

# Proposition de sujet de thèse CNRS-L/UPPA

## 2017-2018



*CANA-CNRS pour la recherche marine au Liban*

Dans le cadre de l'accord entre le Conseil National de la Recherche Scientifique de la République Libanaise (CNRS-L) et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) pour le co-financement des thèses de doctorat dans des thématiques d'intérêt commun, **trois bourses de recherches doctorales pour l'année 2017-2018** seront mises en place. Ces thèses sont proposées conjointement par un laboratoire de recherche de l'UPPA et un laboratoire de recherche libanais dans le cadre d'une convention de co-tutelle ou de co-direction. Ainsi, les équipes souhaitant proposer des thèses de doctorat pour l'année 2017-2018 sont priées de compléter ce formulaire de proposition de sujet de thèse et de l'envoyer par courriel **avant le 11 septembre 2017** à : [tamara.elzein@cnrs.edu.lb](mailto:tamara.elzein@cnrs.edu.lb) (pour CNRS Liban) et [jacqueline.petitbon@univ-pau.fr](mailto:jacqueline.petitbon@univ-pau.fr) (pour le collège des Ecoles doctorales de l'UPPA). **Les sujets retenus seront diffusés pour l'appel à candidature, et la sélection finale des boursiers se fera par un comité mixte des deux institutions.**

Il est à noter que les thématiques prioritaires pour l'année 2017-2018 sont les suivantes :

- **Ressources aquatiques**
- **Géophysique/géo-ressources**
- **Archéologie/archéométrie**
- **Géographie/aménagement/ télédétection**
- **Eco-construction**
- **Durabilité des ouvrages**
- **Environnement**
- **Energie**
- **Matériaux**
- **Informatique**

**Pièces à joindre :**

- CV du co-directeur libanais
- CV du co-directeur français

## II. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil au Liban

Université ou centre de recherche : Lebanese University,  
Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Catalyse Organométallique et Matériaux (**LCOM**)  
Nom du Directeur du laboratoire : Pr. Iyad Karamé  
Adresse : Département de Chimie-Faculté des Sciences, 4eme étage, Campus de Rafic Hariri, Hadath  
Ville : Beyrouth  
Tél. : +96170788958 Fax : +961 5 461 496  
E-Mél : [karameh\\_iyad@hotmail.com](mailto:karameh_iyad@hotmail.com) ou [iyad.karameh@ul.edu.lb](mailto:iyad.karameh@ul.edu.lb)  
Faculté ou organisme auquel est affilié le laboratoire d'accueil : Faculty of Sciences I, Hadath  
Nom du Directeur de thèse : Iyad KARAME (Pr)  
Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil : Oui  Non  
~~Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :~~

- Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :

Catalyse Organométallique, Chimie Verte, Chimie de CO<sub>2</sub>,  
Synthèse Organique  
Chimie Supramoléculaire et Polymères  
Matériaux, EPD pour l'énergie Solaire

- Liste des publications récentes de l'équipe (3 dernières années) :

- |  |
|--|
| 1- "Synthesis of Enantiopure Arylamines Ligands by Dehydrogenative Alkylation and Evaluation of their Interests in Asymmetric Transfer Hydrogenation", Bilal El-Asaad, Boris Guicheret, Estelle Méta, Iyad karamé, Marc Lemaire,. J. Mol. Cat: Chem A, <b>2016</b> , 411, 196-202. |
| 2- "Synthesis of terpene derivatives of ethanolamine using telomerization reaction", Wissam Zahreddine, Quentin Lelong, Iyad Karamé, Ali Kanj, Catherine Pinel, Laurent Djakovitch, Franck Rataboul, Tetrahedron Letters, <b>2016</b> , 57, 452-457.                               |
| 3- Diglycolamide-Functionalized Resorcinarene for Rare Earths Extraction" Moheddine Wehbie, Guilhem Arrachart, Iyad Karamé, Leila Ghannam and Stéphane Pellet-Rostaing. " New Journal of Chemistry, <b>2016</b> , 40, 9344-9351.   |

