



**HAL**  
open science

# Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur

Abdelaadim Danine

## ► To cite this version:

Abdelaadim Danine. Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0085 . tel-01371593

**HAL Id: tel-01371593**

**<https://theses.hal.science/tel-01371593>**

Submitted on 26 Sep 2016

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

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

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

ÉCOLE DOCTORALE  
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Abdelaadim, DANINE

**VERS UN AFFICHEUR ÉLECTROCHROME SUR PAPIER :  
ÉLECTRONIQUE IMPRIMÉE POUR L'EMBALLAGE  
SÉCURISÉ DU FUTUR**

Sous la direction de : Aline, ROUGIER  
(co-directeur : Guy, CAMPET)

Soutenue le 23 septembre 2014

Membres du jury :

M. TOUPANCE, Thierry	Professeur Université de Bordeaux	Président
Mme. BOULANGER, Clotilde	Professeure Université de Lorraine	Rapporteur
M. SAADOUNE, Ismael	Professeur Université Cadi Ayyad	Rapporteur
M. BRAHA-LONCHANT, Max	Président-directeur général L&D-Annonay	Examineur
M. EYMIN-PETOT-TOURTOLLET, Guy	Ingénieur CTP-Grenoble	Examineur
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche CNRS-ICMCB	Examineur
M. MEZZANE, Daoud	Professeur Université Cadi Ayyad	Examineur
M. CAMPET, Guy	Directeur de recherche CNRS-ICMCB	Directeur de thèse
Mme. ROUGIER, Aline	Directeur de recherche CNRS-ICMCB	Directrice de thèse



## **Remerciements**

Ce travail de thèse a été réalisé dans le groupe Oxydes et électro-céramiques architecturées pour l'énergie et l'électronique à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS UPR 9048). Je tiens à remercier en premier lieu, Monsieur Claude DELMAS, Directeur de Recherche CNRS émérite, ancien directeur de l'ICMCB pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Mario MAGLIONE, Directeur de Recherche CNRS, directeur actuel de l'ICMCB qui m'a fait l'honneur de lire mon manuscrit de thèse et de participer au jury en tant qu'examinateur.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre du projet ANR-PEPS. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Guy EYMIN-PETOT-TOURTOLLET, Ingénieur au Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble, pour ses qualités scientifiques, pour ses compétences de coordination et pour sa forte volonté à mener à bien le projet PEPS, sans oublier sa sympathie pendant les réunions semestrielles du projet et son accueil chaleureux qu'il m'a accordé lors de mes séjours à Grenoble. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Thierry TOUPANCE, Professeur à l'Université de Bordeaux et président de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, pour la collaboration, pour les aides, pour les conseils et surtout pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble tout au long de ma thèse. J'ai été également très honoré qu'il accepte de présider mon jury de thèse.

Je souhaite remercier vivement Madame Clotilde BOULANGER, Professeure à l'Université de Lorraine, et Monsieur Ismael SAADOUNE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse en qualité de rapporteurs et d'avoir consacré de leur temps malgré toutes leurs occupations.

Je tiens à remercier en particulier Monsieur Max BRAHA-LONCHANT, Président-directeur général de la papeterie Luquet & Duranton à Annonay, et Monsieur Daoud MEZZANE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech d'avoir accepté de juger ce travail mais également pour les échanges très enrichissants que nous avons eus, et pour leurs sympathies. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

---

Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance à Madame Aline ROUGIER, Directrice de Recherche CNRS, qui a dirigé ce travail. Un immense merci pour ta gentillesse, pour ta patience, pour tes conseils avisés et pour tes remarques toujours pertinentes. Merci pour ta disponibilité malgré les multiples responsabilités associées à la direction du groupe 1 et de l'Institut et à tes fréquents déplacements. Merci aussi pour ton côté humain et surtout pour ta chaleureuse hospitalité à mon égard. Il a été très enrichissant mais aussi très agréable de travailler avec toi depuis mon stage PFE jusqu'au doctorat.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, pendant mes deux premières années de thèse, Monsieur Guy CAMPET Directeur de Recherche CNRS retraité, pour l'aide, pour le soutien, pour l'attention que tu as porté à mes travaux de thèse et pour ton amitié. Merci aussi de tes efforts consacrés afin de m'offrir une bonne installation sur Bordeaux sans oublier ta sympathie et tes blagues marrantes.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Jean Claude GRENIER, Directeur de Recherche émérite au CNRS, pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé dans son groupe 1 dès mon arrivée à l'ICMCB mais aussi pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ma thèse.

Ce travail est le résultat d'un travail d'équipe, et de collaboration avec de nombreuses personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu être mené à terme. Mes remerciements vont en particulier: à Cyril FAURE pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences et de son expertise au cours de ce travail et du soutien qu'il m'a accordé le moment où nous partageons le même bureau, à Ludmila COJOCARU pour les manips de « *Doctor Blade* » que nous avons réalisées ensemble et à Laura MANCERIU pour l'aide, pour les différentes discussions (malgré les engueulades parfois). Merci à Pascal XAVIER, Jean-Marc DUCHAMP, Tan-phu VUONG et Philippe BENECH, Professeurs à l'Université Joseph-Fourier à Grenoble, pour leurs compétences dans le domaine radiofréquence et aussi pour les bons moments que nous avons partagés au cours des trois années du projet PEPS. Merci également à Inès KHARRAT pour les mesures d'impédance et pour son accueil à chacun de mes séjours à l'IMEP-LAHC de Grenoble, à Anastasia DELATTRE, Ingénieur au CTP, pour m'avoir montré les gestes du « très bon chimiste » et pour sa bonne humeur, et à David GUERIN, Ingénieur de recherche au CTP pour la caractérisation des substrats papier. Merci également à Rémi GRODZKI, représentant de l'ANR pour ses fructueuses discussions et pour l'intérêt qu'il a porté aux travaux réalisés dans le cadre du projet.

---

## *Remerciements*

---

J'exprime mon entière reconnaissance à Christine LABRUGERE pour les mesures AFM et XPS et aussi pour son amitié, à Alexandre FARGUES pour les mesures optiques et pour sa gentillesse. Merci à Sonia BUFFIERE pour l'imagerie MEB et MET et à Eric LEBRAUD pour les analyses RX. Merci aussi à Aurélien FLURA pour toute l'aide qu'il m'a procuré dans l'analyse des spectres d'impédance électrochimique.

Je tiens à remercier tous les membres de groupe 1 pour leur aide et le plaisir que j'ai eu à venir travailler chaque jour. Merci beaucoup à Michel POUCHARD, Professeur émérite à l'Université de Bordeaux et membre de l'Académie des Sciences, pour sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour son partage de paillasse et de fours, mais aussi à Fabrice MAUVY, Jean Marc BASSAT, Antoine VILLESUZANNE, Michael POLLET, Olivier TOULEMONDE, Sébastien FOURCADE, Laëtitia ETIENNE et Mohammed GOUNE pour leur sympathie et leurs amitiés. Merci également à Mathias, Alexandre, Pierre (pour les matchs de tennis), Clément, Madhu, Liv, Filou, Blanche, Lucile, Johann, Aurélien (chamois), Quentin, David, Alexis, pour les bons moments passés ensemble.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel de l'Institut qui a contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail : Manuel, Lydia, Stéphane, Sandrine, Alain, Jacques, Fabien, Carole, Christine, Sylvie, Virginie, Frédérique.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui ont rendu mon séjour au laboratoire très agréable. Je pense notamment à Nico, Dominique, Edgar, Marjorie, Rodolphe, Lionel, Ghislaine, Marie-Hélène. Je n'oublie pas non plus le groupe 5.

Je remercie tout particulièrement mon cher père et ma chère mère qui m'ont soutenu et qui ont contribué très fortement à ce que je puisse mener des études aussi longues. Mes remerciements vont également à ma famille d'accueil à Bordeaux qui m'a accueilli très chaleureusement, je pense à Aline, Nico, Odette, Georges, Augustin, Maxime, Valérie et Armand. Je remercie mon frère et mes sœurs et leurs petits mignons pour le soutien et les encouragements qu'ils m'ont donnés durant toutes ces années passées loin de la chaleur fraternelle.

Enfin, je ne sais comment exprimer ma reconnaissance à ma petite femme Asmaa pour son soutien sans faille, sa patience, son aide tout au long de ces trois années et jusqu'aujourd'hui.

---

---

---

## Liste des abréviations

### Composants :

PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
SPi	Substrat Papier « i »
WO <sub>3</sub> <sup>Ald.</sup>	Poudre d'oxyde de tungstène de la compagnie Aldrich
WO <sub>3</sub> <sup>Syn.</sup>	Poudre d'oxyde de tungstène synthétisée au laboratoire
WO <sub>3</sub> <sup>Ald.UV</sup>	Film mince d'oxyde de tungstène « Aldrich » traité sous UV
WO <sub>3</sub> <sup>Syn.UV</sup>	Film mince d'oxyde de tungstène « synthétisé » traité sous UV
BP	Bleu de Prusse
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEDOT :PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PC	Papier Calque
NFC	NanoFibrilles de Cellulose

### Electrolytes :

LiI/BMII	Iodure bis(1-Butyl-3-Méthylimidazolium) de l'iodure de lithium
HTFSI/BMITFSI	1-Butyl-3-Méthylimidazolium bis(TriFluorométhaneSulfonyl)Imide de l'hydrogène
LiTFSI/BMITFSI	1-Butyl-3-Méthylimidazolium bis(TriFluorométhaneSulfonyl)Imide de lithium
NGC	(0,1 M) NaCl. 50 % (Gélatine, NFC)

### Afficheurs électrochromes :

D4 <sub>LP</sub>	PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3
D3 <sub>LP</sub>	PET/PEDOT:PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3
D4 <sub>LV</sub>	PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3
D4 <sub>BV</sub>	PET/ITO/PEDOT/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3
D3 <sub>BV</sub>	PET/PEDOT:PSS/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3
D3 <sub>BVA</sub>	Air/PEDOT:PSS/BMITFSI. 80 % vernis UV/Ag/SP3
D4 <sub>LP</sub> G	PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag (Grille)/SP3
D4 <sub>LP</sub> M	PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

---

## Liste des abréviations

---

D5<sub>LP</sub>MT PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/TiO<sub>2</sub>-viologènes/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

D4<sub>BV</sub>PC (i) PET/PEDOT:PSS (carré)/Ag (Grille)/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/PC

D4<sub>BV</sub>PC (ii) PET/PEDOT:PSS ("smiley")/Ag (Grille)/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/PC

D4<sub>NGC</sub> PET/PEDOT:PSS/(0,1 M) NaCl. 50 % (Gélatine, NFC)/Ag/SP3

D<sub>NGC</sub>A Air/(0,1 M) NaCl. 50 % (Gélatine, NFC)/PEDOT:PSS/Ag/SP3

### Techniques utilisées :

AFM Microscope à Force Atomique

BJH Baret, Joyner, Halenda

BET Brunauer, Emmett, Teller

DRX Diffraction de Rayons X

EIS Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

MEB Microscope Electronique à Balayage

MET Microscope Electronique en Transmission

CV Voltampérométrie cyclique

CA Chronoampérométrie cyclique

WiFi "Wireless Fidelity"

---

# **Sommaire**

---



## Sommaire

Introduction générale.....	15
Références bibliographiques .....	21

### CHAPITRE I : Etat de l'art et contexte de l'étude

#### Partie A : Dispositifs électrochromes et leur préparation : Etat de l'art ..... 25

I. Généralités sur les systèmes électrochromes .....	27
I. 1. Matériaux transparents conducteurs.....	28
I. 2. Matériaux électrochromes .....	28
I. 2. 1. Matériaux inorganiques.....	29
I. 2. 2. Matériaux polymères.....	31
I. 2. 3. Autres familles de matériaux électrochromes .....	33
I. 2. 3. 1. Les viologènes.....	33
I. 2. 3. 2. Le Bleu de Prusse.....	34
I. 3. L'électrolyte .....	35
I. 3. 1. Electrolytes liquides .....	36
I. 3. 2. Electrolytes polymérisés .....	37
I. 3. 3. Electrolytes solides .....	37
II. Préparation des dispositifs électrochromes par méthodes de dépôt en couches minces à température ambiante .....	37
II. 1. Méthodes de dépôt.....	38
II. 1. 1. Pulvérisation cathodique.....	38
II. 1. 2. Jet d'encre .....	39
II. 1. 3. Sérigraphie.....	40
II. 1. 4. Flexographie .....	41
II. 1. 5. Scalpel « Doctor Blade » .....	42
III. Caractérisations électrochromes .....	42
III. 1. Caractérisations électrochimiques .....	43
III. 1. 1. Voltampérométrie cyclique (CV).....	43
III. 1. 2. Chronoampérométrie cyclique (CA) .....	44
III. 2. Propriétés optiques .....	44
III. 2. 1. Mesure optique par réflexion.....	44
III. 2. 2. Mesure de chromaticité dans l'espace colorimétrique .....	46
III. 3. Performances électrochromes.....	47
III. 3. 1. Temps de commutation et effet mémoire.....	47
III. 3. 2. Energie et puissance d'activation .....	48

#### Partie B : Projet PEPS ..... 51

I. Projet ANR PEPS.....	53
II. Choix des papiers.....	55
Références bibliographiques .....	58

### CHAPITRE II : Nouvelle voie d'élaboration de films minces de WO<sub>3</sub> pour la réalisation de dispositifs électrochromes sur substrat papier

#### Partie A : Synthèse et caractérisation de films minces de WO<sub>3</sub> ..... 71

I. Caractérisation des poudres de WO <sub>3</sub> précurseur .....	73
I. 1. Différents types de nanoparticules de WO <sub>3</sub> .....	73
I. 1. 1. Etude structurale .....	74
I. 1. 2. Etude morphologique .....	75

