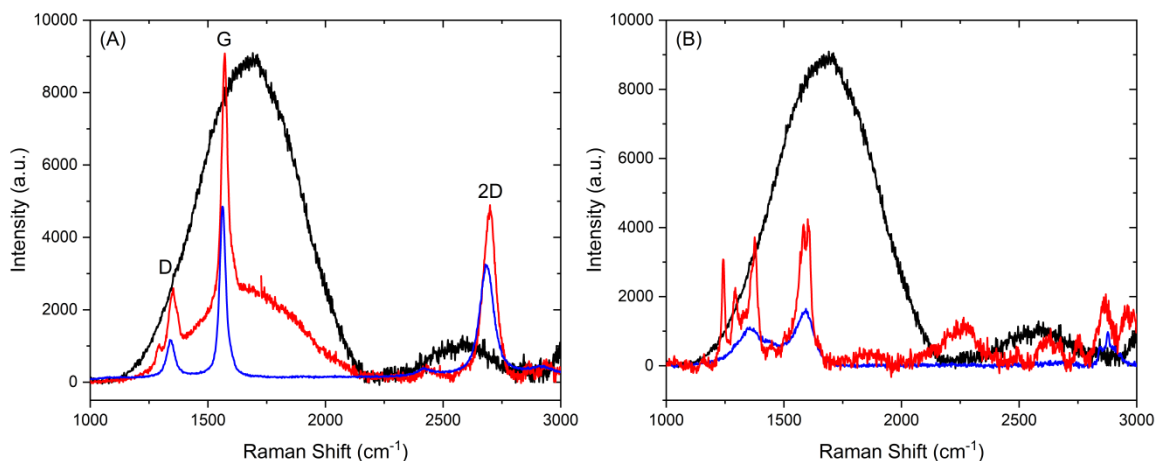


Figure 4-4 : Raman spectra measured at 50% of P_{\max} during 30 s of signal acquisition: **A)** pristine graphene nanoplatelets (—, blue), nanoplatelets with spray coated PDI (—, red) and pristine PDI (—, black) on silica wafer; **B)** pristine C65 (—, blue); C65 with spray coated PDI (—, red), and pristine PDI (—, black) on silica wafer. G: graphene C=C vibration; D and 2D: structural defaults.

Additional evidence for electron transfer from the carbonaceous undercoat to PDI was sought by exchanging the nanoplatelets with C65. This carbon material was chosen because of its reduced ordering and amorphousness that are similar to the LFP carbon coating. Owing to its characteristic Raman shifts that are comparable to the nanoplatelets,²⁷⁷ C65 is a suitable Raman active material to mimic the carbon coating. The unique C-H bending along with the C=C and C-C fingerprints of PDI were apparent when PDI was spray coated on the carbon material (red line

Figure 4-4B, Figure 4-20).²⁷⁸ The bending of the PDI imide was also observed ca. 1700 cm^{-1} ,²⁷⁹ because the fluorescence is significantly quenched. A definitive spectral shift of C65 with the PDI coating, similar to what was observed for the graphene nanoplatelets, was not expected because of the reduced ordering of C65. In contrast to the quenching of PDI by graphene, the exact mechanism of PDI excited state deactivation by C65 cannot be unequivocally assigned from the Raman spectra. However, the PDI fingerprints of the Raman spectra confirm that C65 indeed quenches the excited state of PDI, whether it occurs by either electron or energy transfer. The deactivation mode can be inferred from the compatible energy levels of PDI and the metal-like conductor C65 similar to Figure 4-2. The HOMO of C65 was -4.6 eV from UPS. The energy level of C65 therefore meets the requirement for photoinduced electron transfer with the excited PDI (Figure 4-21).

Carbon materials are known to play an important role in photorechargeable storage devices.^{280,281,282} This was also the case for enabling the electron transfer from LFP to PDI according to the collective fluorescence and Raman data. The carbon coating of the LFP particles was replaced with a conductive polymer whose absorption was significantly lower than carbon black in the visible region. This was to further confirm the role of the conductive interface for mediating the electron transfer from LFP to the light harvesting coating. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was chosen as a suitable alternative owing to its intrinsic conductivity when doped and its attenuated spectral overlap with PDI relative to carbon. The added benefit of doped PEDOT is its spectral overlap with PDI can potentially be minimized by adjusting its coating thickness.²⁸³ Subsequently, LFP particles were coated with PEDOT that was freshly prepared according to known methods.²⁸⁴

A carbon-coated LFP (cLFP) electrode was analyzed to benchmark the Raman spectra and evaluate the properties of the PEDOT coated LFP (pLFP) electrode. Similar to what was observed with C65 and graphene, the characteristic G (1355 cm^{-1}) and D (1595 cm^{-1}) bands were observed in the Raman spectrum for the carbon coating of cLFP (black lines Figure 4-5 and Table 4-2). The fingerprint of LFP was also seen in the $200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ region, albeit its contribution to the spectrum was much smaller than that of the carbon coating.²⁸⁵ The Raman spectrum of pLFP was also dominated by the PEDOT fingerprint (Figure 4-11H). Both sets of LFP particles encapsulated

with the conductive layer were similarly top coated with a PDI layer by spray coating. In the case of pLFP, the fluorescence signal of the PDI coating was completely suppressed and the Raman signal of PDI was exclusively observed. This confirms the efficient deactivation of the excited state of PDI by either electron or energy transfer with the conductive polymer undercoat. This is not surprising given the similar HOMO energy levels of PEDOT (-5 eV) and carbon black (Figure 4-22).^{286,287} In contrast, the Raman signal of the PDI-cLFP counterpart had a residual contribution from the PDI fluorescence along with the G and D bands (Figure 4-5). This confirms the polymer coating more efficiently mediates the interfacial electron transfer between the LFP particle and the excited PDI than the carbon black coating. While the mechanism for the reduced fluorescence deactivation of PDI by cLFP and pLFP cannot be unambiguously assigned exclusively from the quenching data, the absence of PDI emission from the pLFP spectrum and the complementarity of the UPS energy levels collectively validate the interfacial electron transfer with an electronic cascade from LFP to the conductive interlayer towards the excited dye.

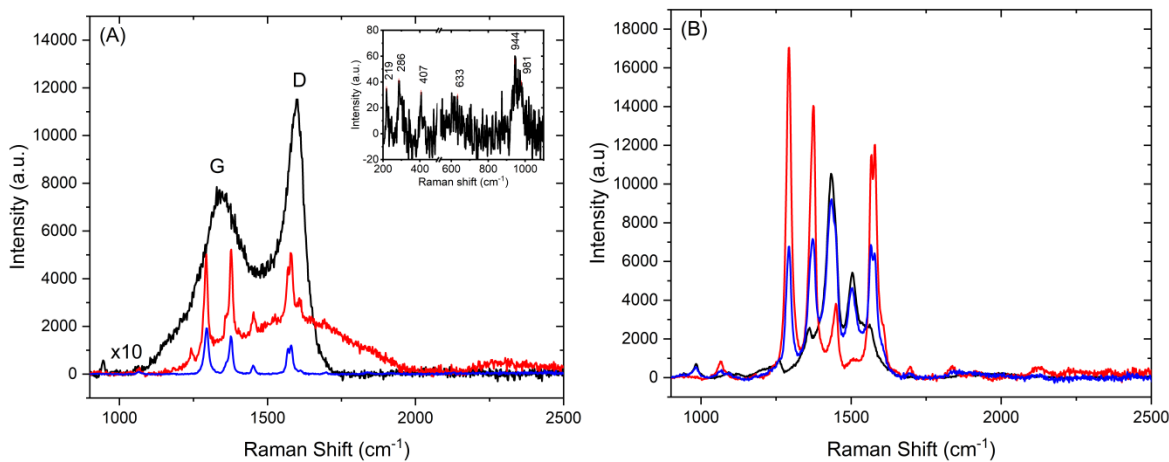


Figure 4-5 : Voigt fitted Raman spectra measured at 5% of P_{max} during 30 s of signal acquisition: **A)** cLFP (—, black), cLFP spray coated with PDI (—, red) cLFP encapsulated with PDI (—, blue); **B)** pLFP (—, black), pLFP spray coated with PDI (—, red), and pLFP encapsulated with PDI (—, blue). Inset: zoom of 200-1100 cm^{-1} cLFP region. The reference signal from LFP is magnified 10-fold for visual purposes (A). G: carbon-coating C=C vibration; D: structural defaults.

v) *Photoelectrode interfacial optimization*

Depositing a topcoat of PDI on the active components was required to spectroscopically track the quenching of the light harvesting dye by the LIB components. This simple multilayer device served the purpose to systematically confirm the role of the LIB undercoat in deactivating the PDI photoexcited state by electron injection. Given the efficiency of electron transfer processes is governed by interfacial contacts, the surface contact between PDI and the LFP particle must be maximized to ultimately make the light mediated component of the photobattery efficient. High surface area contact between the two components is possible by encapsulating the conductively coated LFP particles with PDI. Although PDI encapsulation represents 4% of the particle's mass, this architecture should promote the efficient electron transfer from the LFP core to the excited PDI via the conductive coating. Indeed, the fluorescence of PDI was completely quenched when the light harvesting material encapsulated the cLFP (Figure 4-5A, blue lines). This, taken together with the residual fluorescence observed for the top coating of cLFP, suggest that optical screening effects play an important role with the carbon coating. In contrast, the spectroscopically invisible PEDOT contributes to efficient electron transfer to the excited state PDI, regardless of the architecture (Figure 4-5B). An LFP core encapsulated with conductive PEDOT and further encapsulated with an outer coating of PDI would be the ideal architecture for a molecular photochargeable battery. The findings open the possibility of replacing the spectroscopically opaque carbon that is commonly used in LIBs to improve the electrode's electronic conductivity with other conductive, yet spectroscopically invisible coatings. Using conductive coatings that are spectroscopically transparent in the PDI absorption range would have the benefit of maximizing the light harvesting by PDI, while enabling the subsequent electron transfer from the LIB to drive the photobattery.^{288,289}

Table 4-2: Raman frequencies of various pristine carbonaceous materials and when coated with PDI. ^aPDI deposited as a top coat. ^bEncapsulated with PDI. ^cPDI vibrations (cm⁻¹).

Graphene	PDI on graphene ^a	C65	PDI on C65 ^a	cLFP	PDI on cLFP ^a	PDI-cLFP ^b	pLFP	PDI on pLFP ^a	PDI-pLFP ^b	Description
							983		981	Ring deformation ²⁹⁰
			1158 1243		1067 1241	1065		1066	1070	C-H bending ^{c,291}
							1259			C _a =C _a inter-ring 292,290
							1360			C _b -C _b inter-ring 292,290
	1289		1294 1375		1291 1376	1294 1377		1292 1371	1292 1371	C=C breathing ^c 278,291
							1434		1428	C _a =C _b symmetric 292,290
			1449		1455	1450		1445	1447	Ring deformation ^{c,278,291}
1346	1347	1364		1355						D ^{273,274,293}
							1503 1556		1504	C _a =C _b asymmetric 292,290
			1568 1582 1605		1566 1581 1608	1568 1579 1612		1569 1582 x	1566 1579 x	C-C/C=C stretching ^{c, 278,291}
1560	1572	1589		1595						G ^{273,274,293}

						1697		1695	1693	Imide bending^c 278,291
2414										2D'
2684	2697	2878	2878							2D ^{273,274,293}
2925										2D'

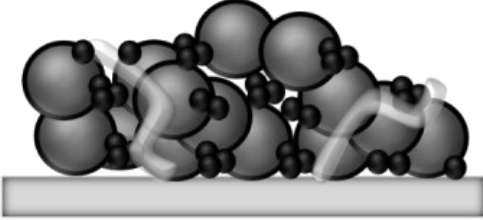
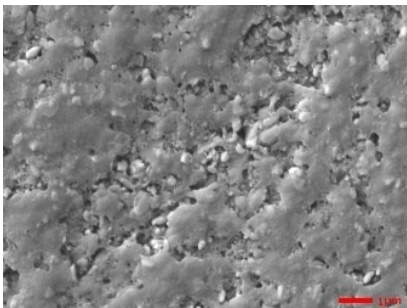
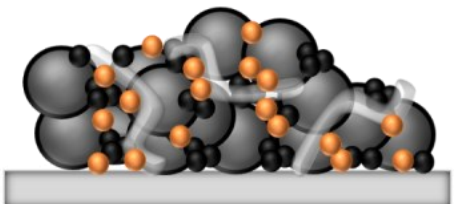
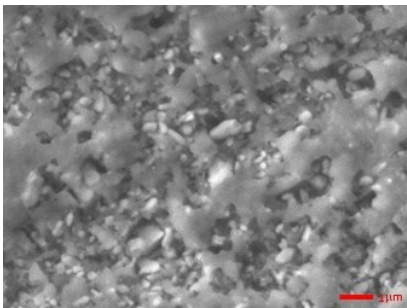
c) PDI/LFP chemical and electrochemical compatibility

Although the fundamental photoconversion processes between the LFP/PDI pair that would enable a photobattery were spectroscopically confirmed, no information about their chemical and electrochemical compatibility in an operating battery can be drawn from the excited state measurements. To address this, measurements were done on conventional LIB electrodes with PDI that was added to the organic electrolyte. The electrolyte consisted of LiPF₆ (1 M) dissolved in a 1:2 (v/v) mixture of EC:DEC, whose ionic conductivity was consistent (6.70 mS/cm at 298 K). Galvanostatic cycling was done in half-cells using lithium as the counter electrode. This was to validate that PDI was electrochemically inert under the dark conditions of normal battery operation. The capacity as well as the polarization of the electrode were consistent with the benchmarked electrode without PDI that was cycled under similar conditions in the electrolyte (Figure 4-23). These are key indicators that signify the electrodes are both chemically and electrochemically robust in the presence of PDI during the LIB operation. This was further confirmed by X-ray diffraction post-cycling analyses that showed the LFP structure was unaffected by the galvanostatic cycling with PDI (Figure 4-24). No difference in the FT-IR spectra was observed between the electrodes (Figure 4-25) after their galvanostatical cycling. This was based on the characteristic asymmetric stretching modes of PO₄³⁻ at 464-492 cm⁻¹, 545-574 cm⁻¹, 631-644 cm⁻¹, 932, 1046, and 1135 cm⁻¹ that did not change after cycling.²⁹⁴ The intensities of the lithiation peaks (at 523, 678, and 1235 cm⁻¹)²⁹⁴ were consistent for each sample, proving the galvanostatic cycling was consistently done for each sample and under similar conditions. The FT-IR spectra further confirm the chemical stability of the polymer binder. This was according to the vibrations at 1067, 2848, and 2916 cm⁻¹ that did not shift after cycling when the binder was mixed

in the electrode compared to its native spectrum (Figure 4-26). The doublet at ca. 1100 cm^{-1} also confirmed the binder was incorporated in the electrode.

d) Photoelectrode performance

The performance of batteries is governed by both the electronic and ionic pathways inside the electrodes as well as by the structural and electrochemical stability of its constitutional components.²⁹⁵ The ionic transport and electron transfer that are responsible for the battery discharge and charge are also underpinned by the interfacial contact of the various components. An additional operational requirement is PDI must not impede the normal charge mobility in the LIB. For blended and multilayered photoelectrodes, the ink consisted of a mixture of particles of cLFP along with carbon black as the conductive filler and a binding polymer. The thickness of the electroactive coating on the current collector for the three electrodes was kept constant to directly compare the performance of the different photoelectrode architectures.²⁹⁶ To further ensure the direct comparison of the different architectures, the cLFP particle size and the specific surface area were consistent between each electrode, ca. 200 nm by scanning electron microscopy (SEM) and $10.2 \pm 0.03\text{ m}^2/\text{g}$ by BET.

Electrode architecture	SEM image
<p data-bbox="565 1241 607 1272">(A)</p> 	
<p data-bbox="565 1566 607 1598">(B)</p> 	

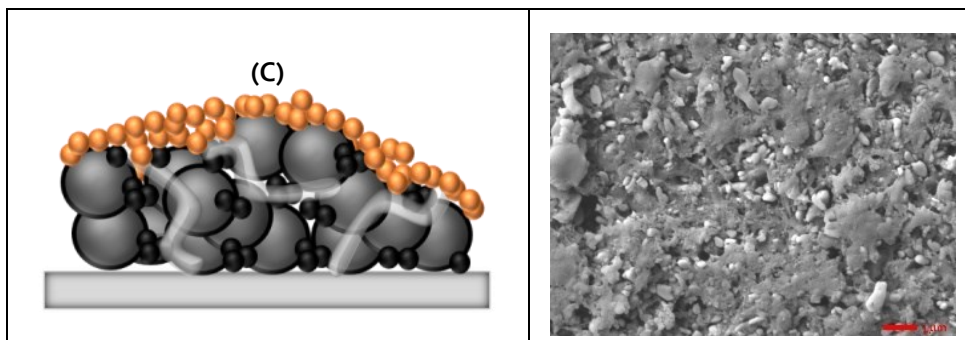


Figure 4-6 : Schematic representation of the different photo-electrode architectures (left) and their corresponding SEM images at 10k magnification (right). Electrode architectures investigated: **A)** conventional LIB reference; **B)** PDI dispersed in cLFP; and **C)** cLFP multilayer photoelectrode with PDI top coating on conventional LIB electrode: black contoured grey circles are carbon coated LFP particles, black circles are carbon black as a conductive filler, transparent grey tubes are polymeric binder, and orange circles are PDI. Further magnification (25k) available in Figure 4-27. Scale bar denotes 1 μm .

SEM measurements were subsequently done on cross-sections to visualize the effect of the various methods of incorporating the PDI on the microstructure. Adding PDI either to the electrode ink or spray-coating it on top of the electrode surface did not alter the microstructure of the electrode. As seen in Figure 4-6, the cLFP (white particles) and the polymer binder (grey supporting material) are similarly distributed in the three electrode architectures. Although the carbon black cannot be differentiated from the binder in the SEM micrographs, it is nonetheless distributed in the electrode, albeit limited to 9% per weight, according to its composition in the ink. Its distribution throughout the microstructure assures the electronic contact between the particles, while also providing structural stability to the coating. These are critical elements that prevent the capacity from decaying over time.²⁹⁷ The porosity of the electrodes can readily be seen in the micrographs. This is an important feature to sustain lithium ion (Li^+) percolation, enabling the device operation. Indeed, the lithium containing electrolyte can adequately wet the active material for ionic transport via the pores.²⁹⁸ The consistent microstructure of the two PDI electrodes relative to the conventional LIB electrode structure, known to promote both Li^+ and

electron mobility, demonstrate the photoelectrodes meet the microstructural requirements to sustain charge mobility and redox activity.

The photoelectrodes were subsequently cycled galvanostatically to evaluate their performance and determine whether they met the electrochemical requirements for their use as electrodes in operating batteries. For this, an aqueous electrolyte (LiTFSI in H₂O) was chosen for two-fold reasons. On one hand, PDI is highly soluble in organic solvents and it would delaminate from the electrode with an organic electrolyte. Conversely, its limited solubility in water would ensure it remained either embedded in the LIB electrode components or as a contiguous coating on the electrode surface during the continuous charge/discharge cycles. On the other hand, the benignity of water makes the electrolyte a green component of the battery, potentially reducing the environmental footprint of the photobattery. PDI was found not to be electrochemically active in the aqueous electrolyte and within the operating window of LFP (Figure 4-28). According to Figure 4-7A and B, the redox activity of the electrode is preserved, regardless of how the PDI was incorporated into the structure. The performance of the coated photoelectrode was identical to the performance of the pristine reference electrode. This confirms the PDI coating does not affect either the capacity or the lifetime of the conventional electrode. In contrast, the overall performance of the PDI blended electrode was lower than the pristine cLFP electrode. Blending resulted in a 50 mV polarization (Figure 4-7A) and its capacity during the first cycle was 90% of the conventional electrode. The reduced performance of the PDI blended electrode is owing to the increased amount of PDI in the bulk that lowers the active material content. This was based on the similar sheet resistance of the benchmark and the PDI blended electrodes ($\approx 300 \Omega/\square$), while differing in their active material content, 83% vs. 77%, respectively. This aside, the consistent 100% coulombic efficiency (Figure 4-7B) during the cycling of the PDI electrodes confirm the light harvesting material is electrochemically inert within the operating window of the cell.

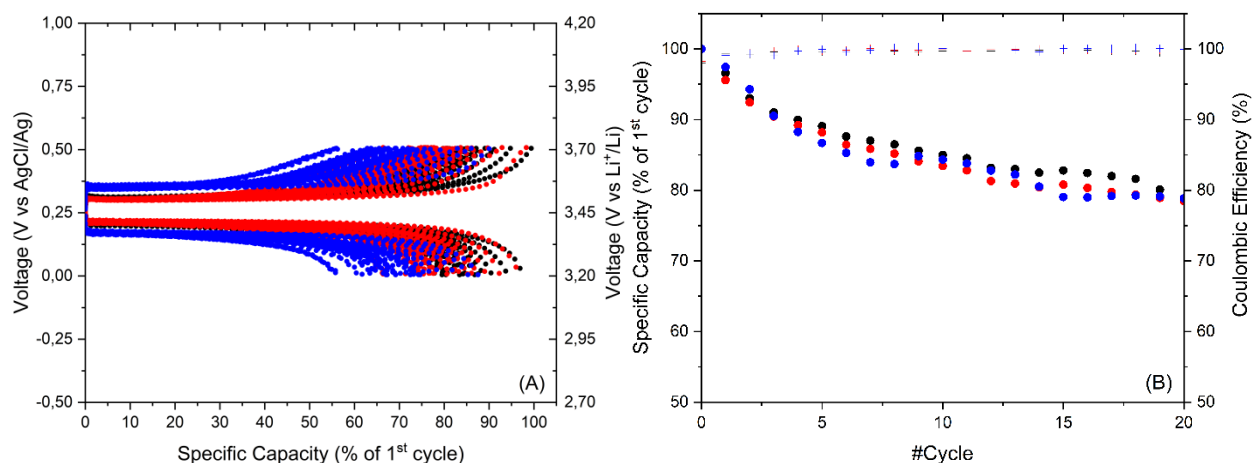


Figure 4-7 : Galvanostatic cycling (C/5) of the conventional LIB electrode (●, black), multilayer (●, red), and mixed (●, blue) photoelectrode architectures. Voltage as a function of specific capacity relative to the initial cycle. **(A)** and relative capacity as a function of number of cycles **(B)**. Electrode loading: 4.4 (●, black), 3.8 (●, red), and 4.1 mg/cm² (●, blue).

Photocurrent measurements under periodic illumination were done with the blended photoelectrode with a solar simulator. This architecture was chosen because it met the practical design requirements for measuring the light induced current in situ in a home-made photocell. More importantly, the blended photoelectrode could be consistently fabricated, a requirement for reproducible results. The consistent distribution of the PDI within the photoelectrode's microstructure was confirmed by fluorescence microscopy. The PDI fluorescence observed in the top-view by fluorescence microscopy of the photoelectrode further demonstrated this photoelectrode was not the ideal configuration. No fluorescence is expected with the best photoelectrode structure because of efficient excited state deactivation by the cLFP. Nonetheless, fluorescence microscopy confirmed that PDI is successfully irradiated in the setup (Figure 4-29).

The photocurrent measurements were performed at constant potential (± 0.05 mV vs open circuit voltage). Results with the blended photoelectrode showed a clear response under illumination. As per Figure 4-8, a positive current consistently occurs when the unoptimized photoelectrode is illuminated under both electrochemical oxidation and reduction. The current subsequently decreases during the dark cycle. The increase in photocurrent under irradiation

confirms electrons circulate from the working photoelectrode to the counter electrode through the external circuit when triggered by light. This behaviour is consistent with other light induced circuits and it corroborates the spectroscopic data.^{10,13,14,16} Meanwhile the positive increase in photocurrent during both electrochemical oxidation and reduction is indicative of the current being generated by the photooxidization of LFP. It therefore implies the photobattery charging is accelerated with light and its discharge is limited. Although the photocurrents can be measured, they are expected to be enhanced with improvements to the photoelectrode.

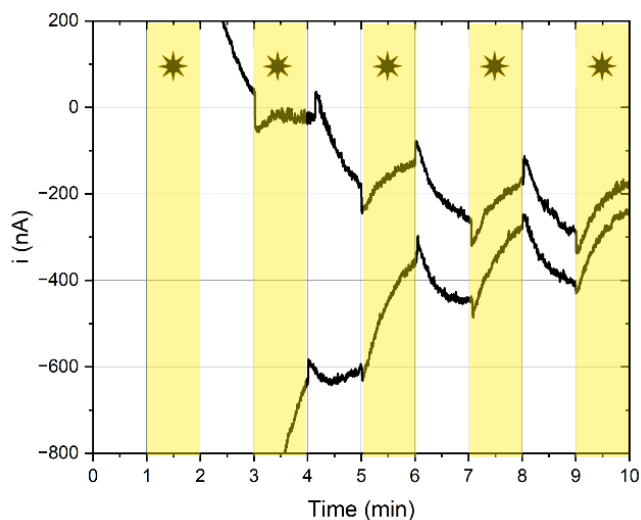


Figure 4-8 : Truncated current measured during 1 min periodic illumination (yellow bars) of 1 sun irradiance 3 minutes after relaxation of the applied potential.

5) Conclusion

The solid-state energy levels of both LFP and PDI established the energetic compatibility of the dye/redox pair for use in a photocathode. Fluorescence quenching and Raman spectroscopy of different solid-state photoelectrode assemblies further confirmed the suitability of the LFP/PDI couple as a photocathode. The conductive shell encapsulating the LFP particles was also found to play an important role in mediating the electron transfer from the LFP core to the excited PDI coating. The electron transfer efficiency could be improved by replacing the conventional opaque carbon black coating with doped PEDOT. The efficiency enhancement of electron transfer, whether with a carbon or a doped PEDOT coating on the LFP particles, proved the importance of interfacial electron transfer. Furthermore, it was demonstrated that coating

LFP with a conductive polymer and its subsequent encapsulation with PDI was the ideal configuration to promote efficient electron transfer from the LFP core to the photoexcited coating. The enhanced performance is owing to the increased surface contact between the two components. The collective findings open the possibility of preparing photoactive LIB particles for photoelectrode fabrication without relying on carbon black both as a coating and as a filler. The PDI/LFP pair is ideal for an operating photobattery that can potentially be charged with sunlight as per its current dependence with periodic illumination. Further optimization of the photoelectrode that eliminates undesired filter effects from the conventional carbon black will undoubtedly improve its performance. Consolidating light harvesting and electricity storage at the molecular level provide the opportunity for an all-in-one device for the continuous production of clean electricity from a sustainable resource.

6) Acknowledgements

The Natural Sciences and Engineering Research Council Canada and the Canada Foundation for Innovation are acknowledged for financial support and equipment, respectively, that supported this work. The Quebec Strategic Networks: the former Centre for Self-Assembled Chemical Structures, Quebec Center for Advanced Materials, Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, and the Thin Film Group are thanked for access to equipment and infrastructure that allowed this work. E.B. thanks the Trottier Foundation for a graduate scholarship. The Laboratoire de caractérisation des matériaux is also acknowledged for access to the Raman microscope. Dr. J. Lefebvre from the Laboratoire pour l'analyse de la surface des matériaux (École Polytechnique Montréal) is thanked for the UPS measurements and expertise. Dr. P. Plamondon from the Centre de caractérisation microscopique des matériaux is also acknowledged for access to the scanning electron microscope and assistance with sample measurements. Dr. D. Chartrand is acknowledged for assistance with the solar simulator.

