



Design de polymères conjugués pour des applications dans le photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire

Alexis Fradon

► To cite this version:

Alexis Fradon. Design de polymères conjugués pour des applications dans le photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0310 . tel-01956974v1

HAL Id: tel-01956974

<https://theses.hal.science/tel-01956974v1>

Submitted on 17 Dec 2018 (v1), last revised 20 Dec 2018 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ POLYMERES

Par Alexis FRADON

**Design de polymères conjugués pour des applications dans le
photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire**

Sous la direction de : Cyril BROCHON et Frédéric CASTET

Date de soutenance le 30 novembre 2016

Membres du jury :

M. TOUPANCE, Thierry, Professeur, ISM, Université de Bordeaux
Mme. SEREIN-SPIRAU, Françoise, Professeur, AM2N, ENSC de Montpellier
M. CORNIL, Jérôme, Directeur de Recherche, LCNM, Université de Mons
Mme. HISSLER, Muriel, Professeur, SCR, Université de Rennes1
M. BROCHON, Cyril, Maître de conférences, LCPO, Université de Bordeaux
M. CASTET, Frédéric, Professeur, ISM, Université de Bordeaux
M. CLOUTET, Eric, Directeur de recherches, LCPO, Université de Bordeaux

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Invité

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement de trois années de recherches menées conjointement entre le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) et n'aurait pas été possible sans l'aide et la collaboration d'un grand nombre de personnes. Tout d'abord, je voudrais remercier la région Aquitaine d'avoir financé ce projet. Ensuite, je tiens à remercier les Professeurs Henri Cramail, Sébastien Lecommandoux, Philippe Garrigues et Eric Fouquet pour m'avoir accepté au sein de leurs laboratoires. Je remercie aussi tout particulièrement les Professeurs Georges Hadziioannou, Alain Fritsch et Pascal Larregaray pour m'avoir accueilli au sein des équipes du B8 et THEO.

Je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse, Dr. Cyril Brochon et Pr. Frédéric Castet pour m'avoir choisi, confié ce projet d'envergure. Vous m'avez beaucoup apporté au cours de ces trois ans, par vos conseils, vos encouragements, votre soutien...

Je souhaite remercier les membres du jury, les Professeurs Thierry Toupance, Françoise Serein-Spirau, Jérôme Cornil et Muriel Hissler, pour le temps apporté à la correction de ce manuscrit comme pour les discussions au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier les collaborateurs qui sont intervenus tout au long de ce projet et sans qui tout ceci n'aurait pas été possible. D'abord, au B8, je remercie particulièrement Dr. Eric Cloutet et Dr. Eleni Pavlopoulou pour votre présence, votre écoute, vos conseils. Du côté de l'ISM, j'aimerais remercier Dr. Luca Muccioli, Dr. Cédric Crespos, Dr. Raphaël Mereau et Dr Laurent Ducasse. De manière générale, je voudrais remercier tous les permanents du LCPO comme de l'ISM. Je remercie aussi à nouveau Pr. Muriel Hissler et Dr. Matthew Duffy pour cette collaboration très enrichissante sur les phospholes.

Je remercie aussi les personnels administratifs des laboratoires (Aude, Dominique Gouzerh, Catherine, Dominique Richard, Claude, Corinne, Vicky...) sans qui beaucoup de choses se révéleraient très compliquées ainsi que toutes les personnes responsables des appareils et de certaines analyses : Philippe, Mélanie, Anne-Laure, Gérard, Cédric, Gilles...

Enfin, je voudrais remercier tous les non-permanents présents et passés du B8 et de l'équipe THEO (Guillaume; Ariana; Mumtaz; Benjamin; Pierre; Cezar; Mickaël; Jon; Laurie; Anna; Ioannis; Nicoletta; Kostantinos; Ségolène; Najim; Olga; Amélie; Camille; Alberto; Manoj; Damien; Micaela; Damien; Angelos; Alejandro; Rivo; Kornelia; Claire... et tous ceux que j'oublie mais qui se reconnaîtront) avec qui j'ai partagé tant de bons moments.

