

COMPOSITION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE D'UN MODULE PHOTOVOLTAÏQUE

Domaine de l'invention

L'invention a pour objet une composition de couche active de cellules photovoltaïques organiques d'un module photovoltaïque présentant des propriétés optimums pour cette application. La présente invention concerne également l'utilisation d'une telle composition dans des cellules photovoltaïques organiques d'un module photovoltaïque et un module photovoltaïque comprenant de telles cellules photovoltaïques.

Le réchauffement climatique, lié aux gaz à effet de serre dégagés par les énergies fossiles, a mené au développement de solutions énergétiques alternatives qui n'émettent pas de tels gaz lors de leur fonctionnement, comme par exemple les modules photovoltaïques. Un module photovoltaïque comprend une « pile photovoltaïque », cette pile étant capable de transformer l'énergie lumineuse en électricité.

Il existe de nombreux types de structures de panneaux photovoltaïques.

A l'heure actuelle, il est utilisé majoritairement des panneaux photovoltaïques dits inorganiques, c'est-à-dire fonctionnant avec une plaque de semi-conducteurs, généralement du silicium, formant une pile photovoltaïque pour piéger les photons. A titre d'exemple, une pile photovoltaïque comprend classiquement une pluralité de cellules, chaque cellule contenant un capteur photovoltaïque en contact avec des collecteurs d'électrons placés au-dessus (collecteurs supérieurs) et au-dessous (collecteurs inférieurs) du capteur photovoltaïque. Lorsque la pile photovoltaïque est placée sous une source lumineuse, elle délivre un courant électrique continu, qui peut être récupéré aux bornes de la pile.

Outre la pile photovoltaïque inorganique, on connaît également des cellules photovoltaïques de type organique, c'est-à-dire que les cellules photovoltaïques sont composées de matériaux organiques, par exemple des polymères formant la « couche active ». A l'instar des piles photovoltaïques inorganiques, ces cellules photovoltaïques organiques absorbent les photons, des paires électron-trou liées (excitons) étant générées et contribuant au photocourant. La cellule photovoltaïque comporte deux parties (dans la suite appelées « matériaux »), l'une présentant un excès d'électrons

(matériau donneur d'électrons) et l'autre un déficit en électrons (matériau accepteur d'électrons), dites respectivement dopée de type n et dopée de type p.

La pile photovoltaïque organique est moins coûteuse, recyclable et permet d'étendre l'offre à des produits souples ou des conformations diverses (par exemple tuiles de bâtiments), donnant accès à des marchés inaccessibles aux technologies classiques, notamment par leur intégration à des systèmes multifonctionnels. Néanmoins, les cellules photovoltaïques organiques souffrent jusqu'à présent d'un très faible niveau d'efficacité globale puisque le rendement de telles cellules photovoltaïques reste de façon pratique très inférieur à 5%. Par ailleurs, à l'heure actuelle, la durée de vie des cellules photovoltaïques est très limitée.

Etat de l'art

La performance et la durée de vie médiocres des cellules photovoltaïques organiques sont directement liées à un certain nombre de paramètres physico-chimiques qui posent à l'heure actuelle des difficultés.

Comme on l'a vu précédemment, une cellule photovoltaïque organique est composée d'un matériau donneur d'électrons et d'un matériau accepteur d'électrons. Or, un problème technique majeur se pose au regard du contrôle de la morphologie de mélange des matériaux donneur et accepteur d'électrons.

A l'heure actuelle, pour palier cette difficulté, la stratégie consiste à jouer sur les conditions de recuit pour obtenir la morphologie désirée. Cette étape de recuit, consistant à chauffer la couche active plusieurs minutes à des températures supérieures à environ 100°C, est une étape quasi-nécessaire pour obtenir la bonne structure. L'étape de recuit présente l'inconvénient premier d'être chronophage, et donc coûteuse, mais également constitue une limitation à l'utilisation de substrat souple (type PET) qui ne peuvent supporter des expositions thermiques trop longues sous peine de voir leurs propriétés mécaniques diminuer. Plusieurs approches ont consisté à optimiser cette étape en jouant sur les conditions opératoires, et il est également connu, par exemple du document US 2009/0229667, que l'ajout d'additifs, tels que des dithiols ou des halogénures d'alcanes, vont jouer le rôle de plastifiant lors du recuit susceptibles de migrer, mais qui ne permettent pas de stabiliser les morphologies. Néanmoins, si on souhaite obtenir des structures stables, il faut introduire des tensioactifs. On sait

notamment qu'il existe des copolymères diblocs ou triblocs possédant une séquence conjuguée ou des copolymères diblocs mais ne comportant aucune séquence conjuguée. On connaît ainsi le document US 2008/0017244 mais les copolymères à blocs jouent ici le rôle de transporteur de charges (donneur/accepteur) ainsi que de surfactant mais ne résolvent pas le susdit premier problème technique.

On connaît également le document US2010/137518 qui propose d'ajouter à la couche active une petite quantité d'un copolymère di-bloc composé d'un bloc donneur d'électrons et d'un second bloc greffé de façon covalente avec des accepteurs d'électrons (fullerènes). Cette solution apporte des améliorations au niveau du rendement mais la synthèse de l'additif est longue et compliquée et aucun résultat satisfaisant du point de vue de la stabilité dans le temps et/ou de l'amélioration du rendement sans étape de recuit n'est obtenue.

Toutes ces solutions existantes ne sont pas très satisfaisantes concernant le contrôle ou la stabilisation de la morphologie de mélange des matériaux donneur et accepteur d'électrons.

