



# Table Ronde sur l'Énergie

Renaud Demadrille (CEA) UMR 5819 SPRAM  
& Bruno Améduri (Inst Charles Gerhardt)



Cette présentation contient des éléments rassemblés par les deux auteurs dans un laps de temps relativement court et n'a pas la prétention d'être exhaustive.

Elle a été préparée pour dresser un panorama rapide des applications des polymères dans le domaine de l'énergie et pour servir de base à la discussion à l'occasion de cette table ronde



# Quels Domaines?

## Production/conversion

Piles à Combustible

Photovoltaïque

Electroactifs (Piézoélectriques,  
Relaxeurs,  
Actuateurs)

Thermoélectricité

## Stockage

Batteries (Li-ion, Li-S, Na-ion)

Accumulateurs

Supercondensateurs

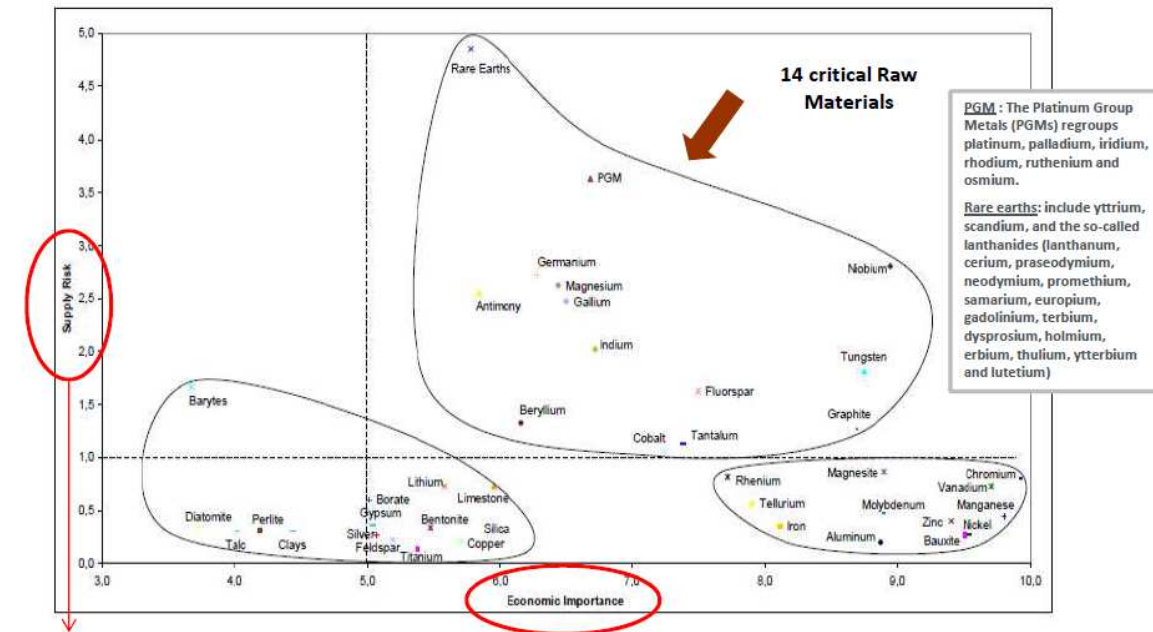
Redox Flow

Production et stockage de l'énergie sont identifiés par de nombreux pays (en Europe, Asie, Amérique) comme un enjeu majeur.

Domaine hyperactif au niveau industriel et académique

# Quels enjeux?

- Substitution des métaux critiques
- Diminution du coûts des technologies (matériaux et procédés)
- Amélioration des performances
- Diminution de l'impact environnemental
- Nouvelles applications, nouveaux marchés



→ level of concentration of worldwide production ?

Substitutability ?

Primary and secondary raw material ?

→ value-added of user sectors weighted by

their relative share in the overall use of the raw material ?

(energy and non-energy extractive sectors)

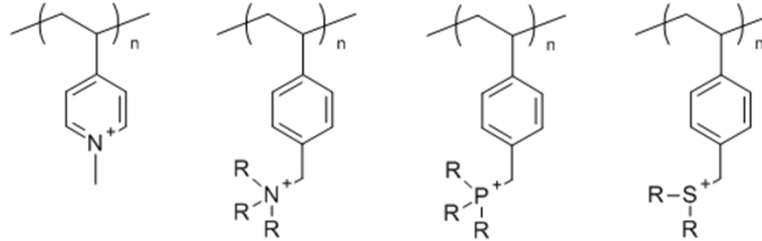
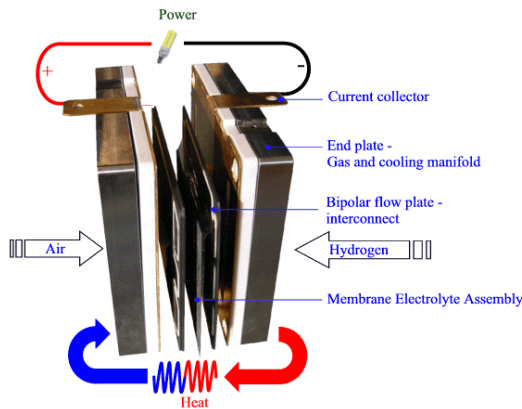
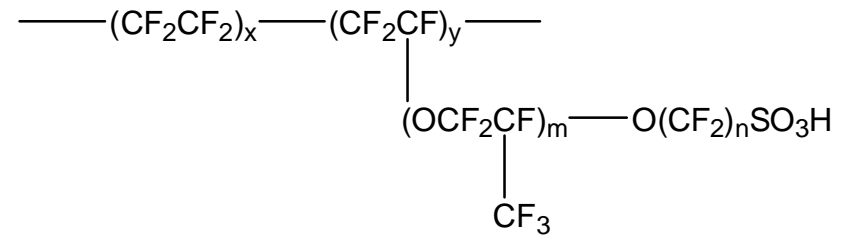


# Production : Piles à Combustible

## Membranes Protoniques, Alcalines & Semi-Ahydres

- Copolymères Aromatiques
  - sPI, sPEEK
  - sPSU, sPBI
- Copolymères Fluorés (Nafion<sup>®</sup>, Aquivion<sup>®</sup>, 3M<sup>®</sup> Membrane)

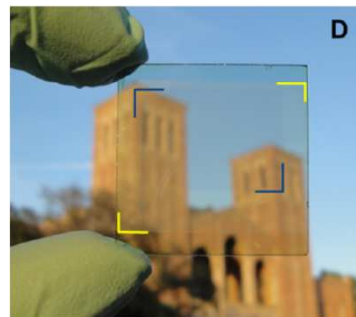
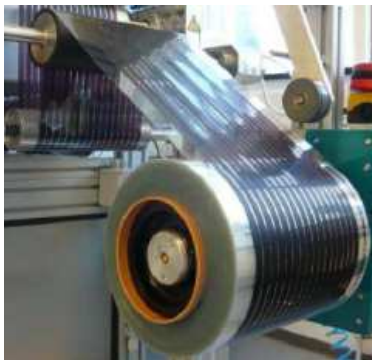
- Copolymères pour SAFC



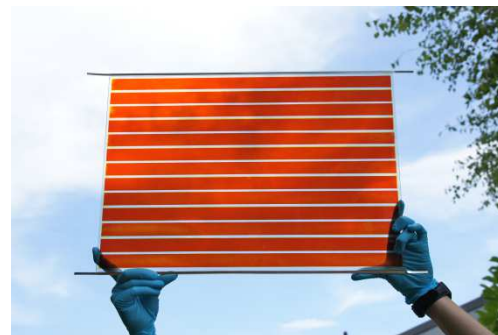
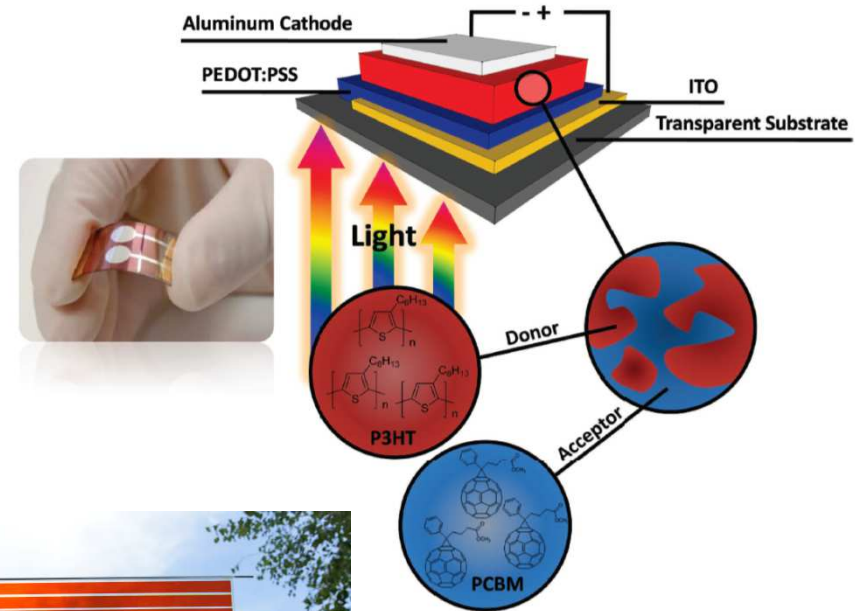


# Production : Photovoltaïque

- Polymères semi-conducteurs donneurs / accepteurs (couche active)
- Polymères interface électrode (conducteurs/ dopés)
- Transporteur charge : cellules perovskites
- Matériaux d'électrode
- Gels électrolytes (DSSC)



C.-C. Chen et al., *ACS Nano* 2012



Solaronix 2014

# Production : Photovoltaïque

Heeger et al. *Science*, 1992, 258, 1474.

