

### Des polymères pour la production d'énergies

**Résumé** La production d'énergies, en prenant en compte le contexte environnemental actuel et les préoccupations climatiques futures, constitue un sujet de recherches majeur auquel la communauté scientifique qui étudie les polymères peut et doit contribuer grandement. Cet article présente des exemples d'applications de polymères photo- et électro-actifs pour la production d'énergies photovoltaïque, de thermoélectricité et de froid.

**Mots-clés** **Production d'énergie, polymères conducteurs, polymères ferroélectriques, photovoltaïque, thermo-électrique, électro-calorique.**

**Abstract** **Polymers for energy production**

The production of energy taking into account the current environmental context and future climate concerns is a major research topic to which the scientific community that studies polymers can and must contribute greatly. This paper presents examples of applications of photo- and electro-active polymers for the production of photovoltaic energy, thermoelectricity and refrigeration.

**Keywords** **Energy production, conducting polymers, ferroelectric polymers, photovoltaic, thermoelectric, electro-caloric.**

#### Les énergies renouvelables sont incontournables !

À partir de cet aphorisme, cet article propose un état des lieux de l'utilisation des radiations solaires – énergie photovoltaïque – ou des différences de température – énergie thermoélectrique – pour produire de l'électricité, mais aussi de l'utilisation de l'effet électro-calorique (ECE) pour la réfrigération. À l'occasion des cinquante ans du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), l'accent est mis en particulier sur l'utilisation des polymères et copolymères (semi)conducteurs et des polymères polaires diélectriques (e.g. ferroélectriques) comme matériaux photo- et électro-actifs pour ces applications.

L'énergie provenant du Soleil, et absorbée par la Terre en une année, est environ 6 500 fois plus élevée que les besoins énergétiques annuels mondiaux (calcul effectué d'après les données de l'AFHYPAC (Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible) en 2015). L'énergie solaire est donc une alternative très intéressante aux énergies fossiles et nucléaires. La transformation des matières fossiles en énergie électrique génère des pertes considérables sous formes thermiques, de l'ordre de 60 % [1], qui pourraient être diminuées en développant des solutions via l'effet thermoélectrique. De même, de nouvelles solutions de réfrigération faisant appel à des matériaux polymères organiques imprimables plus efficaces et avec un potentiel de réchauffement global (PRG) plus faible que celui des réfrigérants actuels

(e.g. hydrofluorocarbures gazeux ou HFC) doivent être développées [2].

#### L'énergie photovoltaïque

La production d'électricité via le solaire photovoltaïque se développe de plus en plus ; le nombre d'installations photovoltaïques dans le monde est en constante augmentation ces dernières années. La technologie repose principalement sur les panneaux solaires fabriqués à base de silicium. Néanmoins, ces modules présentent les désavantages d'être lourds et rigides malgré des rendements de conversion en énergie (« power conversion efficiency », PCE) de l'ordre de 20 %. Ainsi, une nouvelle technologie avec des cellules à base de composés organiques, appelée photovoltaïque organique, a émergé dans les années 1990 [3]. Celle-ci présente des avantages non négligeables tels que la flexibilité et l'imprimabilité des panneaux solaires. Ces cellules organiques présentent des rendements inférieurs à celles à base de silicium mais les applications possibles sont nombreuses. En effet, de par leur flexibilité et leur légèreté, les panneaux organiques peuvent être par exemple intégrés à des bâtiments où l'architecture ne permet pas l'installation de panneaux en silicium, ou à des objets divers tels que des sacs, des parasols et autres toiles de tentes [4].

Il existe trois générations de cellules solaires (figure 1). La première correspond aux cellules solaires en silicium