Un autre problème majeur réside dans la faible efficacité des couches actives de cellules photovoltaïques organiques qui ne dépassent que très rarement les 5% de rendement. Or, il est impératif d'augmenter ce rendement/efficacité si l'on souhaite développer les applications photovoltaïques de façon viable.

De plus, il n'existe à l'heure actuelle aucun additif capable d'améliorer le rendement, la stabilité de la cellule solaire organique et d'éliminer en même temps l'étape de recuit.

Brève description de l'invention

La présente invention entend remédier aux problèmes des cellules photovoltaïques organiques de modules photovoltaïques de l'art antérieur en proposant une composition de couche active d'une cellule organique comprenant un copolymère à architecture linéaire d'un type particulier.

Il a été constaté par la demanderesse, après diverses expériences et manipulations, qu'une structure particulière pouvait seule présenter des résultats optimaux permettant d'améliorer la compatibilisation d'un mélange entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons dans une cellule solaire/photovoltaïque organique que

ce soit en terme de performance (rendement énergétique) et en terme de stabilité (durée de vie augmentée de la cellule photovoltaïque organique). Ainsi, la structure optimum de la couche active est obtenue plus facilement, et de manière plus durable (morphologie stabilisée) que pour les procédés classiques (comportant une ou plusieurs étapes de recuit). En effet, il a été également montré qu'au moins un des exemples de structure particulière selon l'invention permettait non seulement d'améliorer le rendement de la cellule par rapport à la référence, mais également de le faire en s'affranchissant de l'étape de recuit. Ceci permet de gagner du temps/abaisser les coûts, au niveau du processus de fabrication, et de pouvoir élaborer des cellules sur substrats souples sans contrainte due à la température de recuit. La présente invention concerne donc l'amélioration de chacune des propriétés/caractéristiques suivantes :

- (a) de l'efficacité,
- (b) des conditions de fabrication,
- (c) de la stabilité de cellules photovoltaïques organiques grâce à l'action d'un additif copolymère jouant le rôle de compatibilisant et agent nano structurant.

Ainsi, la présente invention concerne une composition d'une couche active d'une cellule photovoltaïque organique comprenant :

- un matériau donneur d'électrons consistant en un polymère conjugué ;
- un matériau accepteur d'électrons ;

caractérisée en ce que la couche active comprend un copolymère à architecture linéaire comportant :

- de deux à cinq blocs dont au moins deux blocs de nature chimique différente ;
- deux blocs consécutifs étant de nature chimique différente ;
- chaque bloc présentant une masse molaire comprise entre 500 g/mol et 50000 g/mol ;
- aucun desdits blocs n'étant lié par une liaison covalente avec le matériau accepteur d'électron.

On entend par l'expression « à structure linéaire » le fait que les blocs de polymères formant le susdit copolymère s'étendent en constituant une chaîne continue de polymères présentant uniquement deux extrémités, par opposition avec une structure tridimensionnelle qui présente au moins trois extrémités.

On entend par l'expression « nature chimique différente » le fait que les composés ou éléments n'appartiennent pas à la même famille chimique au sein de l'ensemble général des polymères thermoplastiques. A titre d'exemples, l'homme du métier distingue notamment les natures chimiques suivantes : les polyamides, les polyamide-imide, les polyesters saturés, les polycarbonates, les polyoléfinés (basse et haute densité), les polyesters carbonate, les polyéthers cétone, les polyesters carbonate, les polyimides, les polycétones, les polyéthers aromatiques, etc... .

Grâce à la structure contrôlée du copolymère à architecture linéaire selon l'invention (nombre de blocs de polymères définis et faible), l'un des blocs va se positionner dans le matériau donneur d'électrons tandis que l'autre bloc polymère du copolymère va se positionner dans le matériau accepteur d'électrons (cf. figures 3 et 4). Ainsi, le copolymère selon l'invention agit comme un tensioactif (minimisation de la différence d'énergie existant entre les matériaux donneur et accepteur d'électrons) particulièrement intéressant en diminuant la taille des domaines dans chacun des deux matériaux, ce qui rend l'ensemble de la couche active plus stable et donne de meilleures performances.

D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention sont précisées dans la suite :

- de façon particulièrement avantageuse, le susdit copolymère comprend un bloc unique consistant en un polymère conjugué ;
- le polymère conjugué formant le matériau donneur d'électron et/ou le susdit bloc unique consistant en un polymère conjugué du copolymère à blocs consiste en du poly-(3-hexylthiophène) ;
- avantageusement, le matériau accepteur d'électrons consiste en au moins un fullerène, de préférence du [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM) ;
- l'un au moins des blocs du susdit copolymère consiste en un polystyrène ;
- l'un au moins des blocs du susdit copolymère consiste en un polyacrylate d'alkyle, de préférence du poly(acrylate de n-butyle), ou en un polyisoprène ;
- l'un au moins des blocs du susdit copolymère présente une Tg inférieure à 0°C, de préférence comprise entre -120°C et -50°C ;
- le copolymère à bloc consiste en le poly(3-hexyle thiophène-*b*-isoprène), le poly(3-hexyle thiophène-*b*-styrène) ou le poly(styrène-*b*-isoprène).

L'invention se rapporte à l'utilisation de la composition telle que décrite précédemment dans les cellules photovoltaïques organiques d'un module photovoltaïque.

