



Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable

Hubert Pages

► **To cite this version:**

Hubert Pages. Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable. Matériaux. Université François Rabelais - Tours, 2001. Français. <tel-00010208v2>

HAL Id: tel-00010208

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010208v2>

Submitted on 30 Mar 2010

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

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



UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS
TOURS

Ecole Doctorale Santé, Sciences, Technologies.

Année Universitaire 2000-2001.



Commissariat à l'Énergie Atomique
Le Ripault



THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS

Discipline : Chimie-Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Hubert PAGES

le 3 Juillet 2001

OPTIMISATION DES PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DE POLYMERES CONDUCTEURS POUR DES DISPOSITIFS ELECTROCHROMES FLEXIBLES A SIGNATURE INFRAROUGE CONTROLABLE.

Directeur de thèse :

Pr. Daniel LEMORDANT

Devant le jury composé de :

MM.

Daniel LEMORDANT	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Président
Pierre-Camille LACAZE	Professeur, Université Denis Diderot, Paris VII	Rapporteur
Guy CAMPET	Directeur de recherche, CNRS-ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
Gérard BIDAN	Ingénieur de recherche, CEA/DRFMC, Grenoble	Examineur
Patrick HOURQUEBIE	Ingénieur de recherche, CEA/DAM, Monts	Examineur

Ah la thèse, Quelle belle aventure qui s'achève ! Quelle exaltation à faire progresser la connaissance qui se dévoile un peu plus tous les jours au delà des limites du visible. Quelle liberté, qu'il faut conquérir et gagner, d'avancer dans les méandres mal connus de la science. Quelle détermination et quelle persévérance à avancer par petits pas sans jamais apercevoir le bout du chemin.

Pendant trois années, venir chaque matin, pas trop tôt, avec le même désir d'apprendre, de découvrir et de créer, n'est possible que si un entourage de personnes vous soutient et vous encourage. Ce fût le cas et l'alchimie fonctionna à merveille. Merci à tous ceux qui y ont contribué. Vous quitter se fera à contre-cœur.

La thèse est, à mes yeux, un parcours initiatique, mais pas de voyage dans le monde vaste et inconnu de la Science sans guides, sans amis. Je leur rends hommage ainsi...

Ces travaux n'auraient jamais vu le jour sans Patrice Topart. Je souhaite donc te remercier pour ce sujet de thèse passionnant. Je te suis très reconnaissant pour ton aide et toute l'attention quotidienne que tu as portée à mes travaux. Tes idées, tes connaissances et ton ouverture d'esprit m'ont beaucoup apporté.

Déjà bien connu pour ses cours de thermodynamique, c'est avec grand plaisir que j'ai travaillé avec Daniel Lemordant. Sa constante disponibilité à mon égard et ses conseils si précieux lui valent ma gratitude.

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du laboratoire d'ingénierie des matériaux optiques du Ripault. A ce titre, je souhaiterais te remercier, Gilles Leblevenec, pour tout l'intérêt que tu as porté à suivre mes travaux. Les discussions ont toujours été le fruit de questions intéressantes et d'avancées gratifiantes.

Après le départ de Patrice vers le Canada, Patrick Hourquebie lui a succédé dans ce rôle de guide. Merci de m'avoir supporté dans les moments de course après le temps de la fin de thèse. Ton soutien efficace m'aura bien aidé à achever ce manuscrit.

Le Service de Conception des Matériaux et Furtivité aura été un lieu exemplaire de formation par la recherche. Dodécaphonique et dynamique, le service reste attaché aux personnalités de Christian Deleuze, Laurent Olmédo et Franck Jousse. Je leur sais gré de toute la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie Guy Campet et Pierre-Camille Lacaze pour l'intérêt qu'ils ont porté à juger mes travaux et Gérard Bidan pour avoir accepté de faire partie du jury. Je l'ai perçu comme un grand honneur.

Le centre du Ripault m'a accueilli pendant plus de trois ans à bras ouverts. Que les nombreux ripaultiens qui ont contribué à me rendre le travail et la vie en général agréables soient remerciés.

Bien qu'une thèse ne soit pas une activité alimentaire, l'argent reste, à bien des égards, le nerf de la vie en ce monde. Que le CEA et la région Centre soient remerciés pour leur soutien financier.

Pendant ces trois années, le laboratoire IMO aura été une famille d'accueil. Je vous remercie pour votre soutien et votre bonne humeur : Daniel Plessis, Gérard Nouhaud, Eric Monterrat, Armand Soldéra, et tous les autres membres de l'équipe. Je remercie particulièrement les secrétaires du service, et en premier lieu Claude Audoux... formidable !

Un concert de klaxons au « club des supporters » venu m'encourager et m'applaudir à ma soutenance. Ce jour restera un grand souvenir, beaucoup grâce à vous.

Dans une telle étude, la caractérisation des matériaux synthétisés est primordiale. Alors un grand merci à tous ceux qui m'ont permis de réaliser les diverses analyses ou observations de mes matériaux, que ce soit au sein du Laboratoire d'Analyse Physico-Chimique de DXPL ou bien au sein du service R2C. Je remercie particulièrement René Morin, Eric Bruneton et Evelyne Estrade pour tout ce qu'ils m'ont permis d'apprendre.

L'avenir appartient à la jeunesse ! Que les nombreux stagiaires de passage au Ripault soient remerciés pour leur bonne humeur et l'ambiance qu'ils créent dans les laboratoires ! Merci à Eric Pasquinet, à Aurélie De Winne, à Nicolas Perez (aujourd'hui poulet aux olives !), à Marie-Philippe Vanheems, à Pascal Desbioles, à tous ceux qui n'ont fait que passer.

Entre marins embarqués dans le même bateau, parfois à la dérive, les doctorants sont solidaires et enthousiastes, donc un grand coup de chapeau aux doctorants du Ripault, où effectuer une thèse reste un défi. Au premier rang duquel la promotion 2001 avec Frank David-Quillot et Jérôme Matallana (quelle cru !). Mais aussi les promotions antérieures avec Cyrille Lesaffre, Sandrine Beaugrand, Jean-Charles Luneau, et les promotions à venir avec Catherine Brigouleix, Yohann Hamon, Sophie Da Rocha, Olivier Reynet (quel trio !), et tous les autres... bon courage et bonne réussite.

Chaleureux remerciements à l'équipe électrolytes du PIMIR pour leur humanité et leur sympathie : Magaly Caillon, Bénédicte Montigny, Alexandre Chagnes, Gérard Bosser et Bernard Carré.

Arrivé au terme (déjà la fin !) du parcours universitaire, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui m'ont donné goût aux sciences et à la recherche : M. Mansuy, Mme Ouvrard, Mme Cordina, M. Guignard et tous les autres, rencontrés ou côtoyés.

Merci également à tous ceux qui ont tenté de me « déguster » des sciences en les transformant en « bourrage de crâne ». Ils ont échoué. Je suis encore plus intéressé et enthousiaste.

Merci aux amis qui m'ont permis de profiter et d'appliquer le « Carpe Diem » et de passer des moments inoubliables.

Sans eux, je ne serais pas là, et surtout je ne serais pas moi. Je dédie cette thèse à mes parents. Pensées affectueuses pour François, Florence et Isabelle... Plusieurs c'est mieux,

Merci à tous les autres, à ceux qui auraient aimé et à ce qui auraient dû voir leur nom cité ici.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION -	1
- Premier Chapitre - BIBLIOGRAPHIE	5
I. L'Electrochromisme	5
1. Historique et fondements	5
2. Principes de base	6
a. Optique.....	6
α . Le rayonnement électromagnétique et le visible.....	6
β . L'absorption et les électrochromes.....	7
b. Electrochimie.....	9
α . Généralités.....	10
β . Cas des électrochromes.....	12
3. Les dispositifs électrochromes	14
a. Transmission ou réflexion.....	14
b. Les électrolytes.....	15
4. Applications des électrochromes visibles	16
5. Les matériaux électrochromes	17
a. Les oxydes métalliques.....	17
b. Les hydrures de terres rares	18
c. Les complexes métalliques	18
d. Les viologènes.....	19
e. Les polymères conducteurs.....	20
II. L'Electrochromisme Infrarouge	21
1. Concept d'émissivité	22
a. Grandeurs photo-énergétiques	22
b. Le corps noir.....	23
c. Transferts thermiques	24
d. Camouflage infrarouge	25
2. Dispositifs électrochromes infrarouge	27
a. Matériaux électrochromes réflecteurs.....	27
b. Dispositifs flexibles à base de matériaux absorbants.....	29
III. Les Polymères Conducteurs	31
1. Historiques et fondements	31
2. Les grandes familles de polymères conducteurs	32

3. La polymérisation : synthèse des polymères conducteurs.....	33
4. Modèle de bandes des polymères conducteurs	34
5. Optique	36
a. Electrochromisme visible	36
b. Polymères conducteurs et infrarouge.....	37
6. Electrochimie.....	39
a. Généralités	39
b. Mouvements d'ions et gonflement.....	40
c. La microbalance à quartz.....	42
α. L'effet piézo-électrique	42
β. La microbalance à quartz électrochimique (EQCM)	43
χ. Applications aux polymères conducteurs	44
IV. Conclusions	45
- Deuxième Chapitre - ELECTROCHIMIE	47
I. La Polydiphénylamine, PDPA.....	47
1. Propriétés des matériaux obtenus par synthèses chimiques et électrochimiques	48
a. Synthèses	48
b. Caractérisations des polymères.	49
c. Electrochimie	53
2. L'Electropolymérisation de la DPA.....	55
a. Les dopants utilisés.....	56
b. Mécanismes de polymérisation	57
3. Influence du dopant sur la polymérisation et les propriétés du polymère obtenu.....	63
a. Tétréthylammonium Tétrahydroborate (TEABF ₄).....	63
b. Tétréthylammonium Tosylate (TEATOS).....	68
c. Poly(tétréthylammonium 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate) (TEAPAMPS).	71
d. Observations MEB de films de PDPA.....	76
e. Spectro-électrochimie visible	78
4. Conclusions	80
II. Le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène), PEDOT	81
1. Electropolymérisation	82
a. Influence du dopant	82
b. Influence du signal imposé sur la polymérisation électrochimique.....	87
c. Observations MEB des films de PEDOT.....	92
2. Mouvements d'espèces lors de l'oxydoréduction	95
III. Conclusions.....	103

- Troisième Chapitre - OPTIQUE.....	105
I. Dispositifs et mesures optiques.....	105
1. Types de dispositifs.....	105
2. Membranes Microporeuses Métallisées	108
3. Assemblage et mesures optiques.....	114
II. Mesures optiques dans le domaine visible	115
III. Contraste infrarouge	117
1. Absorption dans le domaine infrarouge.....	117
2. Influence des dopants sur le contraste IR.	119
IV. Conclusions	126
- CONCLUSION -	129
- ANNEXE - Microbalance à Quartz Electrochimique.....	133
-.BIBLIOGRAPHIE -	137

- INTRODUCTION -

C'est en 1969 que Platt introduit le terme électrochrome et les premiers fondements de ce phénomène physico-chimique [1]. Le mot électrochrome est formé des deux racines : *electro*, électrique bien sûr et *chromos* la couleur, en grec. Electrochromisme, que l'on peut rapprocher des termes photochromisme et thermochromisme, est donc un changement de couleur sous l'application d'une différence de potentiel électrique. Ensuite, sous l'impulsion des travaux de Deb [2], se développe rapidement l'idée que les matériaux électrochromes peuvent être la base de dispositifs construits sur le principe des générateurs électrochimiques. Les dispositifs électrochromes sont des systèmes multicouches qui présentent des changements de couleurs que l'on appellera électrochromes, comme les matériaux optiquement actifs qui les constituent. Depuis ces débuts, nombreux progrès en matière de nouveaux matériaux et de technologies d'assemblage de dispositifs ont été accomplis. Les dispositifs électrochromes ont en effet largement été étudiés dans le domaine spectral visible et proche infrarouge pour des applications telles que les vitrages à transmittance contrôlable pour le bâtiment [3,4], les rétroviseurs pour le secteur automobile [5,6] et les afficheurs [7]. Des rétroviseurs électrochromes sont actuellement sur le marché et l'intégration de vitrages électrochromes dans le bâtiment est désormais devenue réalité. Comme dans le domaine des accumulateurs électrochimiques, des oxydes métalliques, et surtout l'oxyde de tungstène WO_3 , ont été utilisés comme matériaux électrochromes. Les polymères conducteurs représentent également une classe de matériaux particulièrement intéressante puisqu'ils peuvent être facilement déposés électrochimiquement en couches minces sur divers substrats et peuvent présenter des colorations multiples.

L'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 à Shirakawa, Heeger et Mac Diarmid, pères des polymères conducteurs, reflète la reconnaissance et l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour ces matériaux, à peine âgés de 25 ans. Ils ont été, sont et seront largement étudiés pour leurs propriétés remarquables dans de nombreux domaines.

La majorité, pour ne pas dire la presque totalité, des travaux sur l'électrochromisme porte sur des matériaux et des dispositifs qui présentent des propriétés électrochromes dans le domaine spectral visible et proche infrarouge. C'est dans cette région spectrale qui concerne la vision humaine et le spectre de la lumière solaire que se trouve la presque totalité des applications actuelles. Cependant, le contrôle dynamique de l'émissivité thermique dans la région spectrale du moyen infrarouge (de 4 à 20 μm) pourrait permettre de construire des dispositifs particulièrement intéressants pour des applications aérospatiales et militaires [8]. Ces systèmes à signature infrarouge contrôlable peuvent donc être appelés, par analogie avec ceux fonctionnant dans le domaine visible, électrochromes infrarouge.

Les dispositifs électrochromes fonctionnent soit en transmission, soit en réflexion. Les systèmes infrarouges sont du deuxième type car un dispositif électrochrome infrarouge a pour but de moduler l'émissivité, ce qui revient à contrôler sa réflectance. Dans le domaine visible il est assez aisé de trouver des matériaux électrochromes transparents de façon à constituer des dispositifs en transmission ou en réflexion. Le problème est plus complexe dans le domaine infrarouge, du fait de la plus grande rareté des matériaux transparents dans ce domaine spectral. Nous verrons que, outre les matériaux utilisés, la conception du système est un paramètre déterminant dans la réalisation de dispositifs pouvant moduler la réflectance dans le domaine visible et infrarouge.

Dans les systèmes électrochromes fonctionnant dans le domaine visible, des semi-conducteurs d'oxydes de métaux lourds dopés tel que l'oxyde d'Indium et d'Étain (ITO) sont utilisés comme électrodes transparentes. Dans les dispositifs électro-émissifs, ces matériaux ne peuvent être appliqués puisqu'ils sont réflecteurs dans le moyen infrarouge. Ainsi, pour contourner ce problème, des grilles d'or combinées avec des couches minces cristallines de WO_3 [9] ou de polyaniline [10] à conductivité élevée ont été proposées. Dans ces systèmes, que le matériau actif soit un oxyde ou un polymère conducteur, il est possible d'obtenir une transition d'un état réflecteur à un état transparent/absorbant par modulation électrochimique de la concentration en porteurs de charge libres.

Une autre conception de dispositifs électrochromes, moins conventionnelle et utilisant un contrôle de diffusion, consiste à utiliser une électrode perméable aux ions [5]. Ceci nécessite une électrode qui présente une réflectance spéculaire infrarouge à sa surface et une conductivité ionique en son sein. Contrairement à la majorité des systèmes déjà proposés et fondés sur une conception de type batterie, la couche électrochrome ne se situe pas à l'intérieur du champ électrique entre les électrodes, mais est déposée sur la couche métallique de l'électrode, en surface du système. Dans une telle configuration, le matériau actif doit montrer une transition optique d'un état transparent à absorbant. P. Chandrasekhar a montré que des polymères conducteurs pouvaient présenter cette propriété et ainsi engendrer des contrastes réversibles importants dans le domaine spectral du moyen infrarouge [11,12]. Cependant, les mécanismes physico-chimiques responsables de ces variations d'absorption contrôlées et réversibles dans le domaine infrarouge n'ont pas fait l'objet d'études précises, indispensables si l'on veut optimiser les dispositifs.

L'objectif de la thèse est donc de réaliser un dispositif optimisé sur la base d'une étude fondamentale consistant à étudier les mouvements réversibles d'espèces chimiques dans les couches minces de polymères conducteurs et leurs conséquences sur les propriétés optiques dans l'infrarouge. Le but est de montrer l'effet des différents constituants que sont le polymère conducteur, le dopant, les sels et le solvant sur ces phénomènes, afin d'aboutir à des dispositifs optimisés.

Dans cette thèse, nous nous proposons donc d'étudier les phénomènes d'oxydoréduction dans des couches minces de polymères conducteurs qui peuvent engendrer, dans des dispositifs construits à cet effet, des contrastes significatifs dans l'infrarouge. Les effets électroniques étant de moindre importance dans ce domaine spectral, nous montrerons que le contraste est dû à l'insertion

et la désinsertion d'espèces chimiques pendant le processus électrochimique de dopage/dédopage. Afin d'étudier quantitativement les mouvements d'espèces chimiques pendant ce processus électrochimique, nous avons mis au point une expérience in situ de microbalance à quartz électrochimique (EQCM). Une fois ces phénomènes étudiés en fonction des différents paramètres électrochimiques, des mesures optiques de réflectance permettront de corréler l'absorption optique infrarouge à l'insertion d'espèces dans les couches de polymères conducteurs. Des dispositifs seront enfin assemblés à partir de membranes poreuses métallisées et leurs performances infrarouge évaluées.

Détaillons maintenant le cheminement que nous suivrons dans ce manuscrit.

Dans une première partie bibliographique, nous présenterons et expliquerons l'électrochromisme : ses principes, les matériaux qui présentent cette propriété et les différents types de dispositifs conçus ainsi que leur mode de fonctionnement. Après une brève présentation des principes optiques infrarouge, nous ferons un bilan des travaux effectués sur les matériaux et les dispositifs électrochromes infrarouge. Nous introduirons ensuite les matériaux auxquels nous nous intéresserons, à savoir les polymères conducteurs. Nous terminerons cette première partie avec une description des objectifs scientifiques de la thèse.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude électrochimique et électrogravimétrique de couches minces de polymères conducteurs, à savoir, la polydiphénylamine (PDPA) et le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT). L'analyse des propriétés électrochimiques et optiques de ces deux polymères nous montre qu'ils sont de bons candidats pour les applications recherchées. Des expériences in situ avec une microbalance à quartz permettront d'étudier les mouvements d'espèces chimiques dans les films de polymères conducteurs et leurs conséquences physico-chimiques. La microbalance à quartz électrochimique a en effet prouvé son grand intérêt pour suivre, non seulement les changements de masse [13], mais aussi les changements de volume et/ou de structure dans des couches minces de polymères conducteurs [14,15].

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés optiques infrarouge des films de polymères conducteurs synthétisés et analysés dans la partie précédente. Des mesures in situ de réflectance spéculaire infrarouge seront effectuées. Les résultats obtenus seront comparés et corrélés aux expériences de microbalance à quartz. Des hypothèses sur l'origine du contraste infrarouge pourront alors être proposées.

La dernière partie sera consacrée aux dispositifs que nous avons assemblés. Après un rappel des différents matériaux employés et des méthodes de réalisation et d'assemblage, nous discuterons de l'influence des différents paramètres qui nous semblent importants. Nous montrerons alors que, outre les matériaux utilisés, la conception et la réalisation des dispositifs jouent un rôle primordial sur le fonctionnement optique infrarouge des systèmes.

- Premier Chapitre -

BIBLIOGRAPHIE

I. L'ELECTROCHROMISME

1. Historique et fondements

Le terme électrochromisme apparaît en 1961 sous la plume de J.R. Platt [1] qui décrit le premier les principes fondamentaux de cette découverte. Electrochromisme est alors formé à partir des termes provenant de l'anglais *electric* et du grec *chrôma* la couleur. L'électrochromisme est l'apparition ou le changement de couleurs qui apparaît dans un matériau quand il est soumis à une tension électrique faible (quelques Volt au maximum). Ce phénomène physique se produit quand l'apparition de nouvelles bandes d'absorption optique accompagne les réactions d'oxydoréduction chez certaines espèces que l'on appelle alors électrochromes. Un matériau électrochrome est donc avant tout une espèce chromophore, c'est à dire qu'elle absorbe du rayonnement lumineux. Mais, une espèce électrochrome doit également être électrochimiquement active, c'est à dire qu'elle peut être oxydée ou réduite de façon réversible et illimitée (dans l'absolu). Un électrochrome est donc, pour résumer, une espèce redox qui engendre des contrastes réversibles en absorption.

Notre but, ici, n'étant pas de retracer l'histoire de l'électrochromisme, ni de faire une présentation exhaustive du domaine, quelques ouvrages de références peuvent être consultés. L'œuvre récente de P. Monk [16], agrémentée de nombreuses références, donne un aperçu général et accessible de l'électrochromisme. H. Byker a présenté en 1994 une revue de l'ensemble des matériaux électrochromes disponibles avec un point de vue technologique et économique [17]. En 1995, Granqvist a fait un bilan des matériaux électrochromes inorganiques et de leurs applications éventuelles [18].

Des espèces électrochromes sont connues et utilisées depuis longtemps, sans pour autant que l'on connaisse leurs propriétés électrochromes. C'est, en particulier, le cas pour des complexes métalliques du fer, parmi lesquels le Bleu de Prusse est le plus célèbre. En effet, ces espèces sont connues et utilisées comme teintures aux colorations multiples depuis le XVIIème siècle. Leur « redécouverte » et renaissance comme matériau électrochrome ne date pourtant que de 1978 [19].

La publication fondatrice de Platt [1] portant sur des molécules organiques, pose les grands principes de l'électrochromisme. Mais le développement des électrochromes est dû aux travaux de Deb, qui en 1969, montre que le trioxyde de tungstène WO_3 peut présenter des propriétés électrochromes [2]. Sous forme de couche mince, il peut ainsi être intégré dans des dispositifs de fonctionnement électrochimique similaire aux batteries et qui peuvent permettre de moduler la transmittance [20]. Les électrochromes, tels qu'ils sont étudiés et développés aujourd'hui étaient nés et voués à un développement considérable. Depuis, de nombreux autres matériaux électrochromes ont été découverts : oxydes métalliques, complexes de métaux, molécules organiques et polymères conducteurs.

Les espèces électrochromes sont intégrées à des dispositifs électrochromes qui changent de couleurs par modulation du potentiel entre deux électrodes. Ce système électrochimique doit donc être composé d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Ces systèmes multicouches sont proches des accumulateurs électriques par leur mode de fonctionnement mais différent par leur conception et les matériaux utilisés. Différents types de dispositifs électrochromes ont été conçus pour s'adapter aux applications visées.

L'électrochromisme est donc un domaine d'étude qui concerne les matériaux inorganiques et organiques. La technologie et l'assemblage des dispositifs deviennent primordiaux, signe que les électrochromes ont atteint le stade du développement industriel et commercial.

2. Principes de base

L'électrochromisme est un couplage de propriétés optiques modulables induites par les propriétés d'oxydoréduction du matériau. Il nous paraît donc indispensable d'introduire et d'expliquer l'absorption de rayonnement électromagnétique et de présenter les principes et les techniques électrochimiques. Nous pourrions alors ensuite exposer les matériaux et les dispositifs électrochromes.

a. Optique

α . Le rayonnement électromagnétique et le visible

Le rayonnement est une onde électromagnétique, c'est à dire un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires entre eux mais également perpendiculaire à leur direction de propagation et qui se déplace à la vitesse de la lumière dans le vide. La fréquence ν des oscillations des champs électrique et magnétique donne la fréquence du rayonnement, qui est ensuite reliée à la longueur d'onde λ par la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$ où c est la célérité de la lumière. Le comportement des ondes électromagnétiques dans un milieu, et en particulier leurs interactions avec la matière sont

définies par les lois de Maxwell. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de ces équations fondatrices de l'électromagnétisme.

Plus tard, Planck introduit la théorie des interactions rayonnement-matière et le quantum d'énergie : le photon. Le photon est une entité physique de masse nulle et d'énergie E donnée par la relation de Planck (Eq.I.1).

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. I.1}$$

avec h la constante de Planck.

La théorie des quanta, qui révolutionna la physique moderne, stipule que les échanges d'énergie se font de manière discontinue.

Le spectre électromagnétique est très large et divisé en régions spectrales (Figure I.1). On peut remarquer que la zone spectrale visible, qui correspond aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, est très restreinte par rapport à l'ensemble du spectre. Celle-ci correspond au domaine de sensibilité de l'œil humain. Les couleurs perceptibles par l'œil humain sont directement liées à l'absorption du rayonnement visible du corps observé.

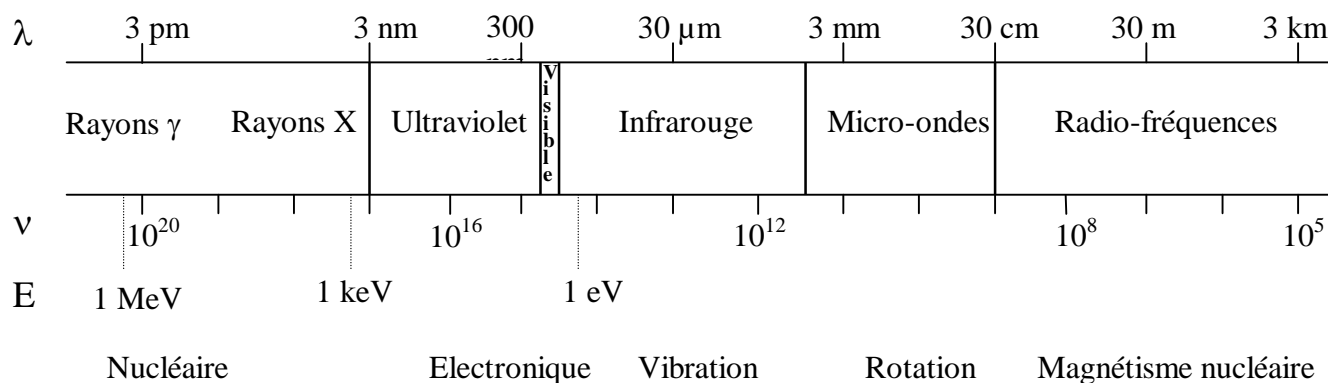


Figure I.1: Spectre électromagnétique, régions spectrales et types de transitions absorbantes ou émissives.

β. L'absorption et les électrochromes

Un rayonnement électromagnétique est absorbé si la matière qui reçoit cette énergie l'absorbe, c'est à dire qu'elle utilise et transforme cette énergie électromagnétique. Une radiation incidente est alors absorbée si le corps subit une transition d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie E_2 plus élevée. L'énergie $h\nu$ du photon absorbé est alors reliée à la transition énergétique du corps par la condition de Bohr (Eq. I.2) :

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{Eq. I.2}$$

Les phénomènes d'absorption de rayonnements électromagnétiques par la matière sont dus à différents phénomènes physiques de transitions qui sont fonction de la gamme énergétique du rayonnement incident. Dans le domaine visible qui nous intéresse, les énergies des photons absorbés sont comprises entre 1,5 et 3,1 eV. Ces niveaux énergétiques correspondent à des transitions électroniques. Ces phénomènes de transition électronique entre niveaux d'énergies peuvent souvent s'étendre dans les domaines de l'ultraviolet pour les énergies plus élevées et dans le domaine du proche infrarouge pour les énergies plus faibles. Nous verrons plus loin que l'absorption dans l'infrarouge plus lointain met en jeu d'autres propriétés de la matière.

Chez les atomes ou les ions isolés, l'absorption se manifeste sous forme de pics discrets correspondants aux transitions entre orbitales, niveaux d'énergie discrets. Dans le cas de molécules ou de cristaux, l'énergie vibratoire entre atomes induit un élargissement de ces niveaux d'énergie. L'absorption se manifeste alors par des bandes d'absorption plus larges, on parle alors de spectre continu. Ces transitions électroniques peuvent se produire à l'intérieur d'une molécule, l'excitation est alors intramoléculaire ; mais ce saut énergétique peut également se produire entre deux espèces voisines en interaction, on parle alors de transfert de charge optique, la transition des charges étant accompagnée d'une absorption optique.

L'absorption dans le visible, et donc la coloration d'une espèce, dépend de sa structure électronique.

Revenons aux matériaux électrochromes et expliquons comment il est possible d'obtenir des changements de couleurs par simple application de potentiel. Les matériaux électrochromes sont des espèces redox, donc il est possible de modifier électrochimiquement leur état d'oxydation. Lorsqu'une espèce chimique est réduite (gain d'électron) ou oxydée (perte d'électron), les états d'énergies électroniques évoluent et les transitions électroniques possibles sont alors modifiées. Les bandes d'absorption optique se trouvent alors déplacées, engendrant les changements de coloration.

Les réactions d'oxydoréduction des matériaux électrochromes doivent pouvoir être totalement réversibles, c'est à dire que l'on doit pouvoir retrouver les états électroniques « de départ ». Les phénomènes optiques seront donc par conséquent réversibles eux aussi.

Les bandes d'absorption sont obtenues par une mesure en transmittance. Il s'agit d'envoyer un faisceau incident d'intensité I_0 sur le matériau, puis de mesurer l'intensité I du faisceau qui a effectivement traversé le matériau. La loi de Beer-Lambert exprime alors l'absorbance A , calculée comme le logarithme du rapport des intensités mesurées en transmittance, en fonction de la concentration c en espèces chromophore et de la longueur l d'échantillon traversée par le faisceau (Eq. I.3) [21].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon.l.c$$

Eq. I.3

Le facteur de proportionnalité ϵ est le coefficient d'extinction molaire ou absorbance molaire de l'espèce chromophore considérée. ϵ est évidemment dépendant de la longueur d'onde considérée. La loi de Beer-Lambert implique des résultats forts importants. En effet, si l'épaisseur ou la concentration en espèce absorbante est doublée, l'absorbance A sera doublée, mais l'intensité du rayonnement se trouvera affectée d'une puissance 2. Par exemple, si un matériau qui transmet 10% du faisceau lumineux se trouve doublé en épaisseur, la transmission sera alors de $(0,1)^2$ soit 0,01, c'est à dire 10 fois moindre.

La variation de ϵ lors de sollicitations externes confère à l'espèce des propriétés optiques modulables. On peut citer les matériaux thermochromes qui changent de couleurs sous l'effet de variations de température [22], les solvatochromes, sous l'effet de la solvataion, les photochromes sous l'effet de la lumière [23] et évidemment les électrochromes sous l'effet d'un potentiel électrique.

Pour comparer les matériaux électrochromes du point de vue de leurs performances optiques, deux grandeurs sont utilisées : le contraste et l'efficacité optique.

Le contraste ΔA est donné par la différence d'absorption entre les états absorbants minimum et maximum. Celui-ci est donné pour une longueur d'onde λ précise ou pour un intervalle spectral $\Delta\lambda$.

L'efficacité correspond au contraste en absorbance obtenu par unité de charge consommée (Eq. I.4). Contrairement au contraste ΔA qui ne s'intéresse qu'aux résultats optiques, l'efficacité tient également compte des propriétés électrochimiques du matériau.

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q}$$

Eq. I.4

avec Q la charge électrique consommée pour obtenir le contraste optique ΔA .

Elle est donc une valeur très utilisée pour étudier et comparer les matériaux électrochromes [24]. Plus le matériau possède un coefficient d'extinction élevé et plus la charge consommée pour l'atteindre est faible, plus l'efficacité optique du matériau sera bonne.

b. Electrochimie

Les espèces électrochromes étant des espèces redox, elles suivent toutes les lois générales de l'électrochimie. Pour mieux appréhender tous les phénomènes et toutes les techniques électrochimiques, on pourra se reporter aux ouvrages de référence de Bard [25] et Diard [26]. Rappelons que les propriétés optiques des électrochromes sont des conséquences de leurs propriétés électrochimiques et non l'inverse.

α. Généralités

Une cellule électrochimique est constituée de deux électrodes, chacune à deux états de charge différents. A chaque électrode se trouvent des espèces électrochimiquement actives c'est à dire que l'on peut réduire ou oxyder. Un potentiel d'équilibre s'établit à chaque électrode, dépendant du couple redox présent. Un couple redox est constitué d'un oxydant et d'un réducteur, le passage de l'un à l'autre s'effectuant par perte ou gain d'électrons :



Le potentiel du couple redox à l'électrode est alors défini par la l'équation de Nernst (Eq. I.5).

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) \quad \text{Eq. I.5}$$

avec [Ox] et [Red] les concentrations en oxydant et réducteur à l'électrode
 T la température,
 R la constante des gaz parfaits,
 F la constante de Faraday.

Le potentiel mesuré entre les deux électrodes est alors la différence de potentiel entre les deux couples redox. Si celui-ci est non nul, ou bien si une différence de potentiel est volontairement appliquée, des réactions d'oxydoréduction vont alors se produire : une réaction d'oxydation à une électrode alors nommée anode et une réaction de réduction à l'autre électrode, la cathode. Un courant passe alors dans le circuit reliant les deux électrodes. Ce courant que l'on appelle alors courant faradique est directement proportionnel aux réactions de transferts électroniques se produisant aux électrodes. L'intégration de ce courant i au cours du temps permet alors d'obtenir une charge Q qui est directement reliée à la quantité d'espèce n réduite ou oxydée par la loi de Faraday (Eq. I.6).

$$Q = nF = \int \frac{di}{dt} \quad \text{Eq. I.6}$$

On peut ainsi, connaissant la charge consommée lors du processus électrochimique, remonter à la quantité d'espèces modifiées par transfert de charge. Dans le cas des électrochromes, l'absorption optique étant proportionnelle à la concentration en espèce (loi de Beer-Lambert), la charge accumulée est donc proportionnelle à l'absorption. Ce coefficient est l'efficacité optique de l'espèce électrochrome introduite précédemment (cf paragraphe I.1.a).

Pour pouvoir oxyder ou réduire les espèces, il faut qu'il y ait transfert des électrons de l'électrode conductrice électronique aux espèces redox qui se trouvent en solution ou bien déposées sur l'électrode. Le courant i est alors dépendant du potentiel régnant à l'électrode et est exprimé par l'équation de Butler-Volmer (Eq. I.7).

$$i = nFAk^0 \left(C_{Ox} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - C_{Red} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right)$$

Eq. I.7

avec A la surface de l'électrode,
 k^0 la constante de taux de transfert électronique,
 C_{ox} et C_{red} les concentrations initiales en oxydant et réducteur,
 α le coefficient de transfert,
 η la surtension définie comme la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel à courant nul (à l'équilibre électrochimique).

Maintenant que le transfert de charge se produit à l'électrode, des molécules vont être rapidement consommées à l'électrode. Pour poursuivre le phénomène de transfert de charges, il est nécessaire que les espèces présentes en solution se meuvent jusqu'à l'électrode : ce mouvement est alors appelé transport de masse. Trois mécanismes permettent ce transport : la migration, la diffusion et la convection. Le flux j_i d'espèces électro-actives i arrivant à l'électrode est alors défini par l'équation de Nernst-Planck (Eq. I.8).

$$j_i = \mu_i c_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + c_i v_i - D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Eq. I.8

avec μ_i la mobilité ionique de l'espèce i ,
 D_i son coefficient de diffusion,
 c_i sa concentration,
 ϕ l'intensité du champ électrique,
 v_i la vitesse du courant de fluide dans la solution.

La mobilité peut être reliée au coefficient de diffusion par l'équation de Nernst-Einstein (Eq. I.9).

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{ze}$$

Eq. I.9

avec k_B la constante de Boltzmann,
 z la charge portée par l'espèce.

Les phénomènes de convection peuvent être négligés dans les conditions qui nous concernent : les mouvements convectifs du solvant sont très limités (pas d'agitation).

La migration des espèces est leur mouvement sous l'influence du champ électrique appliqué entre les deux électrodes. On parle alors de nombre de transport de chaque espèce, c'est à dire la part de courant transportée par l'espèce considérée. Si la solution contient un excès d'électrolyte (espèces ioniques dissoutes et électrochimiquement inactives), la migration sera assurée par ces espèces, et non par l'espèce électro-active en concentration négligeable. La migration peut ainsi être négligée pour les espèces électro-actives.

On s'aperçoit alors que, dans nos conditions, le flux d'espèces électro-actives arrivant à l'électrode peut être considéré uniquement par des phénomènes de diffusion. Les lois de Fick peuvent donc s'appliquer (Eq. I.10 et Eq. I.11).

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) \quad \text{Eq. I.10 et Eq. I.11}$$

Prenons une réaction d'oxydoréduction où un potentiel constant et suffisant pour permettre d'annuler la concentration en espèce électro-active au niveau de l'électrode, est appliqué. Le courant mesuré sera dépendant de la diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode. Ce courant peut, à partir de la résolution des équations de Fick, être exprimé selon l'équation de Cottrell (Eq. I.12).

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Eq. I.12}$$

avec C_0 la concentration en espèce électroactive.

Une méthode courante d'analyse des propriétés électrochimiques d'une espèce redox est la voltammétrie cyclique à partir d'un montage à trois électrodes. En effet, en plus d'une électrode de travail et d'une contre-électrode entre lesquelles circule le courant, on ajoute une électrode de référence dont le potentiel constant permet de contrôler précisément le potentiel appliqué à l'électrode de travail. La voltammétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode de travail à une rampe de potentiel, et à mesurer le courant. Cette technique permet alors de suivre les différents processus électrochimiques de réduction et d'oxydation qui se produisent à l'électrode, tout ceci en fonction du potentiel appliqué. D'autres paramètres peuvent être modifiés, comme la vitesse de balayage de la zone de potentiel. L'analyse des voltammogrammes cycliques permet alors de déterminer les potentiels redox des couples impliqués, mais aussi des coefficients de diffusion d'espèces. Cette méthode est plus amplement détaillée dans l'ouvrage de Bard [25].

β. Cas des électrochromes

Les espèces électrochromes répondent aux lois classiques de transfert de charges et de transport de masse. Elles peuvent toutefois être décomposées en trois classes. Les espèces qui sont totalement solubles quel que soit leur état d'oxydation, les espèces qui sont partiellement solubles, c'est à dire qui précipitent dans un état d'oxydation donné, et enfin celles qui sont solides et totalement insolubles.

Le premier cas concerne des molécules organiques de faibles masses molaires. Lors de l'application d'un potentiel suffisant, l'espèce électrochrome dissoute en solution diffuse jusqu'à l'électrode où elle est réduite ou oxydée. La quantité de molécules ainsi oxydées ou réduites est alors dépendante de la vitesse de diffusion des molécules à l'électrode. Celle-ci répond à la loi de Cottrell

pour un potentiel appliqué constant au cours du temps. Le contraste électrochrome étant linéairement dépendant du nombre de molécules oxydées ou réduites (loi de Beer-Lambert), on voit que la vitesse de coloration sera dépendante de la vitesse de diffusion. L'espèce colorée formée étant également soluble, celle-ci diffuse en solution dans l'autre sens, sa concentration étant maximale au niveau de l'électrode. Ceci pose alors un problème : l'espèce formée ayant diffusée en solution, il devient difficile de la régénérer totalement en un temps acceptable. La décoloration n'est donc pas possible, du moins dans sa totalité en des temps raisonnables.

Différentes solutions sont proposées dans la littérature pour résoudre ce problème. La première consiste à greffer les molécules sur l'électrode conductrice (généralement des oxydes métalliques) au travers de liaisons chimiques. Il est possible, par exemple, de fonctionnaliser des viologènes solubles avec des groupements polaires réactifs, comme les triméthoxysilyles [27] ou les phosphonates [28].

La deuxième solution consiste à utiliser des électrolytes polymères pour limiter la diffusion des molécules, et ainsi les garder à proximité de l'électrode. Des viologènes ont ainsi été couplés à des électrolytes polymères, comme le poly(oxydes d'éthylène) (PEO) ou bien à des polyélectrolytes comme le poly(2-acrylamido-2-méthylpropanesulphonique acid) (PAMPS) [29].

La troisième possibilité consiste à fonctionnaliser la molécule de façon à ce qu'elle puisse précipiter lors de son oxydation ou sa réduction. Nous arrivons donc au deuxième cas.

En effet, si les molécules précipitent lors de leur réaction d'oxydoréduction, elles restent en contact direct avec l'électrode et peuvent ainsi électrochimiquement retourner dans leur état d'oxydation initial : le contraste optique devient alors totalement réversible. Des viologènes à chaînes alkyles assez longues présentent ces caractéristiques en solution aqueuse. Le processus électrochimique est alors, comme dans le premier cas, dépendant de la diffusion des molécules à l'électrode.

Le troisième cas concerne les espèces qui restent fixées sur l'électrode. On peut alors parler d'électrode modifiée, l'électrode étant continuellement recouverte du matériau à étudier. Ceci concerne la majorité des espèces électrochromes, à savoir les oxydes métalliques, de nombreux complexes métalliques, et également les polymères conducteurs.

Dans ce cas, le matériau à étudier doit être déposé sur l'électrode, mis en contact avec l'électrolyte et soumis aux signaux électriques. Le processus électrochimique est alors dépendant de l'injection des charges dans le matériau électrochrome mais surtout de la diffusion des espèces ioniques dans le matériau. En effet, pour compenser les charges créées dans le matériau, des ions provenant de l'électrolyte doivent s'insérer et se désinsérer dans la couche électrochrome. Cette diffusion ionique en milieu solide est souvent le facteur limitant la réaction d'oxydoréduction. Elle dépend des espèces électrochromes et des ions utilisés. Cette diffusion est nettement plus rapide avec les protons et dans les matériaux peu denses que sont les complexes ou les polymères conducteurs. Les temps de réponse sont en revanche allongés pour les oxydes métalliques cyclés en présence d'ions lithium.

3. Les dispositifs électrochromes

a. Transmission ou réflexion

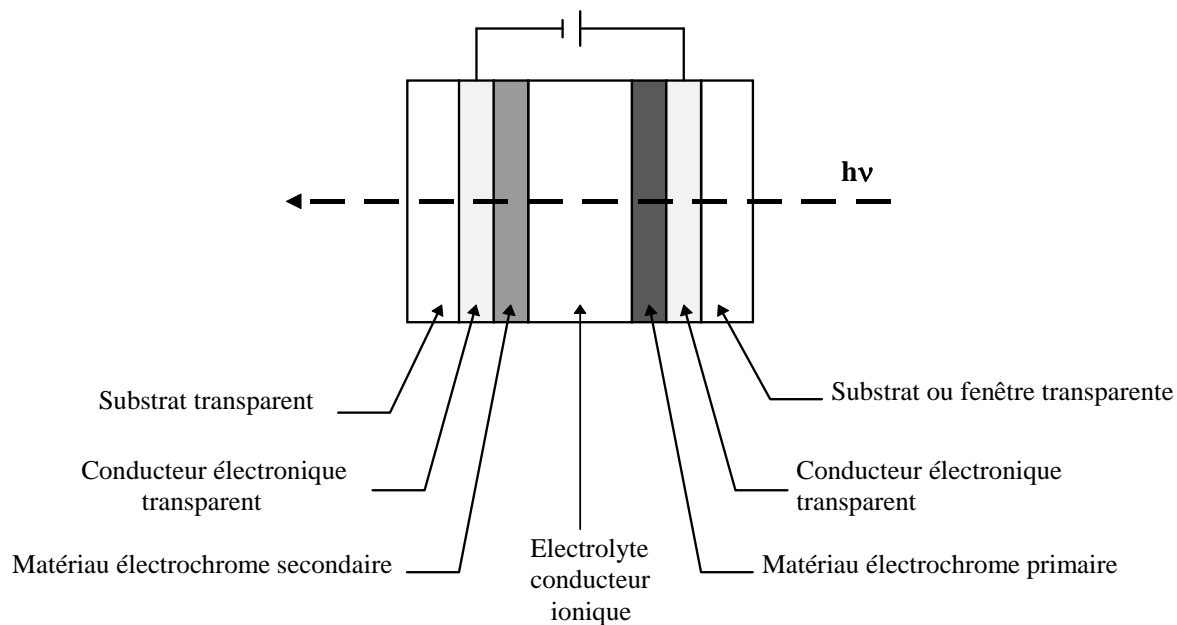


Figure I.2 : Schéma en coupe d'un dispositif électrochrome fonctionnant en transmission.

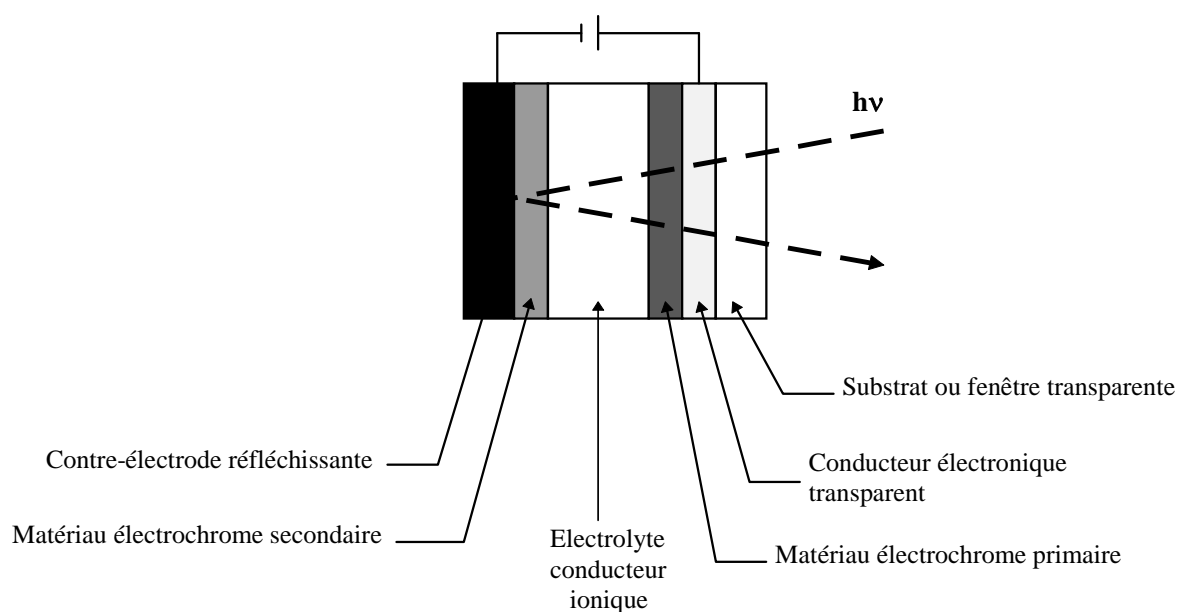


Figure I.3 : Schéma en coupe d'un dispositif électrochrome fonctionnant en réflexion.

Le principe est basé sur un dispositif dont le fonctionnement électrochimique peut être rapproché d'un accumulateur. Deux couches électrochromes et un électrolyte sont assemblés entre deux électrodes. Les dispositifs électrochromes peuvent être scindés en deux groupes : les électrochromes en transmission (Figure I.2) et les électrochromes en réflexion (Figure I.3).

Les systèmes sont des multicouches composés d'un ou deux substrats, le plus souvent du verre. Quelle que soit la configuration, il est nécessaire d'utiliser des électrodes conductrices électroniques qui soient transparentes dans le visible. Un des problèmes rencontrés dans les systèmes électrochromes est de trouver des matériaux transparents ayant de bonnes conductivités électroniques afin de ne pas limiter les temps de réponse par effet résistif. Les oxydes à fort taux de dopage tel que l'ITO (oxyde d'étain et de d'indium) sont de bons candidats à la transparence et présentent des résistivités tout à fait acceptables, qui peuvent ne pas dépasser $5 \Omega/\square$ sur verre. Cependant, ces niveaux de résistivité peuvent poser problème sur de plus grandes surfaces. Pour pallier cet inconvénient, Dove a proposé l'utilisation de couches d'or semi-transparente mais à conductivité électronique nettement plus élevée [30].

Les dispositifs à contraste en transmission peuvent être composés d'une ou deux couches électrochromes, une primaire et une secondaire. La couche secondaire peut également être seulement une couche d'insertion optiquement inactive ; dans ce cas, le matériau devra alors présenter une bonne transparence quel que soit son état d'oxydation.

Dans le cas où deux couches électrochromes sont couplées, celles-ci devront être complémentaires : l'une devra présenter une coloration anodique et l'autre une coloration cathodique [31]. La coloration obtenue sera alors l'addition de l'absorption des deux matériaux. L'absorption sera ainsi exacerbée, mais souvent au détriment de la transparence.

b. Les électrolytes

Dans les dispositifs électrochromes, un autre composant est également primordial : l'électrolyte. Ces matériaux, outre une bonne conductivité ionique, doivent présenter une faible conductivité électronique et une bonne transparence pour pouvoir être intégrés dans les systèmes. L'électrolyte est généralement le facteur limitant la durée de vie des dispositifs et imposant les techniques d'assemblage des systèmes.

Plusieurs types d'ions peuvent assurer la conduction ionique entre les deux couches électrochimiques. Les protons furent les premiers utilisés pour leur forte conductivité. Les conducteurs protoniques restent largement utilisés, principalement sous forme de polyélectrolytes sulfoniques [32], dont le poly(2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonic acid) (PAMPS) est probablement le plus courant [33,34]. Mais l'utilisation d'électrolytes aqueux acides limite les plages de potentiels applicables et diminue souvent la durée de vie des dispositifs. Les chercheurs se tournent donc de plus en plus vers des électrolytes organiques, déjà largement utilisés dans les accumulateurs au lithium. Les électrolytes hydrophobes peuvent être rendus anhydres

($[H_2O] < 50 \text{ ppm}$) [35]. En milieu organique, le lithium est l'ion le plus favorable pour obtenir une bonne solubilité à une conductivité élevée.

Pour des raisons de mise en forme, d'assemblage et de stabilité des systèmes, les électrolytes polymères (électrolyte dans une matrice polymère) sont maintenant devenus des classiques pour les accumulateurs au lithium [36] et peuvent être utilisés dans les électrochromes. La famille des poly(oxydes d'éthylène) (PEO), associée à divers sels organiques suscite un réel enthousiasme [37,38]. Des conducteurs ioniques photopolymérisables ont également été développés à partir de poly(éthylène glycols) fonctionnalisés et d'acrylates, formant ainsi un réseau 3D dans lequel est emprisonné l'électrolyte liquide [39].

Les conducteurs ioniques solides inorganiques, et en particulier l'oxyde de tantale Ta_2O_5 [40], font également l'objet de nombreuses recherches. Même si à l'heure actuelle leurs conductivités restent modestes, ou tout du moins inférieures aux électrolytes organiques, ils ont l'avantage de montrer des durées de vie nettement plus longues en fonctionnement. En effet, si les problèmes de vieillissement ne sont pas primordiaux pour les afficheurs, il n'en va pas de même pour les vitrages électrochromes qui sont durement soumis aux UV et pour lesquels une durée de vie de plusieurs dizaines d'années est requise.

Les performances des dispositifs électrochromes sont analysées à travers différents paramètres : le contraste, l'efficacité optique, la réversibilité du contraste, le temps de réponse, la durée de vie et l'effet mémoire.

Le contraste est la différence de transmittance (ou de réflectance) entre les deux états extrêmes du dispositif. L'efficacité correspond au contraste ramené à l'unité de charge consommée pour l'atteindre.

La réversibilité s'intéresse à la capacité de retrouver les états optiques extrêmes du dispositif. Le temps de réponse mesure l'intervalle de temps pour se déplacer entre différents états optiques. L'effet mémoire, particularité des électrochromes, mesure la capacité du dispositif à rester dans un état optique lorsque le circuit est ouvert.

4. Applications des électrochromes visibles

Trois applications principales de l'électrochromisme sont évoquées ici : les fenêtres intelligentes (smart windows), les miroirs automobiles et les afficheurs. Chacune de ces applications demande des caractéristiques bien particulières.

Les vitrages doivent pouvoir être réalisés avec des surfaces de l'ordre du mètre carré, une bonne résistance aux conditions extérieures (température et rayonnement) et une durée de vie longue (au moins 20 ans) ; les temps de réponse ne sont pas primordiaux. Ces « smart windows », terme apparu en 1984 sous la plume de Granqvist et Svensson [3], peuvent permettre de diminuer les dépenses énergétiques des espaces de vie intérieurs [4].

Pour les miroirs automobiles et les afficheurs, outre le contraste, le temps de réponse aux sollicitations électriques est un paramètre déterminant.

Les afficheurs électrochromes présentent l'avantage d'une consommation énergétique nettement plus faible que les cristaux liquides, et la possibilité de réaliser des afficheurs souples.

Les miroirs automobiles électrochromes font l'objet de recherches intenses depuis longtemps et de nombreuses conceptions de ces dispositifs ont été proposées [41]. Des rétroviseurs électrochromes réalisés par les sociétés américaines Gentex [17] et Donnelly [6,42] sont actuellement disponibles sur le marché.

5. Les matériaux électrochromes

Les matériaux électrochromes sont nombreux, et leur nombre ne fait qu'augmenter avec les découvertes récentes.

a. Les oxydes métalliques

Ils peuvent facilement être déposés sous forme de couches minces sur divers substrats par différentes voies : PVD, sol-gel ou électrochimie. Les deux premières voies sont les plus étudiées aujourd'hui pour des applications industrielles. Le gros avantage de ces oxydes par rapport aux autres matériaux électrochromes est leur bonne stabilité aux contraintes extérieures que sont les UV ou la température. En revanche, les temps de coloration sont assez longs puisque limités par la diffusion des espèces ioniques dans leurs couches denses.