7) Supporting Information

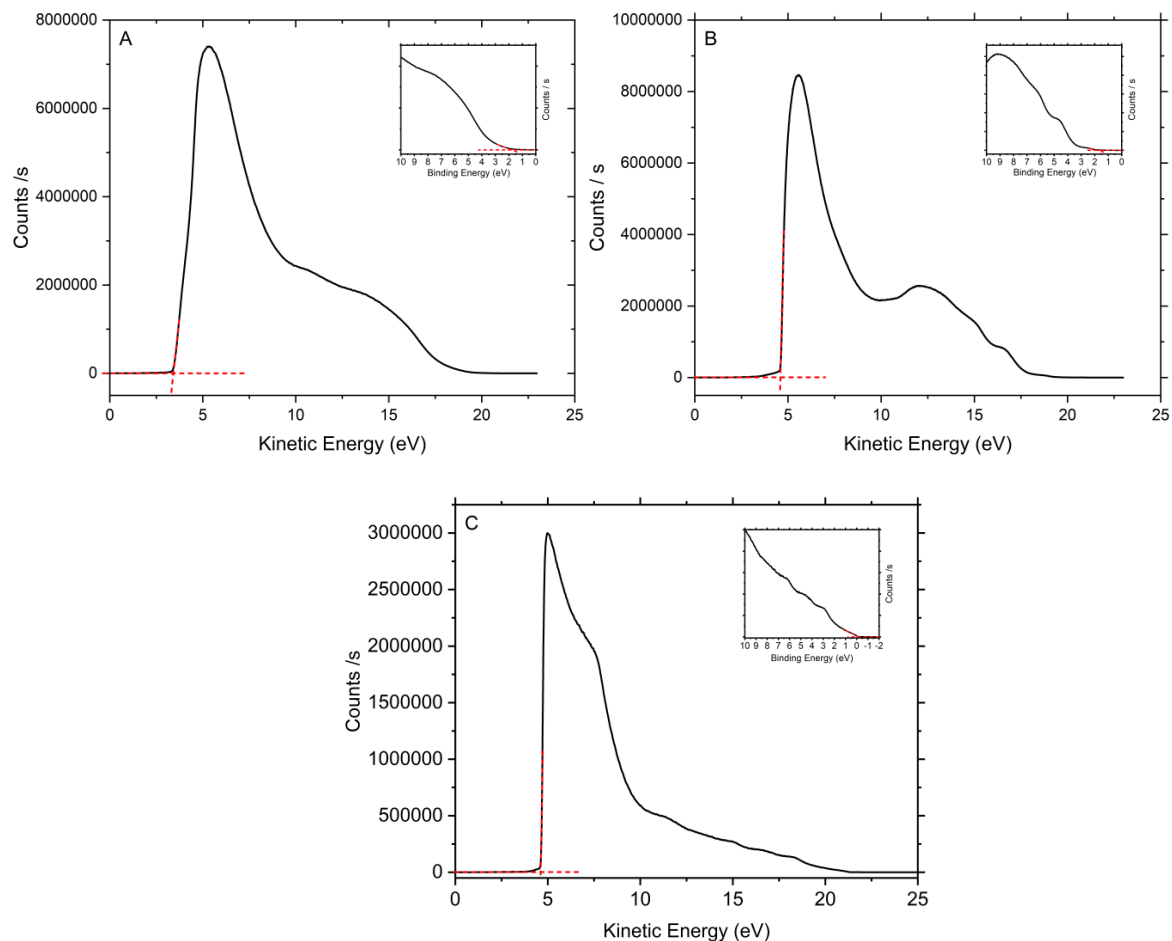


Figure 4-9 : UPS spectra of LFP **(A)**, PDI **(B)**, C65 **(C)**; black line) with the tangent method (red dash) for determining the work function and the valence band maximum (inset).

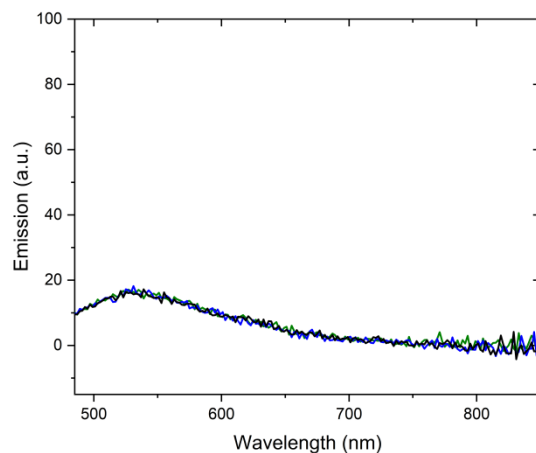
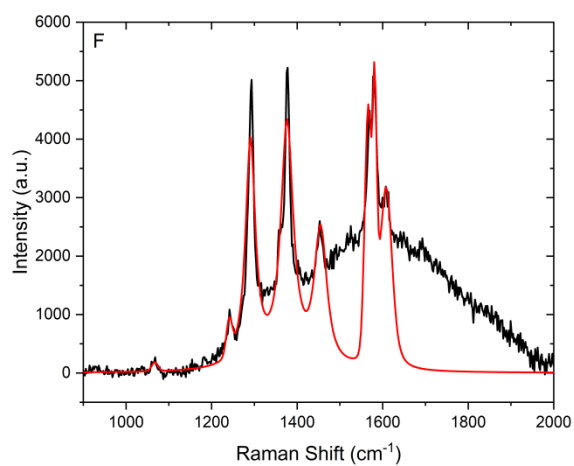
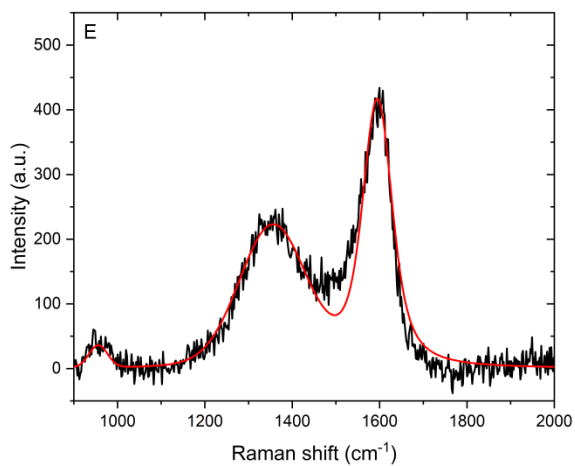
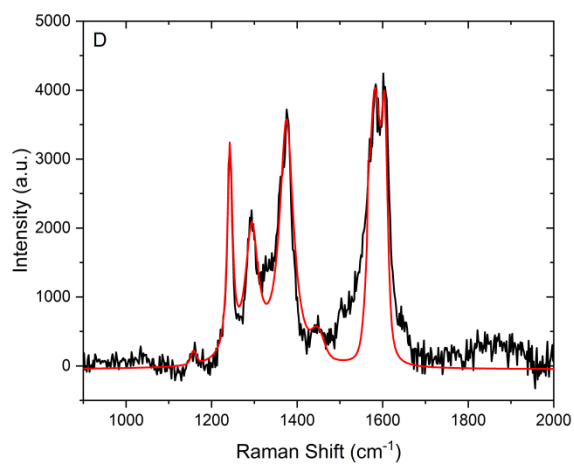
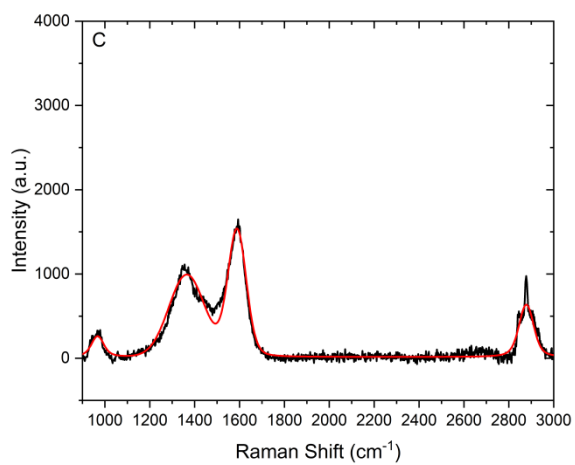
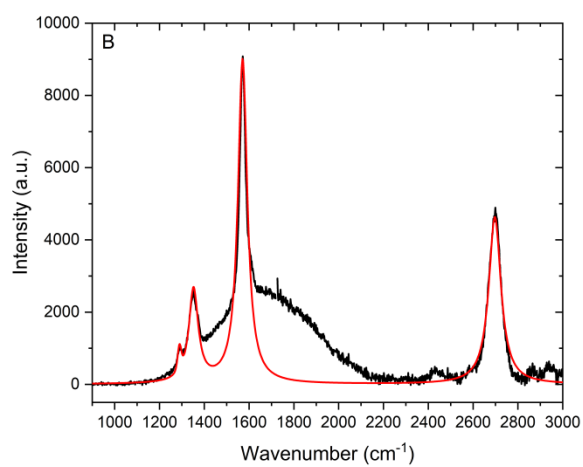
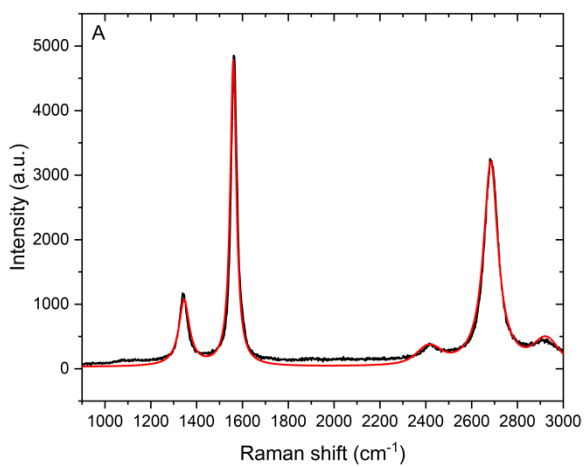


Figure 4-10 : Emission spectra of glass (black line), ITO-coated PET (blue line) and binding polymer (green line).



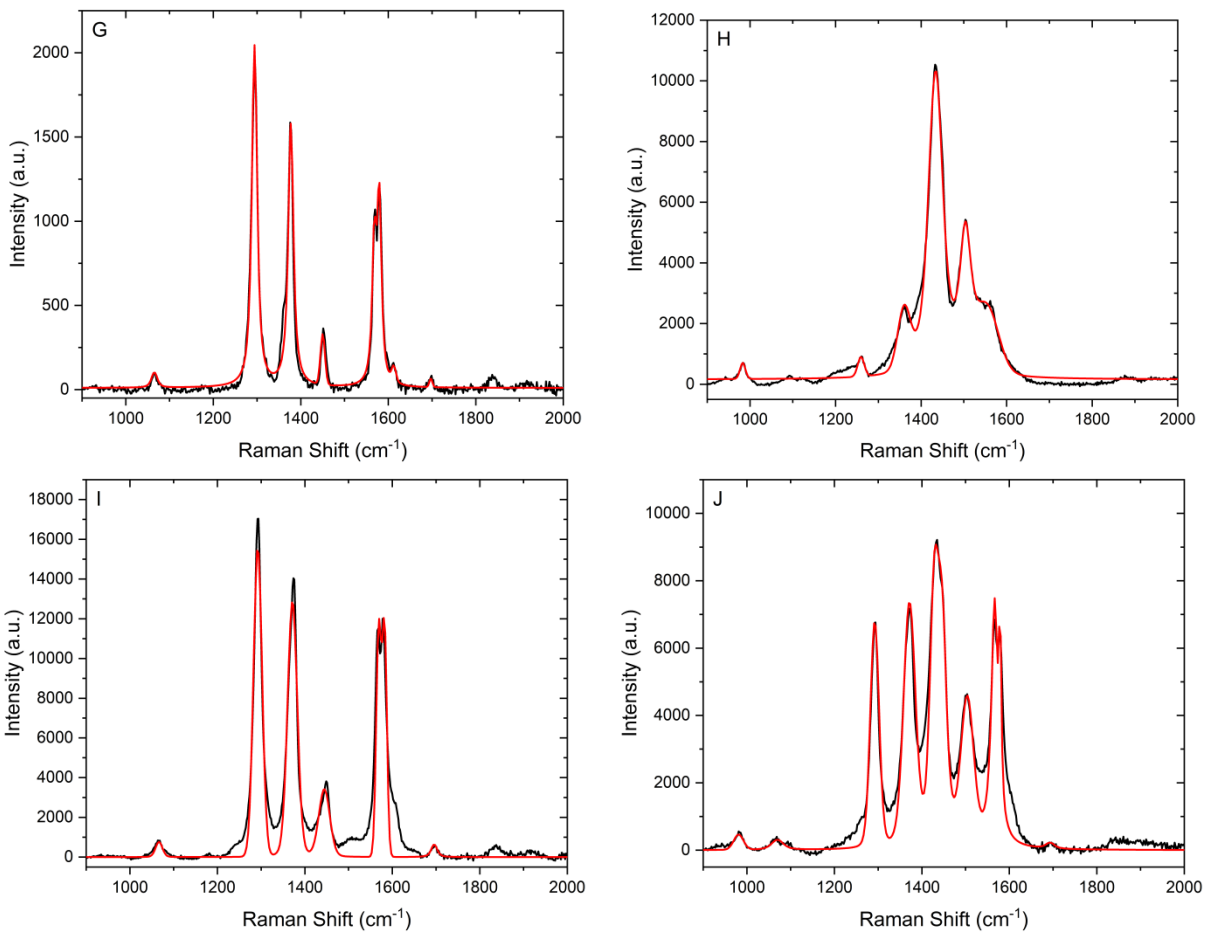


Figure 4-11 : Voigt cumulative fittings of: **A)** graphene nanoplatelets, **B)** PDI spray coated on graphene nanoplatelets, **C)** C65, **D)** PDI spray coated on C65, **E)** cLFP, **F)** PDI spray coated cLFP, **G)** PDI coated cLFP, **H)** pLFP, **I)** PDI spray coated on pLFP, and **J)** PDI coated pLFP.

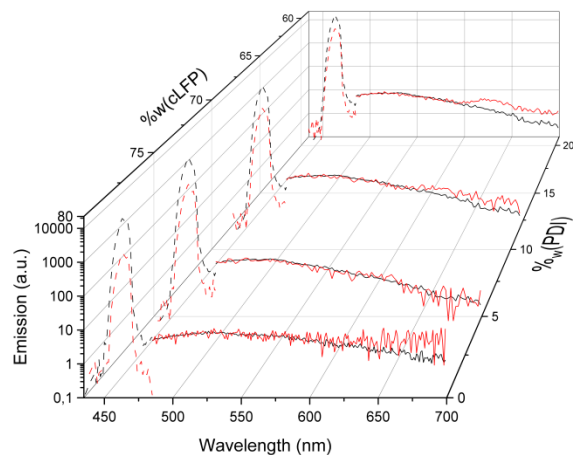


Figure 4-12 : Scattering (dashed lines) and emission spectra (solid lines) of the mixed photoelectrodes (red) with various PDI concentrations (0, 5, 12, 21% wt) on PET-ITO relative to the bare PET-ITO (black).

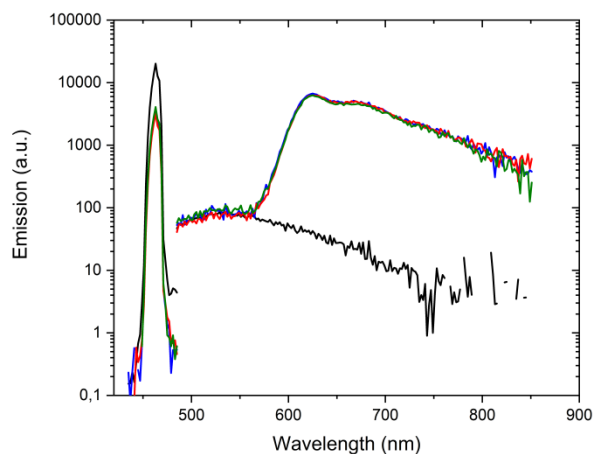


Figure 4-13 : Scattering (350-485 nm) and emission (485-850 nm) spectra of a thin film of PDI spray coated on PET-ITO measured with an integrating sphere (triplicate: blue, green, and red lines) relative to a blank substrate (black line). A neutral density filter was used for the scattering measurements.

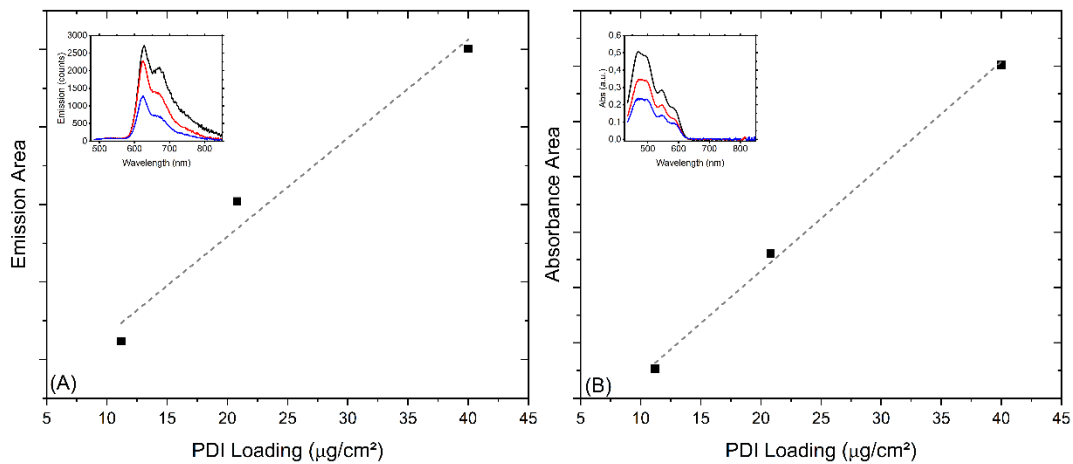


Figure 4-14 : A) Emission and B) absorption intensity of the PDI spray coated on glass slides at various PDI loadings: 11, 20, and 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Inset: emission (left) and absorption (right) spectra with PDI loadings. Dotted line for visual purpose only.

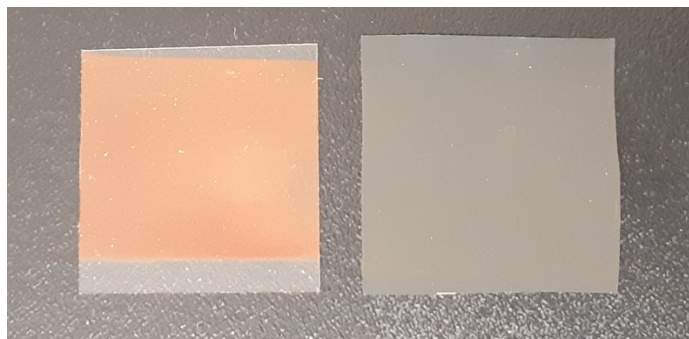


Figure 4-15 : Top-view of the PDI spray-coated substrate (left) and LFP electrode (right).

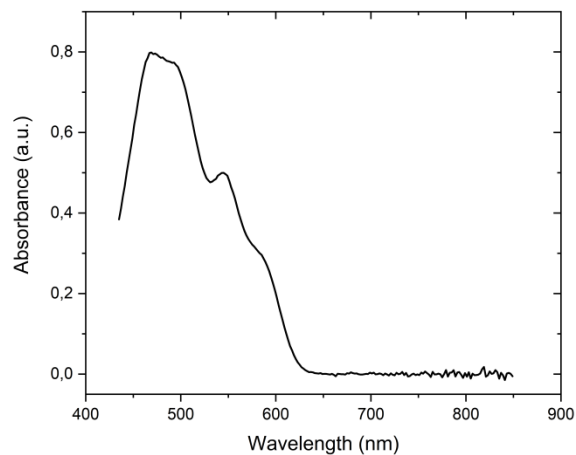


Figure 4-16 : Absorption spectrum of PDI (50 mM in THF) spray coated on a glass slide.

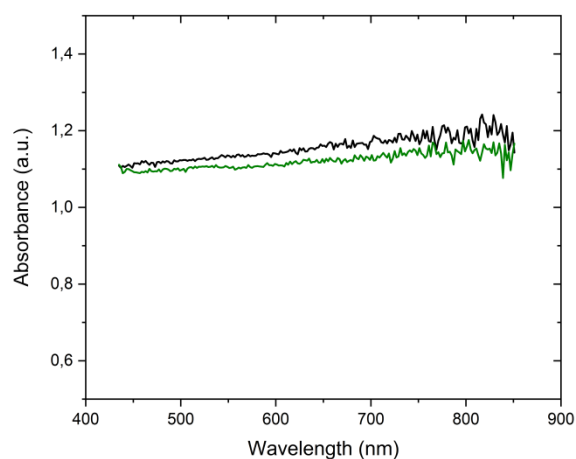


Figure 4-17 : Absorption spectra of 70% wt (green line) and 85% wt (black line) cLFP electrodes.

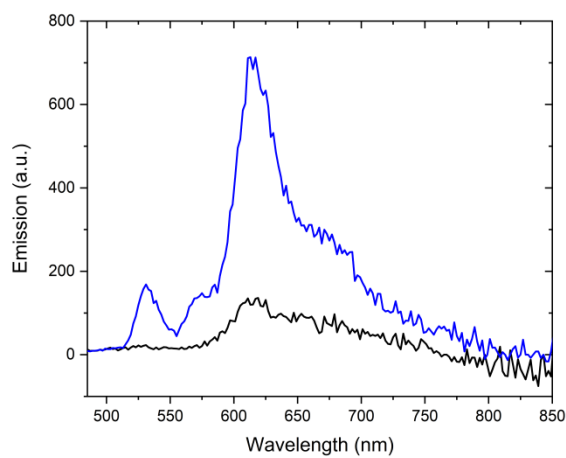


Figure 4-18 : Emission spectra of PDI on uncoated (blue line) and coated (black line) 85% wt LFP electrode.

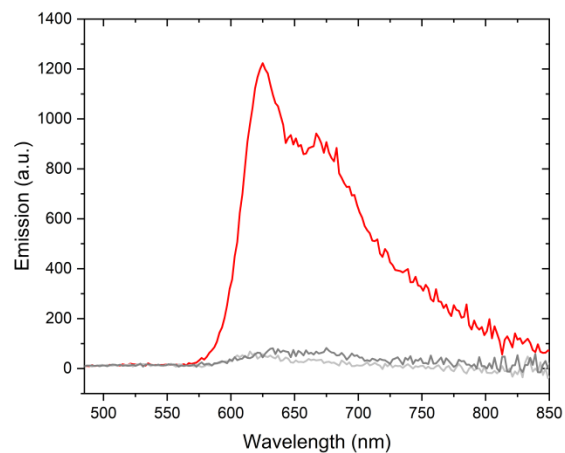


Figure 4-19 : Emission spectra of PDI spray coated on a glass slide (red line), 50% wt (light grey line), and 85% wt (dark grey line) carbon black electrode.

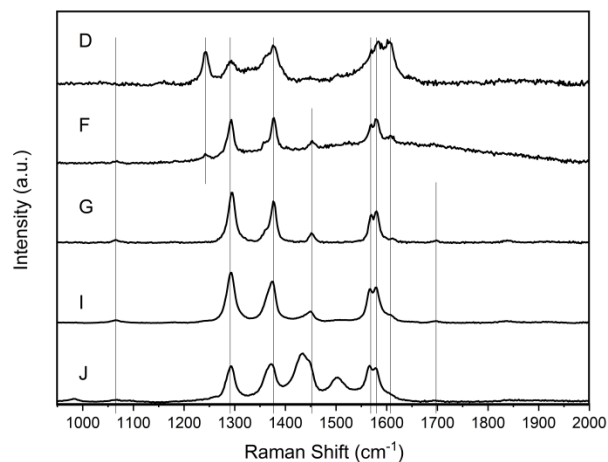


Figure 4-20 : Comparison of Raman spectra of powders of PDI either spray coated: C65 (**D**), cLFP (**F**), pLFP (**G**) or encapsulated: cLFP (**I**), pLFP (**J**). Vertical lines refer to the PDI vibrations.

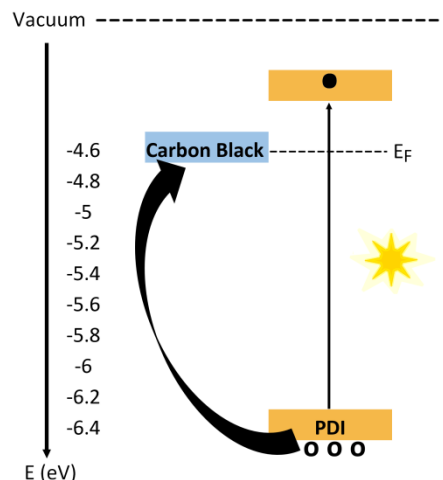


Figure 4-21 : Carbon black and PDI HOMO energy levels and the Fermi level (E_F) determined by UPS. PDI LUMO energy level taken from the literature (see Table 1), illustrating the electronic transfer from carbon black to PDI when illuminated during Raman spectroscopy. The holes are represented by “o” and the electrons are represented by “●”.

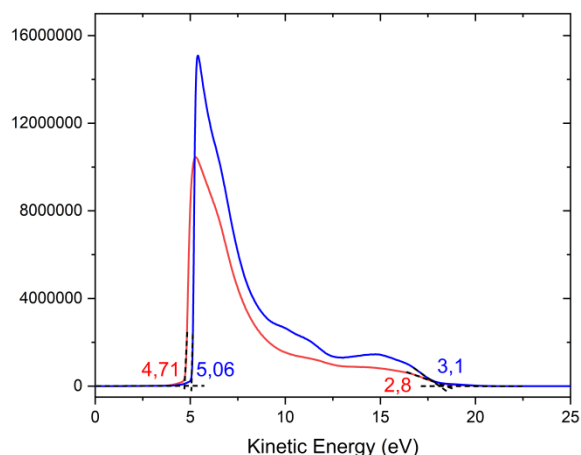


Figure 4-22 : UPS spectra of cLFP (red line) and pLFP (blue line) with their work function and valence band maximum values noted. UPS penetrates only the first 3 nm of the particle’s coating.

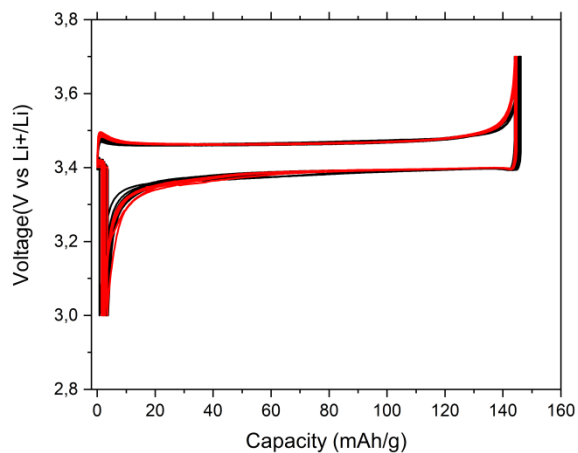


Figure 4-23 : Galvanostatic cycling (C/10) in PDI-saturated (red line) and reference (black line) LiPF_6 (1 M) EC:DEC (1:2) (v/v) electrolyte. Electrode loading: $7 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$.

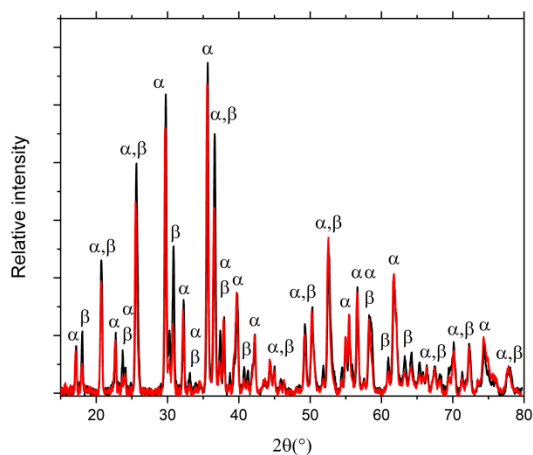


Figure 4-24 : X-ray diffractogram of cLFP electrodes post-cycling in PDI-saturated (red line) and reference (black line) LiPF_6 (1 M) EC:DEC (1:2) (v/v) electrolyte. α and β respectively refer to LFP (00-065-0257) and FP (00-065-0258) patterns.