Pour finir, je remercie mes parents, ma famille, mes proches et tout particulièrement Clotilde.

Sommaire

Liste d'abréviations.....	5
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire.....	11
I.1. Généralités sur l'énergie solaire.....	13
I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et développement constant	16
I.2.1. Cellules solaires inorganiques à base de silicium	17
I.2.2. Cellules thermophotovoltaïques	18
I.2.3. Cellules CIGS.....	19
I.2.4. Cellules à colorant.....	19
I.2.5. Cellule photovoltaïque à pérovskite	19
I.2.6. Cellules solaires organiques	20
I.3. Copolymères à faible bande interdite	25
I.3.1. Généralités sur les copolymères à faible bande interdite	25
I.3.2. Utilisation d'additifs lors de la réalisation des dispositifs.....	26
I.3.3. Différents groupements riches en électrons	28
I.3.3.1. Le motif carbazole	29
I.3.3.2. Le motif benzodithiophène.....	32
I.3.3.3. Le motif cyclopentadithiophène	35
I.3.4. Différents groupements pauvres en électrons	36
I.3.4.1. Le motif diketopyrrolopyrrole	36
I.3.4.2. Le motif benzothiadiazole	37
I.3.5. Différents hétéroatomes	38
I.3.5.1. Oxygène.....	39
I.3.5.2. Phosphore	43
I.3.6. Différents groupements latéraux	44
I.3.6.1. Effet de la longueur des chaînes alkyles et de fonctions éther	45
I.3.6.2. Effet de la conjugaison	47

I.4. La chimie quantique, un outil de compréhension et de caractérisation des copolymères à faible bande interdite	49
I.5. Conclusion	53
Bibliographie	54

Chapitre 2 : Eléments de chimie quantique.....59

II.1. Introduction	61
II.2. L'équation de Schrödinger	61
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité	62
II.3.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps.....	62
II.3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.....	64
II.4. Fonctionnelles et bases	66
II.4.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	66
II.4.2. Bases d'orbitales atomiques.....	67
II.5. Prise en compte des effets de solvant	68
II.6. Méthodes d'extrapolation	69
II.7. Conclusion	71
Bibliographie	72

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds.....75

III.1. Introduction	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Synthesis and characterization of D-A-D and A-D-A compounds	79
III.2.1. Synthesis and characterization of the DAD compounds	80
III.2.2. Synthesis and characterization of the ADA compounds	81
III.3. Computational study of the structural, electronic and optical properties of the D-A-D and A-D-A compounds	82
III.3.1. D-A-D compounds	82
III.3.2. A-D-A compounds	87
III.4. Impact of the XC functional on the optical properties	92
III.5. Comparison of the experimental and theoretical absorption properties.....	96
III.5.1. D-A-D compounds	96
III.5.2. A-D-A compounds	98
III.6. Conclusion.....	100
Bibliography.....	101

Experimental details.....	102
Materials	102
Characterization techniques.....	102
General Synthetic procedures	102
Monomers and oligomers synthesis	103
 Chapter 4 : Optical properties of Donor–Acceptor conjugated copolymers: a computational study.....	117
IV.1. Introduction.....	120
IV.2. Computational methods	122
IV.3. Results and discussion	124
IV.3.1. Electronic and optical properties of the monomeric units.....	124
IV.3.2. Electronic and optical properties of increasingly large oligomers	126
IV.3.3. Extrapolation to the polymer limit	135
IV.4. Conclusions.....	138
Bibliography.....	139
Theoretical details	141
 Chapter 5: Synthesis and characterization of P(BDTBT) and P(BDTBF).....	153
V.1. Introduction	156
V.2. Polymerization using Stille coupling: effect of stoichiometry	157
V.2.1. Effect of catalytic system.....	161
V.2.2. Effect of alkyl chain.....	164
V.2.3. Effect of coupling reaction	167
V.4. Conclusion.....	170
Bibliography.....	171
Experimental Details	172
Materials and characterization techniques.....	172
General Experimental protocols	172
Experimental procedures for monomer synthesis	173
Experimental procedure for the polymerization via Stille coupling:	176
Size-exclusion chromatography performed in chloroform.....	177
Size-exclusion chromatography performed in trichlorobenzene at 140°C.....	185