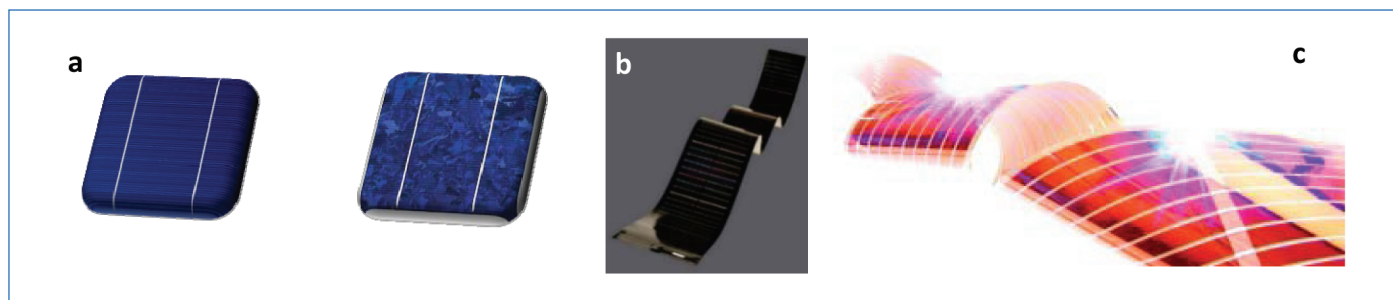


Figure 1 - Différents types de cellules solaires : (a) cellules en silicium monocristallin (à gauche) et polycristallin (à droite) (source : [www.photovoltaique.info](http://www.photovoltaique.info)) ; (b) cellule solaire de seconde génération en CIGS (source : [www.globalsolar.com](http://www.globalsolar.com)) ; (c) film photovoltaïque organique (source : [www.filmphotovoltaique.com](http://www.filmphotovoltaique.com)).

monocristallin ou polycristallin. Ces cellules ont des rendements élevés de conversion photovoltaïque de 26,1 % et 22,3 % respectivement [5-6]. Ce sont les cellules les plus communément utilisées puisqu'elles représentent 93 % de la production globale annuelle en 2017 (d'après le « Photovoltaics report » établi par le Fraunhofer Institute for Solar Energy fin août 2018) [7]. Elles présentent des hauts rendements mais sont rigides du fait de l'épaisseur de la couche de silicium.

La seconde génération de cellules solaires est appelée « couches minces ». Il en existe trois principaux types : les cellules en silicium amorphe, les cellules de type tellure de cadmium (CdTe) et les cellules à base de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS). Les rendements sont respectivement de 14 %, 22,1 % et 22,9 % [8-10]. Ces cellules solaires présentent l'avantage d'être potentiellement flexibles.

Les cellules de troisième génération font l'objet des développements les plus récents. Cette génération regroupe les cellules solaires à colorants, dites de Grätzel, les cellules solaires organiques et les cellules solaires à pérovskites. Les performances ont atteint récemment respectivement 11,9 % [11], 15,6 % [12] (17,3 % en tandem [13]) et 23,7 % [14]. Ces cellules peuvent être flexibles et imprimables par des technologies d'impression à bas coût [15].

### Cellule solaire organique

Une cellule solaire organique est un dispositif qui se comporte comme une diode constituée d'une couche photoactive absorbante de la lumière comprise entre des couches de transport et des électrodes (figure 2). La couche active est composée d'un matériau accepteur et d'un donneur d'électrons. La grande majorité des polymères et copolymères  $\pi$ -conjugués (semi)conducteurs possèdent ainsi le caractère de donneur d'électrons ou de type p (figure 2). La couche active peut être dite à hétérojonction planaire ou à hétérojonction volumique. L'hétérojonction planaire consiste à déposer en bicouche le matériau donneur et le matériau accepteur. Dans le cas de l'hétérojonction volumique, les deux matériaux sont mélangés dans un solvant et déposés simultanément. Les cellules solaires à hétérojonction volumique sont les plus utilisées puisqu'elles permettent une meilleure dissociation des excitons. En effet, les interfaces donneur-accepteur sont plus nombreuses, ce qui permet à l'exciton d'en atteindre une plus rapidement, évitant ainsi sa recombinaison.

### Cellule solaire à pérovskite ou hybride

Les cellules solaires à pérovskite ou hybrides ont atteint au cours de la dernière décennie des performances comparables au matériau de référence dans le domaine du photovoltaïque, à savoir le silicium cristallin, avec des rendements de l'ordre de 25 %. Parmi les nombreux défis qui restent à relever, celui de la stabilité de ces cellules revêt un enjeu majeur en vue de leur développement à grande échelle. Récemment, nous avons montré que les polymères et en particulier des sels de poly(vinyl butyl imidazolium)-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (PVBI-TFSI) pouvaient jouer un rôle déterminant dans la couche de transport des charges positives [16]. Ainsi, des rendements de conversion énergétique de l'ordre de 20 % et une stabilité améliorée sont des résultats obtenus prometteurs pour le futur de cette technologie.