En outre, l'invention se rapporte aussi à un module photovoltaïque présentant au moins une couche formant encapsulant comportant une pile photovoltaïque, consistant en une pluralité de cellules photovoltaïques organiques comportant chacune une couche active, apte à générer de l'énergie électrique, et une couche formant un « backsheet » ou panneau arrière, la composition de ladite couche active est telle que décrite ci-dessus.

Description des Figures annexées

La description qui va suivre est donnée uniquement à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 1 illustre le rendement photovoltaïque (PCE) en fonction de la fraction massique en copolymère dans la couche active pour deux différents exemples de copolymères à blocs linéaires ;

- la figure 2 illustre le rendement photovoltaïque normalisé (PCE normalisé) en fonction du temps d'illumination ;

- la figure 3 est une représentation schématique d'une cellule solaire, la couche active étant constituée d'un mélange d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électrons ; ce schéma représente un type de cellule testée dans le cadre de cette invention, en aucun cas, l'invention n'est limitée à ce type de cellule, qui est juste un exemple de réalisation, et que l'on pourra appliquer l'invention à tous autres types de cellules, notamment des cellules de structure inversée par rapport à celle ci.

- la figure 4 est une représentation schématique d'une interface entre les deux matériaux de la couche active, stabilisée par le copolymère à blocs, cet ensemble constituant la couche active selon l'invention.

- la figure 5 est une représentation graphique de l'évolution du rendement photovoltaïque en fonction du taux de copolymère (P3HT-b-P4VP) ajouté dans la couche active.

Description détaillée de l'invention

La composition de la couche active selon l'invention comprend, dans sa définition générale :

- un matériau donneur d'électrons consistant en un polymère conjugué ;
- un matériau accepteur d'électrons comme par exemple un dérivé du C₆₀ (fullerène) ;

caractérisée en ce que la couche active comprend un copolymère à architecture linéaire, comportant de deux à cinq blocs dont au moins deux blocs de nature différente ayant chacun une masse molaire comprise entre 500 g/mol et 50000 g/mol.

S'agissant du matériau donneur d'électrons, il consiste en un polymère conjugué.

On entend par l'expression « polymère conjugué » des polymères conjugués possédant une structure électronique caractéristique dite « structure de bande ». Ces polymères sont marqués par la présence sur le squelette d'une alternance entre double et simple liaisons.

A titre d'exemple non limitatif de polymères conjugués, on peut citer le polyacétylène, le polypyrrole, le polythiophène, le polyphénylène et la polyaniline mais de manière plus générale, les polymères conjugués regroupent trois familles principales :

- les poly(p-phénylène vinylène) (PPV), par exemple le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyle-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) ou le poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MDMO-PPV) ;
- les polythiophènes (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre, par exemple le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)
- les polyfluorènes, par exemple le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorène)-alt-5,5-(4,8,7,8-tétrathiényl-2,5,10,11-benzothiadiazole)] (PFTBT).

Parmi tous les polymères conjugués qui peuvent être choisis pour entrer dans la composition selon la présente invention, la demanderesse a une préférence pour le poly(3-hexylthiophène) (P3HT).

La préparation d'un polymère conjugué est bien connue de l'homme du métier.

On citera, à titre d'exemple, la synthèse du poly(3-hexylthiophène) qui est abondamment décrite dans la littérature. De plus ce polymère est disponible commercialement.

S'agissant du matériau accepteur d'électrons, il consiste en une molécule capable d'accepter les électrons.

De façon préférée, on choisira le matériau accepteur d'électrons comme étant un fullerène ou un mélange de fullerènes (C_{60}). Encore plus préférentiellement, on choisira pour le matériau accepteur d'électrons le [6,6]-phényle- C_{61} -butanoate de méthyle (PCBM, composé connu de l'homme du métier et déjà commercialisé).

S'agissant du copolymère à bloc, il possède une architecture linéaire, c'est-à-dire un enchaînement d'au moins deux blocs (ou séquences) différents. Bien entendu, l'ordre des blocs indiqué ci-dessous n'est donné qu'à titre indicatif et ne traduit pas forcément l'ordre réel d'enchaînement ; ces blocs pouvant être intervertis à volonté.

Le premier bloc consiste en un polymère de structure classique, non conjugué, de type vinylique (et notamment styrénique, acrylique ou méthacrylique), polyoléfine saturée ou polyoléfine insaturée. De façon préférée, on choisira ce premier bloc du copolymère à architecture linéaire comme étant du polystyrène (PS) ou du polyisoprène (PI).

S'agissant du second bloc polymère du copolymère à architecture linéaire, il consiste en un polymère différent de celui du premier bloc pouvant être soit de structure classique, non conjugué, de type vinylique (et notamment styrénique, acrylique ou méthacrylique), polyoléfine saturée ou polyoléfine insaturée soit un polymère conjugué

semi-conducteur. Dans ce dernier cas où le second bloc consiste en un polymère conjugué, aucun autre bloc du copolymère ne pourra consister en un polymère conjugué, identique ou non.

De façon préférée, on choisira ce second bloc du copolymère à architecture linéaire comme étant du polyisoprène (PI), du polystyrène (PS) ou du poly(3-hexyle thiophène) (P3HT).

S'agissant des éventuels blocs suivants (troisième, quatrième et cinquième blocs) du copolymère à architecture linéaire, le cas échéant, ils consistent en un polymère différent de celui du premier bloc, de structure exclusivement non conjugué, de type vinylique (et notamment styrénique, acrylique ou méthacrylique), polyoléfine saturée ou polyoléfine insaturée. Dans l'invention, il est particulièrement important que deux blocs consécutifs soient différents.