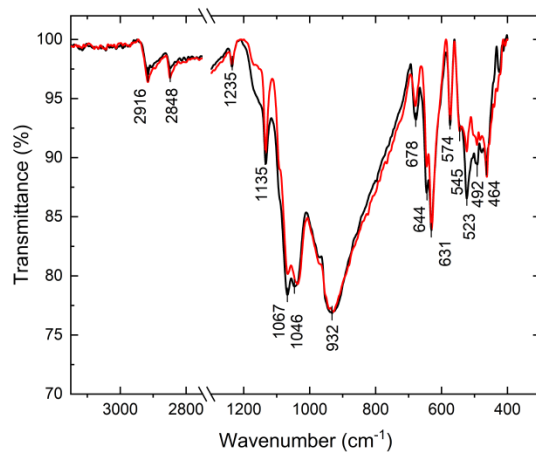


Figure 4-25 : FT-IR spectra of cLFP electrodes post-cycling in PDI-saturated (red line) and reference (black line) LiPF₆ (1 M) EC:DEC (1:2) (v/v) electrolyte.

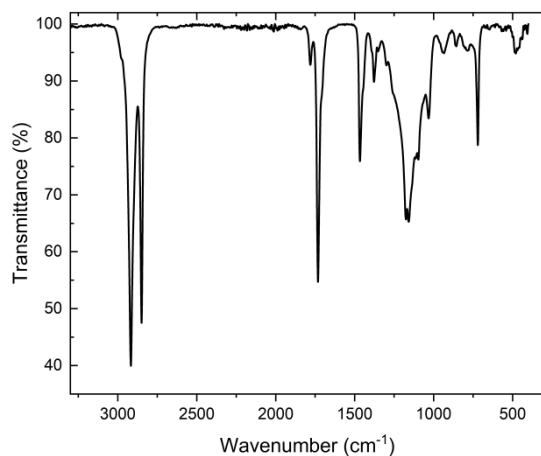


Figure 4-26 : FT-IR spectrum of polymer binder.

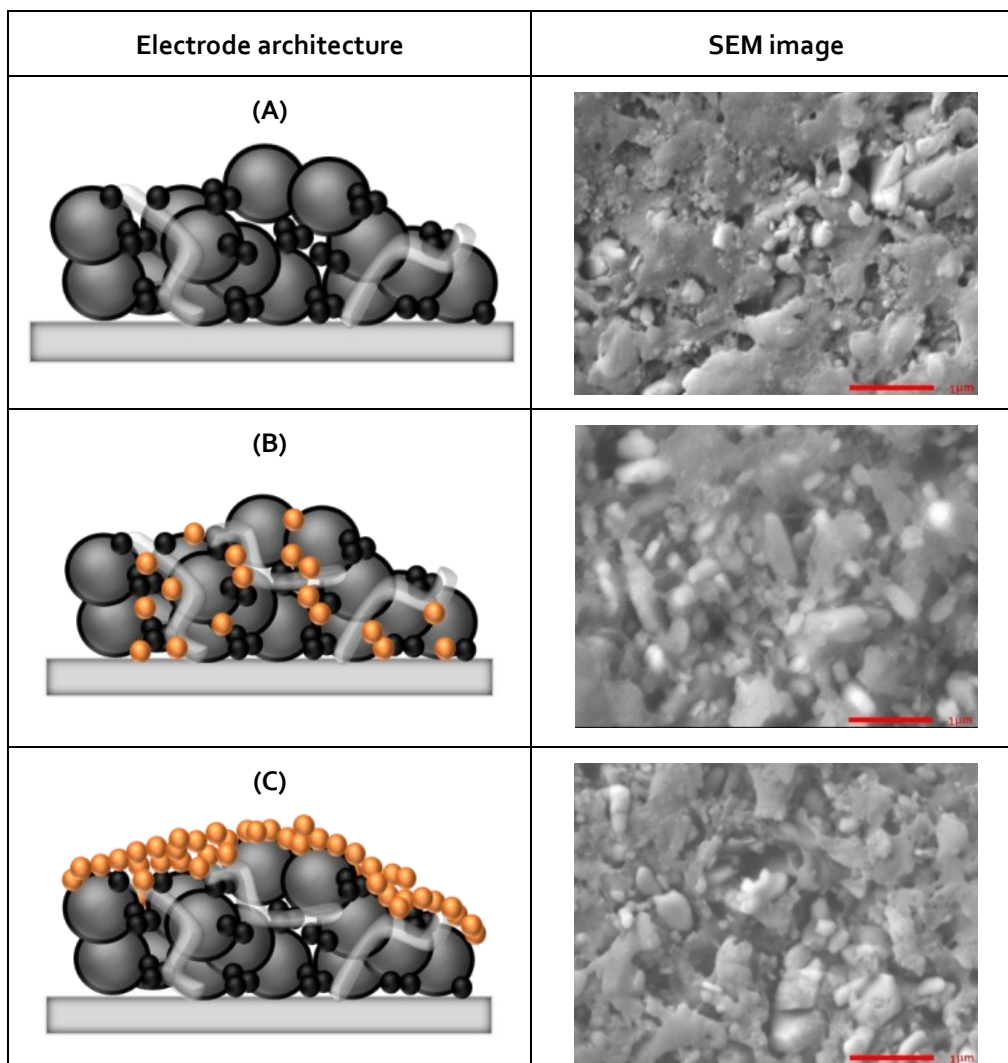


Figure 4-27 : Schematic representation of the different photoelectrode architectures (left) and their corresponding SEM images at 25k magnification (right). On schemes, black contoured grey circles represent the carbon coated LFP particle, black circle represent the carbon black as a conductive filler and whitish transparent tube represent the polymeric binder. Orange circles stand for the PDI. Scale bar denotes 1 μm .

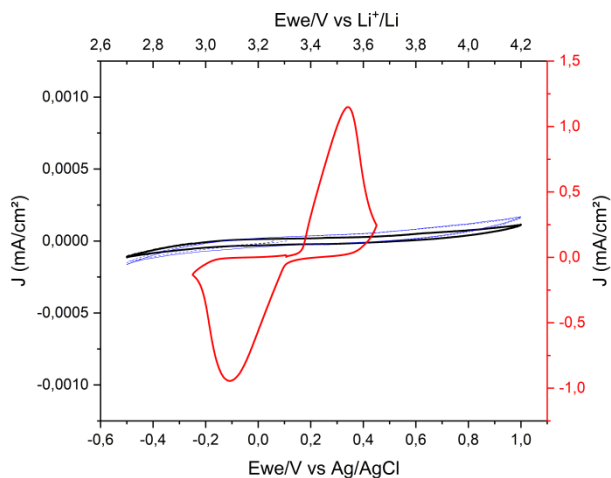


Figure 4-28 : Cyclic voltammograms of conventional cLFP electrode (red line), PDI electrode (black line), and an electrode with carbon black mixed with PDI (blue line) in the dark (solid line) and illuminated (dashed line). Electrolyte: LiTFSI (1 m) in distilled water. Scan rate: 0.1 mV/s.

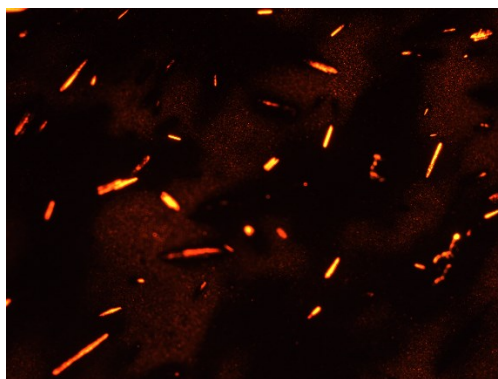


Figure 4-29 : Fluorescence micrograph (10x magnification) of the blended electrode.

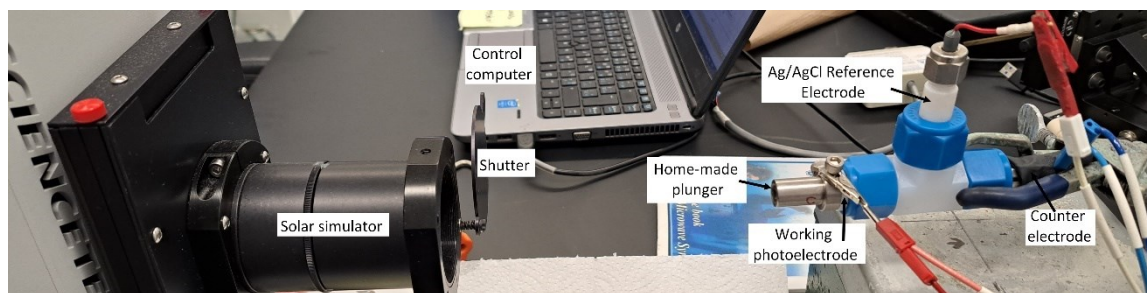


Figure 4-30 : Electrochemical setup for current measurements under periodic illumination.

III- Perspectives

Cette deuxième étude a permis de valider le concept à l'échelle d'une photoélectrode, et finalement d'une première photobatterie. Ainsi, l'extinction de fluorescence à l'état solide a été prouvée via deux techniques de spectroscopie distinctes. De plus, alors que l'enrobage de carbone opaque autour des particules de LFP semblait inévitable, les résultats ont montré qu'il était possible de le remplacer par du PEDOT aux propriétés optiques plus intéressantes.

De plus, les expériences de spectroscopie de fluorescence et Raman ont nécessairement été effectuées avec des configurations multicouches afin de pouvoir comparer l'intensité de l'émission de fluorescence et des déplacements Raman avant/après mise en contact du LFP et du PDI. Cependant, les résultats ont démontré le caractère interfacial du transfert d'électron, ce qui implique l'importance de maximiser l'aire de contact entre les deux composés, avec une architecture mélangée plutôt qu'un multicouche. Mieux encore, suite aux expériences menées en spectroscopie Raman, il apparaît que le transfert d'électron serait optimal en employant du LFP enrobé d'une couche conductrice (carbone ou PEDOT), lui-même à nouveau enrobé de colorant afin de maximiser les interfaces.

Un défi d'ingénierie se pose alors, car pour réaliser des électrodes employant ce type de particules en conservant leur architecture, il faut que la formulation soit réalisée dans l'eau, pour éviter une dissolution de l'enrobage de colorant hydrophobe lors de la préparation de l'encre. Or étant donné que l'électrolyte utilisé est aqueux, il faut trouver une formulation d'électrode aqueuse qui ne se dissout pas dans l'électrolyte au cours du cyclage.

- (1) La première solution a été de réaliser cette formulation : 92%wt PDI-cLFP ou PDI-pLFP et PEDOT-PSS 8%wt en tant que liant polymérique (dispersion aqueuse commercialement disponible). La surface de l'électrode hydrosoluble a ensuite été protégée grâce à un dépôt hydrophobe organosilicié réalisé par plasma.²⁹⁹ La microstructure (Figure 4-32 (1)) montre que l'électrode est dépourvue d'additif carboné puisque le polymère liant participe à la percolation électronique. Cette configuration semble donc pertinente, cependant les résultats sous illumination n'ont pas été probants et l'hypothèse est qu'une recombinaison des électrons et des trous avait lieu à l'interface entre le colorant et le polymère liant.

- (2) La seconde solution a été d'employer une formulation avec de l'oxyde de polyéthylène (PEO) soluble dans l'eau. La microstructure des électrodes PDI-cLFP ou PDI-pLFP 83% wt, noir de carbone 9%wt et PEO 1M 8% wt est représentée en Figure 4-32 (2). Dans cette configuration, malgré la présence de noir de carbone pour la percolation électronique, l'illumination demeurait acceptable (Figure 4-31). Cependant la robustesse lors des essais électrochimiques était relativement faible, certainement à cause d'une inhomogénéité de l'encre d'électrode qui nécessiterait notamment une optimisation dans la préparation de la poudre PDI-cLFP ou PDI-pLFP.

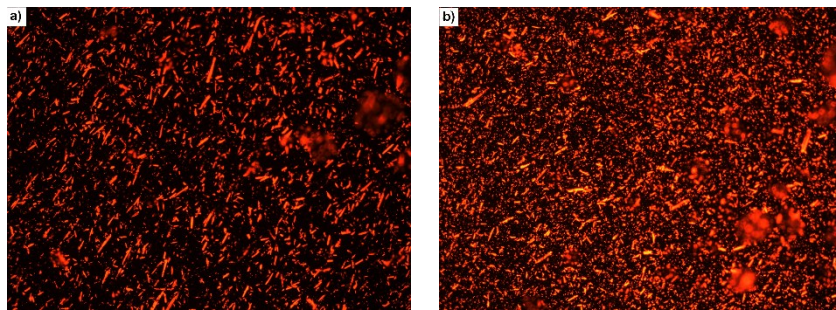


Figure 4-31 : Microscopie de fluorescence (vue de dessus) des photoélectrodes de **a)** PDI-cLFP et **b)** PDI-pLFP 83% wt, noir de carbone 9%wt et PEO 1M 8% wt

Le Tableau 4-3 résume ces idées, leurs avantages et leurs inconvénients. Finalement, puisque le polymère liant semble être le levier d'optimisation de la photoélectrode, une solution inspirée de (1) et (2) a été imaginée et est au cœur du chapitre 5 (Figure 4-32).

Table 4-3 : Avantages (vert) et inconvénients (rouge) des perspectives de photoélectrodes à l'issue du chapitre 4.

(1)	(2)
Bonnes interfaces PDI/LFP	Bonnes interfaces PDI/LFP
Polymère conducteur transparent : bonne illumination	Nécessité du noir de carbone : opaque
Recombinaison des électrons et des trous à l'interface PDI ⁻ /PEDOT :PSS	Transport des électrons au collecteur de courant pour générer un photocourant mais faible robustesse.

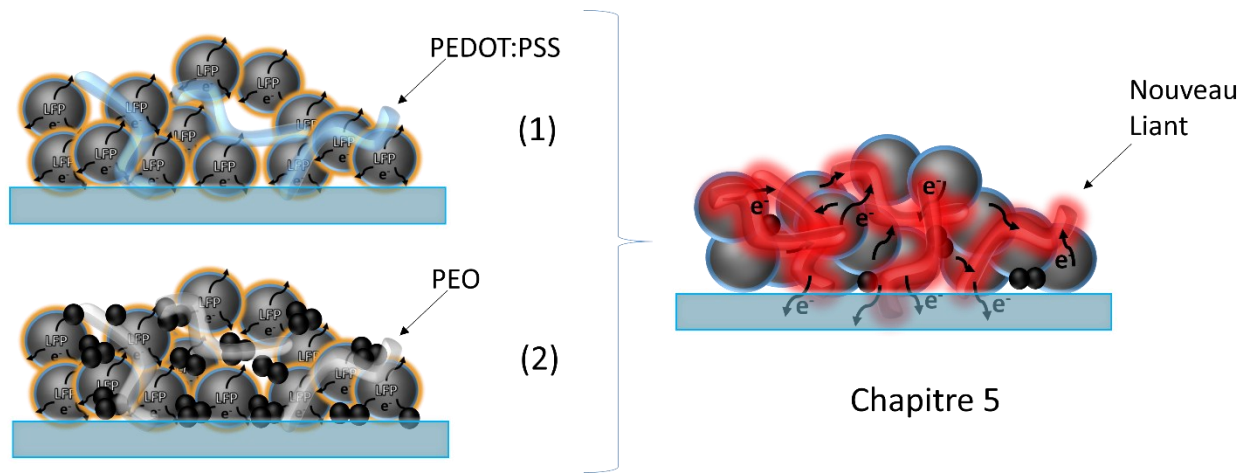


Figure 4-32 : Illustration des perspectives de photoélectrodes à l'issue du chapitre 4, et introduction du chapitre 5.

Références du Chapitre 4

35. Briqualeur, E.; Dollé, M.; Skene, W. G., Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2634-2641.
106. Rynne, O.; Lepage, D.; Ayme-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dolle, M., Application of a Commercially-Available Fluorine-Free Thermoplastic Elastomer as a Binder for High-Power Li-Ion Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), A1140-A1146.
112. Paoletta, A.; Vijn, A.; Guerfi, A.; Zaghib, K.; Faure, C., Review—Li-Ion Photo-Batteries: Challenges and Opportunities. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (12).
114. Salunke, A. D.; Chamola, S.; Mathieson, A.; Boruah, B. D.; de Volder, M.; Ahmad, S., Photo-Rechargeable Li-Ion Batteries: Device Configurations, Mechanisms, and Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (7), 7891-7912.
120. Wang, Q.; Evans, N.; Zakeeruddin, S. M.; Péchy, P.; Exnar, I.; Grätzel, M., High Energy Lithium Batteries by Molecular Wiring and Targeting Approaches. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 408-413.
122. Nguyen, O.; Courtin, E.; Sauvage, F.; Krins, N.; Sanchez, C.; Laberty-Robert, C., Shedding Light on the Light-Driven Lithium Ion De-Insertion Reaction: Towards the Design of a Photo-Rechargeable Battery. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (12), 5927-5933.
124. Lee, A.; Voros, M.; Dose, W. M.; Niklas, J.; Poluektov, O.; Schaller, R. D.; Iddir, H.; Maroni, V. A.; Lee, E.; Ingram, B.; Curtiss, L. A.; Johnson, C. S., Photo-Accelerated Fast Charging of Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4946.
127. Kumar, A.; Thakur, P.; Sharma, R.; Puthirath, A. B.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N., Photo Rechargeable Li-Ion Batteries Using Nanorod Heterostructure Electrodes. *Small* **2021**, *17* (51), e2105029.
133. Ahmad, S.; George, C.; Beesley, D. J.; Baumberg, J. J.; De Volder, M., Photo-Rechargeable Organo-Halide Perovskite Batteries. *Nano Lett.* **2018**, *18* (3), 1856-1862.
134. Tewari, N.; Shivarudraiah, S. B.; Halpert, J. E., Photorechargeable Lead-Free Perovskite Lithium-Ion Batteries Using Hexagonal Cs₃Bi₂I₉ Nanosheets. *Nano Lett.* **2021**, *21* (13), 5578-5585.

136. Kato, K.; Puthirath, A. B.; Mojibpour, A.; Miroshnikov, M.; Satapathy, S.; Thangavel, N. K.; Mahankali, K.; Dong, L.; Arava, L. M. R.; John, G.; Bharadwaj, P.; Babu, G.; Ajayan, P. M., Light-Assisted Rechargeable Lithium Batteries: Organic Molecules for Simultaneous Energy Harvesting and Storage. *Nano Lett.* **2021**.
138. Wang, Z.; Chiu, H. C.; Paoella, A.; Zaghib, K.; Demopoulos, G. P., Lithium Photo-Intercalation of CdS-Sensitized WO₃ Anode for Energy Storage and Photoelectrochromic Applications. *ChemSusChem* **2019**, *12* (10), 2220-2230.
139. Wang, Z.; Chiu, H.-C.; Paoella, A.; Gauvin, R.; Zaghib, K.; Demopoulos, G. P., A Sustainable Light-Chargeable Two-Electrode Energy Storage System Based on Aqueous Sodium-Ion Photo-Intercalation. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (9), 4789-4799.
140. Paoella, A.; Faure, C.; Bertoni, G.; Marras, S.; Guerfi, A.; Darwiche, A.; Hovington, P.; Commarieu, B.; Wang, Z.; Prato, M.; Colombo, M.; Monaco, S.; Zhu, W.; Feng, Z.; Vijn, A.; George, C.; Demopoulos, G. P.; Armand, M.; Zaghib, K., Light-Assisted Delithiation of Lithium Iron Phosphate Nanocrystals Towards Photo-Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14643.
141. Wang, Q.; Evans, N.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Gratzel, M., Molecular Wiring of Insulators: Charging and Discharging Electrode Materials for High-Energy Lithium-Ion Batteries by Molecular Charge Transport Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (11), 3163-7.
144. Briqualeur, E.; Shoghi, F.; Dollé, M.; Skene, W. G., Unraveling the Interfacial Electron Transfer in Various Photocathode Architectures for Advancing a Photobattery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (5), 2768-2780.
146. Delgado, M. C.; Kim, E. G.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J. L., Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: a Density Functional Theory Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3375-87.
147. Rocard, L.; Goujon, A.; Hudhomme, P., Nitro-Perylenediimide: An Emerging Building Block for the Synthesis of Functional Organic Materials. *Molecules* **2020**, *25* (6).
154. Shao, G., Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning. *Energ. Environ. Mater.* **2021**, *4* (3), 273-276.

164. Gong, H. X.; Cao, Z.; Li, M. H.; Liao, S. H.; Lin, M. J., Photoexcited Perylene Diimide Radical Anions for the Reduction of Aryl Halides: a Bay-Substituent Effect. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5* (15), 2296-2302.
190. Sarker, S.; Ahammad, A. J. S.; Seo, H. W.; Kim, D. M., Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 1-17.
210. Talebi-Esfandarani, M.; Rousselot, S.; Gauthier, M.; Sauriol, P.; Liang, G.; Dollé, M., LiFePO₄ Synthesized via Melt Synthesis Using Low-Cost Iron Precursors. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *20* (7), 1821-1829.
211. Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B., Delithiation Kinetics Study of Carbon Coated and Carbon Free LiFePO₄. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 61-65.
217. Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Svec, W.; Lukas, A. S.; Wasielewski, M. R., Excited Doublet States of Electrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (28), 6545-6551.
233. *International Energy Agency : Solar PV - Tracking report; 2021.*
234. Zeng, Q.; Lai, Y.; Jiang, L.; Liu, F.; Hao, X.; Wang, L.; Green, M. A., Integrated Photorechargeable Energy Storage System: Next-Generation Power Source Driving the Future. *Adv. Energy. Mater.* **2020**, *10* (14).
235. Stoyanova, R.; Gorova, M.; Zhecheva, E., EPR of Mn⁴⁺ in spinels Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ with 0 ≤ x ≤ 0.1. *J. Phys. Chem. Solids.* **2000**, *61* (4), 609-614.
236. Huang, S. Y.; Kavan, L.; Exnar, I.; Gratzel, M., Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline TiO₂ (Anatase). *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (9), L142-L144.
237. Krtil, P.; Fattakhova, D.; Kavan, L.; Burnside, S.; Gratzel, M., Lithium Insertion Into Self-Organized Mesoscopic TiO₂ (Anatase) Electrodes. *Solid State Ion.* **2000**, *135* (1-4), 101-106.
238. Kavan, L.; Attia, A.; Lenzmann, F.; Elder, S. H.; Grätzel, M., Lithium Insertion into Zirconia-Stabilized Mesoscopic TiO₂ (Anatase). *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (8).
239. Andriamiadamanana, C.; Sagaidak, I.; Bouteau, G.; Davoisne, C.; Laberty-Robert, C.; Sauvage, F., Light-Induced Charge Separation in Mixed Electronic/Ionic Semiconductor Driving Lithium-Ion Transfer for Photo-Rechargeable Electrode. *Adv. Sustain. Syst.* **2018**, *2* (5), 1700166.

240. Boruah, B. D.; Wen, B.; Nagane, S.; Zhang, X.; Stranks, S. D.; Boies, A.; De Volder, M., Photo-rechargeable Zinc-Ion Capacitors using V₂O₅-Activated Carbon Electrodes. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (10), 3132-3139.
241. Thimmappa, R.; Paswan, B.; Gaikwad, P.; Devendrachari, M. C.; Makri Nimbegondi Kotresh, H.; Rani Mohan, R.; Pattayil Alias, J.; Thotiyl, M. O., Chemically Chargeable Photo Battery. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (25), 14010-14016.
242. Chen, T.; Qiu, L.; Yang, Z.; Cai, Z.; Ren, J.; Li, H.; Lin, H.; Sun, X.; Peng, H., An Integrated "Energy Wire" for Both Photoelectric Conversion and Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51* (48), 11977-80.
243. Zhang, F.; Li, W.; Jiang, T.; Li, X.; Shao, Y.; Ma, Y.; Wu, J., Real Roles of Perylene Diimides for Improving Photocatalytic Activity. *RSC Adv.* **2020**, *10* (39), 23024-23037.
244. Tamirat, A. G.; Guan, X.; Liu, J.; Luo, J.; Xia, Y., Redox Mediators as Charge Agents for Changing Electrochemical Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (20), 7454-7478.
245. Nazeeruddin, M. K.; Müller, E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M., Redox Regulation in Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes and their Application in Solar Energy Conversion. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, (23), 4571-4578.
246. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Péchy, P.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Grätzel, M., Design, Synthesis, and Application of Amphiphilic Ruthenium Polypyridyl Photosensitizers in Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO₂ Films. *Langmuir* **2002**, *18* (3), 952-954.
247. Graetzel, M.; Janssen, R. A.; Mitzi, D. B.; Sargent, E. H., Materials Interface Engineering for Solution-Processed Photovoltaics. *Nature* **2012**, *488* (7411), 304-12.
248. Ruhane, T. A.; Islam, M. T.; Rahaman, M. S.; Bhuiyan, M. M. H.; Islam, J. M. M.; Bhuiyan, T. I.; Khan, K. A.; Khan, M. A., Impact of Photo Electrode Thickness and Annealing Temperature on Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2017**, *20*, 72-77.
249. Kavan, L.; Rathouský, J.; Grätzel, M.; Shklover, V.; Zikal, A., Surfactant-Templated TiO₂ (Anatase): Characteristic Features of Lithium Insertion Electrochemistry in Organized Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (50), 12012-12020.

250. Sauvage, F.; Di Fonzo, F.; Li Bassi, A.; Casari, C. S.; Russo, V.; Divitini, G.; Ducati, C.; Bottani, C. E.; Comte, P.; Graetzel, M., Hierarchical TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2562-7.
251. Yu, L.; Zhang, Y.; Liu, H.; Xu, J.; Hou, W.; Wang, H.; Lu, P.; Liang, B.; Zhang, R.; Zhang, H., Direct Reduction of Metal Ions Based on Perylene Diimide Derivative Radical Anion as an Electron-Transfer Mediator and Potential Application in Detection of Oxidizing Metal Ions. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *254*, 1141-1147.
252. Klein, A.; Korber, C.; Wachau, A.; Sauberlich, F.; Gassenbauer, Y.; Harvey, S. P.; Proffit, D. E.; Mason, T. O., Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials (Basel)* **2010**, *3* (11), 4892-4914.
253. Bertrandie, J.; Han, J.; De Castro, C. S. P.; Yengel, E.; Gorenflot, J.; Anthopoulos, T.; Laquai, F.; Sharma, A.; Baran, D., The Energy Level Conundrum of Organic Semiconductors in Solar Cells. *Adv. Mater.* **2022**, e2202575.
254. Zaghbi, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. M., Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO₄: Small Magnetic Polaron Effects. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (15), 3740-3747.
255. Hoang, K.; Johannes, M., Tailoring Native Defects in LiFePO₄: Insights from First-Principles Calculations. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (11), 3003-3013.
256. Zhou, F.; Kang, K.; Maxisch, T.; Ceder, G.; Morgan, D., The Electronic Structure and Band Gap of LiFePO₄ and LiMnPO₄. *Solid State Commun.* **2004**, *132* (3-4), 181-186.
257. Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G., Ab Initio Study of the Migration of Small Polarons in Olivine Li_xFePO₄ and their Association with Lithium Ions and Vacancies. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (10).
258. Ellis, B.; Perry, L. K.; Ryan, D. H.; Nazar, L. F., Small Polaron Hopping in Li_xFePO₄ Solid Solutions: Coupled Lithium-Ion and Electron Mobility. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (35), 11416-22.
259. Jena, A.; Nanda, B. R., Unconventional Magnetism and Band Gap Formation in LiFePO₄: Consequence of Polyanion Induced Non-planarity. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19573.