- 2 Interpenetrated percolating networks
- Optimal phase segregation (10-20nm)

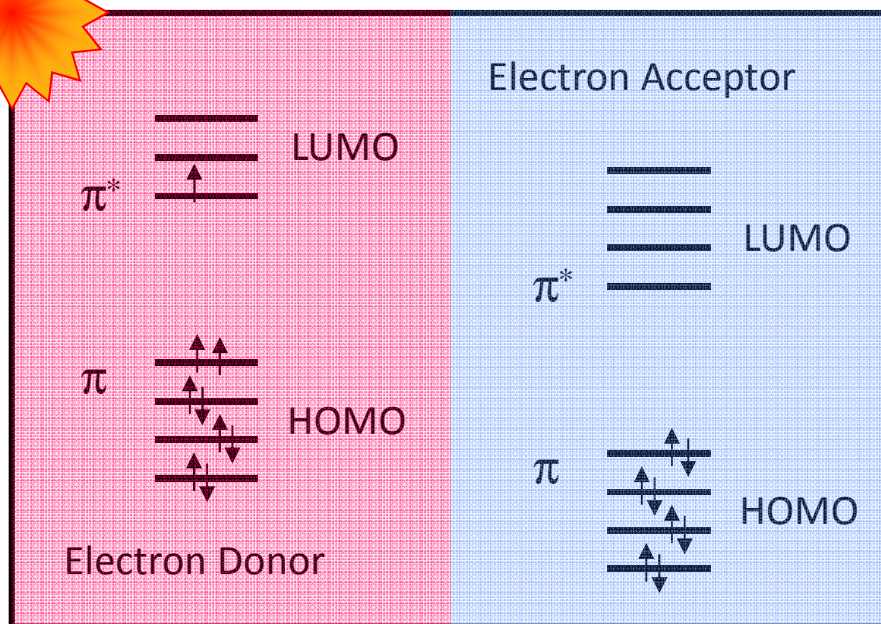


Photo-induced charge transfer

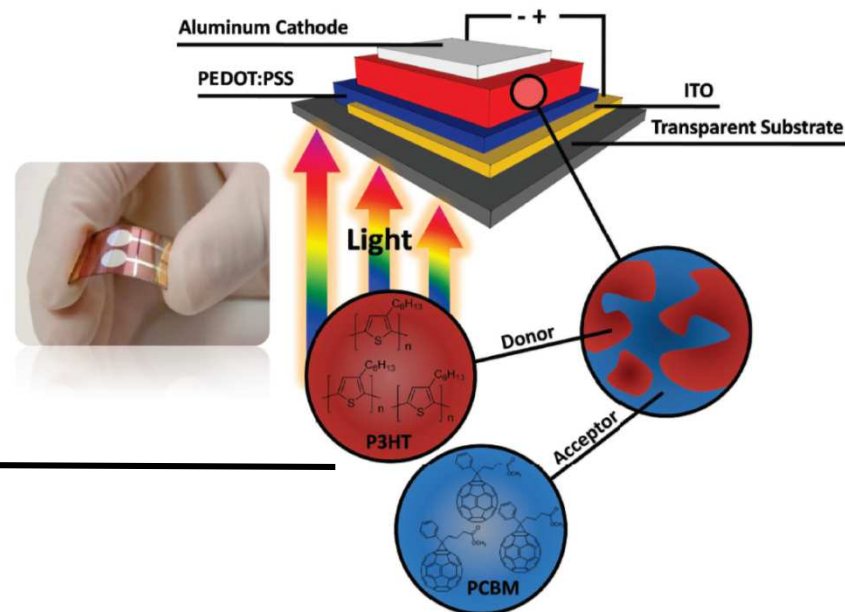
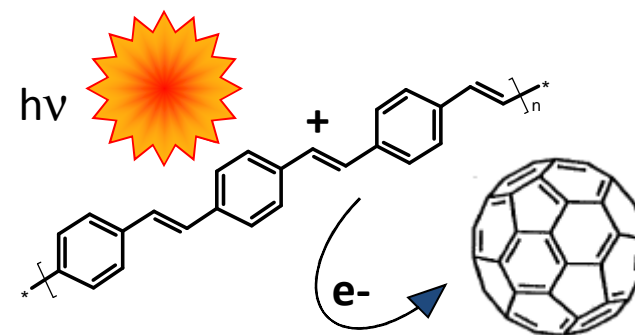
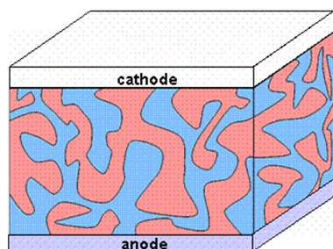


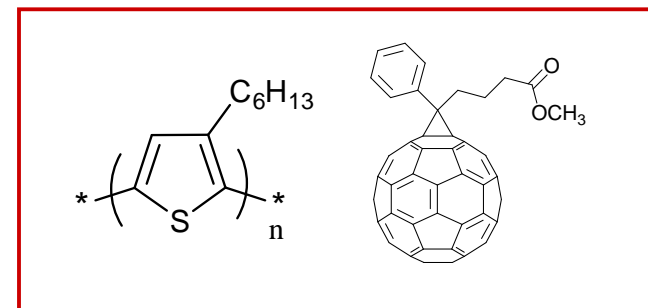
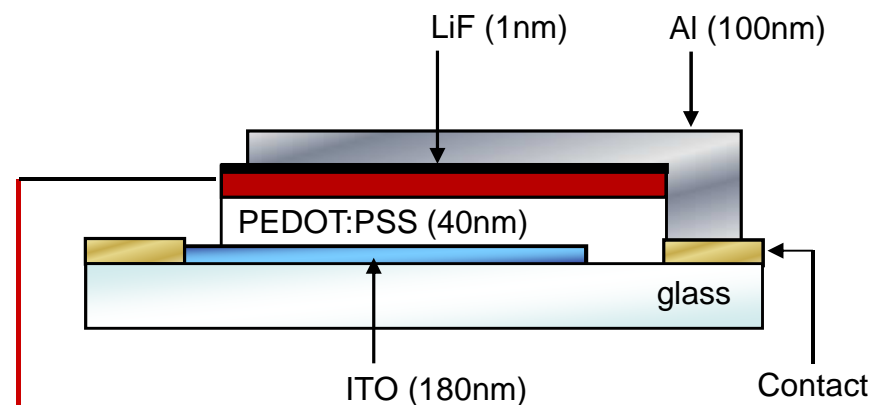
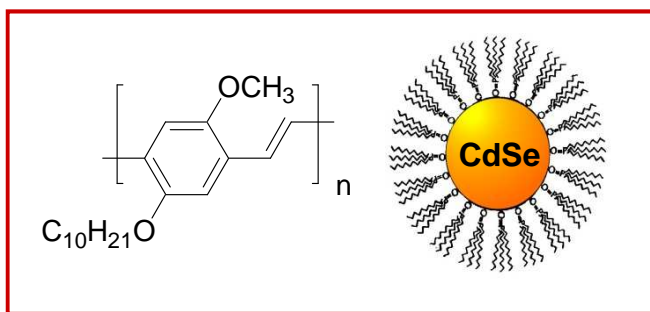
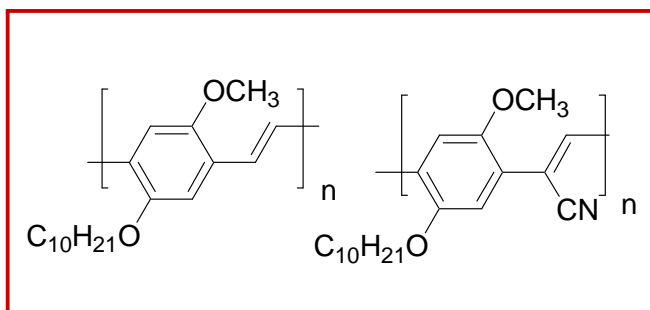
Photo-induced charge transfer  $< 10^{-12}$  s



# Production : Photovoltaïque



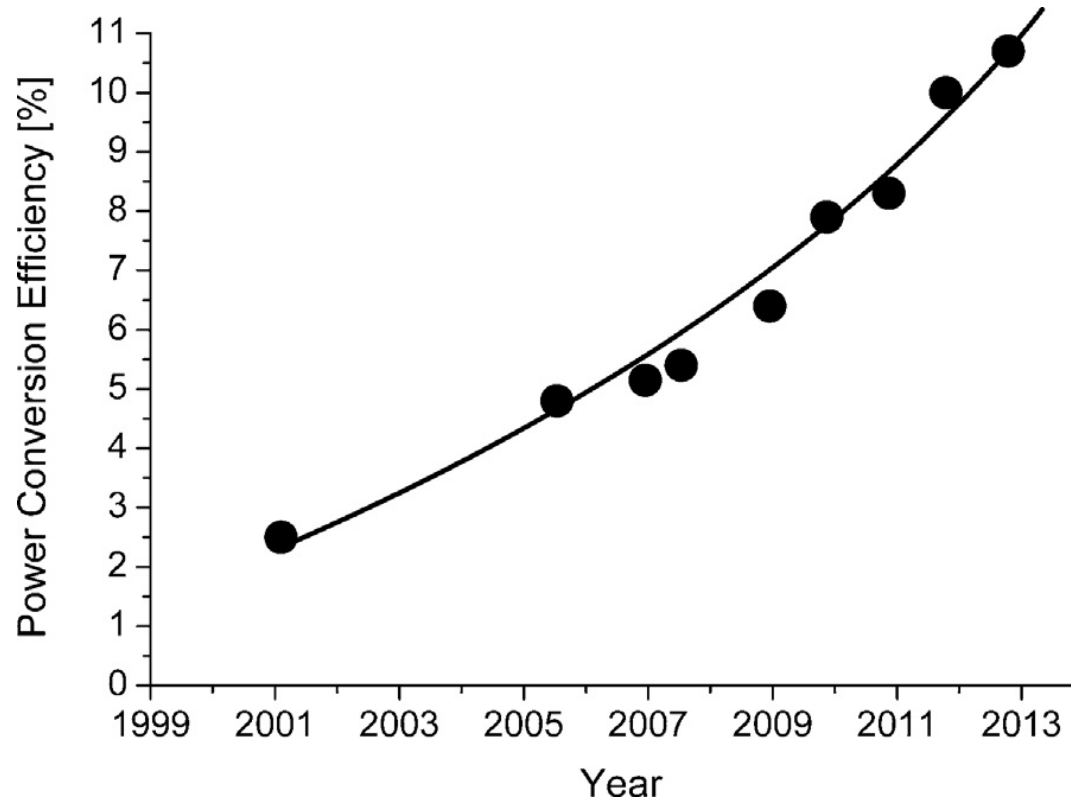
Différents types d'hétérojonctions à base de polymères .