4-	“Triazole Diglycolamide Cavitand for Lanthanide Extraction”. Moheddine Wehbie, Guilhem Arrachart, Iyad Karamé, Leila Ghannam and Stéphane Pellet-Rostaing. Separation and Purification Technology, <b>2016</b> , 169, 17-24.
5-	“Chiral N-arylated diamine – Copper complexes catalyzed asymmetric Henry reaction” Bilal El-Asaad Estelle Métay, Iyad karamé* and Marc Lemaire; Molecular Catalysis, <b>2017</b> , 435, 76–81.
6-	“Spectrally selective coatings obtained from electrophoretic deposition of CuO nanoparticles” Sanaa Shehayeb, Xavier Deschanel, Iyad Karamé, Leila Ghannam, Guillaume Toquer Surface and Coatings Technology, <b>2017</b> , 322, 38–45
7-	“Preorganization of diglycolamides on resorcinarene cavitand and its effect on the selective extraction and separation of HREEs” Moheddine Wehbie, Carlos Arrambide, Iyad Karamé, Leila Ghannam, Stéphane Pellet-Rostaing Separation and Purification Technology. Separation and Purification Technology, <b>2017</b> , 187, 311-318.
8-	“Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O” Samira Zaher, Lorraine Christ, Mohamad Abd El Rahim, Ali Kanj, Iyad Karamé* Molecular Catalysis, <b>2017</b> , 438, 204-213.

La thèse sera-t-elle effectuée en co-tutelle ou co-direction: co-tutelle

# III. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil à l'UPPA

**Laboratoire d'accueil :** IPREM CNRS UMR 5254

**Nom du Directeur du laboratoire :** R. Lobinski

**Adresse :** Hélioparc, 2 avenue du Président Angot

**Code postal-Ville :** 54053 PAU cedex 9+

**Tél./Mél :** 05 59 40 76 05 / christine.lartigau-dagron@univ-pau.fr

**Ecole doctorale auquel est affilié le laboratoire d'accueil :** ED211

**Nom du Directeur de thèse :** Christine Lartigau-Dagron (MCF/HDR Hors Classe)

**Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil :**  Oui /  Non

~~Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :~~

**Nombre de thèses dirigées (ou co-dirigées) actuellement :** 2

**Pour les cinq dernières années, précisez les thèses soutenues, la durée en mois pour chacune d'entre elle, la liste des publications et la situation actuelle de chaque diplômé.**

**Hussein AWADA** (soutenue le 10/10/2014, 36 mois) – Actuellement Postdoc IPREM

1) Surface Initiated Polymerization of A-A/B-B Type Conjugated Monomers by Palladium Catalyzed Stille Step Growth Polymerization: Towards Low Band-Gap Polymer Brushes, H. Awada, A. Bousquet, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, *RSC Adv* 2015, 5, 78436-78440

2) Biomimetic Mussel Adhesive Inspired Anchor to Design ZnO@Poly(3-hexylthiophene) Hybrid Core@Corona Nanoparticles, H. Awada, L. Mezzasalma, S. Blanc, D. Flahaut, C. Dagron-Lartigau, J. Lyskawa, P. Woisel, A. Bousquet, L. Billon, *Macromol Rapid Commun* 2015, 36, 1486-1491

3) Fluorinated benzothiadiazole-based low band gap copolymers to enhance open-circuit voltage and efficiency of polymer solar cells, H. Medlej, A. Nourdine, H. Awada, M. Abbas, C. Dagron-Lartigau, G. Wantz, L. Flandin, *Eur Polym J* 2014, 59, 25-35

**4) Invited review:** Conjugated-Polymer Grafting on Inorganic and Organic Substrates: A New Trend in Organic Electronic Materials, A. Bousquet, H. Awada, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, *Progr Polym Sci* 2014, 39, 1847-1877

5) Versatile functional poly(3-hexylthiophene) for hybrid particles synthesis by the grafting onto

technique: core@shell ZnO nanorods, H. Awada, H. Medlej, S. Blanc, M-H. Delville, R. C. Hiorns, A. Bousquet, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, *J Polym Sci Part A* **2014**, 52, 30-38