260. Wang, L.; Zhou, F.; Meng, Y. S.; Ceder, G., First-Principles Study of Surface Properties of LiFePO₄: Surface Energy, Structure, Wulff Shape, and Surface Redox Potential. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (16).
261. Zhang, P.; Zhang, D.; Huang, L.; Wei, Q.; Lin, M.; Ren, X., First-Principles Study on the Electronic Structure of a LiFePO₄ (010) Surface Adsorbed with Carbon. *J. Alloys Compd.* **2012**, *540*, 121-126.
262. Zhang, Y.; Alarco, J. A.; Best, A. S.; Snook, G. A.; Talbot, P. C.; Nerkar, J. Y., Re-Evaluation of Experimental Measurements for the Validation of Electronic Band Structure Calculations for LiFePO₄ and FePO₄. *RSC Adv.* **2019**, *9* (2), 1134-1146.
263. Jiang, Y.; Lu, L.; Yang, M.; Zhan, C.; Xie, Z.; Verpoort, F.; Xiao, S., Taking the Place of Perylene Diimide: Perylene Tetracarboxylic Tetraester as a Building Block for Polymeric Acceptors to Achieve Higher Open Circuit Voltage in All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (23).
264. Perrin, L.; Hudhomme, P., Synthesis, Electrochemical and Optical Absorption Properties of New Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and Perylene-3,4:9,10-bis(benzimidazole) Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011* (28), 5427-5440.
265. Green, A. P.; Buckley, A. R., Solid State Concentration Quenching of Organic Fluorophores in PMMA. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (2), 1435-40.
266. Ishida, H.; Bünzli, J.-C.; Beeby, A., Guidelines for Measurement of Luminescence Spectra and Quantum Yields of Inorganic and Organometallic Compounds in Solution and Solid State (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88* (7), 701-711.
267. Ramakrishna Matte, H. S. S.; Subrahmanyam, K. S.; Venkata Rao, K.; George, S. J.; Rao, C. N. R., Quenching of Fluorescence of Aromatic Molecules by Graphene Due to Electron Transfer. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *506* (4-6), 260-264.
268. Kozhemyakina, N. V.; Englert, J. M.; Yang, G.; Spiecker, E.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Hirsch, A., Non-Covalent Chemistry of Graphene: Electronic Communication with Dendronized Perylene Bisimides. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (48), 5483-7.
269. Marcia, M.; Hirsch, A.; Hauke, F., Perylene-Based Non-Covalent Functionalization of 2D Materials. *FlatChem* **2017**, *1*, 89-103.

270. Ehli, C.; Oelsner, C.; Guldi, D. M.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M.; Schmidt, C.; Backes, C.; Hauke, F.; Hirsch, A., Manipulating Single-Wall Carbon Nanotubes by Chemical Doping and Charge Transfer with Perylene Dyes. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (3), 243-9.
271. Englert, J. M.; Röhrl, J.; Schmidt, C. D.; Graupner, R.; Hundhausen, M.; Hauke, F.; Hirsch, A., Soluble Graphene: Generation of Aqueous Graphene Solutions Aided by a Perylenebisimide-Based Bolaamphiphile. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (42), 4265-4269.
272. Yang, J.; Miao, H.; Wei, Y.; Li, W.; Zhu, Y., π - π Interaction Between Self-Assembled Perylene Diimide and 3D Graphene for Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity. *Appl. Catal., B* **2019**, *240*, 225-233.
273. Biroju, R. K.; Giri, P. K.; Dhara, S.; Imakita, K.; Fujii, M., Graphene-Assisted Controlled Growth of Highly Aligned ZnO Nanorods and Nanoribbons: Growth Mechanism and Photoluminescence Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (1), 377-87.
274. Nagyte, V.; Kelly, D. J.; Felten, A.; Picardi, G.; Shin, Y.; Alieva, A.; Worsley, R. E.; Parvez, K.; Dehm, S.; Krupke, R.; Haigh, S. J.; Oikonomou, A.; Pollard, A. J.; Casiraghi, C., Raman Fingerprints of Graphene Produced by Anodic Electrochemical Exfoliation. *Nano Lett.* **2020**, *20* (5), 3411-3419.
275. Hao, Q.; Morton, S. M.; Wang, B.; Zhao, Y.; Jensen, L.; Jun Huang, T., Tuning Surface-Enhanced Raman Scattering from Graphene Substrates using the Electric Field Effect and Chemical Doping. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (1), 11102.
276. Shoghi, F.; Mal, S.; Tie, M.; Badia, A.; Martel, R., pH Responsive Platinum-Coated Single-Walled Carbon Nanotube Optical Sensor with Internal Reference. *Carbon* **2021**, *184*, 659-668.
277. Chauhan, A. P. S.; Chawla, K., Comparative Studies on Graphite and Carbon Black Powders, and their Dispersions. *J. Mol. Liq.* **2016**, *221*, 292-297.
278. Abellan, G.; Lloret, V.; Mundloch, U.; Marcia, M.; Neiss, C.; Gorling, A.; Varela, M.; Hauke, F.; Hirsch, A., Noncovalent Functionalization of Black Phosphorus. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55* (47), 14557-14562.
279. Angelella, M.; Wang, C.; Tauber, M. J., Resonance Raman Spectra of a Perylene Bis(Dicarboximide) Chromophore in Ground and Lowest Triplet States. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (38), 9196-204.

280. Wang, L.; Wen, L.; Tong, Y.; Wang, S.; Hou, X.; An, X.; Dou, S. X.; Liang, J., Photo-Rechargeable Batteries and Supercapacitors: Critical Roles of Carbon-Based Functional Materials. *Carbon Energy* **2021**, *3* (2), 225-252.
281. Luo, G.-Y.; Gu, Y.-J.; Liu, Y.; Chen, Z.-L.; Huo, Y.-I.; Wu, F.-Z.; Mai, Y.; Dai, X.-Y.; Deng, Y., Electrochemical Performance of In Situ LiFePO₄ Modified by N-Doped Graphene for Li-Ion Batteries. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (8), 11332-11339.
282. Herstedt, M.; Stjerndahl, M. r.; Nyttén, A.; Gustafsson, T. r.; Rensmo, H. k.; Siegbahn, H.; Ravet, N.; Armand, M.; Thomas, J. O.; Edström, K., Surface Chemistry of Carbon-Treated LiFePO₄ Particles for Li-Ion Battery Cathodes Studied by PES. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (9).
283. Palma-Cando, A. U.; Frontana-Uribe, B. A.; Maldonado, J. L.; Hernández, M. R., Control of Thickness of PEDOT Electrodeposits on Glass/ITO Electrodes from Organic Solutions and its Use as Anode in Organic Solar Cells. *Procedia Chem.* **2014**, *12*, 92-99.
284. Lepage, D.; Michot, C.; Liang, G.; Gauthier, M.; Schougaard, S. B., A Soft Chemistry Approach to Coating of LiFePO₄ with a Conducting Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (30), 6884-7.
285. Ait Salah, A.; Mauger, A.; Zaghib, K.; Goodenough, J. B.; Ravet, N.; Gauthier, M.; Gendron, F.; Julien, C. M., Reduction Fe³⁺ of Impurities in LiFePO₄ from Pyrolysis of Organic Precursor Used for Carbon Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (9).
286. Tang, H.; Shang, Y.; Zhou, W.; Peng, Z.; Ning, Z., Energy Level Tuning of PEDOT:PSS for High Performance Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2019**, *3* (2).
287. Chen, L.-C., Dye-Sensitized Solar Cells with Graphene Electron Extraction Layer. In *Optoelectronics - Materials and Devices*, 2015.
288. Das, P. R.; Komsiyiska, L.; Osters, O.; Wittstock, G., PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A674-A678.
289. Kubarkov, A. V.; Drozhzhin, O. A.; Karpushkin, E. A.; Stevenson, K. J.; Antipov, E. V.; Sergeyev, V. G., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonic Acid)-Polymer Composites as Functional Cathode Binders for High Power LiFePO₄ Batteries. *Colloid Polym. Sci.* **2019**, *297* (3), 475-484.

290. Farah, A. A.; Rutledge, S. A.; Schaarschmidt, A.; Lai, R.; Freedman, J. P.; Helmy, A. S., Conductivity Enhancement of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrenesulfonate) Films Post-Spincasting. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (11).
291. Blacha-Grzechnik, A.; Drewniak, A.; Walczak, K. Z.; Szindler, M.; Ledwon, P., Efficient Generation of Singlet Oxygen by Perylene Diimide Photosensitizers Covalently Bound to Conjugate Polymers. *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, *388*.
292. Garreau, S.; Duvail, J. L.; Louarn, G., Spectroelectrochemical Studies of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) in Aqueous Medium. *Synth. Met.* **2001**, *125* (3), 325-329.
293. Pawlyta, M.; Rouzaud, J.-N.; Duber, S., Raman Microspectroscopy Characterization of Carbon Blacks: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon* **2015**, *84*, 479-490.
294. Ait Salah, A.; Jozwiak, P.; Zaghbi, K.; Garbarczyk, J.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M., FTIR Features of Lithium-Iron Phosphates as Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2006**, *65* (5), 1007-13.
295. Sangrós Giménez, C.; Finke, B.; Nowak, C.; Schilde, C.; Kwade, A., Structural and Mechanical Characterization of Lithium-Ion Battery Electrodes via DEM Simulations. *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29* (10), 2312-2321.
296. Ju, Z.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Lutz, D. M.; Fang, Z.; Takeuchi, K. J.; Takeuchi, E. S.; Marschilok, A. C.; Yu, G., Understanding Thickness-Dependent Transport Kinetics in Nanosheet-Based Battery Electrodes. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (4), 1684-1692.
297. Lestriez, B., Functions of Polymers in Composite Electrodes of Lithium Ion Batteries. *C. R. Chim.* **2010**, *13* (11), 1341-1350.
298. Zhang, X.; Hui, Z.; King, S.; Wang, L.; Ju, Z.; Wu, J.; Takeuchi, K. J.; Marschilok, A. C.; West, A. C.; Takeuchi, E. S.; Yu, G., Tunable Porous Electrode Architectures for Enhanced Li-Ion Storage Kinetics in Thick Electrodes. *Nano Lett.* **2021**, *21* (13), 5896-5904.
299. Profili, J.; Rousselot, S.; Tomassi, E.; Briqueler, E.; Aymé-Perrot, D.; Stafford, L.; Dollé, M., Toward More Sustainable Rechargeable Aqueous Batteries Using Plasma-Treated Cellulose-Based Li-Ion Electrodes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (12), 4728-4733.

Chapitre 5 Un Polymère Liant Multifonctionnel Capable d'Absorber les photons, de Transporter les électrons et de Photocharger une Photobatterie Lithium-Ion

I- Mise en contexte

Le chapitre 5 de ce manuscrit de thèse est constitué d'un article (*full paper*) soumis et en révision dans *The Journal of Materials Chemistry A*. J'ai réalisé toutes les expériences mis à part la caractérisation par RMN confiée à Dr. G. Foran, et la GPC réalisée par Dr. N. Rajabalinia (McGill). J'ai également pu compter sur les conseils et l'accompagnement de Dr. M.R. Anthony Raj pour la synthèse du co-polymère étudié. L'analyse des données expérimentales et la rédaction de l'article ont été conduites par moi-même, toujours sous la supervision des professeurs M. Dollé et W. Skene via nos rencontres et via les corrections de l'article.

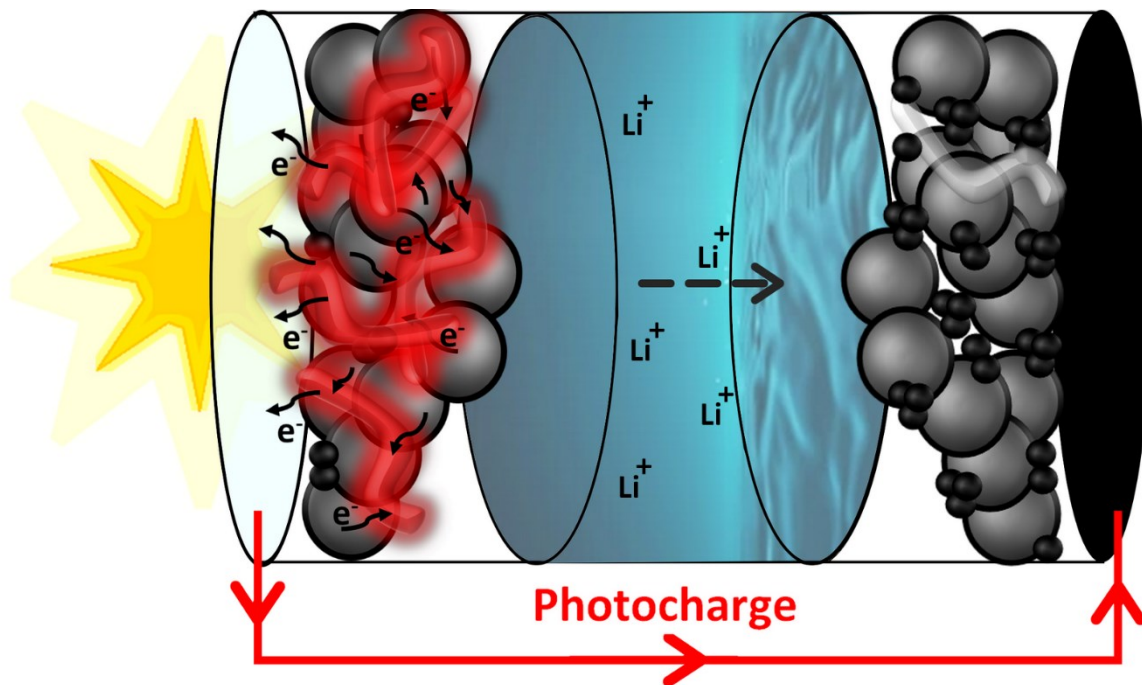
L'idée de ce chapitre est de tirer profit de la preuve de concept du transfert d'électron obtenue à l'état solide entre le LFP et la HOMO du PDI excité sous illumination. Notamment, l'objectif est d'utiliser les connaissances acquises sur son caractère interfacial pour optimiser une photoélectrode appliquée à un dispositif. Comme explicité dans les perspectives du chapitre précédent, le principal levier est le polymère liant puisque par définition son rôle est d'assurer la cohésion et l'interconnexion des différents composants de l'encre d'électrode. Ainsi, afin de contourner la problématique d'ingénierie de formulation et de favoriser la mise en contact du colorant et du cLFP, le PDI a lui-même été polymérisé pour être utilisé en tant que liant photoactif et conducteur électronique. Le but est d'obtenir une architecture où les particules de cLFP sont enrobées de ce polymère p(PDI-EO) qui doit remplir les rôles d'absorbeur de photons, d'accepteur d'électrons en provenance du LFP, de couche conductrice des électrons jusqu'au collecteur de courant (ETL) et finalement de liant polymérique qui assure la cohésion mécanique de la photoélectrode de LIB. Suite à sa synthèse et à sa caractérisation, ses propriétés structurales et optoélectroniques ont largement été étudiées avant qu'un dispositif ne soit réalisé pour prouver notre concept de photocharge via la photooxydation du cLFP.

II- Article : A Multifunctional Binder capable of Harvesting Light, Electronic Transport, and Photocharging a Lithium-Ion Photobattery

Elsa Briqualeur^a, Mickael Dollé,^{a*} and W. G. Skene^{b*}

^a *Laboratoire de chimie et électrochimie des solides, Département de chimie, Université de Montréal, Canada*

^b *Laboratoire de caractérisation photophysique des matériaux conjugués, Département de chimie Université de Montréal, Canada.*



1) Abstract

The polymer binder in a lithium-ion battery (LIB) plays no electrochemical role, and as such, it is a dead mass. By incorporating functionality into the binder, its role could be expanded for it to actively participate in the LIB operation. The binder could become photo- and electroactive by incorporating photoresponsive and electronically conductive constitutional components into its structure. Such a binder with multiple properties was possible by preparing an alternating copolymer consisting of a perylenediimide dye and ethylene oxide. The copolymer could be processed to play the role of a conventional binder according to thermal and structural analyses. Microstructural analysis of the composite electrode, complemented with galvanostatic cycling, confirmed the copolymer was suitable for use in a lithium-ion battery and that it was electronically conductive. Ultraviolet photoemission and fluorescence spectroscopies combined with electrochemical analyses confirmed the electronic levels of the copolymer were compatible for sustaining photoinduced electron transfer from LiFePO_4 (LFP) to the excited polymer. The capacity of the polymer binder to harvest sunlight and subsequently generate a current by oxidizing LFP in the battery was confirmed by both photocurrent and open-circuit voltage (OCV) measurements during periodic 1-Sun illumination. Systematically analyzing the battery's photoelectrode by FT-IR analyses after illumination provided additional proof that the battery converts and stores electricity from harvested sunlight.

2) Introduction

An often-overlooked component of lithium-ion batteries (LIBs) is the polymer binder. Its muted interest is owing to its limited impact in device performance compared to other components of a LIB. It nonetheless plays the vital role of consolidating the various components in the electrode ink formulation that is used for preparing battery electrodes.¹⁰⁴ The binder also ensures the interconnections between the various components in the assembled electrode. The binder further provides mechanical integrity to the electrode by adhering the components to the current collector and ensuring their continuous cohesion during battery operation. The binder also accommodates the volume changes within the electrode that are associated with lithiation and delithiation of the active material. Although electrochemically inert, the binder indirectly enables charge transfer by reinforcing the networks in the electrode for electronic and ionic

percolation. These aside, the binder is a dead mass that does not contribute to the energy density of the battery.

Strategies have been adopted to take advantage of the physical mass of the binder, which is upwards of 5-15 wt% of the electrode, by increasing its active role in the battery. One such approach has been to make the binder self-healing. By doing so, the mechanical tenacity of the binder for physically supporting the electrode was increased.³⁰⁰ Another approach conferred electronic conductivity to the binder by replacing the otherwise insulating binder with conductive polymers.^{104,301} This is indeed of interest for improving the overall performance of LIBs. For example, p-type PEDOT:PSS^{302,303,288} and polyaniline conductive polymers have successfully been used as binders.^{304,305} Similarly, polyisoindigo has been used as an n-type binder.³⁰⁶ Intrinsically conductive sidechains have also been incorporated into an otherwise insulating binder polymer to confer electronic conductivity.³⁰⁷ This was the case with an insulating acrylate copolymer whose electronic capacities could be improved by appending an n-type perylene diimide (PDI; Figure 5-1) dye as a sidechain.³⁰⁸ Placing PDI as pendant groups along the polymer had the benefit of suppressing intermolecular π - π -stacking that occurs in the dye's molecular form. This in turn decreased the brittleness of the polymer and can lead to improved processability; a requisite for formulating inks that are used for preparing battery electrodes. The suppleness of the PDI containing polymers while retaining the key optoelectronic properties of the dye is also possible by incorporating flexible constitutional components into the polymer. Such was the case with polyethylene glycol (PEG) whose alternating PDI copolymer (**p(PDI-EG)**; Figure 5-1) retained both its intrinsic electronic conductivity and spectroscopic properties. The ethylene oxide constitutional component of the polymer had the added benefit of having an affinity for lithium cations (Li^+).³⁰⁹ It therefore can promote ionic conductivity by Li^+ hopping.³¹⁰ The ethylene oxide repeating unit also has a strong cohesion with the various components of the battery. Owing to these collective properties, **p(PDI-EG)** and its polyethylene oxide (PEO) counterpart (**p(PDI-EO)**) meet the performance requirements for their use as electronically conductive binders in LIBs.

In light of the underused optical properties of PDI in LIBs, we examined whether **p(PDI-EO)** could be used as a multifunctional binder to enable photo-batteries. Such a device would harvest sunlight and store the collected energy electrochemically for delivery during dark and intermittent light intervals.¹⁴⁰ The collective photophysical properties of PDI and its photoreduced stability are ideally suited for recharging a LIB with light. This is supported by our previous work that demonstrated a solid-state photocathode consisting of molecular PDI and cLFP that generated current upon exposure to light.¹⁴⁴ The working mechanism of the photocharge is the oxidation of cLFP by the photoexcited PDI and subsequent electron injection into the circuit by the neutralization of the photoreduced PDI. The potential performance of **p(PDI-EO)** as a photoactive and electronically conductive component in LIBs is further spurred on by the intrinsic acceptor property of PDI polymers that has been leveraged as an active layer^{311,312,313,314,315,316,317,318} and a cathode interlayer in both organic photovoltaics^{319,320,321,322,323,324} and perovskite solar cells.^{325,326,327,328,329,330} The polyethylene oxide component of **p(PDI-EO)** is widely known as a solid electrolyte in lithium metal batteries.^{331,332} Furthermore, PEO meets the mechanical and operating requirements for its use as an electrode binder in LIB.²⁸⁹ It is additionally compatible with photovoltaics applications.^{312,333} Based on the performance of its constitutional components, **p(PDI-EO)** is expected to play the collective roles of electronic transport, light harvesting, photocharging, and mechanical support of a conventional binder when used as an active binder in a photocathode.

Demonstrating the multifunctional use of **p(PDI-EO)** would be an important step towards developing an autonomous photo-chargeable LIB: a battery capable of recharging with light without relying on either a separate photocharging unit or external circuit. A major outcome of a photobattery would be its versatility by harvesting solar energy and storing it for use either during intermittent light or dark periods. Consolidating the photocharging process in a unique component at the photoelectrode level would also improve the portability of devices, ultimately making electricity continuously available from a clean and renewable resource; the sun. Towards such an emergent technology, we herein present **p(PDI-EO)** as an all-in-one binder for potentially enabling the photocharging of LIBs concomitant with promoting electronic conductivity while also playing the role of a traditional binder in a LIB.

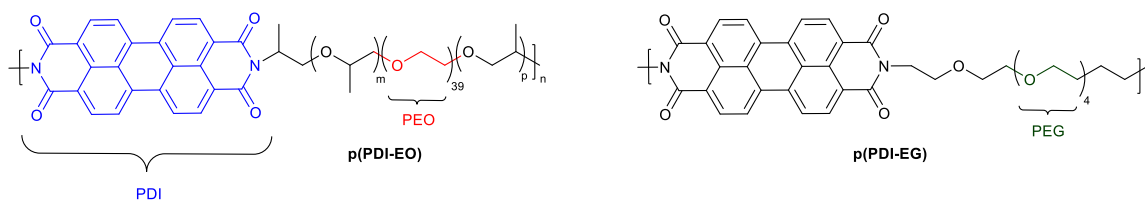


Figure 5-1 : p(PDI-EO) prepared by step-growth polymerization from perylene dianhydride and Jeffamine® ED-600 and examined as an all-in-one electroactive binder (this work) with $m+p=6$.

Previously investigated **p(PDI-EG)** for its optoelectronic properties.³³⁴

3) Experimental and methods

Reagents

3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic 3,4:9,10-dianhydride (PTCDA), *O,O'*-bis(2-aminopropyl) polypropylene glycol-block-polyethylene glycol-block-polypropylene glycol (Jeffamine ED-600), imidazole and zinc acetate were used as received (Sigma-Aldrich). Commercially available (Sigma-Aldrich) *N,N'*-bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) was examined as a benchmark to reference the **p(PDI-EO)** properties. Synthetic details of **p(PDI-EO)** are found in the supplementary information along with the corresponding NMR and FT-IR spectra.

Nuclear magnetic resonance (NMR)

The NMR spectra were acquired on a spectrometer (Bruker II Avance) at room temperature using a magnetic field of 9.4 T. A 5 mm BBFO probe (Bruker) was used to generate a 30° pulse at frequencies of 100 and 400 MHz corresponding to the resonances of ¹³C and ¹H, respectively. The ¹³C spectra were acquired over 4096 scans after a relaxing time of 2 s. The ¹H spectra were acquired during 64 scans after a relaxing time of 1.5 s.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

The **p(PDI-EO)** and the corresponding photoelectrode (before and after electrochemical testing) were measured by Fourier-transform infrared spectroscopy (Bruker Optics) with an attenuated total reflection (ATR) accessory. A total of 10 scans were averaged between 400 and 4000 cm⁻¹.

Thermal characterization

Thermogravimetric analysis (TA Instruments Q600) of Jeffamine-ED 600 (15 mg) and the synthesized **p(PDI-EO)** (5 mg) were measured under N₂ (100 mL/min) in an alumina pan. The temperature was scanned between ambient temperature to 800 and 1100 °C for Jeffamine-ED 600 and **p(PDI-EO)**, respectively, at 10°C/min.

Differential scanning calorimetry (TA Instruments Q1000) was done under N₂ (50 mL/min) at 10 °C/min for PDI and 30 °C/min for **p(PDI-EO)** (2.5 mg). The thermal cycle was done with an aluminum pan from -60 °C to 200 °C followed by cooling to -60 °C.

X-ray diffraction

X-ray diffractograms of the synthesized **p(PDI-EO)** and the PDI reference were acquired (Bruker D8 Advance) without further preparation. A CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) was used as the source and a step size of 0.02° was chosen in a 2 θ range of 4-60°. Data were acquired during 1 hour with an applied voltage and a current of 40 kV and 40 mA, respectively.

Fluorescence spectroscopy

The prepared **p(PDI-EO)** was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (99%, Sigma-Aldrich) at 80 °C. The homogeneous solution (5 mg/mL) was then drop cast on a heated glass plate and it was dried for 1 minute at 80 °C. Emission measurements (Edinburgh Instruments FLSP-920) of thin films of **p(PDI-EO)** were measured by exciting at 460 nm with $\Delta\lambda=10$ nm slits with a solid substrate holder placed at 45° to the excitation beam. For comparison, solution-state measurements were performed by dissolving **p(PDI-EO)** in dichloromethane with an absorption (λ_{exc}) of 0.1 at the longest wavelength in quartz cuvettes. The fluorescence quantum yield was determined using a BaSO₄-coated integration sphere.

Cyclic voltammetry

p(PDI-EO) was mixed with carbon black (75:25 wt%) to increase its bulk electronic conductivity and increase its current. The blend was deposited on single-sided ITO-coated polyethylene oxide (PET). A punched disc (10 mm diameter) was sealed with conductive carbon tape (Nisshin EM) in a coin-cell casing (CR2032 from Pred Materials). This was to electronically

connect the top of the electrode with the coin-cell casing. Electrochemical measurements were done by scanning (0.1 mV/s) versus a 12 mm lithium disc (Alfa Aesar). The two electrodes of the coin-cell were separated with a 20 μm thick polypropylene/polyethylene/polypropylene microporous membrane (Celgard 2320). LiPF_6 (1 M) dissolved in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC 1:2 v/v) was used as the electrolyte (Soulbrain, battery grade). A VMP 300 (Biologic) potentiostat was used for the electrochemical measurements between 2 and 4 V vs Li^+/Li .

Ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS)

A homogeneous solution of **p(PDI-EO)** (5 mg/mL) in 1,2-dichlorobenzene (99%, Sigma-Aldrich) was drop cast on a clean stainless-steel sheet followed by drying for 1 minute on a hot plate. Half of the film surface was sputtered (Cressington 308R Evaporator, CSI England, U.K.) with gold during 120 s under Ar (10^{-7} mbar, 80 mA). The ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) measurement (VG ESCALAB 250Xi) and the analyses were done as previously reported.¹⁴⁴

Photoelectrode preparation

The electrode ink composition was 82 wt% carbon-coated lithium iron phosphate (cLFP; P2; Johnson Matthey), 2 wt% carbon black as the conductive filler (C65; Timcal), and 16 wt% **p(PDI-EO)** that were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (99%, Sigma-Aldrich). The ink was heated at 80 °C and stirred at 300 rpm for five minutes. The mixture was sonicated in an ultrasonic bath for one minute and then heated again and stirred (600 rpm) for two minutes. The sonication/heating cycle was repeated once more and the final ink was drop cast on a heated PET-ITO substrate followed by drying for 1 minute at 80 °C.

Scanning electron microscope (SEM)

A SEM (JEOL JSM-7600F) cross-section of the **p(PDI-EO)** photoelectrode was measured. The sample was taken from an encapsulated 10 mm circular electrode in an epoxy resin mould that was previously polished (Buehler) with silicon carbide sandpaper for 2 minutes with decreasing grit size from 80 to 8 μm . A nanometric carbonaceous film was sputtered on the otherwise insulating epoxy mould.

Fluorescence microscopy

The **p(PDI-EO)** photoelectrode was observed by fluorescence microscopy with an epifluorescence microscope (Zeiss Axioskop 40 trinocular) equipped with a 100 W mercury short arc lamp (HBO100 illuminating system). Top-view and cross-section spectra were measured (camera mode, QImaging MicroPublisher 3.3MPx) with a 10x objective (Plan-Neofluar) along with a rhodamine filter.

Electrodes preparation

The electrode ink composition, dissolved in distilled water, was 82 wt% carbon-coated lithium iron phosphate (cLFP; P2; Johnson Matthey), either with 2 wt% or 9 wt% carbon black as the conductive filler (C65; Timcal), and either 16 wt% or 9 wt% polyethylene oxide (1 M, Sigma Aldrich, 35k from Fluka Chemie). The mixtures were homogenized during ten minutes in a planetary centrifugal mixer (AR250; Thinky Corp.). The ink was then doctor bladed on stainless-steel sheets similar to a previously used method (at a speed of 5 inches per second with a blade height of 1/80 inches). The resulting films were dried at 80° C overnight under vacuum. Carbon-coated iron phosphate (cFP) counter electrodes were prepared using the same method and 82:9:9 formulation. The previously described soft chemical delithiation was used to prepare cFP²¹¹ along with the polymer binder¹⁰⁶ (Lotader 5500; Arkema) dissolved in toluene (99.5%, Sigma-Aldrich).

Four-point probe

The sheet resistance of 10 mm diameter discs of PEO and **p(PDI-EO)** electrodes with cLFP was measured with a four-point probe (Ossila).

Galvanostatic cycling

A three-electrode Teflon Swagelok was filled with LiTFSI in deionized water (3.5 mL; 1 m). Electrodes consisting of cLFP/PEO and cLFP/**p(PDI-EO)** were cycled against cFP electrodes at a C/10 rate between -0.15 and 0.55 V vs Ag/AgCl (3.05 and 3.75 V vs Li⁺/Li) for 50 cycles with a potentiostat (VMP 300, Biologic). The reference electrode was Ag/AgCl (3 M KCl, Basi).

In-situ electrochemical testing under illumination

The three-electrode Teflon Swagelok cell was aligned with the incident light of a solar simulator (Sciencetech SLB300A) that was equipped with a 300 W short arc Xenon lamp exposing it to a consistent 1 Sun irradiance. A specially designed plunger that was made with a stainless-steel contour was filled with a quartz tube for the in-situ illumination of the working **p(PDI-EO)** photoelectrode. A conventional cFP electrode was used as a counter electrode and Ag/AgCl (3 M KCl) was used as the reference. LiTFSI in deionized water (1 M) was used as the electrolyte. The open-circuit voltage and potentiostatic measurements (± 0.025 V vs OCV) during 1 min periodic illumination were recorded with a potentiostat (SP150, Biologic).

4) Results and discussion

Although **p(PDI-EO)** and its derivatives are well known, their use in batteries and LIBs has not yet been explored. For this reason, the spectroscopic and electrochemical properties of the copolymer were thoroughly evaluated. These were to validate the suitability of **p(PDI-EO)** as a multifunctional binder in a LIB. PDI was chosen because of its known photoinduced electron transfer with cLFP.^{144,35} Jeffamine ED-600 was chosen from among the various ethylene oxide monomers that are suitable for preparing derivatives of **p(PDI-EO)**. This was because it met the list of performance requirements. Notably, its molecular weight was expected to introduce sufficient degrees of freedom into the polymer. This would make the polymer more processable than the corresponding molecular PDI while preserving the unique properties of the aromatic constitutional component. The α,ω -diamino PEO is also known as a suitable polymer binder for LIBs owing to its elasticity and processability.^{335,336} More importantly, it is a diamine able to react with a perylene dianhydride via a step-growth polymerization according to known means.³³⁷ Given Jeffamine is intrinsically an oil, polymer formation could be qualitatively confirmed by the formation of a solid. Indeed, using known condensation polymerization methods resulted in a solid polymer that was unambiguously confirmed by relative GPC (Figure 5-8). The calculated M_n was ca. 17k g/mol, corresponding to an approximate degree of polymerization of 18. A relatively low $\bar{D} \approx 1.3$ was measured owing to the postpolymerization washing and extraction that removed oligomers (see electronic supporting information). The narrow \bar{D} was expected to give well-define

spectroscopic and electrochemical properties, in contrast to large \bar{M}_w that would lead to broad properties. The NMR (Table 5-1 and Table 5-2) and the FT-IR (Table 5-3) data further provided evidence of formation of the targeted polymer.

Introducing PEO into **p(PDI-EO)** improved its processability and suppleness compared to its molecular counterpart. The amorphousness of the copolymer was first evaluated by thermal analysis and X-ray diffraction. The polymer was thermally stable upwards of 338° C (Figure 5-9). This contrasts with Jeffamine whose degradation temperature was 271° C. The increased thermal stability of **p(PDI-EO)** was owing to the imides that are known for their thermal resistance.³³⁵ Furthermore, the inert atmosphere used suggests only the ethylene oxide component of the polymer (i.e. 55 wt%) thermally degrades. This is based on the fact that the PDI segment requires oxygen to be charred. The low T_g (-42° C) of the polymer, taken at the half-height from differential scanning calorimetry (Figure 5-2A), confirms the rubbery state of the polymer under normal battery operation at ambient temperature. In contrast to its PDI molecular counterpart, the polymer did not crystallize when cooled to -60° C after heating. This confirms the polymer is amorphous on the long-range ordering, an ideal property for its use as a binder. A shoulder (at ca. 68° C) occurred during the first heating cycle only and it was evident exclusively during fast heating (30 °C/min). The lower temperature transition was therefore assigned to solvent evaporation because it was absent from the second heating cycle. The amorphousness of the polymer was further confirmed by X-ray diffraction. This was proven by the absence of well-defined peaks in the diffractogram (red line, Figure 5-2B). The absence of crystallinity in **p(PDI-EO)** is further evident by comparing its diffractogram with its crystalline molecular PDI counterpart (black line, Figure 5-2B).³³⁸

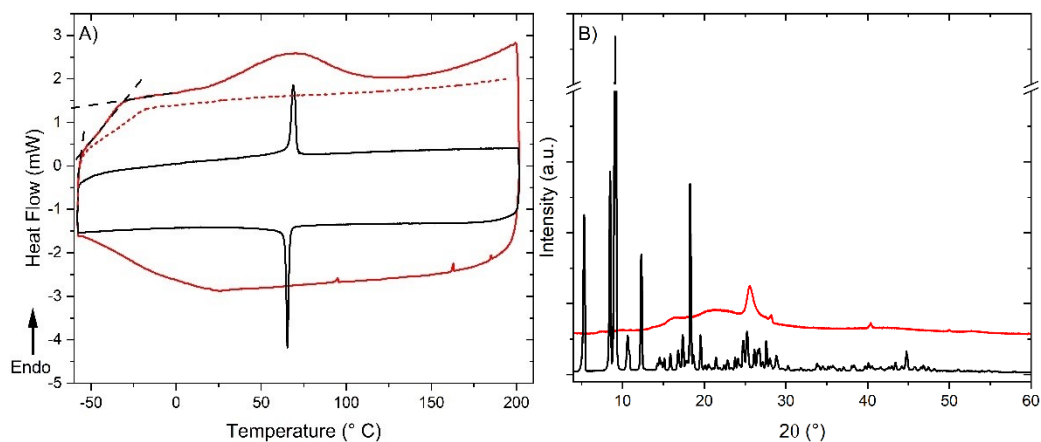


Figure 5-2 : A) Differential scanning calorimograms (solid line: 1st cycle; dotted line: 2nd cycle) and **B)** powder X-ray diffractogram of **p(PDI-EO)** (red line) and its corresponding molecular PDI counterpart (black line).

The principal events that underpin a photoelectrode are harvesting the light and subsequent electron transfer. The active binder must therefore absorb visible light as well as sustain electron transfer from the active battery material (LFP) when photoexcited. These processes are known to occur between molecular PDI and LFP in both solution and the solid state.^{144,35} The opto-electronic properties of **p(PDI-EO)** were first evaluated by fluorescence spectroscopy. This was to confirm the polymer had the requisite light harvesting property. Its fluorescence quantum yield (Φ_{fl} =31) in both solution and the solid state was reduced by a third and tenfold, respectively, compared to its molecular counterpart (Figure 5-10). This was somewhat expected because of the molecular movements of the polymer chains that can deactivate the excited state. Both the solid-state absorption and emission spectra of **p(PDI-EO)** were nonetheless similar to its molecular counterpart (Figure 5-11, blue and black lines). Only a slight red-shift in the emission spectrum was observed with the copolymer. This was ascribed to π - π stacking between the PDI domains.³³⁹ Aggregates were also confirmed by the 650 nm emission of the polymer in solution (Figure 5-12B). The large A_{0-1}/A_{0-0} ratio (Figure 5-12A) provided additional confirmation of aggregates.³⁴⁰ The limited solubility of **p(PDI-EO)** also suggests strong PDI-PDI interactions that the solvent cannot entirely disrupt. Such π - π interactions of the PDI segments can occur by folding of the relatively long and flexible amorphous ethylene oxide component of the copolymer. Although the flexible ethylene oxide block is not

electronically conductive, it indirectly sustains this process by enabling PDI stacking. This charge transport is a requirement for using **p(PDI-EO)** in a solid-state photoelectrode. The solid-state emission confirms the excited state is indeed generated and it can potentially sustain the requisite electron transfer before it is deactivated.

Electron transfer occurs from the LFP core through the conductive coating to the excited PDI. This requires complementarity between the energy levels of the cLFP donor and the polymer acceptor. The polymer was first evaluated by cyclic voltammetry to gain an understanding of its redox properties in the bulk when mixed with carbon black (75:25 wt%). This blending was used to increase the electronic conductivity, and in turn, amplify the voltammetric current for improving the s/n ratio during the measurement. The electrochemically derived LUMO of **p(PDI-EO)** was -3.9 eV (Figure 5-13). The corresponding HOMO was calculated to be -6.01 eV. This was according to the spectroscopic energy gap (E_g) of the polymer that was derived from the intercept of the normalized absorption and emission spectra (-2.11 eV, Figure 5-11). The calculated E_g of the polymer was 0.2 eV lower than its molecular counterpart. The increased stability of the polymer compared to its molecular counterpart is owing to its solid-state π - π stacking.^{341,342} The energetic values are consistent with the previous reports, considering the fact that PDI's energy levels can be tailored by modifying their bay- and *N*-substituents.^{311,317,322,343,344,345}

Absolute energy values without solvent effects can be derived from ultraviolet photoemission spectroscopy. The measurement is complementary to the cyclic voltammetry data because it is a superficial analysis. Its depth of penetration is limited to 2-3 nm from which the ionization energy of the surface can be measured for determining the HOMO energy level. The UPS derived HOMO for **p(PDI-EO)** was -7.22 eV (Figure 5-14). The difference between the surface and bulk measurements confirms the packing of the film plays an important role in the long-range properties.³⁴⁶ Furthermore, it is known that large differences between the two methods occur when measuring a deep HOMO level.^{347,253} Such is the case for **p(PDI-EO)**. The difference aside, the corresponding electronic levels of the complementary materials derived from comparable characterization methods and their arrangement in a composite LIB electrode are consolidated in Figure 5-3.

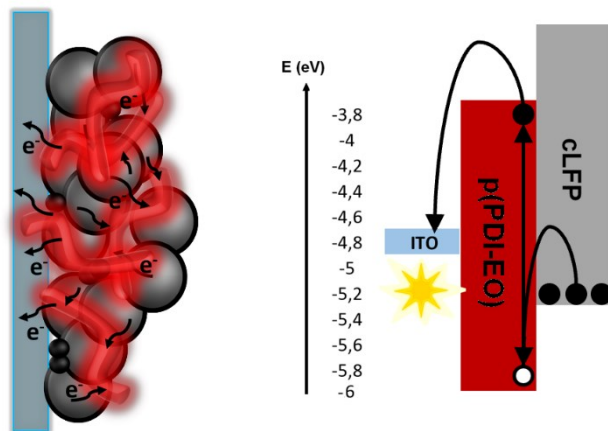


Figure 5-3 : Schematic representation of the photo-electrode (left). Graphical depiction of a photoelectrode in a vertical configuration to correlate with the energy bands of the corresponding active materials (right). Grey circles represent cLFP, black circles are the carbon filler, and red is the **p(PDI-EO)** binder. Band alignment of **p(PDI-EO)** determined by electrochemical and spectroscopic methods and the corresponding energy involved in photoinduced electron transfers (right).

The interface between PDI and cLFP is important for promoting charge transfer between the two species. The photoelectrode architecture therefore plays an important role in sustaining the light mediated transfer between the light harvester and the redox mediator. A heterogeneous donor-acceptor morphology is known to be ideal in organic photovoltaics owing to the short diffusion path of the short-lived excited state and for limiting exciton recombination.²³ Given the similar transfer mechanism occurs in a photobattery, this knowledge can be leveraged and applied to a photoelectrode. Therefore, an architecture with the cLFP particles surrounded by the PDI would be ideal to sustain an efficient electron transfer between the two (Figure 5-3). Both the PDI and ethylene oxide components of the copolymer were expected to play separate, yet key roles. For example, PEO acts as a mechanical reinforcer. Meanwhile, PDI derivatives are known acceptors for organic photovoltaics.³¹² Therefore, the fluorescent **p(PDI-EO)** co-polymer could play multiple roles: binder, electronic filler, photon harvester, and electron acceptor.

To meet these requirements, the photoelectrode was fabricated using known proportions of **p(PDI-EO)** and cLFP (Figure 5-15). Carbon black was limited to 2 wt% in the mixture. This was to meet the light transmission constraint that would allow light to penetrate the electrode and subsequently be harvested by the PDI block while still acting as a plasticizer.³⁰⁸ The formulated ink was heated, drop cast, and dried on an ITO coated PET current collector. The conductivity of the electrode was then measured from the sheet resistance using a four-point probe. The sheet resistance of the photoelectrode ($2000 \pm 70 \Omega/\square$) was 4-fold greater than its carbon-rich PEO (1 M) counterpart. It was also 2.5-fold less than the sheet resistance of corresponding electrodes that were prepared from PEO (1 M) with the same compositional proportions. The multifunctional binder was indeed electronically conductive according to its higher conductivity compared to its PEO counterpart with the same low carbon ratio. This is courtesy of the intra- and interpolymer π - π stacking in the PDI domains.³⁴⁸ The electronic percolation that is usually sustained by the microstructure of the carbon filler in the electrode was expected to be maintained by the photoactive **p(PDI-EO)**. This was confirmed by galvanostatic cycling. The electrochemical behavior was benchmarked against the PEO electrodes that were prepared with different proportions of carbon black. The capacity of the **p(PDI-EO)** electrode with a reduced proportion of carbon (2 wt%) showed a similar capacity as a conventional PEO electrode that was prepared with a greater proportion of carbon (9 wt%). This contrasts with PEO electrodes that were prepared with the same carbon amount as the **p(PDI-EO)** electrode whose capacity faded in <5 cycles (Figure 5-4A). Small variations in the capacity are attributed to variable cLFP loadings (Table 5-4) from variances in the different formulated ink. Nonetheless, the electrochemical data confirm unequivocally a low carbon filler content can be used in the photoelectrode without compromising the electronic conductivity. Lowering the carbon content has the benefit of allowing light to penetrate the electrode for subsequent harvesting by **p(PDI-EO)**. This was indeed the case for the photoelectrode according to the bright emission in fluorescence microscopy (Figure 5-16).

Electrodes were prepared from Jeffamine ED600 and PEO of various molecular weights (1k, 35k, and 1M g/mol) to further benchmark the performance of the photoelectrode. Electrodes that were mechanically cohesive were possible only with the higher molecular PEO binders (35 k and 1M g/mol). In this range, the molecular weight of the PEO binder did not affect the

performance of the cohesive electrodes (Figure 5-4A). Thin electrodes were also required to maximize the electrochemical performances. Despite their microstructures and cLFP loading differences, both the cycling performance and the capacity of the **p(PDI-EO)** electrode were on par with the conventional PEO electrode. However, the photoelectrode had an increased polarization (Figure 5-4B, red shaded area) compared to the benchmark electrode, which is certainly due to a limited diffusion across the electrode. The microstructure and the thickness of the electrode collectively affect both its electronic and ionic conductivity. Bearing this in mind, the observed polarization increase can potentially be due to inhomogeneities, low adhesion to the current collector, and limited porosity of the photoelectrode during its fabrication and drying. The Li^+ affinity of the amorphous ethylene oxide block of **p(PDI-EO)** was expected to be ionically conductive. However, the polymer had a low affinity for LiTFSI according to a qualitative solubility test. This was attributed to the PDI segment. This, taken together with the slightly lower electronic conductivity of the photoelectrode compared to the conventional PEO electrode, could explain the charge diffusion limitation. Despite this, the electrochemical performance of the photoelectrode prove the suitability of **p(PDI-EO)** for conventional cycling of a LIB under dark conditions.

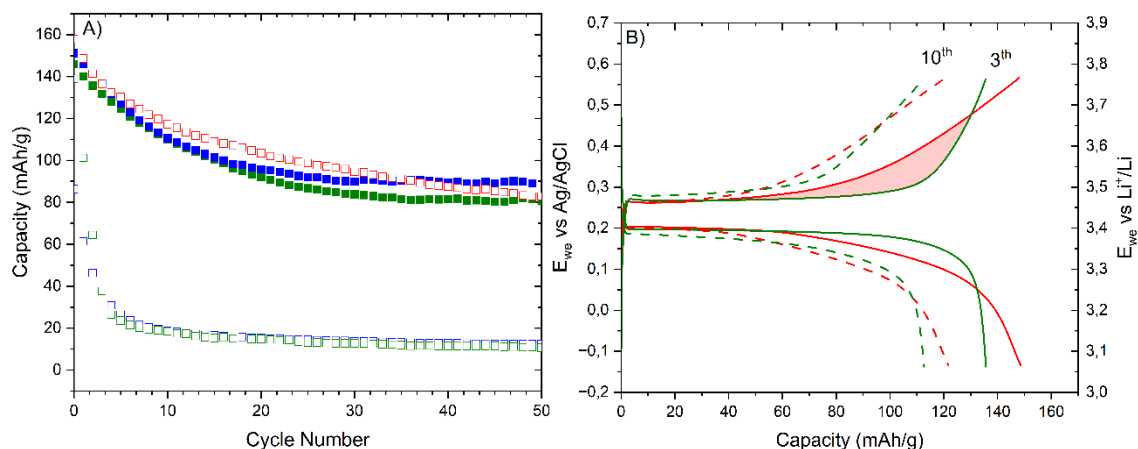


Figure 5-4 : A) Galvanostatic cycling of a PEO electrode (blue: 35k g/mol; green: 1M g/mol) and the **p(PDI-EO)** photoelectrode (red): carbon filler:polymer mass content 9:9 (solid symbols) and 2:16 (empty symbols). **B)** Selected capacity dependent galvanostatic cycling: 3rd and 10th cycles.

E_{we} : working electrode potential.

Electrodes of **p(PDI-EO)** were illuminated with a Xenon lamp to evaluate their response when exposed to light. For this, the photocurrent of the **p(PDI-EO)** electrode was tracked during periodic illumination. A low voltage (± 0.025 V vs. OCV) was applied to avoid any extraneous electrochemical reactions and to measure small variations in the current that arise exclusively from the illumination. Therefore, an increase in the current would be observed if PDI oxidized cLFP upon harvesting the light when illuminated. In contrast, the current would subside during the dark cycle because the light triggered redox process between excited PDI and LFP could not occur. The current of the photoelectrode increased exclusively when illuminated and it subsequently decreased during the dark events (Figure 5-5A). The observed increase in current was expected not to be from a thermally driven effect. This was because the time required for the cell to increase in temperature from the lamp and trigger a thermal event was longer than the illumination period (*vide infra*). The increase current is therefore solely ascribed to a reinforced electron density which is due to the photoactivity of the binder. Photooxidation of cLFP and subsequent flow of electrons from the photoreduced PDI to the current collector gives rise to the observed positive current. The voltage applied to the photoelectrode was close to the battery equilibrium. Under this operating condition, the photocurrent is expected to be uniquely from electrons that are photogenerated and their subsequent flow through to the external circuit. The increase in current with both a positively and negatively applied potential (± 0.025 V vs OCV) upon illumination confirms the flow of electrons is indeed triggered by light.

The light induced dependent results confirm the polymer binder plays a photoactive role in the electrode by harvesting light, which in turn, triggers its reduction by cLFP and subsequent electron transports towards the external circuit and current generation. The photoelectrode potential was also continuously measured in the absence of an applied current, using Ag/AgCl as the reference and FePO₄ as the counter electrode. This step was to evaluate the changes in the electrochemical potential that were caused uniquely by light. The same measurement was done with a conventional PEO electrode to benchmark the illumination effect. The voltage of the PEO electrode was consistent and it was unaffected when irradiated (Figure 5-5B, green dots) with the exception of negligible voltage jump at the onset of irradiation. This was ascribed to a thermal event and not from being triggered by light. This was because the system gradually increased by

+4° C during the first 20 minutes of illuminated with the Xenon lamp. In comparison, the potential of the **p(PDI-EO)** photoelectrode increased after illumination (Figure 5-5B, red dots) and it subsequently decreased in the absence of light (Figure 5-5B, red line). The increase in electrochemical potential is exclusively a light triggered process given the negligible temperature flux in the photoelectrode. This is attributed to electron transfer from LFP to the photogenerated hole in the binder's HOMO concomitant with LFP delithiation to FP. The decrease in potential during the dark period is assigned to Li⁺ compositional changes in both LiFePO₄ and the cell. These result in a reorganization of charges between the particles and in the electrolyte that decrease the resistance.^{131,349,350}

The photoelectrode was evaluated by FT-IR to deconvolute the exclusive effect of its illumination from other contributions within the operating device. This was done by systematically evaluating the evolution of the FT-IR spectrum while operating in the dark and under light to better understand the above results. The discrete and non-overlapping characteristic vibrations (Table 5-5 to 5-8) of the various active components in the electrode (PDI, cLFP, and LiTFSI in the electrolyte) are ideal for tracking both the light-induced reactions and dark processes that take place within the electrode. The pristine photoelectrode was measured after its fabrication to benchmark the distinctive vibrations, notably the imide carbonyl of PDI and the phosphate of LFP. It is worthy to note that the IR spectrum of the **p(PDI-EO)** binder in the photobattery was identical to the spectrum of the pristine polymer. No change in the spectrum was observed when the device was operated with an OCV during 100 hours in the dark and then disassembled for measurement. The exception was the distinctive carbonyl stretching of the imide that shifted to 1639 cm⁻¹. This spectral change is associated with the conversion of the carbonyl to its contact ion pair (=C-O⁻Li⁺) with the LiTFSI containing electrolyte. Meanwhile, the other unaltered spectral features confirm the binder is unaffected by the other battery components. The battery was also slowly discharged (D/20) to ensure any undesired cFP was converted to the required cLFP. This is because the efficiency of photoreduction of the excited PDI is greatly affected by the oxidation state of the iron in cLFP. Only the phosphate (P-O) antisymmetric vibration at 936 cm⁻¹ was modified in the spectrum after discharging. This indicates the full lithiation of cLFP in the electrode. It further confirms the binder is electrochemically

inactive at the applied voltage and it is stable during device operation. The unique vibrations of **p(PDI-EO)** and cLFP were only altered when the battery was illuminated with the solar simulator. The intensity of the remaining imide carbonyl at 1696 cm^{-1} decreased substantially to the point where it was barely detectable. This was accompanied by an increase in the $=\text{C}-\text{O}^-\text{Li}^+$ vibration. The formation of the lithium coordination of the PDI is a result of the remaining imides being converted to the lithium enolate upon illumination. The enolate subsequently reacts with both the electrolyte and residual water to form the ethanolic tertiary amine according to the mechanism in Figure 5-17.^{351,352} This was confirmed by the new vibration that occurred at 1045 cm^{-1} upon illumination that was assigned to the stretching of both $\text{C}-\text{OH}$ and PO_4^{3-} . The spectral shifts, taken together with the changes in the LFP vibrational intensities, confirm that cLFP is photooxidized when the battery is illuminated. The infrared data provide sound evidence for the light-mediated reduction of **p(PDI-EO)** in the photoelectrode by cLFP. An assembled photobattery could therefore potentially be photocharged when illuminated using **p(PDI-EO)** as the binder.

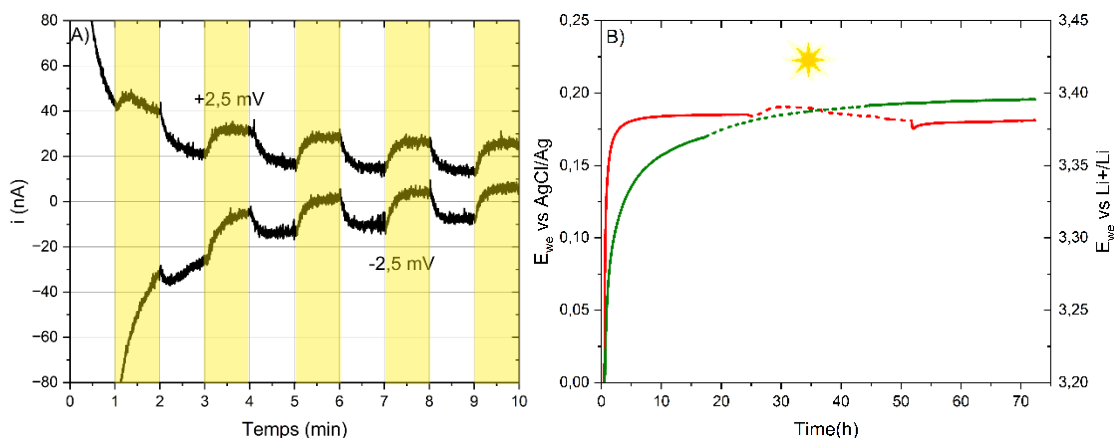


Figure 5-5 : A) Photocurrent during periodic illumination of the **p(PDI-EO)** photoelectrode. **B)** Open-circuit voltage in the dark (solid line) and under illumination (dotted line) of the **p(PDI-EO)** photoelectrode (red line) and the benchmark PEO electrode (green line).