---

I. 1. 3. Etude de la micro-texture des poudres de WO <sub>3</sub> .....	76
I. 2. Conclusion .....	77
II. Préparation des films minces de WO <sub>3</sub> .....	77
II. 1. Premiers essais .....	77
II. 2. Préparation de films minces de WO <sub>3</sub> par la technique de « Doctor Blade » .....	78
II. 2. 1. Préparation de l'encre .....	78
II. 2. 2. Traitement UV .....	80
II. 2. 3. Rôle du traitement UV .....	81
III. Caractérisations des films .....	82
III. 1. Etude par microscopie électronique à balayage des films minces de WO <sub>3</sub> .....	82
III. 2. Etude par diffraction des rayons X des films minces de WO <sub>3</sub> .....	84
IV. Conclusion .....	84
<b>Partie B : Etude des propriétés électrochromes des films minces de WO<sub>3</sub> et des dispositifs correspondants .....</b>	<b>87</b>
I. Propriétés électrochromiques des films minces WO <sub>3</sub> <sub>Ald.UV</sub> et WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub> .....	89
I. 1. Caractérisation en électrolyte lithié à base de LiI dans BMII .....	89
I. 2. Caractérisation du comportement électrochrome en électrolyte protonique à base de (0,3 M) HTFSI/BMITFSI .....	90
I. 2. 1. Films minces de WO <sub>3</sub> déposés sur substrat verre/ITO .....	91
I. 2. 1. 1. WO <sub>3</sub> <sub>Ald.UV</sub> .....	91
I. 2. 1. 2. WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub> .....	92
I. 2. 2. Films minces de WO <sub>3</sub> déposés sur substrat flexible PET/ITO .....	94
I. 2. 2. 1. WO <sub>3</sub> <sub>Ald.UV</sub> .....	94
I. 2. 2. 2. WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub> .....	95
I. 2. 3. Films minces de WO <sub>3</sub> déposés sur substrat papier/Ag .....	96
I. 2. 3. 1. Comparaison du comportement électrochrome des films minces de WO <sub>3</sub> <sub>Ald.UV</sub> et WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub> .....	97
I. 2. 3. 2. Etude de durabilité des films minces de WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub> .....	100
I. 3. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X .....	102
II. Dispositifs électrochromes sur substrat papier .....	105
II. 1. Réalisation des dispositifs .....	105
II. 1. 1. Propriétés électrochromes du dispositif WO <sub>3</sub> // NiO .....	106
II. 1. 1. 1. Avant assemblage .....	106
II. 1. 1. 2. Après assemblage .....	107
II. 1. 2. Propriétés électrochromes du dispositif WO <sub>3</sub> // BP .....	108
II. 1. 2. 1. Avant assemblage .....	108
II. 1. 2. 2. Après assemblage .....	108
II. 2. Conclusion .....	110
Références bibliographiques .....	112
<b>CHAPITRE III : Dispositifs électrochromes à architecture simplifiée</b>	
<b>Partie A : Nouveaux dispositifs électrochromes à architecture simplifiée à base d'une contre-électrode métallique .....</b>	<b>117</b>
I. Caractérisation des dispositifs électrochromes commerciaux .....	119
I. 1. Dispositif ACREO® .....	119
I. 2. Dispositif NTERA® .....	120
II. Nouvelle génération de dispositifs électrochromes à architecture simplifiée .....	122
II. 1. Dispositif à quatre couches (D4) .....	123
II. 2. Dispositif à trois couches (D3) .....	123

II. 3. Dispositif à configuration horizontale .....	124
II. 4. Caractéristiques des matériaux utilisés .....	125
II. 4. 1. Matériau électrochrome EC1 .....	125
II. 4. 2. Electrolyte .....	125
II. 4. 3. Matériau de contre électrode métallique .....	125
II. 5. Mécanisme proposé .....	126
III. Conclusion .....	127

**Partie B : Réalisation et caractérisation des dispositifs électrochromes simplifiés à 4 et 3 couches pour le projet PEPS .....** 129

I. Caractérisation électrochimique et optique des matériaux constituant les dispositifs électrochromes avant assemblage .....	131
I. 1. Matériaux polymères électrochromes à base de PEDOT .....	131
I. 1. 1. PEDOT sur substrat PET/ITO .....	131
I. 1. 2. PEDOT :PSS sur substrat PET .....	132
I. 1. 3. Bilan .....	133
I. 2. Contre électrode métallique : film de Cu sur papier SP3 .....	134
I. 3. Contre électrode métallique : film d'Ag sur papier SP3 .....	134
I. 3. 1. Caractérisation des films d'Ag déposés sur SP3 .....	134
I. 3. 2. Cyclage électrochimique .....	135
I. 4. Préparation et caractérisation des afficheurs électrochromes simplifiés après assemblage .....	136
I. 4. 1. Dispositif à 4 couches .....	137
I. 4. 1. 1. Assemblage de l'afficheur D4 <sub>LP</sub> .....	137
I. 4. 1. 2. Caractérisation électrochrome .....	138
I. 4. 1. 3. Etude de durabilité .....	141
I. 4. 2. Dispositif à 3 couches (D3) .....	142
I. 4. 2. 1. Assemblage de l'afficheur D3 <sub>LP</sub> .....	142
I. 4. 2. 2. Caractérisation électrochrome .....	143
I. 4. 2. 3. Etude de durabilité .....	146
I. 5. Mesures d'impédance par spectroscopie électrochimique (EIS) .....	147
I. 5. 1. Couche électrolytique : (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA .....	147
I. 5. 2. Dispositif complet D4 <sub>LP</sub> .....	148
I. 5. 3. Dispositif complet D3 <sub>LP</sub> .....	150
I. 6. Conclusion .....	151
II. Calcul du temps de commutation et de l'énergie à partir des propriétés électrochromes de l'afficheur à 4 couches D4 <sub>LP</sub> .....	152
II. 1. Avant cyclage .....	152
II. 1. 1. Temps de coloration/décoloration et énergie d'activation .....	152
II. 1. 2. Effet "mémoire" ou temps d'auto-décoloration .....	153
II. 2. Après cyclage .....	154
II. 2. 1. Propriétés optiques après cyclage .....	154
II. 2. 2. Temps de coloration/décoloration et énergie consommée .....	154
II. 2. 3. Morphologie du dispositif .....	155
II. 2. 3. 1. Microscopie électronique à balayage .....	155
II. 2. 3. 2. Microscope à force atomique .....	156
III. Conclusion .....	157
Références bibliographiques .....	159

**CHAPITRE IV : Optimisation des afficheurs électrochromes dans le cadre de projet PEPS**

I. Optimisation de la résistance interne des afficheurs électrochromes PEPS .....	163
I. 1. Electrolyte à base de BMITFSI .....	163
I. 1. 1. Etude en milieu liquide .....	163

I. 1. 2. Optimisation de la composition BMITFSI-vernis UV .....	167
I. 1. 3. Réalisation des afficheurs à base de BMITFSI-vernis UV .....	168
I. 1. 3. 1. Etude préliminaire .....	168
I. 1. 3. 2. Impression des afficheurs par flexographie .....	169
I. 1. 4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance des afficheurs réalisés .....	171
I. 1. 5. Bilan .....	175
I. 2. Modification des matériaux d'électrodes .....	176
I. 2. 1. Contre électrode sous forme de grille .....	177
I. 2. 2. Electrode de travail sous forme de pixels .....	178
I. 2. 3. Bilan .....	181
I. 3. Afficheurs sur substrats tout-papier (Papier SP3 vs Papier calque (PC)) .....	182
I. 3. 1. Préparation des afficheurs .....	182
I. 3. 2. Etude électrochimique .....	183
I. 3. 3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance .....	184
II. Modélisation de l'énergie .....	186
II. 1. Modélisation de l'énergie WiFi .....	186
II. 2. Utilisation de la source de puissance WiFi pour le prototype complet .....	188
II. 3. Bilan .....	190
III. Matériau d'électrolyte prometteur pour des systèmes écologiques .....	191
III. 1. Etude électrochimique du PEDOT dans NaCl dilué .....	191
III. 2. NaCl-Gélatine et systèmes réactivables .....	192
III. 2. 1. Préparation du gel .....	192
III. 2. 2. Préparation des dispositifs .....	193
III. 2. 2. 1. Dispositif D <sub>4NGC</sub> .....	193
III. 2. 2. 2. Dispositif D <sub>NGCA</sub> réactivable .....	194
IV. Conclusion .....	195
Références bibliographiques .....	197
Conclusion générale .....	199
Annexes .....	205
A. I. Adsorption-désorption d'azote (BET) .....	207
A. II. Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	208
A. III. Stabilité électrochimique de l'électrolyte (0,2 éq) LiI/BMII .....	208
A. IV. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	209
A. V. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	210
Références bibliographiques .....	212

---

## **Introduction générale**



Au cours de ces dernières années, la technologie de l’affichage a connu des progrès très marquants, notamment avec l’apparition d’une nouvelle génération de dispositifs flexibles basés essentiellement sur l’électronique imprimée. Parmi ces dispositifs, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [1] sont largement employées dans les domaines de l’éclairage et de l’affichage [2,3] (figure 1, « OLED ») [1,4]. Cependant leur forte consommation d’énergie et le coût élevé de leur mise en œuvre sont des freins à leur utilisation.

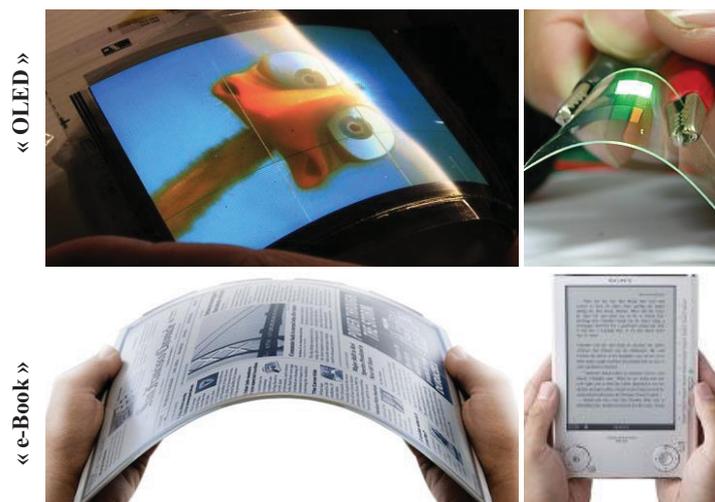


Figure 1 : Exemples de dispositifs flexibles, « OLED » [1,4] et « e-Book » [6,7]

Les encres électrophorétiques utilisées dans la fabrication des livres électroniques comme les « e-Book », possèdent également des caractéristiques très intéressantes [5] (figure 1, « e-Book ») [6,7]. Toutefois, elles commutent pour des tensions élevées entre | 20 V | et | 40 V |.

Afin de limiter cette contrainte, liée à la tension de fonctionnement, le monde de l’industrie s’oriente aujourd’hui de plus en plus vers des systèmes économiques en termes d’énergie et de mise en œuvre. Parmi eux, les dispositifs électrochromes, qui présentent la caractéristique de modifier leur propriété optique sous l’effet d’une tension électrique, sont des candidats de choix. Mis en évidence, pour la première fois, par S. Deb en 1969 [8], et commercialisés à la fin des années 80, jusque très récemment leurs applications concernaient principalement le domaine du visible. Les plus courantes, illustrées sur la figure 2, sont les vitrages intelligents pour les bâtiments [9], les visières de casques électrochromes [10], les lunettes de soleil intelligentes « smart sunglasses » [11], les toits automobiles proposés en 2005 par la société Saint-Gobain Sekurit [12], l’affichage électrochrome qui peut remplacer

les afficheurs électroniques aux LEDs et plus récemment les rideaux en textile électrochrome [13].

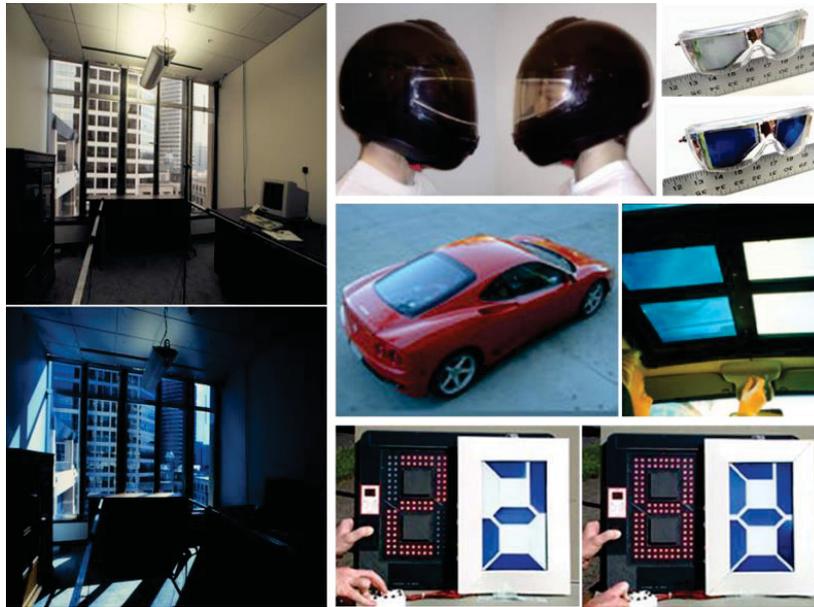


Figure 2 : Exemples de dispositifs électrochromes [9-12]

Des applications dans le domaine de l'infrarouge se développent de plus en plus, telles que la protection thermique (application spatiale pour satellites [14]) ou la furtivité infrarouge [15].