6) Effect of spacer insertion in a commonly used dithienosilole/benzothiadiazole-based low bandgap copolymer for solar cells, H. Medlej, H. Awada, M. Abas, G. Wantz, A. Bousquet, E. Grelet, K. Hariri, T. Hamieh, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, *Eur Polym J* **2013**, 49, 4176-4188

**Maria Luisa BRAUNGER** – (soutenu le 19/06/2015) Thèse en co-tutelle avec le Brésil, 36 mois en France, 5 ans au total - Postdoc

1) Langmuir and Langmuir-Blodgett films of low-bandgap polymers, M.L. Braunger, E. A. Silva, H. Awada, V.J.R. Oliveira, H. Santos Silva, D. Bégué, R.C. Hiorns, C. Lartigau-Dagron, C.A. Olivati, Thin Solid Films, soumise

**Alberto GREGORI** (soutenu le 12/11/2015, 36 mois) – Postdoc SIEMENS

1) The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, A. Gregori, A. Tournebize, S. Schumann, H. Peisert, R. C. Hiorns, T. Chassé, C. Lartigau-Dagron, A. Allal, *SOLMAT* **2018**, 174, 25-33

2) Main-chain fullerene and dye oligomers: towards alternating fullerene polymers for organic photovoltaics, M. Stephen, S. Dowland, A. Gregori, H. Santos Silva, C. M.S. Combe, D. Bégué, C. Graeff, C. Dagron-Lartigau, G. E. Morse, K. Genevicius, K. Arlauskas, G. Juska, A. Distler, R. C. Hiorns, *Polym Int* **2017**, 66, 388-398

3) Design, synthesis and thermal behaviour of a series of well-defined clickable and triggerable sulfonate polymers, J. Kolomanska, P. Johnston, A. Gregori, I. Fraga Dominguez, H-J. Egelhaaf, S. Perrier, A. Rivaton, C. Dagron-Lartigau, P. D. Topham, *RSC Adv* **2015**, 5, 66554-66562

4) Synthesis, Thermal Processing, and Thin Film Morphology of Poly(3-hexylthiophene)-Poly(styrenesulfonate) Block Copolymers, H. Erothu, J. Kolomanska, P. Johnston, S. Schumann, D. Deribew, D. T. W. Toolan, A. Gregori, C. Dagron-Lartigau, G. Portale, W. Bras, T. Arnold, A. Distler, R.C. Hiorns, P. Mokarian-Tabari, T. W. Collins, J. R. Howse, P. D. Topham, *Macromolecules* **2015**, 48, 2107-2117

### Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :

Synthèses de polymères conjugués, soit à base de fullerènes pour synthétiser des polymères de type n, soit dits à faible bande interdite pour synthétiser des polymères de type p absorbant dans le proche infra-rouge.

### Liste des publications récentes de l'équipe (pertinentes au sujet proposé) :

---

Surface engineering with a functional polymer for PEDOT:PSS-free organic solar cells: time zero performance and stability, H. Awada, A. Tournebize, G. Mattana, L. Rodriguez, D. Flahaut, L. Vellutini, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, A. Bousquet, S. Chambon, *Adv. Mat. Interfaces* **2017**, ASAP

---

Towards the Synthesis of Poly(azafulleroid)s: Main Chain Fullerene Oligomers for Organic Photovoltaic Devices, B. Bregadiolli, H. Ramanitra, R. Ferreira, L. Corcoles, Laura, M. Gomes, L. Kang, C. Combe, H. Santos Silva, F. Lavarda, D. Begue, C. Dagron-Lartigau, C. Luscombe, M. Rocco, C. Graeff, C. Olivati, R. C. Hiorns, *Polym Int* **2017**,

The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, A. Gregori, A. Tournebize, S. Schumann, H. Peisert, R. C. Hiorns, T. Chassé, C. Lartigau-Dagron, A. Allal, **SOLMAT** 2018, 174, 25-33