Le premier oxyde métallique découvert pour ses propriétés électrochromes fût le trioxyde de tungstène. Il reste à ce jour, et de loin, l'espèce électrochrome la plus étudiée.

• Le trioxyde de tungstène WO_3

L'intense absorption optique dans les couches d'oxydes métalliques tel que le WO_3 est due à des transferts de charge entre différents niveaux de valence du métal. WO_3 est transparent dans son état neutre de degré d'oxydation +6. Quand il est soumis à un potentiel de réduction, le gain d'électron engendre la formation de tungstènes à des degrés d'oxydation +5 (Figure I.4). Les charges négatives du réseau de WO_3 sont alors compensées par introduction de charges positives sous forme de cations (protons ou ions lithium). On obtient alors $H_xW_x^VW_{(1-x)}^{VI}O_3$.

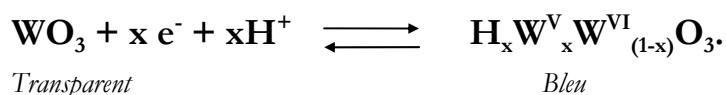


Figure I.4 : Oxydoréduction du trioxyde de tungstène en milieu protonique.

Les centres W^V en présence de W^{VI} génèrent alors une forte absorption dans le visible par transitions entre les différents niveaux de valence du tungstène. Pour obtenir cette absorption intense qui peut atteindre une valeur de $5600 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ comme coefficient d'absorption molaire,

il est impératif d'avoir simultanément présence de W^V et de W^{VI} . Une totale réduction de W^{VI} en W^V n'augmente donc pas l'absorption, bien au contraire. Pour des taux de réduction moyens, l'absorption est linéairement proportionnelle au taux de réduction x . Cette propriété permet de moduler de façon contrôlée l'absorption des couches d'oxyde de tungstène.

Quand les interactions entre sites de tungstènes sont assez importantes pour permettre la délocalisation des charges par formation de bandes électroniques, des propriétés de réflexion viennent remplacer l'absorption pour des taux de réduction élevés ($x > 0,3$).

• Les autres oxydes métalliques

Parmi la palette infinie des oxydes métalliques, peuvent être cités comme électrochromes : les oxydes de cobalt, d'iridium, de molybdène, de nickel, de vanadium...

Les bandes d'absorption des oxydes métalliques étant généralement très larges, il est difficile d'obtenir des teintes pures mais on obtient plutôt du marron ou du noir.

Les couches électrochromes étant de manière générale assez denses, les coefficients de diffusion des ions dans les couches sont assez faibles, limitant ainsi le temps de coloration.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 est souvent utilisé comme matériaux de contre-électrode, puisqu'il présente une bonne transparence visible quel que soit son état d'oxydation.

b. Les hydrures de terres rares

Découverts récemment grâce aux travaux de deux équipes hollandaises, l'une universitaire [43], l'autre chez Philips [44], ces hydrures de terres rares semblent voués à un très bel avenir. Ils peuvent en effet passer d'un état isolant transparent/absorbant à un état métallique réflecteur dans le domaine spectral du visible. Certains, à base de magnésium et de gadolinium peuvent présenter de façon distincte des états transparent, absorbant et réflecteur (Figure I.5).

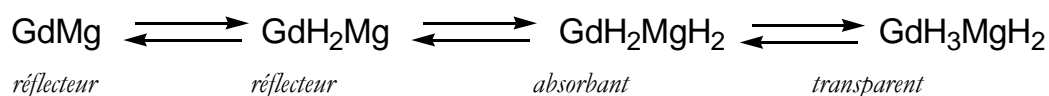


Figure I.5 : Evolutions réversibles de $GdMg$ en fonction du taux d'hydrogène.

c. Les complexes métalliques

Le bleu de Prusse (complexe hexacyanoferruxferrique) est évidemment le plus connu et encore le plus utilisé parmi les complexes métalliques électrochromes. Ces espèces ont des avantages et des inconvénients dus à leur forme ionique soluble. En effet, les mécanismes électrochimiques sont ceux d'espèces en solution. La conséquence en est des temps de réponse rapides, limités par la diffusion des ions en solution, mais une reproductibilité assez médiocre et des problèmes de diffusion d'espèces actives dans le milieu électrolytique.

Des dispositifs à base de Bleu de Prusse uniquement peuvent être réalisés, entraînant la formation de Blanc de Prusse à la cathode et de Marron de Prusse à l'anode [45]. Dans ces dispositifs, le Bleu de Prusse joue alors trois rôles simultanément : électrochrome cathodique, électrochrome anodique et conducteur ionique. Ces dispositifs sont rapides et multicolores mais en contrepartie, ils ont très peu d'effet mémoire, c'est à dire qu'il est indispensable d'appliquer un potentiel de façon presque continue pour conserver une coloration.

Le bleu de Prusse a également été associé à d'autres matériaux électrochromes dans la réalisation de dispositifs plus classiques, jouant alors le rôle de matériau à coloration anodique avec WO_3 [34,46] ou le rôle de matériau à coloration cathodique avec la polyaniline par exemple.

d. Les viologènes

On désigne sous ce terme générique la famille des bipyridillium dont la formule générale est représentée en figure I.11.

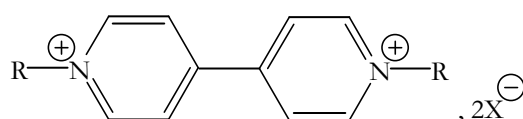


Figure I.6 : Formule générale des viologènes (4,4'-bipyridyne-N-disubstituée).

Ce sont des molécules organiques ioniques qui peuvent être facilement réduites. De plus, comme de nombreuses molécules cycliques azotées, les bipyridillium présentent des bandes d'absorption dans le visible. Celles-ci sont dues à des transferts de charges intramoléculaires entre niveaux d'énergies. En réduisant ces molécules, on modifie leur structure électronique engendrant ainsi des phénomènes électrochromes.

Le problème majeur de ce type de composé est sa solubilité. En effet, une fois oxydées, les molécules diffusent en solution et peuvent alors difficilement être réduites pour retrouver leur état optique initial. Pour résoudre ce problème, il a été proposé de rallonger les chaînes alkyles attenantes ou bien encore de les fonctionnaliser pour permettre une liaison chimique avec le substrat (cf paragraphe I.2.b.β).

Le principal atout de ces matériaux reste leur temps de réponse très court (dépendant de leur diffusion en solution). Ils permettent également, soit grâce à leur fonctionnalisation soit par combinaison de différents viologènes, de multiplier les colorations possibles [47].

e. Les polymères conducteurs

Nous reviendrons plus en détail sur les matériaux eux mêmes dans la troisième partie de ce chapitre, mais nous pouvons évoquer ici les dispositifs réalisés à base de polymères conducteurs.

Le dépôt en couches minces de polymères conducteurs sur électrode (souple ou rigide) peut se faire de façon mécanique (trempage ou tournette). Cependant, nombre d'entre eux n'étant pas solubles, on préférera souvent une méthode de polymérisation électrochimique.

Dans les dispositifs électrochromes, les polymères conducteurs peuvent être utilisés comme électrochrome principal ou secondaire, ou bien les deux. Les polymères conducteurs les plus courants (polyaniline, polypyrrole, polythiophène...) sont à coloration anodique, c'est à dire qu'ils absorbent dans leur état oxydé. Tout comme dans le cas des oxydes métalliques, les films de polymères conducteurs sont fixés à l'électrode et ce sont des espèces ioniques qui s'insèrent dans les couches pour compenser la charge ainsi créée. Les polymères conducteurs étant plutôt amorphes et peu denses, la diffusion d'ions en leur sein est plus prompte que celle rencontrée dans les oxydes. Les vitesses de coloration et décoloration des couches sont par conséquent plus rapides.

La nature même des matériaux fait qu'ils sont déclinables à l'infini par adjonction de nouveaux groupements chimiques sur les monomères. Si bien que toutes les couleurs sont possibles.

Les polymères conducteurs, et en particulier la polyaniline, ont souvent été associés au WO_3 dans les dispositifs [33,34].

Certains polymères conducteurs présentent des bandes interdites plus faibles leur donnant alors une coloration cathodique. Il devient alors possible de réaliser des dispositifs flexibles où les deux couches électrochromes et l'électrolyte sont des polymères [38,48,49].

Les matériaux électrochromes sont de différents types, les dispositifs peuvent être construits de manières distinctes adaptées à chaque application recherchée. Voyons maintenant comment il serait possible de réaliser des dispositifs qui puissent fonctionner dans le domaine spectral infrarouge.

II. L'ELECTROCHROMISME INFRAROUGE

Les techniques de détection des objets par caméra thermique se développent de plus en plus. Elles permettent en effet de détecter de nuit tout type d'objet, par simple contraste par rapport à son environnement. Cette détection se fait à partir de capteurs qui analysent le rayonnement infrarouge émis par les objets observés. Des systèmes capables de moduler leur émission de rayonnement infrarouge seraient d'un grand intérêt pour réaliser des camouflages vis à vis des caméras thermiques. Le camouflage infrarouge, tout comme le camouflage visible, consiste à « fondre » l'objet dans son environnement. Le rayonnement infrarouge concernant le domaine des transferts énergétiques par rayonnement thermiques, de tels dispositifs pourraient également trouver des applications pour contrôler la température d'objets spatiaux (satellites).

Nous avons développé dans la première partie les principes de fonctionnement des matériaux électrochromes dans le domaine visible. Comme nous allons le montrer, le but optique recherché pour les dispositifs électrochromes infrarouge est différent du visible. Un contraste maximal en réflexion est requis.

Après quelques rappels sur les grandeurs utilisées pour quantifier les échanges énergétiques infrarouges, l'émission infrarouge pour un matériau sera définie, et nous verrons comment il est possible de la moduler, sans modifier sa température. En effet, l'émission infrarouge d'un objet dépend de sa température, mais aussi de ses propriétés optiques de surface. Modifier ces dernières est le but des électrochromes infrarouge.

Très peu de travaux ont porté, jusqu'à maintenant, sur ce type de systèmes. De nombreux problèmes restent à résoudre comme nous le détaillerons à la fin de cette partie.

Comme références bibliographiques peuvent être cités les ouvrages suivants. La collection *The Infrared and Electro-Optical Systems Handbook* [50] est une série très complète qui analyse tous les tenants et les aboutissants de l'infrarouge, que ce soit en terme d'optique fondamentale ou de composants et systèmes. Les ouvrages de D. Pajani [51] et de G. Gaussorgues [52] sont quant à eux d'un grand intérêt pour aborder les principes et les applications de la détection infrarouge (caméras thermiques).

1. Concept d'émissivité

Le rayonnement infrarouge (IR) commence à la limite supérieure des longueurs d'ondes visibles ($\lambda \cong 800\text{nm}$) et va jusqu'aux ondes radio courtes ($\lambda \cong 1\text{mm}$). On distingue en général les IR proches, moyens et lointains, mais les limites de ces domaines sont assez floues. L'infrarouge a été découvert par W. Herschel en 1800 qui constata une élévation de température quand il présenta un thermomètre à un rayonnement à l'extrémité rouge du spectre visible.

L'infrarouge concerne le domaine du rayonnement thermique. L'émission de rayonnement infrarouge est directement liée à la température des corps. Le rayonnement infrarouge concerne des échanges de chaleur et des grandeurs énergétiques sont généralement employées pour l'analyser et le quantifier.

a. Grandeurs photo-énergétiques

- **Le flux**

C'est une puissance globale rayonnée ou absorbée par un corps. Elle s'exprime en Watt.

- **La luminance (ou radiance)**

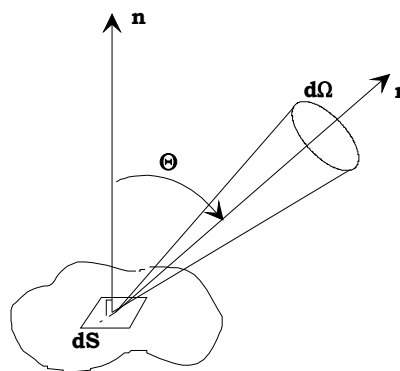


Figure I.7 : Luminance directionnelle d'un objet.

La luminance spectrale directionnelle est la puissance émise par unité de surface dS , dans un angle solide $d\Omega$ centré autour d'une direction r , et autour d'une longueur d'onde donnée (λ) (Figure I.7). Elle s'exprime donc en $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Cette luminance peut-être intégrée sur l'ensemble des directions d'émissions possibles, soit un hémisphère. Elle peut également s'intégrer sur une gamme de longueurs d'onde. En intégrant sur ces deux paramètres, on obtient la luminance totale d'un corps dans une gamme spectrale donnée qui est analogue à une puissance par unité de surface ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette grandeur est alors parfois appelée émittance.

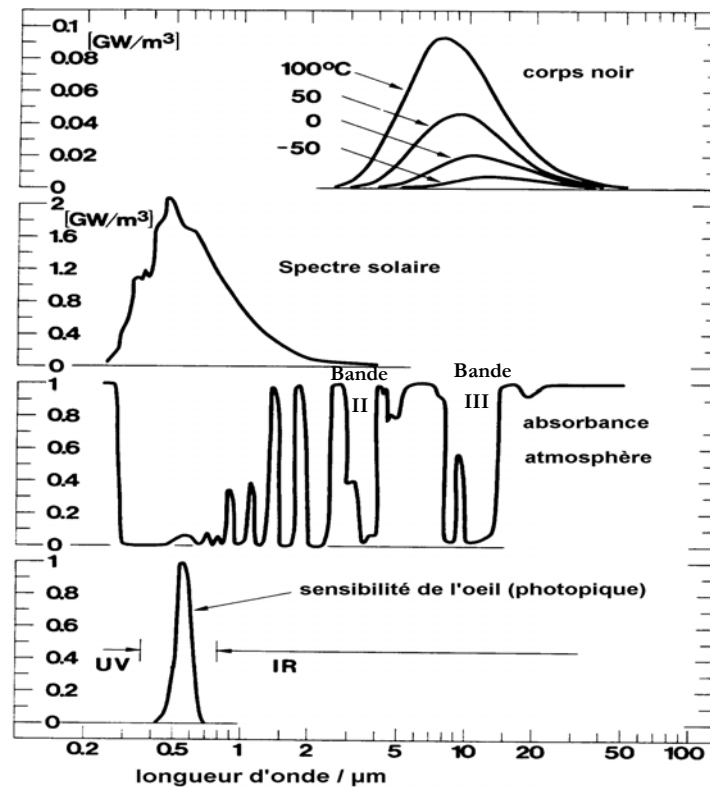


Figure I.8 : Spectres d'émission du corps noir, spectre solaire, absorbance atmosphérique et spectre photopique.

b. Le corps noir

La matière, quelle qu'elle soit, émet et absorbe en permanence du rayonnement électromagnétique. En effet, dans la matière règne une agitation moléculaire ou atomique interne qui génère des transitions radiatives pour les particules élémentaires porteuses de charges électroniques. L'énergie de ces transitions est liée à la température du matériau. Un corps noir est un objet hypothétique défini de la manière suivante : il absorbe tout le rayonnement qu'il reçoit et émet suivant la loi de Planck. Cette loi détermine la luminance spectrale directionnelle du corps noir pour une température et une longueur d'onde données (Eq. I.13).

$$L_{CN}(\lambda, T) = \frac{2\pi \cdot c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_b \cdot T}\right) - 1} \quad [W \cdot cm^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}] \quad Eq. I.13$$

avec λ la longueur d'onde,
 T la température,
 k_b la constante de Boltzmann.

Il est alors possible de tracer des abaques qui donnent la luminance en fonction de la longueur d'onde pour une température donnée. Chaque courbe comporte un maximum d'émission qui se déplace vers les courtes longueurs d'onde, c'est à dire vers le visible quand le corps s'échauffe. On peut remarquer que ce maximum se situe vers 10 μm pour des températures autour de 300 K, température moyenne rencontrée sur Terre (Figure I.8).

c. Transferts thermiques

Les objets réels ne sont pas des corps noirs et n'absorbent pas la totalité de l'énergie rayonnante qu'ils reçoivent. En conséquence, leur émission de rayonnement thermique sera inférieure à celle du corps noir. L'émissivité ε d'un objet est alors définie comme le rapport de la luminance de l'objet sur celle du corps noir à la même température (Eq. I.14).

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{L(\lambda, T)}{L_{CN}(\lambda, T)} \quad 0 < \varepsilon < 1 \quad \text{Eq. I.14}$$

Un corps à l'équilibre émettant un rayonnement dans une zone spectrale absorbe ce rayonnement. Ceci implique que, pour des objets non transparents, les phénomènes d'émission soient des phénomènes de surface. La luminance d'un corps dépend de ses propriétés optiques de surface et de sa température.

Nous venons de voir que la luminance d'un objet dépend de sa température et de son émissivité. Intéressons nous maintenant aux problèmes optiques se produisant à la surface d'un corps, pour pouvoir mieux appréhender cette grandeur qu'est l'émissivité.

Un corps peut interagir de trois manières différentes vis à vis d'une onde électromagnétique incidente. Soit il l'absorbe, soit l'onde le traverse, soit il la renvoie. Ceci se traduit alors selon l'équation I.15.

$$a + \rho + \tau = 1 \quad \text{Eq. I.15}$$

avec α la part absorbée du rayonnement,
 ρ la part réfléchie,
 τ la part transmise.

Si le corps est totalement opaque au rayonnement alors $\tau=0$, on aboutit alors à $a + \rho = 1$

Or le corps étant en équilibre thermodynamique avec son environnement, la loi de Kirschhoff implique que l'énergie absorbée soit réémise sous forme de rayonnement.

On a alors $a = \varepsilon$

On en déduit alors que :

$$\varepsilon = 1 - \rho \quad \text{Eq. I.16}$$

Donc, moduler l'émissivité d'un corps revient à moduler sa réflectance, et réciproquement.

La luminescence d'un corps peut alors se calculer ainsi :

$$L(\lambda, T) = (1 - R(\lambda)).L_{CN}(\lambda, T) \quad \text{Eq. I.17}$$

On calcule alors l'émissivité du corps pour une température donnée dans la gamme de longueur d'onde $\Delta\lambda$ qui nous intéresse :

$$\varepsilon = \frac{\int_{\Delta\lambda} L(\lambda, T)}{\int_{\Delta\lambda} L_{CN}(\lambda, T)} = \frac{\int_{\Delta\lambda} (1 - R(\lambda)).L_{CN}(\lambda, T)}{\int_{\Delta\lambda} L_{CN}(\lambda, T)} \quad \text{Eq. I.18}$$

Une application de la variation de l'émissivité se trouve dans le domaine du spatial. La température des satellites en orbite basse est en effet affectée par plusieurs facteurs radiatifs. Le refroidissement du satellite est assuré par l'émission de radiations corps noir des éléments du satellite. La principale cause de réchauffement du satellite provient du rayonnement solaire réfléchi par l'atmosphère terrestre, mais également des radiations de corps noir émises par la surface terrestre, l'albédo de la Terre. Pour contrôler ces échanges énergétiques, il existe actuellement des volets métalliques qui s'ouvrent et se ferment mécaniquement afin de réfléchir ou laisser absorber les rayonnements reçus. Ils permettent actuellement de faire varier l'émissivité de 0,1 à 0,7. Des dispositifs électrochromes pourraient les remplacer, ce qui permettrait d'éviter les systèmes mécaniques et surtout de gagner du poids, paramètre au combien primordial dans le secteur spatial.

d. Camouflage infrarouge

Que ce soit pour réaliser un afficheur ou un revêtement furtif dans le domaine infrarouge, le problème réside dans le fait de créer un contraste (cas des afficheurs) ou bien d'éliminer un contraste de luminance (furtivité) par rapport à l'environnement. Il s'agit donc de pouvoir contrôler la luminance directionnelle du corps dans l'infrarouge, gamme de longueur d'onde du détecteur, de type caméra thermique par exemple.

La luminance d'un objet est la somme de deux contributions : l'énergie rayonnante thermique qui dépend de sa température et la luminance incidente réfléchie par sa surface quand il est éclairé. La luminance directionnelle pour une surface d'émissivité ε sur une gamme de longueur d'onde donnée peut alors s'écrire ainsi :

$$L(\Theta, \Phi) = \varepsilon(\Theta, \Phi) \int_{\Delta\lambda} L_{CN}(\lambda, T) \cdot d\lambda + L_b \rho(\Theta, \Phi) \quad \text{Eq. I.19}$$

Le premier terme correspond à l'émissivité propre du corps et le second à la partie réfléchie du rayonnement L_b qu'il reçoit.

Comme $\rho(\Theta, \Phi) = 1 - \varepsilon(\Theta, \Phi)$, l'expression devient alors, après simplification :

$$L = \varepsilon L_{CN}(\lambda, T) + L_b(1 - \varepsilon) \quad \text{Eq. I.20}$$

Le but de la furtivité étant d'obtenir un contraste nul au niveau du détecteur, il suffit que les luminances de fond L_0 et de l'objet L soient identiques (Figure I.9). On peut alors calculer l'émissivité nécessaire pour annuler le contraste :

$$\varepsilon = \frac{L_0 - L_b}{L_{CN} - L_b} \quad \text{Eq. I.21}$$

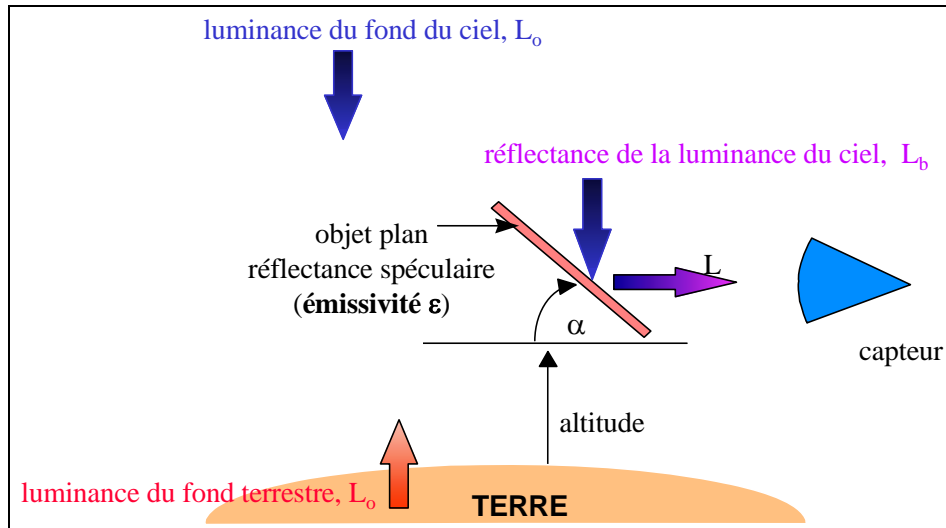


Figure I.9 : Luminance L d'un objet en conditions réelles.

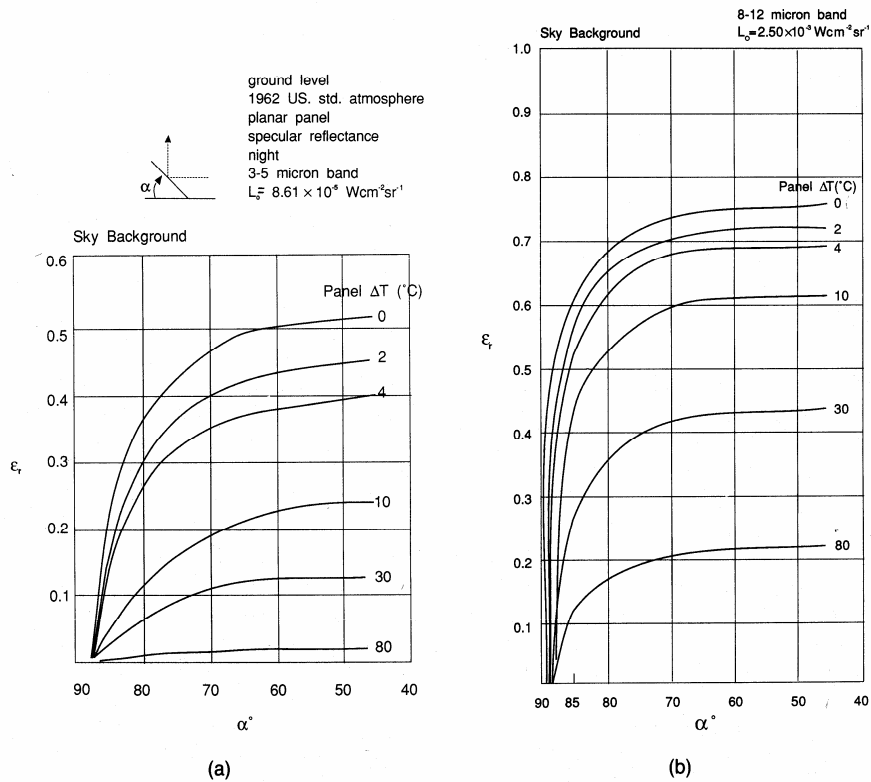


Figure I.10 : Exemple de contraste d'émissivité à obtenir pour camoufler un objet sur un fond de ciel, (a) en bande II, (b) en bande III [8].

Dans le cas des afficheurs, l'effet inverse sera recherché.

Moduler l'émissivité revient donc à moduler la réflectivité infrarouge de l'objet. Ceci est, en particulier recherché pour les zones spectrales de transparence de l'atmosphère à savoir les bandes II (3-5 μm) et III (8-12 μm) de l'infrarouge (Figure I.8, Figure I.10).

2. Dispositifs électrochromes infrarouge

Peu de travaux ont porté sur des dispositifs à émissivité variable, que l'on appellera, avec un certain abus de langage, électrochromes infrarouge. Ceux-ci peuvent être basés sur des matériaux à réflectance infrarouge modulable ou bien sur des matériaux à absorbance infrarouge contrôlable.

a. Matériaux électrochromes réflecteurs

Nous avons vu, dans la première partie de ce chapitre, que les matériaux électrochromes visibles peuvent subir des formes de dopage durant leurs réactions électrochimiques. Des matériaux électrochromes solides (oxydes métalliques et polymères conducteurs), dont l'énergie du gap est assez faible se comportent comme des semi-conducteurs à concentration en porteurs de charges élevée. Ces porteurs de charges délocalisés dans le matériau, engendrent des propriétés réflectrices dans l'infrarouge.

Ces propriétés ont été mises à profit par l'équipe de Woollam [9,53,54] sur du WO_3 et par P. Topart sur de la polyaniline [10].

Il a été montré que des films de WO_3 réalisés par pulvérisation sous vide permettaient d'obtenir des variations importantes d'indices optiques dans l'infrarouge en modulant leur taux d'oxydation. [53].

La polyaniline dopée avec de l'acide camphre sulfonique en présence de méthacrésol permet de réaliser des films dont les porteurs libres créés lors de l'oxydation sont fortement délocalisés. On observe alors un comportement quasi métallique du polymère à l'état oxydé. Des transitions isolant-métal ont en effet pu être mise en évidence [55], et ainsi engendrer des contrastes en réflectance spéculaire significatif en bande III de l'infrarouge (Figure I.12).

La conception des dispositifs de Woollam et Topart est la même. Elle garde le schéma de « type batterie » des dispositifs électrochromes visibles à transmittance (Figure I.11).

Le matériau électrochrome est déposé sur un substrat recouvert d'une électrode conductrice électronique. L'ensemble est ensuite complété avec un électrolyte et une contre-électrode. Lors du dopage-dédopage, la couche active (WO_3 ou polyaniline) passe d'un état transparent-absorbant à fortement réflecteur. Le dispositif présente alors un contraste en émissivité. Le problème majeur est que la fenêtre et l'électrode doivent être transparents dans l'infrarouge. Un matériau très conducteur et parfaitement transparent dans l'infrarouge n'existe pas, mais des solutions permettent de s'en approcher. Woollam a utilisé des substrats de silicium faiblement dopé pour tenter d'allier transparence et conductivité [47]. L'autre solution consiste à utiliser un matériau transparent infrarouge ($ZnSe$, CaF_2 ...) sur lequel est déposée une électrode conductrice transparente sous forme de réseau de grille 2D en or. L'or assure la conductivité, et le réseau est réalisé de façon à rester de taille bien inférieure aux longueurs d'onde mises en jeu, ce qui permet de conserver la transparence dans le domaine spectral infrarouge [56].

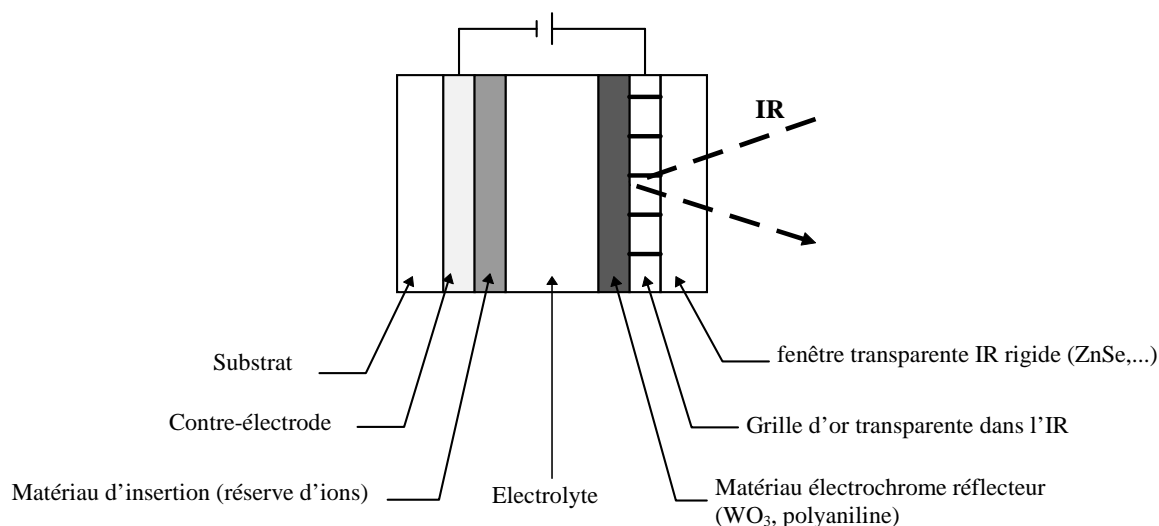


Figure I.11 : Schéma en coupe des dispositifs électrochromes infrarouge proposés par Woollam [53] et Topart [10].

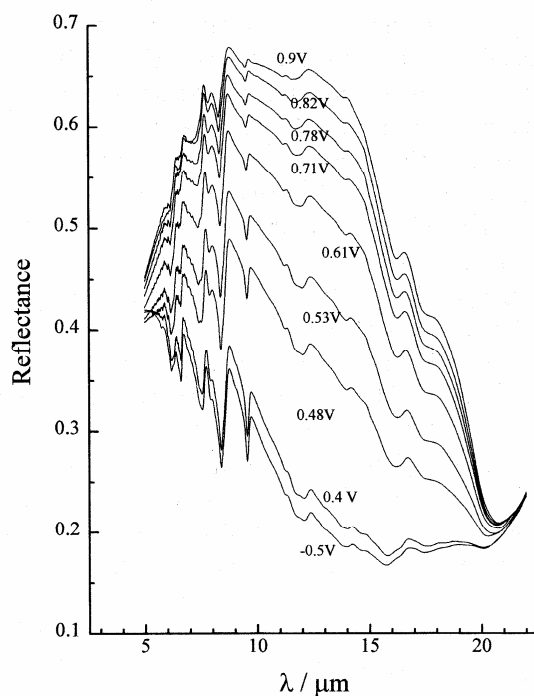


Figure I.12 : Réflectance infrarouge d'un dispositif électrochrome à base de polyaniline pour différents potentiels appliqués [10].

Les hydrures de terres rares pourraient trouver leur place dans ce type de dispositifs. Ils présentent en effet des transitions isolant-métal sous contrôle de la pression partielle en hydrogène [43] ou sous processus électrochimique [44]. Cette transition est la plus exacerbée que l'on puisse contrôler de façon rapide et réversible jusqu'à ce jour. Ces hydrures ont fait l'objet d'études pour des miroirs dans le domaine du visible. A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur leur contraste infrarouge qui paraît cependant très prometteur.

Les dispositifs évoqués ci-dessus restent cependant rigides...

b. Dispositifs flexibles à base de matériaux absorbants

En 1995, P. Chandrasekhar a donc proposé une nouvelle conception de dispositifs électrochromes infrarouge à base de polymères conducteurs [11,57], qu'il a complété par un brevet en 1999 [12] (Figure I.13). Il ne s'agit plus d'employer des matériaux électrochromes qui puissent devenir réflecteurs mais des matériaux qui puissent devenir absorbants infrarouges.

On remarque d'abord que le matériau électrochrome (polymère conducteur) se trouve en surface du dispositif. Ceci nécessite l'utilisation d'une électrode perméable aux espèces ioniques, comme dans les miroirs électrochromes proposés par Baucke [5]. Chandrasekhar propose pour tenir ce rôle des films de polymères percés ou poreux puis métallisés avec de l'or. Un film de polyéthylène, choisi pour sa faible absorbance dans l'infrarouge, sert de fenêtre de surface et une contre-électrode sur plastique complète le dispositif.

Le matériau actif est donc une couche mince de polymère conducteur disposée entre le matériau poreux métallisé et le polyéthylène. Le matériau poreux métallisé joue alors trois rôles simultanément : les rôles d'électrode, de couche réflectrice et de conducteur ionique. Les systèmes ainsi assemblés peuvent être souples.

L'état réflecteur (faiblement émissif) du dispositif est assuré par la couche d'or et l'état absorbant (fortement émissif) est assuré par le polymère conducteur qui passe d'un état transparent à absorbant, par un processus de dopage/dédopage électrochimique. Le fait d'utiliser une couche d'or très réflectrice permet d'atteindre des émissivités très faibles, ce qui est plus complexe à obtenir avec WO_3 ou des polymères conducteurs, si réflecteurs soient-ils.

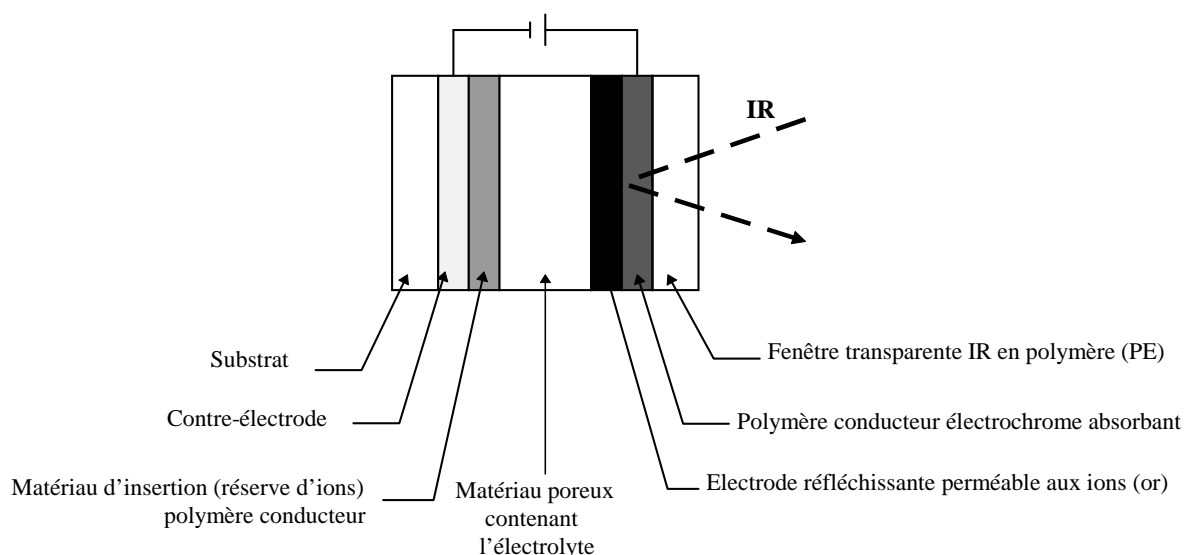


Figure I.13: Schéma en coupe du dispositif électrochrome infrarouge proposé par Chandrasekhar [12].

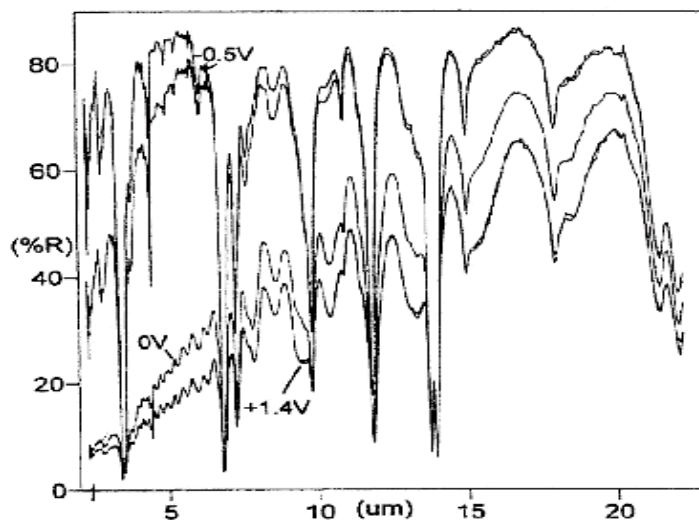


Figure I.14: *Contraste en réflectance spéculaire d'un dispositif électrochrome infrarouge à base de dérivés du polythiophène [12].*

Le brevet [12] cite une large palette de polymères conducteurs. Chandrasekhar explique brièvement les paramètres importants pour que ce contraste infrarouge en absorbance ait lieu, mais l'origine physique de cette absorption reste floue (Figure I.14). Il semble se dégager l'importance du dopant utilisé pendant la polymérisation et les compatibilités avec les électrolytes utilisés, avec des préférences pour les polyélectrolytes. Est sous-entendue l'hypothèse du gonflement puisque le dispositif ne fonctionne pas lorsque l'on remplace le polyéthylène élastique par une fenêtre rigide. L'ouvrage de Chandrasekhar propose comme autre explication un couplage vibronique entre les transitions électroniques et les vibrations des chaînes polymères avec le dopant [58].

III. LES POLYMERES CONDUCTEURS

1. Historiques et fondements

Les polymères conjugués sont connus depuis des décennies, mais c'est en 1977, dans le laboratoire de Shirakawa qu'apparaît le premier polymère conducteur sous la forme d'un polyacétylène dopé à l'iode [59]. En effet, il apparaît que les polymères conjugués peuvent, de manière similaire aux semi-conducteurs, augmenter de façon exponentielle leur conductivité lorsqu'ils sont dopés, c'est à dire oxydés ou réduits. Depuis, la famille des polymères conducteurs s'est considérablement agrandie et les domaines d'applications envisagés sont devenus innombrables. Pour approfondir le sujet, on pourra se reporter à l'ouvrage récent de P. Chandrasekhar qui propose une approche fondamentale mais aussi pratique et technologique des polymères conducteurs [60].

Si, après la découverte du polyacétylène, les propriétés de conduction ont été les plus étudiées sur le plan fondamental, de nombreuses autres caractéristiques des polymères conducteurs sont intéressantes et largement explorées aujourd'hui, et en particulier leurs propriétés optiques.

Les polymères conducteurs sont étudiés et développés pour de multiples applications touchant divers domaines technologiques. Leur caractéristique de sensibilité au milieu extérieur couplé à leur propriétés chromophores leur donnent des propriétés de solvatochromisme, d'ionochromisme ou encore de thermochromisme [61]. Leurs propriétés sont sensibles à différents paramètres (espèce chimique, fonction chimique...) et ils peuvent ainsi être intégrés dans des capteurs. A l'heure actuelle, le développement de biocapteurs [62] est très en vogue, les débouchés potentiels étant énormes. Les propriétés de conductivité ont été utilisées pour réaliser des revêtements antistatiques [63], des blindages électromagnétiques [64] et des absorbants pour les ondes radars [65,66], ou bien comme matériaux conducteurs organiques sur divers substrats où l'utilisation de métaux était irréalisable ou bien trop coûteuse [67]. Ils ont également fait l'objet d'études dans le secteur de la microélectronique. Ils peuvent se substituer aux métaux dans les problèmes de lithographie [68], et peuvent aussi remplacer les semi-conducteurs classiques dans l'élaboration de transistors [69], de diodes ou de capteurs solaires [70]. Comme matériaux électrochimiques, ils permettent de réaliser des revêtements anticorrosion [71] et ont été étudiés pour leurs qualités de matériaux d'insertion pour des applications dans les batteries [72,73] ou les supercapacités [74]. Plus récemment, utilisant ces propriétés électrochimiques et mécaniques, ils ont fait l'objet d'études comme matériaux actifs de MEMS (MicroElectroMechanical Systems) [75,76]. Les polymères conducteurs peuvent également trouver application sous forme de membranes « dynamiques », c'est à dire pouvoir moduler les propriétés de séparation en modifiant le taux de dopage du polymère conducteur chimiquement ou électrochimiquement [77]. Mais l'application des polymères conducteurs la plus prometteuse semble être comme matériau électroluminescent dans des diodes électroluminescentes souples et organiques à faibles coûts de revient [78,79].

2. Les grandes familles de polymères conducteurs

Le terme « polymère conducteur » est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

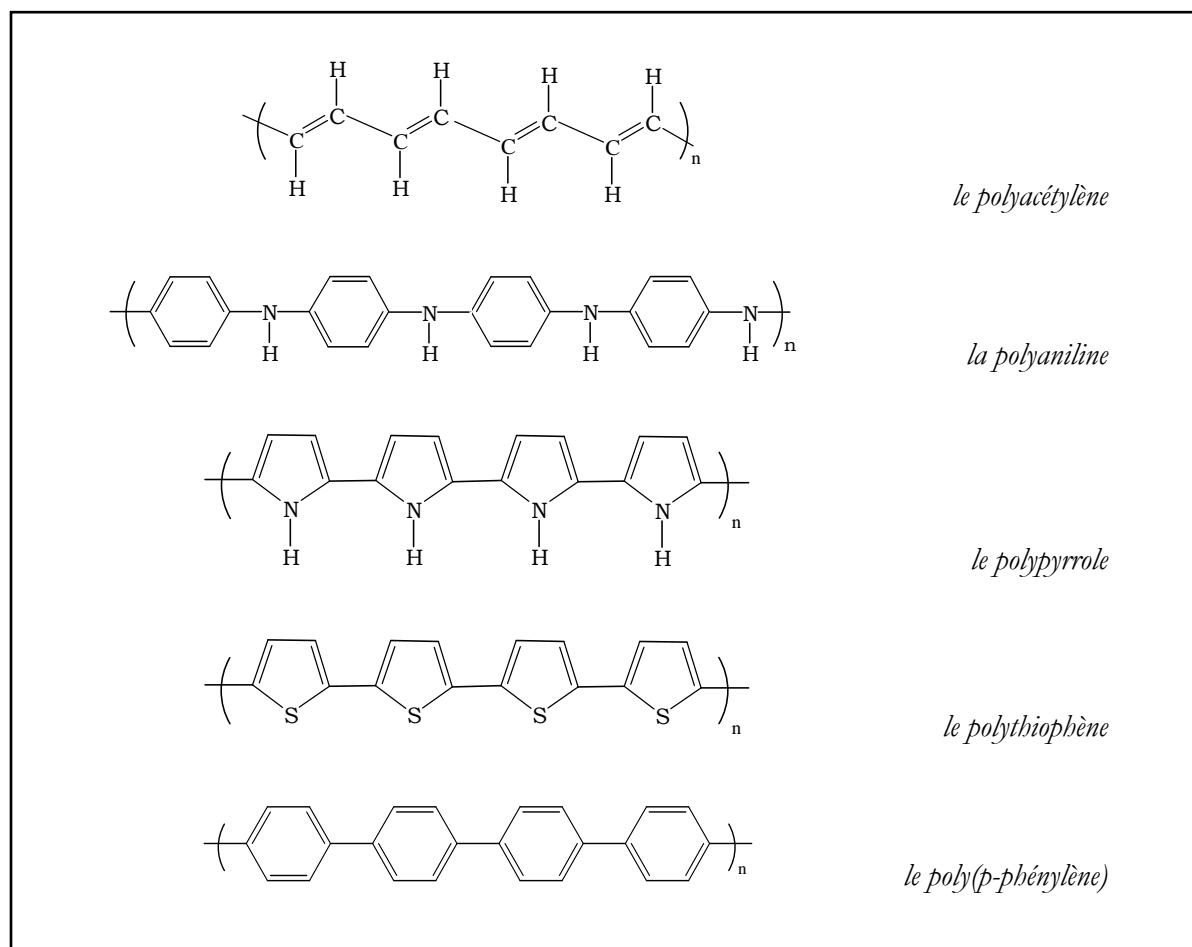


Figure I.15 : Formules chimiques de polymères conducteurs.

Depuis le polyacétylène de Shirakawa, nombres d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène et ses dérivés, le polyparaphénylène (Figure I.15). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

3. La polymérisation : synthèse des polymères conducteurs

La synthèse consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou de condensation pour former les chaînes polymères. Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par synthèse organique classique ou bien par électrochimie (électropolymérisation). La première met souvent en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés. La méthode électrochimique est plus facile à mettre en oeuvre pour réaliser des films homogènes et de faible épaisseur sur substrats conducteurs. Mais, l'électropolymérisation permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères et donc de contrôler la structure et la morphologie des matériaux synthétisés. Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours sur le même modèle, à savoir une étape d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation), et enfin une étape de terminaison.

Les synthèses électrochimiques peuvent être réalisées en milieu aqueux ou organique, en fonction du monomère utilisé, et en particulier de sa solubilité. Le polymère conducteur, insoluble, est alors déposé sur l'électrode. Un électrolyte en concentration nettement supérieure au monomère sert à la fois de dopant et permet la conduction de la solution en limitant ainsi le nombre de transport du monomère. La polymérisation a lieu quand un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué. L'électropolymérisation se décompose en trois étapes : une étape d'initialisation qui consiste à oxyder les monomères et à créer des radicaux réactifs, une seconde étape de propagation qui est la réaction des radicaux entre eux pour donner naissance aux chaînes polymères, et enfin la terminaison qui consiste à stopper la croissance des chaînes par réaction des radicaux avec des espèces contenues en solution (impuretés, solvant...). Il faut remarquer que dans la polymérisation électrochimique les chaînes croissent par réactions entre radicaux, puisqu'au voisinage de l'électrode, leur concentration est bien supérieure à celle en monomère. La réaction de polymérisation peut s'interpréter comme une réaction EC_2EC , où E désigne une réaction redox et C une réaction chimique. Le potentiel d'oxydation des oligomères et des chaînes est inférieur à celui des monomères, et par conséquent ils sont plus faciles à oxyder. Lors des réactions entre radicaux, des protons sont produits. Le fait d'avoir une base en solution peut alors permettre de faciliter la réaction de polymérisation et ainsi d'obtenir des chaînes plus longues par exemple.

L'acétonitrile est le solvant le plus couramment employé pour les polymérisations de polymères conducteurs. Au niveau des électrolytes, l'anion joue un rôle important puisqu'il est également dopant et s'insère dans la matrice lors de la polymérisation oxydante. Tous types d'anions ont été employés, allant de l'anion inorganique (ClO_4^- , BF_4^- ...) aux polyanions organiques (polystyrènesulfonate...) en passant par les molécules organiques telles que les sulfonates ou les

phosphates. Le cyclage d'un polymère réalisé en présence d'un électrolyte peut poser des problèmes s'il est réalisé dans un autre électrolyte; ceci s'explique par des phénomènes d'affinité : la morphologie du film est adaptée à un certain dopant et solvant. Les dépôts électrochimiques de polymères conducteurs peuvent être entrepris de différentes manières : par mode potentiostatique, par mode galvanostatique ou bien par mode potentiodynamique. L'épaisseur du film est en général proportionnelle à la charge accumulée, il est ainsi possible de contrôler les épaisseurs déposées. La méthode de la voltammétrie cyclique reste la méthode de choix pour étudier le processus de polymérisation et le polymère déposé. Le potentiel d'oxydation des chaînes polymères étant inférieur au potentiel d'oxydation du monomère, le matériau se trouve donc dans son état oxydé dopé en fin de polymérisation (la voltammétrie cyclique permet toutefois de l'obtenir dans un état proche de son état neutre). Le taux d'oxydation du polymère, qui correspond à la quantité de dopants insérés, est appelé taux de dopage.

4. Modèle de bandes des polymères conducteurs

Les polymères, dans leur état neutre, c'est à dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques eV. Etant donné leur similitude avec les semi-conducteurs que nous détaillerons par la suite, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes. Les électrons π , formant la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) se trouvent dans la bande de valence et les orbitales antiliantes π^* , formant la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) composent la bande de conduction (Figure I.16a). Il est clair que contrairement au cas des semi-conducteurs cristallins où une périodicité existe, les polymères conducteurs sont composés de chaînes dispersées de façon aléatoire conduisant à des structures amorphes ou semi-cristallines. L'utilisation d'un schéma de bandes sous-entend ici une périodicité qui est vérifiée au moins à courte distance et en une dimension.

Dans leur état neutre, ces polymères peuvent être considérés comme isolants ou semi-conducteurs, suivant la valeur de leur gap (bande interdite) qui peut varier de plusieurs eV à un peu plus d'un eV.

Mais comme nous l'avons vu, ces polymères conducteurs peuvent être dopés, et comme les semi-conducteurs, ils peuvent être dopés n (gain d'électrons) ou dopés p (perte d'électrons). Ces dopages peuvent être réalisés comme chez les semi-conducteurs par réaction avec un oxydant ou un réducteur. Ce fût l'idée de Shirakawa de mettre le polyacétylène en présence d'iode, puissant oxydant, et ainsi d'obtenir un polymère conjugué dopé p, qui devienne conducteur. Ce dopage chimique peut être réversible par réduction du polymère, et ainsi retrouver un polymère isolant. Les facteurs de conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peuvent atteindre 10^8 .

Analysons maintenant les modifications électroniques des polymères conducteurs lors de leur dopage. Plusieurs étapes peuvent être observées. Nous prendrons comme exemple un polymère conducteur dopé p, dopage le plus facile et le plus répandu chez les polymères conducteurs. Il s'agit de capter des électrons au polymère. On prélève des électrons dans la bande de valence, mais contrairement au cas de semi-conducteurs cristallins, les charges ne peuvent être délocalisées sur l'ensemble du matériau. Elles restent piégées sur les chaînes. Ces charges locales provoquent alors une distorsion géométrique dans le polymère qui stabilise cette charge. Cette charge qui est donc un radical cation localement associé avec une distorsion structurelle du polymère est alors appelée polaron, par analogie avec les matériaux cristallins où il désigne un couplage fort entre charge et phonon (vibration du réseau). Etant donné que la bande de conduction reste vide et la bande de valence pleine, ce phénomène n'entraîne pas de hausse de conductivité significative. Cet état électronique localisé et à demi-occupé se trouve alors dans la bande interdite. Les charges sont en général localisées sur quelques monomères (Figure I.16b).

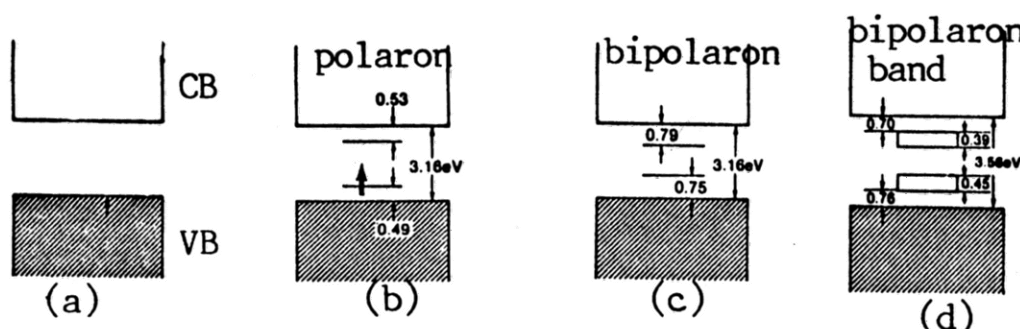


Figure I.16 : Evolution de la structure de bandes du polypyrrole avec son taux de dopage [80].

Une fois la création des polarons achevée, si on continue à enlever des électrons, il se crée alors des bipolarons. En effet, on élimine les électrons solitaires polaroniques et il se forme des dications, toujours en association avec les distorsions locales qui les stabilisent. Des niveaux non occupés apparaissent alors dans la bande interdite (Figure I.16c). Si le taux de dopage devient très élevé, les états bipolaroniques « fusionnent » en bandes (Figure I.16d). Ces bipolarons deviennent alors mobiles sous l'application d'un champ électrique : le polymère devient conducteur. Des polymères conjugués dont le gap est assez faible peuvent présenter à fort taux de dopage un caractère métallique.

5. Optique

Cette structure de bande évolutive avec le taux de dopage permet d'expliquer les propriétés électrochromes des polymères conducteurs.

Rappelons que l'électrochromisme est la conséquence de la variation des bandes d'absorption d'un matériau avec son taux d'oxydation, ces bandes d'absorption correspondant à des transitions électroniques dans la matière.