Dans le cadre du développement de l'électronique imprimée sur substrat flexible, la société NTERA<sup>®</sup> propose des afficheurs électrochromes multicouches (figure 3, NTERA<sup>®</sup>) [16], basés en particulier sur la commutation d'une électrode nanostructurée à base d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Celui-ci contient des molécules de viologènes adsorbées à la surface de ses grains, entraînant un changement de contraste du blanc au bleu foncé.



Figure 3 : Exemples de dispositifs NTERA<sup>®</sup> [16] et ACREO<sup>®</sup> [17]

Un second système électrochrome souple, basé sur la juxtaposition de deux matériaux électrochromes de même nature imprimés par la technique « roll-to-roll », est développé par la société ACREO<sup>®</sup> [17] (figure 3, ACREO<sup>®</sup>). L'inconvénient majeur de ce type d'afficheur réside dans son architecture horizontale, qui engendre une forte chute de tension au sein du système électrochrome, elle-même liée au libre parcours moyen élevé que doivent effectuer les ions de l'électrolyte pour migrer d'une électrode à l'autre. En comparaison avec les technologies antérieures (figure 2), il faut noter que les afficheurs NTERA et ACREO nécessitent un moindre besoin en tension électrique ( $U \leq |2 \text{ V}|$ ) pour leur fonctionnement.

L'application ciblée dans le cadre de notre étude concerne la réalisation d'un système, intégrant un afficheur électrochrome, pour une solution de protection anti-contrefaçon en électronique imprimée. La finalité du projet consiste en un afficheur qui va s'activer grâce à l'énergie apportée par un téléphone portable mis dans un environnement proche et relayé par un système d'antenne. La puissance électrique ainsi récupérée permet d'alimenter l'afficheur électrochrome via le circuit électronique qui les sépare. Ce travail de recherche partenarial, entre trois organismes de recherche (CTP, IMEP, ICMCB,) et deux entreprises (Luquet & Duranton, PYLOTE), s'est effectué dans le cadre du projet ANR-PEPS (Printed Electronics for future Secured Packaging), coordonné par Guy Eymine-Petot-Tourtollet du CTP.

Ce mémoire de thèse est scindé en quatre chapitres. Le premier chapitre portera principalement sur l'état de l'art de l'électrochromisme et le contexte du projet PEPS. Ainsi, parmi les différentes classes de matériaux, deux matériaux électrochromes seront particulièrement décrits à savoir l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  et le Poly(3,4-éthylène dioxythiophène). De plus, les méthodes de préparation en couches minces sur substrat souple ainsi que les critères de mérite des systèmes électrochromes seront également introduits. Nous détaillerons enfin la finalité du projet PEPS et les tâches de chaque partenaire.

Dans le second chapitre, nous développerons une nouvelle voie d'élaboration de films minces de  $\text{WO}_3$  par « *Doctor Blade* » à température ambiante. Les caractéristiques morphologiques et structurales de ces films ainsi que les propriétés électrochromes des dispositifs électrochromes complets préparés à partir de ces couches seront ensuite présentées.

Le troisième chapitre présentera l'ensemble des travaux qui ont conduit à la simplification des dispositifs électrochromes classiques, grâce à l'utilisation de polymères électrochromes conducteurs et l'incorporation des contre-électrodes métalliques. Des systèmes novateurs ont été obtenus fonctionnant à faible tension électrique, mettant en

évidence de nouveaux processus électrochimiques proposés à l'aide des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Après une mise au point expérimentale approfondie sur les voies d'élaboration des afficheurs électrochromes déposés sur substrat papier, le quatrième chapitre regroupera différentes étapes d'optimisation et de caractérisation d'impédance des systèmes électrochromes réalisés. Les performances électrochimiques et optiques des afficheurs électrochromes améliorés, seront discutées pour aboutir à la proposition d'un prototype PEPS. A la fin de ce chapitre, des électrolytes originaux à bas coût seront développés afin de proposer des dispositifs plus écologiques.

## Références bibliographiques

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/OLED>
- [2] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce. "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs).", *Advanced Materials*, **22 (5)** (2010) 572-582.
- [3] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest. "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting.", *Advanced Materials*, **16 (18)** (2004) 1585-1595.
- [4] <http://www.slashgear.com/lg-z-smartphone-tipped-to-feature-a-curved-screen-02300004/>
- [5] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Papier\\_électronique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Papier_électronique)
- [6] <http://fr.ubergizmo.com/2009/03/le-e-book-reader-de-sony-beneficie-de-500-000-ebooks-de-google-bien-mais-pas-suffisant/>
- [7] <http://www.amusement.net/fr/2012/03/29/a-shot-of-amusement-lavenir-de-nos-journaux/>
- [8] S. K. Deb. "A Novel Electrophotographic System.", *Applied Optics*, **8 (S1)** (1969) 192-195.
- [9] <http://sageglass.com/fr/>
- [10] C. M. Lampert, C. G. Granqvist, "Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control.", IS4, (SPIE Optics Engineering Press, Bellingham) (1990) 313-325.
- [11] <http://www.washington.edu/news/2007/03/27/smart-sunglasses-and-goggles-let-users-adjust-shade-and-color/>
- [12] <http://www.saint-gobain-sekurit.com/fr/>
- [13] A. Laforgue, "Electrically controlled colour-changing textiles using the resistive heating properties of PEDOT nanofibers.", *Journal of Materials Chemistry*, **20 (38)** (2010) 8233-8235.
- [14] L. Beluze, M. Morcrette, B. Viana, J.C. Badot, N. Baffier, J.M. Tarascon, "Infrared electroactive materials and devices.", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67 (5-6)** (2006) 1330-1333.
- [15] K. Sauvet, L. Sauques, A. Rougier, "IR electrochromic WO<sub>3</sub> thin films: From optimization to devices.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93 (12)** (2009) 2045-2049.
- [16] <http://www.wired.com/gadgetlab/2010/04/ntera-printable-display/>
- [17] <https://www.acreo.se/taxonomy/term/493>



# **CHAPITRE I**

## **Etat de l'art et contexte de l'étude**

Partie A : Dispositifs électrochromes et leur préparation : Etat de l'art

Partie B : Le projet PEPS

Après avoir cité les différents dispositifs utilisés dans le domaine de l'affichage, nous présentons dans la première partie de ce chapitre un état de l'art des dispositifs électrochromes classiques et leur mise en forme. Le principe de fonctionnement, les différentes familles de matériaux électrochromes, d'oxydes transparents conducteurs, ainsi que les électrolytes utilisés sont décrits. Ensuite, une seconde sous-partie est consacrée aux méthodes de synthèse et de préparation des dispositifs électrochromes à savoir, les techniques de dépôt en couches minces sur substrat flexible. Les performances électrochromes ainsi que les critères de mérite concluent cette partie de chapitre.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous évoquons l'objectif du projet ANR PEPS, les différentes tâches des partenaires, ainsi que les caractéristiques des substrats papier.

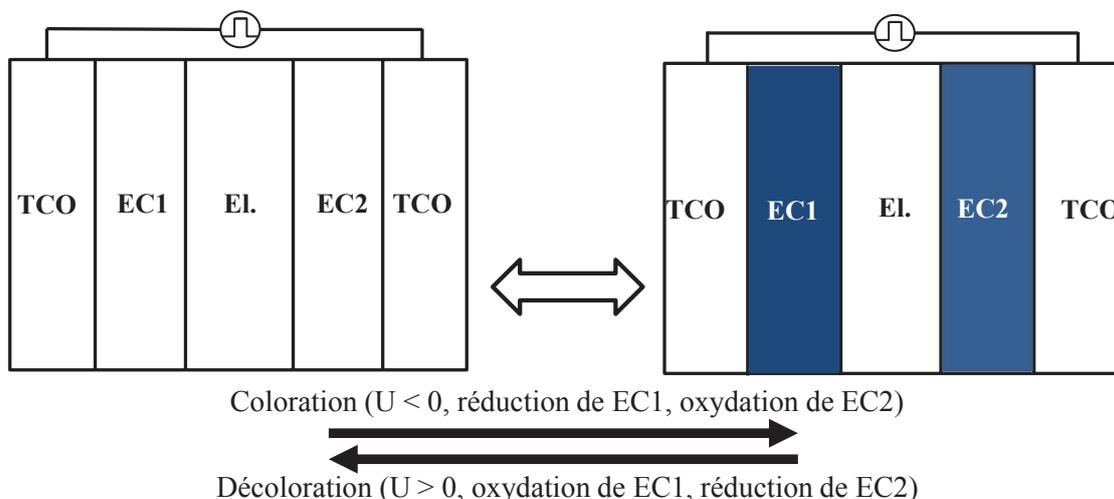
**Partie A : Dispositifs électrochromes et leur préparation :  
Etat de l'art**



## I. Généralités sur les systèmes électrochromes

Les dispositifs électrochromes (ECDs), assimilables à des batteries optiques, sont des systèmes capables de moduler leur réponse optique, dans le visible ou dans l'infrarouge, sous l'action d'une tension électrique  $U$ , permettant d'obtenir ainsi des revêtements à commandes électriques facilement ajustables [1]. Ils sont communément constitués de cinq couches (Figure I. 1) emprisonnées entre deux substrats (ou simplement déposées sur un seul substrat). Une couche d'électrolyte (El.) sépare deux couches de matériaux d'électrodes (EC1 et EC2), dont au moins un est un matériau électrochrome. L'ensemble est en contact, par la face externe, avec une couche d'un matériau conducteur électronique, le plus souvent transparent dans le visible tel un TCO : « Transparent Conducting Oxide .»,

Les dispositifs sont habituellement schématisés par la chaîne galvanique suivante : Substrat 1 / TCO / EC1 / El. / EC2 / TCO / Substrat 2, dans laquelle au moins un des substrats 1 ou 2 est un matériau transparent, l'autre substrat pouvant être opaque ou réflecteur (métal par exemple).



**Figure I. 1 : Empilement électrochrome classique à 5 couches, décrit par la chaîne galvanique : TCO/EC1/El./EC2/TCO, où TCO, EC1, El. et EC2 désignent, respectivement, le matériau conducteur transparent, le matériau électrochrome 1, l'électrolyte et le matériau électrochrome 2 [1]**

Parmi les familles de matériaux électrochromes utilisés, nous pouvons citer les oxydes de métaux de transition [2-5], les polymères semi-conducteurs [6-11], les complexes métalliques [12-14] tels que le Bleu de Prusse et les composés organiques [15-19] comme les viologènes. La particularité de ces matériaux est de changer de couleur suivant leur « état d'oxydation .», Certains sont incolores/décolorés à l'état oxydé et se colorent lorsqu'ils sont réduits : ils sont

appelés matériaux à coloration cathodique. D'autres, se colorent à l'état oxydé (et se décolorent lorsqu'ils sont réduits) : ce sont des matériaux à coloration anodique. EC1 et EC2 sont des matériaux électrochromes à coloration complémentaire.

Dans la suite nous allons décrire chaque couche en détails, à savoir les matériaux transparents conducteurs, les matériaux électrochromes et les électrolytes utilisés dans les dispositifs électrochromes.

### **I. 1. Matériaux transparents conducteurs**

Les dispositifs électrochromes nécessitent au moins une couche transparente conductrice, tel le TCO. Les TCOs possèdent une bonne transparence optique dans le visible ; ( $T > 95\%$ ) associée à une conductivité électrique élevée de l'ordre de ( $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour l'oxyde d'indium dopé étain (ITO ou  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) [20]. La plupart des TCOs sont des semi-conducteurs de type n, possédant une bande interdite de largeur supérieure à 3 eV. Pour atteindre les performances requises, les couches de TCO sont généralement de faible épaisseur de l'ordre de 150 nm, et de résistance de l'ordre de 15 Ohms/carré. L'ITO reste le TCO le plus utilisé, suivi de près par l'oxyde d'étain dopé fluor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) [21]. L'oxyde de zinc dopé au gallium  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  (GZO) [22, 23], ou à l'aluminium (AZO) [24] et plus récemment au silicium (SZO) [22,25] sont aujourd'hui une alternative de choix pour pallier au coût et à la rareté de l'indium, ou aux températures élevées nécessaires pour déposer les couches minces de FTO.

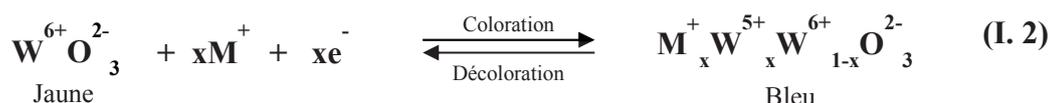
De nouveaux matériaux d'électrodes conducteurs transparents sont actuellement à l'étude. Ces matériaux se caractérisent principalement par un comportement électronique de type métallique (résistivité nulle) associé à une bonne transparence dans le visible. Un exemple de ces nouveaux matériaux rapporte des nanofils d'argent déposés avec succès sur support plastique par de simples techniques telles le spin-coating et le spray [26] et expérimentés en tant que conducteurs électroniques transparents pour les cellules photovoltaïques organiques ( $T = 88\%$ ,  $R_{\square} = 25 \pm 8 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ ) [27]. Il faut également noter l'existence des films de graphène présentant d'excellentes propriétés électroniques et optiques (soit,  $R_{\square}$  moins de 30  $\Omega/\text{sq.}$  avec  $T \sim 90\%$ , pour quatre couches atomiques de graphène) [28].