Oligo- and Poly(fullerene)s for Photovoltaic Applications: Modelled Electronic Behaviours and Synthesis, H. Santos Silva, H. H. Ramanitra, B. A. Bregadiolli, D. Bégué, C. F. O. Graeff, C. Dagron-Lartigau, H. Peisert, T. Chassé, R. C. Hiorns, **J Polym Sci Part A** 2017, 55, 1345-1355

Main-chain fullerene and dye oligomers : towards alternating fullerene polymers for organic photovoltaics, M. Stephen, S. Dowland, A. Gregori, H. Santos Silva, C. M.S. Combe, D. Bégué, C. Graeff, C. Dagron-Lartigau, G. E. Morse, K. Genevicius, K. Arlauskas, G. Juska, A. Distler, R. C. Hiorns, **Polym Int** 2017, 66, 388-398

Hierarchically porous bio-inspired films by combining « breath figure » templating and selectively degradable block copolymer directed self-assembly, A. Bertrand, A. Bousquet, C. Lartigau-Dagron, L. Billon, **Chem Comm** 2016, 52, 9562-9565

Synthesis of main-chain poly(fullerene)s from a sterically controlled azomethine ylide cycloaddition polymerization, H. Ramanitra, H. Santos-Silva, B. Bregadiolli, A. Khoukh, C. Combe, S. Dowland, D. Bégué, C. Graeff, C. Dagron-Lartigau, A. Distler, G. Morse, R. C. Hiorns, **Macromolecules** 2016, 49, 1681-1691

Graphene-based acceptor molecules for organic photovoltaic cells: a predictive study identifying high modularity and morphological stability, D. Bégué, E. Guille, S. Metz, M.-A. Arnaud, H. Santos-Silva, M. Seck, P. Fayon, C. Dagron-Lartigau, P. Iratçabal, R. C. Hiorns, **RSC Adv** 2016, 6, 13653-13656

Surface Initiated Polymerization of A-A/B-B Type Conjugated Monomers by Palladium Catalyzed Stille Step Growth Polymerization: Towards Low Band-Gap Polymer Brushes, H. Awada, A. Bousquet, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, **RSC Adv** 2015, 5, 78436-78440

Biomimetic Mussel Adhesive Inspired Anchor to Design ZnO@Poly(3-hexylthiophene) Hybrid Core@Corona Nanoparticles, H. Awada, L. Mezzasalma, S. Blanc, D. Flahaut, C. Dagron-Lartigau, J. Lyskawa, P. Woisel, A. Bousquet, L. Billon, **Macromol Rapid Commun** 2015, 36, 1486-1491

Synthesis, Thermal Processing, and Thin Film Morphology of Poly(3-hexylthiophene)-Poly(styrenesulfonate) Block Copolymers, H. Erothu, J. Kolomanska, P. Johnston, S. Schumann, D. Deribew, D. T. W. Toolan, A. Gregori, C. Dagron-Lartigau, G. Portale, W. Bras, T. Arnold, A. Distler, R.C. Hiorns, P. Mokarian-Tabari, T. W. Collins, J. R. Howse, P. D. Topham, **Macromolecules** 2015, 48, 2107-2117

Is there a photostable conjugated polymer for efficient solar cells? A. Tournebize, J.-L. Gardette, C. Taviot-Guého, D. Bégué, M.-A. Arnaud, C. Dagron-Lartigau, H. Medlej, R. C. Hiorns, S. Beaupré, M. Leclerc, A. Rivaton, **Polym Degradation & Stability** 2015, 112, 175-184

Fluorinated benzothiadiazole-based low band gap copolymers to enhance open-circuit voltage and efficiency of polymer solar cells, H. Medlej, A. Nourdine, H. Awada, M. Abbas, C. Dagron-Lartigau, G. Wantz, L. Flandin, **Eur Polym J** 2014, 59, 25-35

**Invited review:** Conjugated-Polymer Grafting on Inorganic and Organic Substrates: A New Trend in Organic Electronic Materials, A. Bousquet, H. Awada, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, **Progr Polym Sci** 2014, 39, 1847-1877