Dans l'état neutre, une seule transition entre la bande de valence et la bande de conduction est possible. L'énergie correspondante se situe en général dans le domaine de l'ultraviolet. Quand les polarons sont créés dans le polymère, trois nouvelles transitions font leur apparition : de la bande de valence aux deux niveaux polaroniques et entre niveaux polaroniques. Dans l'état bipolaronique, la transition entre états situés dans la bande interdite disparaît. En revanche les transitions entre niveau de valence et états intermédiaires sont exacerbées. L'apparition de bandes bipolaroniques s'accompagne de bandes larges vers le rouge ou le proche infrarouge dues à la transition de faible énergie entre bande de valence et bande bipolaronique. Cette manifestation s'accompagne souvent de création de porteurs de charges libres qui donne naissance à des conductivités élevées.

Ces transitions « large bande » permettent d'engendrer du contraste important jusque dans le proche infrarouge et au maximum de ce que l'on a pu trouver dans la littérature jusqu'à 6 μm . Dans le cas de polymère à gap plus élevé et/ou à très fort taux de dopage, les porteurs sont fortement délocalisés, la conductivité devient très importante, des comportements métalliques peuvent apparaître et le matériau devient alors réflecteur, en particulier dans l'infrarouge. Nous avons donc affaire à un matériau qui peut passer d'un état réflecteur à transparent/absorbant. P. Topart a mis à profit ce type de matériau, en l'occurrence des films de polyaniline, pour réaliser des dispositifs électrochromes infrarouge (cf paragraphe II.2.a).

a. Electrochromisme visible

Comme nous l'avons vu, les propriétés optiques des polymères conducteurs découlent de leur structure électronique. Celle-ci pouvant être modifiée à souhait par dopage électrochimique, les polymères conducteurs présentent donc des propriétés électrochromes visibles.

Dans le cas de nombreux polymères conducteurs, en particulier ceux à faibles longueurs de chaînes (oligomères), les états énergétiques intermédiaires créés dans la bande interdite sont très localisés et très discrets. Cette discrétion des états intermédiaires permet de faire apparaître des transitions plus circonscrites engendrant des bandes d'absorption assez étroites. Des polymères aux aspects multicolores au cours de l'oxydation sont alors possibles [81].

Les polymères conjugués à gap assez élevé sont colorés dans leur état oxydé (coloration anodique), et les polymères à faible gap sont colorés dans leur état réduit (coloration cathodique) [82]. Des dispositifs tels que décrits dans la première partie peuvent alors être réalisés avec des polymères conducteurs comme matériaux électrochromes anodiques et cathodiques [31]. Ces

dispositifs totalement en matériaux polymères peuvent alors être flexibles et présenter de multiples colorations [83].

Les polymères conducteurs peuvent également être couplés à d'autres matériaux électrochromes : WO_3 [33], Bleu de Prusse [34]...

Un des problèmes majeurs des polymères conducteurs reste leur stabilité dans le temps. Ils sont en effet, pour la grande majorité d'entre eux, très sensibles aux UV. Leurs principaux atouts restent les temps de réponse optiques faibles par rapport aux oxydes métalliques et les possibilités d'obtenir plusieurs colorations.

b. Polymères conducteurs et infrarouge

Nous venons de voir que l'absorption dans le proche infrarouge est due à la création de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite. Si lors de l'oxydation du polymère, les charges sont fortement délocalisées sur les chaînes, des transitions de faibles énergies sont possibles et de l'absorption dans le domaine de l'infrarouge devrait pouvoir être envisagée. Or quand les porteurs de charges deviennent nombreux et mobiles, le matériau acquiert une certaine conductivité qui lui confère, non plus des propriétés d'absorption mais de réflexion des ondes électromagnétiques. Ceci a été mis à profit par P. Topart dans son dispositif à base de polyaniline[10].

La littérature montre en effet que les larges bandes d'absorption bipolaroniques des polymères conducteurs n'atteignent pas le moyen infrarouge (Figure I.17). Le maximum de la large bande se situe souvent dans le proche infrarouge et l'absorption devient négligeable après la bande II de l'infrarouge.

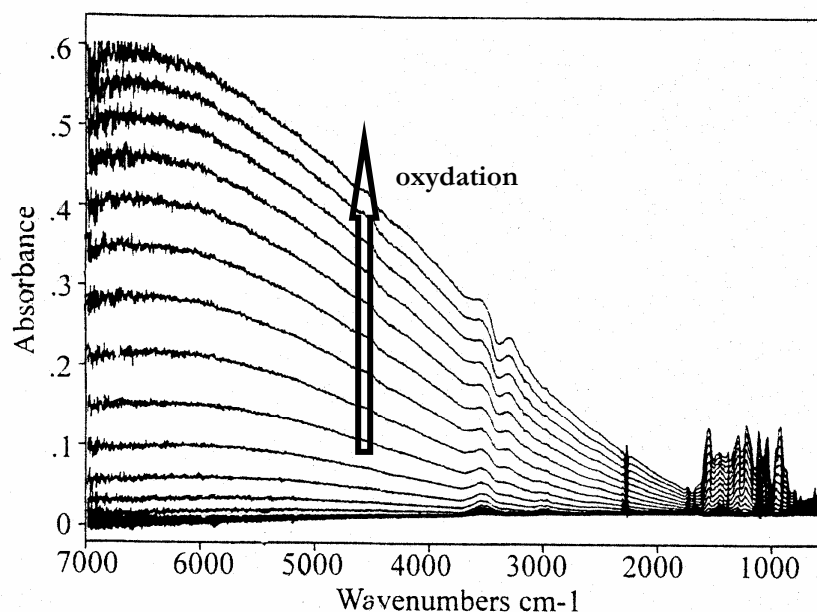


Figure I.17: Spectres d'absorption d'un film de polypyrrole durant son oxydation. (spectre de référence à l'état neutre) [84].

Il semble donc difficile de pouvoir utiliser des polymères conducteurs comme matériaux électrochromes absorbants infrarouge. Or, Chandrasekhar a montré qu'il était possible, avec une conception de dispositif originale, d'engendrer de l'absorption réversible consécutive dans le moyen infrarouge avec des films de polymères conducteurs [51]. D'où proviennent ces phénomènes ? Il semble clair que d'autres phénomènes physiques et physico-chimiques que de simples phénomènes électroniques soient à l'origine de ces contrastes d'absorption infrarouge.

Chandrasekhar propose une explication. Il avance l'hypothèse de « couplages vibroniques ». Il s'agirait d'absorption due au couplage entre états électroniques et états vibrationnels [58]. Le domaine spectral du moyen infrarouge correspond en effet aux énergies de vibration et il est possible que des interactions vibratoires entre espèces chargées (dopant et chaînes polymères) apparaissent dans le matériau au cours du processus de dopage.

Une autre hypothèse, qui peut être avancée, est basée sur les effets dus aux mouvements d'espèces dans les films de polymères conducteurs lors des processus de dopage/dédopage électrochimiques. L'insertion réversible de molécules absorbantes dans la couche de polymère conducteur pourrait engendrer de l'absorption infrarouge. Des variations d'épaisseur de la couche de polymère conducteur pourraient également expliquer ces contrastes. Chandrasekhar montre en effet que, lorsque la fenêtre souple en polyéthylène est remplacée par une fenêtre rigide transparente en CaF_2 , le contraste infrarouge disparaît.

P. Chandrasekhar montre clairement l'influence primordiale du choix du dopant et de l'électrolyte sur les réponses optiques, ce qui conforte les hypothèses formulées.

Quelle que soit la réalité, pour mieux comprendre les raisons profondes de ces absorptions, il semble judicieux d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans les films de polymère conducteur lors de leur processus de dopage/dédopage électrochimique en milieu électrolytique.

Les moyens d'étude infrarouge in situ

Deux techniques permettent d'étudier les propriétés infrarouges de couche mince de polymères conducteurs in situ, c'est à dire pendant le dopage en milieu électrolytique. Toutes deux utilisent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), mais dans des configurations différentes [85].

La première méthode (Figure I.18a) consiste à déposer le film sur un substrat métallique conducteur électronique et réflecteur infrarouge. Le tout baigne dans l'électrolyte et est accolé à une fenêtre transparente dans l'infrarouge. Une mesure en réflectance est ensuite effectuée et une valeur de « double absorbance » du film est alors recueillie [86,87]. Cette méthode de réflexion absorption est souvent désignée par le terme IRRAS pour « InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy ». Elle est très efficace pour mesurer les variations en absorbance et réflectance du film. Mais la

quantité d'électrolyte traversée par le faisceau restant identique au cours du cyclage redox, les mouvements d'espèces dans la couche sont alors difficiles à qualifier et quantifier.

La deuxième technique, interne, utilise la méthode spectroscopique de l'ATR (Attenuated Total Reflection), Figure I.18b. Le film de polymère conducteur est déposé sur un substrat semi-conducteur classiquement utilisé pour les mesures ATR. Le film est couvert d'électrolyte et les mesures sont alors effectuées de manière classique. Quelques problèmes se posent au niveau de la conductivité électronique du substrat qui est souvent limitée. La méthode permet de « sonder » l'absorbance du film sur une épaisseur déterminée [88,89].

Dans le dispositif souple de Chandrasekhar, les contrastes infrarouges tiennent compte de multiples paramètres qui peuvent varier, et en particulier des variations d'épaisseur du film de polymère conducteur, ce qui n'est pas le cas dans les deux types de dispositifs de mesures infrarouge présentés ici.

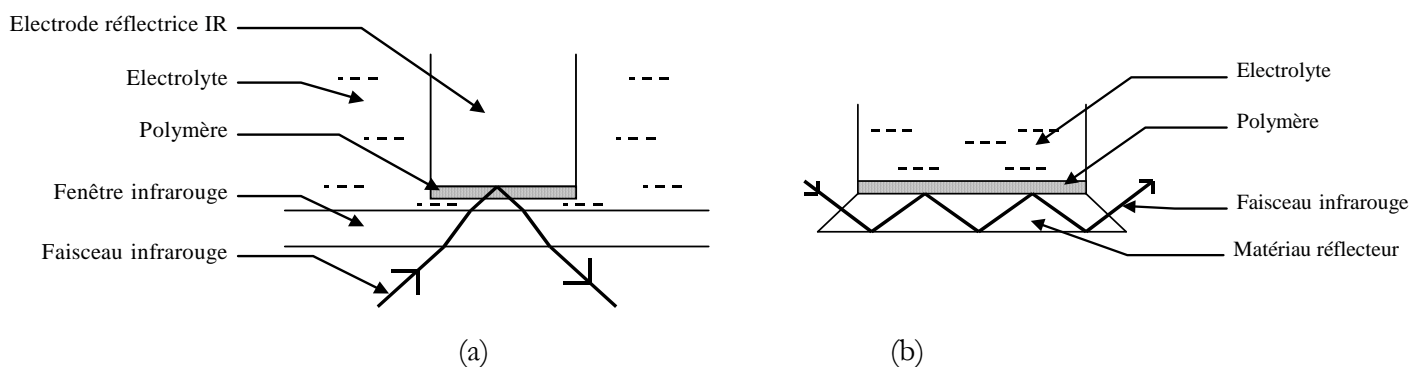


Figure I.18: Montages spectroélectrochimiques infrarouge (a) par réflexion-absorption externe, (b) par réflexion interne multiple.

6. Electrochimie

a. Généralités

Une fois le polymère déposé sur une électrode, que le dépôt ait été effectué par voie électrochimique ou par tout autre méthode (trempage, tournette,...), ses propriétés redox peuvent être étudiées en milieu électrolytique. La méthode électrochimique classique d'analyse est la voltammétrie cyclique avec montage à trois électrodes. Elle permettra de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction du polymère conducteur étudié, ainsi que les coefficients de diffusion des espèces compensant les charges du polymère.

Ces réactions vont consister en des oxydations et réductions des chaînes polymères, qui vont modifier la structure électronique du matériau. Ces modifications réversibles de structure électronique confèrent aux polymères conjugués des propriétés de semi-conducteurs dont le taux de

dopage est modifiable à souhait. Il en découle alors une grande partie des propriétés des polymères conducteurs mises à profit actuellement.

Ces réactions d'oxydoréduction, menées en milieu électrolytique (sel dissous dans un solvant), entraînent des mouvements d'espèces ioniques dans le polymère conducteur afin de compenser les charges créées par les processus d'oxydoréduction. Les polymères conducteurs sont donc des matériaux d'insertion qui peuvent être mis à profit dans les batteries ou dans les supercapacités. Ces mouvements d'espèces réversibles peuvent également être exploités pour réaliser des systèmes micro-électro-mécaniques, si les films de polymères conducteurs sont déposés sur des substrats souples. Nous en reparlerons plus loin.

Les polymères conducteurs, une fois déposés sur une électrode, restent fixés sur ce substrat pendant les réactions électrochimiques : on parle alors d'électrode modifiée [90]. Lors de l'application d'un potentiel, le premier processus consiste à introduire (réduction) ou à retirer (oxydation) des électrons sur les chaînes polymères. Ce transfert électronique peut être représenté par l'équation de Butler-Volmer. Ensuite, pour compenser les charges créées dans le polymère, des ions, que l'on appelle alors contre-ions (ils viennent « contrer » la charge créée dans le polymère), s'insèrent et se désinsèrent dans la matrice polymère. Il faut remarquer que les couches de polymères conducteurs ont rarement un comportement électrochimique Nernstien.

Dans les dispositifs, les systèmes électrochimiques sont composés de deux électrodes, une anode et une cathode. Mais, lorsqu'il s'agit d'étudier et d'approfondir les propriétés électrochimiques des polymères conducteurs, le montage à trois électrodes et la voltammétrie cyclique sont les plus appropriés.

En voltammétrie cyclique, un des paramètres important est la dépendance du courant anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage. Dans le cas classique de comportement limité par des effets de diffusion, le courant est proportionnel à la racine de la vitesse de balayage $v^{1/2}$. Dans le cas des polymères conducteurs, on rencontre plus fréquemment une dépendance linéaire du courant avec la vitesse de balayage; la diffusion n'est donc plus le processus limitant la réaction redox. Cependant, pour certains polymères conducteurs on peut rencontrer des réactions électrochimiques limitées par la diffusion des contre-ions.

b. Mouvements d'ions et gonflement

Les mouvements d'ions peuvent provoquer des effets de gonflement non négligeables et réversibles dans les couches de polymères conducteurs [91]. Ces effets, quand ils sont exacerbés, peuvent être mis à profit pour réaliser des systèmes électromécaniques en milieu électrolytique [92]. Les caractéristiques de ces systèmes se rapprochant de ceux des muscles, on parle de muscles artificiels [93]. Pour exacerber ces phénomènes, il faut augmenter les quantités d'ions insérés et désinsérés. La taille des ions et leur solvation est également un paramètre déterminant. De façon

générale, les processus redox de dopage/dédopage de films de polymères conducteurs engendrent des mouvements simultanés et antagonistes de cations et d'anions, qui entraînent des fluctuations massiques et volumiques globales faibles dans les films. Pour accentuer les phénomènes mécaniques liés aux variations volumiques des films, il est donc primordial d'analyser et de comprendre ces phénomènes de transport de matière dans les couches minces. L'électrochimie ne donne accès qu'à une réponse globale et permet difficilement de mesurer la contribution de chaque espèce à la conservation de l'électroneutralité des couches [94]. D'autres méthodes ont donc été utilisées pour permettre de mieux analyser ces mouvements d'ions.

Des techniques basées sur les propriétés mécaniques des films de polymères conducteurs ont été employées. En effet, l'insertion d'espèces ioniques ou de molécules de solvant dans les films déposés sur des substrats flexibles crée des tensions mécaniques locales qui mettent en mouvement la bicouche support/polymère conducteur. Des observations macroscopiques, mais surtout des mesures mécaniques permettent alors d'en déduire les mouvements qualitatifs, voire quantitatifs d'espèces [95]. Ces propriétés électromécaniques, comme nous l'avons déjà vu, peuvent alors être mises à profit pour réaliser des muscles artificiels [75,96] ou des microsystèmes électromécaniques [76,97].

Un microscope à force atomique (AFM) a permis de mesurer les changements de volume au niveau microscopique [91].

Une autre méthode, optique, peut être utilisée pour déterminer les échanges ioniques se produisant dans le film : la déflexion d'un faisceau optique, basée sur l'« effet mirage ». Il s'agit d'un faisceau laser rasant l'électrode et qui est dévié en fonction de la concentration en ions traversée. Elle permet alors de déterminer les concentrations d'ions au voisinage de l'électrode, desquels il est déduit les diffusions d'ions dans les couches [98]. La méthode est souvent couplée à des mesures avec la microbalance à quartz électrochimique, de façon à quantifier les mouvements de chaque espèce (ions et solvant) [99].

La méthode de choix pour suivre les mouvements d'espèces in situ reste en effet la microbalance à quartz électrochimique (EQCM). Elle permet de mesurer les changements de masse dans les films et de suivre l'évolution de leurs propriétés viscoélastiques ; la technique est quantitative.

Ces différentes techniques d'analyse in situ, souvent couplées car complémentaires [100,101], ont donc permis de comprendre les processus de mouvement d'espèces dans les couches minces de polymères conducteurs. Les principales conclusions de la littérature peuvent se résumer ainsi : les petits dopants inorganiques favorisent le mouvement des anions et les gros dopants polyanioniques favorisent le mouvement des cations [94,102]. Du fait de la bonne solvation des ions par les molécules d'eau, les changements volumiques et massiques sont exacerbés en milieux aqueux [103-105].

c. La microbalance à quartz

Le quartz sous sa forme cristallisée α est connu pour ses propriétés piézo-électriques particulièrement intenses. L'effet piézo-électrique, découvert en 1880 par les frères Curie, a aujourd'hui trouvé des débouchés importants dans le contrôle de fréquence des signaux dans de larges gammes.

Durant la première guerre mondiale, l'effet piézo-électrique avait trouvé comme application, à travers les travaux de Langevin, la production et la détection d'ondes acoustiques sous-marines, mettant ainsi à profit à la fois l'effet piézo-électrique directe et inverse. Dans le même temps, un laboratoire de Bell Telephone mettait au point un oscillateur stabilisé par des quartz.

Ce n'est que bien plus tard et encore sous la pression de la recherche militaire que l'utilisation du quartz se développa de façon prodigieuse. En effet, les Etats-Unis durent produire plus de 30 millions de quartz pour les moyens de communications de l'armée américaine.

Dans notre cas, les propriétés du quartz sont utilisées pour déterminer des masses infimes de matière déposée (quelques dizaines de nanogrammes par centimètre carré) et pour suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques du matériau déposé sur le quartz.

L'ouvrage de Bottom [106] sur les propriétés des cristaux de quartz et les articles-résumés de Buttry [14,107] sur la microbalance à quartz électrochimique permettent de bien appréhender ce matériau et ses applications.

α . L'effet piézo-électrique

Selon Cady, premier à utiliser l'effet piézo-électrique pour contrôler la fréquence d'un circuit oscillant, la piezoélectricité se définit ainsi :

« La piezoélectricité est la polarisation électrique produite par déformation mécanique de certains cristaux, la polarisation étant proportionnelle à la déformation et dépendante de sa direction. »

L'effet piézo-électrique inverse consiste à déformer certains cristaux sous l'application d'un potentiel électrique.

Le quartz présente des propriétés piézo-électriques particulièrement intenses par rapport à d'autres composés. En effet, l'application d'un champ électrique entraîne des contraintes mécaniques qui le déforment de façon importante. Si le signal appliqué a pour fréquence celle des vibrations du quartz, alors celui-ci entre en résonance et apparaît un signal de même fréquence et en phase avec celui appliqué. Cette fréquence de résonance est directement dépendante des paramètres du quartz et en particulier de sa masse.

Le quartz étant anisotrope, ses propriétés sont fortement dépendantes des directions dans lesquelles elles sont mesurées. On a déterminé les directions préférentielles dans lesquelles les propriétés piézo-électriques sont importantes et surtout indépendantes de la température. Les

quartz AT-cut et BT-cut sont ainsi apparus successivement, avec des coefficients de dépendance en température nuls.

Ces quartz ont été largement utilisés dans l'électronique de communication comme stabilisateurs ou bien comme filtres. La croissance de la demande a conduit à la production de quartz artificiels en grosses quantités afin de pallier à la faible production de quartz naturel et à ses coûts élevés de traitements. Les propriétés des deux types de quartz sont identiques ; l'utilisation de quartz réalisés par croissance artificielle est donc nettement privilégiée aujourd'hui.

β. La microbalance à quartz électrochimique (EQCM)

Une fois taillé aux bonnes dimensions et dans la bonne direction, le cristal de quartz est recouvert sur chaque face d'une couche d'or ou de platine qui permettra de recueillir le signal électromécanique de vibration. Dans le cas de la microbalance électrochimique, une des deux couches métalliques joue également le rôle d'électrode de travail.

Le quartz doit alors être placé dans une cellule qui permet de n'avoir qu'une des deux faces du cristal de quartz en contact avec la solution. Les réactions électrochimiques sont contrôlées par le potentiel ou le courant appliqué à cette électrode et les variations de masse Δm du film déposé sur cette électrode métallique peuvent être déterminées pendant les réactions électrochimiques par détermination de la fréquence de résonance du quartz f et application de la formule de Sauerbrey [13] :

$$\Delta f_0 = - \frac{2 f_0^2}{\sqrt{c_{66} \rho_q}} \Delta m \quad \text{Eq. I.22}$$

avec f_0 la fréquence de résonance du quartz non perturbé,
 $\Delta f_0 = f - f_0$, la variation de fréquence,
 ρ_q la densité du quartz,
 c_{66} le module de cisaillement piézoélectrique du quartz.

La fréquence de résonance peut-être déterminée à l'aide d'un simple réseau oscillant connecté au cristal de quartz, la fréquence d'oscillation du circuit se fixant sur celle de résonance du quartz. Un fréquencemètre suffit alors à déterminer la fréquence de résonance [108].

Outre la fréquence de résonance, il est intéressant de mesurer l'intensité du signal électrique induit par les vibrations. Cette intensité peut être mesurée à travers l'admittance (inverse de l'impédance) du quartz [109]. Les vibrations du quartz entraînent la formation d'une onde acoustique qui se propage hors du quartz. Le signal électrique dépend directement de la propagation de cette onde acoustique (due à la piézoélectricité du quartz). La propagation des ondes acoustiques dépend quant à elle des propriétés viscoélastiques du milieu que celles-ci traversent. L'admittance du signal

est donc un indicateur des propriétés viscoélastiques du milieu en contact avec le quartz [110]. En effet, quand un liquide entre en contact avec le quartz, les propriétés viscoélastiques du milieu sont modifiées entraînant une augmentation des pertes acoustiques [111].

Si un matériau est déposé sur le quartz, l'admittance est donc dépendante de ces propriétés viscoélastiques et éventuellement de son épaisseur (si celle-ci est assez faible). Dans ce cas, un autre paramètre est extrêmement important : l'interface électrode du quartz / matériau déposé. En effet, les ondes acoustiques engendrées par les vibrations du quartz se propagent peu en milieu liquide, ce qui veut dire que l'admittance mesurée est liée aux propriétés viscoélastiques d'une fine couche de matière se trouvant en contact avec l'électrode du quartz, c'est à dire l'interface [112].

χ . Applications aux polymères conducteurs

L'EQCM permet d'abord de suivre l'électropolymérisation. Elle peut ainsi permettre de calculer le rendement de la polymérisation et/ou des taux de dopage [113,114].

La mesure de l'impédance du quartz permet de mieux appréhender les densités et les propriétés viscoélastiques du film déposé sur l'électrode [115].

Durant les processus électrochimiques d'oxydoréduction, les variations positives ou négatives en masse du film permettent de déterminer les espèces qui s'insèrent et se désinsèrent du film. Ces mesures peuvent être quantitatives ; toutefois, cations et anions pouvant se déplacer simultanément, il est souvent difficile d'obtenir des résultats directement quantitatifs. Cependant, une mesure simultanée de la charge, et l'hypothèse de l'électroneutralité globale du film de polymère conducteur permet d'accéder à des résultats quantitatifs. En effet, quand le film est oxydé, le polymère se charge de façon positive ; la compensation des charges peut alors être soit une insertion d'anion soit une désinsertion de cations.

A partir des données électrochimiques et électrogravimétriques, et en supposant les hypothèses précédentes vérifiées, il devient possible de calculer les quantités molaires d'anions et de cations insérés et désinsérés dans le film de polymère conducteur au cours des processus redox [104].

IV. CONCLUSIONS

L'objectif de la thèse est de comprendre les mécanismes physico-chimiques à la base du contraste dans l'infrarouge afin d'optimiser la réalisation des dispositifs dans ce domaine spectral.

Le dispositif est basé sur l'utilisation d'une membrane poreuse métallisée et imbibée d'électrolyte qui a la triple fonction de réflecteur optique, de conducteur électronique et de source ionique. La couche optiquement active, autrement dit électrochrome, qui assurera le contraste en réflectance, sera une couche mince de polymère conducteur électrochimiquement déposé sur la membrane métallisée. Pour assurer le fonctionnement électrochimique du dispositif, un matériau qui sert de réserve d'ions lors des processus électrochimiques est nécessaire. Pour sceller le dispositif, mais tout en gardant les propriétés optiques et mécaniques, un film de polyéthylène sera appliqué par pressage à chaud. La flexibilité des dispositifs sera ainsi conservée et l'épaisseur des dispositifs ne dépassera pas 500 μm .

Nous savons que le domaine de l'infrarouge moyen concerne les énergies de vibration. Chandrasekhar attribue ses résultats à des phénomènes de couplage vibroniques, sans grandes convictions. Il est fort probable que des phénomènes vibratoires apparaissent pendant l'oxydoréduction, mais il nous semble possible que d'autres phénomènes soient à l'origine ou participent à ces contrastes d'absorption réversibles. L'absorption infrarouge dépend également des espèces que le faisceau traverse et de l'épaisseur du matériau traversé. En effet, Chandrasekhar montre que le fait d'empêcher le polymère de « gonfler » ne permet pas d'obtenir du contraste. Le gonflement (insertion d'espèces dans la couche et augmentation de l'épaisseur) peut être le paramètre prépondérant à l'origine du contraste. C'est l'hypothèse que nous formulons et que nous allons tenter de démontrer ou d'infirmer.

En partant de cette hypothèse, il semble donc judicieux d'étudier les propriétés électrochimiques de couches minces de polymères conducteurs. Mais quels polymères conducteurs choisir ?

Ils doivent proposer des propriétés optiques et électrochimiques intéressantes. Chandrasekhar a montré que les polyamines aromatiques permettaient d'obtenir des résultats intéressants dans l'infrarouge. La polydiphénylamine est un polymère qui présente des taux de dopage très élevés pouvant permettre d'engendrer des mouvements d'espèces importants lors des processus d'oxydoréduction, ce qui semble favorable à des gonflements réversibles intenses.

Nous montrerons que les mouvements d'ions et de molécules de solvants dans les couches minces de polymères conducteurs peuvent être corrélés avec l'absorption importante et réversible dans le domaine infrarouge.

Afin de mieux comprendre et mieux contrôler les mouvements d'ions et de molécules de solvants, une technique de suivi *in situ* électrogravimétrique sera utilisée. Une expérimentation de microbalance à quartz, perfectionnée par nos soins, permettra de suivre avec une très bonne résolution temporelle et en simultané les variations de masse et les changements de propriétés viscoélastiques du film de polymère conducteur au cours du dopage/dédopage électrochimique.

Nous montrerons que le contraste optique est lié au polymère conducteur évidemment, mais que d'autres paramètres jouent un rôle important pour obtenir un contraste infrarouge réversible. Nous montrerons alors que ce contraste est directement lié aux mouvements d'espèces lors du dopage/dédopage du polymère en reliant les mesures électrogravimétriques aux mesures optiques. L'influence des différents paramètres que sont la vitesse de cyclage, la nature du dopant, la nature des ions et celle du solvant seront alors étudiées.

Des dispositifs seront assemblés avec les films de polymères conducteurs étudiés. Nous montrerons que la façon de concevoir le dispositif ainsi que son assemblage sont déterminants pour le fonctionnement infrarouge du dispositif.

- Deuxième Chapitre -

ELECTROCHIMIE

I. LA POLYDIPHENYLAMINE, PDPA

Ce polymère conducteur, qui se classe dans la famille des polyarylamines comme la polyaniline, n'a pas été très étudié. Sa synthèse peut être réalisée à partir de la diphénylamine ou bien du 4-aminobiphényl [81]. Les polymères sont alors très proches et seules des différences au niveau de la linéarité des chaînes peuvent être observées. Dans le cas du 4-aminobiphényl, des polymérisations en ortho sont possibles. Dans le cas de la diphénylamine, des polymérisations sur l'amine peuvent se produire et donnent alors naissance à de la poly(N-phénylamine). Il a toutefois été remarqué que la diphénylamine permettait d'obtenir des polymères régioréguliers en para [116]. Le polymère obtenu a alors une structure hybride entre la polyaniline et le poly(p-phénylène) (Figure II.1). La polydiphénylamine peut être synthétisée par voie chimique oxydante [117], par voie chimique magnésienne [118] ou par voie électrochimique [116,119]. Les polymères présentent des masses molaires faibles, moins de 20 monomères [120]. Des problèmes de solubilité des oligomères peuvent alors être rencontrés, en particulier au cours des synthèses électrochimiques [121].

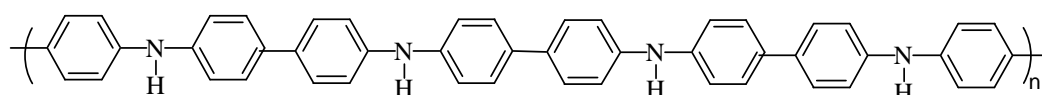


Figure II.1 : Formule de la poly(diphénylamine)

La polydiphénylamine présente des propriétés optiques fort intéressantes. Dans le domaine visible, elle passe du jaune pâle transparent, au vert puis au bleu lors de son oxydation [122]. Des propriétés d'optique non-linéaire ont également été mises en évidence [123].

Du point de vue électrochimique, sa cyclabilité est remarquable [116]. Mais surtout, la polydiphénylamine présente des capacités de dopage importantes qui peuvent dépasser 50% [116]. Des conductivités de l'ordre du $S.cm^{-1}$ peuvent alors être obtenues [120]. Les travaux réalisés ont principalement porté sur ses processus de polymérisation et ses propriétés optiques visibles. Ses caractéristiques électrochimiques et ses propriétés dans l'infrarouge n'ont pas réellement été approfondies. Nous nous proposons donc de les étudier ici.

1. Propriétés des matériaux obtenus par synthèses chimiques et électrochimiques

a. Synthèses

Des synthèses chimiques ont été réalisées afin d'étudier la structure et les propriétés de la PDPA. Les synthèses chimiques ont été réalisées en présence d'un oxydant : le persulfate d'ammonium. La solubilité de la diphénylamine en milieu aqueux étant très faible, la polymérisation a été menée en solution biphasique émulsive d'eau et d'acétonitrile. La réaction oxydante donne naissance à des grains de polymères bleus insolubles.

Des synthèses électrochimiques quantitatives ont également été réalisées en milieu acétonitrile. Deux synthèses galvanostatiques et une potentiostatique ont permis d'obtenir des quantités de produits suffisantes pour entreprendre diverses analyses.

Le Tableau I.1 présente les conditions de synthèse pour chaque expérience. Au niveau des analyses, conductivité, spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , spectroscopie FTIR, analyses élémentaires, chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur les produits, quand cela était possible.

synthèse	1	2	e2	e3	e4
type	oxydation chimique	oxydation chimique	électrochimie	électrochimie	électrochimie
solution	0,1M DPA 0,1M $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ 0,2M HCl dans $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (0,33/0,66)	0,1M DPA 0,1M $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ 0,2M HCl dans $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (0,33/0,66)	0,1M DPA 1M Li ClO_4 dans CH_3CN	0,1M DPA 1M $\text{Et}_4\text{N BF}_4$ dans CH_3CN	0,1M DPA 0,1M $\text{Et}_4\text{N BF}_4$ dans CH_3CN
conditions de synthèses	polymérisation biphasique (émulsion) 1h30 à 20°C	polymérisation biphasique (émulsion) 6h à 0°C puis 16h à 20°C	polymérisation 24h $E=1,0\text{V vsAg/AgCl}$ $Q=9700\text{C}$	polymérisation 24h $E=1,0\text{V vsAg/AgCl}$ $Q=9000\text{C}$	polymérisation 24h montage 3 électrodes $E=2,0\text{V vs Pt}$ $Q=4600\text{C}$
échantillons	polymère dédopé $\text{NH}_{3,\text{aq}}$ $m=0,25\text{g}$ PDPA1	polymère dédopé $\text{NH}_{3,\text{aq}}$ $m=0,6\text{g}$ PDPA2	polymère déposé sur l'électrode $m=4,2\text{g}$ PDP Ae2	polymère déposé sur l'électrode $m=3\text{g}$ PDP Ae3	polymère déposé sur l'électrode $m=0,7\text{g}$ PDP Ae4
		PDPA2 dopé HCl PDPA2dp	polymère précipité en solution $m=0,6\text{g}$ PDP Ae2s	polymère précipité en solution $m=0,8\text{g}$ PDP Ae3s	polymère précipité en solution $m=0,7\text{g}$ PDP Ae4s
			PDP Ae2 dédopé avec $\text{NH}_{3,\text{aq}}$ $m=193\text{mg}$ PDP Ae2NH₃		
			PDP Ae2 dédopé avec NaOH $m=184\text{mg}$ PDP Ae2NaOH		

Tableau II.1 : Conditions de synthèses des différentes polydiphénylamines.

Il faut remarquer que les produits issus des synthèses chimiques oxydantes sont solubles dans des solvants organiques tels que le tétrahydrofurane (THF) ou bien encore la diméthylformamide (DMF). Les produits des synthèses électrochimiques, quant à eux, ne sont au mieux que très partiellement solubles en milieu organique ; ceci limite les analyses réalisables sur ces polymères.

b. Caractérisations des polymères.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des produits PDPA1 et PDPA2 montrent la présence négligeable de DPA, la présence plus importante de dimère N,N'-diphénylbenzidine (DPB), et la présence d'oligomères (trimère et de tétramère) (Figure II.2), confirmée par les spectres de masse (Figure II.3) [120]. Des oligomères de masses plus élevées sont présents mais en quantité nettement plus faible.

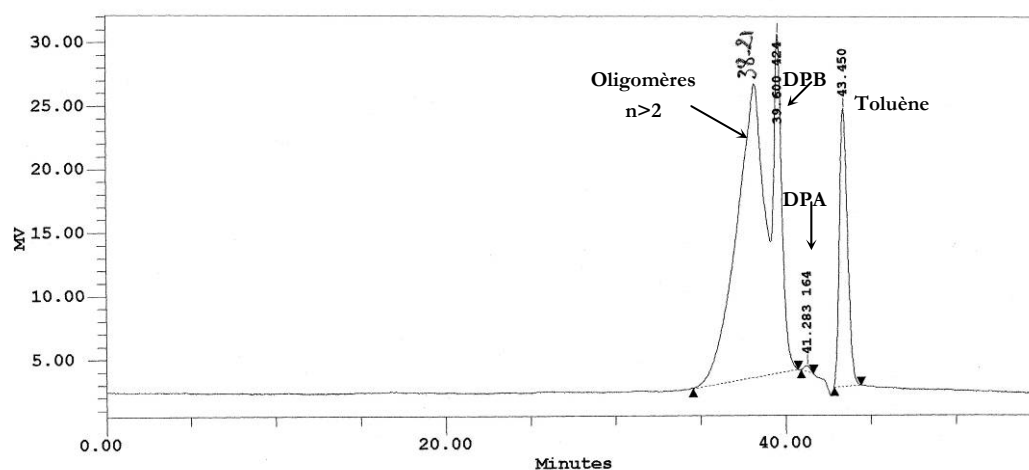


Figure II.2: Chromatogramme d'exclusion stérique du produit PDPA2 solubilisé dans le THF. (Le toluène est utilisé comme référence).

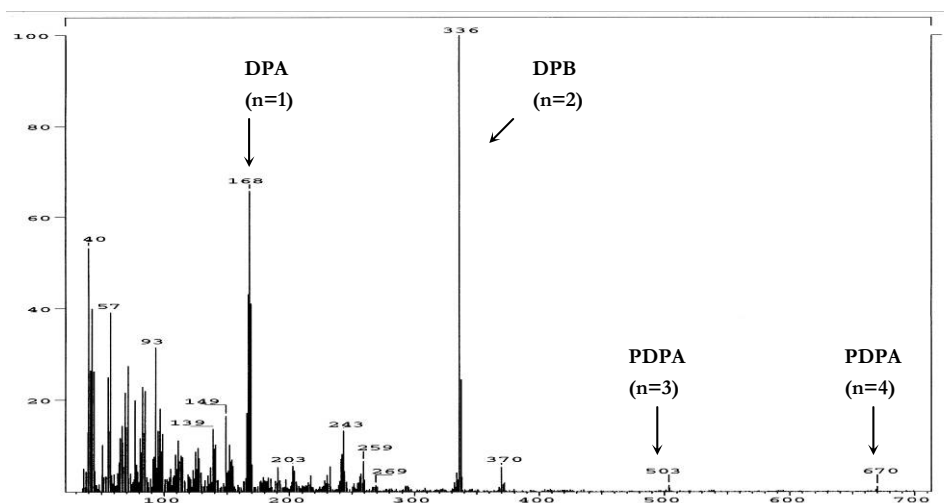


Figure II.3: Spectre de masse de PDPA2.

Les spectres RMN ^1H des polymères PDPA1 et PDPA2 montrent des raies correspondant aux protons benzéniques entre 6,9 et 7,4 ppm (Figure II.4). Les rapports entre quantités de protons en différentes positions sur les cycles confirment que nous sommes en présence d'oligomères composés de quelques monomères.

Des analyses élémentaires sont réalisées sur les différents polymères synthétisés en C, H, N, Cl, O, F, B. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.2.

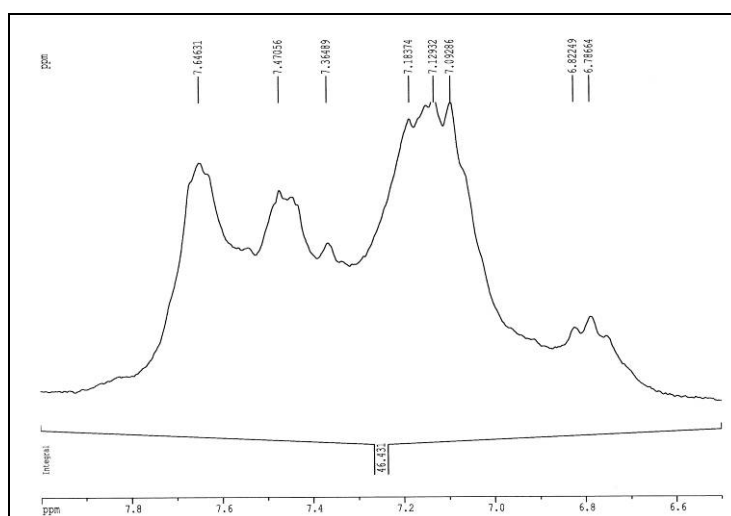


Figure II.4: Spectre RMN ^1H de PDPA2 en solution dans le THF deutéré.

rappports	C/N	H/N	H/C	Cl/N
rappports théoriques DPA	12,00	11,00	0,92	
rappports théoriques DPB	12,00	10,00	0,83	
rappports théoriques PDPA	12,00	9,00	0,75	
PDPA1	12,30	9,00	0,73	0,05
PDPA2	13,00	9,80	0,76	0,12
PDPAe2	12,10	10,10	0,84	0,75
PDPAe2s	13,30	10,50	0,79	0,40
PDPAe2NaOH	12,57	9,11	0,73	0,07
PDPAe2NH4OH	12,11	8,65	0,71	0,07
PDPAe3	10,97	8,10	0,74	
PDPAe3s	12,26	7,63	0,62	
PDPAe4	10,66	7,72	0,72	
PDPAe4s	12,02	8,10	0,67	

Tableau II.2: Rapports atomiques des éléments présents dans les polydiphénylamines synthétisées. Résultats obtenus par analyse élémentaire des poudres.

Elles permettent de vérifier que les rapports entre les différents éléments de la polydiphénylamine sont bien ceux attendus. Mais ils permettent surtout de déterminer le taux de dopage du polymère en calculant le rapport dopant/azote [116].

Les résultats montrent des taux de dopage élevés par rapport à de nombreux autres polymères conducteurs.

Dans le cas du dopage avec le perchlorate de lithium, on a atteint un taux de dopage de 75%, ce qui est considérable. Il est toutefois possible qu'une proportion non négligeable de perchlorate soit emprisonnée dans le polymère et ne participe pas au dopage.

Le dédopage de PDPAe2 en présence d'ammoniac ou de soude donne des produits similaires dont la teneur en perchlorate est grandement diminuée, sa quantité par rapport aux amines atteignant 7%. Cette quantité de dopant peut être considérée comme un dopage irréversible, celui-ci ayant tendance à augmenter avec la quantité de polymère synthétisée.

Les conductivités ont été mesurées sur des pastilles de PDPAe2 et de PDPAe3 et donnent respectivement 0,86 et 0,012 S.cm⁻¹, valeurs qui sont en accord avec celles de la littérature [116,120].

• Spectres infrarouges des polymères synthétisés

Le monomère diphénylamine montre une bande fine de vibration de N-H (élongation) à 3384 cm⁻¹, que l'on retrouve sur le spectre du dimère DPB. Les modes de vibration d'élongation des liaisons C-C des cycles benzéniques correspondent aux bandes à 1595 et 1490 cm⁻¹. La bande d'absorption à 1515 cm⁻¹ provient des vibrations de la liaison N-H (cisaillement) et les bandes situées entre 1240 et 1350 cm⁻¹ sont dues aux vibrations de C-N (cisaillement). Les bandes situées à 696 et 750 cm⁻¹ correspondent, quant à elle, aux vibrations hors du plan des liaisons C-H des phényles monosubstitués (Figure II.5).

Le dimère a un spectre infrarouge similaire à la DPA, mise à part une bande supplémentaire vers 820 cm⁻¹ due à la vibration des C-H des phényles para-disubstitués.

Les bandes de vibration de C-H des phényles permettent d'approcher la masse des polymères synthétisés. En effet, si on suppose que la polymérisation s'effectue uniquement par couplage C-C, et seulement dans ce cas, on peut, par calcul du rapport des intensités des bandes correspondantes aux phényles monosubstitués et para-disubstitués, en déduire la masse moyenne du polymère [116]. Cette méthode a été appliquée avec le rapport des bandes 696 et 815 puis avec les bandes 750 et 815 cm⁻¹.

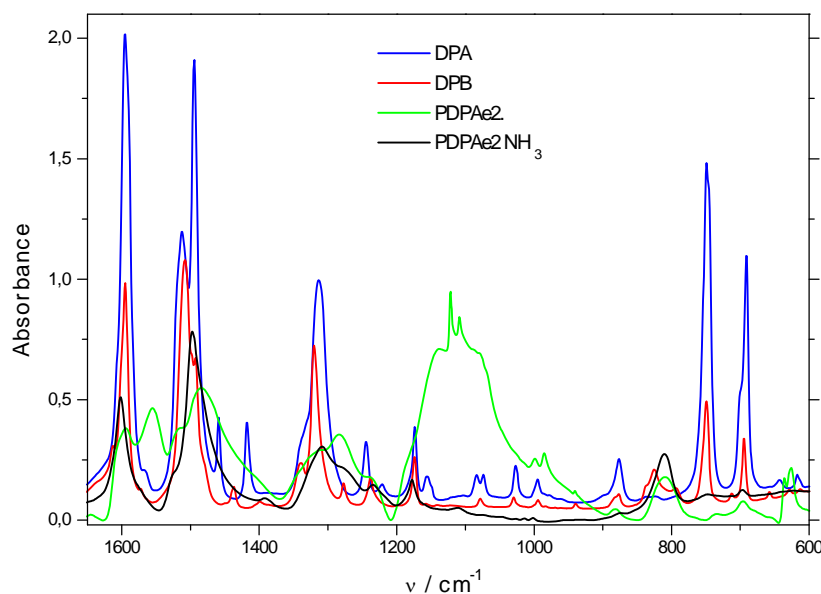


Figure II.5 : Spectres FTIR des poudres de DPA, DPB, PDPAe2, PDPAe2NH₃. (Les spectres sont ramenés en ligne de base, les larges bandes étant éliminées).

Les polymères synthétisés par oxydation chimique montrent des spectres proches de celui de la DPB. Les polymères obtenus ont des masses faibles [120].

Les polymères synthétisés électrochimiquement ont des masses plus élevées, supérieures à 10 monomères. Les produits récupérés en solution (PDPAe2s, PDPAe3s et PDPAe4s) présentent des masses nettement plus faibles : dimères, trimères voire tétramères [121].

Les bandes de vibration de C-N à 1289 et 1315 cm⁻¹ et les bandes de vibrations de cisaillement de N-H à 1510 et 1555 cm⁻¹ permettent d'évaluer qualitativement le taux de dopage des PDPA. En effet, les bandes d'absorption à 1289 cm⁻¹ et 1510 cm⁻¹ correspondent à la forme phénylamine de la PDPA et les bandes à 1315 cm⁻¹ et 1555 cm⁻¹, particulièrement intenses dans le cas de PDPAe2, se rapportent à la forme quinone-imine.

Le polymère PDPAe2 dédopé en présence d'ammoniac (PDPAe2NH₃) montre un spectre infrarouge d'une grande netteté au niveau des bandes d'absorption, proche de celui de PDPA provenant de la synthèse régiosélective par couplage magnésien effectuée par Kim [124]. Les bandes de vibrations de C-H permettent d'en déduire des masses d'une vingtaine de monomères environ, retrouvant ainsi les résultats obtenus avec le spectre de la PDPAe2 dopée.

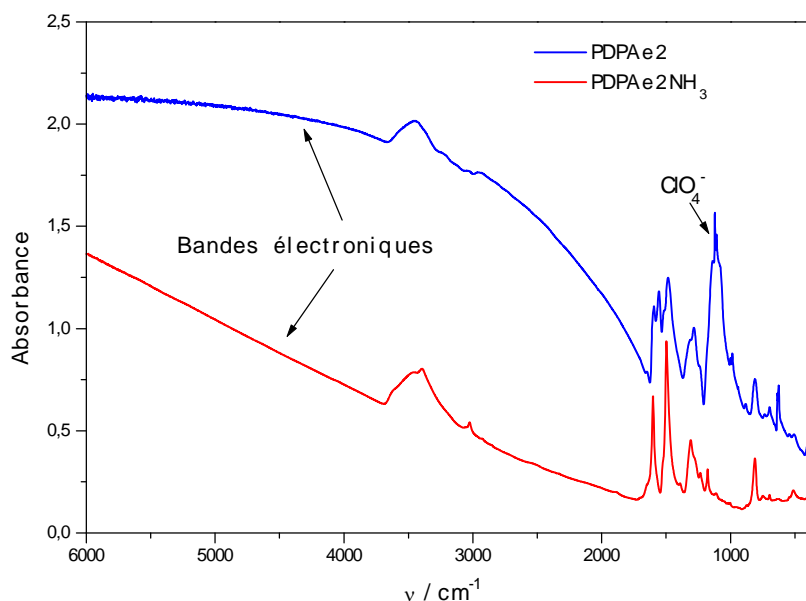


Figure II.6 : Spectres FTIR des poudres de PDPAe2 et PDPAe2NH₃.

On peut également remarquer sur le spectre de PDPAe2 dédopée la forte diminution des bandes de vibration correspondant au perchlorate (entre 1000 et 1200 cm⁻¹), confirmant ainsi l'analyse élémentaire. La large bande bipolaronique est nettement moins intense (Figure II.6) ; cependant, celle-ci demeure, montrant, comme déjà vu, que le polymère reste partiellement dopé.

Les synthèses électrochimiques permettent donc d'obtenir des polymères qui présentent des masses moléculaires plus élevées et qui sont souvent insolubles. Les taux de dopage de la polydiphénylamine peuvent alors être très élevés.

c. Electrochimie

Les polymères PDPA1et PDPAe4 sont solubilisés dans une solution de diméthylformamide (DMF) et un film est ainsi réalisé sur une électrode de platine. Les deux polymères sont ensuite étudiés dans une solution de LiClO₄ (1M) dans l'acétonitrile. Le film, incolore dans son état réduit, présente différentes colorations, du jaune au bleu, au cours de son oxydation. Les voltammogrammes montrent deux vagues d'oxydoréduction correspondant à la formation des polarons et des bipolarons (Figure II.7).

La réversibilité des processus d'oxydation et de réduction est bonne. Cependant quand le potentiel d'oxydation est poussé trop loin ($E > 1,6$ V), le polymère est oxydé de façon irréversible (Figure II.8). Ce phénomène est accompagné d'un changement de teinte du polymère qui devient alors brun-noir.

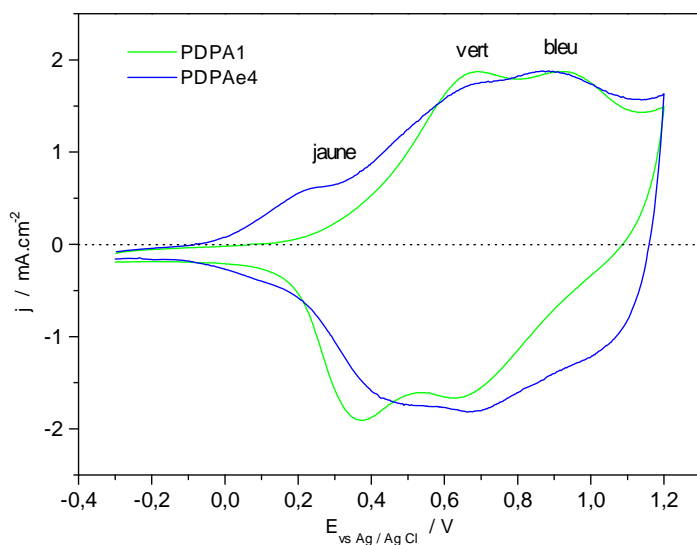


Figure II.7: Voltammogrammes cycliques de films de PDPA1 (synthèse chimique) et PDPAe4 (synthèse électrochimique) sur Pt dans 1M LiClO₄ / CH₃CN (50 mV.s⁻¹).

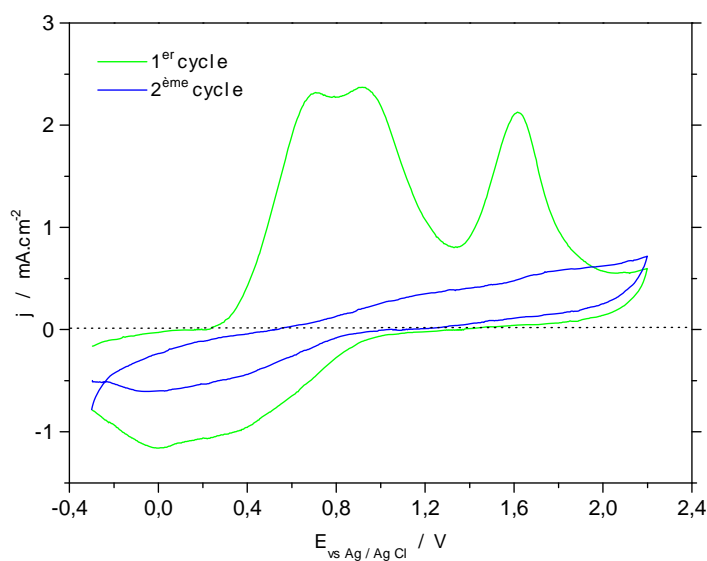


Figure II.8: Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA1 sur Pt dans 1M LiClO₄ / CH₃CN (50 mV.s⁻¹).

Les voltammogrammes cycliques de PDPAe4 à différentes vitesses de balayage montrent un décalage du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus élevées et un décalage du potentiel de réduction vers des valeurs plus faibles (Figure II.9). Le transfert électronique est donc lent pour des vitesses de balayage supérieures à 50 mV.s⁻¹.

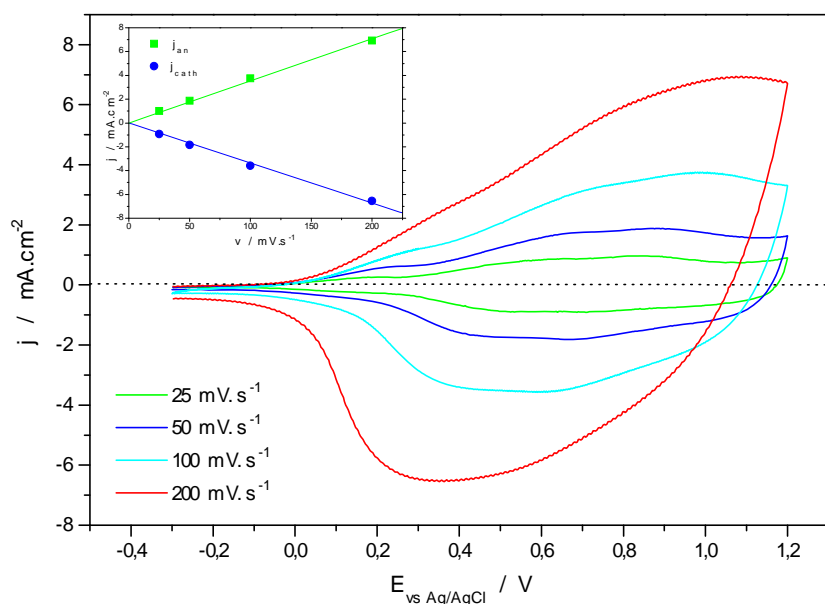


Figure II.9 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPAe4 sur Pt dans 1M LiClO₄/CH₃CN à différentes vitesses de balayage. En insert, densités de courant maximales anodique et cathodique de PDPAe4 en fonction de la vitesse de balayage.