Les grands enjeux qui attendent les polyméristes dans ce domaine du photovoltaïque concernent d'une part les polymères dits accepteurs d'électrons ou de type n, et d'autre part les (co)polymères d'interfaces pour améliorer notamment la durée de vie des dispositifs [17]. Il convient de noter ici les bons résultats obtenus avec les polymères à base de synthons de type aromatique-diimide (e.g. aromatique : naphthalène, pérylène) comme matériaux polymères de type n qui ont permis de développer notamment des cellules solaires organiques « tout polymère » [18-19].

Enfin, un défi majeur consisterait aussi à mettre en place une stratégie de recyclage des dispositifs et/ou à la biodégradation des ingrédients des cellules photovoltaïques organiques, avec notamment un choix judicieux de matériaux d'interfaces et le recours autant que faire se peut à la « chimie verte » [20]. Cette problématique n'est pas ou est peu investiguée aujourd'hui.

### La thermoélectricité

Parmi les différents systèmes d'énergie renouvelable potentiels, la thermoélectricité est une autre solution capable de transformer l'énergie thermique résiduelle directement en électricité, améliorant l'efficacité thermique globale du système. Toutefois, compte tenu du rendement énergétique relativement faible des dispositifs thermoélectriques actuels, cette forme de récupération d'énergie durable n'a pas encore connu une forte pénétration dans le contexte du défi énergétique mondial actuel et de la crise environnementale

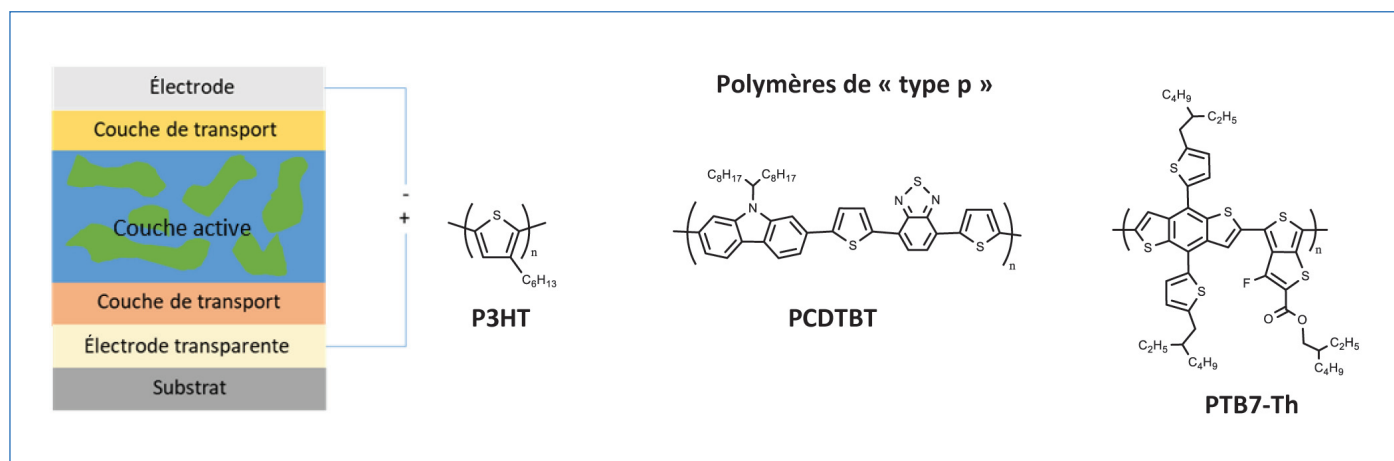


Figure 2 - Structure classique d'une cellule solaire avec une couche active à hétérojonction volumique (gauche) et exemples de (co)polymères « donneurs » d'électrons (droite) : P3HT : poly(3-hexylthiophène) ; PCDTBT : poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl)-2',1',3'-benzothiadiazole] ; PTB7-Th : poly[(2,6'-4,8-di(5-éthylhexylthiényl)benzo[1,2-b;3,3'-b]dithiophène)[3-fluoro-2[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéo[3,4-b]thiophényl]).

connexe. En fait, compte tenu des rendements énergétiques possibles, l'utilisation de générateurs thermoélectriques (TEG) (figure 3) peut être plus prometteuse dans les appareils personnels à faible consommation d'énergie, comme les vêtements intelligents, les téléphones cellulaires, les appareils de suivi du conditionnement physique, etc.