De façon préférée, on choisira également les troisième, quatrième et cinquième bloc différents du second bloc du copolymère à architecture linéaire comme étant du polyisoprène (PI), du polystyrène (PS), un dérivé du polystyrène comme la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) ou un polyacrylate d'alkyle. Bien entendu, l'invention prévoit qu'il n'y ait que deux blocs et l'ajout d'un troisième, quatrième et cinquième blocs n'est que facultative.

A titre d'exemple non limitatif du copolymère à architecture linéaire selon l'invention, on pourra trouver les copolymères suivants :

- le Poly(styrène-*b*-méthyle méthacrylate) (PS-PMMA)
- le Poly(styrène-*b*-butadiène) (PS-PB)
- le Poly(styrène-*b*-isoprène) (PS-PI)
- le Poly(styrène-*b*-2vinylpyridine) (PS-P2VP)
- le Poly(styrène-*b*-4vinylpyridine) (PS-P4VP)
- le Poly(éthylène-*b*-éthyle éthylène) (PE-PEE)
- le Poly(éthylène-*b*-éthyle propylène) (PE-PEP)
- le Poly(éthylène-*b*-styrène) (PE-PS)
- le Poly(éthylène-*b*-butadiène) (PE-PB)
- le Poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-PB-PS)

- le Poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène) (PS-PI-PS)
- le Poly(styrène-*b*-éthylène-*b*-styrène) (PS-PE-PS)
- le Poly(styrène-*b*-(éthylène-*co*-butylène)-*b*-styrène) (PS-PEB-PS)
- le Poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-méthyle méthacrylate) (PS-PB-PMMA)
- le Poly(2vinylpyridine-*b*-isoprène-*b*-styrène) (P2VP-PI-PS)
- le Poly(éthylène oxyde-*b*-propylène oxyde-*b*-éthylène oxyde) (PEO-PPO-PEO)
- le Poly(styrène-*b*-acide acrylique) (PS-PAA)
- le Poly(styrène-*b*-éthylène oxyde) (PS-PEO)
- les multiblocs du type Poly(éther-*b*-ester) ; poly(amide-*b*-éther) ; polyuréthanes.

Pour le copolymère à blocs de l'invention, on choisira néanmoins de préférence les copolymères suivants :

- Poly(3-hexyle thiophène-*b*-isoprène) (P3HT-*b*-PI) : exemple n°1
- Poly(3-hexyle thiophène-*b*-styrène) (P3HT-*b*-PS) : exemple n°2
- le Poly(styrène-*b*-isoprène) (PS-*b*-PI) : exemple n°3
- Poly(3-hexyle thiophène-*b*-4vinylpyridine) (P3HT-*b*-P4VP) : exemple n°4

Selon une possibilité offerte par l'invention, comme évoqué précédemment, l'un des blocs du copolymère (le deuxième bloc) peut être constitué d'un polymère conjugué. Cette option (qui correspond aux exemples préférés 1 et 2) est, comme on verra dans la suite, particulièrement avantageuse, en particulier au regard du rendement ou de l'efficacité de la couche active de la cellule photovoltaïque organique.

La fabrication du copolymère à structure linéaire comportant de deux à cinq blocs est réalisée de façon classique et bien connue de l'homme du métier. On citera à titre d'exemples non limitatif la polymérisation anionique, la polymérisation radicalaire contrôlée, la polyaddition ou condensation.

Concernant les trois exemples de copolymères préférés, ils peuvent être obtenus selon les procédés suivants :

Synthèse du P3HT-*b*-PI (exemple 1) :

La synthèse du P3HT-*b*-PI consiste en la désactivation du polyisoprène (PI) vivant synthétisé par polymérisation anionique, bien connu de l'homme du métier, sur le P3HT fonctionnalisé brome en bout de chaîne, également bien connu de l'homme du métier (McCullough Macromolecules 2005) en présence de méthoxyéthanol de lithium

qui augmente la réactivité de l'ion polyisoprényle en cassant les agrégats de polyisoprényllithium. Cette opération s'effectue en solvant anhydre et sous atmosphère contrôlée (vide, azote ou argon) selon un procédé bien connu de l'homme du métier.

Synthèse de P3HT-*b*-PS (exemple 2) :

La synthèse du P3HT-*b*-PS peut être réalisée par deux voies. La première est un couplage de « chimie clic » (cycloaddition alcyne/azoture de Huisgen) entre le P3HT terminé alcyne et le polystyrène (PS) synthétisé par ATRP avec un amorceur fonctionnalisé azoture déjà décrit dans la littérature (Urien, M.; Erothu, H.; Cloutet, E.; Hiorns, R. C.; Vignau, L.; Cramail, H. *Macromolecules* 2008, 41, (19), 7033-7040). La seconde voie consiste en la désactivation du PS vivant synthétisé par polymérisation anionique (cette opération étant bien connue de l'homme du métier) sur le P3HT fonctionnalisé aldéhyde en bout de chaîne dont la synthèse est décrite dans la littérature (Iovu, M. C.; Jeffries-El, M.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2006, 43, (12), 1991-2000). Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'exemple 1.

Synthèse du copolymère PS-*b*-PI (exemple 3) :

Le copolymère PS-*b*-PI est synthétisé par polymérisation anionique amorcée par le *sec*-butyllithium avec addition séquentielle des monomères (d'abord le styrène puis l'isoprène) comme cela est bien connu de l'homme du métier (Fetters, L. J.; Luston, J.; Quirk, R. P.; Vass, F.; N., Y. R., *Anionic Polymerization*. 1984).