Les densités de courant maximales étant linéairement dépendantes de la vitesse de balayage (Figure II.9). Le film de PDPA est donc, comme attendu, une espèce électro-active immobilisée sur l'électrode. Le processus électrochimique faradique consiste donc à doper et dédoper le polymère. Les charges créées au sein du polymère sont compensées par insertion et/ou désinsertion d'espèces ioniques. On pourra remarquer que les vitesses d'oxydation et de réduction sont identiques.

La polydiphénylamine est donc un polymère conducteur qui peut atteindre des taux de dopage élevés, qui présente de bonnes propriétés électrochimiques et électro-optiques. L'un de ses problèmes majeurs reste les oligomères qui se solubilisent et ne permettent pas de réaliser des films mécaniquement stables.

2. L'Electropolymérisation de la DPA

Nous avons choisi de faire varier quelques paramètres de polymérisation, afin de mieux comprendre, maîtriser et si possible optimiser la synthèse. Le choix du dopant est un paramètre important qui permet de modifier les caractéristiques de polymérisation et les propriétés du polymère obtenu.

a. Les dopants utilisés

Des électrolytes classiques tels que les perchlorates et les tétrafluoroborates ont été employés, mais nous utiliserons également des sulfonates. Les électrolytes utilisés doivent être solubles en milieu acétonitrile. Les sulfonates que nous désirons employer sont vendus commercialement sous forme acide ou sous forme de sels alcalino-terreux. Ne souhaitant pas de protons en solution, la forme acide est à proscrire. Quant aux sels de sodium ou de potassium, ils ne sont pas ou très peu solubles dans l'acétonitrile. Pour pallier ce problème, nous proposons de les transformer en sels d'ammomium quaternaires, qui sont plus solubles. Nous avons choisi le tétraéthylammonium comme cation.

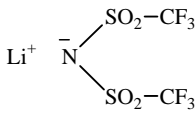
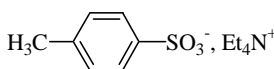
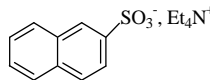
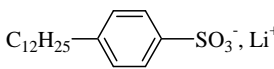
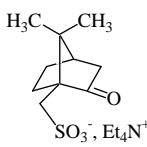
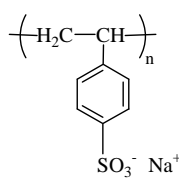
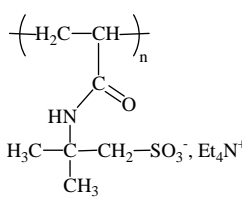
LiClO_4	Perchlorate de lithium
Et_4NBF_4	Tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF ₄)
Li^+ 	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imure de lithium (LiTFSI)
	Tétraéthylammonium <i>p</i> -toluènesulfonate ou Tétraéthylammonium tosylate (TEATOS)
	Tétraéthylammonium naphthalène-2-sulfonate (TEANaphSO ₃)
	Lithium dodécylbenzènesulfonate (LiDBS)
	Tétraéthylammonium camphre-10-sulfonate
	Poly(tétraéthylammonium 4-styrènesulfonate), (TEAPSS)
	Poly(tétraéthylammonium 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate) (TEAPAMPS)

Figure II.10 : Formules chimiques des sels utilisés.

Les sels de tétraéthylammonium sont réalisés à partir des acides ou de sels alcalino-terreux. Les acides sulfoniques sont neutralisés avec l'hydroxyde de tétraéthylammonium, puis l'eau est évaporée, le sel correspondant est alors récupéré. Les résines échangeuses d'ions pourraient permettre d'échanger les ions sodium par des tétraéthylammonium. Cependant, les polysulfonates restent piégés dans la résine. Une méthode de dialyse a donc été utilisée et a permis d'obtenir des sels de tétraéthylammonium de polysulfonates [94].

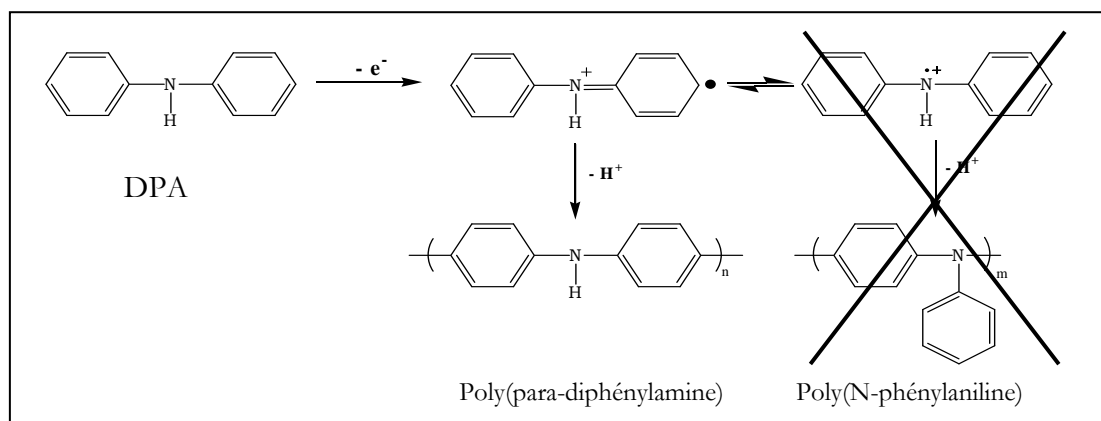
b. Mécanismes de polymérisation

Les polymérisations, sauf indications contraires, ont été menées en milieu acétonitrile, milieu privilégié pour les synthèses électrochimiques de polymères conducteurs.

La polymérisation consiste à former des radicaux réactifs à partir des monomères. La diphenylamine peut engendrer des polymères où le cycle peut se souder sur l'amine et ainsi donner naissance à une polyaniline N-substituée : le poly(N-phénylaniline). La liaison peut également se produire entre cycles benzéniques, en ortho, en méta ou en para. La solution en ortho semble peu privilégiée du fait de la gêne stérique de l'azote. Nos résultats de spectroscopie infrarouge confirment les données bibliographiques [116,120] : la diphenylamine polymérise en para (Figure II.11). L'infrarouge permet en effet de le montrer, en analysant les bandes correspondant aux vibrations des liaisons C-H des cycles benzéniques.

Le dimère qu'est la DPB est généré en quantité importante durant l'oxydation. Sa présence peut être mise en évidence par une bande d'absorption caractéristique dans le domaine du visible. Les potentiels d'oxydation des oligomères étant plus faibles que celui de la diphenylamine, leur oxydation est instantanée. L'oxydation génère alors une quantité importante de radical-cations et de dications de la DPB (Figure II.12) [125].

Figure II.11 : Formation du radical et polymérisation de la diphenylamine.



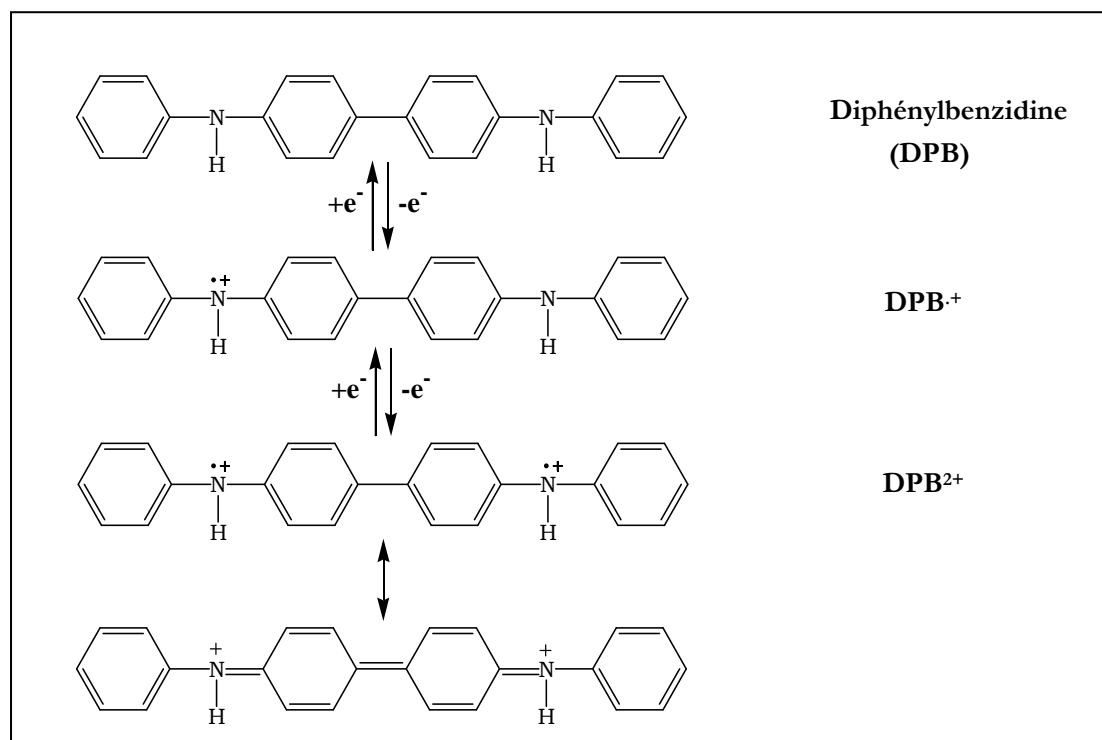


Figure II.12 : Oxydations de la DPB. Formation du radical cation et du dication.

Durant la polymérisation sont produits des protons. L'acidité de la solution intervient donc sur la réaction de polymérisation [126]. La présence d'une base accepteuse des protons libérés devrait donc favoriser la réaction de polymérisation.

Les oligomères générés, et en particulier le dimère, sont solubles dans le bain électrolytique, ce qui ne favorise pas leur dépôt et leur adhésion sur l'électrode. Les quantités de polymère accrochées à l'électrode sont donc très faibles. Pour pallier ce problème, nous proposons d'utiliser des dopants organiques qui diminuent la diffusion des oligomères dopés et ainsi favorisent leur adhésion à l'électrode et leur croissance. Les sulfonates sont de plus reconnus pour améliorer l'adhésion des films organiques sur le substrat.

Les réactions successives lors de la polymérisation de DPA sont observables par voltammétrie cyclique (Figure II.13, Figure II.14). Les vagues électrochimiques consécutives peuvent être détaillées ainsi :

- I: oxydation de la DPA

La formation des radicaux réactifs est engendrée par l'oxydation de la DPA. Les radicaux réagissent ensuite entre eux pour former des dimères qui vont ensuite croître. Les protons libérés protonnent alors la base contenue en solution : la DPA.

Si une base plus forte est ajoutée à la solution, les protons sont captés par celle-ci. La forme de la DPA protonnée n'est donc plus présente en solution.

Les oligomères ainsi créés sont instantanément oxydés pour donner des radical-cations et des cations. Ces espèces peuvent réagir avec les radicaux de DPA et ainsi croître.

- **II** : oxydation la DPA protonnée

Les molécules de DPA protonnées sont à leur tour oxydées, puis réagissent et libèrent de nouveaux protons.

- **III, IV** : réduction des oligomères

Les oligomères formés sont réduits en deux étapes successives : réduction des dications et réductions des radical-cations laissant apparaître deux vagues de réduction.

- **V, VI** : oxydation des oligomères

Cette oxydation se fait en deux étapes, comme la réduction, avec en premier lieu la formation de radical-cations, aussi nommé polarons, et ensuite formation de dications, aussi appelés bipolarons (Figure II.15). Chacune de ces deux oxydations consomme un électron par site électro-actif du polymère.

Ces vagues d'oxydation, et principalement la deuxième, sont souvent partiellement masquées par l'oxydation de la DPA (Figure II.13).

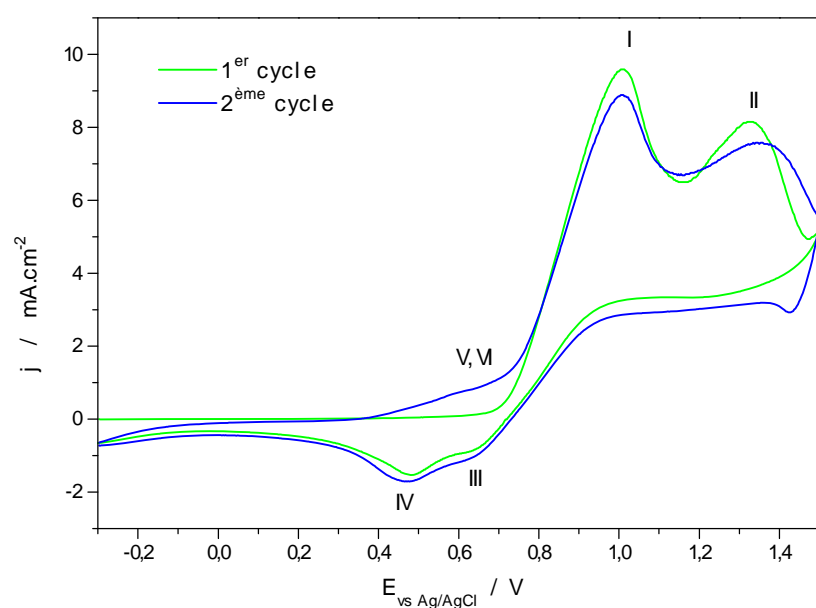


Figure II.13 : Voltammogrammes cycliques d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEATOS / CH₃CN (100 mV.s⁻¹).

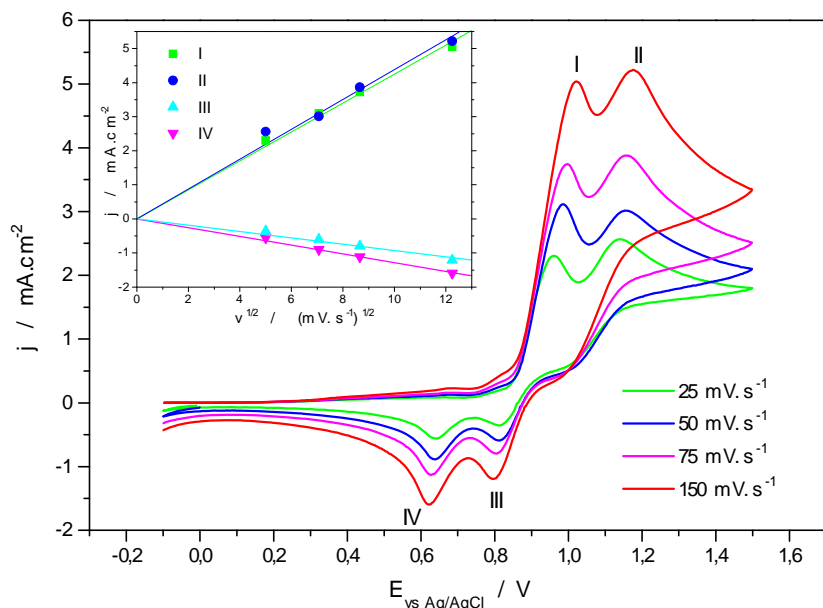


Figure II.14 : Voltammogrammes cycliques d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN à différentes vitesses de balayage ($T=-10^{\circ}\text{C}$). En insert, densités de courant maximales des pics anodiques et cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Lors des processus d'oxydation des molécules de DPA, les courants sont linéairement dépendants de la racine de la vitesse de balayage, indiquant, comme attendu, un mécanisme limité par diffusion, la diffusion des molécules de DPA à l'électrode.

Les courants de réduction des oligomères sont également linéairement dépendants de la racine de la vitesse de balayage. Ceci est un peu plus étonnant, on aurait pu s'attendre, comme pour les autres polymères conducteurs, à une linéarité des courants avec la vitesse de balayage. Le processus est donc limité par un mécanisme diffusif. Ceci peut s'expliquer par le fait que les oligomères formés sont solubilisés. Par conséquent leur réduction est limitée par leur diffusion à l'électrode. En revanche pour les réactions d'oxydation des oligomères, on observe une linéarité des densités de courant maximales avec la vitesse de balayage : les espèces oxydées sont bien fixées à l'électrode. Lors de la réduction, les espèces se retrouvent sous forme neutre, ce qui peut favoriser leur diffusion. De fait, à la ré-oxydation ne sont oxydées que les molécules fixées à l'électrode.

Si de l'eau est ajoutée à la solution, elle capte les protons générés par la polymérisation, celle-ci étant une base plus forte que la DPA. La vague correspondant à l'oxydation de la DPA protonnée diminue alors, jusqu'à totalement disparaître quand la concentration aqueuse devient supérieure à 1M (Figure II.16).

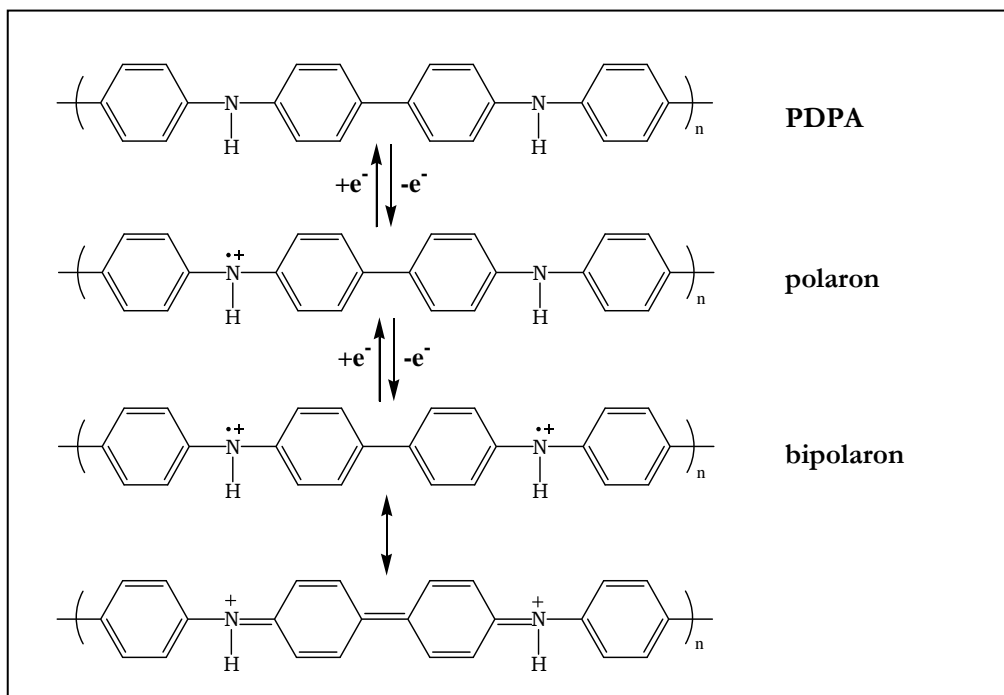


Figure II.15 : Oxydations successives de la PDPA. Formation des polarons et des bipolarons.

L'élévation de température a un double effet : elle favorise la diffusion du monomère à l'électrode, la formation des radicaux, et leur réactivité, mais elle entraîne une diffusion plus importante des oligomères en solution (Figure II.17). Il en résulte des oligomères de faibles masses solubilisés en plus grande quantité.

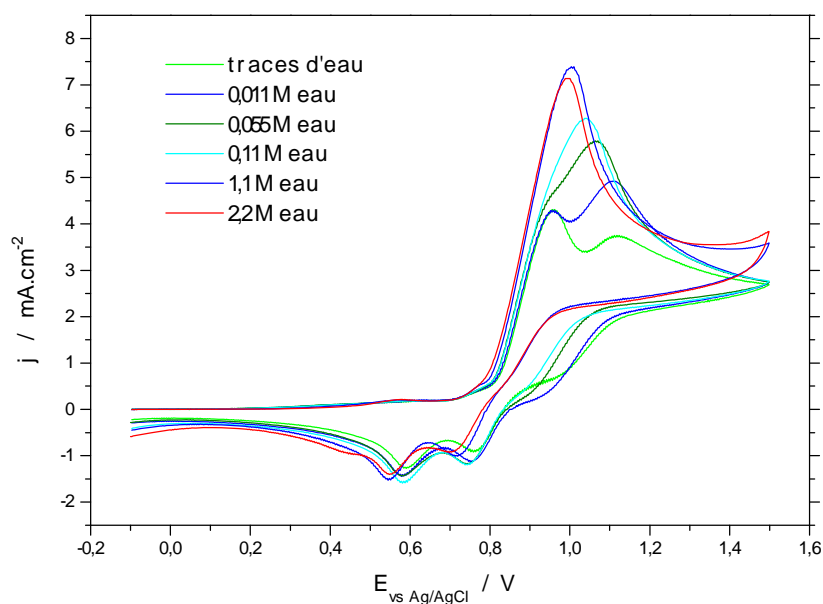


Figure II.16 : Voltammogrammes cycliques de solutions de DPA 0,01M dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN pour différentes teneurs en eau (100 mV.s⁻¹, T=-10°C).

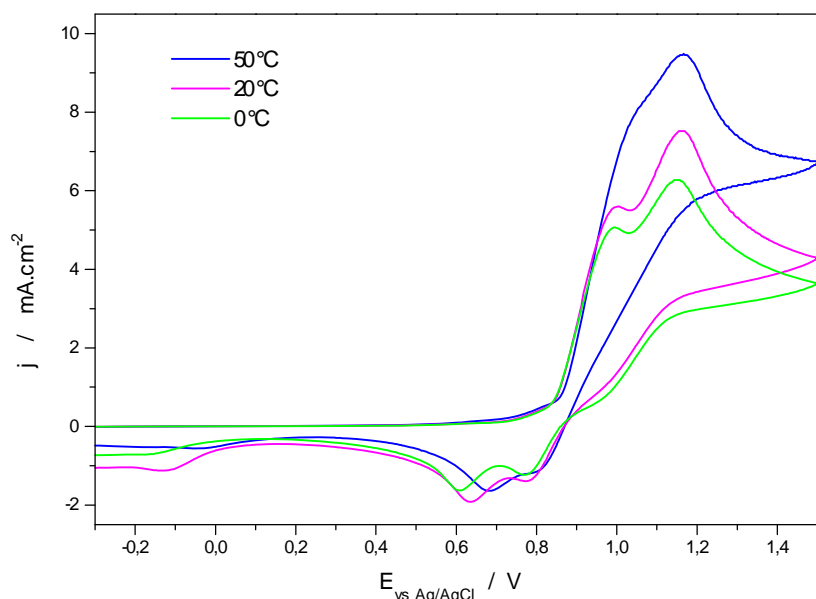


Figure II.17: Voltammogrammes cycliques d'une de DPA 0,01M dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN à différentes températures (150 mV.s⁻¹).

Des polymérisations ont été réalisées dans d'autres solvants organiques que l'acétonitrile : le méthanol, l'éthanol, le carbonate de propylène (PC), et la diméthylformamide (DMF). La réaction d'oxydation des molécules de DPA a lieu dans tous ces solvants. Dans le cas de la DMF, les oligomères sont trop solubles, et il est impossible de déposer un film sur le substrat. Les autres solvants permettent d'obtenir des films, mais les quantités de PDPA déposées restent nettement plus faibles qu'avec l'acétonitrile. L'éthanol semble toutefois être le meilleur solvant de substitution à l'acétonitrile par la qualité des films qu'il permet de réaliser (Figure II.18).

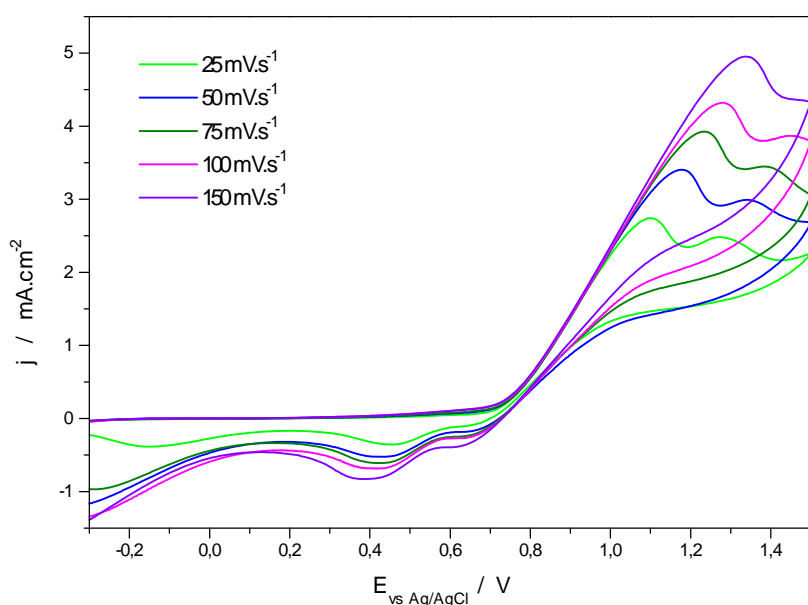


Figure II.18: Voltammogrammes cycliques d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEATOS / éthanol absolu, premiers cycles à différentes vitesses de balayage.

3. Influence du dopant sur la polymérisation et les propriétés du polymère obtenu.

Les films de PDPA sont polymérisés en milieu acétonitrile. Leurs propriétés électrochimiques sont ensuite étudiées en milieux électrolytiques organiques composés d'acétonitrile (CH_3CN) ou de carbonate de propylène (PC).

a. Tétréthylammonium Tétrahydroborate (TEABF_4).

La polymérisation de la DPA donne de très faibles rendements de polymères déposés sur le substrat, inférieurs à 10%. En effet, en supposant des longueurs de chaînes suffisamment importantes et un taux de dopage de 30 %, la polymérisation nécessite 2,3 électrons par monomère. Ces hypothèses permettent alors de calculer une masse théorique de polymérisation par charge consommée, si tous les oligomères sont déposés sur le substrat. Un rendement de polymérisation peut alors être calculé en effectuant le rapport de la masse expérimentale sur cette masse théorique (Tableau II.3).

La grande majorité des oligomères (et en particulier le dimère DPB) formés est solubilisée dans le milieu électrolytique au cours de la polymérisation. Dans certains cas, la polymérisation ne permet pas de déposer de polymère sur l'électrode, en des temps raisonnables (méthode galvanostatique en présence de 0,01 M de DPA).

L'étude de la polymérisation à l'aide de la microbalance à quart électrochimique (EQCM) permet de suivre l'évolution de la masse de polymère déposée sur le quartz et également de qualifier les propriétés viscoélastiques du film (cf Annexe).

La croissance du polymère est continue au cours de la polymérisation. Cependant, la Figure II.20 montre une augmentation de la vitesse de dépôt au cours de la polymérisation ($d(\Delta m)/dQ$ augmente). Ceci peut être dû à une surface de dépôt qui augmente avec la quantité de polymère déjà déposée. Mais l'explication la plus probable est une augmentation de la concentration d'oligomères en surface de l'électrode qui améliore le rendement de polymérisation.

L'augmentation de la concentration en monomère permet d'augmenter les quantités de polymère déposées sur l'électrode de travail. Le courant d'oxydation est alors limité par la conductivité de la solution, le courant croît linéairement avec le potentiel (Figure II.19). Les voltammogrammes obtenus à partir de deux films de PDPA réalisés à faible et à forte concentration sont proches, mais la cyclabilité du matériau réalisé à faible concentration est meilleure (Figure II.22).

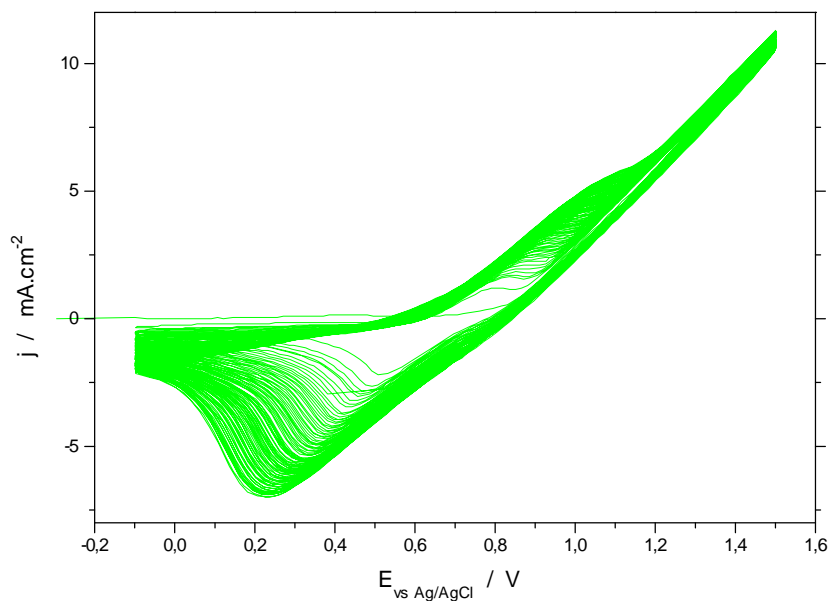


Figure II.19 : Voltammogrammes cycliques successifs d'une solution de DPA 0,1M dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN sur quartz, (100 mV.s⁻¹).

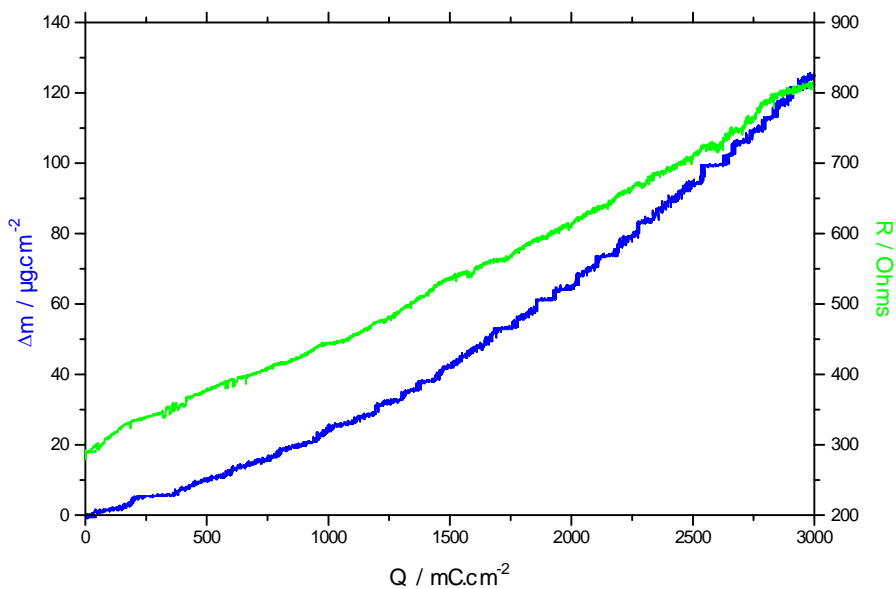


Figure II.20 : Evolution de la masse et de la résistance du quartz en fonction de la charge pendant une polymérisation de DPA à 2 mA.cm⁻² à partir d'une solution de DPA 0,1M dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN.

		masse déposée $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	R Ohms	rendement %
0,01 M DPA	CV	12	1050	0,46
	$i = 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (+ H ₂ O)	0	380	0,00
0,1 M DPA	CV	37	1430	1,43
	E = 1,2 V	20	440	0,77
	$i = 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	125	810	4,82
	$i = 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (+ H ₂ O)	160	2250	6,16

Tableau II.3 : Influence des conditions de polymérisation sur la réalisation de couches minces de PDPA sur quartz. Pour chaque polymérisation, les valeurs sont données pour une charge accumulée de $3 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La polymérisation est réalisée dans une solution de DPA dans $0,1\text{M TEABF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$.

La méthode de polymérisation influe sur les rendements de polymère déposés. La méthode galvanostatique permet de générer des quantités de polymère déposées plus importantes. Le type de signal électrique appliqué a une influence également sur la morphologie du film synthétisé. Les valeurs de la résistance R (cf Premier Chapitre II.6.c), plus élevées dans le cas de dépôts réalisés par voltammétrie cyclique, indiquent des films plus poreux. L'insertion et la désinsertion des ions lors du dopage/dédopage du polymère contribuent à créer des porosités dans le film en croissance.

La présence d'eau dans le milieu, qui joue alors le rôle d'accepteur de protons libérés par la polymérisation, permet d'améliorer les rendements. Les films générés en présence d'eau sont plus poreux que ceux réalisés dans l'acétonitrile anhydre (Figure II.36.c,d). Une explication possible est la solvatation par l'eau des ions insérés dans la couche contribuant à créer des porosités. Les films présentent une bonne électro-activité et une cyclabilité de plusieurs centaines de cycles (Figure II.24).

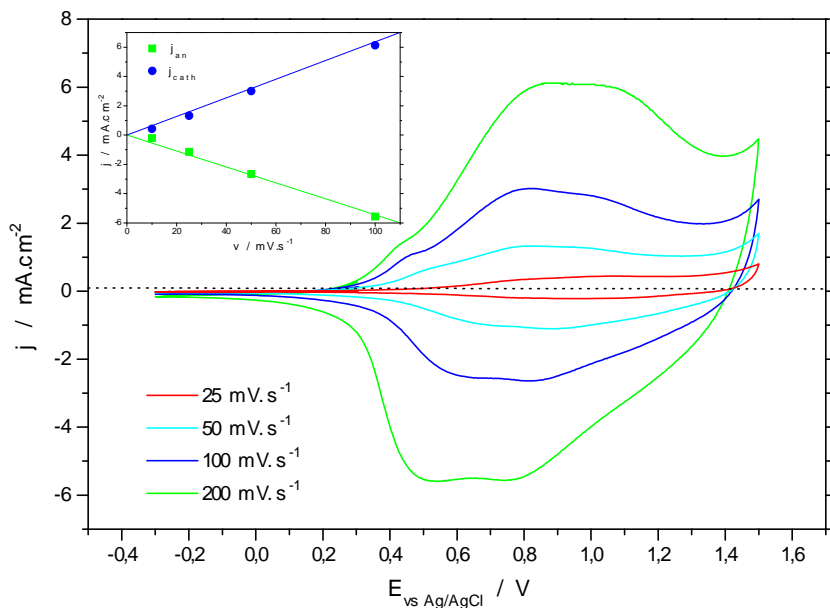


Figure II.21 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-BF₄ sur Pt dans 0,1M TEABF₄ / CH₃CN, à différentes vitesses de balayage. En insert, densités de courant maximales des pics anodique et cathodique de PDPA en fonction de la vitesse de balayage.

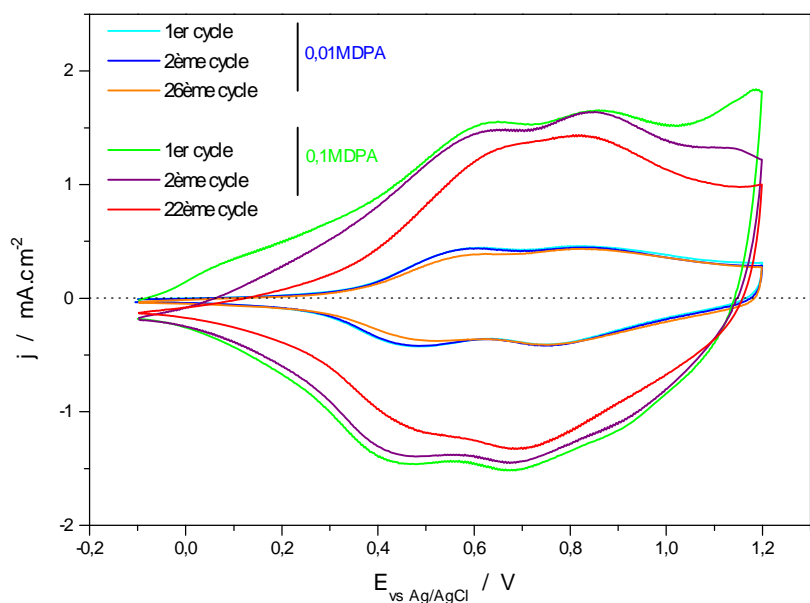


Figure II.22 : Voltammogrammes cycliques de films de PDPA-BF₄ sur Pt dans 1M LiClO₄ / PC (100mV.s⁻¹). Films polymérisés dans une solution de DPA, 0.1M TEABF₄ dans CH₃CN avec des créneaux de potentiel de 0,5s de 0 et 1,2V; $Q=1,6 C.cm^{-2}$.

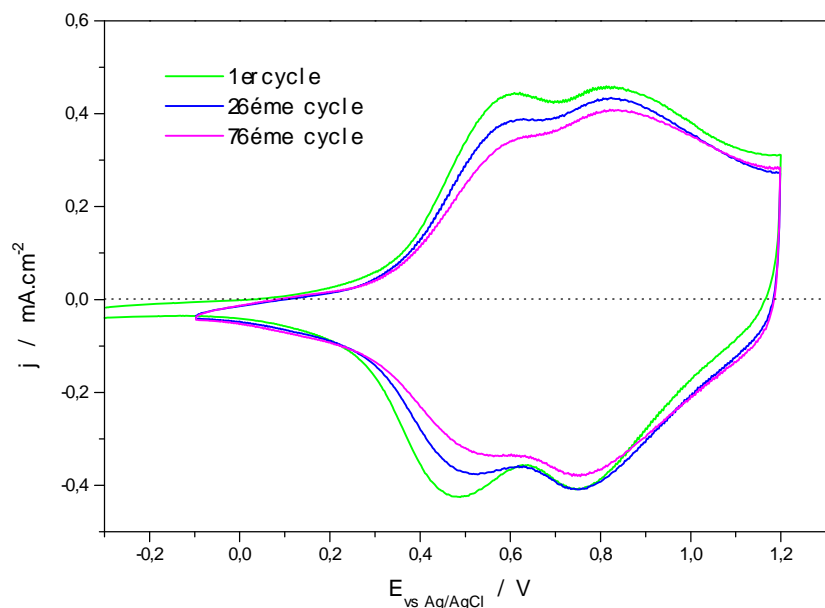


Figure II.23 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-BF₄ sur Pt dans 1M LiClO₄ / PC (100mV.s⁻¹). Film polymérisé dans une solution de 0,01M DPA, 0,1M TEABF₄ dans CH₃CN avec des créneaux de potentiel de 0,5s de 0 et 1,2V ; Q=1,6 C.cm⁻².

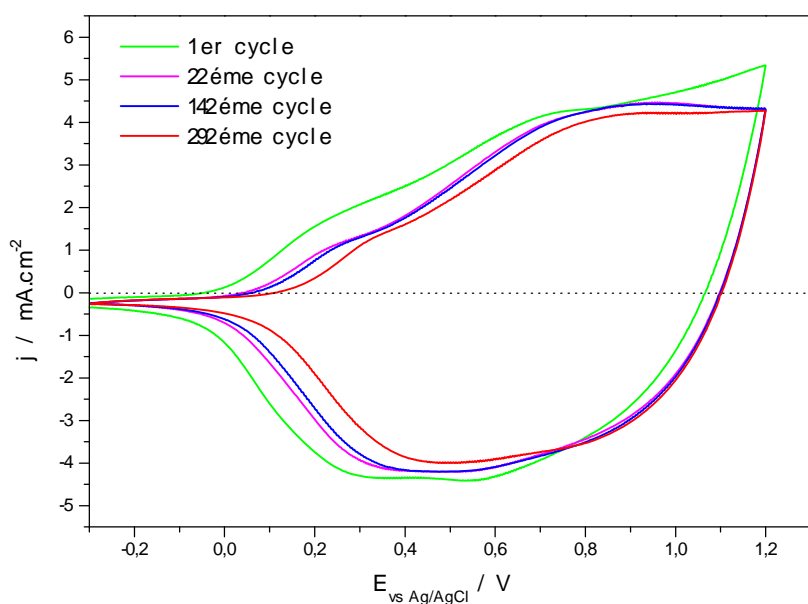


Figure II.24 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-BF₄ sur Pt dans 1M LiClO₄ / PC (100mV.s⁻¹). Film polymérisé dans une solution de 0,01M DPA, 0,1M TEABF₄ dans CH₃CN / 1M H₂O avec des créneaux de potentiel de 0,5s de 0 et 1,2V ; Q=1,6 C.cm⁻².

b. Tétréthylammonium Tosylate (TEATOS).

Lorsque la polymérisation de la DPA a lieu dans 0,1M TEATOS / CH₃CN, les masses déposées par charge consommée et les rendements sont largement supérieurs à ceux des films réalisés avec le tétrafluoroborate (Tableau II.4). La concentration en DPA semble avoir une influence plus limitée, les faibles concentrations semblant même privilégiées.

		masse déposée μg.cm ⁻²	R Ohms	pente μg.mC ⁻¹ .cm ⁻²	rendement (final) %
0,01 M DPA	CV	180	1850	0,39	41,60
	$i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$	240	1500	0,51	55,47
	$i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ (+ H ₂ O)	230	1500	0,49	53,16
0,1 M DPA	CV	100	1400	0,21	23,11
	$i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$	190	1500	0,38	43,92

Tableau II.4 : Influence des conditions de polymérisation sur la réalisation de couches minces de PDPA sur quartz. Pour chaque polymérisation, les valeurs sont données pour une charge accumulée de 500 mC.cm⁻². La polymérisation est réalisée dans une solution de DPA dans 0,1M TEATOS / CH₃CN.

L'influence de l'eau est assez limitée. Il est probable que les sulfonates jouent le rôle de base en solution et captent les protons issus de la polymérisation. Dans ce cas, l'ajout d'eau ne modifie donc pas le mécanisme de polymérisation.

Quel que soit le mode de polymérisation, l'augmentation de la masse est linéaire avec la charge accumulée (mis à part le début de la polymérisation, les 50 ou 100 premiers millicoulombs) (Figure II.25, Figure II.27).

La résistance R du quartz croît de façon non linéaire avec la charge, sa croissance s'accélère avec la masse. Ceci peut être relié à un gradient de densité dans l'épaisseur du film. En effet, si la résistance est liée à l'épaisseur du film déposé, cette épaisseur doit croître plus rapidement que la charge en fonction du temps. Ceci fait qu'un gradient de densité du film existe. De fait, cela peut être observé sur les photographies MEB (Figure II.36.e,f). Les sphères sont organisées de manière plus compacte au niveau du substrat.

Cette croissance de R est liée à la méthode de dépôt. La voltammétrie cyclique donne des croissances de R plus rapides par rapport aux dépôts galvanostatiques. Ces derniers sont plus poreux puisque les oxydations et les réductions répétées du polymère en croissance contribuent à créer des espaces libres de circulation pour les anions (Figure II.26).

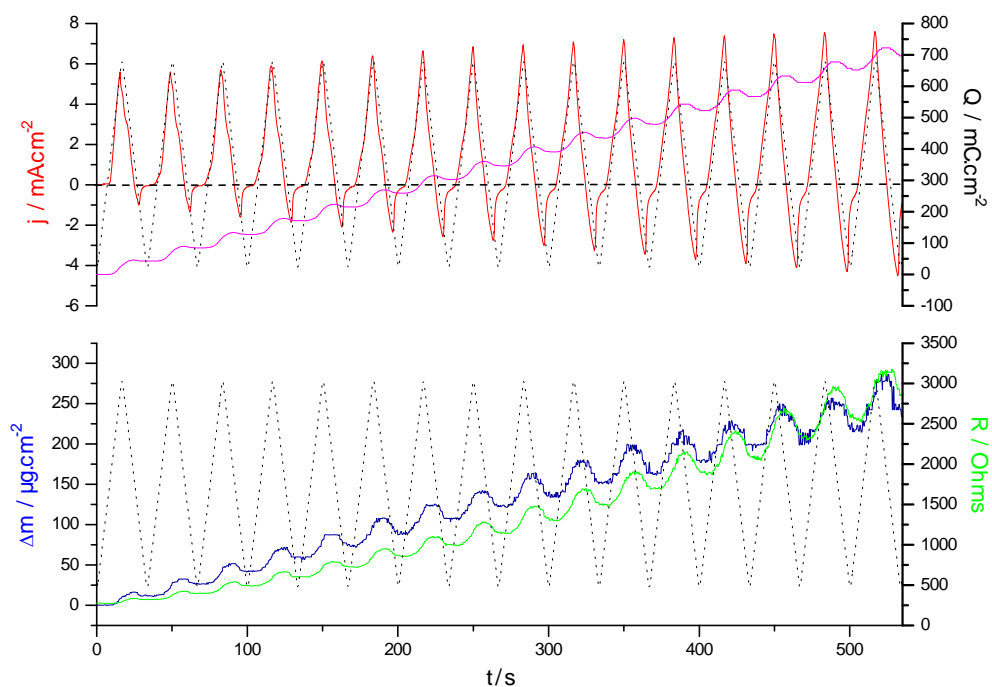


Figure II.25 : Potentiel, courant, charge, masse et résistance pendant la polymérisation par voltammétrie cyclique d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEATOS / CH₃CN (100 mV.s⁻¹).

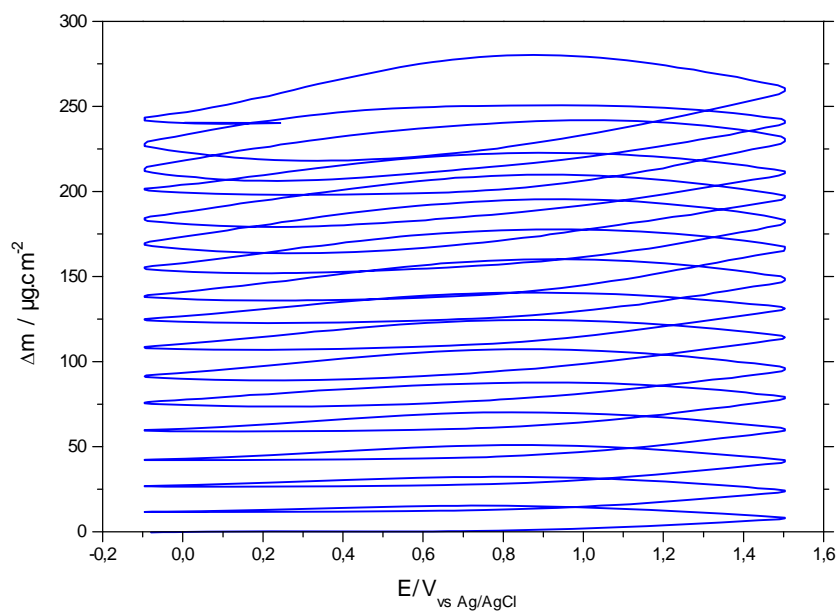


Figure II.26 : Evolution de la masse déposée sur le quartz pendant la voltammétrie cyclique d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEATOS / CH₃CN (100 mV.s⁻¹).

Le taux de dopage des films de PDPA dépasse les 30 % quand le tosylate est employé.

Le film de PDPA polymérisé par voltammétrie cyclique est ensuite lavé à l'acétonitrile et séché. Une mesure avec la microbalance est alors effectuée. La différence de réponse entre quartz nu et quartz recouvert du film permet de déduire une masse du film de $162 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une résistance de 1780 Ohms (à comparer aux 24 Ohms du quartz nu).

L'épaisseur du film mesurée est de $4 \mu\text{m}$. Elle permet de déterminer une masse volumique du film sec de $0,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Si, lorsque le film se trouve en solution, la variation d'épaisseur est négligeable alors, la masse volumique peut être calculée comme étant de $0,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à partir de la masse du film en solution.

Le film a donc perdu de la masse au cours du lavage-séchage. L'explication la plus probable est le fait que le film soit saturé de solvant lorsqu'il est en solution. En effet, les molécules de solvant réellement piégées dans le film doivent participer à la chute de fréquence de résonance du cristal de quartz. On peut remarquer, qu'« à sec », le film induit une forte chute d'admittance du quartz, signature d'un matériau peu dense, ou tout du moins, de propriétés viscoélastiques éloignées de celles du quartz.

La présence d'eau dans la solution d'acétonitrile ne modifie pas l'allure des variations de masse et de résistance. L'eau ne semble donc pas avoir d'influence sur la polymérisation et la morphologie des polymères obtenus, contrairement au cas du dopant tétrafluoroborate.

Les films de PDPA dopés avec le tosylate montrent des réactions de dopage-dédopage électrochimiques réversibles et de bonnes cyclabilités (Figure II.28).

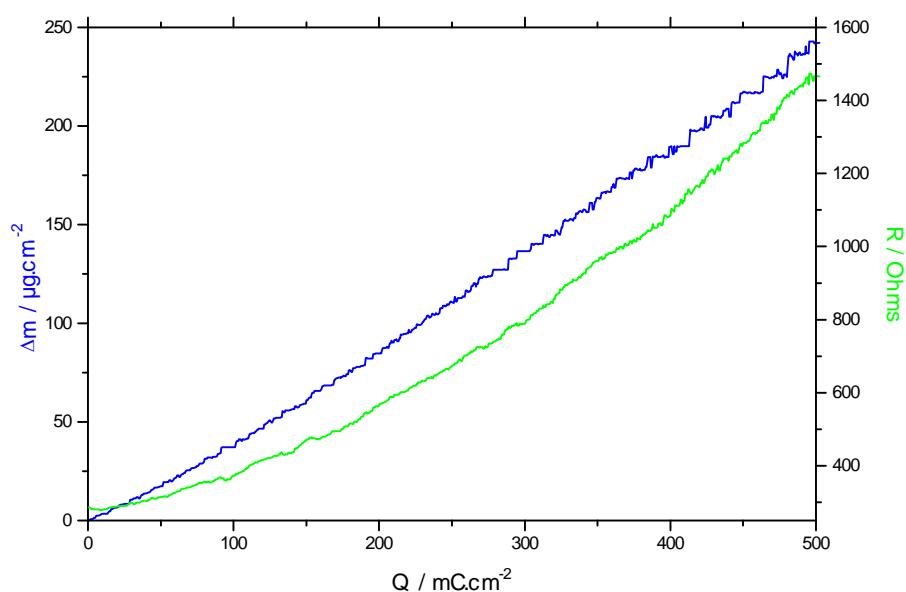


Figure II.27 : Evolution de la masse déposée et de la résistance du quartz en fonction de la charge pendant une polymérisation de DPA à $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à partir d'une solution de DPA $0,01\text{M}$ dans $0,1\text{M TEATOS} / \text{CH}_3\text{CN}$.

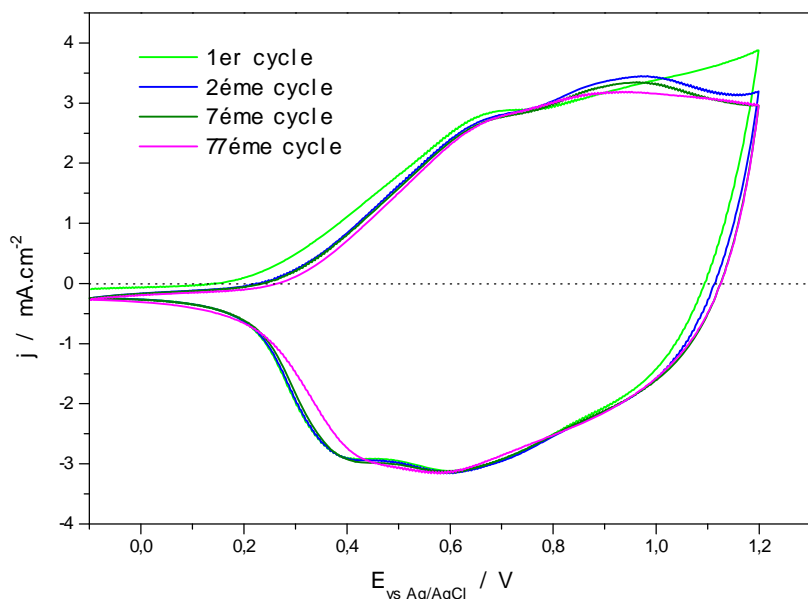


Figure II.28 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-TOS sur Pt dans 1M LiClO₄ / PC, 100mV.s⁻¹. Film polymérisé dans 0,1M DPA ; 1M TEATOS, 1M H₂O / CH₃CN avec des créneaux de potentiel de 0,5s de 0 et 1,2V ; Q=320 mC.cm⁻².

c. Poly(tétraéthylammonium 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate) (TEAPAMPS).

Les mécanismes électrochimiques de polymérisation de la DPA en présence de TEAPAMPS dans l'acétonitrile sont similaires à ceux réalisés avec les autres électrolytes (TEABF₄, TEATOS). Le courant d'oxydation reste limité par la faible conductivité de la solution électrolytique (Figure II.29). L'ajout d'un sel plus conducteur (comme le perchlorate de lithium) en solution ne modifie pas de façon considérable les propriétés électrochimiques des polymères synthétisés. Les rendements de dépôt sont supérieurs à 75 %, et donc très bon.

Le suivi de la polymérisation du système PDPA-PAMPS par microbalance à quartz montre que les variations d'impédance du quartz sont nettement plus importantes qu'avec la PDPA dopé avec des anions de petite taille.

Lors d'une polymérisation par voltammétrie cyclique, une forte augmentation de la résistance est observée lors de l'oxydation (Figure II.30). Une augmentation de masse est observée dans le même temps correspondant au dépôt de PDPA et de PAMPS. Lors de la réduction, une chute brutale de la résistance et de la masse est observée. Cependant, au cours de la polymérisation, R et m augmentent de la même manière que la polymérisation galvanostatique (Figure II.31). Ces fortes variations de R et m pourraient s'expliquer par un décollement du film du quartz lors de sa réduction.