À cet égard, les chercheurs ont constamment essayé d'obtenir une amélioration significative de l'efficacité des dispositifs thermoélectriques [21]. Actuellement, les TEG sont principalement fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs inorganiques en raison de leurs propriétés thermoélectriques supérieures. Cependant, certains de ces matériaux inorganiques sont constitués d'éléments peu abondants dans la croûte terrestre (e.g. bismuth, tellure).

De plus, leur poids relativement élevé est un facteur limitant pour les applications intégrées et leur faible « processabilité », leur toxicité élevée et leur coût élevé (e.g. environ 800 \$/kg pour le tellure de bismuth) posent problème pour les futures utilisations de dispositifs. Enfin, les températures opérationnelles restent souvent élevées (> 100 °C).

La thermoélectricité combine deux phénomènes dans un matériau : le transfert de chaleur (« thermo ») et le transfert d'électrons (« électricité »). Les systèmes thermoélectriques peuvent soit convertir directement en électricité, soit convertir une électricité en source de refroidissement. La performance des matériaux thermoélectriques est caractérisée par la figure de mérite  $ZT = S^2\sigma/\kappa$ , un paramètre sans dimension introduit pour la première fois par Edmund Altenkirch en 1909 [22]. La figure de mérite à une température donnée,  $T$ , contient le coefficient de Seebeck,  $S$ , la conductivité électrique,  $\sigma$ , et la conductivité thermique,  $\kappa$ . Le produit dans le numérateur,  $S^2\sigma$ , est connu comme le facteur de puissance (PF) et est utilisé pour évaluer et comparer le potentiel des matériaux thermoélectriques, en particulier lorsque la mesure de la conductivité thermique est problématique, comme dans le cas de films minces.

Ces dernières années, l'intérêt pour les polymères conducteurs pour les applications thermoélectriques s'est intensifié grâce à leur combinaison unique de propriétés. Les polymères semi-conducteurs peuvent avoir une conductivité électrique élevée de  $\sim 1\ 000\ \text{S/cm}$  et une conductivité thermique relativement faible de  $\sim 0,1\text{-}1\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  par rapport à celle des semi-conducteurs inorganiques conventionnels ( $\sim 1\text{-}100\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). De plus, par rapport aux matériaux inorganiques, les polymères sont imprimables, flexibles, conformables et facilement évolutifs, ce qui constitue un avantage non négligeable. Cependant, comme le coefficient de Seebeck de ces polymères n'est généralement pas élevé, ils conduisent à des rendements thermoélectriques plus faibles que leurs homologues inorganiques. Enfin, de manière avantageuse, ils pourraient opérer à température ambiante.

La « famille PEDOT » (poly(3,4-éthylène dioxythiophène)) est le matériau thermoélectrique de type p le plus étudié et développé dans ce domaine. Ainsi, le PEDOT:poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) et PEDOT:p-toluènesulfonate (PEDOT:Tos, ou PEDOT:Tosylate) ont reçu la plus grande attention jusqu'à présent. PEDOT:PSS est « dispersable » dans l'eau et les suspensions (ou encres) sont disponibles sur le marché. Les premiers dispositifs incorporant des films de PEDOT:PSS ont montré une faible efficacité de conversion thermoélectrique avec des conductivités électriques inférieures à  $1\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et des coefficients Seebeck de  $\sim 15\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  [23]. Ces faibles propriétés sont liées à un excès de chaînes PSS non conductrices, nécessaires

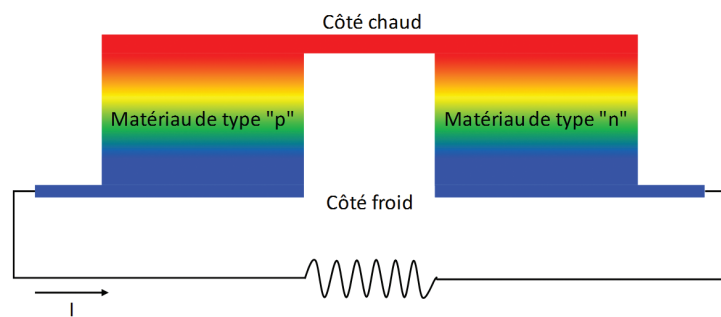


Figure 3 - Schéma d'un générateur thermoélectrique (TEG).

pour stabiliser le PEDOT dans l'eau. Les propriétés thermoélectriques, en particulier la conductivité électrique, peuvent être améliorées en éliminant l'excès de PSS par diverses méthodes développées récemment (e.g. méthodes d'extractions avec des solvants sélectifs du PSS et non du PEDOT). En outre, le coefficient de Seebeck peut être amélioré par l'ajout d'agents structurants (e.g. DMSO ou diméthylsulfoxyde).