# Production : Photovoltaïque



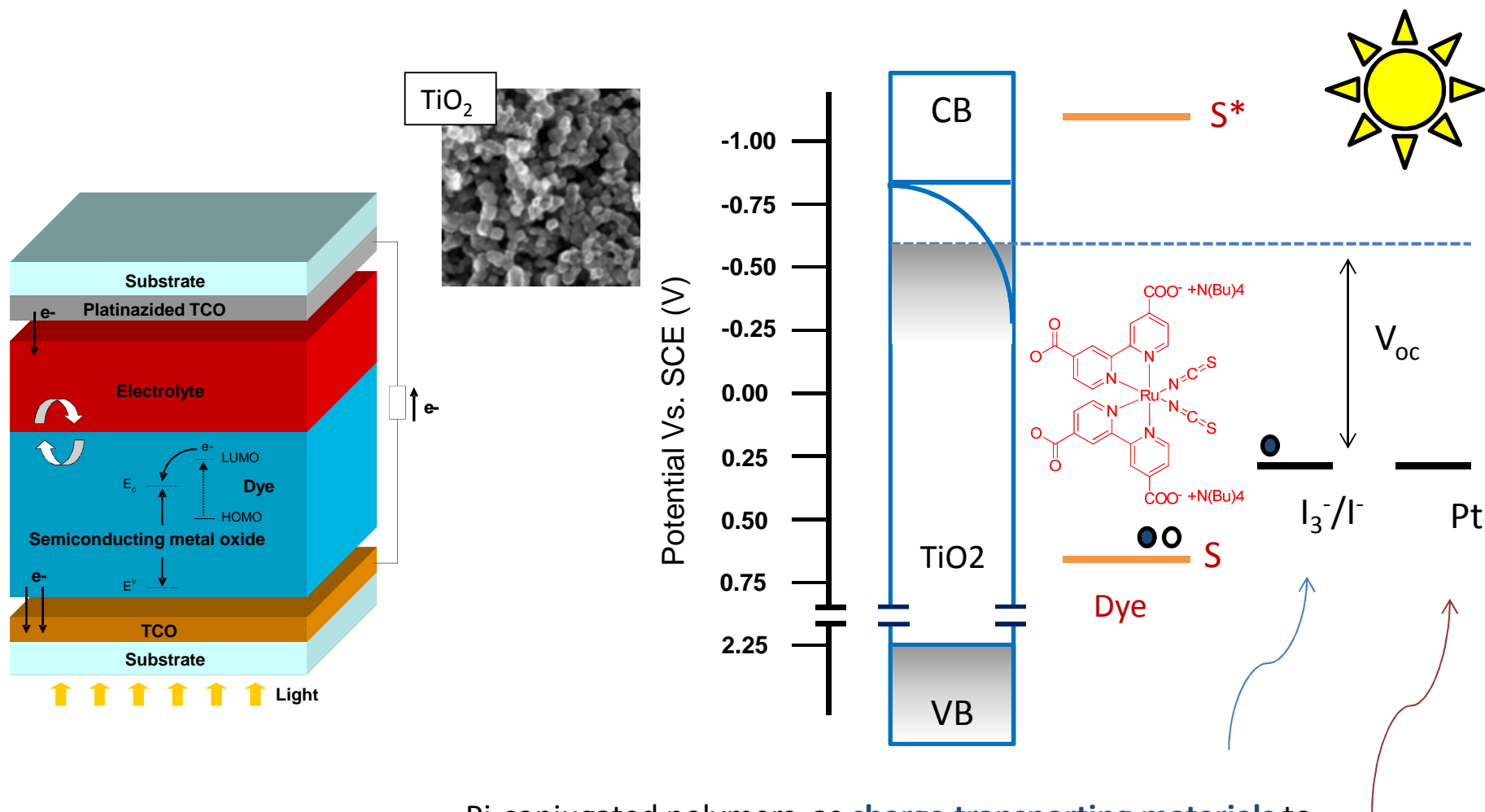
Des centaines de publications chaque année dans le domaine, augmentation des performances associées au développement de nouveaux matériaux actifs

Développement des nouveaux matériaux polymères dominés par la Chine et les USA



# Production : Photovoltaïque

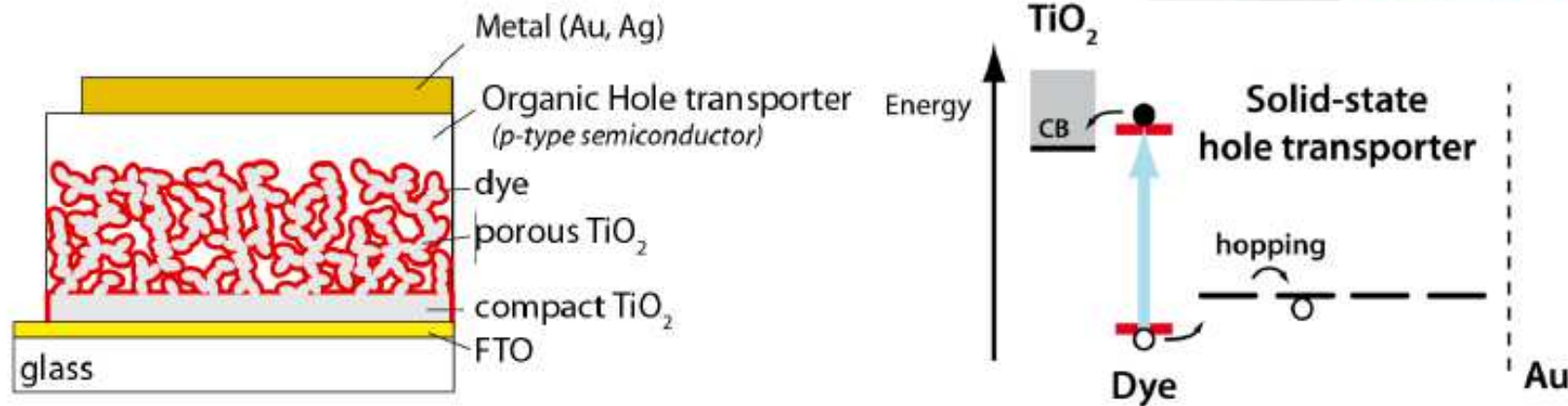
- Dye-sensitized solar cells
- Photoelectrochemical cells, based on nanostructured metal oxide, a sensitizer and a liquid electrolyte



Pi-conjugated polymers as **charge transporting materials** to replace liquid electrolytes and as **counter electrode materials**

## From DSSC to solid-state DSSC

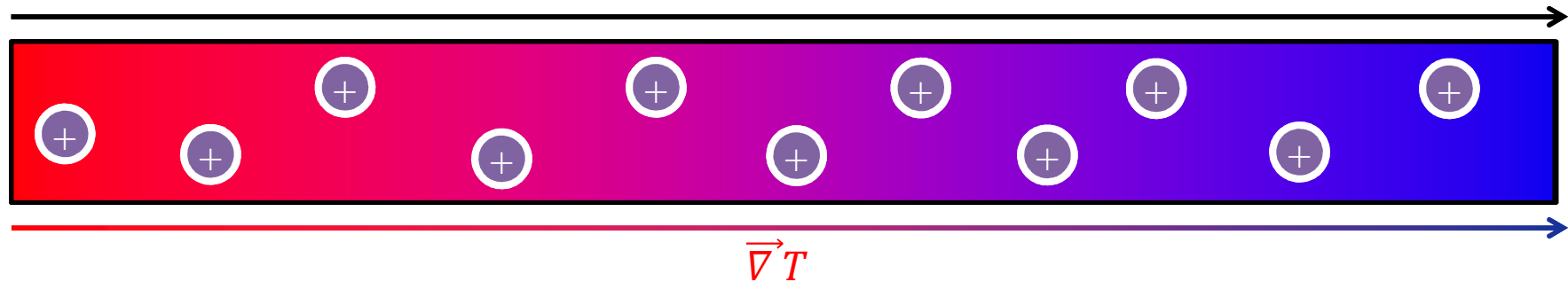
J. Bouclé and J. Ackermann, *Polym. Int.* **61** (2012) 355  
 C.-Y. Hsu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14099  
 B. E. Hardin et al., *Nature Photonics* **6** (2012) 162



- ☺ No liquid component: more stable devices
- ☺ Easy assembly
- ☹ Pore filling is more difficult
  - ⇒ Thinner porous electrodes (2-5  $\mu\text{m}$ )
  - ⇒ Highly absorbing dyes are required
- ☹ Intense recombinations ( $\sim \times 10$  vs. liquid cells)

Crédit J. Bouclé  
 Univ Limoges

# Production : Thermoélectricité



The thermoelectric effect is the direct conversion of temperature differences to electric voltage (or the reverse).

Seebeck Effect : The Seebeck effect is the conversion of temperature differences directly into electricity

- Seebeck Coefficient :  $S = \Delta V / \Delta T$
- $S > 0$  (p type materials)
- $S < 0$  (n type materials)

Thermoelectric devices:

- Thermocouples
- Thermoelectric generators (Seebeck modules)
- Peltier modules

Figure of merit  $Z$  and **thermoelectrical power factor**:

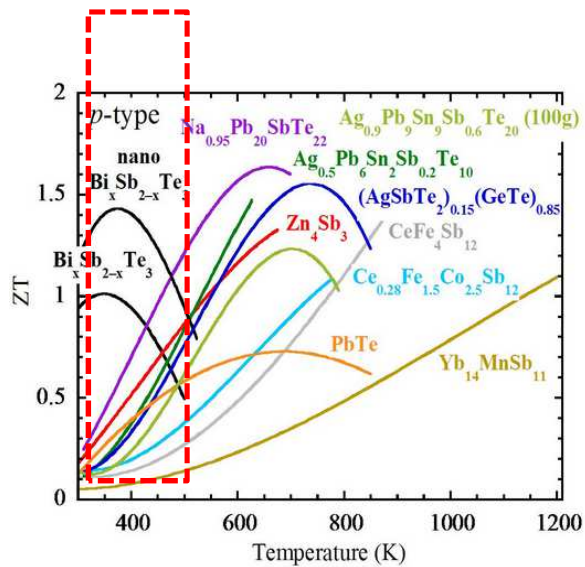
$$Z\bar{T} = \frac{S^2\sigma}{\lambda}\bar{T}$$