5) Conclusion

The amorphous **p(PDI-EO)** copolymer was rationally designed to perform multiple tasks in a lithium-ion battery: binder, light harvester, electron acceptor and conductor. Formulating the binder with a minimal amount of carbon filler in the photoelectrode prevented photoscreening

of the PDI light collector while preserving the intrinsic conductivity of the copolymer. The battery components were successfully interconnected by dispersing the binder in the photoelectrode. The capacity of the **p(PDI-EO)** photoelectrode was comparable to its conventional PEO counterpart despite the unoptimized microstructure constraint. Galvanostatic and potentiostatic, periodic illumination, as well as post-irradiation measurements confirmed **p(PDI-EO)** played a triple role in the light mediated process in the photoelectrode: light harvesting, cLFP photooxidation, and generating a current by injecting an electron from its photoreduced state into the external circuit. This proof-of-concept photoelectrode illustrates all-in-one binders can be rationally designed for the collective conversion and storage of solar energy. Tuning the optical and electronic properties of PDI with molecular structure opens the possibility of panchromatic absorption to increase the light induced charging efficiency. The all-in-one photoactive binder provides an emerging opportunity for a photobattery. Such a device can potentially deliver sustainable electricity during intermittent light and dark intervals while charging during light intense periods. Towards this goal, additional studies are required to unravel the effect of applied voltage and light mediated LIB charging.

6) Acknowledgements

The Natural Sciences and Engineering Research Council Canada and the Canada Foundation for Innovation are acknowledged for financial support and equipment, respectively, that contributed to this collaborative work. The Quebec Strategic Networks: the former Centre for Self-Assembled Chemical Structures, Quebec Center for Advanced Materials, Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, and the Thin Film Group are thanked for equipment and infrastructure that allowed this work. E.B. thanks both the Trottier Foundation and the Université de Montréal for graduate scholarships. Dr. A. Mohan Raj is thanked for assistance with the polymer synthesis. Dr. G. Foran is thanked for assisting with NMR measurements. Dr. D. Chartrand is thanked for the solar simulator set-up. Dr. N. Macia is thanked for the fluorescence microscopy set-up and for assistance with the thermal measurements of the polymer. We are grateful to Dr. N. Rajabalinia for assistance with the GPC measurement. Crayion AI image generator is credited for the water texture in the Table of Contents.

7) Supporting Information

Synthesis of p(PDI-EO)

The synthesis of the polymer was adapted from known methods.³⁵³ The modified procedure consisted of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA; 800 mg, 2 mmol), Jeffamine® ED-600 (1.23 g, 2 mmol), imidazole (5.0 g, 74.5 mmol) and zinc acetate (385 mg, 2 mmol) that were combined and heated with stirring at 140 °C for 5 h. The temperature was then lowered to 70 °C and hydrochloric acid (1 N, 50 mL) was added to the hot mixture. The mixture was stirred and the temperature was allowed to gradually cool to ambient temperature. The resulting precipitate was collected via vacuum filtration and it was washed with a boiling solution of saturated potassium carbonate followed by boiling distilled water until the pH of the filtrate was neutral. The black solid that was obtained was dried in air at 100 °C before removing the undesired oligomers by washing several times with DMSO. $M_n = 17\,240$ g/mol calculated from $\frac{\sum[(\text{mass fraction by } dM \text{ interval}) * \text{molecular weight}]}{\sum[\text{mass fraction by } dM \text{ interval}]}$; $\bar{D}=1.30$. Conversion 97% according to the Carothers' equation calculated from the GPC M_n data.

¹³C-NMR spectroscopy of p(PDI-EO)^{353,354}

The ¹³C-NMR (100 MHz) spectrum of p(PDI-EO) was acquired in CDCl₃ (40 mg/mL; Table 5-1). The spectrum was benchmarked against the corresponding constitutional components: PDI (CDCl₃ 25 mg/L) and Jeffamine® ED-600 (D₂O). The peaks corresponding to the perylene diimide repeating unit were located after 100 ppm. The polymerization was confirmed by the absence of the characteristic peaks of the anhydride monomer in the 200 ppm region. The Jeffamine® ED-600 repeating unit was assigned to the region below 100 ppm as per Table 5-1. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) $\delta = 163.36, 133.49, 130.70, 123.18, 122.62, 121.54, 75.02, 72.24, 70.50, 48.66, 17.34, 15.26$ ppm.

Table 5-1 : ^{13}C -NMR peak assignment.

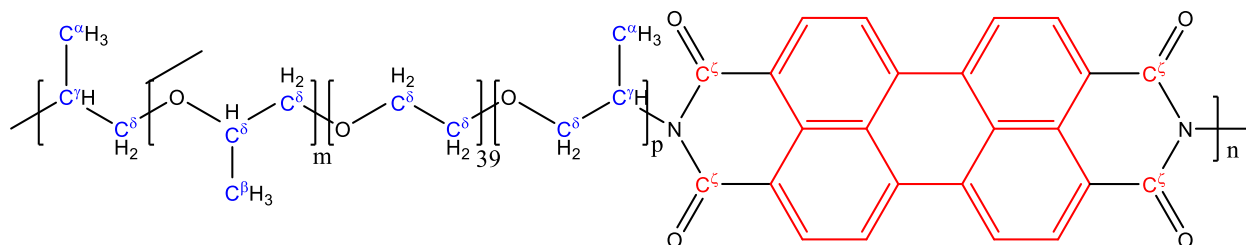
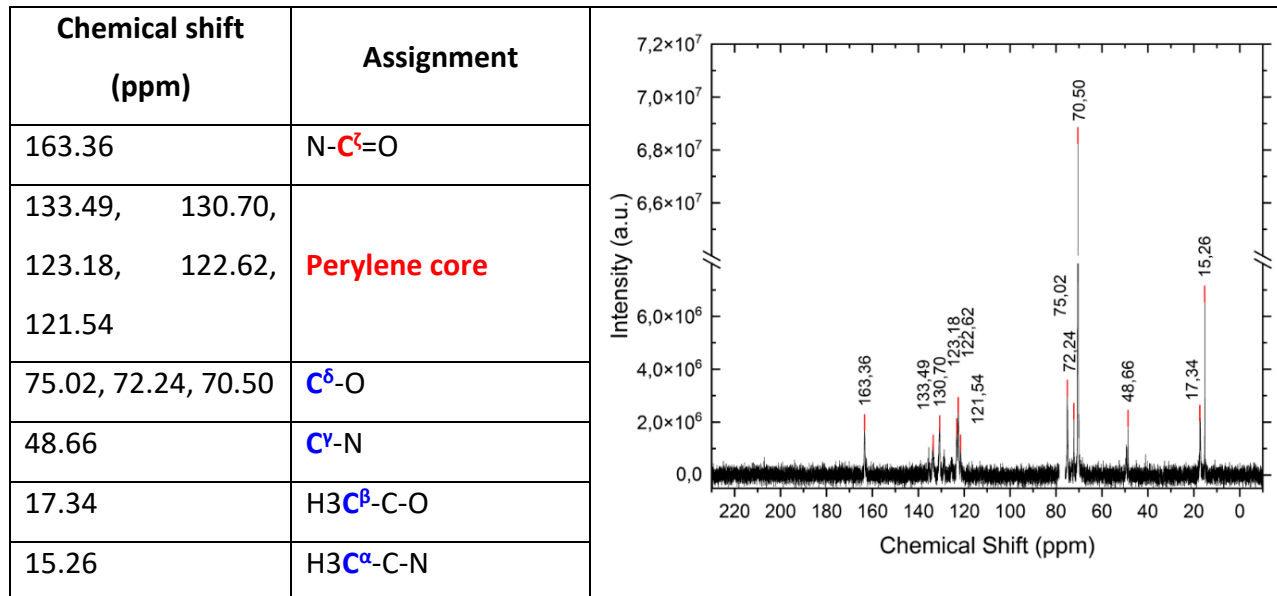


Figure 5-6 : Structure and numbering of **p(PDI-EO)** corresponding to Table 5-1 ($m+p=6$).

^1H -NMR of *p*(PDI-EO)

The ^1H -NMR (400 MHz) spectrum of **p(PDI-EO)** was measured in CDCl_3 (10 mg/mL; Table 5-2). $\delta = 8.36, 5.52, 4.27, 3.98, 3.90, 3.67, 2.60, 1.66, 1.28, 1.12$ ppm. The unmarked peak remains from the hidden CDCl_3 peak (7.28 ppm).

Table 5-2 : $^1\text{H-NMR}$ peak assignment.

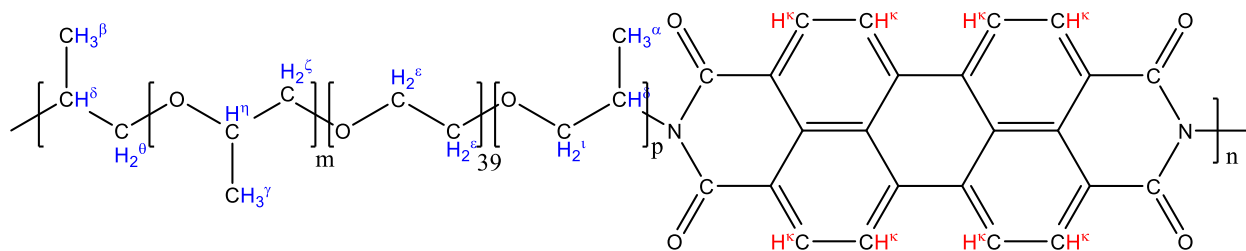
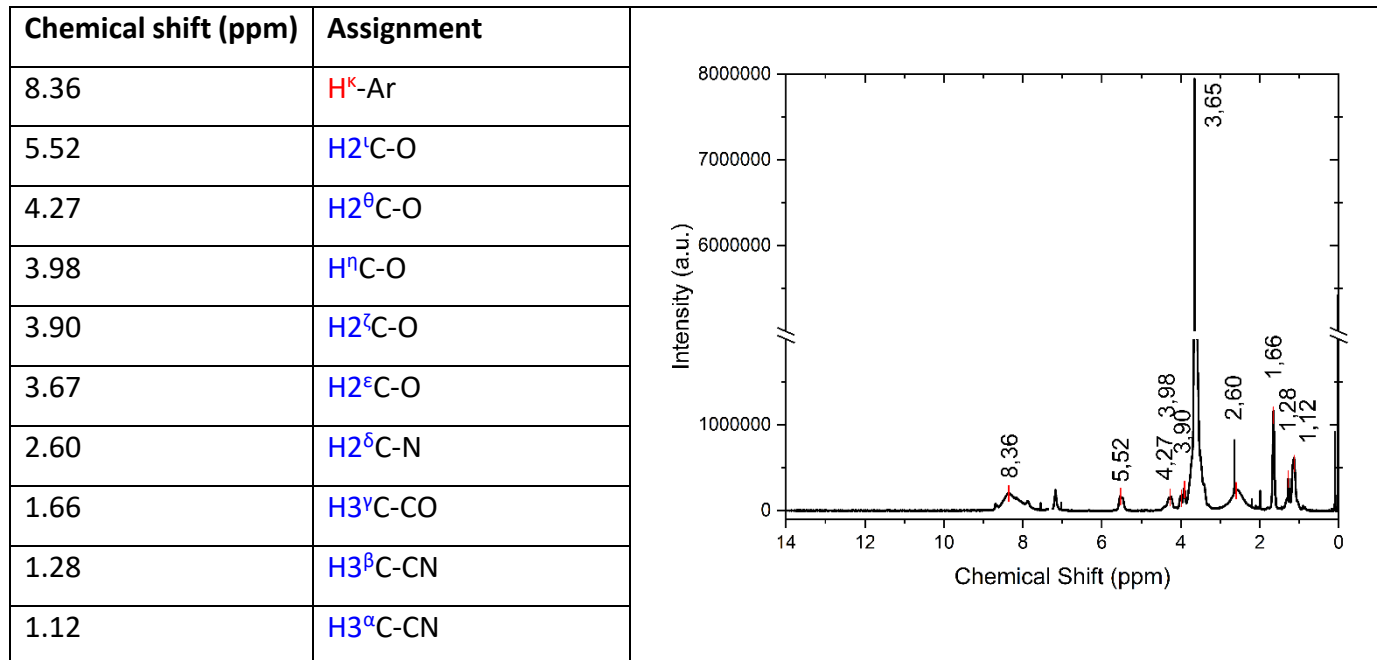


Figure 5-7 : Structure and numbering of **p(PDI-EO)** corresponding to Table 5-2 ($m+p=6$).

FT-IR spectroscopy of p(PDI-EO)^{354,334,355,356,357}

FT-IR spectra of the as-synthesized polymer was measured with an ATR accessory. The vibrations of the copolymer were assigned as per Table 5-3. No characteristic vibrations in the $1750\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ region, corresponding to the carbonyl of the anhydride, were observed and no free amine was found in the $3200\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ range. The absence of these characteristic vibrations proves the complete conversion of both the PTCDA and Jeffamine[®], respectively, to the title polymer.^{S354,S357}

Table 5-3 : FT-IR frequency assignment of **p(PDI-EO)**.

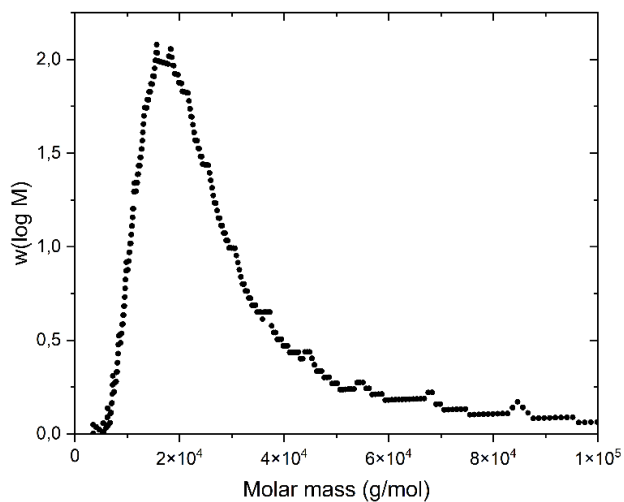
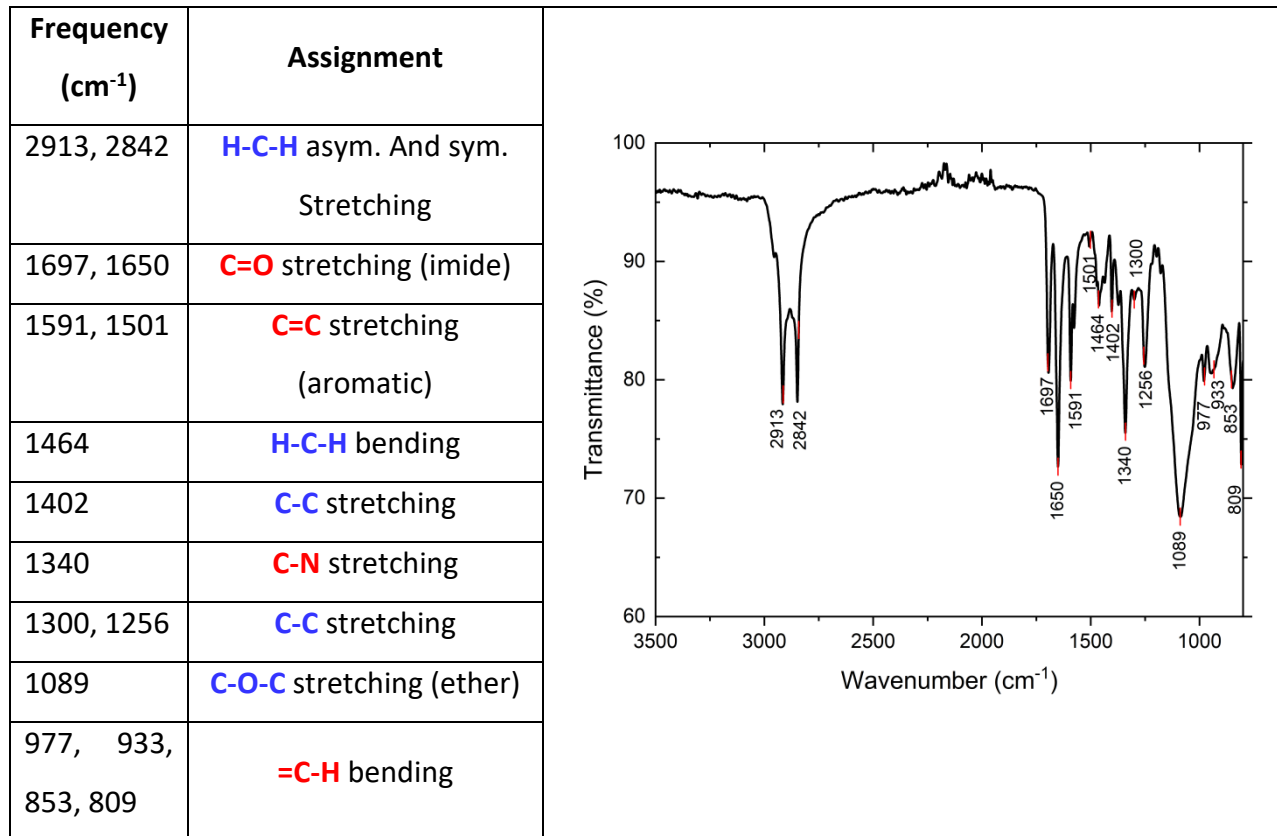


Figure 5-8 : GPC elugram of the mass fraction **p(PDI-EO)**, $w(\log M)$, in chlorobenzene relative to polystyrene standards in a dM interval.

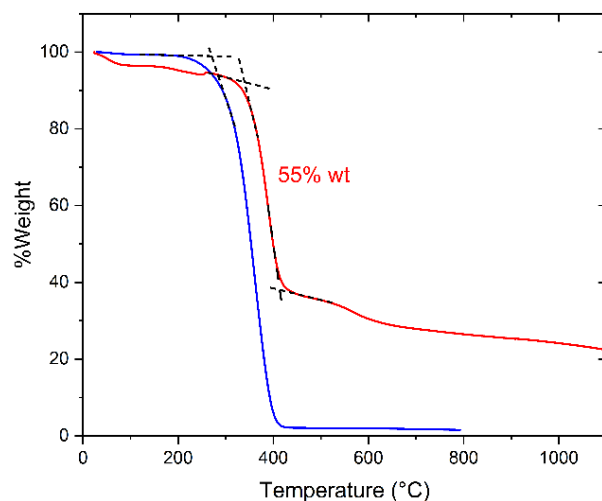


Figure 5-9 : Thermal gravimetric analysis of **p(PDI-EO)** (red line) and Jeffamine® ED-600 (blue line).

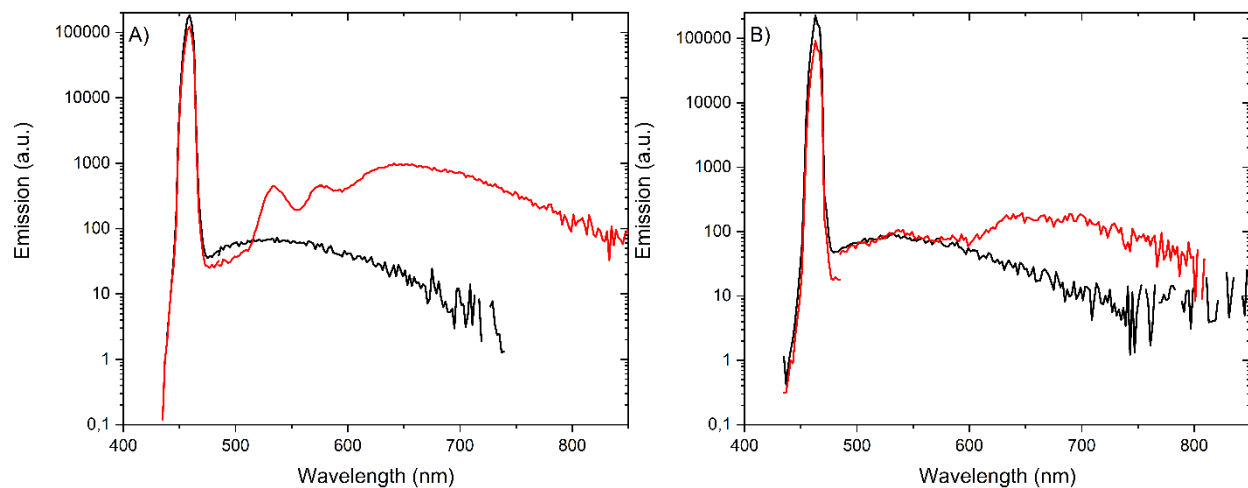


Figure 5-10 : Scattering (435-485 nm) and emission (485-850 nm) spectra of the **p(PDI-EO)** in dichloromethane **(A)** and as a thin film drop cast on PET-ITO **(B)** measured with an integrating sphere relative to a blank substrate (black line). A neutral density filter was used for the solid-state scattering measurements.

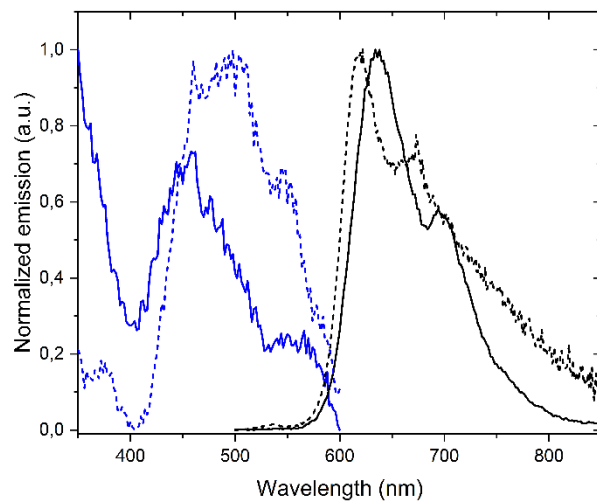


Figure 5-11 : Solid-state excitation (blue) and emission (black) spectra of **p(PDI-EO)** (solid line) and PDI (dashed line).

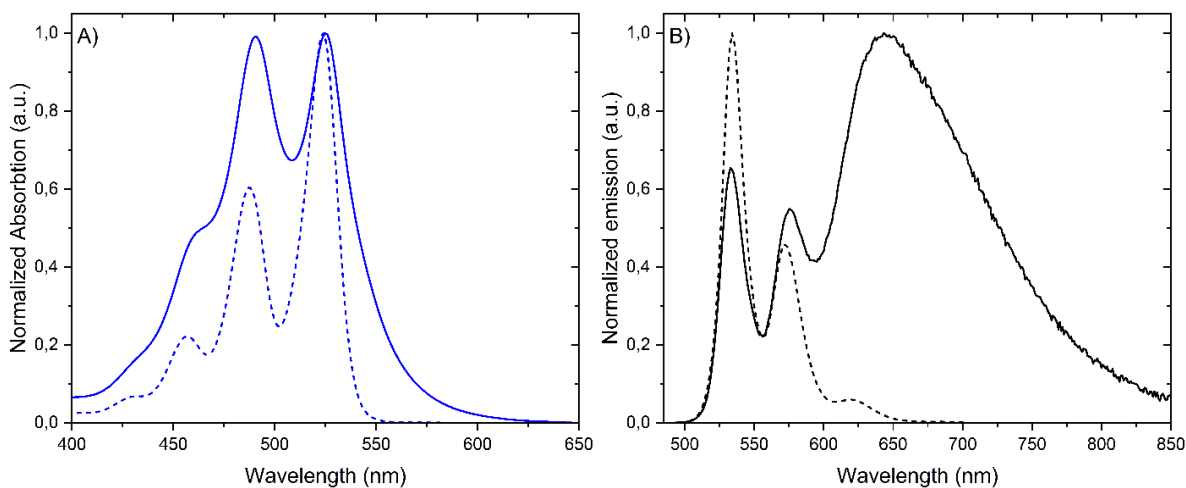


Figure 5-12 : Absorbance **(A)** and emission **(B)** spectra of **p(PDI-EO)** (solid line) and PDI (dashed line) in dichloromethane.

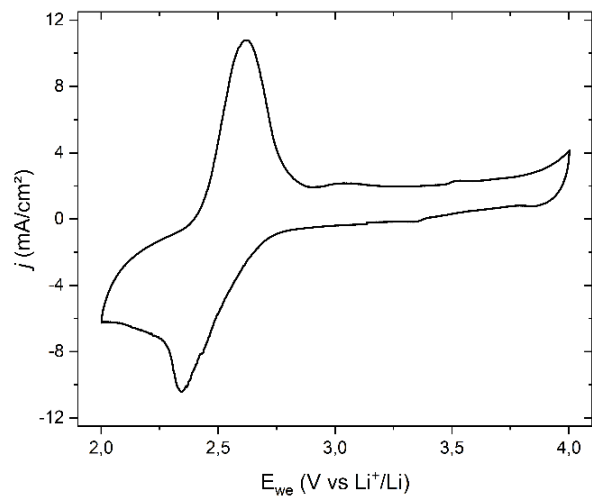


Figure 5-13 : Cyclic voltammogram of **p(PDI-EO)** measured in EC:DMC (1:1) with LiPF₆ (1 M) at 0.1 mV/s scan speed in the 2-4 V windows relative to Li⁺/Li reference.

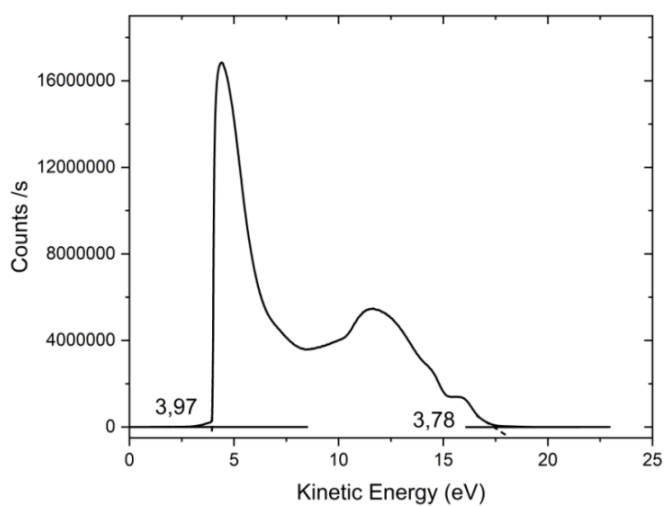


Figure 5-14 : Ultraviolet photoemission spectrum of **p(PDI-EO)** for determining its valence band (VBM) and work function (WF).

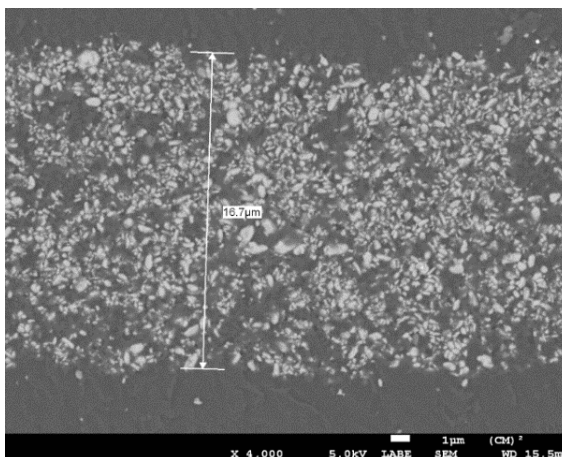


Figure 5-15 : SEM micrograph cross-section of **p(PDI-EO)** photoelectrode at 4k magnification.

Table 5-4 : Composition of the electrodes presented in Figure 5-4.