Synthèse de P3HT-*b*-P4VP (exemple 4) :

La synthèse du monomère 2,5-dibromo-3-hexylthiophène est connue par l'homme du métier. La synthèse du Poly(3-hexylthiophène) terminé ω -allyle est connue par l'homme du métier. La synthèse du Poly(3-hexylthiophène) terminé ω -hydroxyle est connue par l'homme du métier.

La synthèse du Poly(3-hexylthiophène) terminé ω -acrylate s'opère comme suit :

Dans un ballon bicol avec une sortie diazote/vide, préalablement séché au décapeur thermique sous vide et surmonté d'une burette de tétrahydrofurane (THF) fraîchement distillé, il faut introduire 280 mg de P3HT terminé ω -hydroxyle de masse $M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ (0,14 mmol) sous flux de diazote. Il faut ensuite faire trois cycles de

vide/diazote puis laisser le ballon sous vide et ajouter 50 mL de THF. Enfin, il faut laisser agiter pendant au moins 30 min à 40°C afin de bien solubiliser le polymère. A la suite de cette étape, il faut revenir à température ambiante puis ajouter sous flux de diazote à l'aide d'une seringue purgée, 2,2 mL de triéthylamine (15,5 mmol). Ensuite, il est nécessaire de laisser agiter pendant 15 minutes pour refroidir alors le milieu réactionnel à 0°C. Enfin, il faut ajouter alors le chlorure d'acryloyle goutte-à-goutte via une seringue purgée. Puis, il est nécessaire de laisser agiter pendant 24 heures en laissant revenir le milieu réactionnel à température ambiante. En fin de réaction, précipiter le polymère dans le méthanol froid (500 mL). Enfin, comme dernière étape, il est nécessaire de filtrer puis sécher le produit sous vide pendant 48 heures à température ambiante.

La synthèse du Poly(3-hexylthiophène) terminé ω -Blocbuilder® s'opère comme suit :

Dans un Schlenk avec une sortie diazote/vide, introduire 100 mg de P3HT terminé ω -acrylate de masse $M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ (0.05 mmol) et 300 mg de Blocbuilder® (0.79 mmol, 16 équivalents). Placer une burette graduée remplie préalablement de toluène dégazé, au-dessus du Schlenk. Faire 3 cycles de vide/diazote afin de bien éliminer le dioxygène présent dans le milieu réactionnel puis ajouter 2 mL de toluène. Laisser agiter 15 min à 40°C pour solubiliser. Placer ensuite le Schlenk dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80°C et laisser sous agitation pendant 2h. En fin de réaction, placer le Schlenk dans de l'azote liquide jusqu'à ce que le milieu réactionnel revienne à température ambiante. Précipiter le produit obtenu dans 15 mL de méthanol à froid pour éliminer l'excès de Blocbuilder®. Répéter 2 fois. Le produit est ensuite filtré puis séché sous vide à 40°C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace de solvant (toluène et méthanol). Le macroamorceur ainsi obtenu est stocké dans le réfrigérateur.

Finalement, la synthèse du copolymère Poly(3-hexylthiophène)-*bloc*-Poly(4-vinylpyridine) s'opère comme suit :

Dans un Schlenk avec une sortie diazote/vide, introduire 47 mg de P3HT terminé ω -Blocbuilder® de masse $M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ (0.024 mmol). Placer une burette graduée remplie préalablement de 4-vinylpyridine distillée, au-dessus du Schlenk puis faire trois cycles de vide/diazote pour éliminer le dioxygène présent dans le milieu réactionnel. Ajouter 2 mL de 4-vinylpyridine (2 g, 800 équivalents) puis laisser agiter à 40°C pendant 1 heure pour solubiliser. Placer ensuite le Schlenk dans un bain d'huile préalablement chauffé à 115°C et laisser sous agitation pendant 5 min. Mettre le

Schlenk dans l'azote liquide afin de stopper la polymérisation. Une fois à température ambiante, précipiter le copolymère dans 20 mL d'éther de diéthylyle à froid. Filtrer puis sécher sous vide à 90°C pendant 24 heures afin d'éliminer les monomères résiduels.

Un exemple de réalisation de la formulation revendiquée par la présente invention consiste au procédé suivant avec le P3HT comme matériau donneur et le PCBM comme matériau accepteur :

Différentes quantités de copolymères (0 à 10% massique par rapport à la quantité de matière sèche) sont introduites dans une solution de P3HT/PCBM (mélange 1/1 en masse, concentration globale de 40 mg.mL⁻¹) dans de l'*ortho*-dichlorobenzène. Les solutions ainsi préparées sont alors laissées sous agitation pendant 16 heures à 50°C (degrés Celsius) afin d'avoir une dissolution complète. La solution ainsi obtenue (filtrée à l'aide d'une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), avec des pores de 0,2 µm de diamètre) est ensuite déposée à la tournette sur le substrat adéquat et sous atmosphère inerte. L'épaisseur de la couche active ainsi obtenue est comprise entre 80 et 100 nm (nanomètres).

On notera enfin que la composition de la couche active selon l'invention incorpore avantageusement des petites molécules se caractérisant par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. A l'instar des polymères conjugués, ces petites molécules sont des accepteurs ou des donneurs d'électrons, ce qui permet que ces derniers facilitent également le transport des charges électriques et sont susceptibles de former avec les polymères conjugués des excitons.

Ces petites molécules sont généralement ajoutées à la composition par dissolution dans le mélange contenant les autres composants (polymères).