$S$  Seebeck Coefficient  
 $\sigma$  electrical conductivity  
 $\lambda$  thermal conductivity  
 $\bar{T}$  Mean temperature

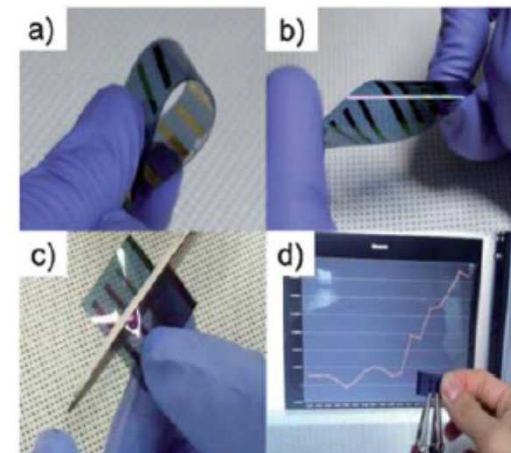
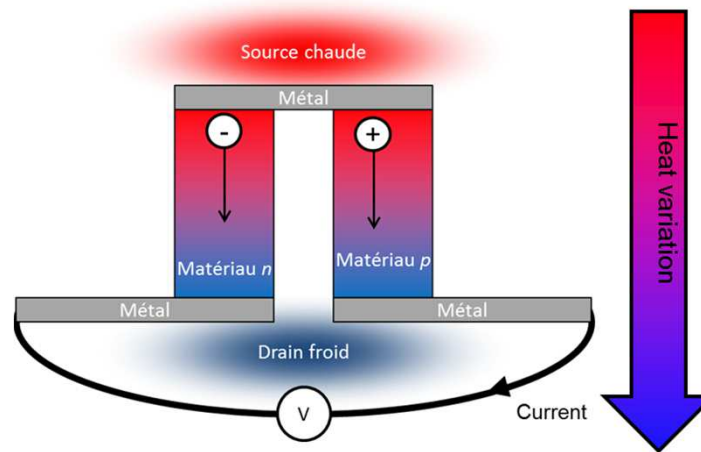
# Production : Thermoélectricité

- Polymères conducteurs (type p)
- Polymères conducteurs (type n (très peu))

Les matériaux organiques et hybrides sont adaptés pour la récupération de l'énergie < 250°C



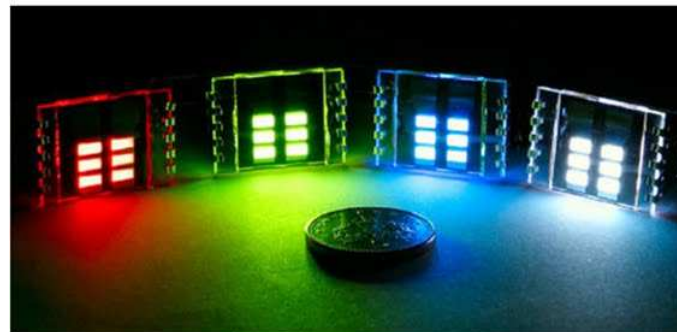
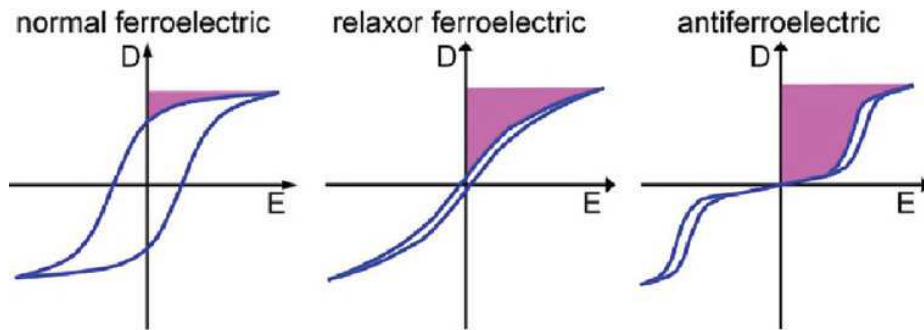
Materials for thermoelectricity  
<http://www.egr.msu.edu/~hogant/index.htm>





# Matériaux Electroactifs (Piézoélectriques, Relaxeurs, Muscles artificiels, « Actuators », émetteurs (OLED))

- Copolymères Poly(VDF-co-TrFE)
- Terpolymères Poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-M)
- Matériaux pi-conjugués pour OLED (éclairage)



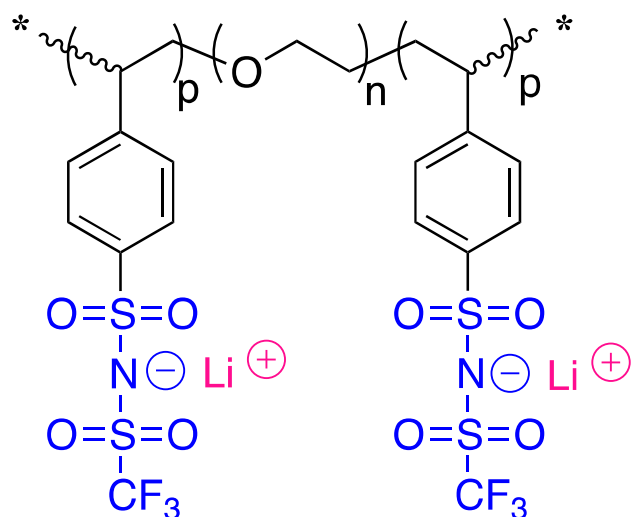
LED Polymère blanche :  
Eclairage basse consommation



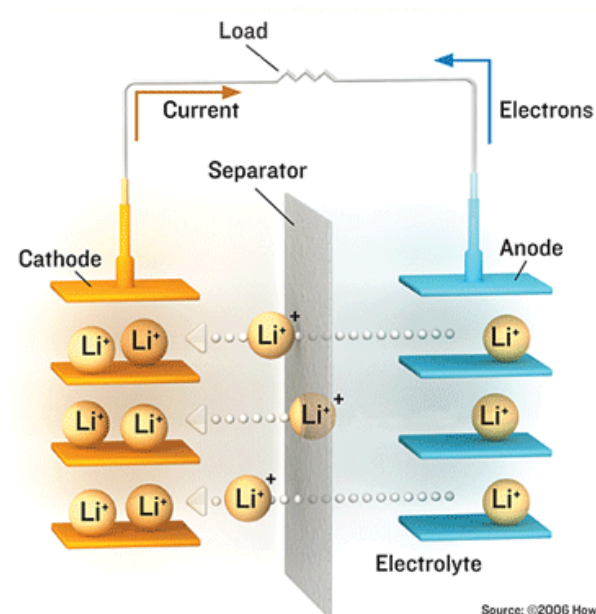
# Stockage : Batteries (Li ion, Li S, Li air) et Accumulateurs Li-Ion

## Batteries Mg

- Séparateurs
- Liants (PVDF et Copolymères du VDF)
- Electrolytes Polymères
- Electrodes (composites)
- Solvants



R. Bouchet et al. Nature Mat., 2013





## Stockage : Supercondensateurs

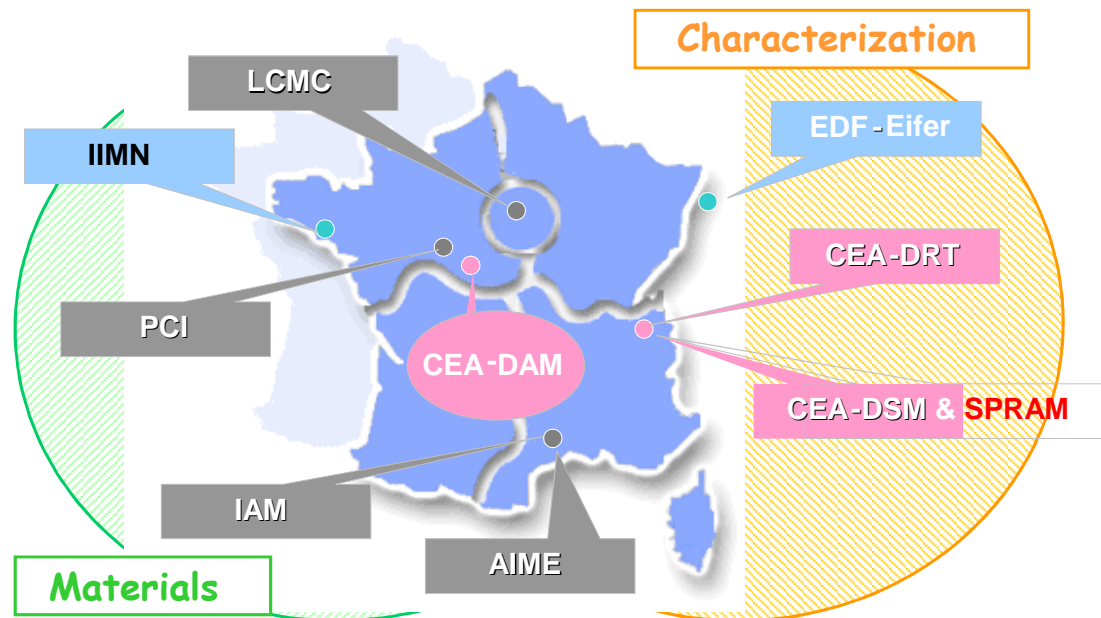
- Séparateur
- Polymères actifs (pseudo supercap)
- Gels liquides ioniques (polysiloxanes)





# Les Forces Nationales: Membranes PAC

**Académiques** (LEPMI-LMOPS, Univ. Lyon, Univ. Rouen, Université du Maine, Univ. Cergy-Pontoise (LPPI), Inst. Charles Gerhardt,..)