Chapter 6: Synthesis and characterization of phosphole-based low band-gap polymers.....	191
VI.1. Introduction.....	194
VI.2. Monomer syntheses and polymerizations	196
VI.3. Characterizations and theoretical modeling of polymers 1-5	199
VI.3.1. P(PhTBDT), P(PhT) and P(PhBF)	199
VI.3.2. P(PhBBT)	207
VI.3.3 P(PhTF ₅)	209
VI.4. Conclusions.....	212
Bibliography.....	213
Experimental and Theoretical details.....	214
Computational methods	214
Material and characterization techniques	214
Monomers synthesis	214
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTBDT) (1)	214
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhT) (2)	217
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBF) (3).....	220
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBBT) (4).....	224
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTF ₅) (5).....	227
 Conclusion générale.....	 231

Liste d'abréviations

AE : affinité électronique

AFM : microscopie à force atomique

BBT : groupement benzobisthiazole

BDT : groupement benzodithiophène

BLA : alternance de longueur de liaison entre les simples et doubles liaisons

BF : groupement benzofurazane

BT : groupement benzothiadiazole

C27 : groupement 2,7-carbazole

C36 : groupement 3,6-carbazole

CB : chlorobenzène

CDCl₃ : chloroforme deutéré

CHCl₃ : chloroforme

CIGS : cuivre/indium/gallium/sélénium

CN : chloronaphtalène

CPDT : groupement cyclopentadithiophène

CV : voltampérométrie cyclique

Đ : dispersité

d^{CT} : distance parcourue par les électrons lors de la formation de l'exciton

DFT : Density Functional Theory, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DIH : diiodohexane

DIO : diiodooctane

DMF : diméthylformamide

DPP : groupement diketopyrrolopyrrole

EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène

EQE : External Quantum Efficiency, le ratio du nombre de charges collectées par la cellule solaire divisé par le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde

FF : facteur de forme

GGA : Generalized Gradient Approximation, l'approximation des gradients généralisés

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, la plus haute orbitale moléculaire occupée

INES : Institut National de l'Energie Solaire

IEF : Integral Equation Formalism, le formalisme d'équation intégrale

ITO : oxyde Indium-Etain

J_{SC} : densité de courant de court-circuit à tension nulle

LDA : Local Density Approximation, l'approximation de la densité locale

LSDA : Local Spin Density Approximation, l'approximation de la densité locale tenant compte du spin de l'électron

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital, la plus basse orbitale moléculaire vacante

Mn : masse molaire moyenne en nombre d'un échantillon

Mw : masse molaire moyenne en masse d'un échantillon

n-BuLi : *n*-butyllithium

NREL : National Renewable Energy Laboratory

OA : orbitale atomique

OM : orbitale moléculaire

P3HT : poly(3-hexyl)thiophène

PC₆₀BM : [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle

PC₇₀BM : [6,6]-phényl-C₇₁-butanoate de méthyle

PI : potentiel d'ionisation

q^{CT} : quantité d'électrons déplacé lors de la formation de l'exciton

RMN / NMR : Résonance Magnétique Nucléaire

SCRf : Self-Consistent Reaction Field, le principe du champ de réaction auto-cohérent

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

TCB : trichlorobenzène

TD DFT : Time-Dependent Density Functional Theory, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps

THF : tétrahydrofurane

UV : ultra-violet

V_{OC} : tension de circuit ouvert à courant nul

Δ_{PCBM} : différence d'énergie entre la LUMO du PCBM et la HOMO du matériau donneur