A titre d'exemples de ces petites molécules, on citera :

- le fullerène (C₆₀) qui est un composé formé de 60 atomes de carbones et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Cette molécule est ici préférée comme ajout dans la composition selon l'invention.

- le [6,6]-phényle-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM) qui est un dérivé du fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble ;

- les nanotubes de carbones et les graphènes ;
- le pérylène consistant en un noyau aromatique d'hydrocarbures de formule chimique $C_{20}H_{12}$, par exemple le N, N'-diméthyl-3,4,9,10 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylique-diimide (PTCDI) (dérivé du pérylène avec deux atomes d'azotes, deux atomes d'oxygènes et deux groupes méthyles CH_3) ou le pérylène-3,4,9,10-tetracarboxylique-dianhydride (PTCDA) (dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène).

Dans les modules photovoltaïques, le rayonnement UV étant susceptible d'entraîner un léger jaunissement de la composition utilisée, des stabilisants UV et des absorbeurs UV tels que le benzotriazole, le benzophénone et les autres amines encombrés, peuvent être ajoutés afin d'assurer la transparence de l'encapsulant durant sa durée de vie. Ces composés peuvent être par exemple à base de benzophénone ou de benzotriazole. On peut les ajouter dans des quantités inférieures à 10% en masse de la masse totale de la composition et préférentiellement de 0,1 à 5%.

On pourra également ajouter des antioxydants pour limiter le jaunissement lors de la fabrication de l'encapsulant tels que les composés phosphorés (phosphonites et/ou phosphites) et les phénoliques encombrés. On peut ajouter ces antioxydants dans des quantités inférieures à 10% en masse de la masse totale de la composition et préférentiellement de 0,1 à 5%.

Des agents retardateurs de flamme peuvent également être ajoutés. Ces agents peuvent être halogénés ou non-halogénés. Parmi les agents halogénés, on peut citer les produits bromés. On peut également utiliser comme agent non-halogéné les additifs à base de phosphore tels que le phosphate d'ammonium, de polyphosphate, de phosphinate ou de pyrophosphate, le cyanurate de mélamine, le pentaérythritol, les zéolithes ainsi que les mélanges de ces agents. La composition peut comprendre ces agents dans des proportions allant de 3 à 40% par rapport à la masse totale de la composition.

Si cela est souhaité dans une application particulière, on peut également ajouter des pigments comme par exemple des composés colorants ou azurants dans des proportions allant généralement de 5 à 15% par rapport à la masse totale de la composition.

Concernant les autres aspects de l'invention relatifs à l'utilisation de la composition selon l'invention dans un module photovoltaïque, l'Homme de l'Art peut se référer par exemple au Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, 2003 volume 7.

On notera que la composition de la couche active selon la présente invention peut également être utilisée dans d'autres domaines que celui du photovoltaïque, à chaque fois que cette couche active est utilisée dans sa fonction première, à savoir pour transformer de l'énergie solaire en énergie électrique.

Matériaux employés pour former les formulations testées :

Dans la suite il est présenté, en relation avec les figures annexées, des tests sur des compositions selon l'invention démontrant la satisfaction de ces compositions au regard des problèmes techniques exposés précédemment, à savoir essentiellement :

1. utilisation du copolymère comme compatibilisant apportant une amélioration de l'efficacité/rendement de la couche active par optimisation de sa morphologie (problème 1) ;
2. utilisation du copolymère comme compatibilisant apportant une amélioration de l'efficacité/rendement, sans étape de recuit, de la couche active par optimisation spontanée de sa morphologie (problème 1 bis) ;
3. augmentation de la durée de vie de la cellule grâce à la stabilisation de la couche active par le copolymère (problème 2).

1) Utilisation des copolymères à architecture linéaire selon l'invention comme comptabilisant de la couche active (problème 1 susvisé) :

Obtention des formulations et films testés :

Toutes les cellules ont été élaborées et testées sous atmosphère contrôlée (absence d'oxygène et d'humidité) de la façon suivante :

Différentes quantités de copolymères (0 à 10% massique par rapport à la quantité P3HT/PCBM) sont introduites dans une solution de P3HT/PCBM (mélange 1/1 en masse, concentration globale de 40 mg.mL⁻¹) dans de l'*ortho*-dichlorobenzène. Les

solutions ainsi préparées sont alors laissées sous agitation pendant 16 heures à 50°C (degrés Celsius) afin d'avoir une dissolution complète. Par ailleurs, les substrats ITO (oxyde d'indium In_2O_3 dopé à l'étain) sur verre sont lavés dans un bain à ultrason. Ceci est réalisé dans un premier temps dans de l'acétone, puis dans l'éthanol et enfin dans de l'isopropanol. Chaque lavage dure quinze minutes. Après avoir séché et traité le substrat par UV-ozone durant quinze minutes une couche mince de PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) = PEDOT et le poly(styrène sulfonate) de sodium = PSS) a été déposée à la tournette, bien connue de l'homme du métier, à une vitesse de cinq milles tours par minute (5000 Tr / min.) et ensuite séchée dans une étuve à 110°C sous vide dynamique. L'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS est de 50 nm (nanomètre). Elle a été mesurée par exemple à l'aide d'un appareil « Alpha-step IQ Surafe Profiler ». Sur ce substrat, la couche active composée d'un mélange de P3HT:PCBM:copolymère préalablement solubilisé dans de l'*ortho*-dichlorobenzène à 50°C est déposée à la tournette sur la couche de PEDOT/PSS, à une vitesse de mille tours par minute (1000 Tr / min.). L'épaisseur de cette couche est typiquement comprise entre 80 et 150 nm. Une cathode en Aluminium (Al) est déposée par évaporation thermique sous vide ($\sim 10^{-7}$ mbar) à travers un masque. La surface active de la cellule est ainsi de 8,4 mm². Un traitement thermique à 165°C pendant 20 min est alors appliqué par l'intermédiaire d'une plaque chauffante.