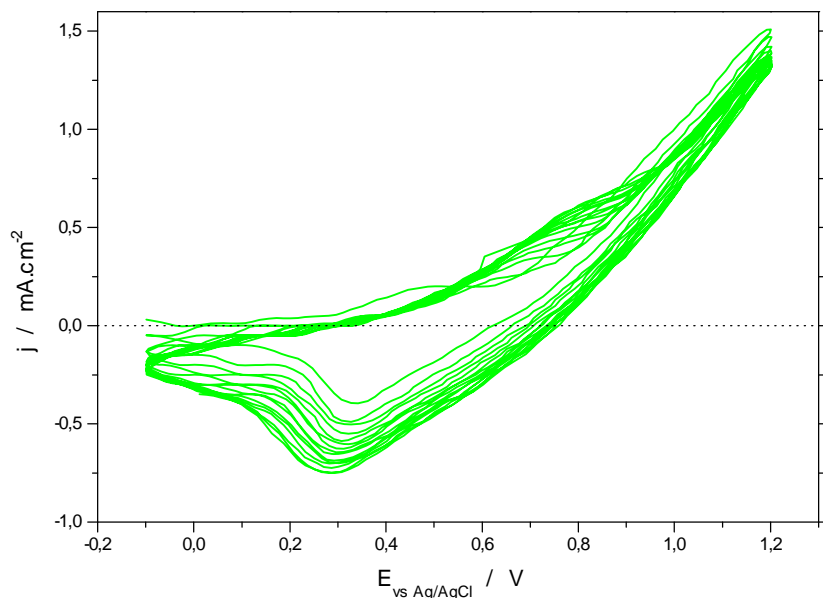


Figure II.29: Voltammogrammes cycliques d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEAPAMPS / CH₃CN sur quartz (100 mV.s⁻¹).

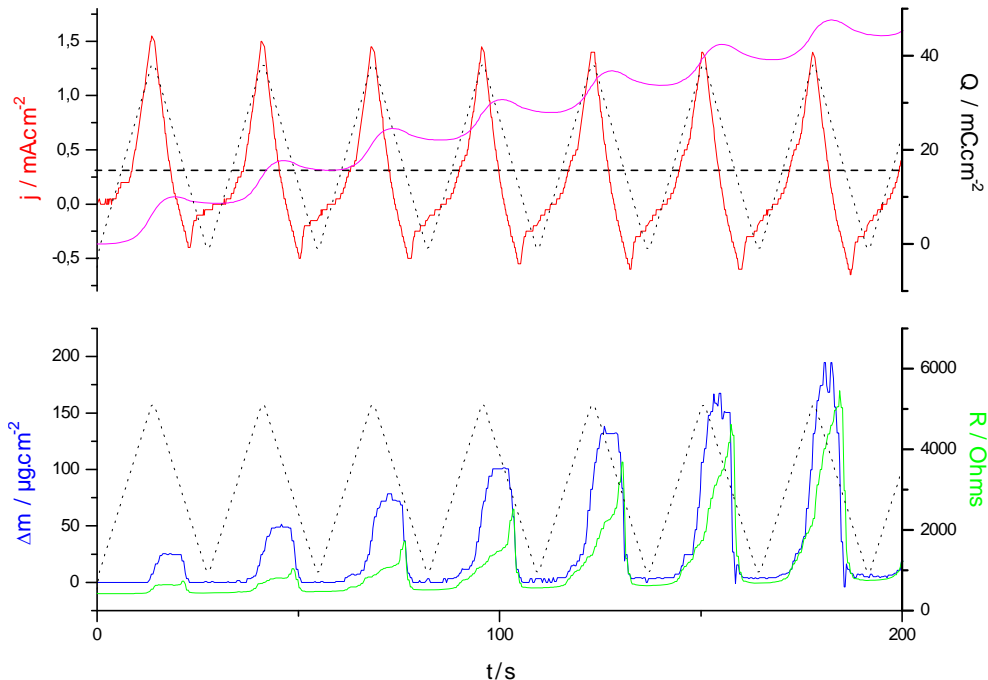


Figure II.30: Potentiel (en pointillés), courant, charge, masse et résistance pendant la polymérisation par voltammétrie cyclique d'une solution de DPA 0,01M dans 0,1M TEAPAMPS / CH₃CN (100 mV.s⁻¹).

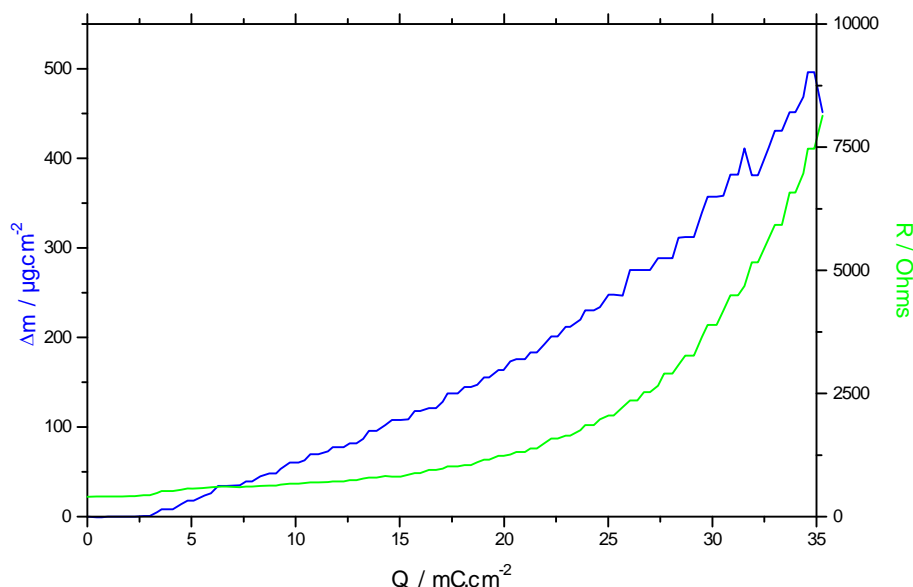


Figure II.31 : Evolution de la masse déposée et de la résistance du quartz en fonction de la charge pendant une polymérisation de DPA à $E = 2$ V à partir d'une solution DPA 0,01M ; 0,1M TEAPAMPS / CH_3CN .

L'augmentation de la masse et de la résistance avec la charge consommée au cours de la polymérisation ne sont pas linéaires (Figure II.31). L'allure de la variation de masse se rapproche de celle obtenue avec le tétrafluoroborate, à un facteur d'échelle près (Figure II.20).

L'augmentation de la résistance R n'est pas linéaire avec la masse déposée, contrairement au cas du tétrafluoroborate (Figure II.32). Les propriétés viscoélastiques du film ne sont donc probablement pas homogènes sur toute l'épaisseur. Ceci est confirmé par les propriétés mécaniques du film qui font que ce dernier s'enroule sur lui-même (Figure II.36.g).

Les films polymérisés avec le PAMPS comme dopant nécessitent un cyclage préliminaire permettant d'activer le film afin d'obtenir l'électro-activité optimale de la PDPA (Figure II.33). Un nombre de cycles plus ou moins important suivant l'épaisseur du film est nécessaire pour obtenir cette électro-activité optimale. La nécessité de ce cyclage préliminaire résulte probablement d'une densité assez élevée, rend difficile l'accès des contre-ions aux sites de dopage.

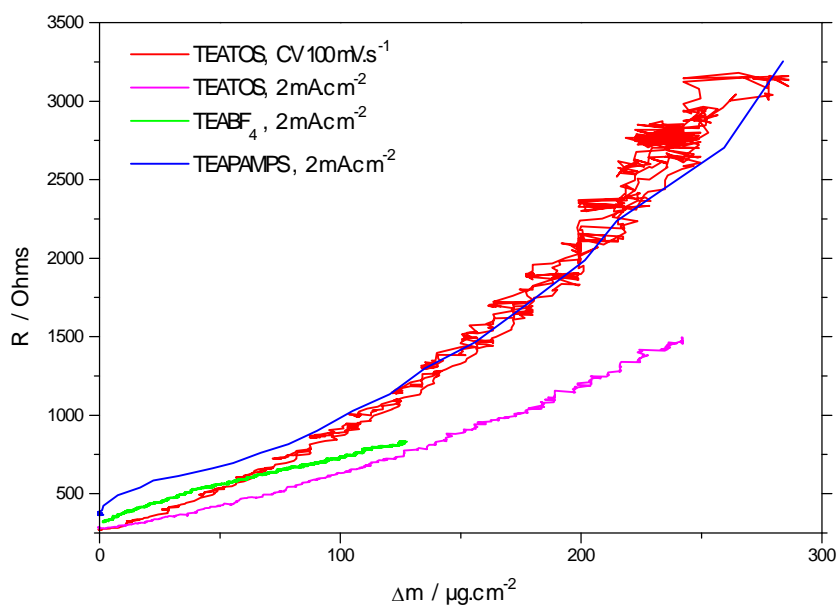


Figure II.32: Résistance en fonction de la masse déposée lors de différentes polymérisations de DPA. Polymérisations de solutions 0.01 M DPA (0,1 M DPA pour TEABF₄) dans différents électrolytes 0,1 M / CH₃CN.

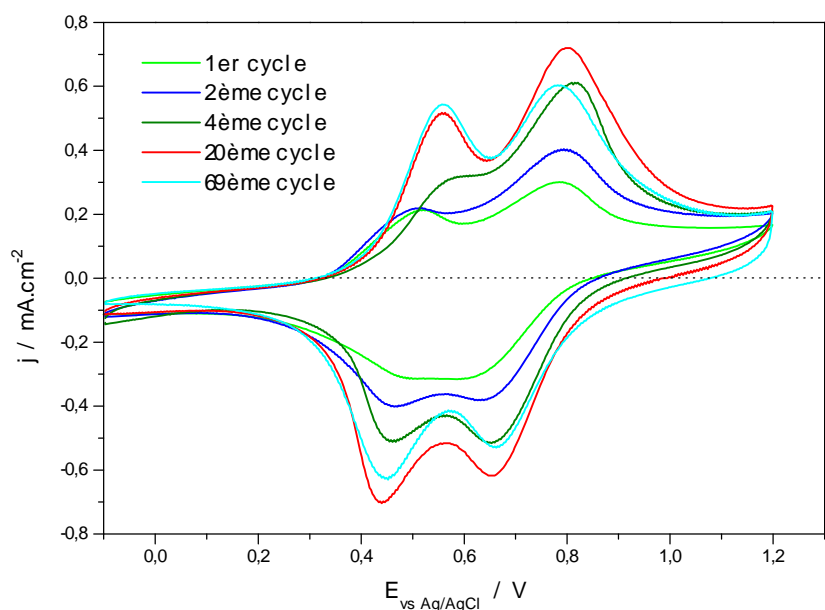


Figure II.33: Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-PAMPS sur Pt dans 1M LiClO₄ / PC, 100mV.s⁻¹. Film polymérisé dans 0,01M DPA, 0,1M TEAPAMPS / CH₃CN, à E=1,2V ; Q=32 mC.cm⁻².

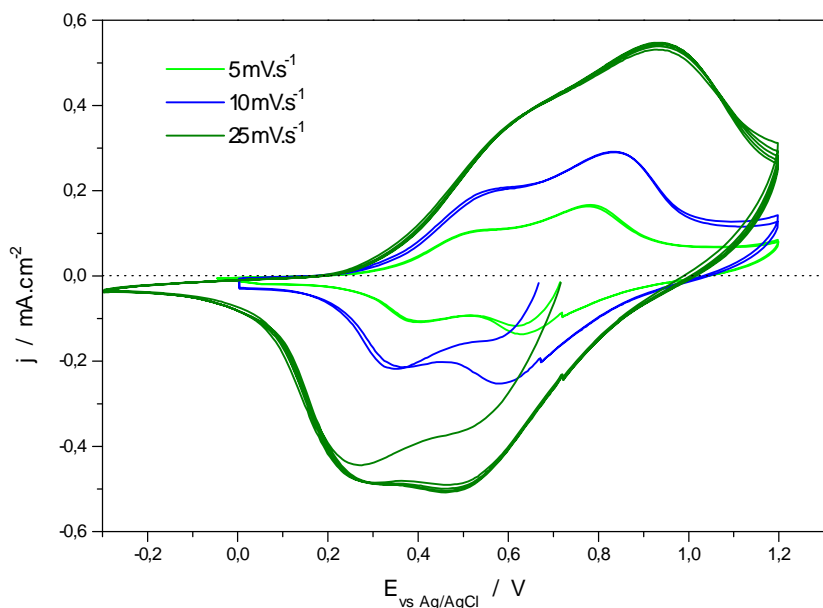


Figure II.34 : Voltammogrammes cycliques d'un film de PDPA-PAMPS sur membrane cyclopore dorée dans 4,5M LiTFSI / PC. Film polymérisé dans 0,01M DPA, 0,1M TEAPAMPS / CH_3CN , $E=1,2\text{V}$; $Q=320 \text{ mC.cm}^{-2}$.

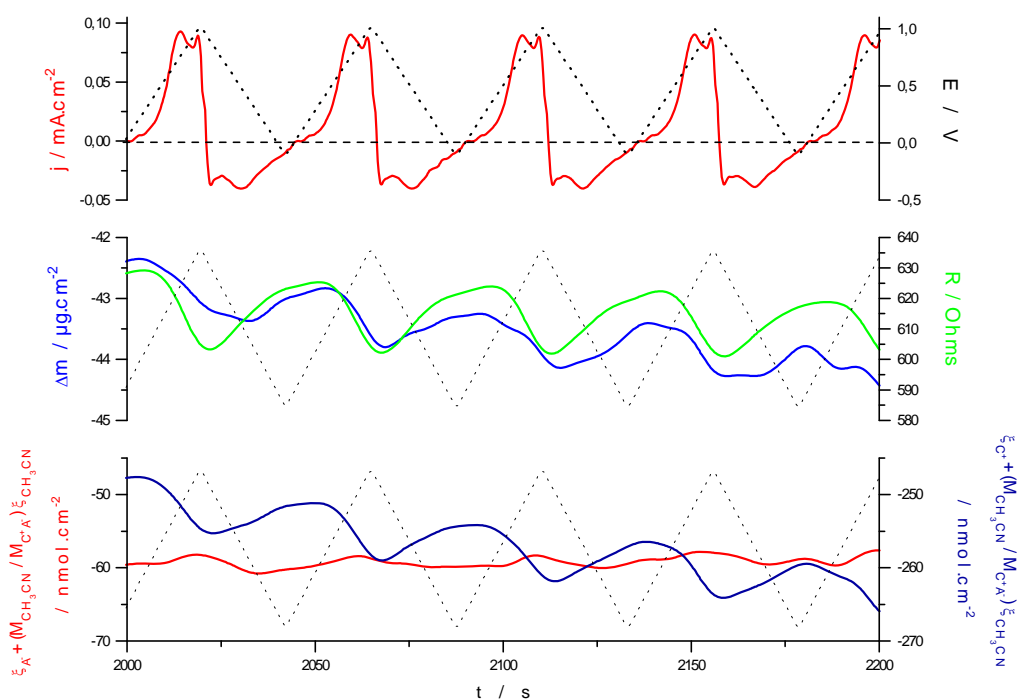


Figure II.35 : Potentiel, courant, charge, masse, résistance et variations molaires des cations et anions dans un film PDPA/PAMPS soumis à une voltammétrie cyclique entre $-0,1$ et $0,9 \text{ V}$ dans une solution de $0,1 \text{ M TEATOS} / \text{CH}_3\text{CN}$ (100 mV.s^{-1}). Film polymérisé sur quartz dans $0,01\text{M DPA}$; $0,1\text{M TEAPAMPS} / \text{CH}_3\text{CN}$ par voltammétrie cyclique ; $Q=80 \text{ mC.cm}^{-2}$ (100 mV.s^{-1}).

Lors des cyclages de films de PDPA dopés PAMPS en milieu organique, les variations de masse sont très faibles, mais des variations non négligeables d'admittance sont observées. Ces résultats indiquent que des modifications ont lieu au sein du film, mais qu'en globalité les variations de masses sont négligeables. Cependant l'électro-activité du film ne peut être obtenue que lorsque les mouvements d'espèces sont possibles.

Les résultats montrent que ce sont les cations qui compensent les charges créées sur les chaînes polymères. La masse augmente en effet lors de la réduction du polymère. Ce constat est confirmé par les variations de résistance (augmentation lors de la réduction du polymère) qui suivent exactement l'insertion des cations. Cette insertion des cations à la réduction entraîne probablement un gonflement et/ou un réarrangement interne produisant une modification des propriétés viscoléastiques du film.

d. Observations MEB de films de PDPA.

Les synthèses sont réalisées électrochimiquement sur des substrats de poly(éthylène téréphtalate) (PET) recouvert d'or qui présentent souplesse et conductivité ($10 \Omega/\square$). Un courant constant de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ est appliqué. La solution est composée de 0,01M de DPA et de 0,1M de sel dopant en milieu acétonitrile. Les films sont ensuite métallisés avec 20 nm d'or et observés au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure II.36).

Différents films ont été réalisés en présence de différents électrolytes utilisés durant la synthèse : TEABF₄, TEABF₄ en présence d'eau (1M), TEATOS et TEAPAMPS. Les sels ont un cation commun : le tétraéthylammonium.

La diffusion en solution des oligomères en formation étant plus importante dans le cas des anions de faibles tailles (BF₄⁻ en particulier), les charges accumulées sont adaptées de façon à obtenir des films d'épaisseur similaires : pour BF₄⁻ : $6 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour TOS : $1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour PAMPS : $0,33 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$

Le film de PDPA-BF₄ est formé de granules difformes denses (Figure II.36.a,b). En présence d'eau, le film est plus poreux (Figure II.36.c,d). Les crevasses sont probablement dues à l'évaporation du solvant (acétonitrile) au séchage.

Le film de PDPA-TOS est formé de granules sphériques (Figure II.36.e,f). Le polymère est très poreux et des cônes de croissance verticaux peuvent être observés.

Le film PDPA-PAMPS est parfaitement homogène sans aucunes aspérités visibles à cette échelle (Figure II.36.g,h). Le film est d'épaisseur régulière et parfaitement plan en surface. Lorsqu'un décollement du substrat se produit, le film forme des bandes de largeur régulière qui s'enroulent sur elles-même, formant ainsi des rouleaux. Le gradient de densité déjà évoqué est probablement à l'origine de ce phénomène.

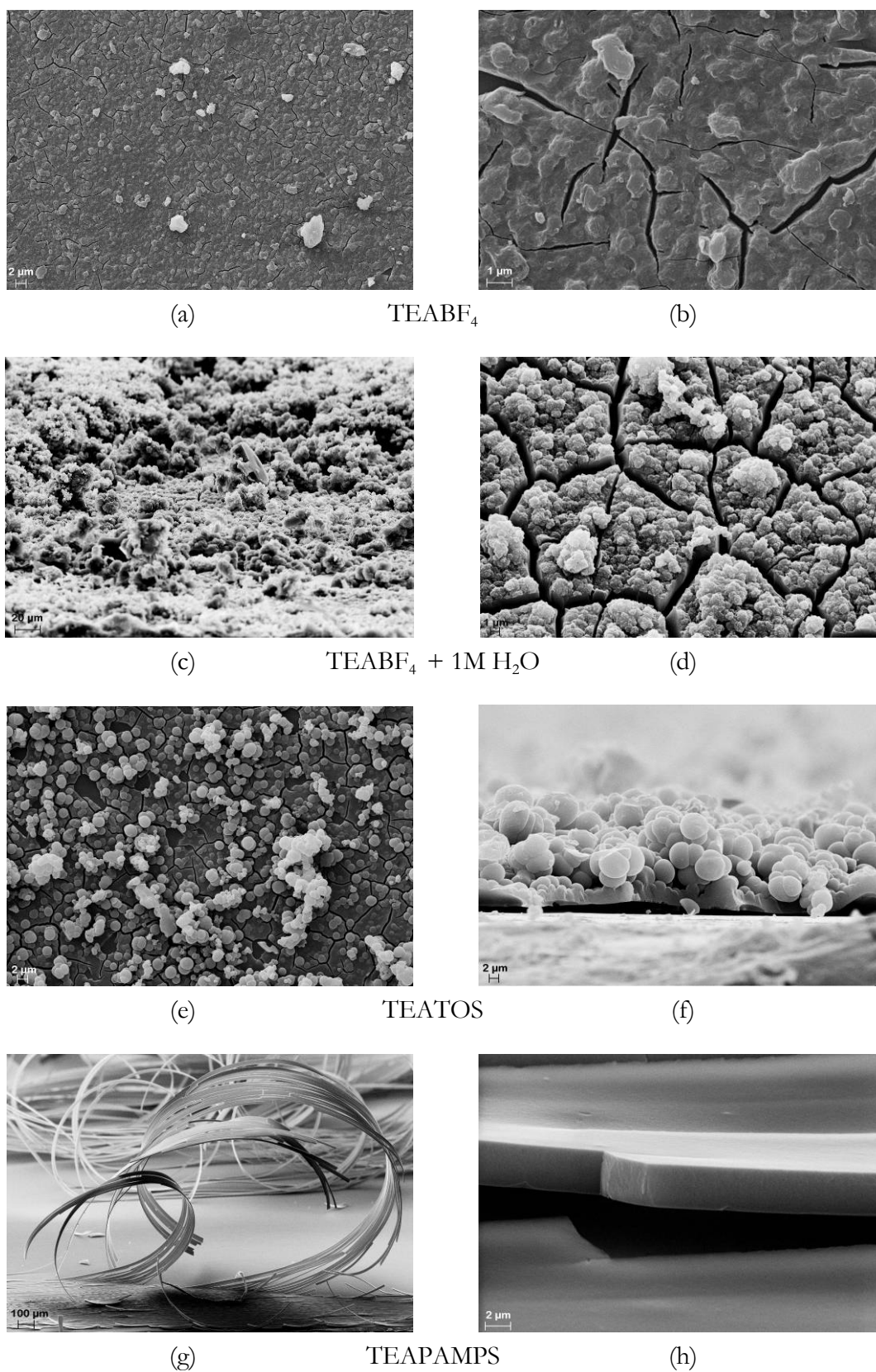


Figure II.36 : Photographies réalisées au MEB de films de PDPA électrodéposés sur PET/ITO.

Films polymérisés à partir de solutions de 0,01 M DPA dans 0,1 M d'électrolytes dans CH₃CN.

e. Spectro-électrochimie visible

La spectro-électrochimie des films permet d'observer l'évolution de la structure électronique de la PDPA au cours du cyclage électrochimique. Le dopant utilisé lors de la synthèse a une influence sur cette structure électronique (Figure II.37, Figure II.38, Figure II.39).

A l'état réduit, la PDPA est d'aspect jaune pâle à transparent. On pourra remarquer la meilleure transparence avec le PAMPS comme dopant. La bande intense située dans l'ultraviolet à 340 nm, ce qui équivaut à 3,45eV, correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ des oligomères. Lors de l'oxydation apparaît une première bande d'absorption vers 500 nm qui est attribué à la formation des polarons et qui correspond à la première vague d'oxydation en voltammétrie cyclique. Ensuite, dans les cas du tosylate et du perchlorate se développe une large bande qui atteint le proche infrarouge. Elle correspond aux nouvelles transitions dues à la formation des bipolarons. Cet élargissement de la bande s'explique par la délocalisation des charges sur les chaînes polymères. Dans le cas du PAMPS, cette large bande est présente également, mais de façon moins intense. On remarque surtout une bande localisée à 620 nm qui correspond au dication de la DPB [125]. Cette bande permet d'obtenir un film qui devient bleu intense en fin d'oxydation. Dans le cas de PAMPS, nous avons des oligomères de masses plus faibles qu'avec le tosylate ou le perchlorate. La présence de DPB est également remarquable. Ces plus faibles masses expliquent également la bande $\pi-\pi^*$ moins large observée dans le cas du PAMPS (plus faible polydispersité).

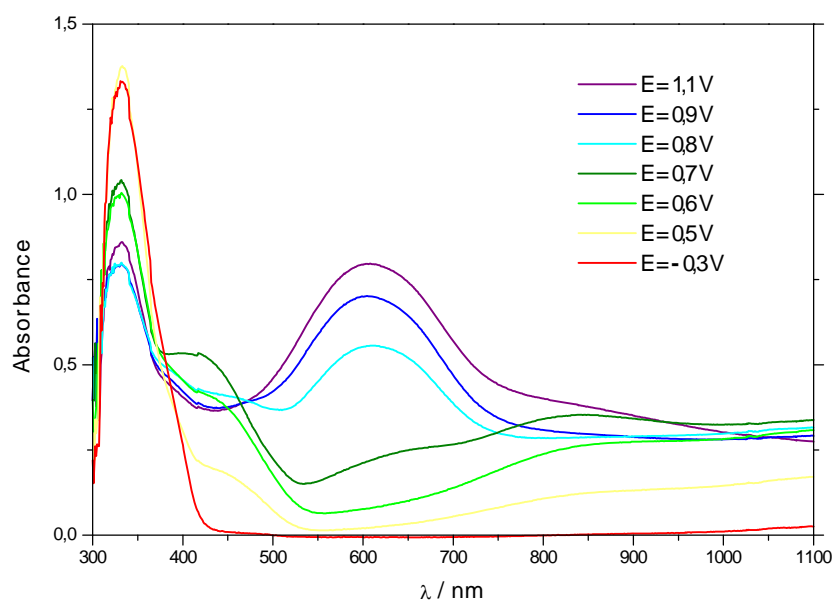


Figure II.37 : Spectroscopie visible d'un film de PDPA-PAMPS sur verre/ITO à différents potentiels dans une solution 1M LiClO₄ / PC. Polymérisation effectuée dans une solution de 0,01M DPA, 0,2 TEAPAMPS dans. CH₃CN, E=1,2V, Q=65 mC.cm⁻².

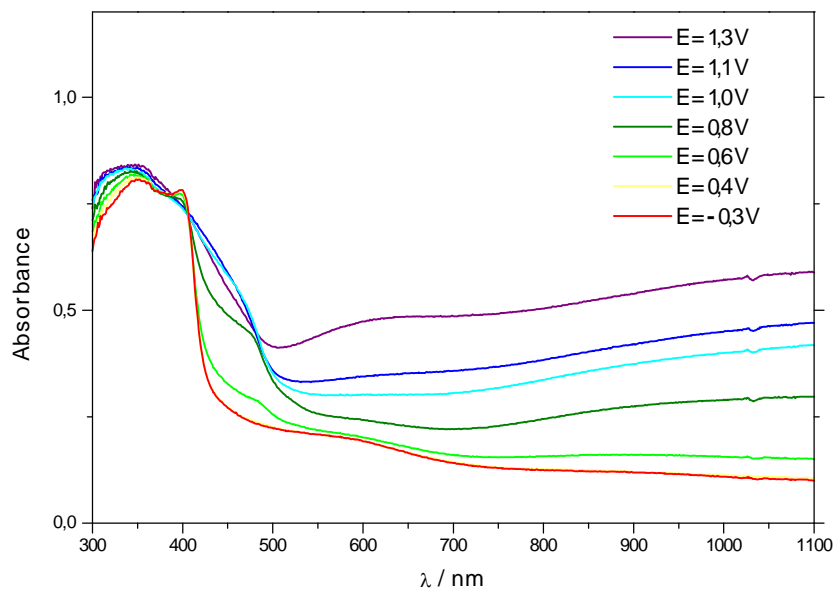


Figure II.38 : Spectroscopie visible d'un film de PDPA-TOS sur verre/ITO à différents potentiels dans une solution 1M LiClO₄ / CH₃CN.
Polymérisation effectuée dans une solution de 0,1M DPA, 1M TEATOS dans. CH₃CN, E=1,2V, Q=250 mC.cm⁻².

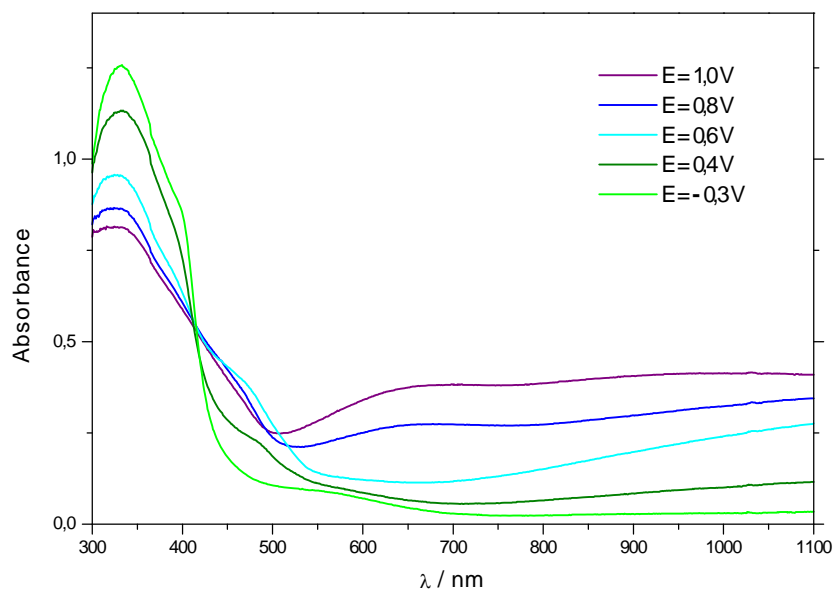


Figure II.39 : Spectroscopie visible d'un film de PDPA- ClO₄ sur verre/ITO à différents potentiels dans une solution 1M LiClO₄ / CH₃CN
Polymérisation effectuée dans une solution de 0,1M DPA, 1M LiClO₄ dans CH₃CN, E=1,2V, Q=2 C.cm⁻².

4. Conclusions

La PDPA est donc un polymère qui présente des propriétés électrochimiques et optiques intéressantes. La PDPA se trouve sous forme d'oligomères de tailles comprises entre quelques monomères et une vingtaine de monomères. Par conséquent, ce polymère est souvent soluble, ce qui peut présenter un avantage pour la mise en forme du matériau, mais qui pose des problèmes au niveau de la stabilité électrochimique et de la tenue mécanique des films. Les dopants organiques et en particulier les polyanions permettent de palier à ce problème. Les oligomères sont piégés dans des granules (cas du tosylate) ou dans le réseau polymère (cas du PAMPS) évitant ainsi leur diffusion et améliorant la tenue mécanique du film.

L'électro-activité de la PDPA est importante, ce qui en fait un polymère intéressant pour les applications qui nous intéressent. L'utilisation de polyanions comme dopant permet de favoriser le mouvement unique des cations pendant les processus d'oxydoréduction des films.

La relative inactivité électrochimique du PDPA en milieu aqueux peu acide ne permet pas de tester l'eau comme solvant. L'eau, par son fort pouvoir solvatant, pourrait exacerber les gonflements dus aux insertions et désinsertions d'espèces dans les couches de polymères conducteurs. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser au PEDOT, polymère conducteur électro-actif en milieu aqueux.

II. LE POLY(3,4-ÉTHYLÈNEDIOXYTHIOPHÈNE), PEDOT

Bien que la synthèse du 3,4-éthylènedioxythiophène soit connue depuis les années 1940, le PEDOT est un polymère conducteur récent (Figure II.40). Sa synthèse fût décrite pour la première fois par Heywang et Jonas en 1991. Ils lui trouvèrent des applications comme revêtements antistatiques [127].

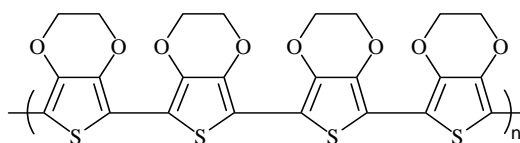


Figure II.40 : Formule du poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

Il a rapidement été montré que le PEDOT présentait des propriétés optiques et électrochimiques intéressantes. Son gap est très faible (environ 1.5 eV), tout comme son potentiel d'oxydation (environ 0 V par rapport à Ag/AgCl) [128]. Il présente également des changements de coloration intenses passant du bleu foncé dans son état réduit à un bleu pâle voire transparent dans son état oxydé [129]. Il est également d'une stabilité remarquable vis à vis de l'atmosphère ambiante. Ces propriétés électrochimiques sont excellentes, même en milieu aqueux. Sa conductivité électronique peut atteindre les 500 S.cm⁻¹.

Le PEDOT ayant fait l'objet de nombreuses études, nous nous intéresserons particulièrement à ses propriétés électrochimiques en milieu aqueux et en présence de dopants volumineux tels que des sulfonates et des polyélectrolytes.

De nombreuses synthèses électrochimiques de PEDOT ont été effectuées en mettant en avant l'influence du dopant utilisé lors de la synthèse et l'électrolyte dans lequel il est cyclé.

Détermination de la solubilité de EDOT en milieu aqueux.

L'EDOT est soluble en milieu aqueux, mais très peu. De façon à optimiser les polymérisations, nous travaillerons avec des solutions aqueuses saturées en EDOT pour maximiser sa concentration. Ces concentrations à saturation de l'EDOT dans différents électrolytes aqueux peuvent être déterminées par spectrophotométrie UV [130]. En effet, l'EDOT présente une bande d'absorption dans l'ultraviolet à 256 nm qui peut être mise à profit pour doser des solutions de faible concentration.

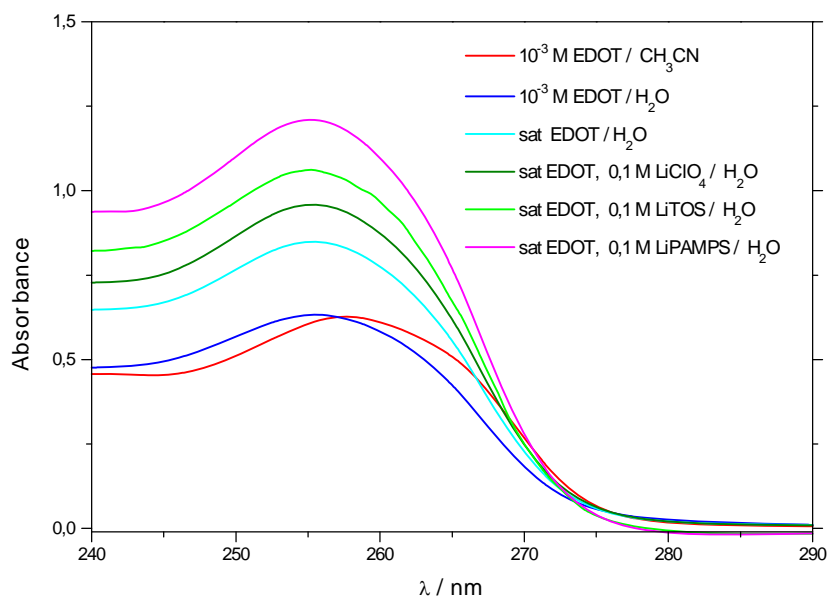


Figure II.41 : Effet de l'électrolyte sur le spectre d'absorption UV de EDOT.

Les mesures d'absorption UV permettent de déduire le coefficient d'absorption molaire de EDOT à 256 nm : $6330 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;

On peut alors en déduire les concentrations des solutions saturées en EDOT dans l'eau pure et dans différents électrolytes aqueux (Tableau II.5). Les sulfonates favorisent légèrement la solubilité de EDOT en milieu aqueux.

Dans le cas du LiDBS comme électrolyte, la solubilité de l'EDOT est nettement plus élevée, par effet surfactant du DBS et formation de micelles. Nous fixerons la concentration en EDOT à $2,8\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

solution	eau pure	0,1 M LiClO ₄ eau	0,1 M LiTOS eau	0,1 M LiPAMPS eau
concentration EDOT (solution saturée)	$1,31\cdot 10^{-2} \text{ M}$	$1,51\cdot 10^{-2} \text{ M}$	$1,68\cdot 10^{-2} \text{ M}$	$1,91\cdot 10^{-2} \text{ M}$

Tableau II.5 : Concentration de EDOT dans différentes solutions aqueuses saturées.

1. Electropolymérisation

a. Influence du dopant

L'électropolymérisation menée en milieu aqueux montre une polymérisation régulière du PEDOT (Figure II.42), proche de celle observée en milieu organique acétonitrile [130]. Un abaissement du potentiel d'oxydation de EDOT par rapport au milieu habituellement privilégié qu'est l'acétonitrile est toutefois observé : pour une solution de perchlorate, le potentiel passe de 1,05 V en milieu acétonitrile à 0,8 V dans l'eau (Figure II.43).

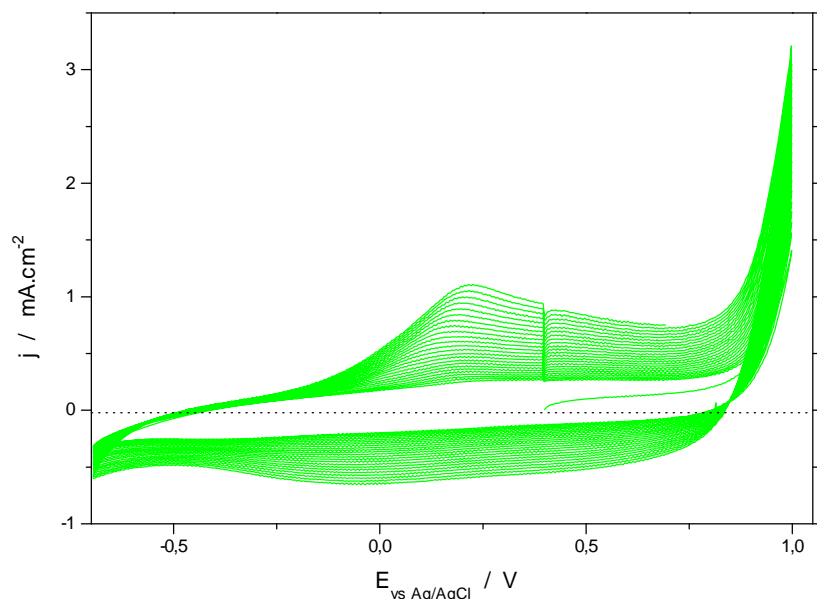


Figure II.42 : Voltammogrammes cycliques d'une solution saturée en EDOT obtenus sur Pt dans 0,1 M LiTOS / H₂O ($v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

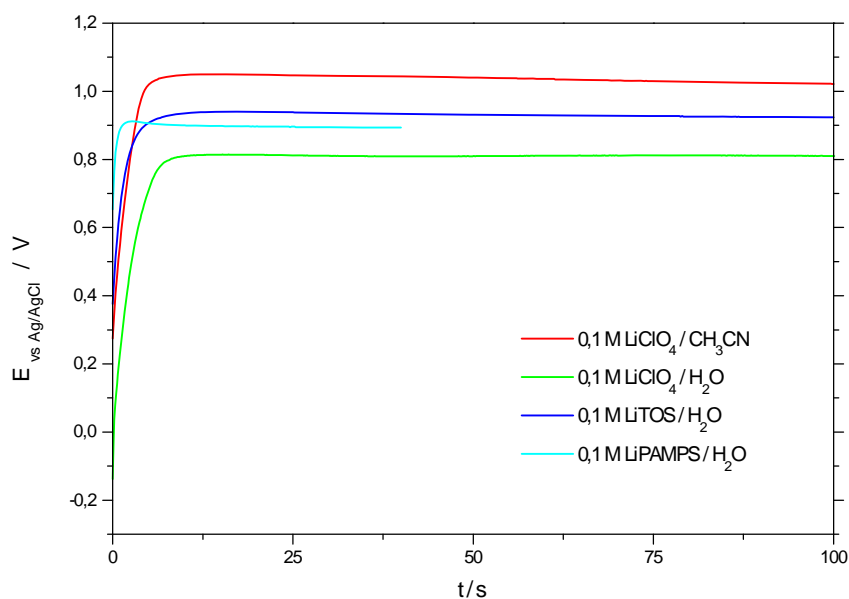


Figure II.43 : Electropolymérisations galvanostatiques de EDOT à $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans différentes solutions électrolytiques. (0,05 M EDOT dans CH₃CN et solutions saturées en EDOT dans les milieux aqueux).

Le suivi de la polymérisation de EDOT avec la microbalance à quartz permet de mieux comprendre l'influence du dopant sur ce processus. Des polymérisations galvanostatiques menées dans divers électrolytes aqueux permettent de visualiser l'influence de ce dopant sur les masses déposées et les morphologies des films.

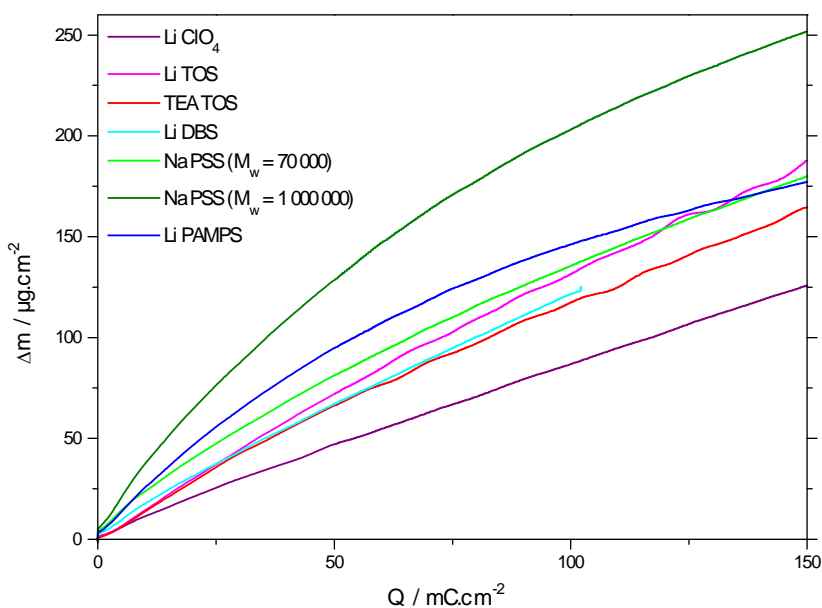


Figure II.44 : Variation de masse déposée en fonction de la charge au cours de la polymérisation de EDOT dans différents électrolytes aqueux. Polymérisations de EDOT à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT et $0,1 \text{ M}$ en électrolyte.

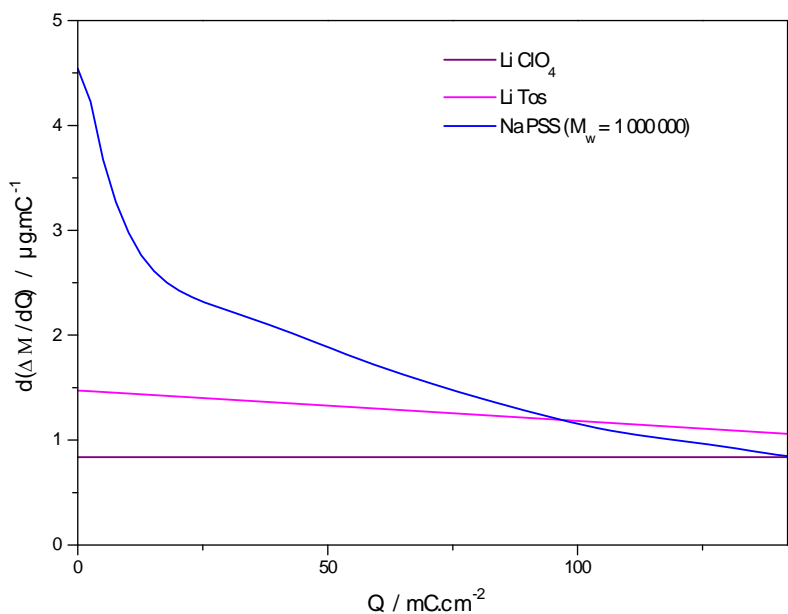


Figure II.45 : Variation de la masse par unité de charge au cours de la polymérisation de EDOT dans différents électrolytes aqueux. Polymérisations de EDOT à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT et $0,1 \text{ M}$ en électrolyte.

Pour les dopants de tailles réduites et monochargés (perchlorate, tosylate et DBS), la masse croît de façon linéaire avec la charge (Figure II.44). La quantité de matière déposée est donc constante au cours du dépôt. En revanche, pour les polyanions, la croissance n'est plus linéaire et la masse déposée par unité de charge décroît au cours de la polymérisation. La masse déposée par unité de charge électrique est très élevée en début de polymérisation, puis diminue et tend vers une valeur qui correspond au dépôt seul de DPA sans dopant (Figure II.45). L'explication proposée est la suivante. Les chaînes polymères sont déposées dès le début de la polymérisation pour compenser les quelques charges des premières chaînes de PEDOT produites. Par la suite, la DPA polymérise dans le réseau formé par les polyanions. Ce mode de polymérisation est en accord avec les densités décroissantes mesurées quand la charge déposée augmente (Figure II.47). L'insertion de DPA dans le réseau du polyanion fait gonfler ce dernier, diminuant ainsi sa densité. Le gradient de densité explique les propriétés mécaniques des films qui ont une certaine tendance à s'enrouler sur eux-mêmes au séchage.

Une masse par unité de charge moyenne A au cours de la polymérisation a été calculée pour chaque dopant (Tableau II.6). On s'aperçoit alors que ces grandeurs sont légèrement au-dessus des valeurs théoriques indiquant la présence d'eau dans le film. Ceci est particulièrement vrai pour le tosylate. Il est alors fort probable que d'autres espèces chargées sont insérées (ions triples par exemple).

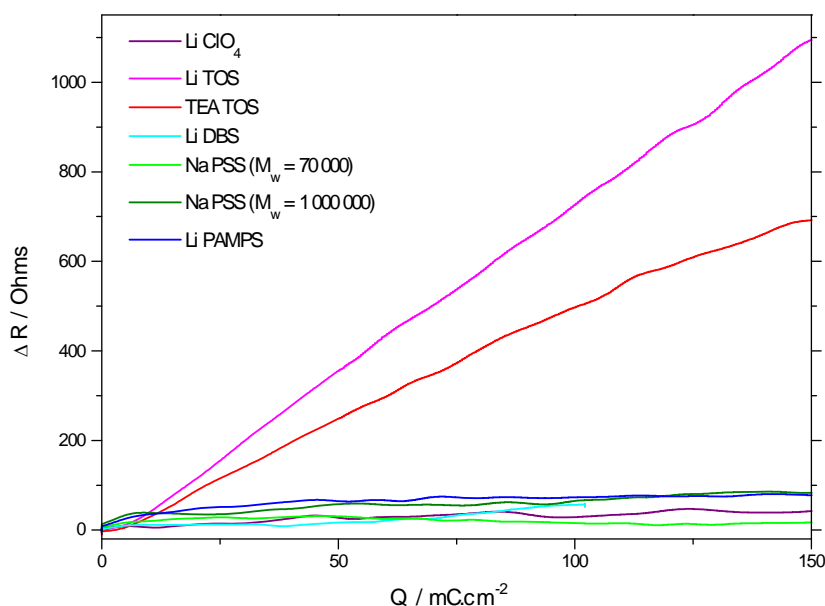


Figure II.46 : Résistance en fonction de la charge au cours de la polymérisation de EDOT dans différents électrolytes aqueux. Polymérisations de EDOT à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT et $0,1 \text{ M}$ en électrolyte.

Les variations de la résistance R au cours de la polymérisation sont très faibles pour tous les dopants, exception faite des tosylates, pour lesquels une forte croissance linéaire avec la charge est observée (Figure II.46). Celle-ci est attribuée à l'insertion en grande quantité d'espèces électrochimiquement neutres (molécules d'eau). La porosité de ces films a été confirmée par des observations au MEB (Figure II.52) et par des mesures de rugosité de surface R_a (rugosité arithmétique) (Tableau II.6). Il semble que la morphologie granulaire des films PEDOT-TOS favorise grandement les pertes acoustiques du quartz, ces pertes étant proportionnelles à l'épaisseur de matériau traversée par les ondes acoustiques.

Electrolyte	Li ClO ₄	Li Tos	TEA Tos	Li DBS	Na PSS (M _w =70 000)	Na PSS (M _w =1 000 000)	Li PAMPS (M _w =1 000 000)
Q (mC.cm ⁻²)	150	150	150	100	150	150	150
m (μg.cm ⁻²)	126	190	165	125	183	255	178
$\Delta m/\Delta Q$ théorique (μg.mC ⁻¹)	0,76	0,86	0,86	1,07	0,87	0,87	0,91
$\Delta m/\Delta Q$ (μg.mC ⁻¹)	0,83	1,24	1,08	1,3	1,2	1,68	1,17
épaisseur (nm)	650	1700	1500	800	870	960	650
ρ (g.cm ⁻³)	1,94	1,12	1,10	1,56	2,10	2,66	2,74
rugosité R_a (μm)	0,14	0,85	-	-	-	0,09	0,12

Tableau II.6 : Masses moyennes par unité de charge $\Delta m/\Delta Q$ théoriques et expérimentales, masses volumiques ρ et rugosités R_a de films de PEDOT réalisés avec différents dopants. Polymérisations de EDOT à 0,5 mA.cm⁻² à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT et 0,1 M en électrolyte. Les valeurs $\Delta m/\Delta Q$ théoriques sont calculées en prenant 0,3 comme taux de dopage.

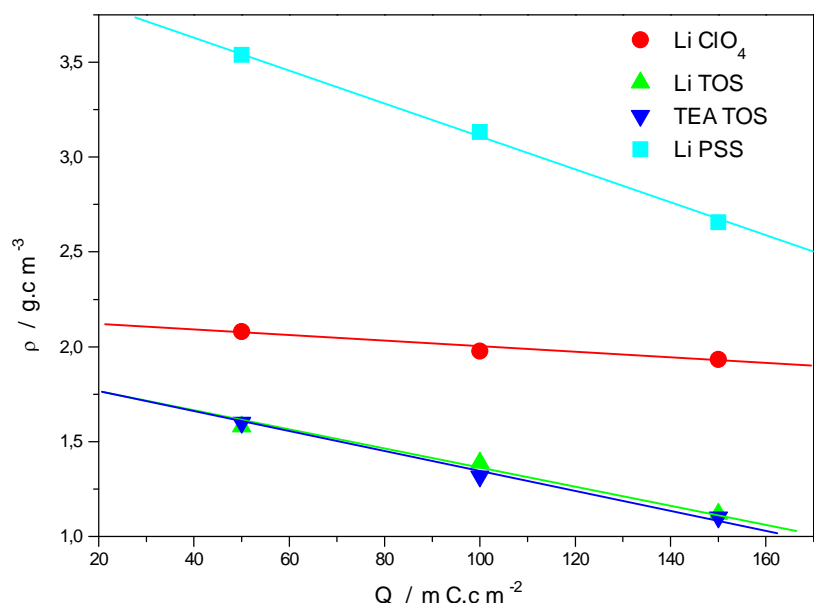


Figure II.47 : Relation masse volumique / charge déposée pour des films de PEDOT réalisés avec différents électrolytes. Polymérisations de EDOT à 0,5 mA.cm² à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT et 0,1 M en électrolyte.

b. Influence du signal imposé sur la polymérisation électrochimique

Comme pour la PDPA, la nature du signal imposé lors de la polymérisation a une influence sur la morphologie et l'électro-activité du polymère produit. Les polymérisations par sauts de potentiel (signal électrique carré) permettent d'obtenir des films à quantités de charge redox réversibles plus importantes, par rapport à la voltammétrie cyclique (signal triangulaire) et surtout par rapport aux méthodes potentiostatiques (potentiel constant) et galvanostatiques (courant constant) (Figure II.48). Ces phénomènes sont particulièrement exacerbés quand des ions de taille importante doivent être introduits dans le film pour compenser les charges créées (Figure II.49). Les films, préparés par application de signaux carrés présentent des temps de réponse électrochimiques de dopage et de dédopage plus courts. Cette méthode permet en effet de réaliser des films plus poreux qui favorisent le cheminement par diffusion des ions lors des processus de dopage électrochimique. Les « sites » redox électrochimiques sont donc plus activés et la réponse est plus rapide.

Quelle que soit la nature du signal imposé, le dopant et l'électrolyte de cyclage, les densités de courant maximales anodiques et cathodiques sont proportionnelles à la vitesse de balayage appliquée (Figure II.50). Les films de PEDOT générés se comportent donc comme la grande majorité des polymères conducteurs : le film est bien adhérent à l'électrode (électrode modifiée) et le phénomène de diffusion d'espèces n'est pas le facteur limitant des réactions d'oxydoréduction [131].

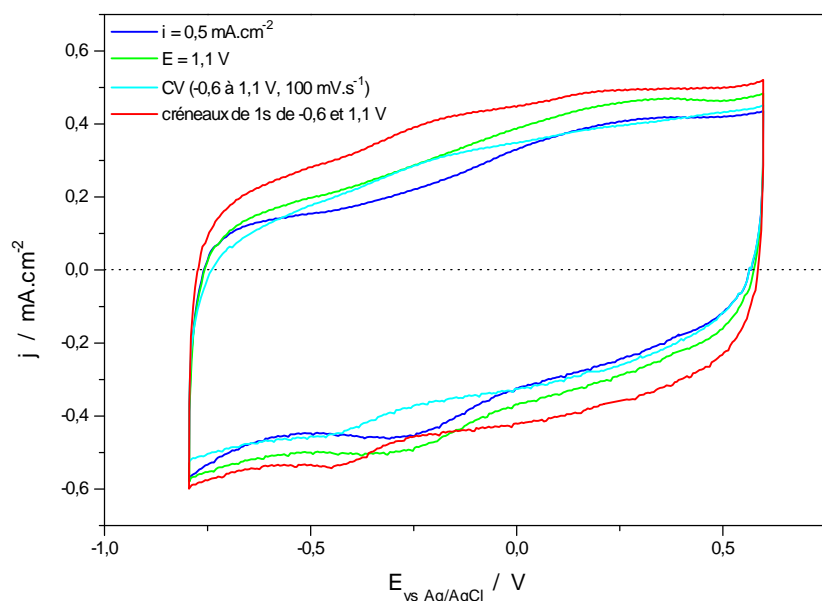


Figure II.48 : Voltammogrammes cycliques de films de PEDOT sur Pt dans 0,1 M LiClO₄ / H₂O ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$). Films électropolymérisés de différentes manières : galvanostatique, potentiostatique, signal triangulaire et signal carré, à partir d'une solution saturée en EDOT et 0,1 M LiPAMPS / H₂O ; $Q=20 \text{ mC.cm}^{-2}$.