### **I. 2. Matériaux électrochromes**

L'électrochromisme recouvre une grande variété de composés : des matériaux inorganiques, aux matériaux organiques et hybrides (métallo-phtalocyanines,



En raison de ses performances électrochromes entre autres associées à une belle couleur bleue, l'oxyde de tungstène  $WO_3$  reste de loin le matériau le plus étudié [32-37] et l'un des plus commercialisés [38-48]. La modification réversible de ses propriétés optiques, induite par la variation du degré d'oxydation du cation tungstène W (durant le fonctionnement du système), est due à l'insertion (la désinsertion) d'ions chargés positivement associée à l'injection (l'extraction) d'électrons au sein du matériau. Le mécanisme de coloration/décoloration, est décrit selon l'équation (équation I. 2) suivante :



Sous l'application d'une différence de potentiel électrique, les ions  $M^+$ , de manière analogue aux  $e^-$  par le circuit électrique, s'insèrent, via le conducteur ionique, dans  $WO_3$ . La coloration bleue est liée à l'état d'oxydation du cation tungstène ( $W^{6+}/W^{5+}$ ), et est modifiable (jaune) réversiblement par inversion de polarisation. Le coefficient stœchiométrique "x" correspond au nombre de niveaux  $d^1$  placés juste au-dessous de la bande de conduction (BC) de l'oxyde de tungstène (figure I. 3). Il traduit également le taux de cations  $W^{5+}$ . Le transfert électronique intra-bande est accompagné par l'absorption de photons moins énergétiques ( $\sim 1,4$  eV) dans le rouge, ce qui donne naissance à la couleur bleue émise dans le visible. La neutralité électrique est assurée par la présence de l'espèce chargée  $M^+$  dans la forme  $M_xWO_3$ .

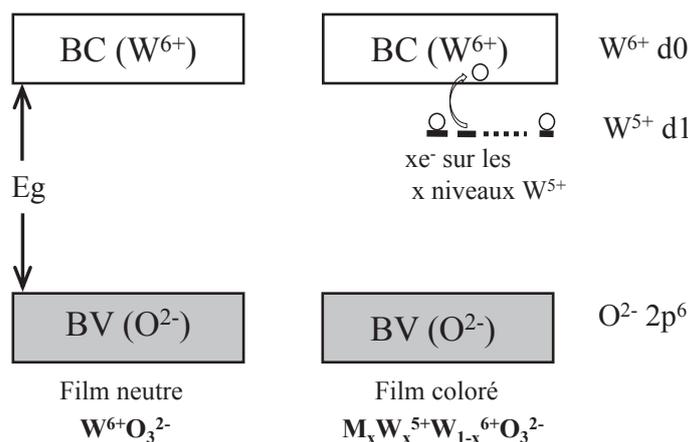


Figure I. 3 : Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état neutre (gauche) et coloré (droite) de l'oxyde de tungstène

Il existe également des matériaux organiques qui présentent des propriétés électrochromes semblables ou parfois meilleures que les oxydes électrochromes, plus particulièrement les polymères  $\pi$ -conjugués [49-51].

### I. 2. 2. Matériaux polymères

Ces dernières années, le grand intérêt des polymères semi-conducteurs provient principalement du bas coût de leur mise en forme à basse température sur tout type de support. De plus, leur utilisation a permis la mise au point de nouvelles technologies notamment dans le domaine de l'électronique, tels que les écrans flexibles ultra minces, les OLEDs [52, 53], les cellules photovoltaïques organiques [54], les transistors [55] et les dispositifs électrochromes flexibles [56, 57].

Les matériaux  $\pi$ -conjugués constituent la famille principale des matériaux polymères électrochromes. Il s'agit de semi-conducteurs organiques avec des réseaux cycliques, souvent aromatiques, et des chaînes de substituants alkyls dont la position peut éventuellement influencer sur les propriétés optiques du matériau électrochrome [58, 59]. La figure I. 4 montre quelques monomères  $\pi$ -conjugués constituant les polymères électrochromes les plus utilisés, à savoir, le pyrrole, le thiophène, l'éthylène dioxythiophène (EDOT), l'aniline, le furane, le carbazole, l'azulène, l'indole [60-67].

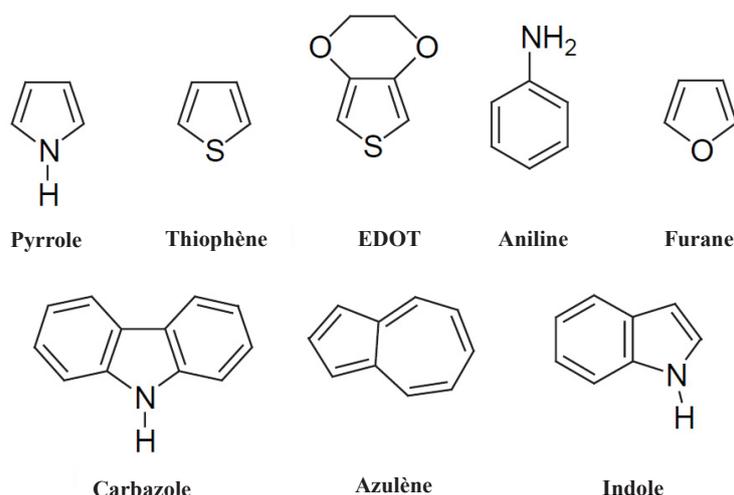


Figure I. 4: Monomères  $\pi$ -conjugués des polymères électrochromes les plus fréquemment utilisés [31]

Les électrons délocalisés peuvent en effet circuler tout au long de la chaîne cyclique ou réticulaire du matériau polymère. Ceci est traduit par le diagramme des bandes « HOMO » « Highest Occupied Molecular Orbital » et « LUMO » « Lowest Unoccupied Molecular

Orbital » [68, 69] illustré sur la figure I. 5. Les niveaux d'énergie correspondants sont structurés de façon identique à ceux des semi-conducteurs solides. Le comportement électrochrome de ces polymères semi-conducteurs est expliqué par la formation des polarons, voire des bipolarons [31]. Ce phénomène réversible s'accompagne d'un processus de libération du contre-ion dans le réseau polymère, afin de contre-balancer les charges du matériau polymère. Les polymères électrochromes sont aussi classés en deux familles de matériaux, à coloration anodique ou cathodique [70].

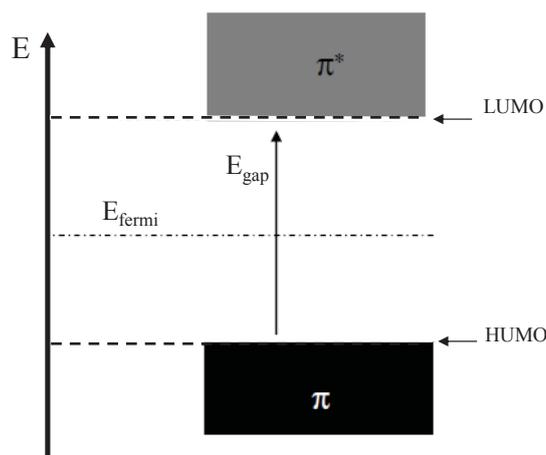


Figure I. 5: Diagramme des bandes des composés  $\pi$ -conjugués

Parmi les polymères électrochromes usuels, nous citons le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (ou PEDOT) [71], le poly(3,4-propylènedioxythiophène) (ou PProDOT) [69], et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT, (figure I. 6a)) [72]. Ce dernier est largement abondant dans la plupart des travaux de recherche à cause de sa couleur bleue intense.

Le PEDOT est un polymère électrochrome semi-conducteur de type p (accepteur d'électrons). Il existe également sous la forme dopée avec le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) (figure I. 6b) afin d'améliorer ses propriétés électroniques et optiques. La commercialisation du PEDOT est majoritairement assurée par la société Agfa® qui développe des formulations d'encre à base de PEDOT :PSS, sous forme de particules en suspension dans l'eau, qui peuvent être élaborées par des méthodes simples telles que le « *spin coating* » ou le « *dip coating* ».

L'utilisation des films de PEDOT :PSS s'étend aussi vers des applications d'optoélectronique [73], telles que les cellules photovoltaïques organiques et hybrides. Dans ce cas, les films de PEDOT :PSS interviennent en majorité comme conducteur de trous.

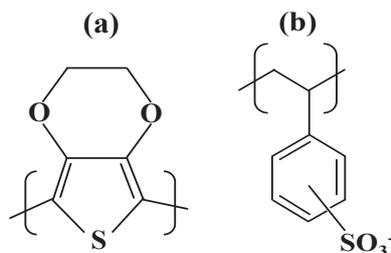


Figure I. 6: Formules chimiques développées du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) (a) et poly(styrène sulfonates) de sodium (PSS) (b)

En raison de ses bonnes propriétés, à la fois électroniques et surtout électrochromes, le PEDOT :PSS est le matériau le plus étudié aujourd'hui pour les dispositifs électrochromes imprimés sur des substrats flexibles. A titre d'exemple, C. Costa et al. [74] ont développé récemment des systèmes électrochromes à base de PEDOT :PSS imprimés par la technique de jet d'encre sur du Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). De même, la société ACREO® [75] a commercialisé des systèmes électrochromes, constitués de deux électrodes électrochromes de PEDOT :PSS, déposés en couches minces par le procédé « *roll to roll* » sur du papier photographique.

### I. 2. 3. Autres familles de matériaux électrochromes

#### I. 2. 3. 1. Les viologènes

Considérés comme des dérivés de la 4,4'-bipyridine [76-78] (figure I. 7), les viologènes sont des molécules organiques montrant des propriétés électrochromes remarquables de type cathodique. Ils commutent réversiblement de l'état incolore (bipyridinium oxydé :  $\text{bipm}^{2+}$ ) au bleu-violet intense (bipyridinium radical :  $\text{bipm}^{+\bullet}$ ), et au bleu clair (bipyridinium neutre :  $\text{bipm}^0$ ) [79-81].

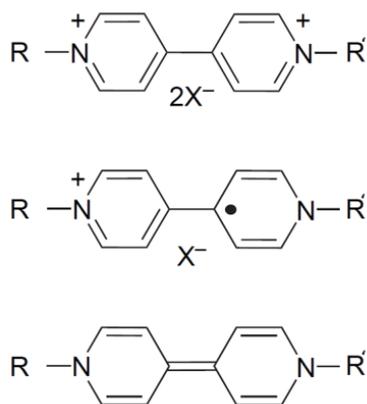


Figure I. 7 : Formules chimiques développées du bipyridinium dans les trois états d'oxydation possibles ( $\text{bipm}^{2+}$  (incolore),  $\text{bipm}^{+\bullet}$  (bleu-violet), et  $\text{bipm}^0$  (bleu clair))

Grätzel et al. [82] ont rapporté plusieurs travaux sur les viologènes en piégeant ces molécules dans l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il s'agit précisément de greffer des monocouches de viologènes à la surface de  $\text{TiO}_2$ , afin de réaliser des composés hybrides électrochromes stables et à fort contraste optique.

La figure I. 8 montre le diagramme des bandes introduit par Grätzel et al. [82] où ils expliquent, via le transfert électronique entre les bandes de  $\text{TiO}_2$  et de viologènes, l'origine de la coloration d'une électrode mixte de  $\text{TiO}_2$ -viologènes (figure I. 8 gauche). Celle-ci est déposée sur un substrat conducteur. En effet, les électrons arrivant du matériau conducteur peuvent être ensuite transférés de façon réversible de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  vers les molécules de viologènes. La décoloration n'est ainsi permise que lorsque le potentiel d'oxydo-réduction de ces molécules électrochromes se situe au-dessus du bord de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  (figure I. 8 droite). Ce processus est réversible quand une différence de potentiel positive est appliquée.

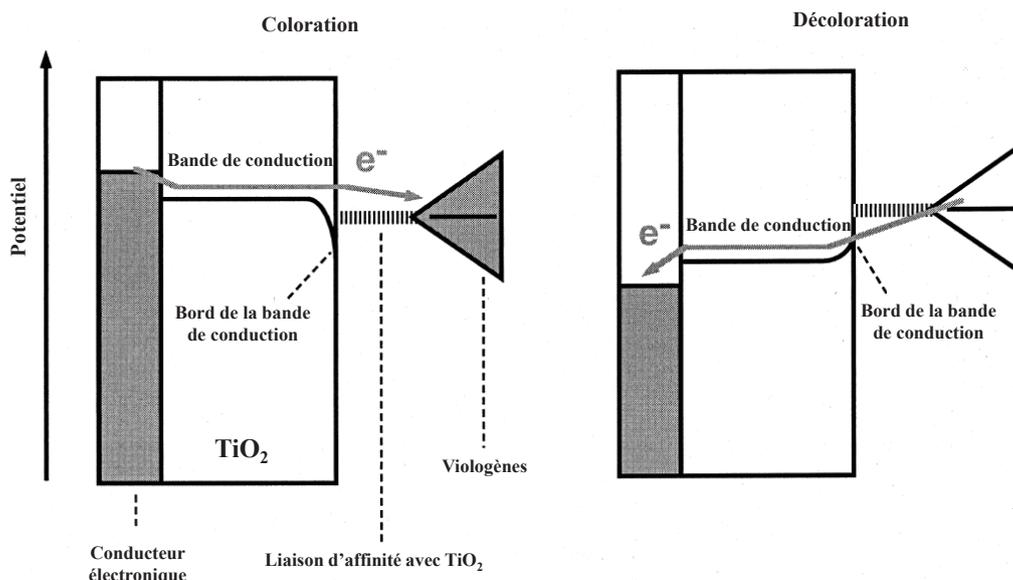


Figure I. 8 : Diagramme des bandes expliquant l'origine de la coloration (gauche)/décoloration (droite), dans un film de  $\text{TiO}_2$ -viologènes déposé sur un substrat conducteur [82]

### I. 2. 3. 2. Le Bleu de Prusse

Le Bleu de Prusse est le premier matériau électrochrome découvert en 1704, suite aux travaux de Diesbach [83] sur une teinture à base de complexe métallique. Le Bleu de Prusse, fait partie de la famille des ferrocyanures ferriques (figure I. 9). Il donne lieu à trois couleurs

différentes (verte, marron ou bleue) [84, 85]. Il appartient à la famille des composés hexacyanometallates de formule chimique  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ , où  $x$  varie de 14 à 18 [86].