Semblable au PEDOT:PSS, le PEDOT:Tos polymérisé de manière oxydative *in situ* a également reçu une grande attention grâce à sa bonne performance électrique, sa fabrication facile (voir ci-après) et ses caractéristiques améliorées par dopage et ingénierie structurale [24].

Semblable à la polymérisation oxydative, la polymérisation électrochimique est une méthode très intéressante parce que la polymérisation, le dopage et le traitement ont lieu simultanément. En outre, un grand choix de contre-ions est disponible, dont la solubilité dans la solution de bain électrolytique est la seule condition. Les principaux facteurs influençant la modification des propriétés de transport et de la morphologie du film sont la température, la densité et la fréquence du courant, la nature des électrolytes et les contre-ions du PEDOT. Park *et coll.* ont synthétisé du PEDOT:Tos par ce procédé [25] et obtenu un facteur de puissance record de  $1\ 270\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . Un autre exemple a été décrit par Bubnova *et coll.* [26] avec une architecture de transistors électrochimiques organiques (OECT) utilisée pour augmenter davantage le niveau d'oxydation conduisant à un coefficient de Seebeck de  $\sim 400\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  dans les échantillons PEDOT:PSS.

Il faut souligner à nouveau les possibilités qui existent pour les polyméristes en ingénierie macromoléculaire de matériaux de type n afin de développer des générateurs thermoélectriques tout polymère [27]. De plus, comme dans le cas des cellules solaires à pérovskite, les matériaux composites ou hybrides méritent une attention particulière dans l'objectif de rendre ces technologies efficaces et utilisables plus largement [28]. Il faudra alors également intégrer une approche de recyclage et/ou de dégradation aisée des dispositifs. Cette problématique n'est pas ou est peu investiguée encore aujourd'hui.

## La réfrigération

Le cycle thermodynamique qui s'appuie sur le changement d'état liquide-gaz est à la base de la réfrigération classique par compression de vapeur (VCR). De la même manière, la réfrigération électro-calorique (ECR) utilise un champ électrique pour induire une transition de phase ordre-désordre des états dipolaires où un changement de température réversible permet le pompage de la chaleur. Pour une application en réfrigération, l'effet électro-calorique (ECE) désigne le changement de température adiabatique/isotherme ( $\Delta T$ ) et le

changement d'entropie isotherme ( $\Delta S$ ) d'un matériau diélectrique polarisable en raison du changement induit par le champ électrique externe des états dipolaires.

Au cours de la dernière décennie, des progrès ont été réalisés avec notamment la découverte de matériaux présentant des ECE élevés tels que les ferroélectriques (FE) et les « relaxor » ferroélectriques (RFE), comprenant des céramiques [29] et des polymères polaires diélectriques [30]. Ainsi, les copolymères ferroélectriques poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (P(VDF-co-TrFE)) et terpolymères « relaxor » ferroélectriques poly(fluorure de vinylidène-ter-trifluoroéthylène-ter-chlorofluoroéthylène) (P(VDF-ter-TrFE-ter-CFE)) ont montré des variations de température  $\Delta T$  de l'ordre de 12 °C pour des champs électriques appliqués de 209 et 307 MV/m respectivement. L'objectif est ici de développer des matériaux fonctionnant à température ambiante avec des  $\Delta T$  élevés de l'ordre de 40 °C pour des champs électriques appliqués de l'ordre de 60 MV/m [31].

Ces résultats prouvent le fort potentiel de cette famille de polymères fluorés faciles à mettre en œuvre, de faible densité et qui peuvent être produits à grande échelle pour des besoins en refroidissement nomades et portables. En outre, l'impact environnemental de l'ECR est faible. En termes simples, un dispositif tout solide est fait d'un matériau diélectrique, qui agit comme agent de refroidissement, pris entre deux électrodes. Ainsi, l'ECR n'utilise aucun des gaz nocifs actuellement utilisés dans la VCR.