**Industries** (Axane, Areva, Hélium, Peugeot PSA, Solvay Specialty Polymers)

CEA

**Réseau** (Action Concertée CARISMA et GdR 3652 HySPàc **INC** (principal) et **INSIS** Sections du Comité National : 15, 14, 11 (INC), 7, 8, 10 (INSIS))



# Les Forces Nationales

## Batteries (Li ion, Li S, Li air) & Accumulateurs

- Les piliers nationaux (Académiques)
  - LEPMI (Grenoble)
  - CIRIMAT (Toulouse)
  - Univ. de Marseille
  - Univ. Cergy-Pontoise (LPPI)
  - Institut Matériaux de Nantes (IJR)
  - Institut Charles Gerhardt (Montpellier)

**Réseau:** RS2E



# Les Forces Nationales

## Batteries (Li ion, Li S, Li air) & Accumulateurs

- Les piliers nationaux (Industries)
  - Arkema (Kynar<sup>®</sup>)
  - SAFT
  - Blue Solutions (Bolloré)
  - Batscap (Bolloré)
  - Renault
  - CEA



# Les Forces Nationales sur le Photovoltaïque

- Les piliers nationaux dans le domaine des polymères pour le PV

- LCPO
- IPREM
- Moltech
- ICPEES
- ICS
- SPRAM



Réseau Nanorgasol



# Les Forces Nationales sur le Photovoltaïque

Membres du réseau : 37 laboratoires (160 chercheurs)

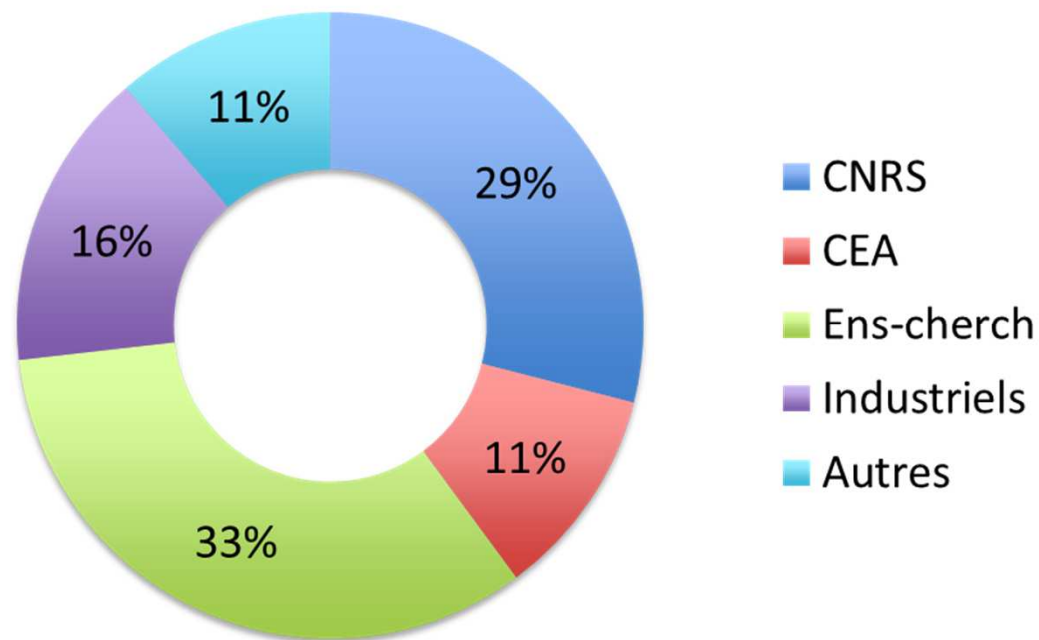
- Laboratoires CNRS associés : 32 UMR
- Institut de rattachement : INC, INP, INSIS
- Autres organismes représentés : CEA, Ecole des mines, Polytechnique
- Laboratoires des autres organismes : 5
- Sections du Comité National représentées : 3, 5, 8, 11, 13, 15





# Les forces nationales Photovoltaïques

Membres du réseau Nanorgasol:  
37 laboratoires (160 chercheurs)



Chimistes et physicochimistes des polymères :  
20-40 chercheurs ??



# Les forces nationales Supercapacités

- Les piliers nationaux
  - ITODYS
  - Université Cergy-Pontoise (LPPI)
  - Université de Tours
  - CEA
  - IMN (plus batteries)
  - Université Orléans
- INDUSTRIES
  - Bolloré
  - SAFT



## Electroactifs (Piézoélectriques, Relaxeurs, Muscles artificiels, « *Actuators* »)

- Académiques

- Université de Lyon
- Université de Cergy Pontoise (LPPI)
- ESPCI
- Institut Charles Gerhardt

- Industries

PVDF (Arkema, Solvay Specialty Polymers)

Co- & Terpolymers Fluorés (PiezoTech/Arkema)





# Les forces nationales

## Thermoélectricité

- Les piliers nationaux
  - CEA-LITEN (laboratoire et start-up)

Equipe identifiée mais de nombreux laboratoires ont les compétences pour développer cette thématique

?? Autres labos...



## Les compétiteurs internationaux sur les Membranes PAC

### INDUSTRIES

- Asahi Glass, Daikin, Toyota, et Honda (Japon, PEMFC)
- Daihatsu Motor Co., Ltd (Japon, SAFC)
- Hyundai (Corée du Sud)
- DuPont (Nafion®) et 3M (3M® Membranes) (USA)
- Solvay Specialty Polymers (Aquivion®) (Italie)
- PolyMaterials (Allemagne)

### ACADEMIQUES

- Pr K.D. Kreuer (Allemagne)
- Prof. P. Jannasch (Suède)
- Prof. Bozkurt (Turquie)
- Pr DesMarteau/Thrasher (Clemson Univ., USA)
- Pr. M. Hickner (PennState Univ., USA)
- Pr. Holdcroft (Simon Fraser, Univ. Canada)
- Pr. K. Miyatake (Fuel Cell Nanomaterials Center, Clean Energy Research Center, University of Yamanashi)
- Pr Y. Zhang, Fudan Univ. (Chine)



# Les compétiteurs internationaux

## Batteries

### INDUSTRIES

- Sony (Japon)
- Samsung, LG (Corée du Sud)
- USA (industriels présents mais pas identifié)
- PolyMaterials (Allemagne)

### ACADEMIQUES

- University of Southern California
- Stanford University
- Bar Ilan (Israel)
- Technion (Israel)



# Les compétiteurs internationaux Photovoltaïques

**INDUSTRIES (en 2007-2010)**



**Depuis : certains sont « morts »... (Konarka, plextronics...)**



# Les compétiteurs internationaux Photovoltaïques

## INDUSTRIES

- BASF, Solvay, Merck, Siemens, Heliatek
- Polyera
- Matsushita Electric, Dai Nippon Printing

## ACADEMIQUES

- Technische Universiteit Eindhoven, (Janssen)
- Riso Lab, DK (Krebbs)
- Imperial College London (MacCullough, Heeney)
- UC Santa Barbara (Heeger, Bazan)
- University of California, Los Angeles. (Yang)
- Université Laval Canada (Leclerc)
- KAUST (Frechet *et al.*)...



# Les compétiteurs internationaux Supercondensateurs

## INDUSTRIES

55% des industriels dans le domaine des batteries et des supercondensateurs sont en Asie du Sud Est, 28% en Amérique du Nord et seulement 7% sont localisés en Europe. \*

- Elbit Energy; Cellergy (Israel)
- Nesscap Energy Inc Korea (et plein d'autres)
- Paper Battery Company USA
- Asahi Kasei-FDK Japan
- Chine : une multitude !
- WIMA Spezialvertrieb Elektronischer Bauelemente Germany

## ACADEMIQUES

- Technion, Bar Ilan (Israel)
- Japon
- USA

\*<http://www.idtechex.com/research/reports/electrochemical-double-layer-capacitors-supercapacitors-2014-2024-000378.asp>



# Compétiteurs internationaux sur les Polymères Electroactifs

## INDUSTRIES

- HERAEUS (PEDOT)
- AGFA (PEDOT)
- PHILIPS
- SOLVAY Specialty Polymers
- Daikin (Japon)

## ACADEMIQUES

- Prof G. Ten Brinke & K. Loos (Univ. Groningue, NL)
- MIT (USA)
- Prof Q. Zhang & Chung (Pennstate Univ.)
- Prof L. Zhu (Case Western Univ., USA)
- Prof Y. Zhang (Fudan Univ., Chine)
- Prof Y. Ueda & S. Horie (Kobe Riken, Japon)
- Prof. Y.S. Lee (Chungnam National University, Corée du Sud)

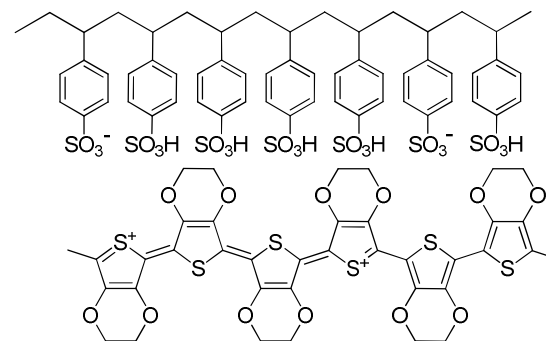


# Les compétiteurs internationaux

## Thermoélectricité

### INDUSTRIES

- HERAEUS (PEDOT)
- AGFA (PEDOT)