**Invited review:** Stabilising polymer(r)-based bulk heterojunction solar cells via cross-linking, G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme, C. Dagron-Lartigau, **Polym Int** 2014, 63, 1346-1361

Versatile functional poly(3-hexylthiophene) for hybrid particles synthesis by the grafting onto technique: core@shell ZnO nanorods, H. Awada, H. Medlej, S. Blanc, M.-H. Delville, R. C. Hiorns, A. Bousquet, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, **J Polym Sci Part A** 2014, 52, 30-38

Effect of spacer insertion in a commonly used dithienosilole/benzothiadiazole-based low bandgap copolymer for solar cells, H. Medlej, H. Awada, M. Abbas, G. Wantz, A. Bousquet, E. Grelet, K. Hariri, T. Hamieh, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, **Eur Polym J** 2013, 49, 4176-4188

New insights into the mechanisms of photo-degradation/stabilization of P3HT:PCBM active layers using poly(3-hexyl-d13-thiophene), A. Tournebize, P.-O. Bussièrre, A. Rivaton, J.-L. Gardette, H. Medlej, R. C. Hiorns, C. Dagron-

---

Lartigau, F. C. Krebs, K. Normann, **Chem Mater** **2013**, 25, 4522–4528

---

Enhanced thermal stability of organic solar cells by using photolinkable end-capped polythiophenes, S. Khiev, L. Derue, G. Ayenew, H. Medlej, R. Brown, L. Rubatat, R. C. Hiorns, G. Wantz, C. Dagron-Lartigau, **Polym Chem** **2013**, 4, 4145-4150

---

Facile synthesis of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(ethylene oxide) copolymers *via* Steglich esterification, H. Erothu, A.A. Sohdi, A. C. Kumar, A. J. Sutherland, C. Dagron-Lartigau, A. Allal, R. C. Hiorns, P. D. Topham, **Polym Chem** **2013**, 4, 3652-3655

---

Theoretical and Experimental Study of Low Band Gap Polymers for Organic Solar Cells, A. Dkhissi, F. Ouhib, A. Chaalane, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, P. Iratçabal, J. Desbrières, C. Pouchan, **Phys Chem Chem Phys** **2012**, 14, 5613-5619

---

Effect of Molar Mass and Regioregularity on the Photovoltaic Properties of a Reduced Bandgap Phenyl-Substituted Polythiophene, F. Ouhib, G. Dupuis, R. de Bettignies, S. Bailly, A. Khoukh, H. Martinez, J. Desbrières, R.C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, **J Polym Sci Part A** **2012**, 50, 1953-1966

---



# IV. Sujet de thèse

*A faire signer obligatoirement par tous les co-directeurs*

## IV.1. Titre

**Elaboration de matériaux novateurs à base de polymères absorbant dans le proche infra-rouge pour le photovoltaïque organique**

\*La thèse fait-elle partie d'un projet de recherche financé par le CNRS-L :  Oui /  Non

Si oui, précisez :

\*La thématique sous laquelle s'inscrit la thèse fait-elle partie des priorités de cet appel pour l'année 2017-2018 (voir annexe):  Oui /  Non

Si oui, précisez (possibilité de choisir plus qu'une) : Energie

Si non, définir une:

## IV.2. Résumé (ne pas dépasser 200 mots)

Le sujet envisagé dans ce projet de thèse en co-tutelle Franco-Libanais est de réaliser des polymères semi-conducteurs absorbant dans le proche infra-rouge pour le domaine de l'énergie (photovoltaïque), avec tout un volet de modification de ces polymères pour leur conférer des propriétés d'auto-assemblage pour contrôler la morphologie de la couche active.

Depuis plusieurs années, des chercheurs de l'IPREM travaillent sur l'élaboration de tels polymères pour différentes applications, diodes électroluminescentes, photovoltaïque, matériaux d'interface et nous souhaitons mettre à profit cette expérience d'élaboration pour les deux domaines cités ci-dessus. Ce travail sera renforcé par la collaboration avec Pr Iyad Karamé (Université Libanaise, Laboratoire de Catalyse Organométallique et Matériaux) pour les synthèses des monomères pi-conjugués et des polymères, qui font appel à des compétences spécifiques de catalyse organométallique.