Une configuration standard (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:copolymère/Al) de cellule photovoltaïque est alors obtenue. Les contacts électriques avec les cellules sont ensuite établis en utilisant un échantillonneur « Karl Suss PM5 ». Les mesures courant/tension sont acquises en utilisant par exemple un « Keithley 4200 SCS » sous une illumination de 100 mW/cm² obtenue par l'intermédiaire d'un simulateur solaire « K.H.S. Solar Celltest 575 » combiné à des filtres AM 1.5G. Toutes les procédures effectuées après la déposition de la couche PEDOT-PSS ont été réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte (diazote) avec une quantité d'eau et de dioxygène inférieure à 0,1 ppm (partie par million).

Tests réalisés sur les films :

Les mesures courant/tension obtenues en utilisant un « Keithley 4200 SCS » sous une illumination de 100 mW/cm² permettent d'obtenir les caractéristiques

optoélectroniques des cellules réalisées selon le protocole ci-dessus. A partir de ces données, on extrait le rendement photovoltaïque (PCE) pour des compositions de couche active différentes (copolymère utilisé, différentes compositions massiques de la couche active en P3HT, PCBM et copolymère). Les résultats de ces caractérisations sont résumés dans la figure 1.

Résultats des tests réalisés :

Une amélioration significative des rendements photovoltaïques (jusqu'à 30%) a été constatée pour l'addition d'une fraction massique optimisée de copolymères à blocs linéaires dans la couche active (cf. figure 1). Le meilleur résultat a été obtenu avec l'addition d'une fraction massique égale à 7% de copolymères à blocs linéaires d'architecture P3HT-*b*-PI (copolymère de l'exemple n°1) dans la couche active de P3HT:PCBM. Un rendement photovoltaïque de $4,6 \pm 0,2\%$ a été obtenu en utilisant cette formulation ce qui est à comparer avec le PCE (état de la technique, échantillon de référence) de $3,5 \pm 0,4\%$ obtenu pour la couche active P3HT:PCBM non formulée.

2) Utilisation des copolymères à architecture linéaire selon l'invention comme comptabilisant et agent direct de nano-structuration de la couche active sans autre procédé (problème 1-bis susvisé) :

Obtention des formulations et films testés :

Les substrats verre/ITO (8.4 mm²) sont nettoyés à l'acétone, à l'éthanol et à l'isopropanol successivement dans un bain à ultrasons pendant 15 min chacun. On dépose ensuite une couche d'une solution d'isopropoxyde de titane (IV) stabilisé par de l'acide chlorhydrique et diluée dans de l'éthanol par « spin-coating » au-dessus de la couche d'ITO. On laisse la cellule au contact de l'air à température ambiante pendant 1 heure afin de transformer le précurseur en TiOx. La couche active est déposée ensuite. La solution est constituée de P3HT (Plextronix), de PCBM (Solaris) ainsi qu'un certain pourcentage du copolymère P3HT-*b*-P4VP (de 0 à 10%). Le copolymère à bloc utilisé dans cet exemple possède des blocs de P3HT et P4VP de masses molaires respectives

de 2500 g/mol et 5000 g/mol. Enfin, une couche de MoO₃ ainsi que l'électrode (Argent) sont déposées par évaporation thermique.

Tests réalisés sur les films :

Les mesures courant/tension obtenues en utilisant un « Keithley 4200 SCS » sous une illumination de 100 mW/cm² permettent d'obtenir les caractéristiques optoélectroniques des cellules réalisées selon le protocole ci-dessus. A partir de ces données, on extrait le rendement photovoltaïque (PCE) pour des compositions de couche active différentes (copolymère utilisé, différentes compositions massiques de la couche active en P3HT, PCBM et copolymère).

Résultats des tests réalisés :

Les différentes compositions ont été mesurées avant et après une étape de recuit de quelques minutes à 160°C. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant, et également sur la figure 5 (en annexe).

% massique de P3HT-b-P4VP	0 ^(a)	2	4	6	8	10
Rendement sans recuit (%)	1.00	1.50	3.25	3.25	3.26	3.33
Rendement avec recuit (%)	2.75	2.75	3.00	3.25	4.30	4.15

(a) cellule de référence contenant seulement le mélange P3HT / PCBM dans la couche active

Tableau 1 : rendement photovoltaïque en fonction du taux de copolymère ajouté dans la couche active.

Comme précédemment, on observe bien une amélioration du rendement de la cellule après recuit : on passe de 2,75% à 4,30% quand 8% de copolymère sont ajoutés à la couche active.

Cependant on améliore également le rendement avant l'étape de recuit. On obtient ainsi un rendement de 3,25%, sans recuit, lorsque l'on ajoute au moins 4% de copolymère, ce qui est supérieur à la cellule de référence après recuit.

Les résultats du tableau et de la figure 5 annexée montrent bien une amélioration du rendement et des conditions de procédé de fabrication.