Méthode de dépôt	I=cte (0,5 mA.cm ⁻²)	E=cte (1,05 V)	signal carré	signal triangulaire
Q (mC.cm ⁻²)	150	150	150	150
m (μg.cm ⁻²)	178	192	190	218
$\Delta m/\Delta Q$ (μg.mC ⁻¹)	1,17	1,28	1,26	1,45
épaisseur (nm)	900	700	1015	1330
masse volumique (g.cm ⁻³)	1,98	2,74	1,87	1,64

Tableau II.7 : Influence de la méthode de dépôt sur les masses moyennes par unité de charge $\Delta m/\Delta Q$ et les masses volumiques ρ de films de PEDOT réalisés avec PAMPS comme dopant. Polymérisations de EDOT à partir d'une solution aqueuse saturée en EDOT et 0,1 M en LiPAMPS.

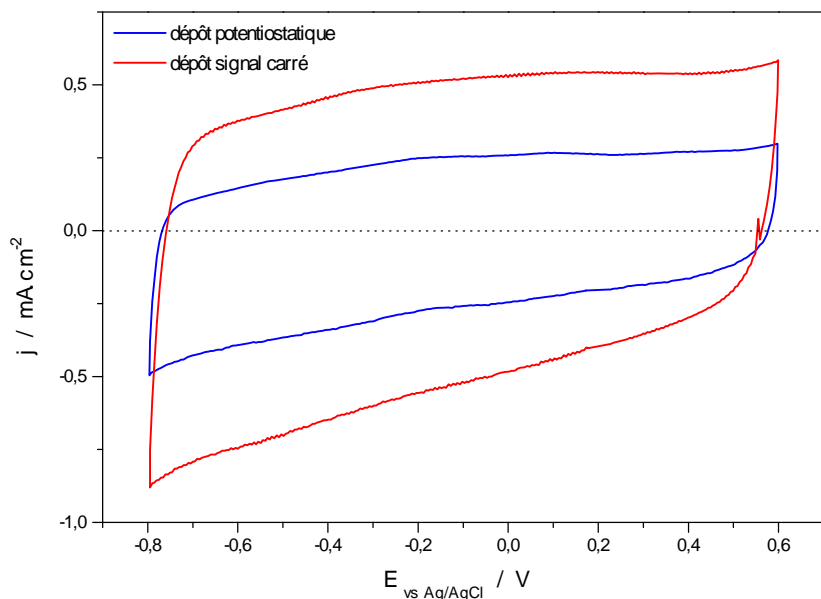


Figure II.49 : Voltammogrammes cycliques de films de PEDOT sur Pt dans 0,1 M LiTFSI / H₂O ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$). Films électropolymérisés de deux manières : potentiostatique ($E=1,1 \text{ V}$) et signal carré de 1s de $-0,6$ et $1,1 \text{ V}$, à partir d'une solution saturée en EDOT et 0,1 M LiTOS / H₂O ; $Q=80 \text{ mC.cm}^{-2}$.

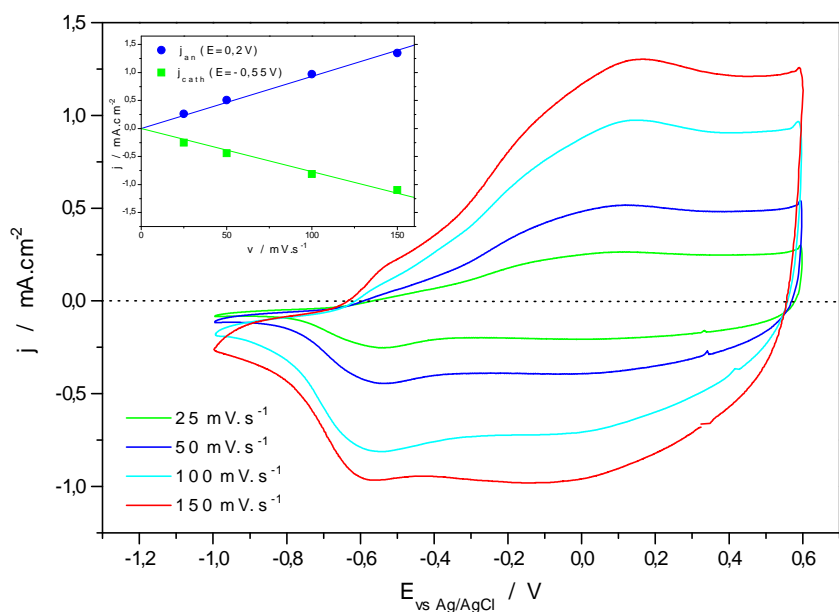


Figure II.50 : Voltammogrammes cycliques de films de PEDOT sur Pt dans 1 M LiClO₄ / PC, à différentes vitesses de balayage. Film électropolymérisé à $E=1,0 \text{ V}$ à partir d'une solution saturée en EDOT et 0,1 M Li ClO₄ / H₂O ; $Q=60 \text{ mC.cm}^{-2}$.

En insert, densités de courant maximales anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.

Les films polymérisés en milieux aqueux présentent une électro-activité réversible plus intense quand ils sont cyclés dans un électrolyte aqueux (Figure II.51). On peut parler d'un certain « effet mémoire » du film pour le solvant de polymérisation. En effet, les films de polymères conducteurs présentent en général des électro-activités optimales dans un électrolyte contenant le même solvant que celui utilisé lors de la polymérisation [60].

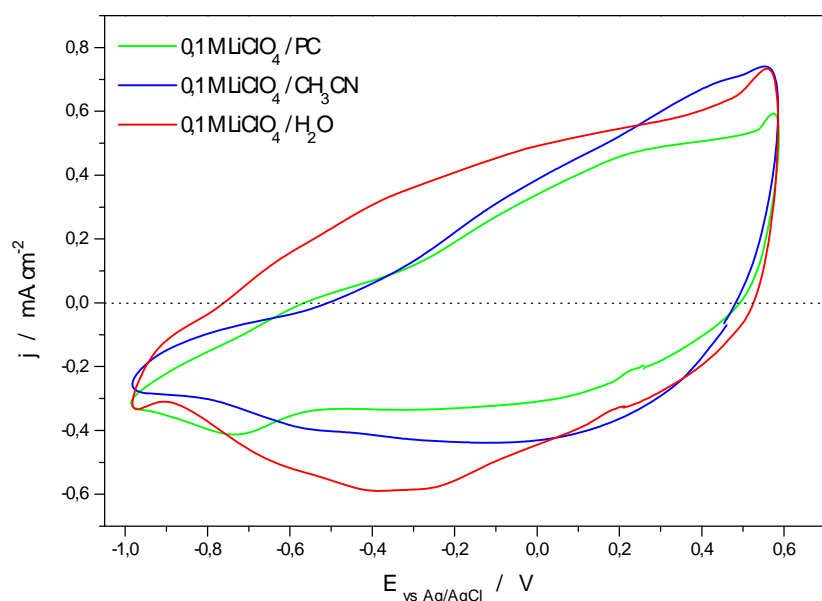


Figure II.51 : Influence du solvant de l'électrolyte sur les voltammogrammes cycliques d'un film de PEDOT sur Pt dans 0,1 M LiClO₄ ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$). Film électropolymérisé à $E=1,0 \text{ V}$ à partir d'une solution saturée en EDOT et 0,1 M Li ClO₄ / H₂O ; $Q=20 \text{ mC.cm}^{-2}$.

La concentration de l'électrolyte ne semble pas avoir une forte influence sur le cyclage des films, bien que les fortes concentrations semblent légèrement augmenter la charge réversible et la cyclabilité des films de PEDOT.

On a pu remarquer que les films plus épais (quantités d'EDOT polymérisées plus élevées) avaient un dopage réversible plus faible que les films plus fins (Tableau II.8). La plus faible électro-activité des films est probablement due à des problèmes de diffusion des ions dans le cœur du film. En revanche, leurs temps de dopage/dédopage sont plus courts. Ceci peut s'expliquer par un dopage irréversible plus important qui engendre des concentrations en porteurs de charges plus importantes. Les gradients de densité observés dans le cas des polymères dopés avec les sulfonates peuvent également expliquer les différences de comportements obtenues en fonction de l'épaisseur du film.

	électrolyte : 0,1 M LiClO ₄ / H ₂ O	
charge déposée (mC.cm ⁻²)	20	60
charge réversible (mC.cm ⁻²)	4,1	8,6
temps de demi- oxydation (s)	0,9	0,6
temps de demi- réduction (s)	1	0,7

Tableau II.8 : Influence de la charge déposée sur les propriétés électrochimiques d'un film de PEDOT-PAMPS polymérisé par voltammétrie cyclique sur Pt à partir d'une solution de EDOT saturée et de 0,1 M LiPAMPS / H₂O. La charge réversible correspond à celle mesurée lors du cyclage du film en voltammétrie cyclique à 100 mV.s⁻¹. Les temps de demi-oxydation et demi-réduction sont les temps nécessaires pour oxyder ou réduire à moitié le film de PEDOT, en prenant comme valeurs d'oxydation et de réduction totales les charges accumulées au bout de 10s d'application du créneau de potentiel.

	polymérisation dans 0,1 M LiPAMPS / H ₂ O					
électrolyte de cyclage	0,1 M LiClO ₄ H ₂ O	0,1 M LiTFSI H ₂ O	0,1 M LiTOS H ₂ O	0,1 M TBATOS H ₂ O	0,1 M Li ₂ Naph(SO ₃) ₂ H ₂ O	0,1 M NaPSS H ₂ O
charge réversible (mC.cm ⁻²)	7,2	6,2	6	5,8	6	5,3
temps de demi- oxydation (s)	0,35	0,4	0,4	0,55	0,35	0,35
temps de demi- réduction (s)	0,5	0,5	0,45	0,7	0,4	0,4

Tableau II.9 : Influence de l'électrolyte de cyclage sur les propriétés électrochimiques d'un film de PEDOT-PAMPS polymérisé à E=1,1 V sur une membrane cyclopore à partir d'une solution de EDOT saturée et de 0,1 M LiPAMPS / H₂O ; Q=80 mC.cm⁻².

Les réactions de dopage-dédopage sont plus rapides pour les films déposés sur les membranes cyclopore (cf Troisième Chapitre I.2), Tableau II.9. Ceci peut s'expliquer par la porosité de la membrane (pores régulièrement répartis sur la surface) qui crée un meilleur accès de l'électrolyte au polymère.

On a pu remarquer que les temps de réponse sont nettement plus courts avec les PEDOT dopés avec des polyanions. Ceci s'explique bien par le fait que ce sont les cations qui jouent le rôle de compensateur de charges, et qu'ils sont plus mobiles que les anions. On peut de plus remarquer que les temps de réponse sont indépendants des anions, mais dépendants des cations (temps de réponse avec TBA plus longs). Des expériences réalisées avec la microbalance permettront de confirmer cette constatation.

c. Observations MEB des films de PEDOT

Les films de PEDOT sont déposés électrochimiquement sur un substrat souple PET/Au de résistivité $10 \Omega/\square$, à partir de solutions aqueuses (0,01 M en sel) saturées en EDOT. L'électropolymérisation est effectuée à $i=0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans tous les cas, la charge déposée est de $200 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Les sels utilisés sont LiClO_4 , TEABF_4 , LiTOS , LiDBS , LiPAMPS et NaPSS . Après lavage et séchage, les films sont métallisés avec 15 nm d'or et observés au MEB (Figure II.52).

Les polymères PEDOT dopés avec ClO_4^- (Figure II.52.a,b) et BF_4^- (Figure II.52.c,d) sont similaires : films granulaires d'une bonne homogénéité.

Le film PEDOT-TOS est granulaire poreux avec des cônes de croissance verticaux. Des plissures et des crevasses indiquent l'élimination d'eau lors du séchage (non montrées). L'épaisseur du film est nettement supérieure à celles des PEDOT dopés avec les autres sulfonates (3 fois plus épais).

Le PEDOT-DBS est formé de plis qui se sont probablement formés lors de l'évaporation de l'eau (Figure II.52.g,h,i). A une plus petite échelle, le film apparaît formé de porosités ouvertes (Figure II.52.j). L'épaisseur du film est très homogène. Tout ceci indique que le film était saturé d'eau dans la solution de polymérisation.

Les films de PEDOT-PAMPS (Figure II.52.k,l) et PEDOT-PSS (Figure II.52.m) sont denses, très homogènes en épaisseur et d'une parfaite planéité de surface. De minuscules porosités ouvertes ont pu être observées dans le cas du PAMPS. Ce film a tendance à s'enrouler sur lui-même, phénomène déjà rencontré avec la PDPA et attribué à un gradient de densité dans le film.

Des phénomènes de solvatochromisme ont pu être observés pour plusieurs films de PEDOT. Il est particulièrement visible dans le cas de films de PEDOT-DBS. L'ajout d'eau fait gonfler le film et modifie l'agencement des chaînes polymères engendrant des modifications de conformation des chaînes.

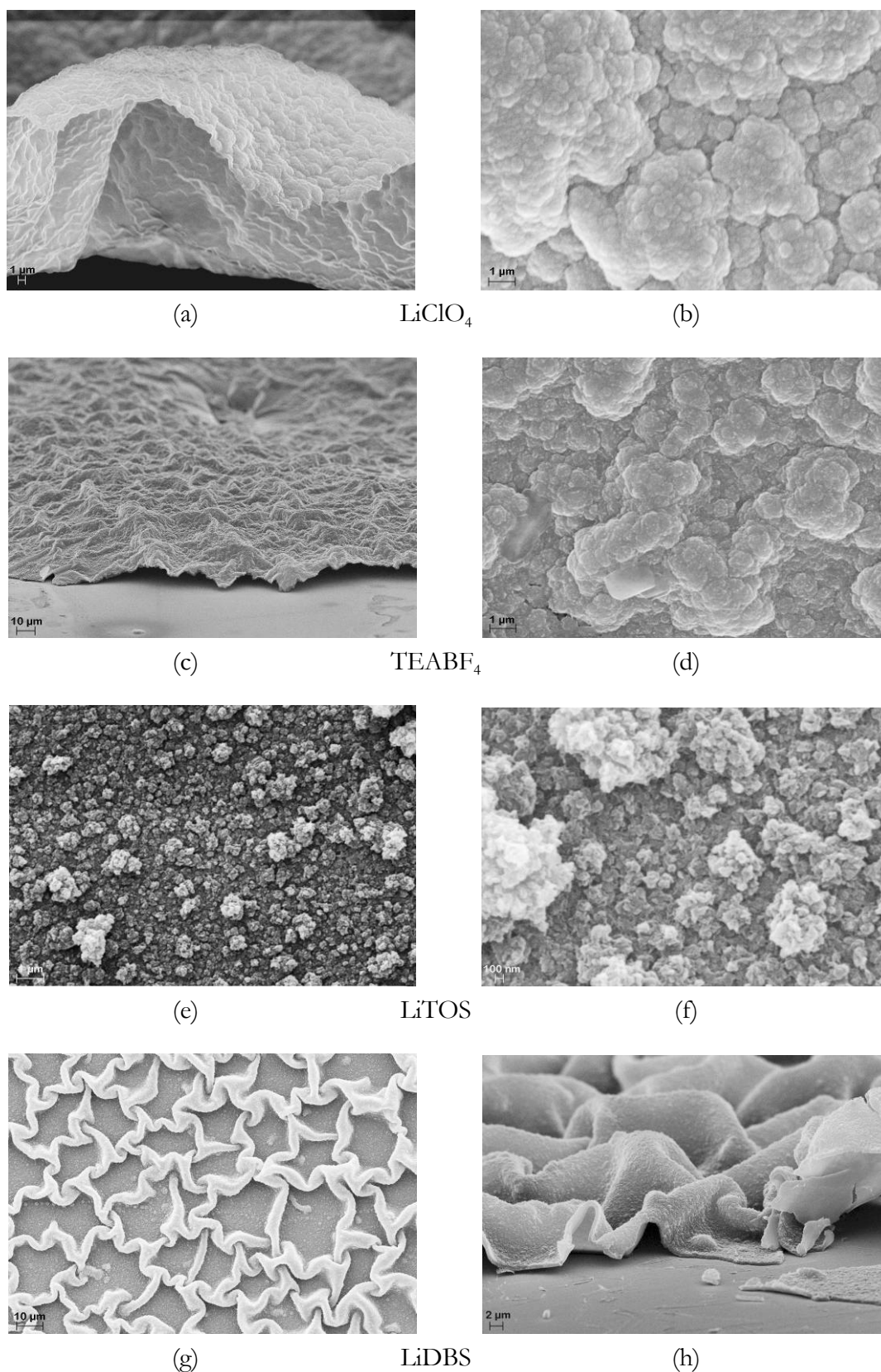


Figure II.52: Photographies réalisées au MEB de films de PEDOT électrodéposés sur PET/ITO.

Films polymérisés à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT dans 0,1 M d'électrolytes.

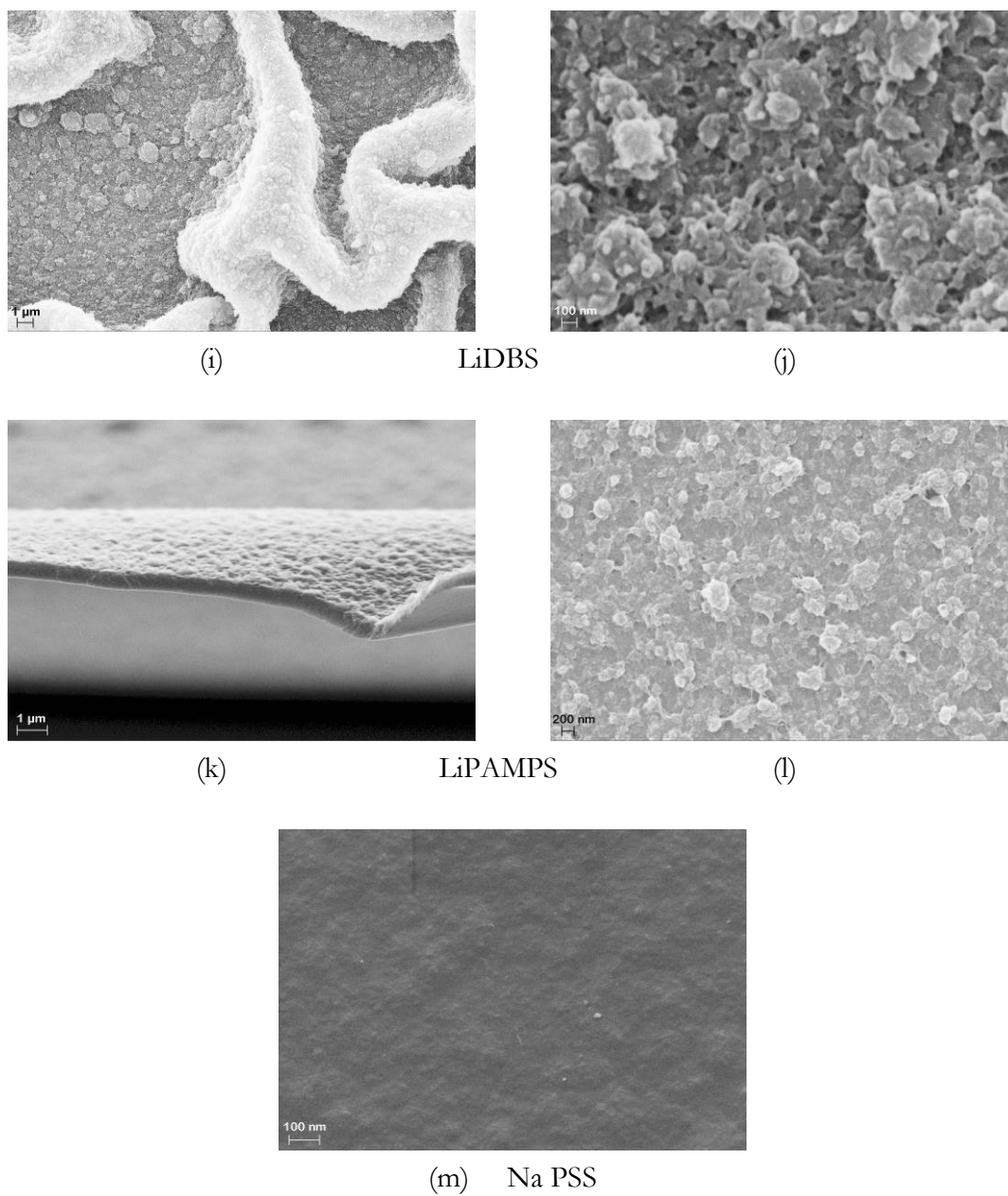


Figure II.52 : Photographies réalisées au MEB de films de PEDOT électrodéposés sur PET/ITO.
Films polymérisés à partir de solutions aqueuses saturées en EDOT dans 0,1 M d'électrolytes.

2. Mouvements d'espèces lors de l'oxydoréduction

Les films polymérisés en milieu aqueux avec les différents dopants sont cyclés dans divers électrolytes aqueux. Pour comprendre l'influence des différents paramètres, les réactions d'oxydoréduction sont provoquées de deux façons : une manière lente par voltammétrie cyclique et une autre rapide en appliquant des créneaux de potentiel.

La mesure simultanée de la charge et de la masse du film au cours du temps permet de calculer le nombre de moles d'espèces introduites ou expulsées du film pendant les processus d'oxydoréduction.

Si la charge consommée est de caractère uniquement faradique et ne concerne que le film de polymère étudié, alors cette charge correspond à l'oxydoréduction du film. La charge créée dans le film doit être compensée par des espèces ioniques qui sont alors introduites ou expulsées du film. Si une charge positive (oxydation du film) est consommée le polymère se charge positivement et des anions sont introduits ou des cations expulsés. L'inverse se produit dans le cas de la réduction. La conservation de la charge s'écrit :

$$q = z_A \cdot F \cdot \xi_A - z_C \cdot F \cdot \xi_C \quad \text{Eq. II.1}$$

Avec z_A et z_C les valeurs absolues des charges respectivement portées par les anions et les cations, et ξ_A et ξ_C les nombres de moles d'anions et de cations insérés ($\xi > 0$) ou désinsérés ($\xi < 0$).

En ce qui concerne les variations de masse, celles-ci correspondent aux espèces introduites ou expulsées du film de polymère conducteur qui reste fixé à l'électrode au cours de l'expérience. Ces variations de masses correspondent donc aux mouvements des cations, des anions et des molécules de solvant introduites ou expulsées du film. La conservation de la masse s'écrit donc :

$$\Delta m = M_{A^-} \cdot \xi_{A^-} + M_{C^+} \cdot \xi_{C^+} + M_S \cdot \xi_S \quad \text{Eq. II.2}$$

Où M_{A^-} , M_{C^+} et M_S représentent les masses molaires respectives des anions, cations et molécules de solvant, et ξ_{A^-} , ξ_{C^+} et ξ_S les quantités molaires respectives d'anions, de cations et de molécules de solvant insérés ou désinsérés.

Après résolution des équations II.1 et II.2, on peut calculer $\xi_{A^-} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S$ et $\xi_{C^+} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S$

(Eq II.3 et Eq II.4). Mais une troisième équation est nécessaire pour lever l'indétermination sur le transfert de solvant. On remarque en effet que les deux termes calculables intègrent un terme provenant des variations de solvant.

$$\xi_{A^-} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S = \frac{\Delta m}{M_{C^+A^-}} + \frac{M_{C^+}}{M_{C^+A^-}} \frac{q}{F} \quad \text{Eq. II.3}$$

$$\xi_{C^+} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S = \frac{\Delta m}{M_{C^+A^-}} - \frac{M_{A^-}}{M_{C^+A^-}} \frac{q}{F} \quad \text{Eq. II.4}$$

Les valeurs ξ_{A^-} et ξ_{C^+} auxquelles s'ajoute le terme relatif aux variations en molécules de solvant permettent de déterminer les ions mobiles et de qualifier, voire de quantifier dans certains cas, les mouvements de molécules de solvant (Figure II.53).

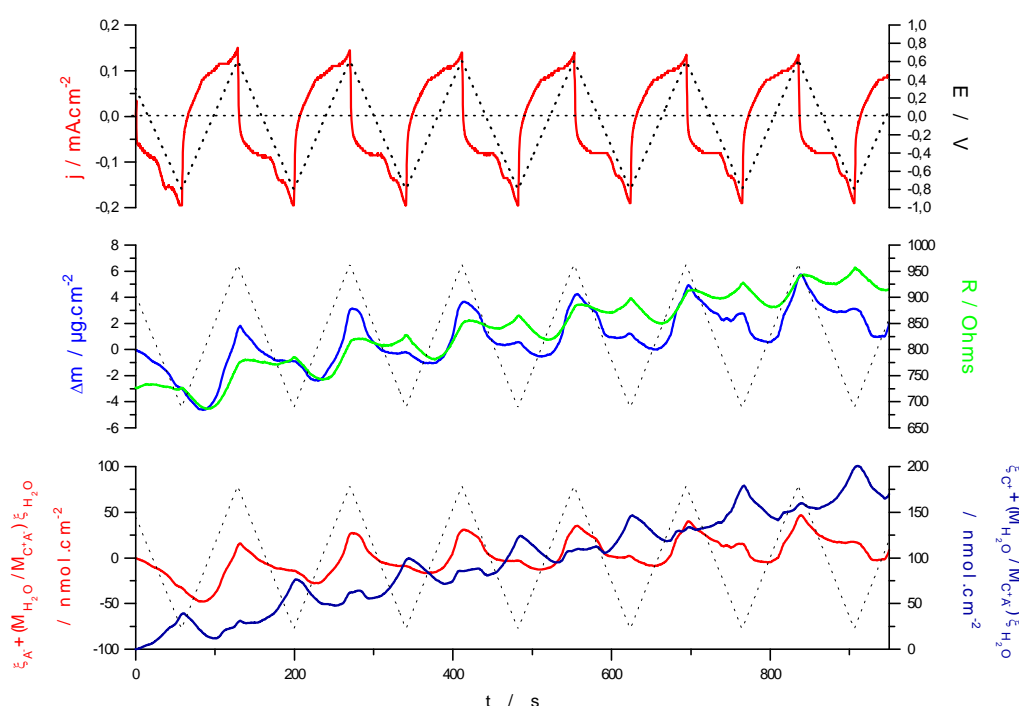


Figure II.53 : Potentiel, courant, masse, résistance et transferts molaires des cations et anions dans un film PEDOT/ ClO_4 soumis à un signal triangulaire entre $-0,8$ et $0,6$ V dans une solution de $0,1$ M $\text{LiClO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ (20 mV.s $^{-1}$). Film polymérisé sur quartz dans une solution saturée en EDOT dans $0,1$ M $\text{LiClO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ à $0,5$ mA.cm $^{-2}$; $Q=50$ mC.cm $^{-2}$.

Lors du cyclage électrochimique d'un film de PEDOT en milieu aqueux, le dopant et l'électrolyte ont une influence sur les espèces chimiques (ions et molécules de solvants) insérées et désinsérées.

Lorsque le dopant est de faible taille (perchlorate ou tosylate), il est mobile et peut être désinséré du film. Ceci signifie qu'en le cyclant dans le même électrolyte que celui du milieu de polymérisation, les anions et les cations sont mobiles. A la réduction, des anions sont désinsérés et des cations insérés simultanément. Le contraire se produit à l'oxydation. Dans le cas d'un film de

PEDOT dopé avec des perchlorates, lors de son cyclage électrochimique dans une solution de perchlorate de lithium, on observe que les anions et les cations sont mobiles et solvatés (Figure II.53). Une augmentation de résistance R est observée à l'insertion des anions et à l'insertion des cations, correspondant à un gonflement du film pour accueillir les ions.

Une augmentation de masse et de résistance est également observée au cours des cycles. Celle-ci peut être attribuée à une insertion de molécules d'eau de solvation. Une stabilisation de la masse et de la morphologie se produit au bout de quelques cycles. Cette augmentation de masse et de résistance en début de cyclage pourrait correspondre à la création d'une porosité permettant la diffusion des ions au sein du film. Cette augmentation de masse et de résistance est liée à la taille et à la solvation des ions insérés.

Lors du cyclage d'un film de PEDOT-TOS dans différents électrolytes, on observe des variations de masse et de densité différentes (Figure II.54). Lors du cyclage dans l'électrolyte aqueux contenant LiTOS, la masse est maximale en fin d'oxydation et minimale en fin de réduction. On observe un mouvement d'anions et de cations et une solvation préférentielle des cations Li^+ . La résistance est maximale quand les anions volumineux sont insérés (gonflement maximum) et elle est minimum quand les anions et les cations sont expulsés du film.

Quand le film est cyclé dans l'électrolyte TEATOS, les variations de masse sont minimales, la masse des anions et celle des cations étant pratiquement les mêmes, elles se compensent. Ceci signifie que la charge est compensée moitié par l'insertion d'anion, moitié par la désinsertion de cations. On peut remarquer que ni les anions, ni les cations ne semblent fortement solvatés, ce qui n'est pas étonnant vu la taille de ces ions.

Quand le film est cyclé dans LiDBS, les cations sont majoritairement mobiles, le coefficient de diffusion des Li^+ étant nettement supérieur à celui des DBS^- . Cependant, les DBS étant beaucoup plus lourd et volumineux leur effet est important sur les variations de masse et de R . Une augmentation de masse et de R au cours des cycles correspond au remplacement des ions TOS par des DBS plus gros.

Lorsqu'un film de PEDOT dopé avec un gros anion immobile est cyclé ce sont les cations qui compensent la charge créée (Figure II.55.c). Ceci se produit avec les PEDOT dopés avec DBS ou avec des polyanions (PSS, PAMPS...). Dans le cas d'un dopage avec des ions lithium, la solvation de ces derniers peut être mise en évidence.

Pour les films cyclés dans LiTFSI, ce sont les anions qui sont toujours les plus mobiles. Ceci entraîne, de par la taille et la masse élevée de ces anions, des variations de masse et de résistance importantes.

En résumé, les dopants de petite taille entraînent des mouvements de cations et d'anions. L'espèce qui diffuse le mieux est alors l'espèce transférée majoritaire. Les dopants polymères peu mobiles entraînent un mouvement privilégié des cations.

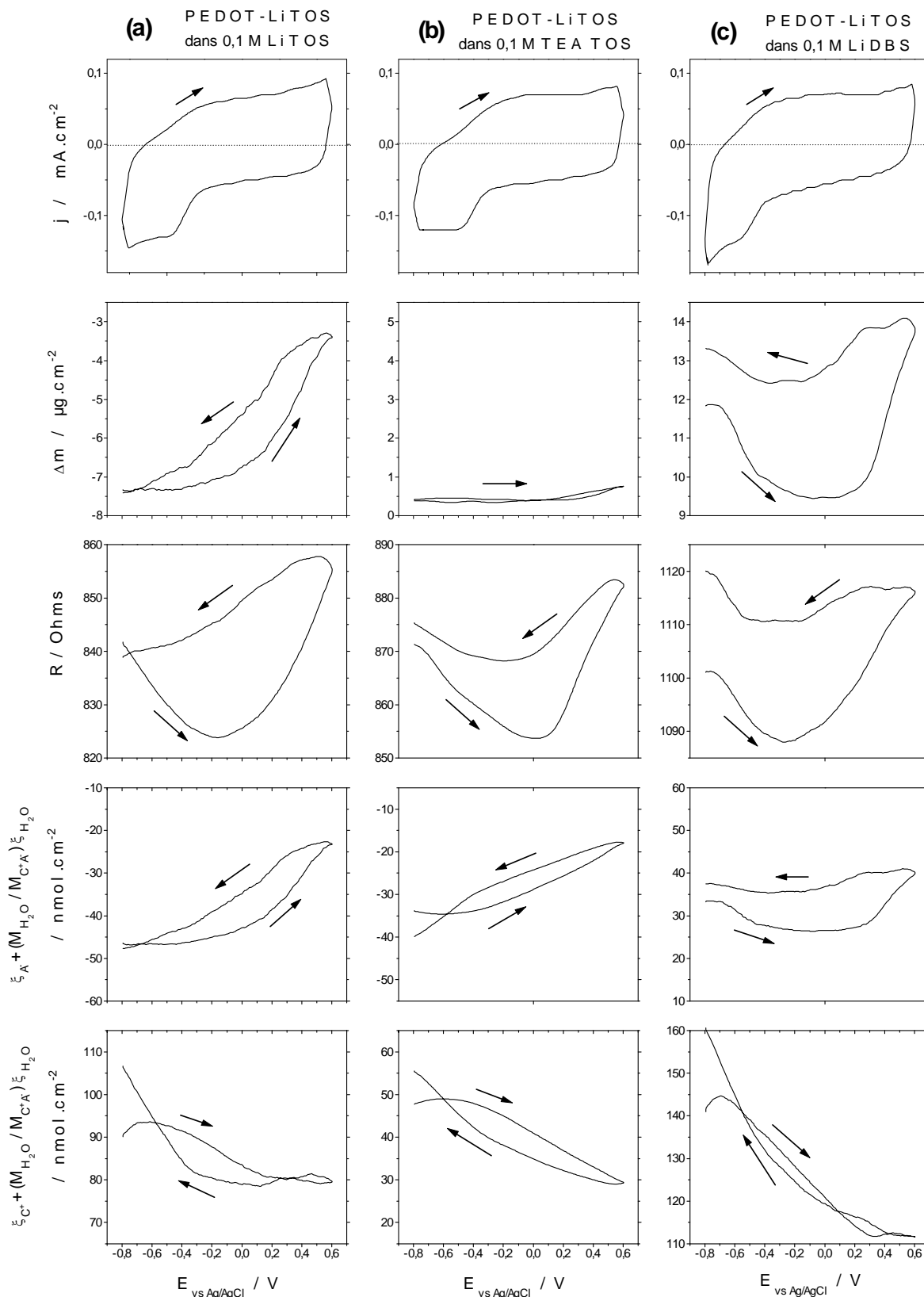


Figure II.54 : Evolutions potentiodynamiques de la densité de courant j , des variations de masses Δm , de la résistance de résonance R , des contributions des anions ξ_A - et des cations ξ_C+ d'un film de PEDOT-LiTOS soumis à une voltammétrie cyclique (20 mV.s^{-1}) : (a) dans $0.1 \text{ M LiTOS} / \text{H}_2\text{O}$; (b) dans $0.1 \text{ M TEATOS} / \text{H}_2\text{O}$; (c) dans $0.1 \text{ M LiDBS} / \text{H}_2\text{O}$. Les flèches indiquent le sens de balayage.

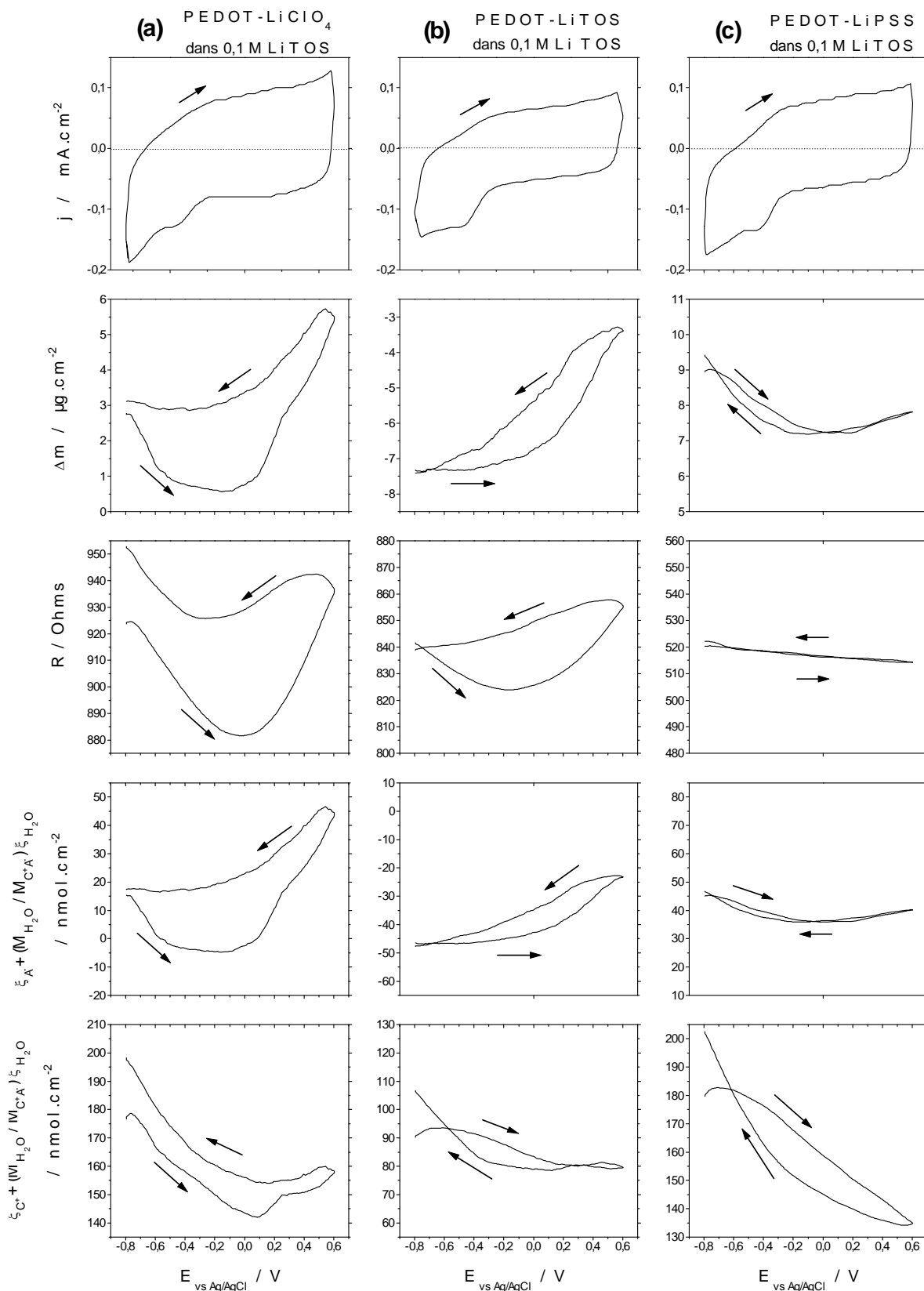


Figure II.55 : Evolutions potentiodynamiques de la densité de courant j , des variations de masses Δm , de la résistance de résonance R , des contributions des anions ξ_{A^-} et des cations ξ_{C^+} de films de PEDOT soumis à une voltammétrie cyclique dans 0.1 M TEATOS / H₂O ($20 mV \cdot s^{-1}$) : (a) film PEDOT-LiClO₄; (b) film PEDOT-LiTOS; (c) film PEDOT-NaPSS. Les flèches indiquent le sens de balayage.

La forme du signal électrique employée influence le mouvement des ions. Dans le cas d'un signal triangulaire (voltammétrie cyclique), les processus d'oxydoréduction sont rapides par rapport à la vitesse de balayage. Par conséquent, de nombreuses espèces ont le temps de diffuser dans le polymère, y compris les espèces volumineuses qui diffusent lentement.

Si le film est soumis à des sauts de potentiel (signal carré, impulsion), la compensation de charge doit être rapide et, par conséquent ce sont les espèces les plus mobiles qui vont compenser les charges. La répartition des contributions des espèces ioniques peut alors être beaucoup plus déséquilibrée, comme le montre la Figure II.56. Dans le cas d'un signal triangulaire, les anions et les cations solvatés sont mobiles, mais quand le film est soumis à des sauts de potentiel, ce sont les cations seuls qui compensent les charges. Il est même fort probable qu'ils pénètrent à l'état non solvaté dans le film. On peut également noter de faibles variations de résistance dans le cas du signal triangulaire et des variations élevées avec le signal carré. Le film est fortement modifié lors des sauts de potentiel et un gonflement important de la couche de polymère est probable.

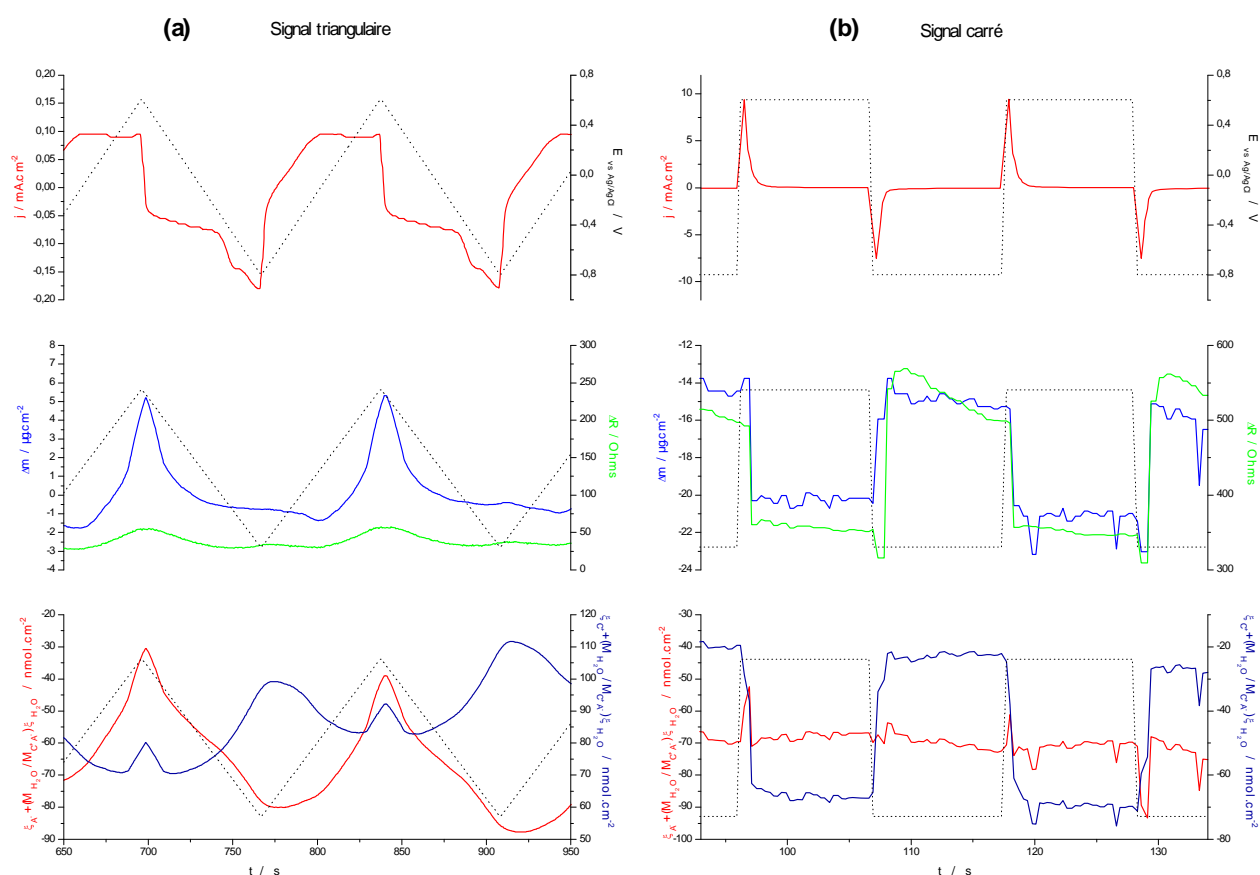


Figure II.56: Evolutions temporelles de la densité de courant j , des variations de masses Δm , de la résistance de résonance R , des contributions des anions ξ_{A-} et des cations ξ_{C+} d'un film de PEDOT-TEATOS cyclé dans 0,1 M TEATOS / H_2O : (a) signal triangulaire, $20mV.s^{-1}$; (b) créneaux de potentiel de $-0,8$ et $0,6$ V.

La Figure II.57 montre que lors d'un cyclage en créneaux d'un film de PEDOT dopé avec un polyanion, les cations sont majoritairement mobiles. Les cations lithium sont solvatés, alors que dans le cas du TEATOS comme électrolyte, les cations tétraéthylammonium ne le sont pas, ou beaucoup moins.

La Figure II.58 montre l'importance de la charge des ions sur leurs mouvements dans un film de PEDOT-ClO₄. Le film cyclé dans le perchlorate de lithium montre un mouvement de cations et d'anions et des variations de R importantes. Le cyclage dans le sulfate de lithium montre un mouvement presque exclusif des anions solvatés et des variations de R négligeables. Il faut souligner que le cyclage du même film dans le sulfate de lithium par un signal triangulaire indique un mouvement anionique et cationique. Ceci souligne l'importance de la mobilité ionique des ions lors des processus d'oxydoréduction initiés par un signal impulsionnel.

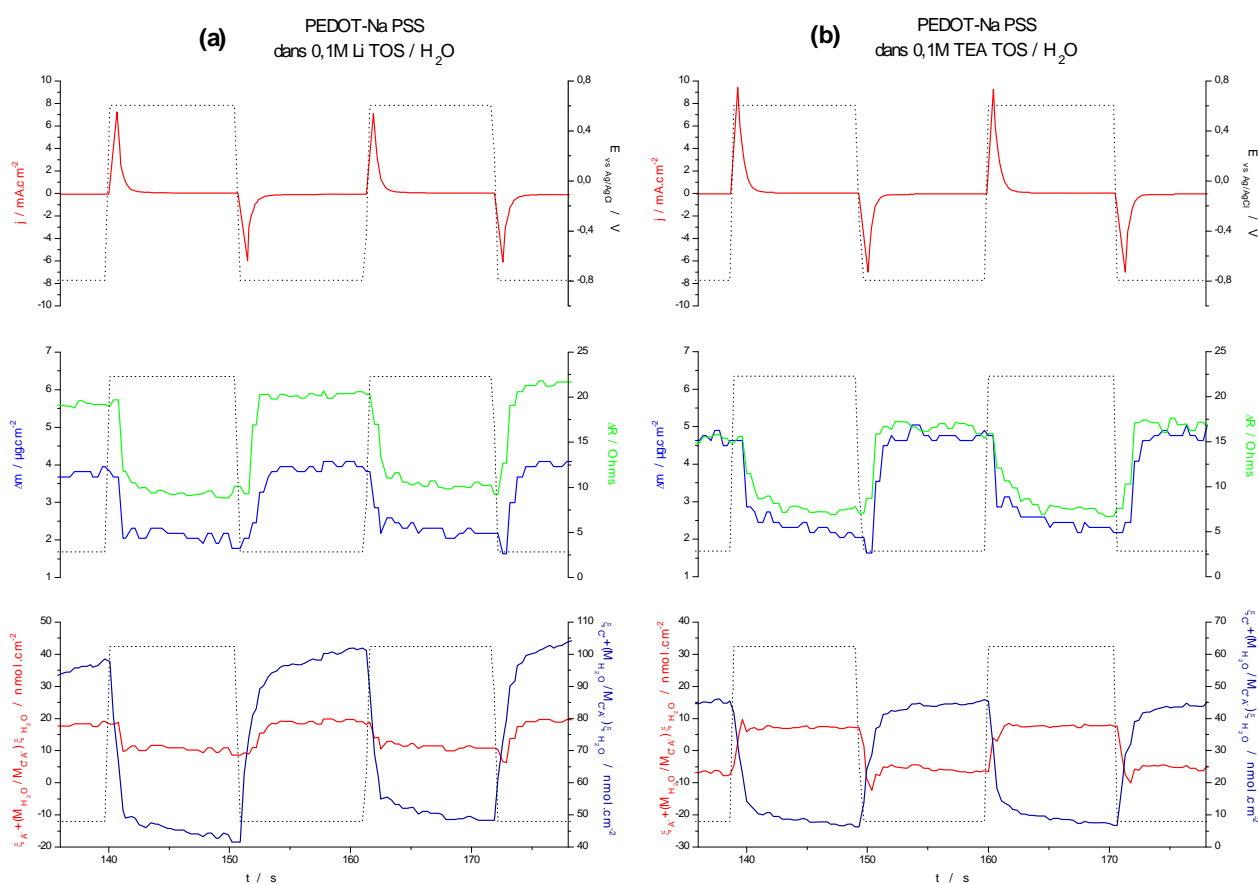


Figure II.57 : Evolutions temporelles de la densité de courant j , des variations de masses Δm , de la résistance de résonance R , des contributions des anions ξ_{A-} et des cations ξ_{C+} d'un film de PEDOT-NaPSS soumis à des créneaux de potentiel de $-0,8$ et $0,6$ V : (a) dans $0,1$ M LiTOS / H₂O ; (b) dans $0,1$ M TEATOS / H₂O.

Des films de PEDOT dopés avec des polyanions et cyclés dans des électrolytes organiques (acétonitrile et carbonate de propylène) à base de sels de lithium confirment les mouvements des ions lithium solvatés pour compenser les charges créées dans le matériau.

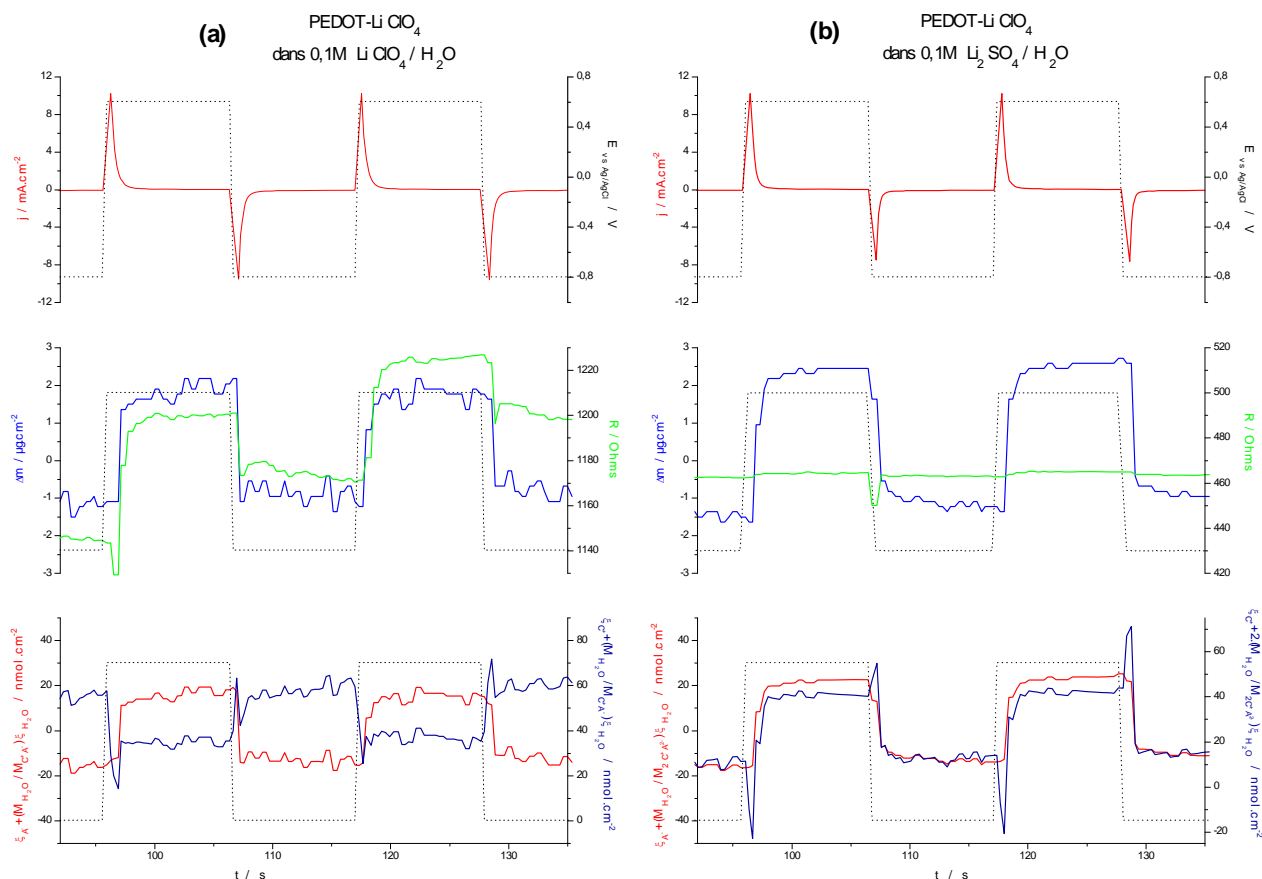


Figure II.58 : Evolutions temporelles de la densité de courant j , des variations de masses Δm , de la résistance de résonance R , des contributions des anions ξ_{A-} et des cations ξ_{C+} d'un film de PEDOT-LiClO₄ soumis à des créneaux de potentiel de $-0,8$ et $0,6$ V : (a) dans $0,1$ M Li LiClO₄ / H₂O ; (b) dans $0,1$ M Li₂SO₄ / H₂O.