Le doctorant réalisera un séjour au Liban au début de sa thèse pour une partie des synthèses des monomères et effectuera majoritairement le reste du travail (synthèses de polymères et les diverses caractérisations) à l'IPREM, France. Les essais des différentes polymères en cellules solaires organiques seront réalisés en collaboration avec l'IMS (Bordeaux, France) qui est un partenaire de longue date avec l'IPREM pour cette application, au travers de plusieurs projets, en particulier ANR.

### IV.3. Contexte et problématique (ne pas dépasser 200 mots)

Les polymères conjugués ont été découverts en 1977 et depuis lors connaissent un essor croissant pour différentes applications. D'abord utilisés comme matériaux conducteurs, depuis 20 ans ils sont plutôt développés en tant que semi-conducteurs pour les diodes électroluminescentes, les transistors, le photovoltaïque, les photodétecteurs, etc. En fonction de leur structure chimique, ils peuvent absorber différentes gammes de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet à l'infrarouge en passant par le visible.

Dans un souci d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques organiques, il est nécessaire d'augmenter l'absorption du flux de photons, ce qui passe par la réduction de la bande interdite. Ainsi, les polymères les plus prometteurs pour cette application doivent absorber dans le visible mais aussi dans le proche infra-rouge. A l'IPREM, l'activité d'élaboration de polymères pour cette application existe depuis plus de 10 ans, et depuis environ 5 ans nous élaborons des polymères absorbant dans le proche infra-rouge. L'IPREM a donc les compétences requises pour élaborer les matériaux visés dans le cadre de ce projet. Cette activité est de plus en parfaite adéquation avec le projet E2S (Energy Environment Solutions) récemment en place à l'UPPA avec deux organisations INRA et INRIA .

Le laboratoire de l'Université Libanaise, a des compétences dans la catalyse organométallique (classique et moderne) et organocatalyse pour la synthèse organique, il est équipé par les équipements nécessaires, tels que les instruments d'analyses (RMN, IR, MS, ..).

Ce projet de thèse en co-tutelle est l'opportunité de démarrer une collaboration entre ces deux partenaires qui ne travaillent pas encore ensemble, mais qui ont des compétences très complémentaires.

### IV.4. Descriptif des objectifs et de l'impact (ne pas dépasser 200 mots)

L'objectif de ce projet est d'améliorer les performances de cellules solaires organiques en travaillant sur l'augmentation du rendement de conversion et aussi sur la stabilité des performances dans le temps.

Pour ce faire, la stratégie est envisagée en deux temps :

- réaliser de nouveaux polymères pi-conjugués absorbant dans le proche infra-rouge pour améliorer le rendement de conversion.
- utiliser ces polymères pour réaliser des copolymères à blocs ou pour les fonctionnaliser, permettant de leur conférer des propriétés d'auto-assemblage pour maîtriser la morphologie de la couche active des cellules solaires organiques et assurer la stabilité des performances.

Le premier volet stratégique est plus immédiat grâce à l'expertise des deux partenaires pour les méthodes de synthèse nécessaires. Il reste cependant à développer de nouveaux polymères de façon à moduler la gamme d'absorption pour recouvrir au maximum le spectre d'émission du soleil et en particulier l'étendre vers le proche infra-rouge. De par l'expérience des deux laboratoires impliqués, le risque est faible à ce stade.

Le défi est plus grand pour la deuxième stratégie. En effet, peu de travaux à l'heure actuelle se penchent sur la réalisation de copolymères à blocs ou de polymères fonctionnalisés à base de polymères absorbant dans le proche infra-rouge. Toute une partie de ce projet de thèse sera donc consacrée à la modification des polymères initiaux pour leur conférer ces propriétés d'auto-assemblage et ainsi pouvoir contrôler la morphologie de la couche active. Ce paramètre reste un point clé important pour le rendement de conversion des cellules, mais surtout pour leur durée de vie. L'impact de cette partie est jugé fort par les partenaires.