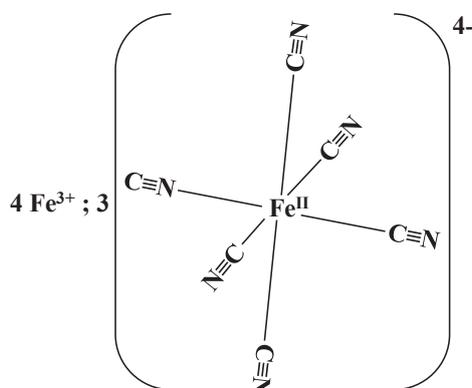
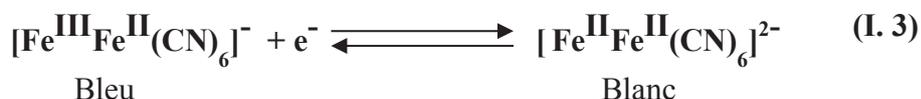


Figure I. 9 : Formule chimique développée du ferrocyanure ferrique ou Bleu de Prusse [87]

Le Bleu de Prusse (coloration anodique) se caractérise en particulier par sa belle couleur bleue à l'état neutre, et peut être décoloré en réduction (équation I. 3). Cette particularité fait de lui un bon matériau électrochrome complémentaire de  $\text{WO}_3$  utilisé dans différents dispositifs électrochromes complets [88-91].



Par ailleurs, le choix des matériaux électrochromes, dans tous les cas, est accompagné par le choix simultané de l'électrolyte approprié.

### I. 3. L'électrolyte

L'électrolyte est le matériau qui constitue la couche intermédiaire dans les empilements électrochromes. Il doit présenter une bonne conductivité ionique ( $10^{-7} < \sigma_i < 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et être isolant électronique ( $\sigma_e < 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [92]. Les électrolytes jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement du système électrochrome, puisqu'ils assurent le passage des ions mobiles dans leur domaine de stabilité électrochimique. Les électrolytes des dispositifs électrochromes peuvent être liquides ou solides selon la technologie employée. De plus, certains ont la particularité de pouvoir former une membrane gélifiée ou plastifiée avec des polymérisants tels les acrylates, tout en gardant leurs propriétés électrochimiques [93-95].

### I. 3. 1. Electrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont généralement des sels (NaCl, LiCl, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...) dissouts dans des solvants comme l'eau. Plus récemment les électrolytes liquides les plus étudiés sont connus sous le nom des liquides ioniques. Ils sont définis selon Wasserscheid et Welton [92] comme étant des sels organiques de point de fusion inférieur au point d'ébullition de l'eau. Ils sont constitués de l'association d'un anion et d'un cation dans des proportions stœchiométriques assurant la neutralité électrique du sel.

Les cations les plus utilisés sont à base d'ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, ou de phosphonium. Les anions sont de préférence choisis parmi les halogénures (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), les tétrafluoroborates (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), hexafluorophosphates (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et les sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [96]. Parmi ces liquides ioniques, le BMITFSI, bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium, (figure I. 10a) est généralement préféré en raison de sa large fenêtre électrochimique 4 V<sub>ENH</sub>.

Suivant la nature du cation d'insertion, deux types d'électrolyte sont majoritairement utilisés dans les systèmes électrochromes:

La voie lithiée ou alcaline avec des électrolytes tels que les sels de lithium, par exemple le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) (figure I. 10b), le perchlorate de lithium (LiClO<sub>4</sub>), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>), les sels de sodium tel que par exemple le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de sodium (NaTFSI).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au liquide ionique lithié à base de LiTFSI dans BMITFSI qui présente une grande stabilité électrochimique et thermique (T ≈ 238°C) [97].

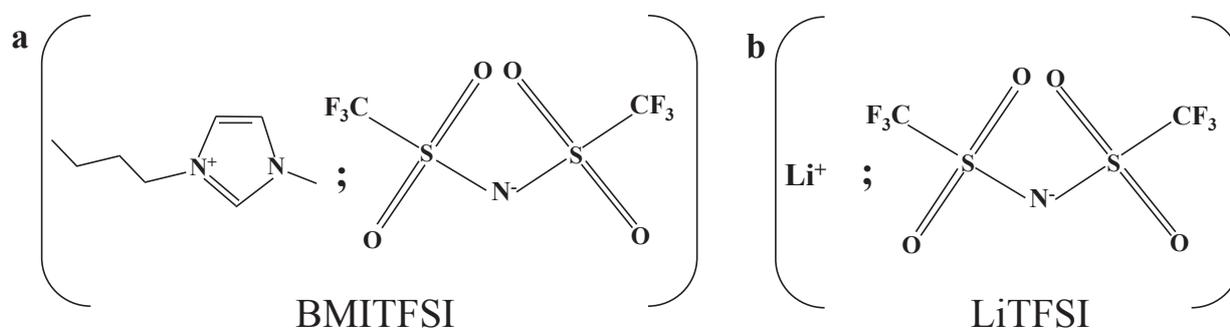


Figure I. 10 : Formules chimiques développées du liquide ionique : bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMITFSI) (a) et du sel d'électrolyte : bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) (b)

La voie protonique avec des liquides ioniques tel que HTFSI dans BMITFSI permet d'avoir des cinétiques plus rapides qu'avec  $\text{Li}^+$ . Cependant, l'inconvénient est la formation de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) à 0 V/ $_{ENH}$ .

L'électrolyte peut en outre contenir un couple redox intermédiaire tel que  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  [98]. La présence d'un tel couple redox dans l'électrolyte permet d'augmenter avantageusement les performances électrochromes du dispositif complet [99].

### **I. 3. 2. Electrolytes polymérisés**

La polymérisation des électrolytes sous forme de membranes [100-102] nécessite un agent polymérisant présentant une bonne stabilité chimique et photochimique. Les agents polymérisant utilisables pour plastifier les liquides ioniques peuvent être sous forme de composés polymères, thermodurcissables durant l'assemblage du dispositif électrochrome. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly-oxyde d'éthylène (POE), le poly-acrylonitrile (PAN) ou leurs mélanges [103-106] sont les polymérisants les plus utilisés.

La quantité d'agent polymérisant au sein de la solution électrolytique dépend essentiellement de la viscosité initiale du liquide ionique ou de la solution électrolytique, de sa polarité et de sa nature chimique.

### **I. 3. 3. Electrolytes solides**

Les dispositifs électrochromes tout-solide contiennent une couche d'électrolyte céramique de type oxyde, tels les oxydes hydratés,  $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$  [107-110] et  $\text{ZrO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  [111]. Dans notre travail, nous avons privilégié les liquides ioniques en raison de leur caractère hydrophobe et de leur polymérisation en une couche électrolytique sans dégradation du substrat papier.

Les systèmes assemblés, par une seule technique ou un mélange de plusieurs techniques, peuvent être monolithiques, laminés, en structure ouverte ou fermée.

## **II. Préparation des dispositifs électrochromes par méthodes de dépôt en couches minces à température ambiante**

La réalisation des dispositifs électrochromes nécessite en premier temps la mise en forme de toutes les couches par des techniques de dépôt, qui dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques de chaque matériau [120]. Pour les matériaux

inorganiques, la synthèse par voie sol gel permet d'avoir des solutions visqueuses adaptées à la plupart des méthodes de dépôt non physique et sur tout type de substrat [121]. Par rapport à l'étape de séchage des films déposés, des températures supérieures à 200°C sont souvent nécessaires.

Notre travail se base essentiellement sur des dépôts sur substrat papier. Les films électrochromes ont été réalisés par la technique de « *Doctor Blade* » [122, 123] et par flexographie en collaboration avec le CTP. De plus, des essais de faisabilité des dépôts de WO<sub>3</sub> sur papier par la méthode de pulvérisation cathodique (ICMCB) ont été effectués. Nous avons choisi de ne pas les détailler dans ce mémoire.

## II. 1. Méthodes de dépôt

Différentes techniques existent telles que par exemple le « *roll coating* » ou « *roll to roll* » [112], l'enduction centrifuge « *spin coating* » [113], le trempage « *dip coating* » [114] ou bien par la pulvérisation cathodique « *PVD* » [115], le jet d'encre « *ink jet* » [116], la sérigraphie « *screen printing* » [117], la flexographie « *flexography* » [118], le scalpel connu sous le nom de « *Doctor Blade* » [119].

### II. 1. 1. Pulvérisation cathodique

La méthode de pulvérisation cathodique permet de réaliser des films minces de très faible épaisseur ( $5 \leq d \leq 500$  nm). Elle repose sur la condensation d'un plasma sur un substrat placé en vis-à-vis avec une cible (contenant le matériau à déposer). Celle-ci est bombardée par des ions (argon le plus souvent) accélérés sous une tension de 1 kV environ. Les atomes arrachés se projettent vers le porte substrat refroidi et s'y déposent (figure I. 11). Il en résulte ainsi des dépôts présentant des épaisseurs homogènes et de bonne tenue mécanique même sur des grandes surfaces [115].

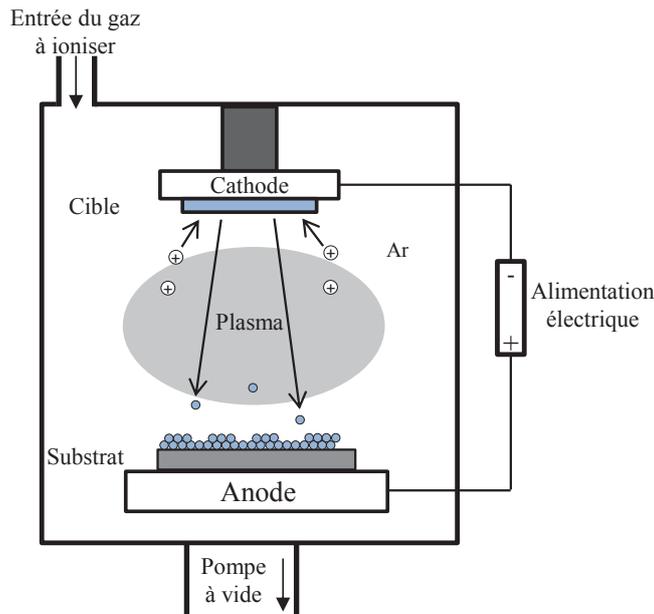


Figure I. 11 : Principe d'un dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique (PVD)

### II. 1. 2. Jet d'encre

La méthode de jet d'encre est un système d'impression d'encre réalisant des images à partir de données numériques. Il existe deux grandes techniques d'impression à jet d'encre, soit avec activation ou sans activation (figure I. 12).

Le mode « sans activation », est utilisé essentiellement pour les films épais en raison de sa faible résolution, liée à l'absence de système de gouttes. En revanche, le mode « avec activation » est basé sur un protocole produisant des gouttes dont la forme et la direction de celles-ci sont contrôlées. La technologie de jet d'encre avec activation, la plus largement utilisée, est résumée sur la figure I. 13. Le Jet continu et la Goutte à la Demande constituent les deux grandes méthodes de fonctionnement (figure I. 12) [116, 124].

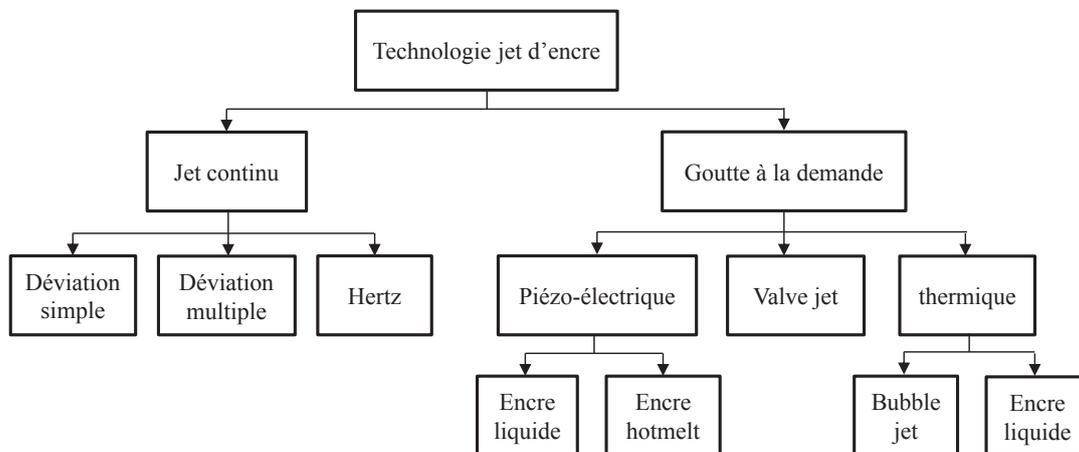
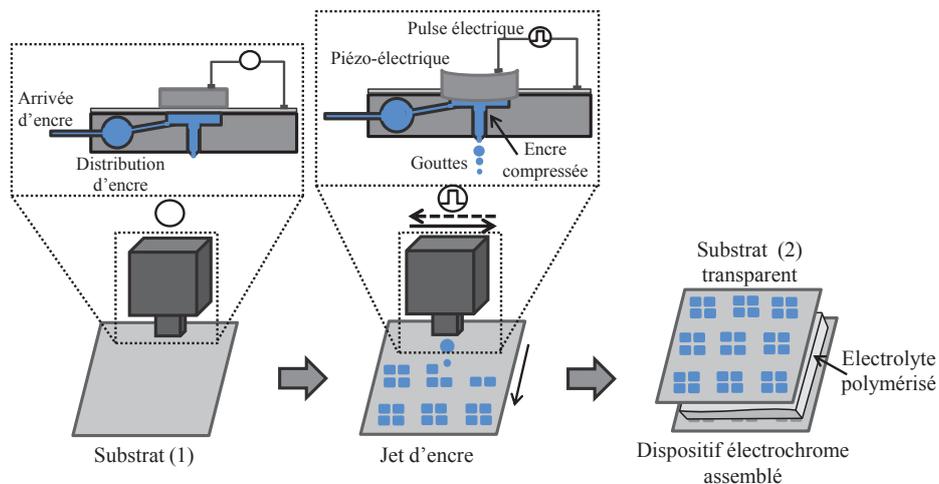


Figure I. 12 : Organigramme expliquant la technologie de jet d'encre [124]

Le jet continu consiste en une formation régulière de gouttelettes avec dimensions et comportements similaires (gouttelettes chargées orientées selon le motif à obtenir) après avoir fixé leur viscosité, l'énergie de surface ainsi que la vitesse de flux d'encre projetée. La méthode de la goutte à la demande, consiste en une formation de goutte en fonction du motif à reproduire, ce qui conduit à une meilleure qualité d'impression. Le coût de fabrication et de maintenance est beaucoup moins élevé.