### ACADEMIQUES

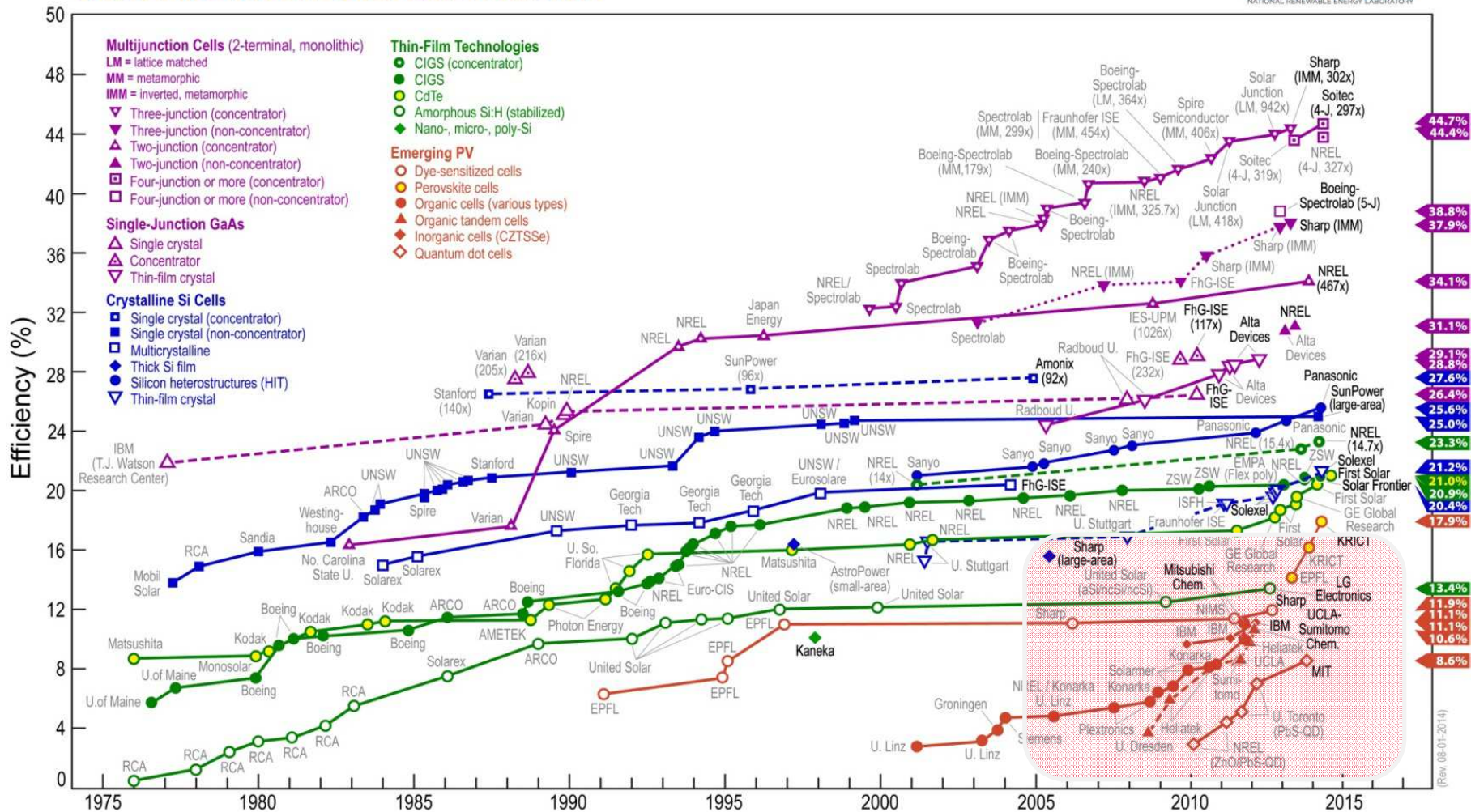
- USA
- Chine
- Japon
- Suède (Linkoping) (X. Crispin)





# Les thématiques phares actuelles (international)

## Best Research-Cell Efficiencies

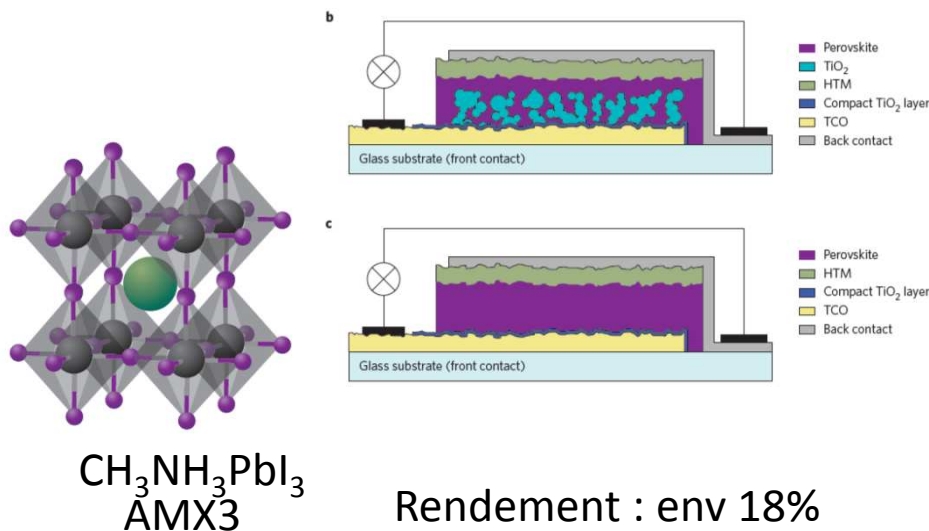




# Les thématiques phares actuelles (international)

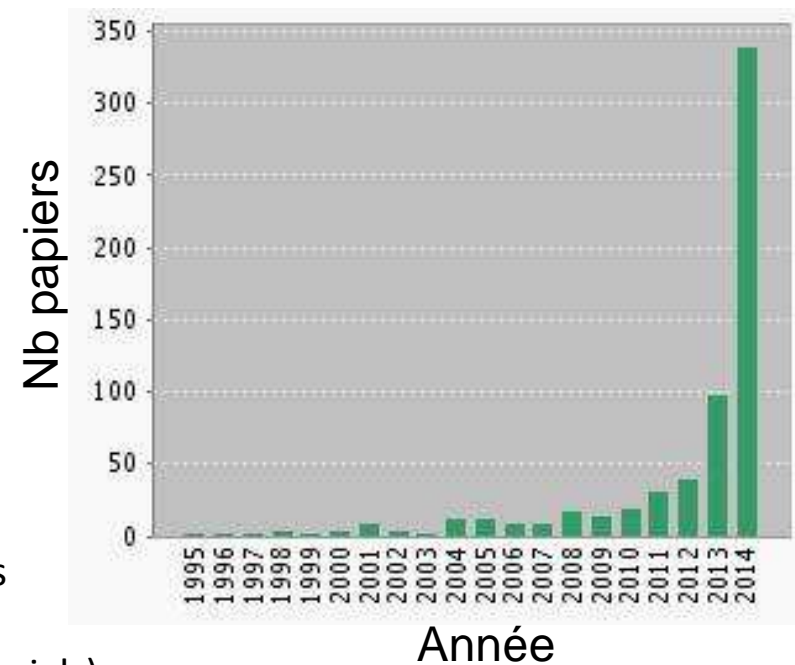
- Thématiques en émergence / tendances

Dans le PV : Cellules à pérovskite « effet de mode » depuis 2 ans



Intégrable dans différentes configurations de dispositifs

Polymères utilisés comme HTM (hole transporting materials)

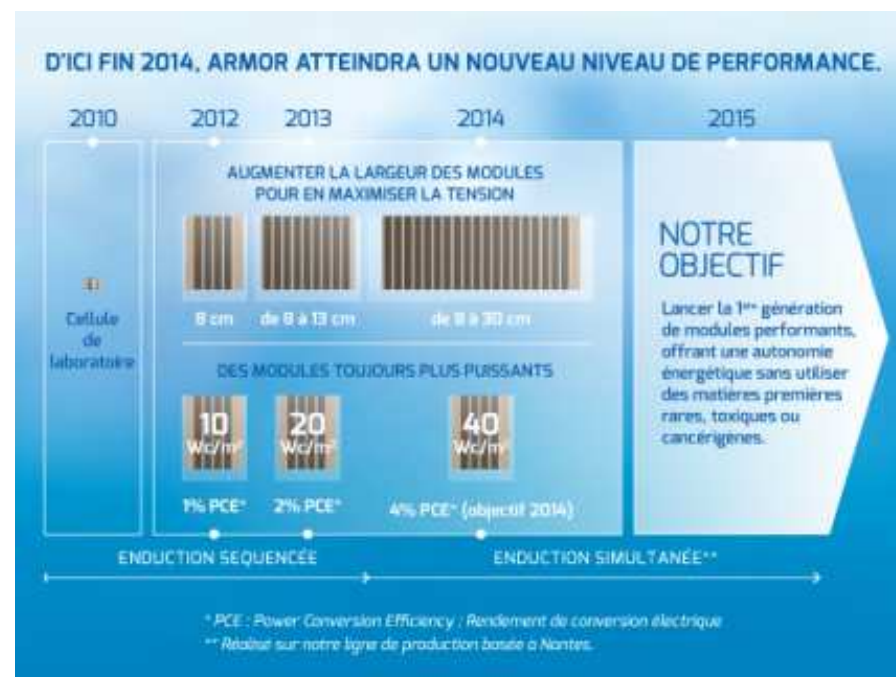




# Faits marquants industriels récents (France)

- Blue Car (Batterie)
- ARMOR (Nantes) (Enduction R2R de cellules solaires)
- Cellules solaire par impression jet d'encre : Disasolar

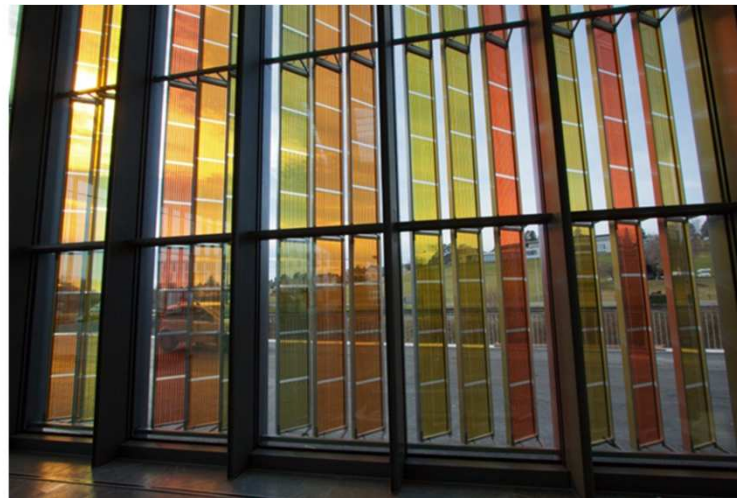
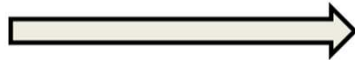
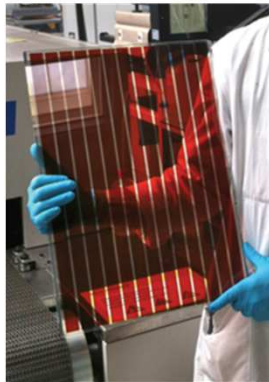
Liten





# Faits marquants PV organique et hybride récents (France)

- Polymères pi-conjugués originaux avec efficacités  $> 4.5\%$  (ICPEES-Strasbourg)
- Cellules solaires avec colorants organiques commercialisées pour les applications dans le bâtiment (SPrAM-Grenoble)