η : rendement de conversion photovoltaïque

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire

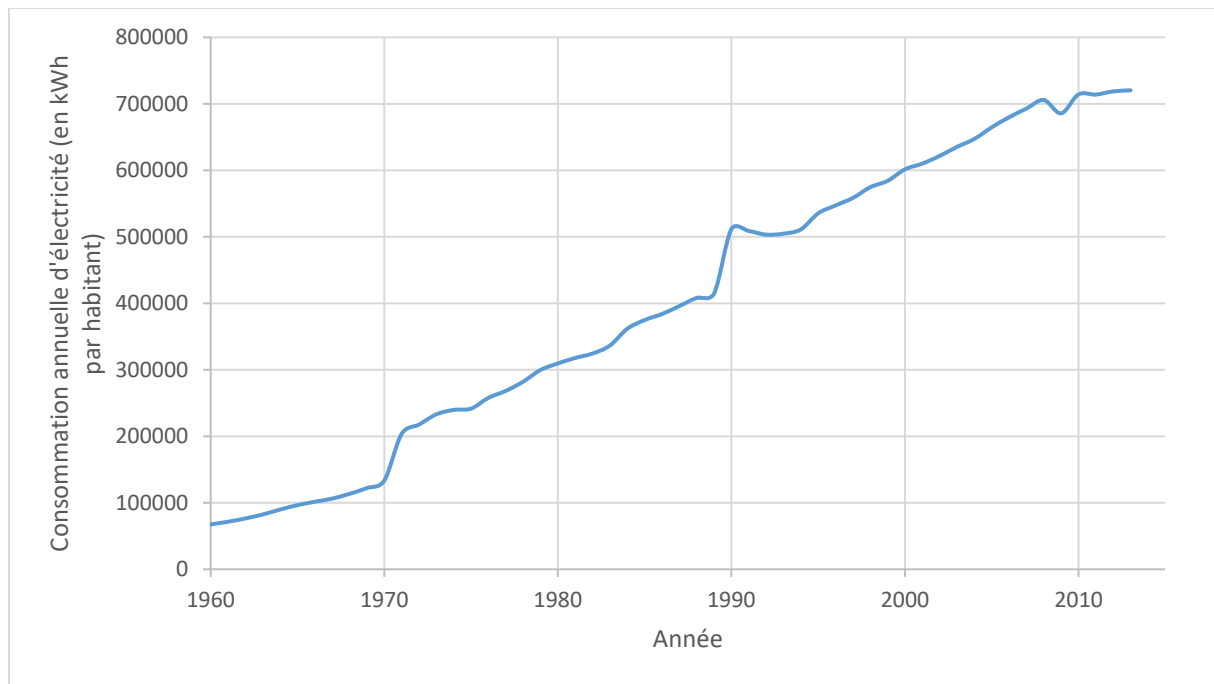


Figure 4: Consommation annuelle d'électricité par habitant depuis 1960 jusqu'à 2013

La grande majorité de l'électricité mondiale est produite par le nucléaire et par des énergies fossiles (pétrole ; gaz ; charbon). Le nucléaire produit des déchets radioactifs devant être traités et peut causer des catastrophes environnementales majeures (Three Mile Island en 1979 ; Tchernobyl en 1986 ; Fukushima en 2011) alors que les énergies fossiles sont extraites de la Terre à des profondeurs toujours plus importantes et voient leur coût augmenter régulièrement, ou brutalement (choc pétrolier de 1973, de 1979, de 2008).

L'énergie solaire, abondante et gratuite, exploitée par des panneaux photovoltaïques ne génère aucun déchet (si l'on excepte les procédés de fabrication des panneaux et leur recyclage), ce qui en fait une alternative de choix aux énergies fossiles (au même titre que l'éolien, l'hydroélectricité...). Néanmoins, en raison de sa dépendance aux conditions climatiques et des faibles rendements des panneaux photovoltaïques actuels, l'exploitation de l'énergie solaire ne représente qu'une fraction de la production mondiale d'électricité. Aussi, les enjeux de développement dans le domaine du photovoltaïque sont bien réels pour pallier ces problèmes.

Chapitre 2 : Éléments de chimie quantique