La figure I. 13, illustre le jet d'encre « Goutte à la demande » des couches électrochromes en pixels par la technique piézo-électrique.



**Figure I. 13 : Etapes de dépôt par jet d'encre (Goutte à la demande contrôlée par piézo-électrique) des couches électrochromes jusqu'à l'assemblage du dispositif électrochrome complet**

Le dépôt s'effectue par stimulation électrique du piézo-électrique, situé au-dessus de la chambre d'encre, en appliquant une contrainte mécanique contrôlée. Cette force donne naissance à des gouttes déposées sur le substrat (1) (figure I. 13) [125]. L'assemblage du dispositif électrochrome s'effectue juste après séchage des couches imprimées.

### II. 1. 3. Sérigraphie

Une autre technique de dépôt utilisable pour les encres électrochromes est la sérigraphie « *Screen printing* .», La simplicité de la sérigraphie provient de l'impression traditionnelle sur les tissus [117]. Cette technique existe en forme manuelle et semi-automatique. Le principe consiste à faire traverser l'encre sur un maillage (tissu fin), dont la trame est obstruée à certains endroits pour que le dépôt ne s'applique qu'aux endroits désirés sur le substrat (figure I. 14). Chaque dépôt est ainsi appliqué uniformément et dépend du mouvement de la raclette ainsi que de la viscosité de l'encre [117].

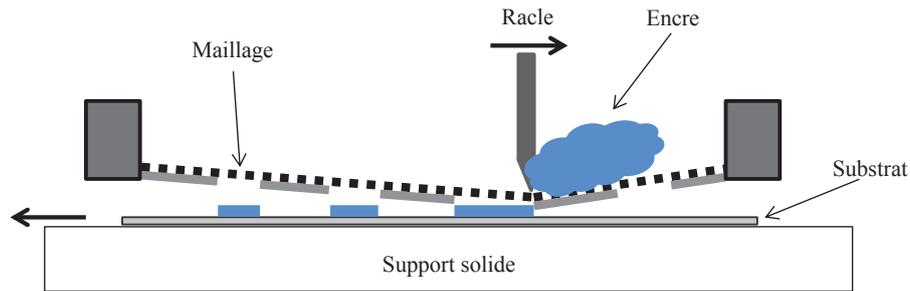


Figure I. 14: Dépôt d'empreintes de couleur bleue par sérigraphie

A l'aide d'une raclette en caoutchouc, une quantité suffisante d'encre est étalée d'un bord à l'autre de l'écran. L'encre passe à travers l'écran et imprime la matière voulue, excepté aux endroits qui ont été fermés selon le motif à reproduire.

#### II. 1. 4. Flexographie

La flexographie est un procédé mécanique d'impression en relief à transfert direct. L'ensemble d'impression flexographique (figure I. 15), est constitué d'un encrier et d'un cylindre à empreinte appelé anilox. Ce dernier est en contact avec une racle, permettant d'ajuster l'étalement de l'encre et de la transférer vers le porte-échantillon via un porte-cliché. Le système d'encrage permet également de contrôler la vitesse et la quantité d'encre transportée vers le cliché. Le cliché en relief permet ainsi de réaliser le dépôt d'encre sur le substrat grâce à une légère pression appliquée entre le cliché et le cylindre d'impression [118].

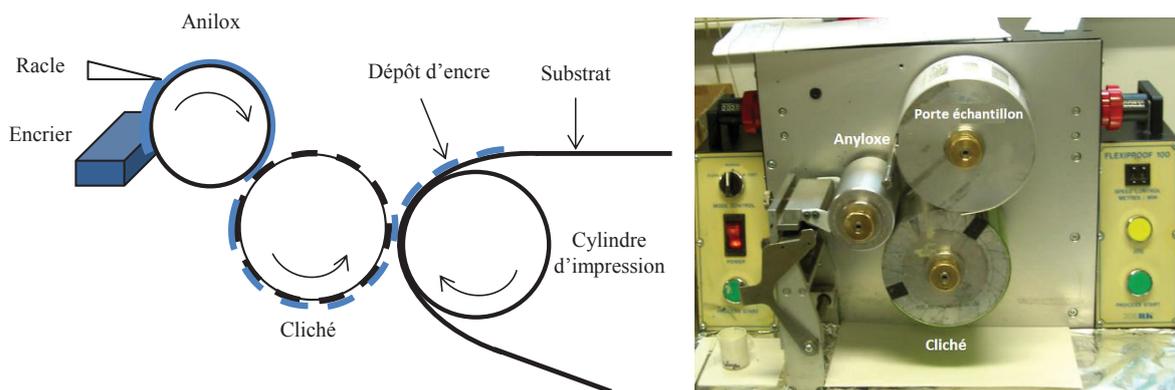


Figure I. 15 : Schéma simplifié de la technique de flexographie (gauche), le flexographe du CTP (droite)

La viscosité des encres joue un rôle important sur le transfert/adhérence au substrat. Celle-ci doit être comprise (entre 0,05 – 0,5 Pa.s) afin d'assurer une bonne imprimabilité sur les substrats. Cette technique est largement utilisée aujourd'hui dans l'électronique imprimée

sur substrats souples. Dans la suite de ce travail, la plupart de nos afficheurs électrochromes sur papier seront réalisés par flexographie en collaboration avec le CTP.

### II. 1. 5. Scalpel « *Doctor Blade* »

Connue sous le nom de « *Doctor Blade* », la technique du « scalpel » est une méthode de dépôt de couches minces comparable à la sérigraphie. Elle permet de réaliser des couches homogènes suite à l'étalement d'une encre visqueuse, sous l'effet d'une racle en caoutchouc, sur un substrat immobile (figure I. 16) [119].

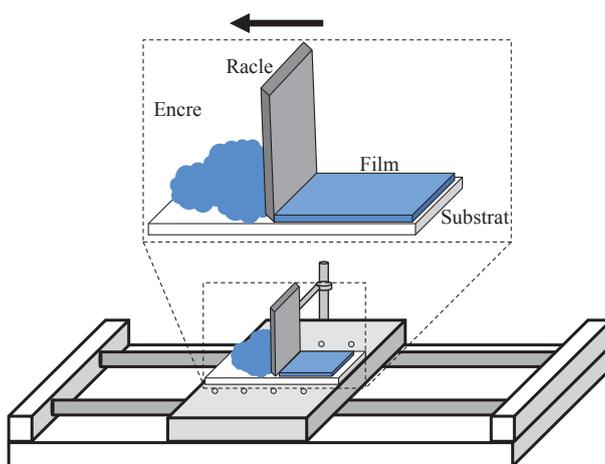


Figure I. 16: Dépôt d'un film par la technique de « *Doctor Blade* »

La simplicité de cette technique se traduit par un système peu coûteux, applicable à partir de toute forme d'encre, à savoir à caractère organique, inorganique et notamment métallique.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous étudierons les propriétés électrochromes des films minces de  $WO_3$ , déposés par la méthode de « *Doctor Blade* », sur substrat verre, sur poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et sur papier. De plus, lors de l'assemblage des dispositifs électrochromes, le dépôt de la couche électrolytique polymérisable, à savoir un mélange de (0,3 M) HTFSI/BMITFSI ou de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI et de 40 % massique de PMMA, a également été réalisé par la méthode de « *Doctor Blade* ».

### III. Caractérisations électrochromes

Les performances électrochromes sont déterminées par la connaissance à la fois de la réponse électrochimique et de la réponse optique.

### III. 1. Caractérisations électrochimiques

L'étude électrochimique a été réalisée à partir d'un potentiostat-galvanostat [126] avec une cellule à trois ou à simplement deux électrodes. Pour les matériaux d'électrodes, l'étude des propriétés électrochimiques s'appuie principalement sur des cyclages voltampérométriques (CV) et chronoampérométriques (CA).

#### III. 1. 1. Voltampérométrie cyclique (CV)

Un signal triangulaire de tension ( $U = f(t)$ ) (figure I. 17a) est appliqué sur un intervalle de potentiel défini entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La pente de ce signal désigne la vitesse de balayage du cyclage (fixée à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  pour tous les prochains CVs). La figure I. 17b, relative à la courbe réponse, représente un cycle voltampérométrique ( $j = f(V)$ ) permettant de suivre la variation de la densité de courant  $j$  dans l'intervalle de potentiel balayé.

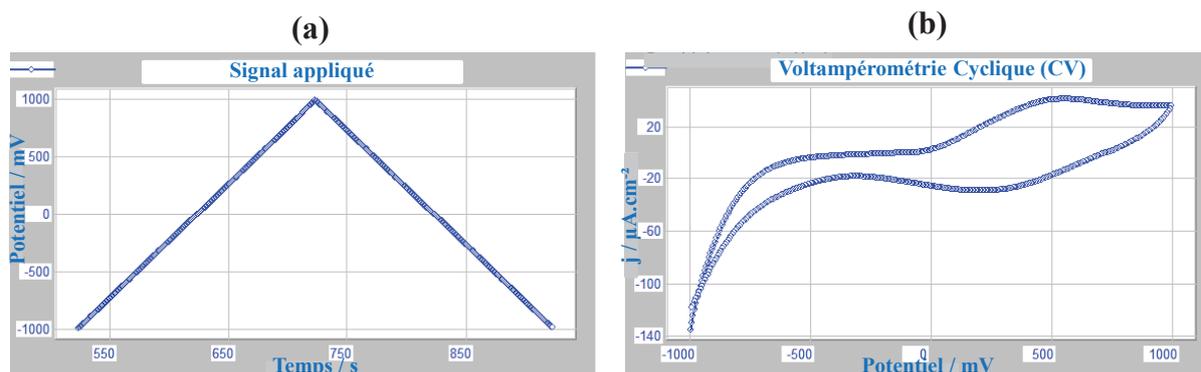


Figure I. 17 : Signal triangulaire de tension appliqué (a) entre -0,1V et +0,1V, et le voltampérogramme cyclique résultant (b) associé à la chaîne galvanique :  $\text{WO}_3/(0,3 \text{ M}) \text{LiTFSI/BMITFSI/Platine vs Hg/HgO}$

Le voltampérogramme, permet ainsi d'analyser le comportement électrochimique des matériaux, en termes de variations de densité de courant, éventuellement liées soit aux réactions d'oxydation dans la partie anodique ( $j > 0$ ), soit aux réactions de réduction dans la partie cathodique de la courbe ( $j < 0$ ). Les quantités de charges  $Q_-$  et  $Q_+$  correspondantes ainsi que les potentiels de coloration ( $V_{\text{coloration}}$ ) et de décoloration ( $V_{\text{décoloration}}$ ) du matériau, peuvent être déduits directement à partir de cette courbe.

Dans les oxydes électrochromes (EC), le coefficient d'insertion «  $x$  », qui correspond au taux de l'espèce  $M$  inséré/désinséré lors des réactions d'oxydo-réduction, se calcule à partir de l'équation suivante :  $Q = F * n(\text{EC}) * x$  où,  $n(\text{EC})$  est le nombre de moles du matériau

électrochrome EC et  $F = 96500 \text{ C}$ . Typiquement, pour l'oxyde de tungstène, le coefficient d'insertion est compris entre  $0 \leq x \leq 0,3$  [127], soit une représentation de la forme réduite de l'oxyde de tungstène de type  $M_{0,3}WO_3$ .

Le degré d'irréversibilité, des réactions d'insertion/désinsertion, est traduit par le terme «  $\Delta x$  » à savoir  $\Delta x = |x_{\text{insertion}} - x_{\text{désinsertion}}|$ , déduit à partir des quantités de charges calculées après plusieurs cycles électrochimiques.

La durabilité ou la durée de vie désigne le comportement électrochimique du matériau, sur un grand nombre de cycles jusqu'au début de sa dégradation.

### III. 1. 2. Chronoampérométrie cyclique (CA)

Le second type des courbes potentiométriques s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique du matériau, en fonction du temps, sous l'application d'un signal carré de tension ( $U = f(t)$ ) (figure I. 18a). La figure I. 18b montre la variation de densité de courant en fonction du temps de trois cycles continus entre  $V_{\text{coloration}}$  et  $V_{\text{décoloration}}$ .