## IV.5. Aspect appliqué et/ou aspect innovateur (ne pas dépasser 200 mots)

Depuis une vingtaine d'années les recherches sur les matériaux organiques pour les cellules solaires ont pris une ampleur considérable, tout d'abord avec les dérivés du polythiophène, et plus récemment avec une nouvelle classe de matériaux dits à faible bande interdite, pour palier les limites d'absorption du polythiophène. Ces matériaux qui peuvent être des copolymères, alternent deux types de briques élémentaires (riche et pauvre en électron), permettant de moduler quasi à l'infini les propriétés d'absorption. Cependant, aller vers le proche infra-rouge, là où le flux de photons émis par le soleil est le plus fort reste un défi important. Cette stratégie est utilisée à l'IPREM depuis plusieurs années<sup>1</sup> et plus particulièrement dans le cadre des projets TAPIR et TAMANOIR<sup>2</sup>. L'aspect innovateur de cette proposition de thèse est de réaliser des copolymères à blocs avec un bloc absorbant dans le proche infra-rouge et l'autre semi-conducteur (ou non) pour apporter les propriétés d'auto-assemblage. La fonctionnalisation de ces polymères en bout de chaîne par des groupements pour réaliser le greffage sur des surfaces inorganiques reste aussi une stratégie peu développée à l'heure actuelle qui est prometteuse pour contrôler la structuration de la couche active des cellules solaires organiques.

---

<sup>1</sup> Fluorinated benzothiadiazole-based low band gap copolymers to enhance open-circuit voltage and efficiency of polymer solar cells, H. Medlej, A. Nourdine, H. Awada, M. Abbas, C. Dagron-Lartigau, G. Wantz, L. Flandin, *Eur Polym J* **2014**, 59, 25; Effect of spacer insertion in a commonly used dithienosilole/benzothiadiazole-based low bandgap copolymer for solar cells, H. Medlej, H. Awada, M. Abbas, G. Wantz, A. Bousquet, E. Grelet, K. Hariri, T. Hamieh, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, *Eur Polym J* **2013**, 49, 4176

<sup>2</sup> TAPIR : Technologie Alternative pour les Photodétecteurs Infra-Rouge, ANR-15-CE24-0024-03 ; TAMANOIR (CRA) Technologie Alternative pour la réalisation de Matrices de Nouveaux photodétecteurs Organiques Infra-Rouge

## IV.6. Etat des recherches dans le domaine avant la thèse (ne pas dépasser 200 mots) + Ref. Bibliographiques

Les résultats publiés sur le développement de polymères à faible bande interdite sont pléthoriques et beaucoup d'articles de revue sont régulièrement édités permettant de répertorier la multitude de structures possibles<sup>1, 2, 3, 4</sup>. Néanmoins, les études relatives aux polymères absorbant dans le proche infra-rouge sont beaucoup moins nombreuses<sup>5, 6</sup>. Le défi principal est d'allier les propriétés d'absorption à la stabilisation de la morphologie de la couche active par la réalisation de matériaux nanostructurés qui peut être obtenue par auto-assemblage. Une des possibilités, est de réaliser des copolymères à blocs avec un bloc souple qui permettra de favoriser la structuration, quelques exemples uniquement sont reportés dans la littérature avec un bloc conjugué absorbant dans le proche infra-rouge<sup>7, 8, 9</sup>. L'autre possibilité est de fonctionnaliser les polymères à faible bande interdite pour les greffer ensuite sur des surfaces inorganiques, permettant d'obtenir un matériau hybride donneur/accepteur. Ce type de matériaux permet de s'affranchir du mélange physique du donneur et de l'accepteur nécessaires à la conversion photovoltaïque, mais qui souvent se ségrègent au cours du temps, entraînant des baisses de performances. Dans le cas des polymères à faible bande interdite, la fonctionnalisation en bouts de chaîne est un défi, mais des résultats récents<sup>10</sup> montrent des avancées ouvrant la porte à la préparation de matériaux novateurs.