Nous avons également observé des phénomènes électro-mécaniques importants dans ces films de PEDOT. Ces phénomènes ont déjà fait l'objet de nombreuses études pour différents polymères conducteurs [75,76]. Il a en particulier été montré que ces phénomènes mécaniques étaient accentués en milieu aqueux, de par la solubilité des espèces ioniques. Le but de la thèse ne se trouvant pas dans ce domaine d'application, cette étude a donc été limitée à des observations visuelles, même si ces propriétés sont intéressantes.

III. CONCLUSIONS

Pour compenser les charges créées dans les couches minces de polymères conducteurs, des espèces ioniques sont insérées et désinsérées pendant les processus d'oxydoréduction. Si le dopant choisi est composé de petites espèces ioniques très mobiles, lors du cyclage, la contribution des espèces à la compensation des charges est dépendante des coefficients de diffusion des anions et des cations. Dans le cas de sauts de potentiel, où les champs appliqués ont des variations rapides avec le temps, il semble que la migration des ions soit plus déterminante.

Les dopants polyanioniques restent immobiles et forment un « réseau » dans lequel se trouve le polymère conducteur. Ceci permet de piéger des oligomères qui diffuseraient dans le cas où des anions de tailles plus réduites seraient employés. Ces films sont caractérisés par des densités importantes et sont mécaniquement stables. Lors des cyclages de tels matériaux composites, ce sont majoritairement les cations qui s'insèrent et se désinsèrent du film. L'introduction des cations en leur sein ne modifie que de façon très faible les propriétés visco-élastiques des couches. Ces variations restent toutefois liées à la taille des ions introduits et à leur solvation.

Les matériaux poreux permettent d'obtenir une diffusion d'espèces sur des profondeurs plus grande. Les films sont alors plus malléables du fait de cette plastification.

Les temps de réponse de films dans lesquels des petits cations très mobiles compensent les charges sont nettement plus courts que ceux dans lesquels les anions s'insèrent et se désinsèrent.

L'influence de la solvation est importante. Les espèces ioniques solvatées perdent en mobilité et les temps de réponse sont accrus. En revanche, les gonflements des films sont amplifiés.

Les films de PDPA cyclés en milieu organique et les films de PEDOT cyclés en milieu aqueux peuvent présenter des variations de quantités de matières importantes induisant des gonflements réversibles des couches. Ces phénomènes de transferts d'espèces chimiques peuvent être mis à profit pour réaliser un contraste réversible large bande dans le domaine de l'infrarouge.

- Troisième Chapitre - OPTIQUE

Dans ce chapitre, il s'agit de montrer que les films de polymères conducteurs de PDPA et de PEDOT étudiés au chapitre précédent peuvent engendrer des contrastes réversibles dans le domaine de l'infrarouge, et en particulier dans le moyen infrarouge. Pour cela, des couches minces de ces polymères sont intégrées dans des dispositifs permettant de moduler des contrastes dans le domaine optique infrarouge. Les résultats obtenus permettront alors de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui peuvent être à l'origine des absorptions large bande dans l'infrarouge.

I. DISPOSITIFS ET MESURES OPTIQUES

1. Types de dispositifs

Les dispositifs électrochromes fonctionnant dans le domaine infrarouge consistent à faire varier leur réflectance pour modifier leur émissivité. Dans certains cas, le matériau actif peut intrinsèquement devenir réflecteur (cf Premier Chapitre II.2). Dans notre conception, une électrode métallique joue le rôle de réflecteur et la couche mince de polymère conducteur présente un contraste réversible en absorption. Le contraste en réflectance mesuré est alors dû à la double absorption de la couche de polymère conducteur.

Des dispositifs de ce type ont été utilisés pour caractériser in situ des couches minces de polymères conducteurs (cf Premier Chapitre III.5.b). Ils permettent d'étudier les modifications de structure électronique ou bien encore les déplacements de bandes de vibrations lors des processus électrochimiques de dopage de polymères conducteurs. Cependant ces cellules d'analyses restent des moyens de caractérisation et ne peuvent s'adapter en dispositifs électrochromes infrarouge.

La conception de notre dispositif diffère. Elle est basée sur des membranes microporeuses métallisées qui assurent les rôles simultanés de conducteur électronique (collecteur de courant), de couche réflectrice et de conducteur ionique lorsqu'elles sont imbibées d'électrolyte (Figure III.1).

Les films de polymères conducteurs, électrochimiquement déposés sur ces membranes métallisées, confèrent les propriétés optiques aux dispositifs. Un polymère conducteur déposé sur substrat souple, qui peut être une membrane microporeuse métallisée, fait office de contre-électrode. Dans ce cas, il n'y a pas d'électrode de référence, la différence de potentiel est appliquée entre les deux couches d'or, qui servent de collecteur de courant et qui sont recouvertes de polymères conducteurs. Pour isoler le dispositif du milieu extérieur, une fenêtre infrarouge flexible est indispensable. Le matériau flexible et le plus transparent dans l'infrarouge, connu à ce jour, est le polyéthylène (PE). Un film mince de PE est donc appliqué par pressage à chaud sur la membrane recouverte de polymère conducteur.

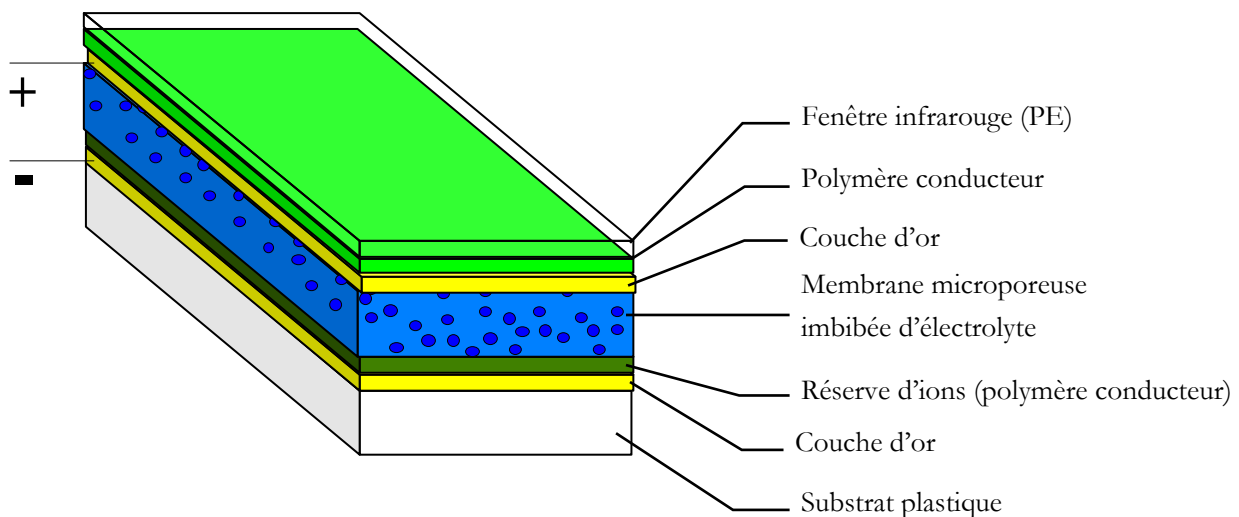


Figure III.1 : Schéma d'un dispositif électrochrome infrarouge flexible à base de membrane microporeuse.

Lors des processus de dopage-dédopage du polymère conducteur, des absorptions large bande réversibles modulent la réflectance du système multi-couche. L'hypothèse que nous formulons et tenterons de montrer est que l'introduction réversible d'espèces chimiques dans le film de polymère conducteur engendre ces absorptions dans le moyen infrarouge. L'électrolyte ne joue alors pas uniquement le rôle de conducteur ionique entre anode et cathode, il prend part aux phénomènes électro-optiques.

Le fonctionnement électrochimique est réalisé grâce à l'électrolyte qui, permet le transport des ions entre électrode de travail et contre-électrode. Le fonctionnement optique est quant à lui dépendant du polymère conducteur évidemment, mais également de la couche d'or, de la fenêtre

infrarouge et de l'électrolyte. Tous ces paramètres sont déterminants dans le bon fonctionnement optique des dispositifs.

Si le matériau faisant office de fenêtre au dispositif est mécaniquement trop rigide (pas assez élastique), alors le film de polymère conducteur ne pourra « gonfler » et les espèces (ions et molécules de solvants) ne pourront y être introduites de façon optimale. Les niveaux d'absorption seront alors beaucoup plus réduits. En revanche, si la fenêtre est constituée d'un matériau souple et transparent, la couche mince de polymère conducteur pourra se déformer par insertion d'espèces chimiques et ainsi engendrer des contrastes optiques plus importants.

Pour que ces phénomènes puissent engendrer des contrastes importants et réversibles, la conception et la réalisation du dispositif sont primordiales. En effet, l'introduction des espèces chimiques (ions et molécules de solvant) doit être réversible. Pour cela, il est important que ces espèces chimiques ne restent pas immobilisées dans le film. Leur mouvement doit être le plus possible contrôlé électrochimiquement. En effet, lorsque le film de polymère conducteur se trouve en contact avec l'atmosphère, une partie de l'électrolyte, et particulièrement des molécules de solvant, remontent en surface du film au cours des cyclages électrochimiques et y restent de manière irréversible. Si de l'électrolyte reste ainsi en surface du film de polymère conducteur, il absorbe de façon intense le rayonnement infrarouge incident, diminuant ainsi le contraste du dispositif. La pose de la fenêtre de polyéthylène limite grandement cette présence d'espèces adsorbées en surface. Pour obtenir des propriétés optiques satisfaisantes, il faut que le PE soit intimement lié au polymère conducteur pour éviter cette « remontée » irréversible de molécules absorbantes dans l'infrarouge. La liaison polymère conducteur-polyéthylène se dégrade au cours des cycles électrochimiques limitant ainsi la durée de vie du fonctionnement optique infrarouge du dispositif.

Pour étudier de façon plus précise les phénomènes physico-chimiques se produisant dans les couches minces de polymères conducteurs, un montage d'étude des propriétés infrarouge sera utilisé (Figure III.2). Sa conception et ses principes de fonctionnement sont analogues au dispositif précédemment décrit (Figure III.1). Trois différences sont cependant présentes. Il ne comporte pas de fenêtre infrarouge, un substrat de verre rigide maintient une certaine planéité de la membrane, et une pseudo-électrode de référence en argent permet de mieux contrôler le potentiel appliqué au polymère conducteur.

Les dispositifs que nous avons réalisés présentent des surfaces de $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

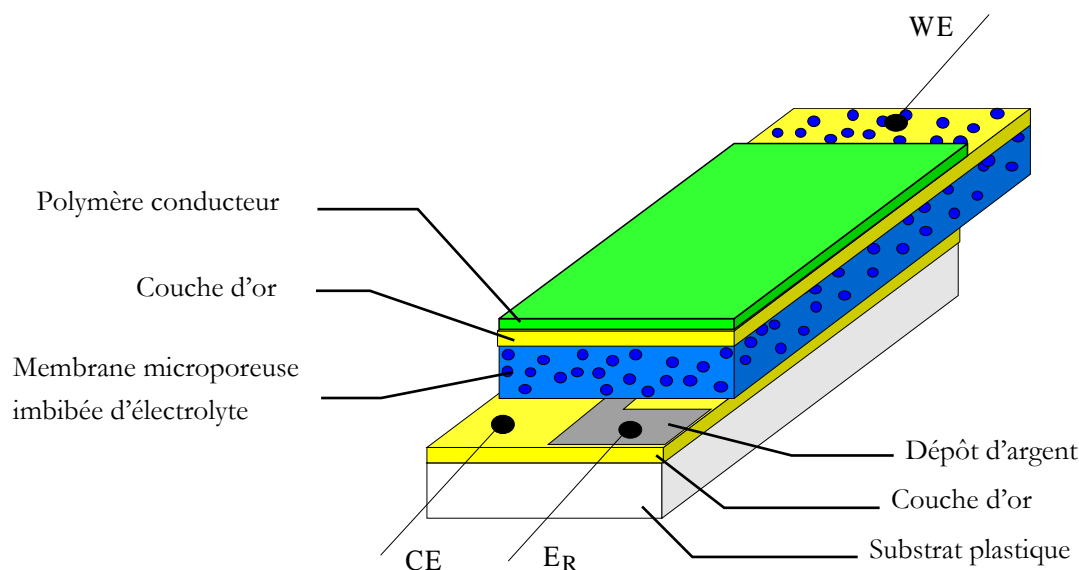


Figure III.2: Schéma d'un montage permettant de mesurer les propriétés optiques infrarouges de couches minces de polymères conducteurs déposés sur membrane microporeuse avec une pseudo-électrode de référence en argent.

2. Membranes Microporeuses Métallisées

La membrane dorée joue quatre rôles simultanément, à savoir ceux de substrat, de couche réfléchissante, de collecteur de courant et de réserve d'électrolyte.

Les membranes microporeuses sont normalement utilisées dans la filtration des particules de tailles micrométriques et submicrométriques.

Dans notre application, les membranes utilisées doivent être autoportées et présenter une certaine tenue mécanique pour pouvoir jouer leur rôle de substrat. Elles doivent, en outre résister aux solvants organiques utilisés lors de la polymérisation et être compatibles avec les électrolytes utilisés dans les dispositifs.

La réflexion et la conductivité sont assurées par une couche d'or. L'or présente l'avantage d'être mécaniquement élastique, ce qui facilite la souplesse du dispositif final. Mais l'or a surtout des propriétés optiques infrarouges remarquables : le rayonnement réfléchi approche les 100%, elle est d'ailleurs utilisée comme référence dans ce domaine spectral. La réflectance dépend de la qualité de la couche d'or déposée mais surtout de l'état de surface de la membrane support. La membrane dorée doit permettre d'obtenir une réflectance spéculaire maximum, de façon à pouvoir atteindre de faibles niveaux d'émissivité. Pour obtenir une réflectance importante avec un minimum de

diffusion, il est primordial d'avoir une membrane microporeuse qui présente le moins d'aspérités possibles en surface.

De nombreux types de membranes microporeuses sont actuellement disponibles. Nous en avons testé une large palette, et seules quelques unes permettent, une fois métallisées, d'obtenir des réflectances infrarouge spéculaires suffisantes (Figure III.3).

Certaines membranes (membranes en nitrate de cellulose) ne permettent pas d'obtenir des propriétés métalliques et réfléchissantes une fois métallisée ; leur composition chimique les rend réactive vis à vis de l'or. Cependant, dans la plupart des cas, bien que les réflectances spéculaires mesurées soient faibles, les réflectances totales restent très élevées : la rugosité de surface de la membrane est alors mise en cause.

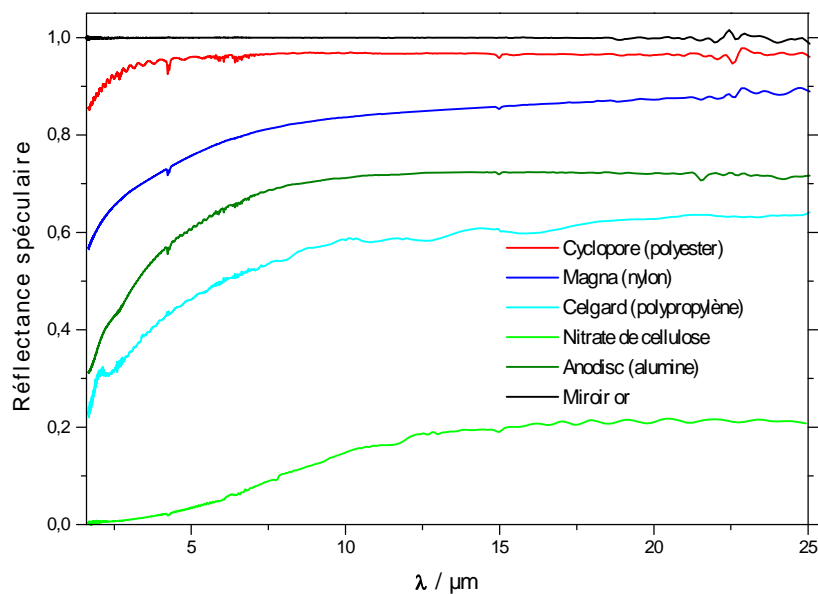


Figure III.3 : Réflectances spéculaires de différents types de membranes métallisées avec 30 nm d'or par PVD.

Parmi les membranes testées nous en avons sélectionné deux : les membranes Cyclopore (Whatman) et les membranes Magna (Millipores).

Les pores des membranes Cyclopore sont réalisés par bombardement d'ions lourds puis attaque acide d'un film de polyester. Les pores sont alors de parfaits cylindres perpendiculaires aux surfaces de la membrane (Figure III.8). La membrane, d'épaisseur de 10 μm, présente alors une surface plane, parsemée de trous circulaires. La rugosité moyenne arithmétique R_a mesurée au RodenStock donne exactement les valeurs de la taille des pores soit 0,1 μm pour des pores de 0,1 μm, confirmant ainsi que les aspérités de surface les plus importantes sont les pores eux-mêmes. Les

réflectances mesurées sont alors fortement spéculaires. Avec une membrane présentant des tailles de pores de $0,1 \mu\text{m}$, la réflectance est totalement spéculaire dans l'infrarouge et dépasse les 95 % (par rapport à un miroir or) au-delà de $2 \mu\text{m}$ de longueur d'onde.

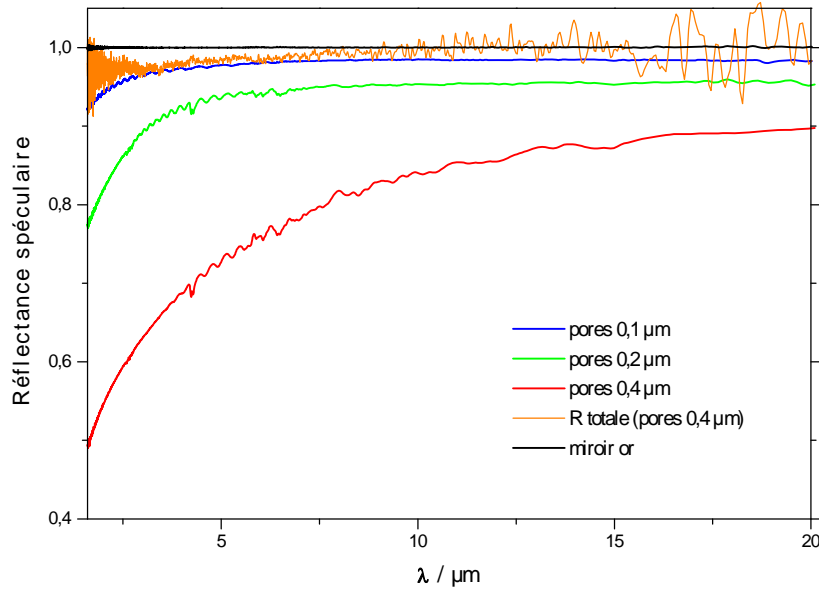


Figure III.4 : Réflectances spéculaires de membranes Cyclopores de différentes tailles de pores métallisés avec 50 nm d'or et réflectance totale de la membrane à diamètre de pores de 0,4 μm.

Les membranes Magna, d'épaisseur d'environ $100 \mu\text{m}$, sont réalisées par étirements de films de nylon qui créent des porosités ouvertes (Figure III.9). La porosité de ces membranes est nettement supérieure aux membranes Cyclopores. Mais en contrepartie, la surface des membranes est formée de nombreuses aspérités et la réflectance diffuse est nettement plus importante pour des tailles de pores égales (Figure III.5). Des mesures de rugosité donnent des valeurs de R_a de $0,36 \mu\text{m}$ pour les membranes de porosité annoncée de $0,1 \mu\text{m}$.

En augmentant la taille des pores, la part de réflectance spéculaire diminue au profit de la réflectance diffuse (Figure III.4). Afin d'obtenir des réflectances spéculaires optimales, des membranes Cyclopore et Magna de petites tailles de pores de $0,1 \mu\text{m}$ seront utilisées par la suite.

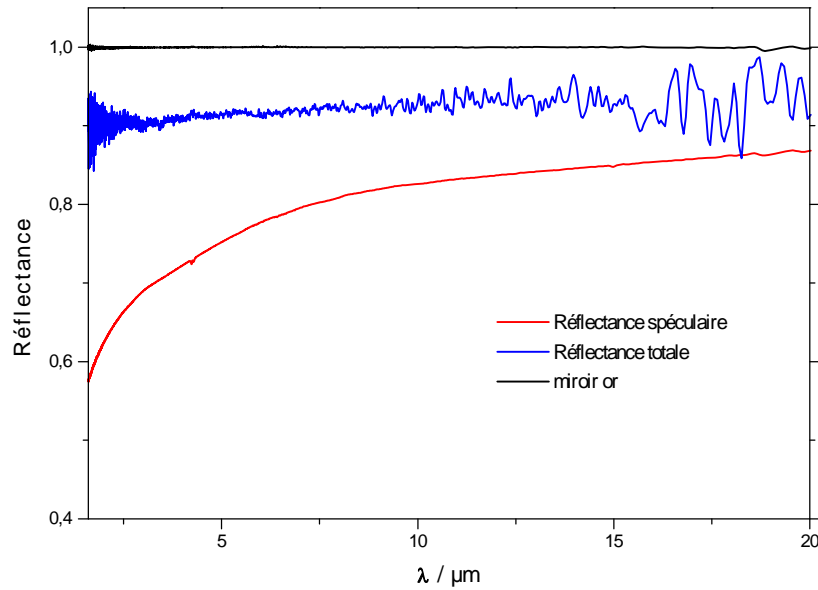


Figure III.5 : Réflectances spéculaire et totale d'une membrane Magna en nylon métallisées avec 50 nm d'or.

Les membranes peuvent être métallisées sous vide par PVD (Physical Vapor Deposition) ou bien par évaporation. L'épaisseur de la couche d'or doit être suffisante pour obtenir une « percolation optique » qui rend la couche d'or réfléchissante (Figure III.6). Cependant, la couche ne doit pas être trop épaisse pour ne pas obturer les pores. Une épaisseur optimale de 50 nm a été déterminée (Figure III.7). Avec cette épaisseur d'or, les membranes Cylopores réfléchissent plus de 95% du signal de façon spéculaire dans l'infrarouge.

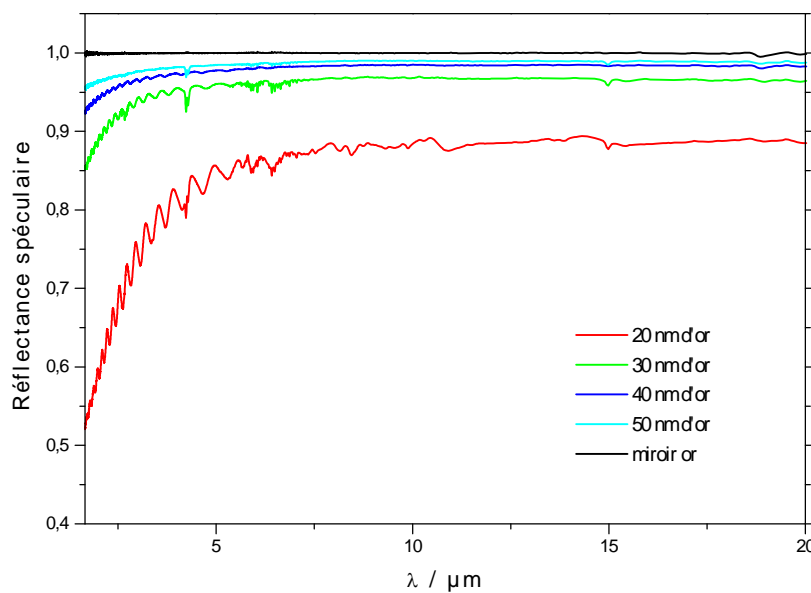


Figure III.6 : Réflectances spéculaires de membranes Cylopores (pores de 0,1 μm) en fonction de l'épaisseur de la couche d'or déposée par PVD.

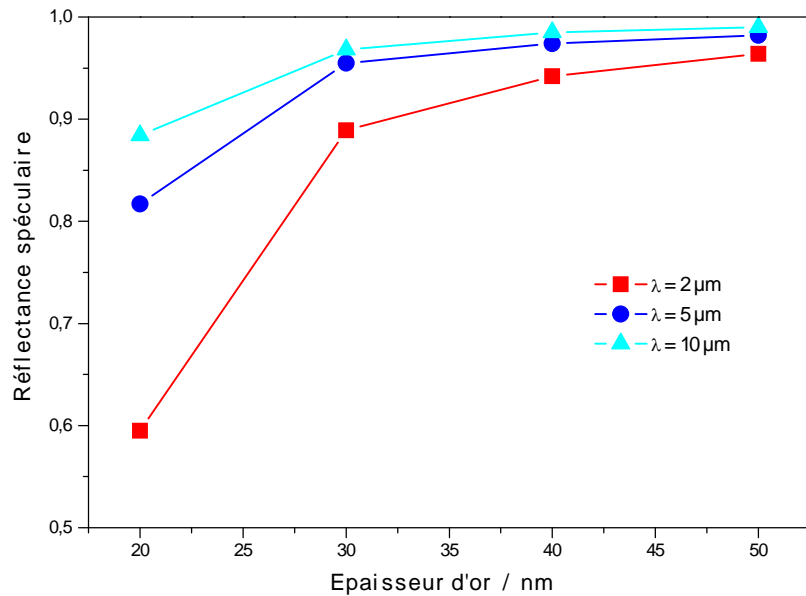


Figure III.7 : Réflectance spéculaire de membrane Cyclopore de pores $0,1 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur d'or déposée, à trois longueurs d'onde.

Les dépôts réalisés par pulvérisation donnent naissance à des couches d'or de qualités optiques inférieures à celles réalisées par évaporation. Cependant, la faible différence de résultats optiques devant la mise en œuvre nettement plus lourde des dépôts par évaporation nous conduit dans la suite à utiliser des membranes dorées par pulvérisation.

Des observations au microscope électronique à transmission (MET) de ces membranes microporeuses métallisées ont été réalisées. Pour cela, les membranes sont encapsulées dans une résine époxy. Après usinage de la résine, des échantillons de fines tranches de 50 nm d'épaisseur sont découpés au microtome et observés.

Les observations montrent la pénétration de l'or dans les pores, celle-ci restant relative à la configuration des pores et aux techniques de dépôts. Ce dépôt d'or à l'intérieur des pores entraîne donc, par voie de conséquence, un dépôt électrochimique de polymère conducteur dans ces mêmes pores.

Dans le cas des membranes Cyclopores, des particules d'or sont déposées sur les parois internes des pores cylindriques, jusqu'à des profondeurs de quelques centaines de nanomètres (Figure III.8). Pour les membranes Magna, les grains d'or pénètrent par les porosités ouvertes de surface et se déposent sur le nylon (Figure III.9). La pénétration atteint alors quelques micromètres au maximum.

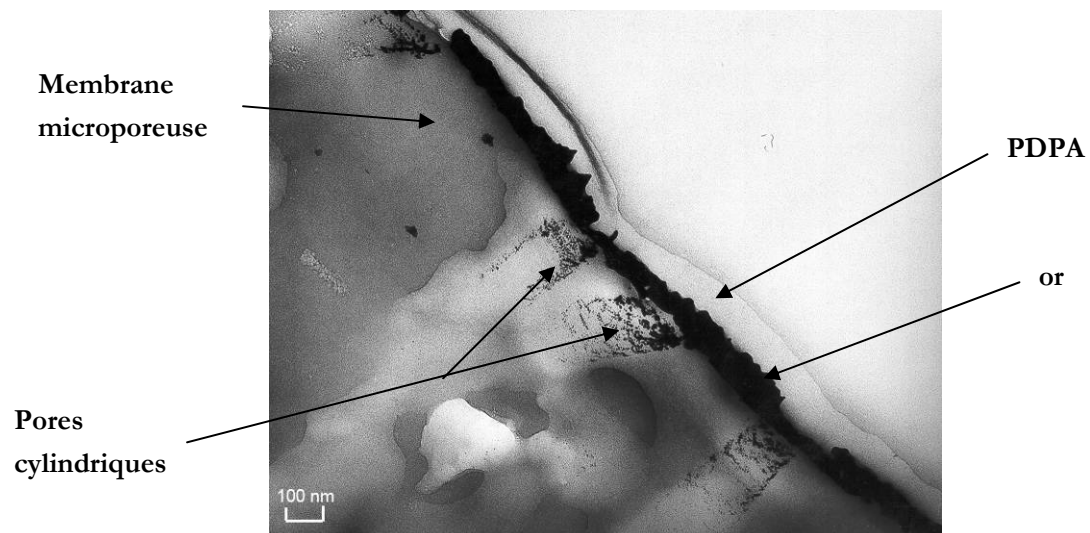


Figure III.8 : Observation au MET en coupe de la surface d'une membrane Cyclopure métallisée avec 50 nm d'or et recouvert de PDPA dopé PAMPS.

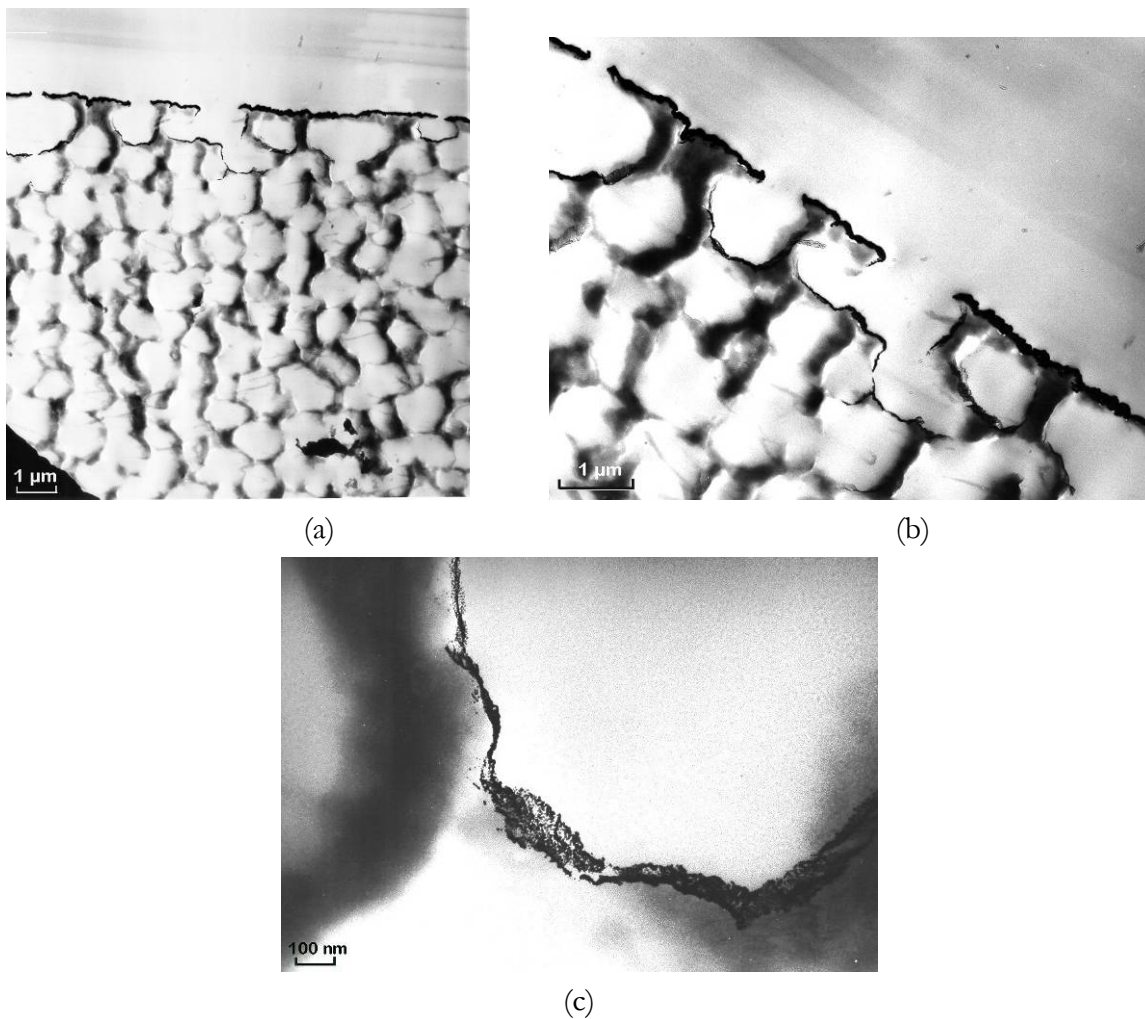


Figure III.9 : Observations au MET d'une membrane microporeuse Magna (pores 0,1 μm) métallisée avec 40 nm d'or. (a) vue d'ensemble ; (b) Vue de la surface ; (c) dépôt d'or au fond d'une porosité. L'or, plus dense, apparaît en noir sur les photos.

3. Assemblage et mesures optiques

Le polymère conducteur est électro-polymérisé sur la membrane microporeuse dorée. La principale difficulté est de réaliser des dépôts qui soient homogènes sur l'ensemble de la surface de la membrane. Pour cela, une cellule électrochimique a été réalisée permettant une bonne configuration de la contre-électrode vis à vis de la membrane dorée, qui joue alors le rôle d'électrode de travail. Les films de polymères déposés sont d'épaisseurs inférieures au micromètre, souvent de quelques centaines de nanomètres seulement, de façon à conserver une bonne transparence infrarouge de la couche de polymère conducteur.

Les observations au microscope électronique à transmission (MET) ont montré que les polymères formaient une couche homogène sur les membranes microporeuses, tout en pénétrant dans les pores. Les polymères conducteurs réalisés avec des dopants polyanioniques (PSS, PAMPS...) sont particulièrement homogènes et plan en surface (Figure III.8).

Les films de PDPA sont polymérisés en milieu acétonitrile avec des sels de tétraéthylammonium. Les films de PEDOT sont préparés en milieu aqueux avec des sels de lithium ou de tétraéthylammonium. Après polymérisation, les films de polymères conducteurs sont lavés et séchés.

Dans le cas du dispositif d'étude, la membrane est imbibée d'électrolyte et déposée sur la plaque de verre métallisée. Le dispositif, une fois les connections électriques réalisé est ensuite, introduit dans le spectromètre et les mesures de réflectance spéculaire sont effectuées.

Pour le dispositif flexible et fermé, le film de polyéthylène, de quelques dizaines de microns d'épaisseur, est pressé à chaud sur la membrane dorée et recouverte de polymère conducteur. Deux membranes ainsi recouvertes d'un film de PE sont alors assemblées par pressage à chaud, face arrière contre face arrière. L'électrolyte est alors introduit par un orifice spécialement laissé à cet effet. Le dispositif est enfin scellé, les connections électriques sont effectuées, et les mesures optiques peuvent alors être effectuées.

Les mesures de réflectance spéculaire sont effectuées dans le spectromètre infrarouge. La référence est un miroir en or poli. Le contrôle électrochimique est assuré par un potentiostat PAR273. L'électrode de référence est soit une pseudo-électrode de référence en argent, soit la contre-électrode en polymère conducteur dans le cas d'un dispositif scellé.

Afin de mieux appréhender les phénomènes pouvant être à l'origine des absorptions dans le domaine infrarouge, les contrastes en réflectance seront représentés sous la forme de réflectances relatives $\Delta R/R$; valeur calculée par $(R_1 - R_0)/R_0$ avec R_1 la valeur de la réflectance de l'état incriminé et R_0 la valeur de réflectance de référence choisie pour un état optique donné du dispositif (film de polymère conducteur totalement réduit par exemple).

II. MESURES OPTIQUES DANS LE DOMAINE VISIBLE

La polydiphénylamine présentant des propriétés optiques intéressantes dans le visible, des mesures de réflectance ont été effectuées dans ce domaine spectral. La polydiphénylamine peut en effet, au cours de son dopage électrochimique, être transparente puis présenter successivement trois couleurs : jaune, vert et bleu.

Un film de PDPA dopé avec PAMPS et un électrolyte gel constitué de LiClO_4 1M dans PC – PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)) conduit à un contraste de 50 % à 700 nm et de 40 % à 1 μm (Figure III.10). Durant l'oxydation, le dispositif passe de jaune, à vert puis devient bleu intense (Figure III.12). Le processus inverse se produit à la réduction. La réversibilité électrochimique est bonne (Figure III.11). Les temps de réponse optiques sont courts, inférieurs à la seconde.

D'autres polymères conducteurs pourraient aussi être utilisés dans ce type de dispositifs pour réaliser des afficheurs minces et flexibles.

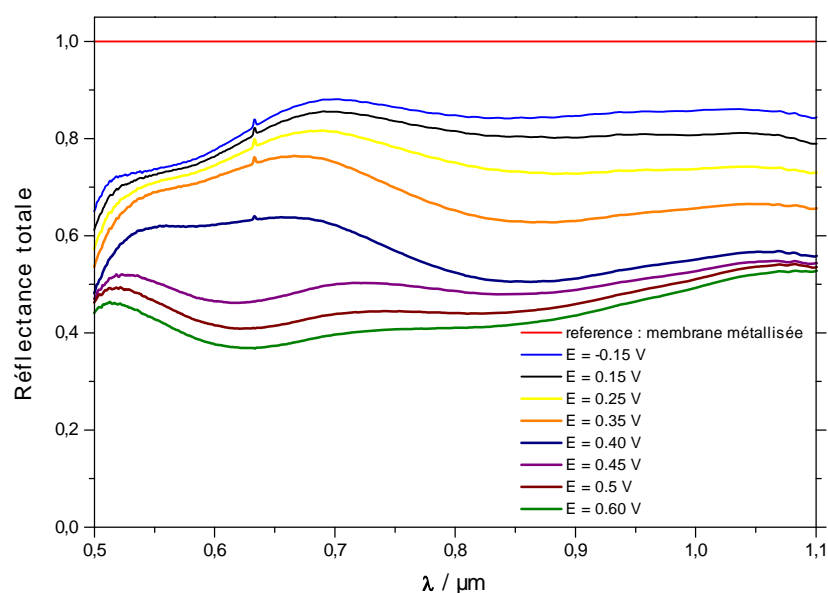


Figure III.10 : *Contraste en réflectance totale d'un dispositif constitué d'une membrane Cyclopore (pores 0,1 μm) métallisée avec 40 nm d'or et d'un film de PDPA dopé TEAPAMPS déposé sur celle-ci. La référence est la membrane métallisée nue. Le potentiel est appliqué par rapport à une pseudo-électrode de référence en argent.*

Les temps de réponse courts qui sont obtenus sont dus à plusieurs facteurs. Les polymères conducteurs utilisés ont des conductivités électroniques assez élevées et la présence de porosités, conduit à des coefficients de diffusion des ions en leur sein élevés. Une surface de contact importante entre le polymère conducteur et l'électrolyte diminue les temps nécessaires à l'insertion des ions dans le polymère. Enfin, la faible épaisseur d'électrolyte permet un transport ionique rapide entre matériaux anodique et cathodique.

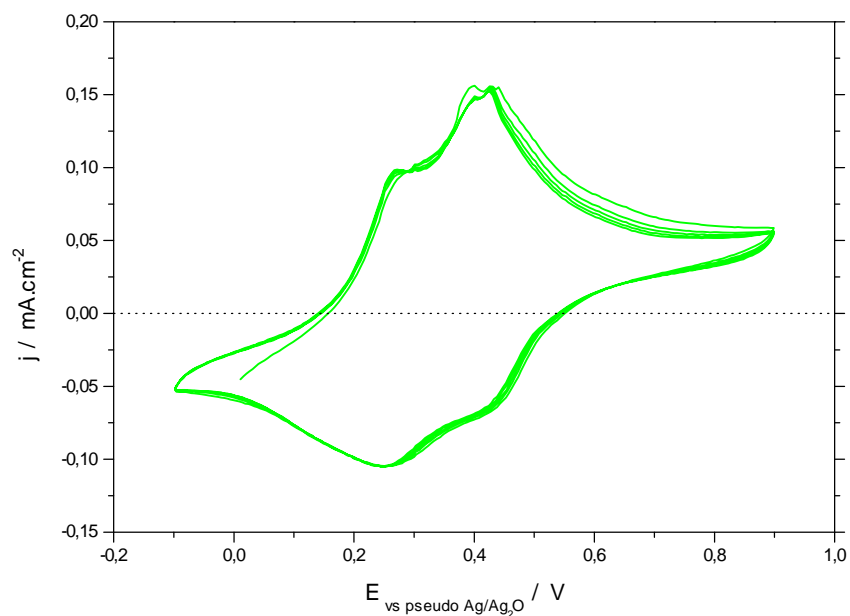


Figure III.11 : Voltammogramme cyclique d'un film de PDPA-PAMPS dans un dispositif à base d'une membrane Cyclopore et de LiTFSI 4,5 / PC comme électrolyte.

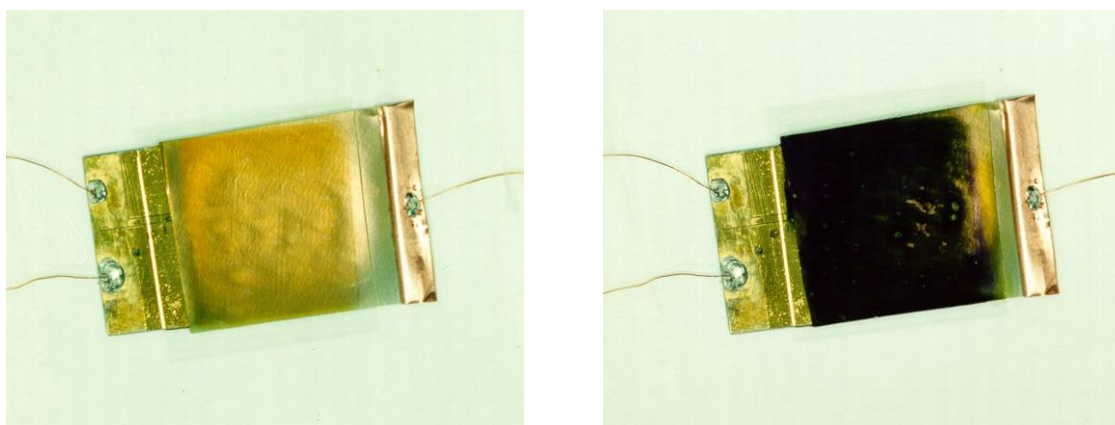


Figure III.12 : Photos d'un dispositif à base de PDPA dans ses états réflecteur (à gauche) et absorbant (à droite).

III. CONTRASTE INFRAROUGE

1. Absorption dans le domaine infrarouge

Les propriétés électrochromes des polymères conducteurs ont largement été étudiées dans le visible et le proche infrarouge pour des applications de vitrages, de miroirs ou d'afficheurs (cf Premier Chapitre I.3). Très peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés électrochromes des polymères conducteurs dans le domaine du moyen infrarouge. Obtenir des bandes d'absorption électrochimiquement réversibles dans ce domaine avec des matériaux organiques semble difficile.

Les films de polymères conducteurs présentent en général des bandes d'absorption dues aux bipolarons créés sur les chaînes du polymère. Elles s'étendent jusqu'à des longueurs d'onde de quelques microns. La PDPA présente ainsi une large bande d'absorption qui peut atteindre les longueurs d'onde de 8 μm (Figure III.13). Au-delà, il n'y a plus de contraste en absorption dans la majorité des cas. Le polymère conducteur ne permet donc pas, du moins intrinsèquement, de générer des variations d'absorption importantes dans le domaine du moyen infrarouge.

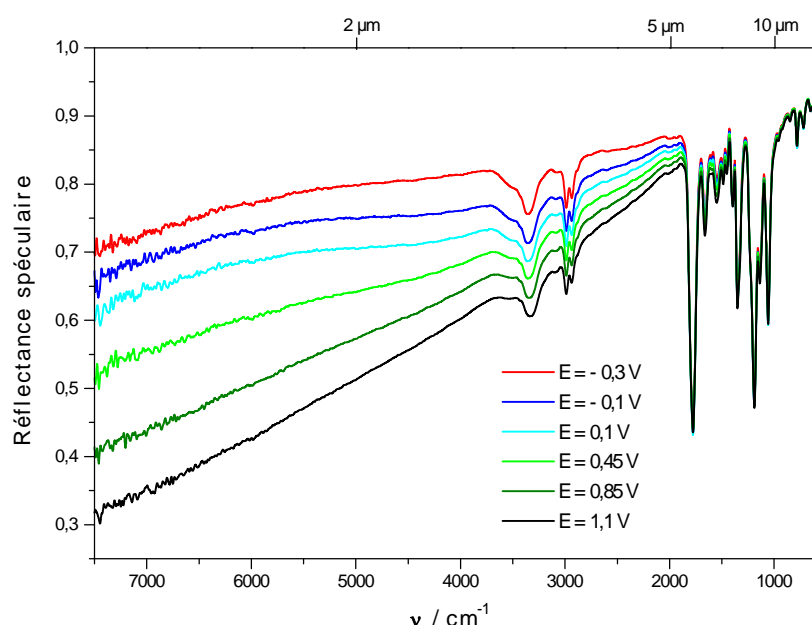


Figure III.13 : Réflectances spéculaires infrarouges d'un dispositif constitué de PDPA-PAMPS, sur membrane Cyclopore (pores 0,1 μm). Electrolyte gel 1M LiClO_4 / PC -PMMA. Le potentiel est appliqué par rapport à une pseudo-électrode de référence en Ag.

Les phénomènes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge sont dus à des transitions électroniques d'énergies de l'ordre de l'eV. Obtenir des transitions d'énergies nettement inférieures à l'eV supposerait trouver des transitions électroniques de très faibles énergies. Or, si ceci était le cas, le matériau deviendrait conducteur et réflecteur, et non plus absorbant.

Pour obtenir des contrastes en absorption dans le domaine des faibles énergies, il faut donc faire appel à d'autres phénomènes physiques ou physico-chimiques. Les molécules organiques sont fortement absorbantes dans cette région spectrale de par leurs bandes de vibration inter-atomiques. Le fait d'insérer des espèces absorbantes dans une couche mince engendre donc des absorptions dans l'infrarouge. Les modifications d'épaisseur, dues à l'insertion d'espèces chimiques, sont également susceptibles de modifier les propriétés optiques des dispositifs à base de polymères conducteurs. Ceci peut être illustré par l'expérience décrite ci-dessous.

Un film de PDPA-PAMPS déposé sur une membrane Cyclopore métallisée est imprégné de solvant (acétonitrile). Une mesure cinétique de la réflectance infrarouge est effectuée. Lors de l'évaporation du solvant, la réflectance augmente d'une façon très importante (Figure III.14).

Des dispositifs électrochromes, tels que décrits précédemment, ont donc été réalisés avec les films de polymères conducteurs étudiés au chapitre précédent. Les contrastes optiques mesurés seront alors reliés aux phénomènes d'insertion quantifiés par la microbalance à quartz.

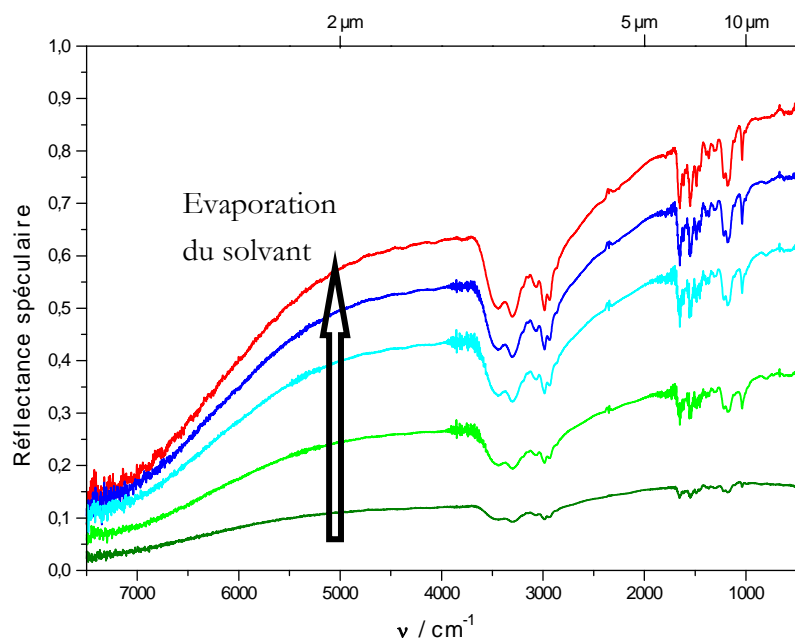


Figure III.14: Mesure de la réflectance spéculaire pendant l'évaporation de solvant (acétonitrile) contenue dans un film de PDPA-PAMPS déposé sur une membrane Cyclopore.

2. Influence des dopants sur le contraste IR.

Les films de PDPA dopés avec des anions tosylates déposés sur des membranes microporeuses Cylopore conduisent à des contrastes intéressants dans le domaine de l'infrarouge moyen (Figure III.15). La bande d'absorption provenant des transitions issues des bipolarons s'étend jusqu'à 4 à 5 μm . Mais, au-delà, un phénomène inverse montrant un état plus réflecteur du dispositif dans son état oxydé se produit. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Il est possible que le film de PDPA, devenu plus conducteur dans son état oxydé, présente alors un caractère réflecteur. Il est également possible que des ions (des cations) soient expulsés du films et induisent ainsi un gain en réflectance.

Les mêmes mesures réalisées avec des films de PDPA dopés avec des ions inorganiques (perchlorate, tétrafluoroborate) n'ont pas révélé la présence de cet effet pour les grandes longueurs d'onde.

Les films de PDPA dopés avec le polyanion PAMPS conduisent à des résultats intéressants mais peu reproductibles, montrant la difficulté de maîtriser tous les paramètres des dispositifs. Lorsqu'un contraste important a pu être observé, il était dû à une absorption large bande se produisant jusque dans le moyen infrarouge à l'oxydation de la PDPA. Ces résultats diffèrent donc de ceux obtenus avec les films de PDPA-TOS.

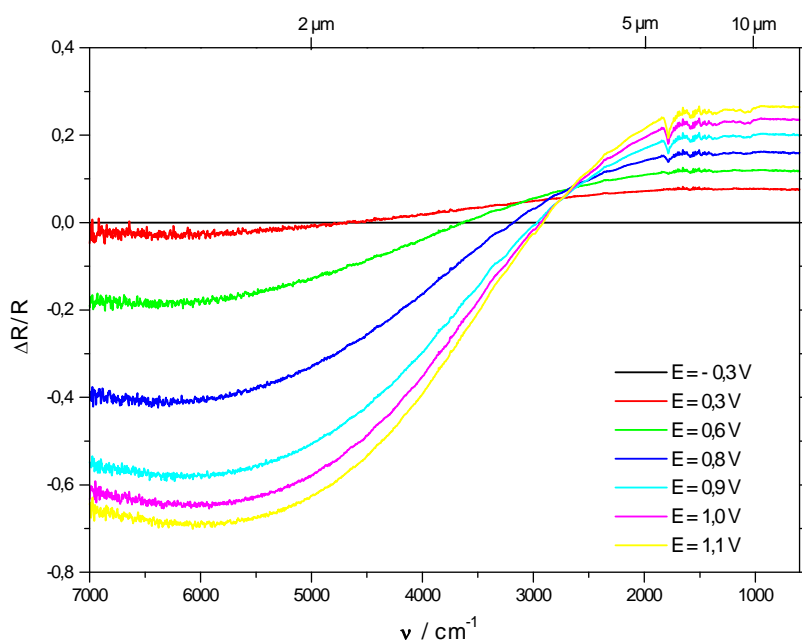


Figure III.15 : Contraste en réflectance d'un film de PDPA-TOS sur une membrane Cyclopore avec comme électrolyte 0,1 M TEATOS / PC. Un signal triangulaire est appliqué par rapport à une pseudo électrode de référence en Ag.

Les insertions d'espèces dans les films de polymères conducteurs étant exacerbées en milieu aqueux (solvatation des ions), nous nous intéressons maintenant au PEDOT cyclé en milieu électrolytique aqueux.

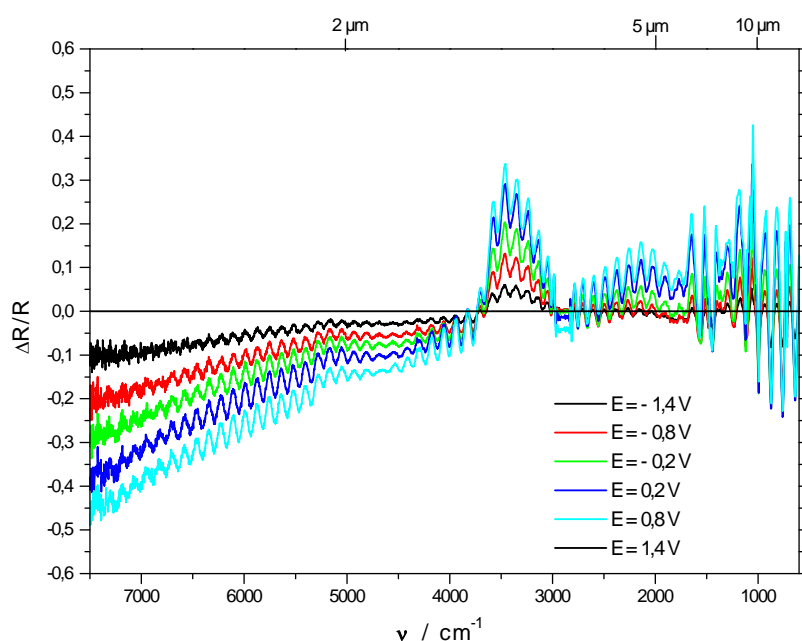
Comme pour la PDPA, les films de PEDOT dopés avec des ions inorganiques tels que des tétrafluoroborates ou des perchlorates n'engendrent pas de résultats intéressants dans le moyen infrarouge. En revanche, les films de PEDOT dopés avec des sulfonates permettent d'accéder à des contrastes remarquables dans le moyen infrarouge.