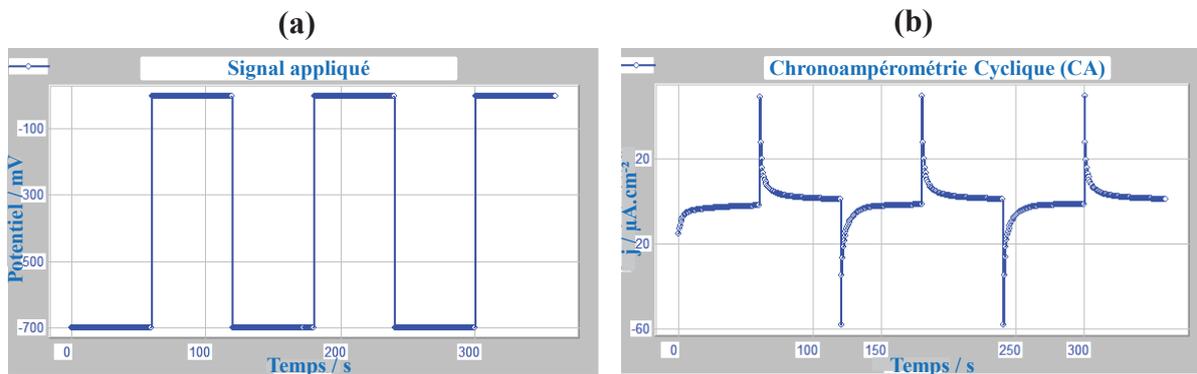


Figure I. 18: Signal carré de tension (a) appliqué entre -0,7V et 0V, et le chronoampérogramme cyclique résultant (b) associé à la chaîne galvanique :  $WO_3/(0,3 \text{ M}) \text{ LiTFSI/BMITFSI/Platine vs Hg/HgO}$

La chronoampérométrie cyclique (CA) couplée avec la réponse optique *in-situ* permet de calculer les temps de réponses, les quantités de charges ainsi que l'énergie et la puissance consommées.

## III. 2. Propriétés optiques

### III. 2. 1. Mesure optique par réflexion

Les indicateurs spécifiques de performances électrochromes sont généralement décrits à partir de la mesure des spectres de transmission (T), d'absorption (A) ou de réflexion (R) des

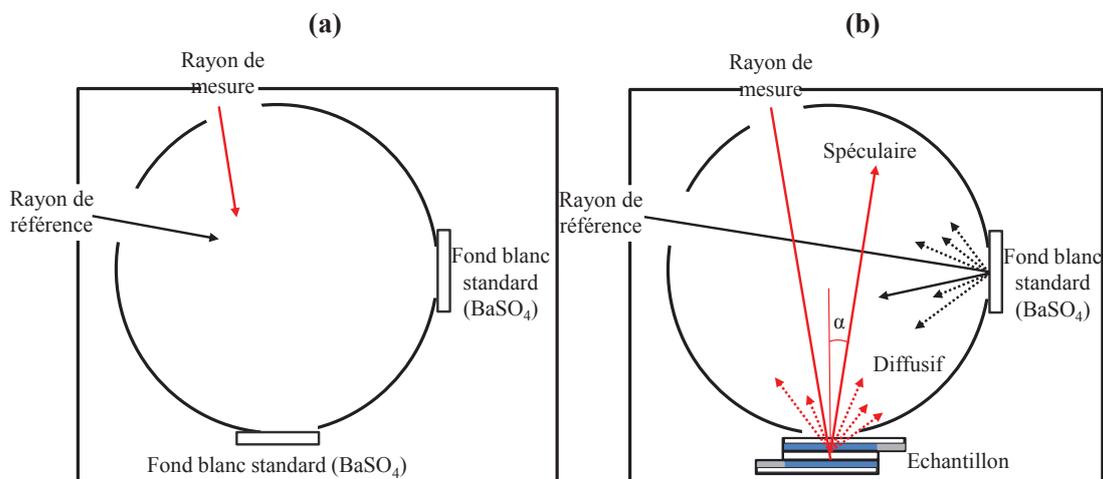
systèmes électrochromes. De façon très simplifiée, ces trois grandeurs sont reliées par la relation suivante :  $R + T + A = 1$ .

Pour les dispositifs électrochromes, deux types de fonctionnement se distinguent:

1) un fonctionnement en mode transmission pour lequel l'échantillon laisse passer le rayon incident et il n'y a pratiquement pas de lumière réfléchi ( $R = 0$ ), d'où :  $T + A = 1$

2) un fonctionnement en mode réflexion, pour lequel le dispositif électrochrome est opaque et renvoie le rayon incident sous la forme d'un rayon réfléchi ( $T = 0$ ), d'où :  $R + A = 1$ .

Dans le cadre de notre travail, les caractérisations optiques des afficheurs électrochromes sur papier ont été étudiées, en collaboration avec Alexandre Fargue (ICMCB), par réflexion diffuse, à l'aide d'une sphère intégratrice. Contrairement à la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse permet de mesurer l'ensemble des rayons réfléchis dans toutes les directions. La figure I. 19b, présente une illustration de la réflexion spéculaire (trait continu) et diffuse (trait pointillé) par rapport à une mesure de blanc en utilisant le BaSO<sub>4</sub> standard (figure I. 19a) [128].



**Figure I. 19 : Schéma illustrant la mesure de la ligne de base sur un blanc standard (a), et la distinction entre la mesure de réflexion spéculaire (trait continu) et la réflexion diffuse (trait pointillé) (b) d'un échantillon, à l'aide d'une sphère intégratrice dans un spectrophotomètre optique [128]**

Les spectres de réflexion R % enregistrés peuvent être soit en mode classique ( $R \% = f(\lambda)$ ), soit en mode cinétique ( $R \% = f(t)$ ) en se fixant à une longueur d'onde donnée. Le contraste optique  $\Delta R \%$  est défini par la différence de réflexion entre l'état décoloré et l'état coloré.

Dans le domaine du visible, la notion de couleur, associée aux dispositifs électrochromes, reste subjective et peut varier fortement d'un individu à un autre.

### III. 2. 2. Mesure de chromaticité dans l'espace colorimétrique

L'espace colorimétrique est un espace à trois dimensions sous forme de points désignant les couleurs perçues dans le visible, pour une longueur d'onde donnée. Il a été mis au point par la commission internationale de l'éclairage (CIE) [129-137], par remplacement des espaces de couleur standards à savoir, l'espace Rouge-Vert-Bleu (RVB) définissant la couleur des écrans. Sachant que l'espace Cyan-Magenta-Jaune-Noir (CMJN), adapté à l'impression d'encre, a également été développé afin de résoudre les problèmes liés à la description des couleurs vues par l'œil humain [138-142]. Ce qui a conduit à introduire un nouvel espace de référence CIE XYZ qui permet, via la notion de luminance Y et de chrominance X et Z, de représenter graphiquement l'ensemble des couleurs perçues sur le diagramme de chromaticité.

La mise en œuvre de ce modèle est réalisée à l'aide des valeurs normalisées des fonctions colorimétriques  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$  avec une bonne répartition spatiale (figure I. 20a).

Le modèle CIE  $L^*a^*b^*$  est considéré comme le système mondial actuel représentant les normes colorimétriques d'une image. Il est issu de la version développée de l'espace CIE XYZ depuis 1976. Il permet d'indiquer le niveau de clarté  $L^*$ , qui varie entre 0 (noir) et 100 (blanc), ainsi que les deux composantes de chromaticité  $a^*$  et  $b^*$ . Ces dernières constituent un plan bidimensionnel pour lequel l'axe  $a^*$  (divisé en +299 valeurs) désigne la magnitude du rouge et (-300 valeurs opposées) du vert, perpendiculairement à l'axe  $b^*$  dont les valeurs (+299 et les valeurs opposées -300), correspondent respectivement au jaune et au bleu (figure I. 20b).

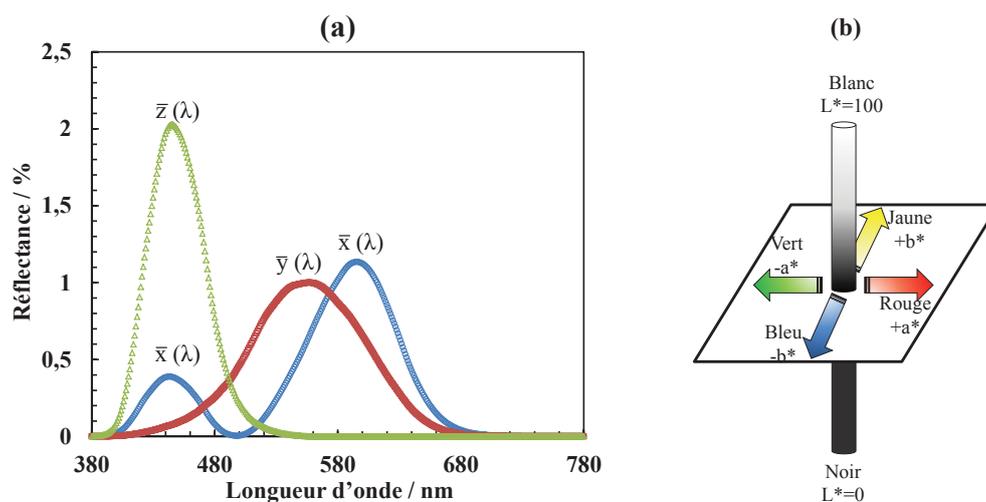


Figure I. 20: Spectre de fonctions colorimétriques  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$  (a) et schéma décrivant les paramètres de chromaticité  $L^*a^*b^*$  dans l'espace CIE  $L^*a^*b^*$  (b)

Les composantes X, Y, Z déduites du spectre de réflexion de la figure I. 20a, permettent de déterminer les paramètres L\*a\*b\* suivant les équations ci-dessous [143] :

$$\frac{X}{X_n} = \frac{\sum_{380}^{780} \bar{x}(\lambda_i) * R(\lambda_i)}{100 * \sum_{380}^{780} \bar{x}(\lambda_i)} \quad (\text{I. 4})$$

Les équations de conversion de X, Y, Z en L\*a\*b\* sont :

$$L^* = 116 \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (\text{I. 5})$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I. 6})$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I. 7})$$

En pratique, le système CIE\*L\*a\*b\* permet le calcul du contraste optique  $\Delta E^*$  des afficheurs électrochromes en utilisant l'équation (équation I. 8). Cette équation est fonction des états optiques de l'afficheur en décoloration ( $L_1^*, a_1^*$  et  $b_1^*$ ) et en coloration ( $L_2^*, a_2^*$  et  $b_2^*$ ).

$$\Delta E^* = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2} \quad (\text{I. 8})$$

De plus, lorsque les substrats (1) et (2) du dispositif électrochrome ne sont pas opaques, les critères de mérite optiques sont déterminés à partir de l'évolution des spectres de transmission. En effet, le contraste C et l'efficacité optiques  $\eta$ , associés au maximum de sensibilité de l'œil humain (le plus souvent à  $\lambda = 550$  nm [144]), sont respectivement définis, par :

$$C = \frac{T \% \text{ décoloré}}{T \% \text{ coloré}} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{1}{Q} * \log\left(\frac{T \% \text{ décoloré}}{T \% \text{ coloré}}\right) \text{ (cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}\text{)}$$

Le temps de commutation entre l'état coloré et l'état décoloré peut être déduit à partir de la chronoampérométrie cyclique couplée avec une mesure optique *in-situ*.

### III. 3. Performances électrochromes

#### III. 3. 1. Temps de commutation et effet mémoire

Le temps de commutation définit la durée (secondes ou minutes) que prend le dispositif électrochrome pour passer d'un état optique à un autre. Appelé également le temps de réponse, il est lié à la vitesse de diffusion des charges d'une part au sein des matériaux

d'électrodes et d'autre part à la conductivité ionique et à la polarité du solvant au sein de l'électrolyte [1].

Certains dispositifs électrochromes ont la particularité de persister en état coloré quand la tension  $U$  n'est plus appliquée. Cette propriété électrochrome est désignée par l'effet mémoire [145, 146].

### III. 3. 2. Energie et puissance d'activation

Le calcul de l'énergie nécessaire à la commutation du dispositif électrochrome peut être effectué à partir de l'équation (équation I. 9), en tenant compte de la tension d'activation  $U$  et de la quantité de charges  $Q$  mises en jeu.

$$E = Q * U \quad (\text{Joules}) \quad (\text{I. 9})$$

Il existe également le terme de puissance d'activation qui présente l'un des paramètres d'entrée dans le cadre du projet PEPS. En ce sens, tenant compte de ses faibles valeurs chez les dispositifs miniaturés, la puissance ( $P = U \cdot I$ , où  $I$  est le courant) prend souvent des valeurs en dessous de 1 W. De plus, la puissance peut être également représentée en décibels (dB) qui permet d'exprimer les puissances de l'ordre de milliwatt en « dBmW » ou en « dBm », L'équation (équation I. 10) permet la conversion de la puissance  $P(W)$  en  $P(dBm)$  (tableau I. 1).

$$P(dBm) = 10 * \log_{10}(1000 P(W)) \quad (\text{I. 10})$$

Une attention particulière sera portée au calcul de l'énergie et de la puissance qui représentent un lien direct avec nos partenaires du projet PEPS, notamment avec la tâche « Collecte de l'énergie HF et Redressement » afin de communiquer avec les mêmes grandeurs physiques de l'énergie/puissance fournie.

La maîtrise de cette énergie est liée directement à l'aptitude de réussir l'objectif principal du projet PEPS dont ce travail de thèse constitue une tâche primordiale. La seconde partie de ce chapitre sera donc consacrée au contexte du projet ANR PEPS ainsi qu'aux critères de choix du substrat papier.