- (1) Bian, L.; Zhu, E.; Tang, J.; Tang, W.; Zhang, F. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1292–1331.
- (2) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Chem Soc Rev* **2016**, *45*, 4825–4846.
- (3) Duan, C.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**.
- (4) Gendron, D.; Leclerc, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1225–1237.
- (5) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12633–12665.
- (6) Zhou, E.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Polymer* **2013**, *54*, 6501–6509.
- (7) Zappia, S.; Mendichi, R.; Battiato, S.; Scavia, G.; Mastria, R.; Samperi, F.; Destri, S. *Polymer* **2015**, *80*, 245–258.
- (8) Yassar, A.; Miozzo, L.; Gironde, R.; Horowitz, G. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 791–844.
- (9) Biccocchi, E.; Haeussler, M.; Rizzardo, E.; Scully, A. D.; Ghiggino, K. P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53*, 888–903.
- (10) Robb, M. J.; Montarnal, D.; Eisenmenger, N. D.; Ku, S.-Y.; Chabinyk, M. L.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6431–6438.

## IV.7. Programme de recherche prévu pour la thèse et contribution des différents partenaires (ne pas dépasser 200 mots)

Année 1 : synthèses de monomères (LCOM et IPREM), synthèse des premiers polymères absorbant dans le proche infra-rouge (LCOM et IPREM). Au sein de l'IPREM, cette partie sera réalisée en collaboration avec Antoine Bousquet.

Année 2 : Synthèses et caractérisations des polymères (IPREM), en particulier en collaboration avec S. Blanc pour la caractérisation opto-électronique (IPREM). Début de la réalisation des matériaux polymères modifiés et/ou des copolymères à blocs (IPREM).

Année 3 : Suite de la synthèse des matériaux polymères modifiés et greffés sur des surfaces inorganiques, ainsi que des copolymères à blocs (IPREM). Etude d'auto-assemblage de ces matériaux (IPREM). Caractérisations en cellules solaires organiques (collaboration avec IMS, Bordeaux, France)

## IV.8. Calendrier prévisionnel des mobilités

1<sup>ère</sup> année (2017-2018), il est proposé que le doctorant effectue les 3 premiers mois au LCOM (Liban), pour la mise en place du projet et les premières synthèses de monomères. Il/elle passera la suite de l'année à l'IPREM (France).

Au moment où ce projet est déposé, il est probable que Pr Yiad Karamé fasse un long séjour en France durant cette année, auquel cas il pourra visiter l'IPREM.

2<sup>ème</sup> année (2018-2019), le doctorant passera l'année en France, pour la synthèse des polymères, leurs caractérisations et l'élaboration des matériaux modifiés pour l'auto-assemblage.

3<sup>ème</sup> année (2019-2020) Le doctorant restera majoritairement en France pour la réalisation des matériaux à base de polymères modifiés et l'étude de l'auto-assemblage. Il/elle pourra faire un court séjour à Bordeaux pour la caractérisation des matériaux en cellules solaires (IMS). Il est proposé que les 3 derniers mois, il/elle retourne au Liban pour la rédaction de la thèse.

## IV.9. Diffusion/valorisation des résultats

Quand il sera jugé approprié, les résultats seront tout d'abord examinés pour un éventuel dépôt de brevet(s). Ces résultats pourront concerner l'un ou l'autre des partenaires, ou les deux. La diffusion principale sera faite par le biais de présentations scientifiques orales dans des congrès internationaux et surtout la publication dans des journaux à comité de lecture à haut facteur d'impact.

## IV.10. Compétences requises

Compétences et/ou connaissances en synthèses de chimie organique et catalyse organo-métallique.

Compétences et/ou connaissances en polymère, en particulier en méthodes de polymérisations et caractérisations opto-électroniques et spectroscopiques.

***Date : 9/9/2017***

***Noms et signatures (directeurs de thèse)***

***Pr. Iyad Karamé***



***Dr Christine Lartigau-Dagron***