Polymer Binder	Electrode composition (cLFP:C65:Binder)	cLFP Loading (mg/cm ²)
p(PDI-EO)	(82:2:16)	0.38
PEO 1M	(82:9:9)	4.79
PEO 1M	(82:2:16)	3.26
PEO 35k	(82:9:9)	2.39
PEO 35k	(82:2:16)	3.91

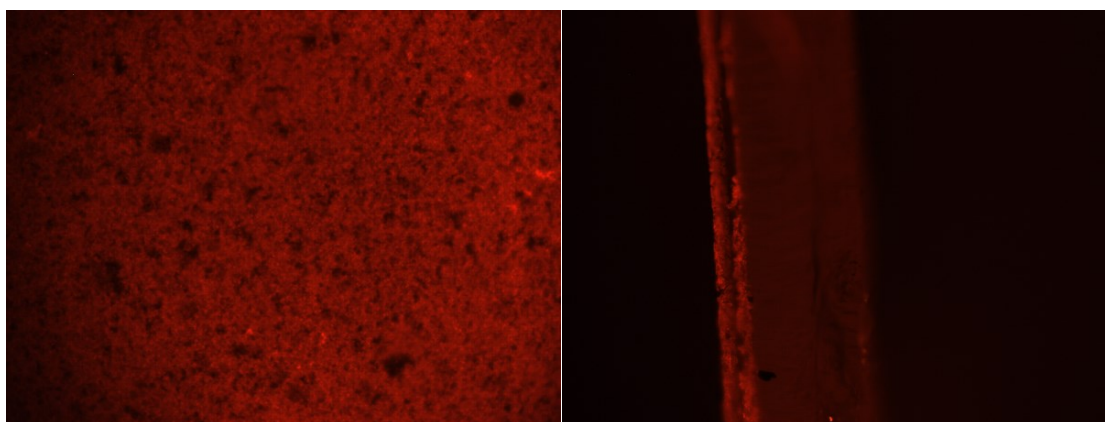
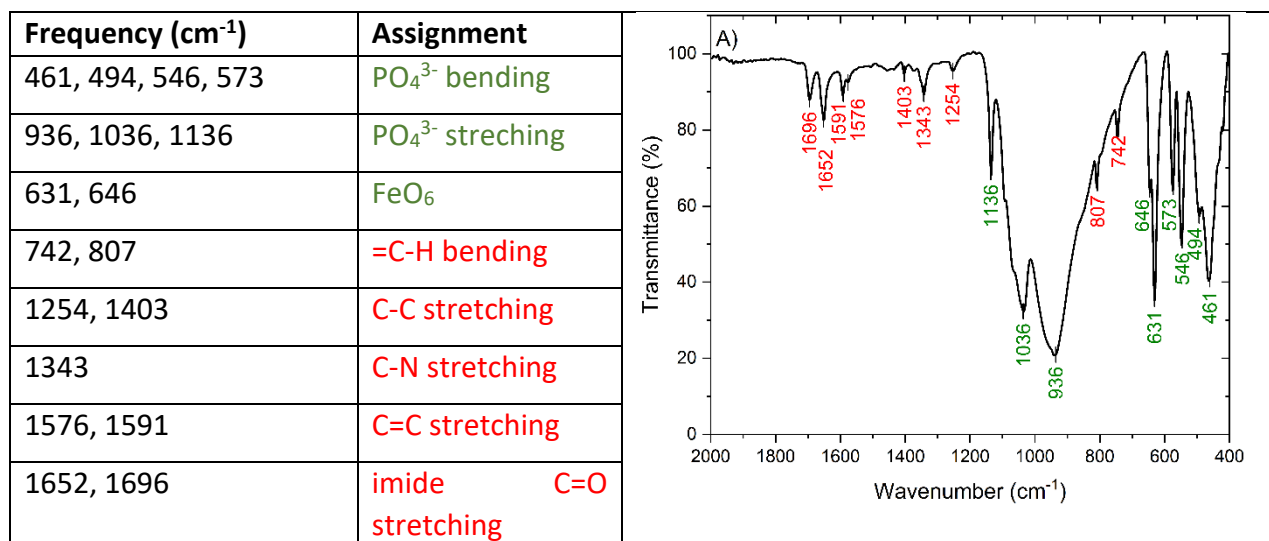


Figure 5-16 : Fluorescence micrographs of the **p(PDI-EO)** photoelectrode prepared with a polymer:carbon filler:LFP composition of 82:2:16 wt%: top-view magnified 50k (left) and cross-section magnified 20k (right).

Table 5-5 : Assignment of FT-IR frequencies of pristine **p(PDI-EO)/LFP**

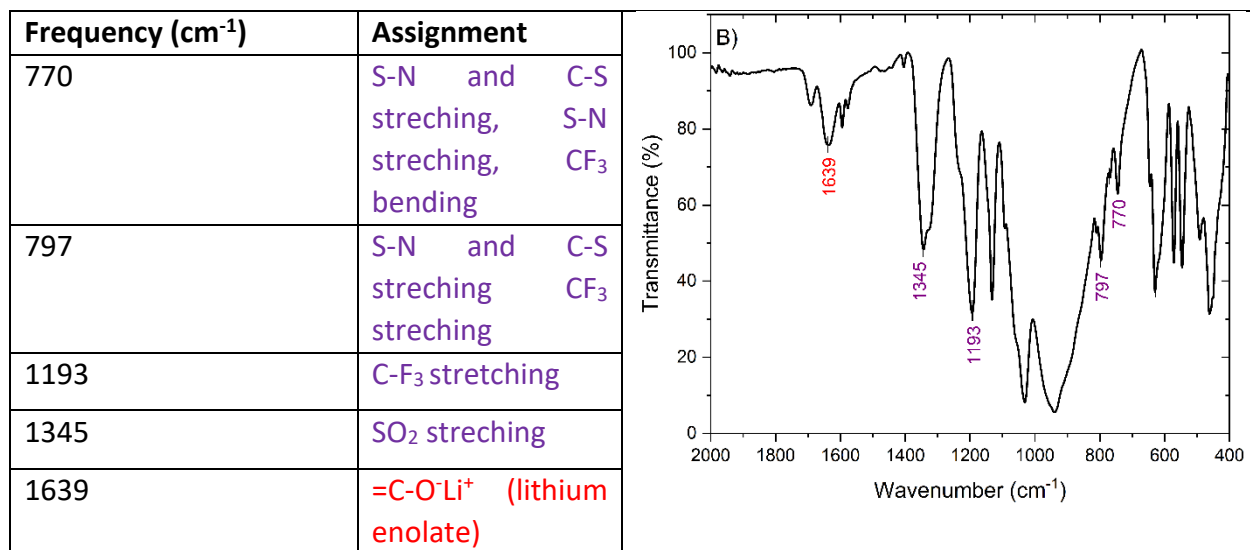
electrode.^{a,294,358,359,360,361,362}



^a Red=p(PDI-EO) and green=cLFP.

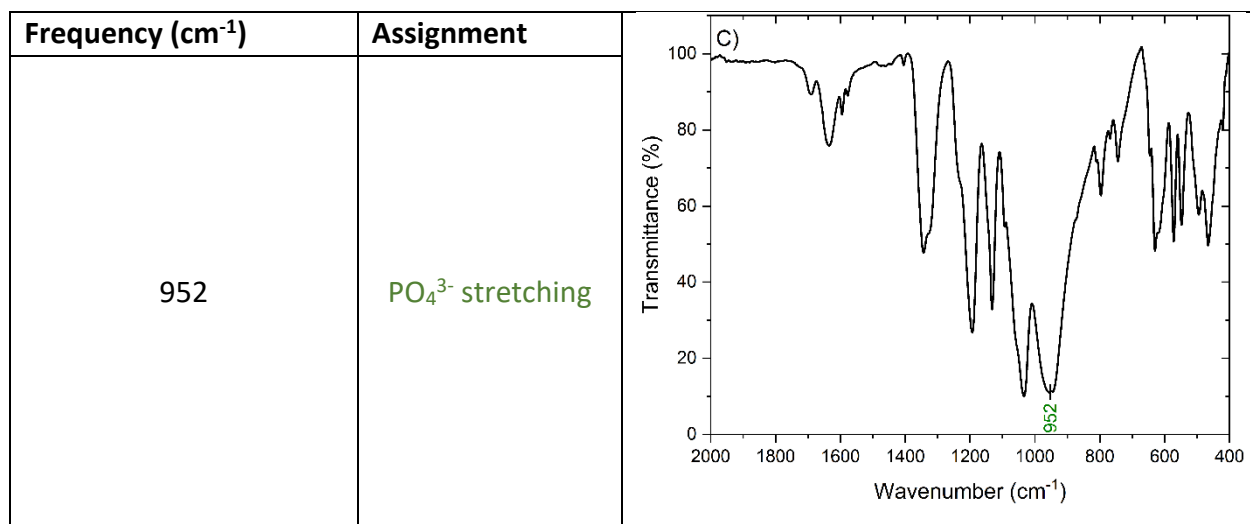
Table 5-6 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after 100 hours of OCV

in the dark.^{a,b}



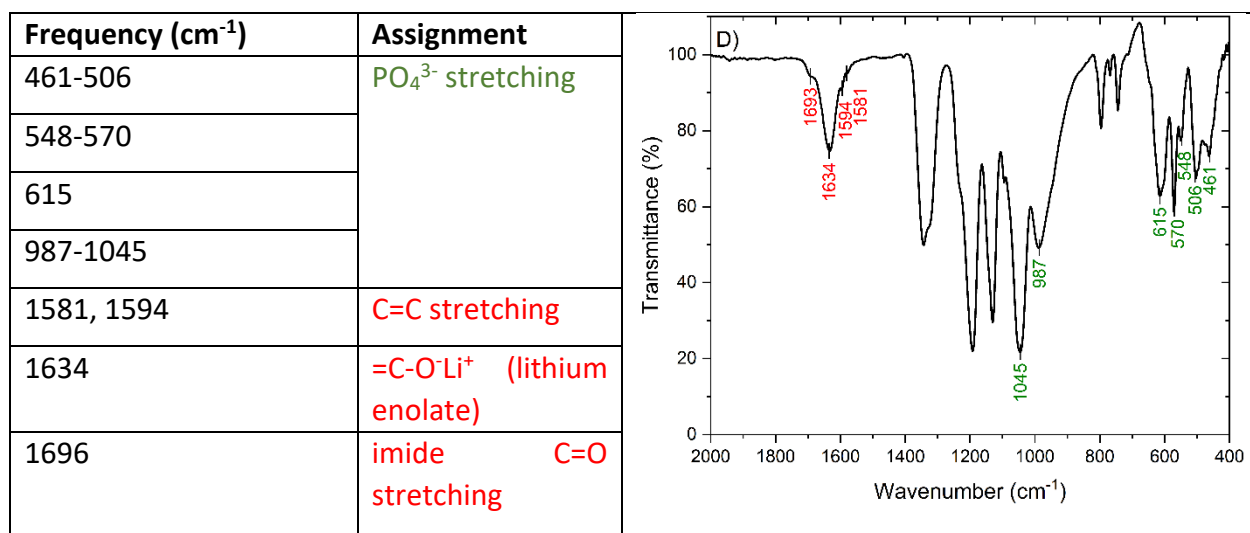
^a LiTFSI electrolyte in water (3.5 mL, 1 m), FePO₄ counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. ^b Only the peaks shifted from Table 5-5 are assigned. Red=p(PDI-EO); purple=LiTFSI.

Table 5-7 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after a D/20 discharge followed by 35 hours OCV in the dark.^{a,b}



^a LiTFSI electrolyte in water (3.5 mL, 1 m), FePO₄ counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. ^b Only the peaks shifted from Table 5-6 are assigned. Green=cLFP.

Table 5-8 : Assignment of FT-IR frequencies of **p(PDI-EO)/LFP** electrode after a D/20 discharge followed by OCV during illumination (Figure 5-4).^{a,b}



^a LiTFSI electrolyte in water (3.5 mL, 1 m), FePO₄ counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. ^b Only the peaks shifted from Table 5-7 are assigned. Red=**p(PDI-EO)**; green=cLFP.

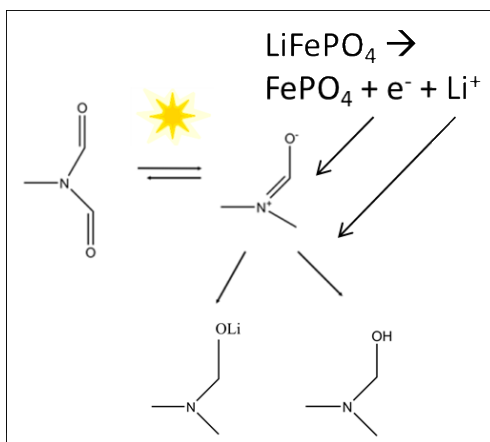


Figure 5-17 : Schematic representation of the expected light induced imide lithiation by cLFP.

III- Perspectives

Cette étude a permis de mettre en lumière l'intérêt d'employer un polymère liant multifonctionnel, plus précisément photo- et électro-actif ici, pour la formulation d'une photocathode de LIB. Ainsi, ayant prouvé le transfert électronique interfacial entre le cLFP et le PDI, une microstructure où les particules de cLFP sont enrobées du PDI polymérisé, de niveaux électroniques similaires au PDI moléculaire, a été réalisée. Dans cette architecture d'électrode, les électrons du LFP ont non seulement pu être injectés dans la HOMO du polymère excité, mais les électrons en excès dans la LUMO de ce dernier ont également pu être conduits jusqu'au collecteur de courant, fermant ainsi la boucle de photocharge et la régénération du polymère.

Le choix a été fait d'employer une synthèse accessible pour réaliser un co-polymère de masse molaire suffisante pour assurer la tenue mécanique de l'électrode, dont les propriétés optoélectroniques (PDI) étaient conservées et dont la mise en forme était facilitée par le caractère amorphe apporté par les blocs « oxyde d'éthylène ». Cependant, des voies d'amélioration pourraient être exploitées via un travail de synthèse organique qui permettrait d'améliorer les propriétés spécifiques de liant polymérique :

- Notamment, étant donné la proportion importante de polymère dans la photoélectrode (16% massique), le transport des ions lithium limité dans notre cas a donné lieu à une polarisation, et se doit d'être résolu. Ceci pourrait éventuellement être fait grâce à des hétéroatomes sur le cœur aromatique.
- De plus, la tenue mécanique et l'adhésion de l'électrode sur le collecteur de courant, nécessaires pour une bonne durée de vie de la photobatterie, pourraient être optimisés grâce à une structure plus robuste, employant par exemple un polymère qui possède toutes les qualités de liant, sur lequel les fonctions optoélectroniques seraient apportées par greffage.

Références du Chapitre 5

23. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789-1791.
35. Briqualeur, E.; Dollé, M.; Skene, W. G., Understanding the Light-Triggered Process of a Photo-Rechargeable Battery via Fluorescence Studies of Its Constitutional Photo- and Electroactive Components. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2634-2641.
104. Chen, H.; Ling, M.; Hencz, L.; Ling, H. Y.; Li, G.; Lin, Z.; Liu, G.; Zhang, S., Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (18), 8936-8982.
106. Rynne, O.; Lepage, D.; Ayme-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dolle, M., Application of a Commercially-Available Fluorine-Free Thermoplastic Elastomer as a Binder for High-Power Li-Ion Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), A1140-A1146.
131. Wang, J.; Wang, Y.; Zhu, C.; Liu, B., Photoinduced Rechargeable Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (3), 4071-4078.
140. Paoella, A.; Faure, C.; Bertoni, G.; Marras, S.; Guerfi, A.; Darwiche, A.; Hovington, P.; Commarieu, B.; Wang, Z.; Prato, M.; Colombo, M.; Monaco, S.; Zhu, W.; Feng, Z.; Vijn, A.; George, C.; Demopoulos, G. P.; Armand, M.; Zaghbi, K., Light-Assisted Delithiation of Lithium Iron Phosphate Nanocrystals Towards Photo-Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14643.
144. Briqualeur, E.; Shoghi, F.; Dollé, M.; Skene, W. G., Unraveling the Interfacial Electron Transfer in Various Photocathode Architectures for Advancing a Photobattery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (5), 2768-2780.
211. Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B., Delithiation Kinetics Study of Carbon Coated and Carbon Free LiFePO₄. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 61-65.
253. Bertrandie, J.; Han, J.; De Castro, C. S. P.; Yengel, E.; Gorenflot, J.; Anthopoulos, T.; Laquai, F.; Sharma, A.; Baran, D., The Energy Level Conundrum of Organic Semiconductors in Solar Cells. *Adv. Mater.* **2022**, e2202575.

288. Das, P. R.; Komsiyiska, L.; Osters, O.; Wittstock, G., PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A674-A678.
289. Kubarkov, A. V.; Drozhzhin, O. A.; Karpushkin, E. A.; Stevenson, K. J.; Antipov, E. V.; Sergeyev, V. G., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonic Acid)–Polymer Composites as Functional Cathode Binders for High Power LiFePO₄ Batteries. *Colloid Polym. Sci.* **2019**, *297* (3), 475-484.
294. Ait Salah, A.; Jozwiak, P.; Zaghib, K.; Garbarczyk, J.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M., FTIR Features of Lithium-Iron Phosphates as Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2006**, *65* (5), 1007-13.
300. Wang, D.; Ela, S. E.; Zakeeruddin, S. M.; Pechy, P.; Exnar, I.; Wang, Q.; Grätzel, M., Polymer Wiring of Insulating Electrode Materials: An Approach to Improve Energy Density of Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (7), 1350-1352.
301. Man, P.; He, B.; Zhang, Q.; Li, C.; Zhou, Z.; Li, Q.; Xu, W.; Hong, G.; Yao, Y., High-Performance and Ultraflexible Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Batteries Developed by Constructing All Binder-free Electrode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**.
302. Eliseeva, S. N.; Kamenskii, M. A.; Tolstopyatova, E. G.; Kondratiev, V. V., Effect of Combined Conductive Polymer Binder on the Electrochemical Performance of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Energies* **2020**, *13* (9).
303. Eliseeva, S. N.; Levin, O. V.; Tolstopjatova, E. G.; Alekseeva, E. V.; Apraksin, R. V.; Kondratiev, V. V., New Functional Conducting Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene:Polystyrene Sulfonate/Carboxymethylcellulose Binder for Improvement of Capacity of LiFePO₄-based Cathode Materials. *Mater. Lett.* **2015**, *161*, 117-119.
304. Gao, H.; Lu, Q.; Yao, Y.; Wang, X.; Wang, F., Significantly Raising the Cell Performance of Lithium Sulfur Battery via the Multifunctional Polyaniline Binder. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 414-421.
305. Lee, K.; Lim, S.; Tron, A.; Mun, J.; Kim, Y.-J.; Yim, T.; Kim, T.-H., Polymeric Binder Based on PAA and Conductive PANI for High Performance Silicon-Based Anodes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (103), 101622-101625.

306. Mery, A.; Bernard, P.; Valero, A.; Alper, J. P.; Herlin-Boime, N.; Haon, C.; Duclairoir, F.; Sadki, S., A Polyisoidigo Derivative as Novel N-Type Conductive Binder Inside Si@C Nanoparticle Electrodes for Li-Ion Battery Applications. *J. Power Sources* **2019**, *420*, 9-14.
307. Park, S. J.; Zhao, H.; Ai, G.; Wang, C.; Song, X.; Yuca, N.; Battaglia, V. S.; Yang, W.; Liu, G., Side-Chain Conducting and Phase-Separated Polymeric Binders for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2565-71.
308. Ranque, P.; George, C.; Dubey, R. K.; van der Jagt, R.; Flahaut, D.; Dedryvère, R.; Fehse, M.; Kassanos, P.; Jager, W. F.; Sudhölter, E. J. R.; Kelder, E. M., Scalable Route to Electroactive and Light Active Perylene Diimide Dye Polymer Binder for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**.
309. Mo, J.; Zhang, D.; Sun, M.; Liu, L.; Hu, W.; Jiang, B.; Chu, L.; Li, M., Polyethylene Oxide as a Multifunctional Binder for High-Performance Ternary Layered Cathodes. *Polymers* **2021**, *13* (22).
310. Xue, Z.; He, D.; Xie, X., Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (38), 19218-19253.
311. Zhou, E.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K., Band Gap and Molecular Energy Level Control of Perylene Diimide-Based Donor–Acceptor Copolymers for All-Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (12).
312. Liang, Z.; Cormier, R. A.; Nardes, A. M.; Gregg, B. A., Developing Perylene Diimide Based Acceptor Polymers for Organic Photovoltaics. *Synth. Met.* **2011**, *161* (11-12), 1014-1021.
313. Deng, P.; Wu, B.; Lei, Y.; Zhou, D.; Hoi Yi Ho, C.; Zhu, F.; Ong, B. S., A Readily-Accessible, Random Perylene Diimide Copolymer Acceptor for All-Polymer Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 20-26.
314. Zhang, Y.; Guo, X.; Su, W.; Guo, B.; Xu, Z.; Zhang, M.; Li, Y., Perylene Diimide-Benzodithiophene D-A Copolymers as Acceptor in All-Polymer Solar Cells. *Org. Electron.* **2017**, *41*, 49-55.
315. Liu, Z.; Du, Z.; Wang, X.; Zhu, D.; Yang, C.; Yang, W.; Qu, X.; Bao, X.; Yang, R., Simple Perylene Diimide Based Polymer Acceptor with Tuned Aggregation for Efficient All-Polymer Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2019**, *170*.

316. Ding, K.; Shan, T.; Xu, J.; Li, M.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Ma, Z.; Liu, F.; Zhong, H., A Perylene Diimide-Containing Acceptor Enables High Fill Factor in Organic Solar Cells. *Chem. Comm.* **2020**, *56* (77), 11433-11436.
317. Li, M.; Wang, H.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Lu, H.; Song, J.; Bo, Z., Perylene Diimide Acceptor with Two Planar Arms and a Twisted Core for High Efficiency Polymer Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2020**, *175*.
318. Wang, L.; Hu, M.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Hu, Y.; Zhao, X.; Chen, Y., High Molecular Weight Polymeric Acceptors Based on Semi-Perfluoroalkylated Perylene Diimides for Pseudo-Planar Heterojunction All-Polymer Organic Solar Cells. *Polymer* **2022**, *255*.
319. Zhang, Z.-G.; Qi, B.; Jin, Z.; Chi, D.; Qi, Z.; Li, Y.; Wang, J., Perylene Diimides: A Thickness-Insensitive Cathode Interlayer for High Performance Polymer Solar Cells. *Energ. Environ. Sci.* **2014**, *7* (6).
320. Zhao, Z.; He, J.; Wang, J.; Chen, W.; Wang, N.; Zhang, Y.; Yang, R., A Water/Alcohol-Soluble Copolymer Based on Fluorene and Perylene Diimide as a Cathode Interlayer for Inverted Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (17), 4515-4521.
321. Wang, H.; Song, J.; Qu, J.; Lian, J.; Qian, P.-C.; Wong, W.-Y., A Novel Perylene Diimide-Based Zwitterion as the Cathode Interlayer for High-Performance Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (35), 18117-18124.
322. Yao, J.; Qiu, B.; Zhang, Z. G.; Xue, L.; Wang, R.; Zhang, C.; Chen, S.; Zhou, Q.; Sun, C.; Yang, C.; Xiao, M.; Meng, L.; Li, Y., Cathode Engineering with Perylene-Diimide Interlayer Enabling Over 17% Efficiency Single-Junction Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 2726.
323. Farahat, M. E.; Anderson, M. A.; Martell, M.; Ratcliff, E. L.; Welch, G. C., New Perylene Diimide Ink for Interlayer Formation in Air-Processed Conventional Organic Photovoltaic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (38), 43558-43567.
324. Yao, J.; Chen, Q.; Zhang, C.; Zhang, Z. G.; Li, Y., Perylene-Diimide-Based Cathode Interlayer Materials for High Performance Organic Solar Cells. *Sus. Mat.* **2022**, *2* (3), 243-263.
325. Kozma, E.; Catellani, M., Perylene Diimides Based Materials for Organic Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2013**, *98* (1), 160-179.

326. Zhang, M.; Bai, Y.; Sun, C.; Xue, L.; Wang, H.; Zhang, Z.-G., Perylene-Diimide Derived Organic Photovoltaic Materials. *Sci. China Chem.* **2021**, *65* (3), 462-485.
327. Cheng, P.; Zhao, X.; Zhan, X., Perylene Diimide-Based Oligomers and Polymers for Organic Optoelectronics. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3* (3), 309-318.
328. Jiang, K.; Wu, F.; Yu, H.; Yao, Y.; Zhang, G.; Zhu, L.; Yan, H., A Perylene Diimide-Based Electron Transport Layer Enabling Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (35), 16868-16873.
329. Guo, Q.; Xu, Y.; Xiao, B.; Zhang, B.; Zhou, E.; Wang, F.; Bai, Y.; Hayat, T.; Alsaedi, A.; Tan, Z., Effect of Energy Alignment, Electron Mobility, and Film Morphology of Perylene Diimide Based Polymers as Electron Transport Layer on the Performance of Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (12), 10983-10991.
330. Zhang, H.; Xue, L.; Han, J.; Fu, Y. Q.; Shen, Y.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wang, M., New Generation Perovskite Solar Cells with Solution-Processed Amino-Substituted Perylene Diimide Derivative as Electron-Transport Layer. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (22), 8724-8733.
331. Armand, M.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. Second International Meeting on Solid Electrolytes Extended Abstracts, St.Andrews Scotland, St.Andrews Scotland, 1978.
332. Zhang, H.; Armand, M., History of Solid Polymer Electrolyte-Based Solid-State Lithium Metal Batteries: A Personal Account. *Isr. J. Chem.* **2020**, *61* (1-2), 94-100.
333. Zhang, F.; Ceder, M.; Inganäs, O., Enhancing the Photovoltage of Polymer Solar Cells by Using a Modified Cathode. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (14), 1835-1838.
334. Bodapati, J. B.; Icil, H., Highly Soluble Perylene Diimide and Oligomeric Diimide Dyes Combining Perylene and Hexa(Ethylene Glycol) Units: Synthesis, Characterization, Optical and Electrochemical Properties. *Dyes Pigm.* **2008**, *79* (3), 224-235.
335. Aldalur, I.; Zhang, H.; Piszcz, M.; Oteo, U.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Shanmukaraj, D.; Rojo, T.; Armand, M., Jeffamine[®] Based Polymers as Highly Conductive Polymer Electrolytes and Cathode Binder Materials for Battery Application. *J. Power Sources* **2017**, *347*, 37-46.
336. Aldalur, I.; Armand, M.; Zhang, H., Jeffamine-Based Polymers for Rechargeable Batteries. *Batter. Supercaps* **2019**, *3* (1), 30-46.

337. Ravet, N.; Besner, S.; Simoneau, M.; Vallée, A.; Armand, M.; Magnan, J.-F. Electrode Materials Having Increased Surface Conductivity. 2008.
338. Palomares, E.; Billon, L.; Viterisi, A., Crystallinity and Molecular Packing of Small Molecules in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Appl. Sci.* **2022**, *12* (11).
339. Kihal, N.; Nazemi, A.; Bourgault, S., Supramolecular Nanostructures Based on Perylene Diimide Bioconjugates: From Self-Assembly to Applications. *Nanomater.* **2022**, *12* (7).
340. Wang, X.; Zeng, T.; Nourrein, M.; Lai, B.-H.; Shen, K.; Wang, C.-L.; Sun, B.; Zhu, M., Concentration-Dependent Self-Assembly Structures of an Amphiphilic Perylene Diimide with Tri(Ethylene Glycol) Substituents at Bay Positions. *RSC Adv.* **2017**, *7* (42), 26074-26081.
341. Li, G.; Chang, W.-H.; Yang, Y., Low-Bandgap Conjugated Polymers Enabling Solution-Processable Tandem Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (8).
342. Meena, S.; Mohammad, T.; Dutta, V.; Jacob, J., Design and Synthesis of N-Substituted Perylene Diimide Based Low Band Gap Polymers for Organic Solar Cell Applications. *RSC Adv.* **2018**, *8* (53), 30468-30480.
343. Meena, S.; Chhillar, P.; Pathak, S.; Roose, B.; Jacob, J., Perylene Diimide Based Low Band Gap Copolymers: Synthesis, Characterization and their Applications in Perovskite Solar Cells. *J. Polym. Res.* **2020**, *27* (8).
344. Boiko, O. P.; Lenyk, B. Y.; Posudievskiy, O. Y.; Slominskiy, Y. L.; Tsybulia, S. A.; Nastishin, Y. A.; Nazarenko, V. G., Electronic Energy Levels in Lyotropic Chromonic Liquid Crystals Formed by Ionic Perylene Diimide Derivatives. *Synth. Met.* **2019**, 257.
345. Wu, J.-I.; Huang, W.-K.; Chang, Y.-C.; Tsai, B.-C.; Hsiao, Y.-C.; Chang, C.-Y.; Chen, C.-T.; Chen, C.-T., Simple Mono-Halogenated Perylene Diimides as Non-Fullerene Electron Transporting Materials In Inverted Perovskite Solar Cells With ZnO Nanoparticle Cathode Buffer Layers. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (25), 12811-12821.
346. Sweetnam, S.; Graham, K. R.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumuller, T.; Bartelt, J. A.; Burke, T. M.; Li, W.; You, W.; Amassian, A.; McGehee, M. D., Characterization of the Polymer Energy Landscape in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunctions with Pure and Mixed Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14078-88.