Ainsi, un dispositif comprenant un film de PEDOT-TOS déposé sur une membrane Cyclopore avec un électrolyte aqueux de TEATOS permet d'obtenir des contrastes infrarouge intéressants (Figure III.16). Lorsque le film est cyclé de façon lente par voltammétrie cyclique à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, une absorption classique due aux bipolarons a lieu à l'oxydation dans le domaine du proche infrarouge jusqu'à $4 \mu\text{m}$. En revanche, au-delà de $4 \mu\text{m}$, un phénomène inverse se produit : le film de polymère conducteur devient plus transparent. Malgré les fortes interférences sur lesquelles nous reviendrons plus tard, on observe un gain en réflectance appréciable dans le moyen infrarouge. De plus, une bande est nettement observable vers 3500 cm^{-1} . Elle correspond bien sûr à la bande d'élongation de la liaison O-H de l'eau liquide. Lors de l'oxydation, de l'eau se trouve donc éjectée de la couche mince de polymère conducteur. Lors de la réduction, le phénomène inverse, se produit : de l'eau est insérée dans la couche mince de PEDOT. On peut remarquer la parfaite réversibilité du phénomène : l'état optique initial est ré-obtenu.

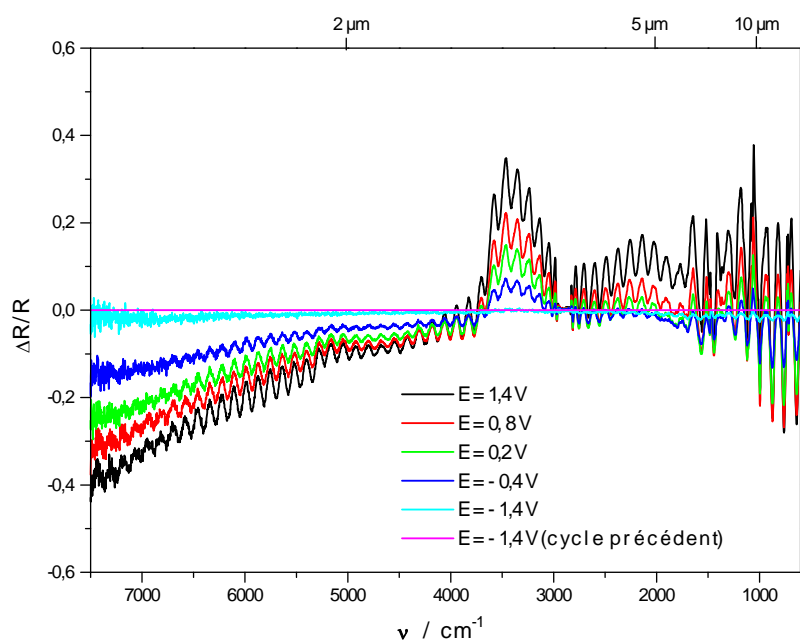
Lorsque le film est oxydé avec un pas de potentiel, un phénomène du même type se produit de façon totalement réversible (Figure III.17).

La comparaison des états oxydés de ce film obtenus par application de créneaux de potentiel et par une montée continue en potentiel (signal triangulaire) montre des résultats différents (Figure III.18). L'absorption dans le proche infrarouge est plus intense dans le cas du dopage lent. En effet, les oxydations lentes permettent de doper de façon plus importante les polymères conducteurs. En revanche, bien que le polymère oxydé lentement soit probablement dans un état plus dopé, le gain en réflectance est nettement plus important dans le cas du créneau de potentiel. D'abord, ceci indique que le phénomène optique observé dans le moyen infrarouge ne semble pas uniquement lié au taux de dopage du polymère. D'autre part, ces phénomènes d'insertion de molécules d'eau peuvent être rapprochés de l'expérience menée avec la microbalance à quartz. (cf Deuxième chapitre II.2). Lors d'un cyclage en voltammétrie cyclique, anions et cations solvatés sont introduits et désinsérés de la couche. En revanche, lors d'un saut de potentiel, les cations sont nettement majoritaires. Ceci permet d'expliquer les résultats obtenus au niveau des différences d'absorption dans l'infrarouge : les cations hydratés sont insérés en plus grand nombre lors d'un créneau de potentiel. On peut toutefois remarquer que les bandes de vibrations des cations (tétraéthylammonium) ne sont pas visibles sur les spectres infrarouges. Ceci peut s'expliquer par le

fait qu'elles sont peu intenses (comparées à celle de l'eau), et qu'elles sont masquées par les bandes de vibrations intenses du PE.



(a)



(b)

Figure III.16 : Contrastes relatifs en réflectance spéculaire d'un film de PEDOT-TOS sur membrane Cyclopore avec TEATOS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-TOS comme contre-électrode, lors d'un cyclage avec un signal triangulaire (10 mV.s⁻¹). L'état réduit du film de PEDOT est choisi comme référence. (a) oxydation du film ; (b) réduction du film.

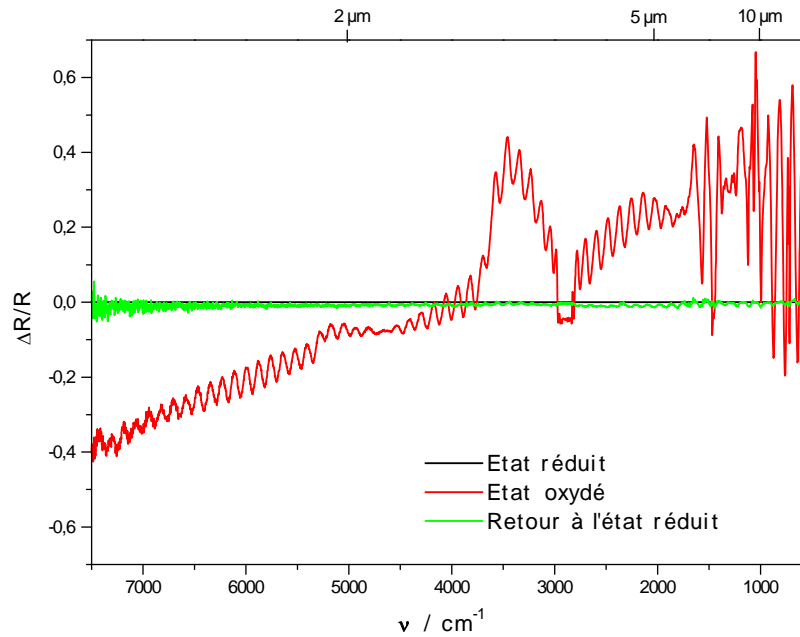


Figure III.17 : Contrastes relatifs en réflectance spéculaire d'un film de PEDOT-TOS sur membrane Cyclopore avec TEATOS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-TOS comme contre-électrode, lors d'un cyclage par application de créneaux de potentiel de -1,4 V et 1,4 V. Le potentiel est appliqué par rapport à une contre-électrode constituée de PEDOT-TOS. L'état réduit du film de PEDOT est choisi comme référence.

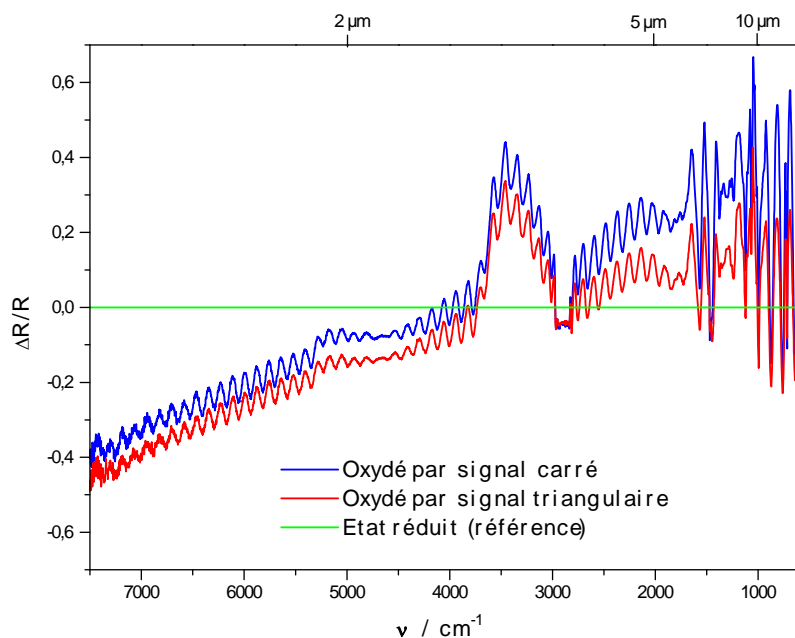


Figure III.18 : Comparaison des contrastes relatifs maxima du film de PEDOT-TOS sur membrane Cyclopore avec TEATOS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-TOS comme contre-électrode, lors des cyclages avec un signal triangulaire et avec un signal carré. (Figure III.16 et Figure III.17)

Le cyclage de ce même film PEDOT-TOS avec un électrolyte aqueux de LiTOS donne des contrastes de même type mais très peu intenses dans le moyen infrarouge (Figure III.19). De l'eau, en plus faible quantité est insérée et le gain en réflectance dans le moyen infrarouge plus limité. Ceci peut être expliqué sur la base des résultats électro-gravimétriques : l'insertion des cations est nettement majoritaire lorsque le TEATOS est l'électrolyte, alors que l'insertion de cations et la désinsertion d'anions sont observés dans le cas de LiTOS.

Les oscillations observées sont imputables à des modifications d'indices optiques et/ou des variations d'épaisseur.

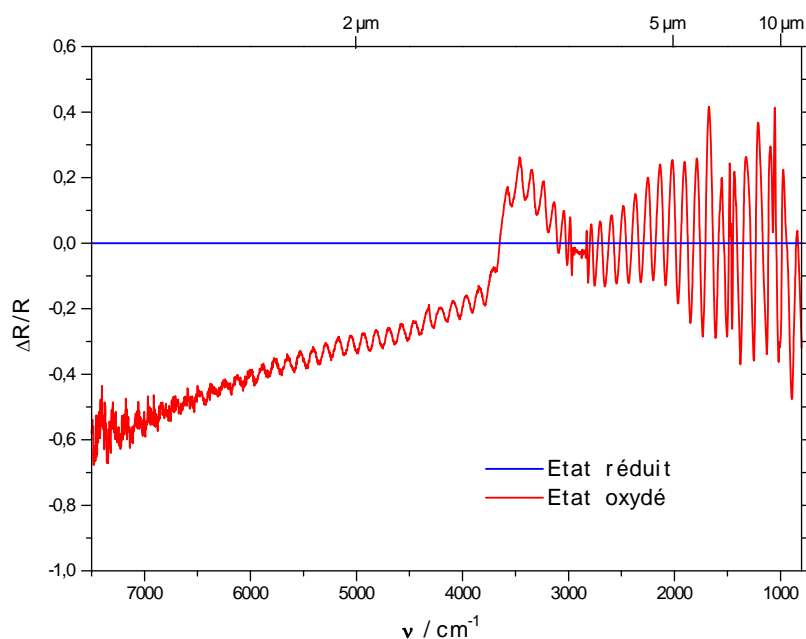


Figure III.19 : Contrastes relatifs en réflectance spéculaire d'un film de PEDOT-TOS sur membrane Cyclopore avec LiTOS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-TOS comme contre-électrode, lors d'un cyclage par application de créneaux de potentiel de -1,4 V et 1,4 V. L'état réduit du film de PEDOT est choisi comme référence.

Un film de PEDOT-PSS déposé sur une membrane Cyclopore avec un électrolyte aqueux de NaPSS donne des résultats différents de ceux obtenus avec les ions tosylates comme dopant (Figure III.20). Les absorptions dans le proche et le moyen infrarouge sont simultanées à l'oxydation. La large bande bipoloronique est toujours observable jusqu'à 3 μm .

Au-delà, plusieurs phénomènes semblent se produire. Un gain en réflectance se produit vers 3500 cm^{-1} attribué à la désinsertion de molécules d'eau. (La bande entre 2900 et 3000 cm^{-1} correspond au PE et aucunement aux modifications du film actif de PEDOT). Ceci est conforme aux résultats obtenus à l'aide de la microbalance à quartz qui montre une expulsion des cations hydratés lors de l'oxydation du PEDOT-PSS. Une large bande, absorbante à l'oxydation et dont le maximum d'absorption se situe vers 2500 cm^{-1} est également observée. Celle-ci, déjà observé par Chandrasekhar [58], pourrait être attribuée au couplage vibronique entre transitions électroniques et vibrations des chaînes polymères du dopant. Le même phénomène a également été observé avec le dopant PAMPS, un autre dopant polymère (Figure III.21). Soulignons ici que ce phénomène à la base de forts contrastes dans le moyen infrarouge n'est observé que lorsque des dopants polymères sont utilisés.

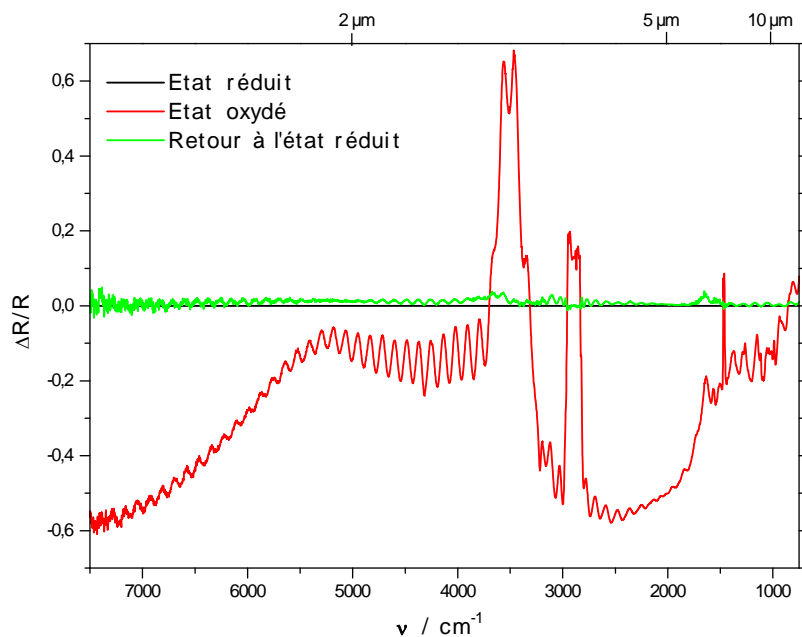


Figure III.20 : Contrastes relatifs en réflectance spéculaire d'un film de PEDOT-PSS sur membrane Cyclopore avec NaPSS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-PSS comme contre-électrode, lors d'un cyclage par application de créneaux de potentiel de -1,4 V et 1,4 V. L'état réduit du film de PEDOT est choisi comme référence.

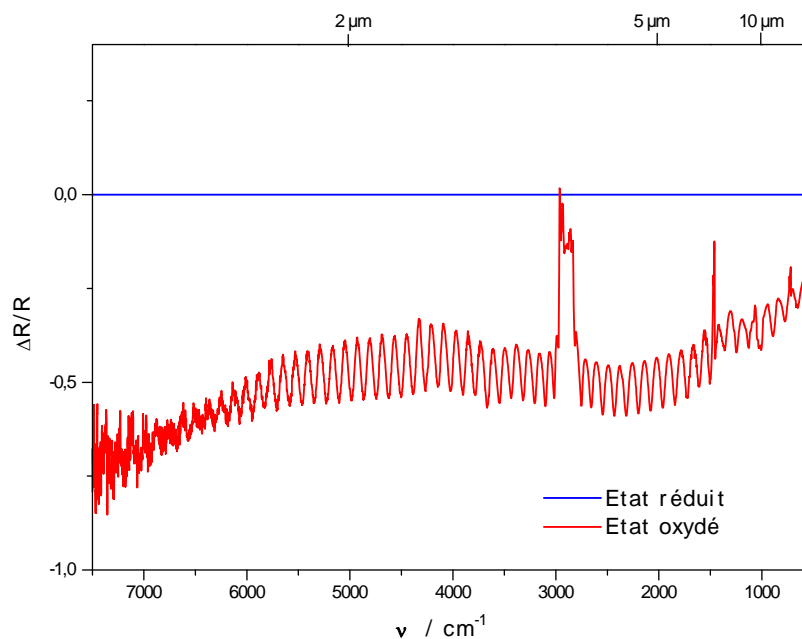


Figure III.21 : Contrastes relatifs en réflectance spéculaire d'un film de PEDOT-PAMPS sur membrane Cyclopore avec LiPAMPS 0,1 M /H₂O comme électrolyte et PEDOT-PAMPS comme contre-électrode, lors d'un cyclage par application de créneaux de potentiel de -1,4 V et 1,4 V. L'état réduit du film de PEDOT est choisi comme référence..

IV. CONCLUSIONS

Les couches minces de polymères conducteurs peuvent, de par l'existence de processus électrochimiques présenter des absorptions réversibles large bande dans le moyen infrarouge. Celles-ci sont étroitement liées à l'insertion et à la désinsertion d'ions plus ou moins solvatés dans la couche active de polymère conducteur des dispositifs.

Le contraste obtenu dans le moyen infrarouge est lié au choix du dopant et à celui de l'électrolyte utilisé. Pour un fonctionnement optimal du dispositif, il faut trouver un bon quatuor polymère conducteur, dopant, sel de l'électrolyte et solvant. Les dopants inorganiques ne permettent pas d'engendrer de l'absorption dans le moyen infrarouge, bien que les taux de dopage qu'ils puissent engendrer soit élevés. Les sulfonates permettent en revanche des contrastes larges bandes dans le domaine infrarouge. Lorsque les paramètres sont optimisés, il est alors possible d'obtenir des contrastes significatifs dans le proche et le moyen infrarouge avec la PDPA (Figure III.22) et le PEDOT (Figure III.23).

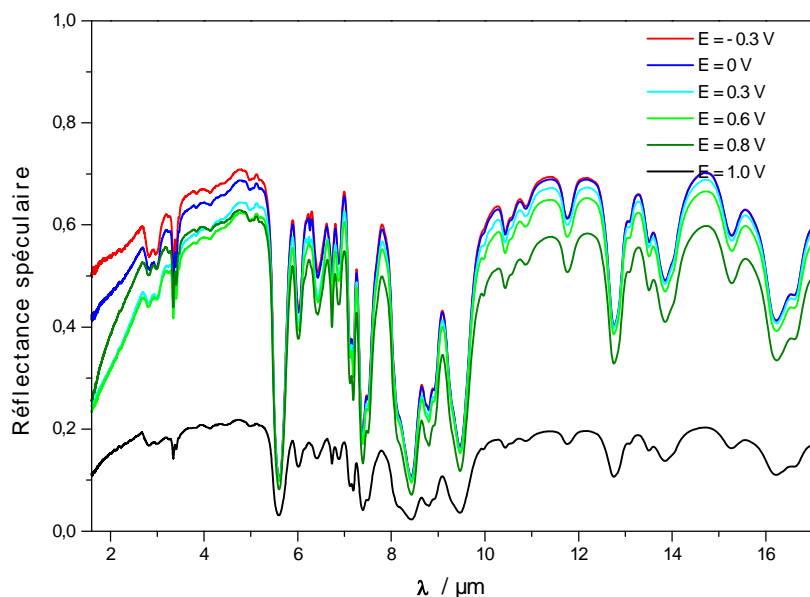


Figure III.22 : Contraste en réflectance spéculaire d'un dispositif à base de PDPA-PAMPS sur Cylopore. Montage réalisé sur plaque or/argent ; potentiel mesuré contre la pseudo électrode de référence en argent avec comme électrolyte LiTFSI 4,5M / PC.

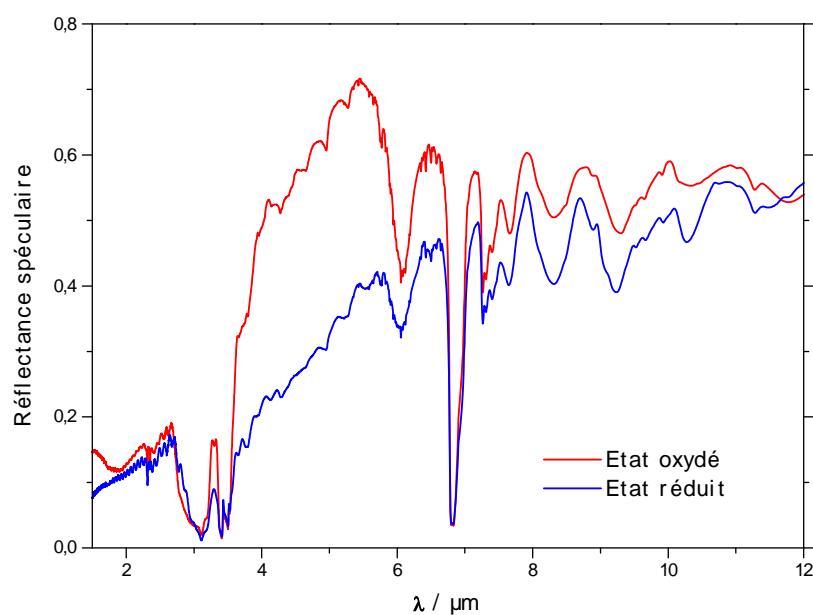


Figure III.23 : Contraste en réflectance spéculaire d'un dispositif à base de PEDOT-PSS déposé sur une membrane Cyclopore métallisée. Montage scellé avec un film de PE et un électrolyte NaPSS 0,1M / H₂O.

L'insertion réversible d'espèces chimiques dans les films de polymères conducteurs engendre de l'absorption large bande dans le moyen infrarouge de deux manières. D'abord une absorption directement liée à l'insertion des espèces chimiques absorbantes dans l'infrarouge, et en particulier de molécules de solvant (eau).

D'autres phénomènes d'absorption, indirects et plus complexes, uniquement observés avec des dopants polymères, sont attribués à des couplages entre vibrations moléculaires et transitions électroniques, dits couplages « vibroniques ».

- CONCLUSION -

Les polymères conducteurs permettent de réaliser des dispositifs souples et minces qui engendrent des contrastes en réflectance dans le domaine de l'infrarouge. Les propriétés optiques des dispositifs sont conférées par les processus de dopage-dédopage électrochimiques des couches minces de polymères conducteurs. Afin de mieux comprendre et optimiser le contraste dans l'infrarouge, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de deux polymères conducteurs : la polydiphénylamine et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

Au cours de ces travaux, une expérience de microbalance à quartz électrochimique avec analyse de l'admittance du quartz par un analyseur de réseau a dû être mise au point. Elle permet de suivre de façon simultanée et avec une haute résolution temporelle les variations de masse et de propriétés visco-élastiques de films de polymères conducteurs. Les mouvements d'espèces chimiques dans les couches minces au cours des processus électrochimiques ont ainsi pu être quantifiés. Les variations d'épaisseur et de densité des films au cours de ces phénomènes ont pu être évalués. Des grandeurs quantitatives molaires liées à l'insertion des espèces ont pu être calculées lors des cyclages électrochimiques des films.

Des dispositifs ont ensuite été assemblés avec des films de ces polymères. Nous avons alors pu montrer que les phénomènes large bande réversibles dans le moyen infrarouge étaient liés aux processus d'insertion d'espèces chimiques dans les films.

Les principaux résultats obtenus au niveau des matériaux et des dispositifs sont rappelés dans la suite.

Nous avons montré que le dopant a une forte influence sur la morphologie des films. Les résultats de la microbalance à quartz ont ainsi été confirmés par des observations effectuées au microscope électronique à balayage. Les dopants inorganiques donnent naissance à des films assez denses. Les sulfonates conduisent à des matériaux poreux formés d'accumulations de granules. Les dopants polymères, quant à eux, permettent de réaliser des films denses et très homogènes. Les morphologies sont proches de ce qu'elles sont pour des polymérisations de DPA en milieu acétonitrile ou pour des polymérisations d'EDOT en milieu aqueux.

Le cyclage électrochimique de ces films dans différents milieux électrolytiques montre que le couple dopant électrolyte conditionne la nature des ions qui pénètrent dans les films.

Dans le cas des anions de petites tailles (perchlorate, tosylate...), la nature des espèces mobiles dépend principalement de l'électrolyte de cyclage. Dans le cas des polymères dopés avec des ions sulfonates tels que les tosylates, des variations de densité et d'épaisseur du film se

produisent. Les polymères dopés avec des polyanions favorisent grandement l'insertion de cations à la réduction et peu de variations de densité et d'épaisseur ont été mise en évidence par la microbalance à quartz. Les chaînes polymères du polyanion créent un réseau dense peu sensible à l'introduction d'espèces en son sein. Les ions, dans la grande majorité des cas, pénètrent dans le film avec leur couche de solvatation, amplifiant le gonflement des films.

Pour augmenter la quantité globale d'espèces introduites, il faut sélectivement favoriser le mouvement soit des anions ou celui des cations. En effet, si anions et cations sont mobiles, lorsqu'une espèce est insérée, l'autre est désinsérée, ce qui conduit à un bilan massique nul.

Outre l'électrolyte employé, la nature du signal électrique imposé joue un rôle sur la nature des espèces introduites dans les films de polymères conducteurs. Les créneaux de potentiel favorisent, par diffusion et migration, le mouvement des espèces les plus mobiles.

Des dispositifs électrochromes dans le domaine de l'infrarouge ont été assemblés. Ils sont basés sur des membranes microporeuses dorées qui jouent simultanément les rôles de substrat, de collecteur de courant, de couche réflectrice et de conducteur ionique (électrolyte imprégné). Les membranes réalisées par bombardement ionique permettent, de par leur surface sans aspérités, d'obtenir, une fois métallisée avec de l'or, des réflectances spéculaires qui dépassent les 95% dans l'infrarouge. La taille des pores permet de contrôler les parts de réflectance diffuse et spéculaires du rayonnement réfléchi. Des dépôts électrochimiques homogènes de PDPA et de PEDOT ont été réalisés avec différents dopants sur des membranes microporeuses. Pour sceller les dispositifs, un film de polyéthylène fait office de fenêtre infrarouge. Des dispositifs minces (<500 μm) et flexibles ont ainsi pu être réalisés.

L'influence des différents paramètres que sont le polymère conducteur, la nature du dopant et l'électrolyte, ainsi que le signal électrique employé a pu être montrée.

Nous avons ensuite montré que les phénomènes de dopage et dédopage des polymères conducteurs pouvaient engendrer de larges bandes d'absorption réversibles dans le moyen infrarouge, au-delà des énergies correspondant aux transitions électroniques. Nous avons également montré que ces phénomènes étaient dans une large mesure imputables aux phénomènes d'insertions d'espèces chimiques absorbantes dans les couches minces de polymères conducteurs. En effet, des corrélations entre les espèces chimiques introduites déterminées par la microbalance à quartz et les résultats optiques ont été mises en évidence. Le type du signal appliqué joue un rôle sur les espèces mobiles et par conséquent sur les contrastes infrarouges obtenus. Les créneaux de potentiel, favorisant le mouvement des cations par rapport à celui des anions permet d'accroître les absorptions dans le moyen infrarouge.

Les dopants polymères engendrent, outre les phénomènes d'absorption dus à l'insertion d'espèces absorbantes, des phénomènes de couplage vibroniques, c'est à dire des couplages entre états électroniques et états vibrationnels, confirmant les hypothèses de certains auteurs.

Les dispositifs ainsi construits sont également des dispositifs électrochromes visibles flexibles qui, en terme d'application, conduisent à des afficheurs minces et flexibles. Il faut remarquer leur faible temps de réponse optique inférieur à la seconde. La PDPA est particulièrement intéressante pour ce type d'application. Elle offre au cours de son oxydation la transparence et trois couleurs : jaune, vert et bleu.

La conception du dispositif est primordiale pour un bon fonctionnement infrarouge. Il est alors possible de construire des dispositifs qui présentent des contrastes réversibles appréciables du visible au moyen infrarouge en des temps très courts, inférieurs à la seconde.

Ces travaux ont permis d'étudier de façon claire le mouvement des espèces ioniques dans des couches de polymères conducteurs et de les relier à des phénomènes d'absorption infrarouge. Ils doivent être poursuivis dans deux directions. D'abord d'un point de vue dispositif afin d'améliorer les contrastes, et surtout les durées de vie. L'adhérence du PE au polymère conducteur apparaît comme le principal problème à résoudre.

Du point de vue des propriétés optiques des polymères conducteurs, des études pourraient se porter sur l'origine des bandes « vibroniques », observées avec les dopants polymères. Il serait également intéressant de quantifier l'influence relative des différents paramètres liés à l'insertion des espèces chimiques sur les contrastes infrarouge globaux obtenus : augmentation de l'absorption, variations d'épaisseur et d'indices optiques du polymère.

- ANNEXE -

La microbalance à quartz électrochimique

Nous avons réalisé un montage permettant de suivre de façon simultanée et avec une résolution temporelle élevée les variations de masse du film et ses changements au niveau de ses propriétés viscoélastiques (Figure A.1).

Des cristaux de quartz (AT-cut), recouverts d'or, de fréquence de résonance 9 MHz, commercialisés par Perkin-Elmer sont utilisés. Leur surface active électrochimique et piézoélectrique est de 0,2 cm². Un ordinateur relié, par une interface IEEE-488, à un analyseur de réseau HP 8751A et à deux multimètres Keithley 2400 permet de contrôler ces appareils et d'acquérir les données. Après calibrage réalisé avant chaque série d'expériences, l'analyseur de réseau balaie un domaine de fréquence donnée avec une résolution de 801 points. L'intervalle de fréquence balayé conditionne la précision obtenue sur les variations de masse. L'analyseur de réseau renvoie alors la fréquence de résonance, f , et la résistance, R , correspondant à l'inverse de la partie réelle (conductance) du maximum de l'admittance. La période d'acquisition des données est, au minimum, de 200 ms.

Le déplacement Δf de la fréquence de résonance est converti en variations de masse par l'équation de Sauerbrey $\Delta f = -K\Delta m$ [13]. L'inverse de la sensibilité théorique, K , calculée à partir des caractéristiques du quartz, vaut 5,45 ng.Hz⁻¹.cm⁻² [132].

La cellule sur laquelle est adapté le quartz est réalisée en PCTFE (poly(chlorotrifluoroéthylène)) et a une contenance de 20 mL. Une contre-électrode en Pt de 2 cm² et une électrode de référence complète le montage électrochimique à trois électrodes. Le contrôle électrochimique du quartz est assuré par un potentiostat/galvanostat PAR 273 connecté à un autre ordinateur. Les sorties extérieures du potentiostat permettant de suivre la charge et le potentiel sont connectées aux deux multimètres Keithley. Le circuit électrochimique est isolé de l'analyseur de réseau par une capacité (330 μ F). L'acquisition des données est effectuée avec des programmes Labview réalisés par nos propres soins.

La fenêtre en fréquence de l'analyseur de réseau est adaptée en fonction de l'échelle de changement de masse attendue. Pour les polymérisations, où les variations de masse sont importantes, des fenêtres en fréquence de 50 à 100 kHz sont utilisées, donnant respectivement des précisions en masse de 340 et 680 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour les réactions de cyclages redox des films déposés, des fenêtres plus réduites de 10 kHz en fréquence sont employées, donnant des précisions en masse de 68 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$.

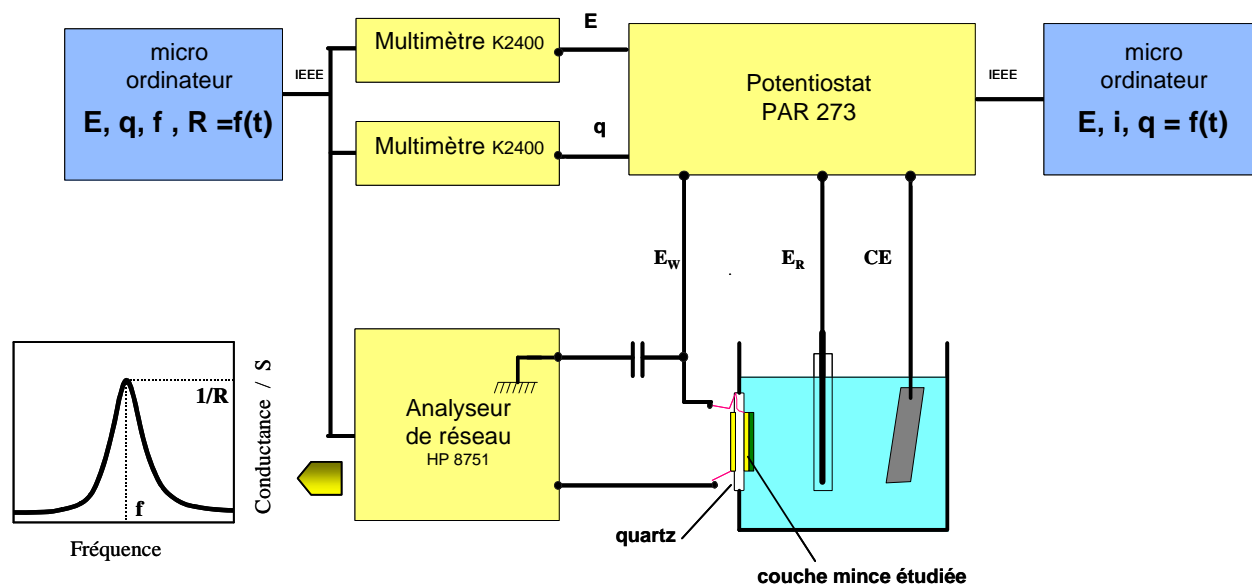


Figure.A.1 : Schéma du montage de la microbalance à quartz électrochimique.

Au niveau de la résistance, un signal bruité est généralement obtenu mais les fluctuations ne dépassent pas les 5 Ω . Les courbes peuvent être lissées à l'aide de moyens numériques classiques.

Une fois les résultats obtenus sous forme de tableaux de points fonction du temps, les variations de masse sont calculées en appliquant l'équation de Sauerbrey. Pour les cyclages redox, les grandeurs $\xi_{A^-} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S$ et $\xi_{C^+} + \frac{M_S}{M_{C^+A^-}} \xi_S$ peuvent être calculées à partir des données obtenues (cf Deuxième Chapitre II.2). Différents types de graphes peuvent alors être tracés en fonction du temps, de la charge ou bien du potentiel.

La méthode ayant des temps d'acquisition courts, il est possible d'appliquer des signaux carrés de potentiel avec une période de quelques secondes et de pouvoir ainsi suivre les variations des différents paramètres lors de dopages des films très rapides.

Pour les électropolymérisations, une solution électrolytique contenant le monomère est utilisée. La polymérisation peut être effectuée par voltammétrie cyclique ou bien par des méthodes potentiostatique ou galvanostatique. Une fois la polymérisation achevée, la solution est remplacée par l'électrolyte de cyclage. L'étude du cyclage est alors menée, après calibrage de l'analyseur de réseau.

- BIBLIOGRAPHIE -

1. J.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **34**, 862 (1961).
2. S.K. Deb, *Appl. Optics*, **supp. 3**, 192 (1969).
3. J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist, *Proc. SPIE*, **502**, 30 (1984).
4. J.M. Bell and J.P. Matthews, *Materials Forum*, **22**, 1 (1998).
5. F.G.K. Baucke, "Reflectance control of automotive mirrors", in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, p. 518, C.M. Lampert and C. Granqvist (Ed.); SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
6. J.R. Rumsey et al., Gentex Corporation, Patent 6170956, USA (2001).
7. R. Goldner, T.E. Haas and G. Wei, *Proc. Electrochem. Soc.*, **90**, 80 (1990).
8. D.E. Schmieder and G.W. Walker, *The Infrared and Electro-optics Systems Handbook, Vol. 7* ; SPIE Press, Bellingham (1993).
9. J.S. Hale and J.A. Woollam, *Thin Solid Films*, **339**, 174 (1999).
10. P. Topart and P. Hourquebie, *Thin Solid Films*, **352**, 243 (1999).
11. P. Chandrasekhar and T.J. Dooley, *Proceedings SPIE*, **2528**, 169 (1995).
12. P. Chandrasekhar, Ashwin-Ushas Corporation, Patent 5995273, USA (1999).
13. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
14. D.A. Buttry and M.D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).
15. M.A.M. Noël and P. Topart, *Anal. Chem.*, **66**, 484 (1994).
16. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism : Fundamentals and Applications* ; VCH, Weinheim (1995).
17. H.J. Byker, Gentex Corporation, Patent 4 902 108, USA (1990).
18. C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* ; Elsevier, Amsterdam (1995).
19. V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 886 (1978).
20. B.V. Faughnan, R.S. Crandall and P.M. Heyman, *R.C.A. Rev.*, **36**, 177 (1975).
21. P.J. Atkins, *Chimie Physique (6ème édition)* ; De Boek Université, Paris (1997).
22. J.H. Day, "Sciences and Technology of Thermo-chromic Materials", in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, p. 122, C.M. Lampert and C. Granqvist (Ed.); SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
23. H.J. Hoffmann, "Photochromic Glass", in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, p. 86, C.M. Lampert and C. Granqvist (Ed.); SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).

24. B.P. Jelle and G. Hagen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 1103 (1999).
25. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*; John Wiley & Sons, New York (1980).
26. J.-P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella, *Cinétique Electrochimique*; Hermann, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris (1996).
27. M.S. Wrighton and D.C. Bookbinder, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1081 (1983).
28. R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao and D. Fitzmaurice, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55**, 215 (1998).
29. J.M. Calvert, T.J. Manuccia and R.J. Nowak, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 951 (1986).
30. A.R. Haranahalli and D.B. Dove, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 791 (1980).
31. W.A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin and M.A. DePaoli, *Adv. Mater.*, **10**, 1522 (1998).
32. T.G. Rukavina, *Electrochemical Society Proceedings*, **96**, 36 (1997).
33. M.-C. Bernard, A. Hugot-Le Goff and W. Zeng, *Electrochimica Acta*, **44**, 781 (1998).
34. B.P. Jelle and G. Hagen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **58**, 277 (1999).
35. J.-G. Béraud and D. Deroo, *SPIE*, **1728**, 173 (1992).
36. J.O. Besenhard (Ed.), *Handbook of Battery Materials*; Wiley-VCH, Weinheim (1999).
37. O. Inganäs, C. Carlberg and T. Yohannes, *Electrochimica Acta*, **43**, 1615 (1998).
38. W.A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri and M.A. DePaoli, *Adv. Mater.*, **10**, 60 (1998).
39. E. Kim, K.-Y. Lee, M.-H. Lee, J.-S. Shin and S.B. Rhee, *Synth. Met.*, **85**, 1367 (1997).
40. S.P. Sapers, M.J. Cumbo, R.B. Sargent, V.P. Raksha, L.-S. Wang, R.B. Lahaderne and B.P. Hichwa, "Monolithic solid state electrochromic coatings for window applications"; Communication, *39th Annual Technical Conference*, (1996).
41. F.G.K. Baucke, *Solar Energy Mater.*, **16**, 67 (1987).
42. J.P. Desmond et al., Donnelly Corporation, Patent 6183119, USA (2001).
43. J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.J. Groot and N.J. Koeman, *Nature*, **380**, 231 (1996).
44. P. van der Sluis, M. Ouwerker and P.A. Duine, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3356 (1997).
45. M.K. Carpenter and R.S. Conell, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2464 (1990).
46. T. Kase, T. Miyamoto, T. Yoshimoto, Y. Ohsawa, H. Inaba and K. Nakase, "Performance of Tungstene Oxide/Prussian Blue Device", in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, p. 504, C.M. Lampert and C. Granqvist (Ed.); SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
47. R.J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 633 (1991).
48. C. Arbizzani, M.G. Cerroni and M. Mastragostino, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **56**, 205 (1999).
49. S.A. Sapp, G.A. Sotzing, J.L. Reddinger and J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **8**, 808 (1996).

50. J.S. Accetta and D.L. Shumaker (Ed.), *The Infrared and Electro-Optical Systems Handbook (8 volumes)* ; SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1993).
51. D. Pajani, *Mesures par Thermographie Infrarouge* ; ADD Editeur, Chatenay Malabry (France) (1989).
52. G. Gaussorgues, *La Thermographie Infrarouge* ; Lavoisier, Paris (1989).
53. J.S. Hale, M. DeVries, B. Dworak and J.A. Woollam, *Thin Solid Films*, **313-314**, 205 (1998).
54. C. Trimble, M. DeVries, J.S. Hale, D.W. Thompson, T.E. Tiwald and J.A. Woollam, *Thin Solid Films*, **355-356**, 36 (1999).
55. R.S. Kohlman and A.J. Epstein, , in *Handbook of Conducting Polymers*, p. 85, T.A. Stotheim, R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds (Ed.); Marcel Dekker, New York (1998).
56. L.B. Whitbourn and R.C. Compton, *Applied Optics*, **24**, 217 (1985).
57. A.M. Masulaitis and P. Chandrasekhar, *Proceedings SPIE*, **2528**, 190 (1995).
58. P. Chandrasekhar, , in *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach*, p. 57, (Ed.); Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).
59. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1089 (1977).
60. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach* ; Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).
61. M. Leclerc, "Assemblages Supramoléculaires à base de Dérivés du Polythiophène"; Communication, *8ème Journées Polymères Conducteurs*, Aussois, France (1999).
62. W. Lu, D. Zhou and G.G. Wallace, *Analytical Communications*, **35**, 245 (1998).
63. F. Jonas, W. Kraft and B. Muys, *Macromol. Symp.*, **100**, 169 (1995).
64. E. Ruckenstein and J.S. Park, *Polymer Composites*, **12**, 289 (1991).
65. K. Naishadham and P.K. Kabada, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **39**, 1158 (1991).
66. L. Olmédo, P. Hourquebie and F. Jousse, "Microwave Properties of Conductive Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties.*, p. 367, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley and Sons, (1997).
67. C. Iwakura, Y. Kajiya and H. Yoneyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1019 (1988).
68. M. Abdou and Z. Xie, *Synth. Met.*, **52**, 159 (1992).
69. D. Fichou, G. Horowitz and F. Garnier, *Springer Series in Solid-State Science*, **107**, 452 (1991).
70. J.C.W. Chien, , in *Polyacetylene : Chemistry, Physics and Material Science*, p. 597, (Ed.); Academic Press, (1984).
71. A.F. Diaz, J.F. Rubinson and H.B. Mark, , in *Advances in Polymer Science*, p. 113, (Ed.); Springer-Verlag, Berlin (1988).
72. L.W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J.F. Wolf, J.R. Jow and R.H. Baughman, *Synth. Met.*, **18**, 611 (1987).

73. T. Kabata, O. Kimura, S. Yoneyama and T. Ohsawa, *Progress in Batteries & Solar Cells*, **8**, 191 (1989).
74. J.C. Carlberg and O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L61 (1997).
75. T.F. Otero, "Artificial Muscles, Electrodisolution and Redox Processes in Conducting Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4*, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons, (1997).
76. E. Smela, *J. Micromech. Microeng.*, **9**, 1 (1999).
77. W.E. Price, A. Mirmohseni, C.O. Too, G.G. Wallace and H. Zhao, "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC Press, (1996).
78. J. Burroughes and D. Bradley, *Nature*, **347**, 539 (1991).
79. Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M.R. Andersson and O. Inganäs, *Synth. Met.*, **113**, 103 (2000).
80. J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi and G.B. Street, *Phys. Rev.*, **30**, 1023 (1984).
81. J. Guay and L.H. Dao, *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 135 (1989).
82. J.R. Reynolds, B. Sankaran, G.A. Sotzing, D.J. Irvin, J.A. Irvin, J.L. Reddinger and S.A. Sapp, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **413**, 373 (1996).
83. C. Arbizzani, M. Mastragostino and A. Zanelli, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **39**, 213 (1995).
84. H. Neugebauer and Z. Ping, *Mikrochim. Acta [Suppl.]*, **14**, 125 (1997).
85. H. Neugebauer, *Macromol. Symp.*, **94**, 61 (1995).
86. H. Neugebauer, A. Neckel, N.S. Sariciftci and H. Kuzmany, *Synth. Met.*, **29**, 185 (1989).
87. A. Neckel, *Mikrochim. Acta*, **Vol. III**, 263 (1987).
88. R. Kellner, H. Neugebauer, G. Nauer and A. Nackel, *Proc. SPIE*, **533**, 12 (1985).
89. M.-C. Pham, S. Aeiayach, J. Moslih, P. Soubiran and P.-C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **277**, 327 (1990).
90. R.G. Linford (Ed.), *Electrochemical Science and Technology of Polymers, vol. 2* ; Elsevier Applied Science, London (1987).
91. E. Smela and N. Gadegaard, *Adv. Mater.*, **11**, 953 (1999).
92. T.F. Otero and J. Rodriguez, "Electrochemomechanical and electrochemopositioning devices : artificial muscles", in *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*, p. 179, M. Aldissi (Ed.); Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1993).
93. I.W. Hunter and S. Lafontaine, *Technical Digest IEEE Solid State Sensors and Actuators Workshop*, 178 (1992).
94. C.A. Salzer, C.M. Elliott and S.M. Hendrickson, *Anal. Chem.*, **71**, 3677 (1999).
95. Q. Pei and O. Inganäs, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10507 (1992).
96. A. Della Santa, D. De Rossi and A. Mazzoldi, *Smart. Mat. Struct.*, **6**, 23 (1997).

97. R.H. Baughman, I.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, E.J. Plichta and C. Becht, "Micro electromechanical actuators based on conducting polymers", in *Topics in Molecular Organization and Engineering, Molecular Electronics*, p. 267, P.I. Lazarev (Ed.); Kluwer, Dordrecht (1991).
98. C. Barbero, M.C. Miras, R. Kötz and O. Haas, *Solid State Ionics*, **60**, 167 (1993).
99. M.J. Henderson, H. French, A.R. Hillman and E. Vieil, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 631 (1999).
100. T. Matencio, M.-A. De Paoli, R.C.D. Peres, R.M. Torresi and S.I. Cordoba De Torresi, *Synth. Met.*, **72**, 59 (1995).
101. R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, T. Matencio and M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, **72**, 283 (1995).
102. K. Naoi, M. Lien and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991).
103. T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez and C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 369 (1992).
104. S.L. de Albuquerque Maranhão and R.M. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4179 (1999).
105. H. Varela and R.M. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 665 (2000).
106. V.E. Bottom, *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*; Van Nostrand Reinhold Electrical / Computer Science and Engineering Series, New York (1982).
107. D.A. Buttry, "Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry.", in *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances, Vol. 17*, p. 1, A.J. Bard (Ed.); Marcel Dekker, New York (1991).
108. L. Bruschi, G. Delfitto and G. Mistura, *Review of Scientific Instruments*, **70**, 153 (1999).
109. S.J. Martin and G.C. Frye, *Ultrason. Symp.*, 393 (1991).
110. P.A. Topart, M.A.M. Noël and H.D. Liess, *Thin Solid Films*, **239**, 196 (1994).
111. S.J. Martin, V.E. Granstaff and G.C. Frye, *Anal. Chem.*, **63**, 2272 (1991).
112. R. Beck, U. Pittermann and K.G. Weil, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, 453 (1992).
113. G.S.C. Bose, S. Basak and K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9899 (1992).
114. C. Kvarnström, R. Bilger, A. Ivaska and J. Heinze, *Electrochimica Acta*, **43**, 355 (1998).
115. P.A. Topart, *Applications of the Quartz Crystal Microbalance to the Characterization of Thin Conducting Polymer Films used for Vapor Detection*; Thèse, Universität des Bundeswehr München, Fakultät für Elektrotechnik, München (1993).
116. J. Guay, R. Paynter and L.H. Dao, *Macromol.*, **23**, 3598 (1990).
117. K.G. Neoh, E.T. Kang and K.L. Tan, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6777 (1992).
118. T. Yamamoto, S.-B. Kim and T. Maruyama, *Chemistry Letters*, 413 (1996).
119. U. Hayat, P.N. Bartlett, G.H. Dodd and J. Barker, *J. Electroanal. Chem.*, **220**, 287 (1987).
120. N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin and G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, **255**, 97 (1988).
121. H. de Santana and M.L.A. Temperini, *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 485 (1996).

122. L.H. Dao, J. Guay and M. Leclerc, *Synth. Met.*, **29**, E383 (1989).
123. P. Chandrasekhar, R.G. Thorne and R.M. Hochstrasser, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1661 (1991).
124. S.-B. Kim, K. Harada and T. Yamamoto, *Macromol.*, **31**, 988 (1998).
125. H. de Santana, J.d.R. Matos and M.L.A. Temperini, *Polym. J.*, **30**, 315 (1998).
126. H. Yang and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 87 (1991).
127. F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze and M. Dietrich, Bayer Aktiengesellschaft, Patent 5035926, USA (1991).
128. M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 87 (1994).
129. Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog and O. Inganäs, *Polymer*, **35**, 1347 (1994).
130. N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J.-J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix and P.-C. Lacaze, *Langmuir*, **15**, 2566 (1999).
131. A.R. Hillman, "Polymer Modified Electrodes : Preparation and Characterization", in *Electrochemical Science and Technology of Polymers, Vol. 1*, p. 103, R.G. Linford (Ed.); Elsevier Applied Science, London (1987).
132. P.A. Topart and M.A.M. Noël, *Anal. Chem.*, **66**, 2926 (1994).

Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable.

L'objectif de la thèse est de réaliser des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable dont les propriétés électro-optiques sont conférées par un polymère conducteur. En effet, l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes, dont l'une est le polymère conducteur, doit permettre de moduler la signature infrarouge du dispositif en bande II (3-5 μm) et III (8-12 μm), par modifications réversibles des propriétés optiques du polymère conducteur.

La couche mince de polymère conducteur est électrochimiquement déposée sur une membrane microporeuse dorée, réfléchissante vis à vis du rayonnement incident. Le polymère conducteur passant d'un état optique transparent à absorbant lors du processus électrochimique de dopage-dédopage engendre alors le contraste. Deux polymères conducteurs ont été étudiés : la polydiphénylamine et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

Le cyclage électrochimique des couches minces de polymères conducteurs met en évidence des effets de gonflement réversibles qui dépendent principalement de la nature du dopant et de l'électrolyte de cyclage. L'analyse de l'impédance d'une microbalance à quartz électrochimique, sur lequel est déposé le polymère, a permis de suivre in situ les changements de masse et de morphologie du film pendant les cycles d'oxydoréduction. Les insertions et les désinsertions des différentes espèces chimiques (ions et molécules de solvant) lors des processus redox ont ainsi pu être quantifiées. L'influence de la nature du dopant, l'effet de la nature de l'électrolyte de cyclage, ainsi que le type de signal électrique appliqué (triangulaire ou carré) ont été étudiés.

Des dispositifs électrochromes flexibles à base de membranes poreuses et de polymères conducteurs ont été assemblés. Nous avons pu alors montrer que le contraste réversible obtenu dans le moyen infrarouge était lié aux mouvements d'insertion et de désinsertion des espèces chimiques mis en évidence à l'aide de la microbalance à quartz.

MOTS CLEFS : *Polymères conducteurs, Dispositifs électrochromes, Infrarouge, Microbalance à quartz, Dopage électrochimique.*

Optimization of the electro-optical properties of conducting polymers for flexible electrochromic systems with controllable infrared signature.

The purpose of this work is to realize flexible electrochromic displays with controllable infrared signature with a conducting polymer as the electro-optical active layer. The application of an electric potential difference between two electrodes, one being the conducting polymer, allows to modulate the infrared signature in the band II (3-5 μm) and in the band III (8-12 μm) in the infrared. The effect originates from reversible changes of the optical properties of the conducting polymer.

The thin layer of conducting polymer is electrodeposited on a gilded microporous membrane, which reflects the incident radiation. The conducting polymer changes from a transparent optical state to an absorbing optical state during its electrochemical doping-dedoping process and generates the optical contrast. Two conducting polymers have been studied: the polydiphenylamine and the poly(3,4-ethylenedioxythiophene).

The electrochemical cycling of the thin layer of conducting polymers shows reversible swelling that mainly depends on the nature of the dopant and of the employed electrolyte. The analysis of the impedance of an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) covered with the conducting polymer allows to follow in situ mass variations and morphological changes of the film during redox switching. The insertion and the ejection of chemical species (ions and solvent molecules) during the redox process can be quantified. The influence of the dopant, the electrolyte and also the electric signal type (triangular or square signals) have been investigated.

Flexible electrochromic systems based on microporous membranes and conducting polymers have been realized. As revealed by the EQCM experiments, the reversible contrast in the mid infrared is linked to the insertion and the ejection of chemical species in the film.

KEYWORDS : *Conducting polymers, Electrochromic displays, Infrared, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, Electrochemical doping.*

DISCIPLINE : Chimie-Physique

LABORATOIRE :

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Optiques, Service de Conception des Matériaux et Furtivité, Commissariat à l'Énergie Atomique, Le Ripault.
DMAT/SCMF/LIMO, CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.