European Project SME FP7 : ADIOS-Ru





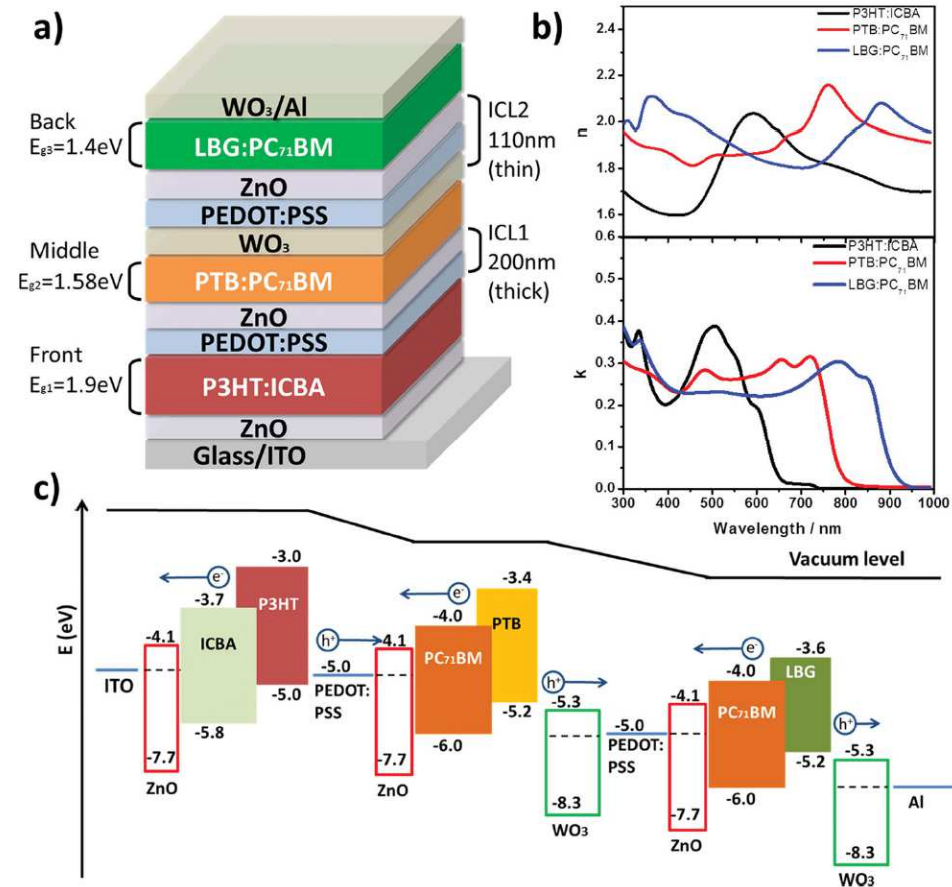
# Faits marquants récents (Etranger)

- OPV

Cellule multi-jonction polymère

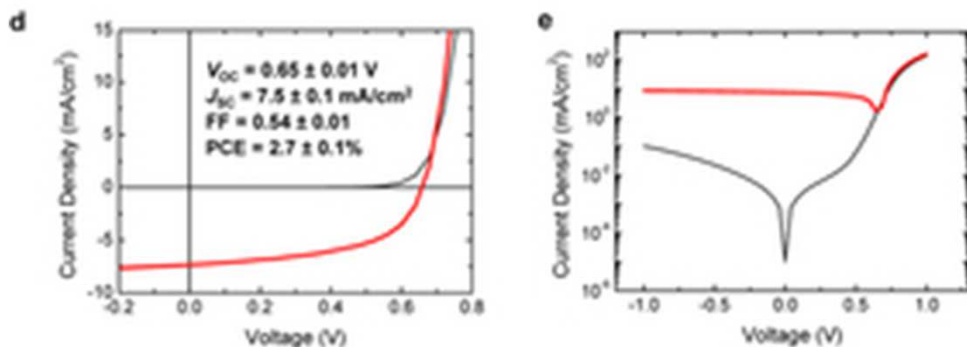
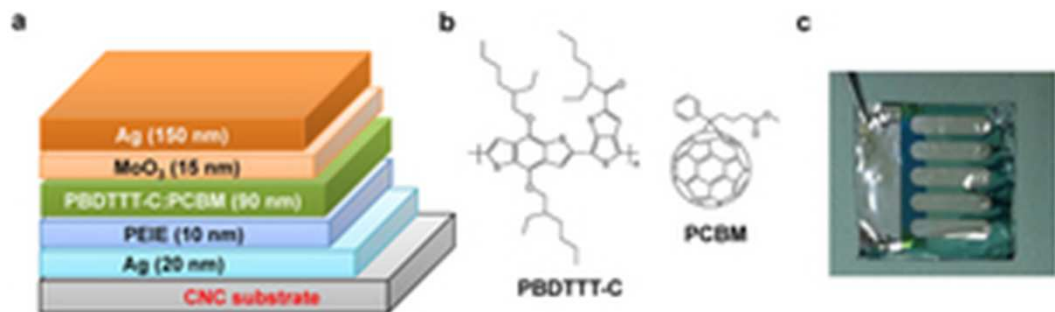
Record : 11,6%

Adv. Mater. 2014, 26, 5670–5677

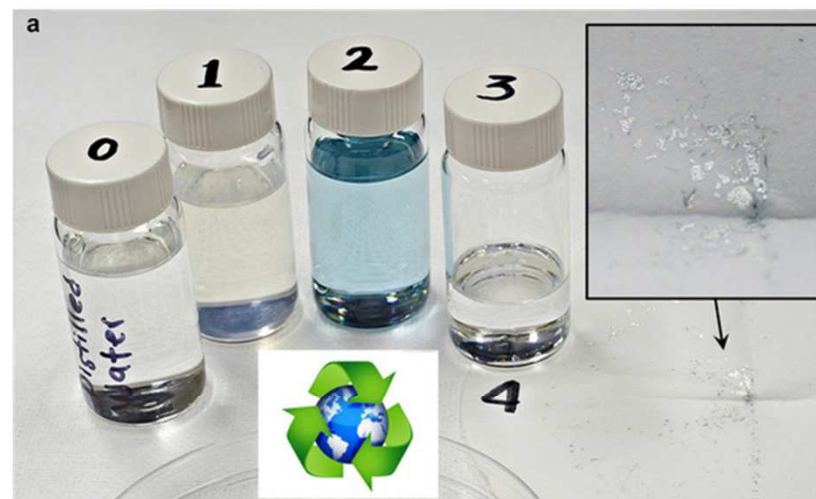




# Faits marquants récents (Etranger)



SCIENTIFIC  
REPORTS



## Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates

SUBJECT AREAS:  
SOLAR CELLS  
ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
ENGINEERING  
ELECTRONIC DEVICES  
ELECTRONIC PROPERTIES AND  
MATERIALS

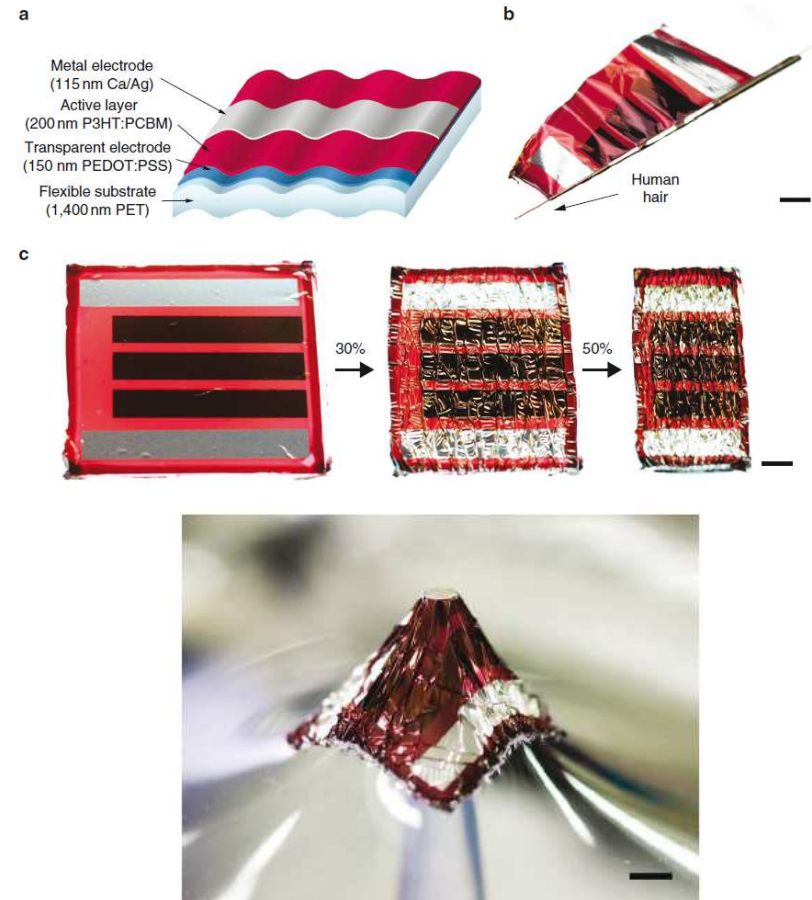
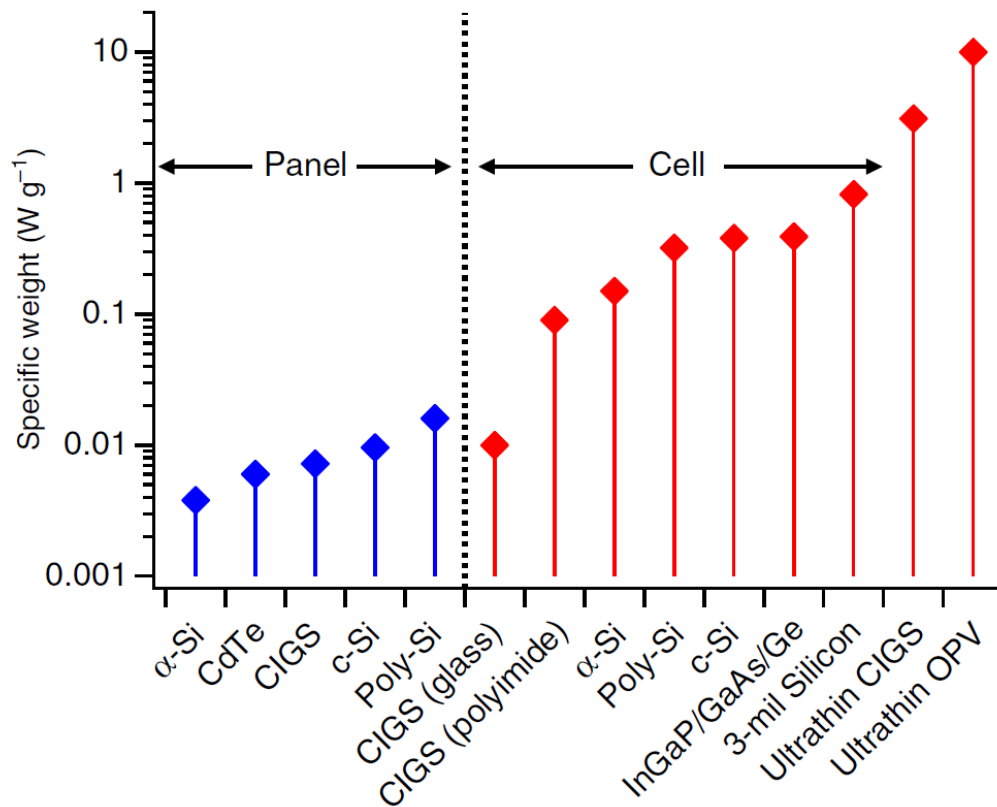
Yinhua Zhou<sup>1</sup>, Canek Fuentes-Hernandez<sup>1</sup>, Talha M. Khan<sup>1</sup>, Jen-Chieh Liu<sup>2</sup>, James Hsu<sup>1</sup>, Joe Won Shim<sup>1</sup>, Amir Dindar<sup>1</sup>, Jeffrey P. Youngblood<sup>2</sup>, Robert J. Moon<sup>2,3</sup> & Bernard Kippelen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center for Organic Photonics and Electronics (COPE), School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, <sup>2</sup>School of Materials Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, <sup>3</sup>U. S. Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI 53726.