347. Sworakowski, J.; Lipiński, J.; Janus, K., On The Reliability of Determination of Energies of HOMO and LUMO Levels in Organic Semiconductors from Electrochemical Measurements. A Simple Picture Based on the Electrostatic Model. *Org. Electron.* **2016**, *33*, 300-310.
348. Rivnay, J.; Inal, S.; Collins, B. A.; Sessolo, M.; Stavrinidou, E.; Strakosas, X.; Tassone, C.; Delongchamp, D. M.; Malliaras, G. G., Structural Control of Mixed Ionic and Electronic Transport in Conducting Polymers. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11287.
349. Dreyer, W.; Jamnik, J.; Gohlke, C.; Huth, R.; Moskon, J.; Gaberscek, M., The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (5), 448-53.
350. Cogswell, D. A.; Bazant, M. Z., Coherency strain and the kinetics of phase separation in LiFePO₄ nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2215-25.
351. Shi, Y.; Tang, H.; Jiang, S.; Kayser, L. V.; Li, M.; Liu, F.; Ji, F.; Lipomi, D. J.; Ong, S. P.; Chen, Z., Understanding the Electrochemical Properties of Naphthalene Diimide: Implication for Stable and High-Rate Lithium-Ion Battery Electrodes. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (10), 3508-3517.
352. M, V.; R, K., Rational Functionalization of Perylene Diimide for Stable Capacity and Long-term Cycling Performance for Li-ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 244-253.
353. Sharma, P.; Damien, D.; Nagarajan, K.; Shaijumon, M. M.; Hariharan, M., Perylene-polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (19), 3192-3197.
354. Aivali, S.; Anastasopoulos, C.; Andreopoulou, A. K.; Pipertzis, A.; Floudas, G.; Kallitsis, J. K., A "Rigid-Flexible" Approach for Processable Perylene Diimide-Based Polymers: Influence of the Specific Architecture on the Morphological, Dielectric, Optical, and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. B.* **2020**, *124* (24), 5079-5090.
355. Glosz, K.; Ledwon, P.; Motyka, R.; Stolarczyk, A.; Gusev, I.; Blacha-Grzechnik, A.; Waskiewicz, S.; Kaluzynski, P.; Lapkowski, M., Functionalized Polysiloxanes with Perylene Diimides and Poly(Ethylene Glycol): Synthesis and Properties. *Eur. Polym. J.* **2022**, *162*.
356. Li, S.; Jiang, X.; Yang, Q.; Shao, L., Effects of Amino Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes on Cross-Linked Poly(Ethylene Oxide) Membranes for Highly-Efficient CO₂ Separation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *122*, 280-288.

357. Georgiev, N.; Nichev, H.; Petrov, M.; Lovchinov, K.; Dimova-Malinovska, D.; Bojinov, V., Deposition of Perylene Diimide Derivatives for Dye-Sensitized Solar Cells. In *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, 2015; pp 497-504.
358. Narita, A.; Shibayama, W.; Ohno, H., Structural Factors to Improve Physico-Chemical Properties of Zwitterions as Ion Conductive Matrices. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (15).
359. Dong, C.; Xu, F.; Chen, L.; Chen, Z.; Cao, Y., Design Strategies for High-Voltage Aqueous Batteries. *Small Structures* **2021**, *2* (7).
360. Lahiri, A.; Borisenko, N.; Borodin, A.; Olschewski, M.; Endres, F., Characterisation of the Solid Electrolyte Interface During Lithiation/Delithiation of Germanium in an Ionic Liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (7), 5630-7.
361. Kam, W.; Liew, C.-W.; Lim, J. Y.; Ramesh, S., Electrical, Structural, and Thermal Studies of Antimony Trioxide-Doped Poly(Acrylic Acid)-Based Composite Polymer Electrolytes. *Ionics* **2013**, *20* (5), 665-674.
362. Sa'adun, N. N.; Subramaniam, R.; Kasi, R., Development and Characterization of Poly(1-Vinylpyrrolidone-Co-Vinyl Acetate) Copolymer Based Polymer Electrolytes. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 254215.

Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives

I- Démarche et réponses apportées

L'idée de combiner les étapes de conversion et de stockage de l'énergie solaire au sein d'un seul dispositif plutôt que de charger une batterie grâce au photocourant d'une cellule solaire indépendante est relativement nouvelle. En effet, quelques rares études ont été réalisées dans les années 2000 mais le sujet n'a commencé à susciter un réel intérêt qu'il y a cinq ans environ, donnant lieu à quelques revues de la littérature existante utilisées comme base pour les explications du concept (chapitre 1.IV.2).

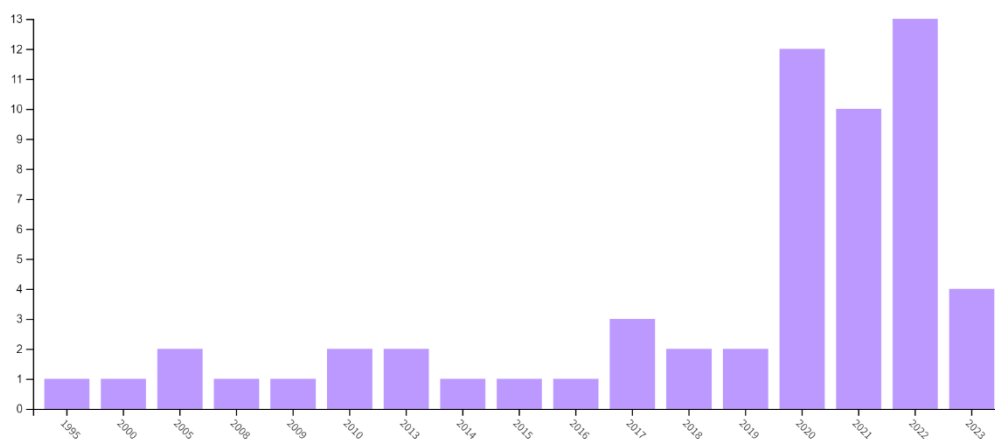


Figure 6-1 : Nombre d'articles scientifiques recensés pour les mots clefs « photorechargeable + battery », « photobattery » et « photo-battery ». ¹³

Toutefois, les « photobatteries » demeurent encore un sujet de niche, et malgré ceci, les études sur de nouveaux dispositifs sont assez souvent axées sur la performance, sans réelle explication quant aux choix des matériaux ou des mécanismes étudiés. D'autres travaux portent au contraire sur ces considérations liées à de potentielles applications, sans que ces dernières ne soient démontrées. Ce doctorat se place alors à l'intersection de ces deux visions, avec une compréhension fondamentale des phénomènes inhérents au fonctionnement d'un tel dispositif choisi, tout en appréhendant et en adaptant quelques techniques de caractérisation électrochimique à ce dernier. Ceci a notamment dû être fait avec précaution, sans oublier les

limites et paramètres supplémentaires dans ce contexte particulier différent des batteries et des cellules solaires individuelles.

La première étape de ce projet a donc été de choisir un mécanisme de photocharge à étudier et des matériaux associés. Concernant la mise en contact de deux matériaux, la tendance de la littérature était à la photo-réduction d'un matériau d'électrode négative, mettant en jeu un transfert d'électron de la LUMO du colorant excité vers le matériau de batterie, certainement parce que ce dernier présente des similitudes avec le fonctionnement des DSSC. Ainsi, dans une idée d'innovation, nous avons plutôt basé ce travail sur la photooxydation d'une MA d'électrode positive de batterie, avec un transfert d'électron vers la HOMO d'un colorant excité. Par la suite, les matériaux ont été choisis pour leur durabilité et leur robustesse connue dans leurs applications respectives de DSSC/cellules solaires organiques, et de LIBs.

Tout d'abord, l'équation de Rehm-Weller appliquée aux matériaux choisis a démontré que le transfert d'électron d'intérêt était favorable énergétiquement. Ensuite, la première mise en contact du LFP et du colorant s'est faite en solution, dans le cadre d'une étude d'extinction de la fluorescence de ce dernier. En effet, l'idée était d'obtenir la preuve d'un transfert d'électron du LFP vers la HOMO du PDI excité avant toute introduction dans un dispositif, donc autrement que via la détection d'un photocourant. Étant donné que le colorant fluoresce fortement sous irradiation incidente, une inhibition de ce phénomène de façon linéaire avec la concentration en cLFP dans le milieu a permis de remonter au mécanisme de transfert d'électron. De plus, puisque la fluorescence n'était pas inhibée en présence de FP, où le fer III peut seulement être réduit, ceci a constitué la preuve que l'électron était bien extrait du LFP et injecté dans la HOMO du colorant, et qu'on n'observait pas un mécanisme concurrent. Cette étude singulière a également été appliquée à un colorant utilisé dans la seule publication disponible recensant un mécanisme similaire, et des résultats proches ont été obtenus, permettant de valider la méthode. Cette dernière a alors été étendue à différentes MA d'électrodes positives de LIB, et il a été suggéré que le transfert d'électron n'était possible qu'en présence d'un enrobage de carbone autour des particules. Ce résultat a par la suite été validé grâce à une étude similaire menée à l'état solide, sur des électrodes de cLFP et de LFP conventionnelles sur lesquelles du colorant était déposé.

Le rôle du carbone a alors été au centre de nos préoccupations. En effet, bien qu'un maximum de précautions ait été prises dans l'analyse de nos résultats qui auraient facilement pu être affectés par des phénomènes optiques liés à cet additif opaque, nous avons la volonté de consolider nos conclusions via d'autres techniques de caractérisation. Ainsi, la spectroscopie Raman a été employée, d'abord sur différentes poudres carbonées telles que du graphite, du noir de carbone et du cLFP. Les résultats ont clairement confirmé qu'un transfert d'électron avait lieu du matériau carboné à la HOMO du colorant, mettant alors l'enrobage de carbone du LFP au cœur du mécanisme d'intérêt. Une tentative de dépôt de colorant sur une poudre de LFP enrobée de PEDOT, dont les niveaux électroniques sont similaires à ceux des matériaux carbonés, a été effectuée et les résultats ont été encore meilleurs. Ceci nous a permis de réaffirmer que nos résultats n'étaient pas biaisés par le caractère opaque de nos composés de batterie, et de conclure quant au rôle de premier plan d'une couche conductrice des charges entre le LFP et le colorant, dont la nature peut cependant varier. Enfin, ces essais ont été comparés avec une amélioration des interfaces entre les différentes couches, qui s'est révélée être un vrai facteur d'optimisation du transfert d'électrons.

Forts de ces études fondamentales à l'échelle des matériaux puis d'architectures de photoélectrodes les employant, le développement d'un dispositif a émergé. La compatibilité chimique, structurelle et électrochimique des matériaux a tout d'abord été vérifiée dans des conditions classiques de cyclage galvanostatique. A la suite de l'étude à l'état solide, la meilleure mise en contact a été recherchée. Cependant, un compromis a d'abord été fait de maximiser les interfaces tout en conservant une formulation relativement conventionnelle, dans le but d'utiliser nos connaissances en termes d'électrodes de LIBs pour que ces dernières soient de bonne qualité. Le PDI a donc d'abord simplement été ajouté sans précaution particulière autre qu'un contrôle de sa quantité dans l'encre d'électrode. L'illumination de cette première photoélectrode a été réalisée en vis-à-vis de cFP, dans un électrolyte aqueux et elle a permis d'obtenir un photocourant très encourageant.

Grâce à la compréhension gagnée sur les paramètres d'intérêt concernant la mise en contact du PDI et du LFP au sein d'une photoélectrode, quelques architectures ont été conceptualisées et réalisées (chapitre 4, III) et il est apparu évident qu'un travail de formulation s'imposait alors pour

la dernière partie de cette thèse qui concernait la preuve de concept à l'échelle d'un dispositif. Ainsi, les voies d'études étaient multiples et le choix a finalement été fait de sortir du cadre LFP/PDI moléculaire puisque pour améliorer les interfaces ainsi que les chemins électroniques dans toute l'épaisseur de l'électrode jusqu'au collecteur de courant, nous avons choisi de polymériser le PDI. Le choix de la synthèse a permis d'obtenir un co-polymère avec des chaînes de type « oxyde d'éthylène » intercalées entre les centres aromatiques responsable de la photoactivité du composé, qui n'a pas été affectée. Ainsi, sans modifier sa HOMO et sans altérer ses propriétés optoélectroniques, nous avons obtenu un polymère amorphe compatible avec une utilisation en tant que liant dans une photoélectrode. Finalement, cette dernière a été réalisée et un nouveau photocourant a été obtenu dans les mêmes conditions que précédemment.

II- Perspectives

1) Retour sur la méthodologie

Le résumé des réponses apportées aux objectifs de cette thèse rappelle que cette dernière s'inscrit dans une démarche de compréhension des phénomènes à différentes échelles : molécules, photoélectrode puis photobatterie. Cependant, en changeant d'échelle pour la preuve de concept, le travail s'est nécessairement quelque peu orienté vers de la performance, puisque le dispositif devait être fonctionnel pour que les résultats soient obtenus. Ainsi, on pourrait envisager un retour vers la compréhension fondamentale cette fois-ci après les optimisations. Concrètement, il serait intéressant d'appliquer la méthodologie de l'étude initiale d'extinction de fluorescence du PDI en solution en présence de particules de pLFP plutôt que de cLFP (optimisations du chapitre 4) et du polymère développé en présence de ces particules inorganiques (optimisation du chapitre 5). Ainsi, ceci permettrait de comparer le mécanisme sous-jacent, via une étude de l'extinction de la fluorescence.

De la même façon, si la proposition (chapitre 3, III) d'utiliser la spectroscopie d'absorbance transitoire, cette fois-ci à résolution ps, s'avérait concluante pour le PDI moléculaire en solution, cette dernière pourrait aussi être appliquée aux photoélectrodes pour étudier le mécanisme à l'état solide, puis étendue au couple p(PDI-EO)/LFP.

2) Photoélectrodes

L'étude de comparaison de l'efficacité des transferts électroniques selon les composants mentionnée ci-dessus pourrait être complétée par une analyse de la performance des électrodes. Par exemple, du cLFP commercial nanométrique a été utilisé dans les formulations destinées à l'électrochimie dans les chapitres 4 et 5 parce qu'il est éprouvé et permet d'obtenir des électrodes homogènes et robustes. Il serait intéressant d'améliorer ces dernières en y implémentant du pLFP pour comparer si, comme démontré pour des particules (chapitre 4), à l'échelle d'un dispositif, ceci permet effectivement d'améliorer les transferts d'électrons photoinduits.

De même, les différentes architectures de photoélectrodes conceptualisées d'après les résultats de spectroscopie Raman, et pour lesquelles les problématiques de réalisation pratique ont été soulevées (chapitre 4, III) pourraient être mises au point suite à un travail de formulation approfondi. Considérant que le polymère liant soit également optimisé par voie de synthèse (chapitre 5, III), deux types de photoélectrodes optimisées et robustes, l'une employant du PDI moléculaire, l'autre du PDI polymérisé, pourraient être directement comparées en électrochimie. La performance pourrait être analysée, par exemple via la valeur du photocourant obtenu.

Leurs architectures pourraient également être optimisées. En effet, les microstructures proposées ont été réfléchies selon des connaissances plutôt du domaine de batteries à intercalation et demeurent donc assez conventionnelles. On pourrait alors imaginer que leur robustesse accrue permettrait de les affiner, afin d'améliorer les transferts de charges. A cet effet, le savoir-faire du domaine des couches minces pour le solaire pourrait être appliqué, afin également de corriger les défauts d'inhomogénéité. L'idée serait de trouver un compromis idéal pour engendrer un photo-courant acceptable sans que cela ne soit au détriment de la quantité d'énergie stockable dans le dispositif. De la même façon, l'interface entre le collecteur de courant et l'électrode, certainement source de pertes énergétiques, pourrait être améliorée via des traitements de surface usuellement appliqués aux cellules solaires. Enfin, dans l'idée de couches minces, des électrodes quasiment « bi-dimensionnelles », comme représentée sur la Figure 1-16b, pourraient être réalisées, permettant ainsi certainement de maximiser les transferts d'électrons.

A terme, l'efficacité de conversion du dispositif pourrait ainsi être calculée et améliorée. Il serait notamment utile d'évaluer puis de limiter les potentiels mécanismes de transferts électroniques concurrents suite au changement d'échelle molécule-photoélectrode puisque ceux-ci pourraient avoir un impact sur l'efficacité de conversion.

3) Performance

Comme mentionné à plusieurs reprises, le travail développé dans cette thèse était quasiment exhaustivement orienté vers la compréhension des phénomènes. Ainsi, forts de ce socle fondamental, les tests dans un dispositif complet, en tant que dernière étape de notre démarche, pourraient être approfondis pour atteindre ce qui est fait dans la littérature (chapitre 2, IV.5.b). Dans cette idée, quelques essais de cyclages galvanostatiques ont été réalisés sous illumination. Similairement à ce qui est présenté dans la littérature, la capacité de décharge était plus importante sous illumination, ce qui va dans le sens d'une photocharge concurrente à la décharge imposée. Ce résultat obtenu sous simulateur solaire a été validé sous illumination LED, choisie pour éviter l'hypothèse d'un effet de température qui accélère la cinétique des réactions électrochimiques. De plus, la cellule a d'abord cyclé dans le noir, de façon conventionnelle à C/10 pendant 50 cycles avant que l'électrode de travail ne soit irradiée, afin d'évaluer en plus la tenue dans le temps des propriétés photophysiques. Comme représenté en Figure 6-2, une augmentation de la capacité est visible entre le 50^{ème} et le 51^{ème} cycle, hypothétiquement dû à l'illumination. Alors que tous nos essais ont été réalisés proche de l'équilibre ou à l'équilibre, cette preuve qu'un dispositif en utilisation pourrait se photocharger via le mécanisme que nous avons prouvé est à consolider, notamment en optimisant un système de maintien de température de la cellule ou en comparant le résultat avec des cellules témoins. Il renforce néanmoins le socle que représente cette thèse et ouvre la voie sur l'étude de l'effet de l'intensité de l'irradiation incidente sur l'efficacité du dispositif.

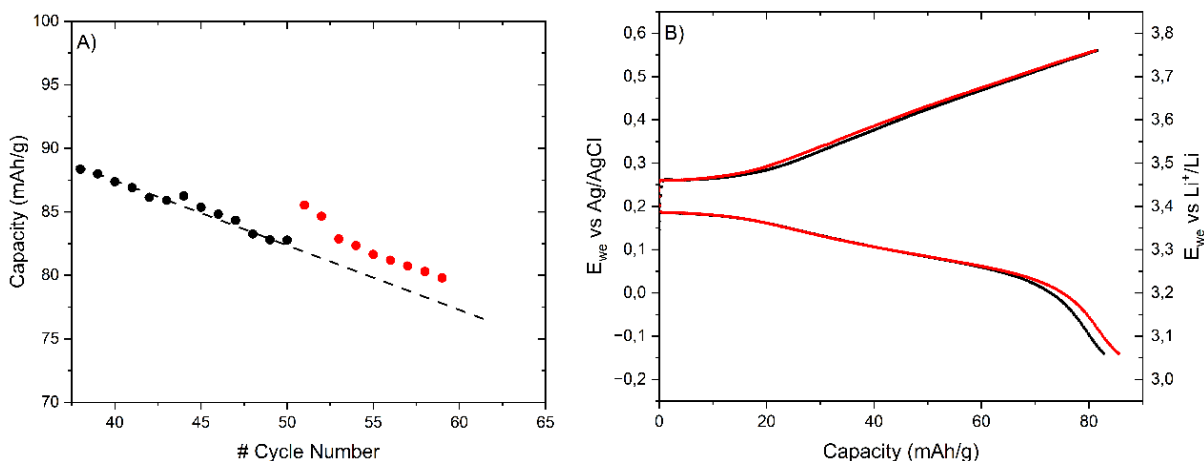


Figure 6-2 : Cyclage galvanostatique dans le noir (—) et sous illumination LED (—) d'une LIB composée d'une photoélectrode à base de p(PDI-EO) (*loading* de cLFP : 0.38 mg/cm²). **A**) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles et **B**) Comparaison du voltage en fonction de la capacité.

En termes de performance de stockage en tant que tel, ces dernières pourraient être élargies via un choix de matériau d'électrode négative différent qui permettrait d'augmenter le voltage du dispositif. Ici, le FePO₄ choisi pour sa compatibilité avec le PDI a été employé et a permis de prouver le concept, qui nécessiterait, après optimisation des performances en termes de conversion de l'énergie solaire, de devenir conforme à des applications viables de stockage.

4) Durabilité

Dans une idée de cohérence avec la volonté d'exploitation d'énergies renouvelables, la durabilité du dispositif pourrait également encore être accrue. En effet, le concept étant désormais prouvé, des éléments choisis parce qu'ils étaient éprouvés dans la littérature mais qui ne correspondent pas à des critères de non-toxicité, par exemple, pourraient être modifiés. Ainsi, il serait bénéfique d'employer un sel d'électrolyte sans fluor et de réaliser une formulation dans un solvant plus vert, idéalement dans l'eau en jouant sur l'hydrophilicité des composants (PDI moléculaire ou polymérisé) et des interfaces, pour que l'électrode soit homogène et compatible avec un électrolyte dont le solvant est également l'eau.

De plus, si le LFP est déjà relativement durable car composé d'éléments non toxiques et abondants, une évolution vers une photobatterie sodium-ion concorderait encore d'avantage

avec l'idée de durabilité recherchée. Ainsi, il serait d'abord nécessaire d'étudier la compatibilité d'un matériau de batterie sodium-ion pour un transfert d'électron vers le colorant. Pour se faire, on pourrait par exemple employer la méthode développée dans le chapitre 3, ce qui permettrait d'affiner encore la compréhension sur la relation entre les propriétés des matériaux de batterie et le fait qu'ils soient photo-oxidables. En effet, le choix de matières actives de niveaux électroniques compatibles mais présentant des propriétés différentes serait élargi et les résultats obtenus pourraient permettre de consolider des hypothèses ou d'en émettre de nouvelles grâce à de nouvelles comparaisons possibles.

5) Applications

Les applications potentielles si cette photobatterie sortait un jour du cadre d'un laboratoire de recherche seraient la recharge solaire des objets connectés portatifs très utilisés au quotidien, tels que les téléphones cellulaires. De plus, ce type de dispositif pourrait tout aussi bien être utilisé de façon plus courte, pour des applications de niche qui nécessiteraient une alimentation électrique pendant une durée limitée et une dégradation non polluante ou un recyclage aisé.

Tout en conservant son rôle, le dispositif en tant que tel pourrait également être modifié. En effet, les travaux de Gratzel et al. employant un colorant en tant que couche conductrice à la surface du LFP pose la question du double rôle que le PDI pourrait jouer. En effet, dans notre cas, ce dernier a été utilisé en tant qu'accepteur d'électrons, le transfert étant contrôlé par la présence ou non d'une couche conductrice entre les deux. On pourrait cependant imaginer qu'en améliorant les interfaces entre le PDI et le LFP, donc en réalisant un enrobage robuste du LFP pur par du PDI, ce dernier pourrait améliorer la conductivité électronique du LFP tout en conservant son rôle d'accepteur des électrons lorsqu'il est irradié.

De même, l'idée d'employer le PDI seul, en tant que matériau photo- et électrochimiquement actif n'a pas été abordée. En effet, son inactivité électrochimique dans la fenêtre d'application a été vérifiée pour que son rôle soit exclusivement basé sur une photoactivité. On pourrait cependant imaginer qu'il joue à lui seul les rôles de conversion et de stockage de l'énergie, puisque de nombreuses études recensent sa bonne coordination des ions lithium et sodium.

Sans sortir du cadre d'une photobatterie, la grande proportion de polymère dans l'électrode peut faire penser à une application employant un électrolyte polymère plutôt qu'un électrolyte liquide. En effet, on pourrait envisager de mélanger le p(PDI-EO) à du PEO et à du LiTFSI afin de réaliser un électrolyte solide. On pourrait alors espérer que les interfaces entre le liant p(PDI-EO) de l'électrode et l'électrolyte soient plutôt bonnes. De plus, ce type de technologie nécessite de fonctionner à une température plus élevée que l'ambiante, ce qui pourrait être compatible avec l'irradiation solaire dont l'énergie thermique serait également exploitée de cette façon. En outre, à une température plus élevée, la résistance au transfert de masse dans l'électrode devrait être plus faible et la cinétique du transfert d'électron améliorée.

Ce travail a finalement permis de réunir plusieurs disciplines, telles que la science des matériaux (semi-conducteurs organique et inorganique, solides et en solution, polymères etc.), l'électrochimie et la photophysique, dans le but de comprendre le fonctionnement d'un type novateur de photobatterie. Cette thèse cherche également à apporter à la communauté scientifique des éléments de compréhension fondamentale des interactions entre différents matériaux habituellement employés dans des domaines qui ne se recoupent pas. Ainsi, si on sort du cadre volontairement posé d'une photobatterie particulière à étudier, on pourrait envisager que la connaissance soulevée dans les chapitres 3 et 4 concernant les interfaces entre le carbone et le PDI pourraient être utilisées dans la mise au point de photo-supercapaciteurs. Plus éloigné encore du sujet, on peut imaginer des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire grâce au dopage des structures carbonées bi-dimensionnelles par des PDI.

De même, alors qu'elles sont relativement rarement utilisées ensemble, on pourrait imaginer coupler des techniques de spectroscopie de fluorescence et d'électrochimie, dans le cadre d'autres applications. Par exemple, l'introduction d'une espèce fluorescente dans l'architecture d'électrodes pourrait avoir pour but l'observation de l'homogénéité de la microstructure tridimensionnelle de cette dernière. Même, les deux techniques pourraient être utilisées pour des observations lors de cyclages « in situ » pour suivre des transferts d'électrons ayant une influence sur l'émission de fluorescence des espèces en présence.^{363,364}

Références du Chapitre 6

13. WebOfSciences <https://www.webofscience.com> (Consulté le 6/10/2022).
363. Graf, A. M.; Cochard, T.; Amini, K.; Rubinstein, S.; Aziz, M., Confocal Fluorescence Microscopy to Probe in Operando electrochemical Conversion. *ECS Meeting Abstracts* **2022**, MA2022-02.
364. Wong, A. A.; Rubinstein, S. M.; Aziz, M. J., Direct Visualization of Electrochemical Reactions and Heterogeneous Transport Within Porous Electrodes In Operando by Fluorescence Microscopy. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, 2 (4).