3) Amélioration de l'efficacité/rendement de la couche active de cellules photovoltaïques organiques (problème 2 susvisé) :

Obtention des formulations et films testés :

Des substrats de verres recouvert par de l'oxyde d'indium-étain (ITO) sont lavés dans un bain à ultrason. Ceci est réalisé dans un premier temps dans de l'acétone, puis dans l'éthanol et enfin dans de l'isopropanol. Après séchage, un traitement UV-ozone est appliqué à ces substrats pendant quinze minutes et une fine couche de PEDOT/PSS (environ 50 nanomètres) est déposée à la tournette puis séché sous vide pendant une heure à 110°C. Toutes les étapes intervenant après la déposition de la couche de PEDOT/PSS sont réalisées sous atmosphère inerte dans une boîte à gants (O_2 et $H_2O < 0,1$ ppm). Sur ce substrat, la couche active composée d'un mélange de P3HT:PCBM:copolymère préalablement dissout dans de l'ortho-dichlorobenzène à 50°C est déposée à la tournette sur la couche de PEDOT/PSS. L'épaisseur de cette couche est typiquement comprise entre 100 et 150 nm. Une cathode en Aluminium (Al) est alors déposée par évaporation thermique sous vide ($\sim 10^{-7}$ mbar) à travers un masque. La surface active de la cellule est ainsi de 8,4 mm².

Un traitement thermique sur plaque chauffante à 165°C est alors appliqué pendant vingt minutes. Une configuration standard (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:copolymère/Al) de cellule photovoltaïque est alors obtenue. Les contacts électriques avec les cellules sont ensuite établis en utilisant par exemple un échantillonneur « Karl Suss PM5 ». Les mesures courant/tension sont acquises en utilisant un « Keithley 4200 SCS » sous une illumination de 100 mW/cm² obtenue par l'intermédiaire d'un simulateur solaire « K.H.S. Solar Celltest 575 » combiné à des filtres AM 1.5G. Les cellules ont été caractérisées avant le début du cycle de dégradation afin de s'assurer du même niveau de performance initiale des cellules photovoltaïques testées.

Tests réalisés sur les films :

Les tests de stabilité et des mesures de durée de vie sur les cellules comprenant le système P3HT:PCBM:copolymère ont été réalisés. Pour ce faire, les cellules photovoltaïques sont placées sous conditions « standard » d'illumination dans une boîte à gants en atmosphère inerte. Ce standard d'éclairement est défini par un spectre AM 1.5G (inclinaison du soleil de 45°) et par une puissance lumineuse de l'ordre de 100

mW/cm². Sous illumination, les cellules solaires sont soumises à une température constante de 55°C causée l'échauffement du vitrage du simulateur solaire ; entraînant ainsi un vieillissement accéléré des cellules photovoltaïques organiques. A partir de ces mesures, la durée de vie des cellules solaires fonctionnant à température ambiante peut alors être estimée. La figure 2 rend compte de l'évolution du PCE en fonction de la durée d'illumination et permet donc d'évaluer l'amélioration de la stabilité et de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques pour différents copolymères à blocs linéaires sous illumination AM1.5G à 25°C.

Résultats des tests réalisés :

Une amélioration significative de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques (durée de vie doublée dans le cas de l'ajout de PI-*b*-PS) a été constatée avec l'addition d'une fraction massique optimisée de copolymères à blocs linéaires dans la couche active (cf. figure 2). Le meilleur résultat a été obtenu avec l'addition d'une fraction massique égale à 5% de copolymères à blocs linéaires d'architecture PI-*b*-PS dans la couche active de P3HT:PCBM pour laquelle la durée de vie de la cellule photovoltaïque a été doublée.

REVENDICATIONS

1. Composition d'une couche active d'une cellule photovoltaïque organique comprenant :

- un matériau donneur d'électrons consistant en un polymère conjugué ;
- un matériau accepteur d'électrons ;

caractérisée en ce que la couche active comprend un copolymère à architecture linéaire comportant :

- de deux à cinq blocs dont au moins deux blocs de nature chimique différente ;
- deux blocs consécutifs étant de nature chimique différente ;
- chaque bloc présentant une masse molaire comprise entre 500 g/mol et 50000 g/mol ;
- aucun desdits blocs n'étant lié par une liaison covalente avec le matériau accepteur d'électron.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le susdit copolymère comprend un bloc unique consistant en un polymère conjugué.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère conjugué formant le matériau donneur d'électron et/ou le susdit bloc unique consistant en un polymère conjugué du copolymère à blocs consiste en du poly-(3-hexylthiophène).

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau accepteur d'électrons consiste en au moins un fullerène, de préférence du [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM).

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'un au moins des blocs du susdit copolymère consiste en un polystyrène.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'un au moins des blocs du susdit copolymère consiste en un polyacrylate d'alkyle, de préférence du poly(acrylate de n-butyle), ou en un polyisoprène.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'un au moins des blocs du susdit copolymère présente une Tg inférieure à 0°C, de préférence comprise entre -120°C et -50°C.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à bloc consiste en le poly(3-hexyle thiophène-*b*-isoprène), le poly(3-hexyle thiophène-*b*-styrène), le poly(styrène-*b*-isoprène) ou le poly(3-hexyle thiophène-*b*-4-vinylpyridine).

9. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans les cellules photovoltaïques organiques d'un module photovoltaïque.

10. Module photovoltaïque présentant au moins une couche formant encapsulant comportant une pile photovoltaïque, consistant en une pluralité de cellules photovoltaïques organiques comportant chacune une couche active, apte à générer de l'énergie électrique, et une couche formant un « backsheet » ou panneau arrière, la composition de ladite couche active est selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.