# Faits marquants récents (Etranger)

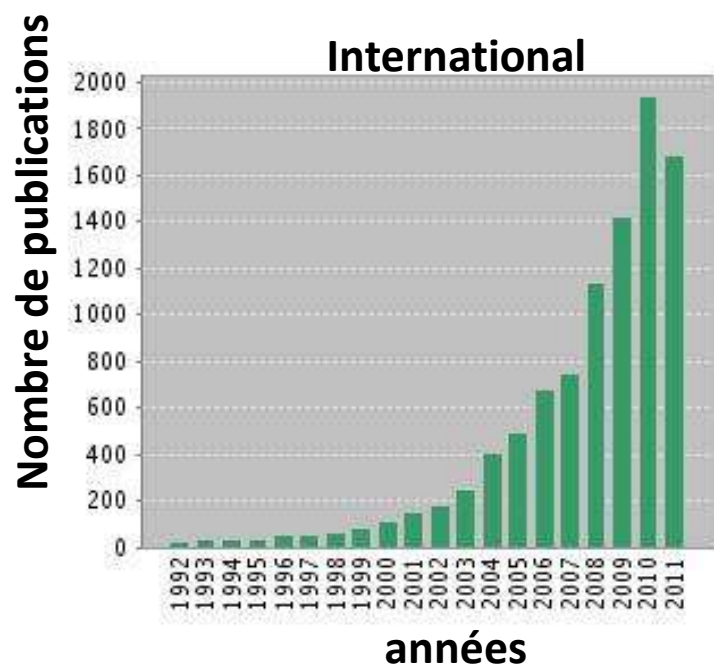
Lightest technology for transportable devices



N. Kaltenbrunner,  
Nature Comm.,  
3:770, 2012



# Comparaison France/Etranger OPV



« Polymer Solar Cells »

Nombre de publications > 1900/an

Brevets > 180/an (env 50% sur matériaux)

Fin 2011

Countries/Territories	Record Count	% of 9628
→ USA	2290	23.785 %
↑ PEOPLES R CHINA	1528	15.870 %
→ GERMANY	879	9.130 %
↑ SOUTH KOREA	863	8.963 %
↓ JAPAN	800	8.309 %
↑ ENGLAND	598	6.211 %
↑ TAIWAN	506	5.256 %
↑ NETHERLANDS	448	4.653 %
↓ FRANCE	374	3.885 %
↑ INDIA	346	3.594 %

« Polymer Solar Cells » comparaison avec les données de fin 2009





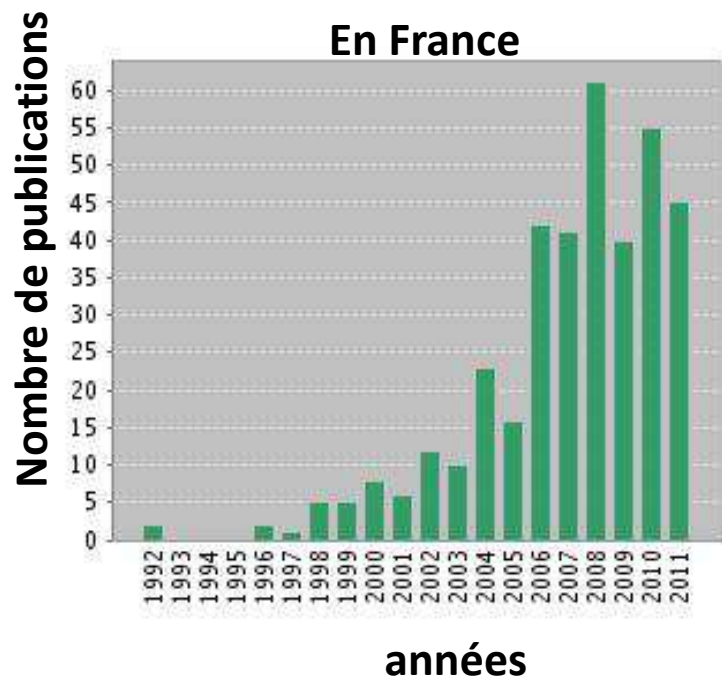
# Comparaison France/Etranger OPV

Depuis 2011 : plus de **3000 publications par an**

				Chiffres 2013-2014
PEOPLES R CHINA	1449	25.880 %	(+1)	
USA	1193	21.307 %	(-1)	
SOUTH KOREA	765	13.663 %	(+1)	
JAPAN	407	7.269 %	(+1)	
GERMANY	397	7.091 %	(-2)	
TAIWAN	309	5.519 %	(+1)	
ENGLAND	276	4.929 %	(-1)	
INDIA	262	4.679 %	(+2)	
ITALY	170	3.036 %	(-1)	
FRANCE	162	2.893 %	(-2)	

Forte croissance des pays asiatiques, recul au niveau Européen

# Position France/Etranger : OPV



Sur 9628 articles parus  
sur les « polymer solar cells » au 15 octobre 2011 :

374 font intervenir des équipes françaises  
77 concerne la synthèse de polymères

Compétence en dégradation (Labo Gardette)

Participation des labos français au COST action (22 pays) StableNextSol





# Position France/Etranger : OPV

Point fort : présence de plusieurs plateformes de dimension internationale

-Plateforme électronique imprimé (ElorPrintec) Equipex à Bordeaux (LCPO) mise en service en 2015. (OPV, afficheurs, RFID...)

-Plateforme PV organique à INES à Chambéry (CEA-LITEN) (OPV)

-Plateforme électronique imprimée PICTIC à Grenoble (CEA-LITEN) (Photo-détecteurs, Mémoires, capteurs, circuits logiques et analogiques, OLEDs,...)



# Point de vue sur la situation en France

## Analyse SWOT - OPV

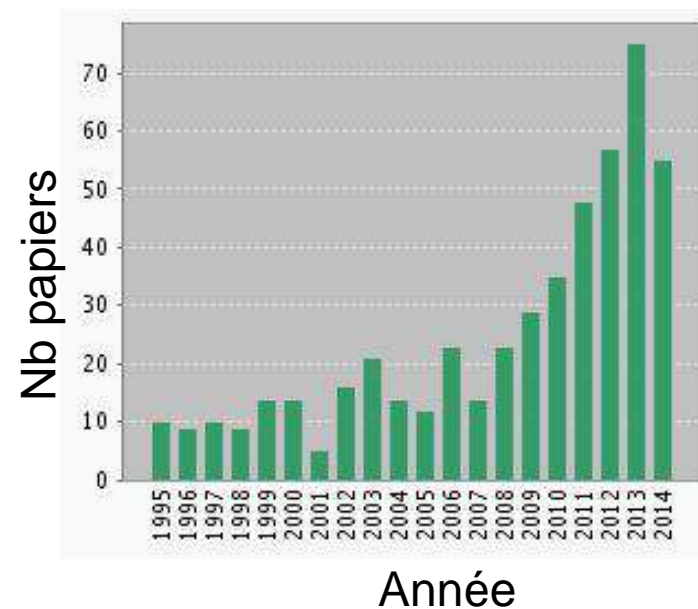
- **Force** : expertise des équipes et reconnaissance internationale, plateformes, communauté structurée et très interdisciplinaire, (conférences, réseaux)
- **Faiblesse** : Ressources (Taille des groupes sous critiques/ concurrence, pas ou peu de soutien industriel)
- **Opportunités**: appels européens (TRL plus appliqués)
- **Menaces**: Thématiques émergentes « effet de mode » (perovskites), domaine très concurrentiel, manque de ressources qui risque d'impacter la visibilité au niveau international. Rôle des industriels (changements de stratégie)



# Les thématiques phares actuelles

Domaine peu représenté en France

- Thermo-electricité organique





# Réseaux

- Réseau CNRS Nanorgasol
- GdR 3368 Electronique organique
- GdR 3652 HySPàc (PAC)
- GdR 3585 Liquides Ioniques & Polymères
- RS2E



# RESEAU RS2E

- **Les 15 laboratoires membres**

le CEMHTI (Orléans), le CIRIMAT (Toulouse),  
l'ICG (Montpellier), l'ICMCB (Bordeaux),  
l'ICR (Marseille), l'IMN (Nantes), l'IPREM (Pau),  
l'IS2M (Mulhouse), le LRCS (Amiens),  
le LCMCP (Paris), le MADIREL (Marseille),  
le LG (Amiens), le LEPMI (Grenoble),  
le PECSA (Paris) et l'IEMN (Lille).