Dans ce domaine aussi, il reste de nombreux progrès à réaliser et verrous à lever pour les polyméristes – e.g. polymères dont les transitions de phases sont proches de la température ambiante, multicouches minces pour permettre des tensions appliquées plus faibles évitant ainsi le claquage des matériaux – en vue de l'entrée de ces polymères fluorés ou équivalents polaires diélectriques sur les équipements de la vie courante. Outre les avantages liés aux polymères comme leur coût, leur flexibilité, leur légèreté, il faut y associer des efficacités énergétiques et des contraintes de recyclage majeures afin de relever les défis de la transition énergétique.

- [1] O. Bubnova *et al.*, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 9345-62.
- [2] J. Shi *et al.*, Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high efficiency refrigeration, *Joule*, **2019**, *3*, p. 1200-25.
- [3] G. Yu *et al.*, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **1995**, *270*, p. 1789-91; J.J.M. Halls, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, **1995**, *376*, p. 498-500.
- [4] [www.asca.com](http://www.asca.com)
- [5] F. Haase *et al.*, Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1% efficient POLO-IBC solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, *186*, p. 184-193.
- [6] F. Schindler *et al.*, Towards the efficiency limits of multicrystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, *185*, p. 198-204.
- [7] *Photovoltaic Reports*, Fraunhofer Institute for Solar Energy and Systems, **2018**.
- [8] H. Sai *et al.*, Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *109*, 183506.

- [9] [www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en](http://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en)
- [10] [www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220\\_press.html](http://www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220_press.html)
- [11] M.A. Green *et al.*, Solar cell efficiency tables, *Prog. Photovoltaics*, **2018**, *26*, p. 3-12.
- [12] J. Yuan *et al.*, Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule*, **2019**, *3*, p. 1140-51.
- [13] L. Meng *et al.*, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science*, **2018**, *361*, p. 1094-98.
- [14] D. Zhao *et al.*, Four-terminal all-perovskite tandem solar cells achieving power conversion efficiencies exceeding 23%, *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*, p. 305-306.
- [15] <https://en.asca.com/sectors-applications-film-solar>
- [16] C. Geffroy *et al.*, p-Doping of a hole transport material via a poly(ionic liquid) for over 20% efficiency and hysteresis-free perovskite solar cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, *3*, p. 1393-1401.
- [17] C. Renaud *et al.*, Block copolymers as a nanostructuring agent for high-efficiency and annealing-free bulk heterojunction organic solar cells, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, p. 2196-2201.
- [18] Y.-J. Hwang *et al.*, n-Type semiconducting naphthalene diimide-peryene diimide copolymers: controlling crystallinity, blend morphology, and compatibility toward high-performance all-polymer solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 4424-34.
- [19] Z. Li *et al.*, Recent advances in molecular design of functional conjugated polymers for high performance polymer solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, *99*, 101175.
- [20] L. Giraud *et al.*, Upgrading the chemistry of  $\pi$ -conjugated polymers toward more sustainable materials, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, p. 9792-9810.
- [21] B. Russ *et al.*, Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, 16050.
- [22] E. Altenkirch, On the effectiveness of the thermopile, *Physikalische Zeitschrift*, **1909**, *10*, p. 560-568.
- [23] O. Bubnova *et al.*, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, p. 429-433.
- [24] I. Petsagkourakis *et al.*, Structurally-driven enhancement of thermoelectric properties within poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films, *Sc. Reports*, **2016**, *6*, 30501.
- [25] T. Park *et al.*, Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, p. 788-792.
- [26] O. Bubnova *et al.*, Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 16456-59.
- [27] Y. Sun *et al.*, Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, p. 932-937.
- [28] K.C. See *et al.*, Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, p. 4664-67.
- [29] A.S. Mischenko *et al.*, Giant electrocaloric effect in thin-film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ , *Science*, **2006**, *311*, p. 1270-71.
- [30] B. Neese *et al.*, Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature, *Science*, **2008**, *321*, p. 821-823.
- [31] F. Le Goupil *et al.*, Enhanced electrocaloric response of vinylidene fluoride-based polymers via one-step molecular engineering, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, <https://doi.org/10.1002/adfm.202007043>.

**Georges HADZIOANNOU**,  
Professeur à l'Université de Bordeaux.

**Éric CLOUTET\***,

Directeur de recherche CNRS, Université de Bordeaux.  
Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629,  
CNRS-Université de Bordeaux-Bordeaux INP, Pessac.

\*eric.cloutet@u-bordeaux.fr