Tableau I. 1 : Conversion de la puissance W en dBm

$\mu$ W	dBm	$\mu$ W	dBm	mW	dBm	mW	dBm	W	dBm
<b>1</b>	-30,00	<b>100</b>	-10,00	<b>1</b>	0,00	<b>100</b>	20,00	<b>1</b>	30,00
<b>2</b>	-26,99	<b>125</b>	-9,03	<b>2</b>	3,01	<b>125</b>	20,97	<b>2</b>	33,01
<b>3</b>	-25,23	<b>150</b>	-8,24	<b>3</b>	4,77	<b>150</b>	21,76	<b>3</b>	34,77
<b>4</b>	-23,98	<b>175</b>	-7,57	<b>4</b>	6,02	<b>175</b>	22,43	<b>4</b>	36,02
<b>5</b>	-23,01	<b>200</b>	-6,99	<b>5</b>	6,99	<b>200</b>	23,01	<b>5</b>	36,99
<b>6</b>	-22,22	<b>225</b>	-6,48	<b>6</b>	7,78	<b>225</b>	23,52	<b>6</b>	37,78
<b>7</b>	-21,55	<b>250</b>	-6,02	<b>7</b>	8,45	<b>250</b>	23,98	<b>7</b>	38,45
<b>8</b>	-20,97	<b>275</b>	-5,61	<b>8</b>	9,03	<b>275</b>	24,39	<b>8</b>	39,03
<b>9</b>	-20,46	<b>300</b>	-5,23	<b>9</b>	9,54	<b>300</b>	24,77	<b>9</b>	39,54
<b>10</b>	-20,00	<b>325</b>	-4,88	<b>10</b>	10,00	<b>325</b>	25,12	<b>10</b>	40,00
<b>15</b>	-18,24	<b>350</b>	-4,56	<b>15</b>	11,76	<b>350</b>	25,44	<b>15</b>	41,76
<b>20</b>	-16,99	<b>375</b>	-4,26	<b>20</b>	13,01	<b>375</b>	25,74	<b>20</b>	43,01
<b>25</b>	-16,02	<b>400</b>	-3,98	<b>25</b>	13,98	<b>400</b>	26,02	<b>25</b>	43,98
<b>30</b>	-15,23	<b>425</b>	-3,72	<b>30</b>	14,77	<b>425</b>	26,28	<b>30</b>	44,77
<b>35</b>	-14,56	<b>450</b>	-3,47	<b>35</b>	15,44	<b>450</b>	26,53	<b>35</b>	45,44
<b>40</b>	-13,98	<b>475</b>	-3,23	<b>40</b>	16,02	<b>475</b>	26,77	<b>40</b>	46,02
<b>45</b>	-13,47	<b>500</b>	-3,01	<b>45</b>	16,53	<b>500</b>	26,99	<b>45</b>	46,53
<b>50</b>	-13,01	<b>525</b>	-2,80	<b>50</b>	16,99	<b>525</b>	27,20	<b>50</b>	46,99
<b>55</b>	-12,60	<b>550</b>	-2,60	<b>55</b>	17,40	<b>550</b>	27,40	<b>55</b>	47,40
<b>60</b>	-12,22	<b>600</b>	-2,22	<b>60</b>	17,78	<b>600</b>	27,78	<b>60</b>	47,78
<b>65</b>	-11,87	<b>650</b>	-1,87	<b>65</b>	18,13	<b>650</b>	28,13	<b>65</b>	48,13
<b>70</b>	-11,55	<b>700</b>	-1,55	<b>70</b>	18,45	<b>700</b>	28,45	<b>70</b>	48,45
<b>75</b>	-11,25	<b>750</b>	-1,25	<b>75</b>	18,75	<b>750</b>	28,75	<b>75</b>	48,75
<b>80</b>	-10,97	<b>800</b>	-0,97	<b>80</b>	19,03	<b>800</b>	29,03	<b>80</b>	49,03
<b>85</b>	-10,71	<b>850</b>	-0,71	<b>85</b>	19,29	<b>850</b>	29,29	<b>85</b>	49,29
<b>90</b>	-10,46	<b>900</b>	-0,46	<b>90</b>	19,54	<b>900</b>	29,54	<b>90</b>	49,54
<b>95</b>	-10,22	<b>950</b>	-0,22	<b>95</b>	19,78	<b>950</b>	29,78	<b>95</b>	49,78
<b>100</b>	-10,00	<b>1000</b>	0,00	<b>100</b>	20,00	<b>1000</b>	30,00	<b>100</b>	50,00



## **Partie B : Projet PEPS**



## I. Projet ANR PEPS

Le projet PEPS, intitulé (électronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur), a pour but de développer un dispositif basé sur un nouveau concept technologique reliant l'affichage électrochrome et l'électronique imprimée, comme solution innovante de lutte contre la contrefaçon. Il s'agit d'une solution qui s'appuie sur l'affichage électrochrome, l'apport d'énergie et de redressement UHF, ainsi que sur des encres conductrices bas coût, adaptées au substrat cellulosique.

Le système est composé d'un afficheur électrochrome qui va s'activer grâce à l'énergie apportée par un téléphone portable mis dans un environnement proche du système. La puissance électrique ainsi reçue par l'antenne sert à alimenter l'afficheur électrochrome via le redresseur qui les sépare [147]. La figure I. 21 récapitule le concept du projet PEPS.

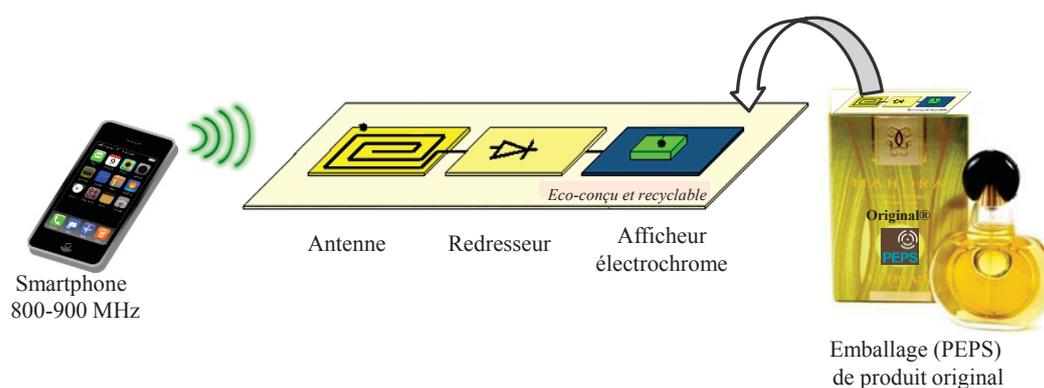


Figure I. 21 : Démonstration de dispositif PEPS [145]

Les applications ciblées concernent en premier lieu le domaine du luxe par l'incorporation du dispositif directement sur l'emballage du produit visé. Ce dispositif sera par conséquent difficilement imitable, facilement identifiable par les autorités (ou éventuellement par les particuliers) lors des contrôles et avec un coût de revient estimé à quelques centimes d'euro.

Le projet ANR-PEPS est un projet de recherche partenarial entre trois organismes de recherche (IMEP, ICMCB, CTP) et deux entreprises (Luquet & Duranton, PYLOTE). Ce projet est coordonné par Guy Eymin Petot-Tourtollet du CTP. La figure I. 22 résume un organigramme des différents partenaires et tâches associées au projet.

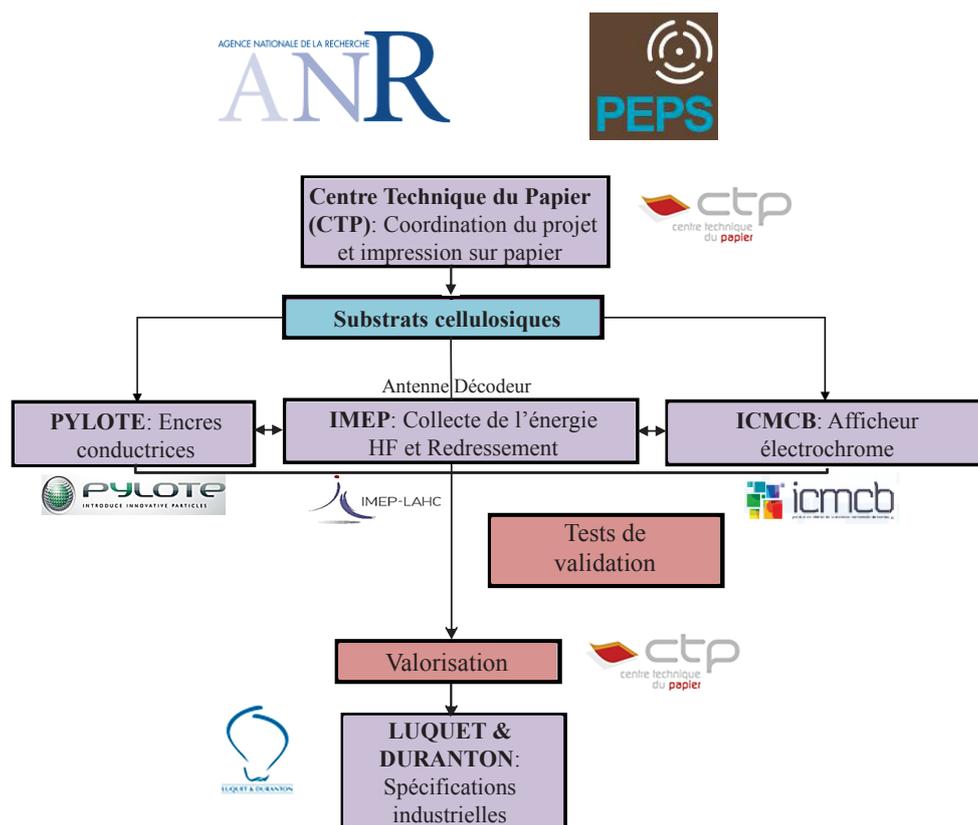


Figure I. 22 : Organigramme des partenaires PEPS

Le cahier des charges de ce projet repose sur les tâches principales suivantes:

- La coordination du projet est assurée par le CTP qui se charge également de la gestion des résultats acquis en termes de communication et de propriété intellectuelle.
- Luquet & Duranton fait état des contraintes industrielles à prendre en compte à la mise en œuvre du dispositif final en utilisant les procédés traditionnels de l'industrie papetière.
- La tâche technique du CTP consiste au développement des substrats celluloses avec localement un état de surface proche de 50 nm de rugosité. Le papier doit avoir une propriété barrière à la vapeur d'eau ( $10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>/jour) suffisante pour garantir la pérennité du produit final pendant le cycle de vie du produit (soit entre 6 et 12 mois). De plus, l'impression des différentes couches est réalisée au CTP.
- La société Pylote est chargée de la préparation des encres conductrices permettant de réaliser l'impression de l'antenne et la connectique. La température de recuit doit être compatible avec le papier ( $T < 140^{\circ}\text{C}$ ) et le coût des encres doit être le plus bas possible.
- L'IMEP développe le couple antenne et redressement électrique pour assurer l'alimentation de l'afficheur avec une puissance électrique.

- L'ICMCB travaille à la recherche d'une solution pour réaliser un afficheur électrochrome à changement de contraste, à une tension d'activation inférieure à  $|2\text{ V}|$ , avec un effet mémoire de plusieurs dizaines de secondes.

- Le CTP s'occupe également de la production d'emballages actifs, dont l'analyse du cycle de vie et la recyclabilité est prise en compte dès leur conception.

- Dès que les premiers prototypes sont disponibles, la validation scientifique et technique des différentes briques s'effectue au stade pilote (CTP) et sur machine industrielle (L&D).

- L'ensemble du projet est réalisé en accord avec les principes d'éco-conception: analyse du cycle de vie et de recyclabilité par le CTP.

## II. Choix des papiers

Comme la finalité du projet vise le domaine de l'emballage, le support papier est un élément prépondérant dans la réalisation de tous les composants du dispositif PEPS en électronique imprimée. Par conséquent, la convergence vers un papier approprié a nécessité une étude approfondie des différentes caractéristiques d'un grand nombre de papiers existant dans le marché de substrats cellulosiques.

Six supports de papier différents (référencés SP1 à SP6) ont été ainsi évalués de façon à obtenir le substrat le plus adéquat. Les papiers élaborés par CTP sont tous de nature cellulosique, comportant une ou plusieurs couches minérales en surface (figure I. 23), qui doivent répondre à certains critères importants à savoir :

- Bonne affinité vis-à-vis des encres à la surface (angle de contact, énergie de surface, porosité/perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène).
- Bonne stabilité thermique à haute température.
- Bon comportement diélectrique lors de l'interaction avec les ondes électromagnétiques
- Bonnes recyclabilité et biodégradabilité.

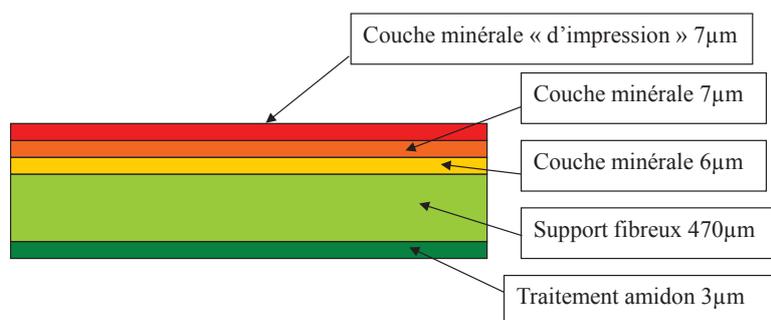


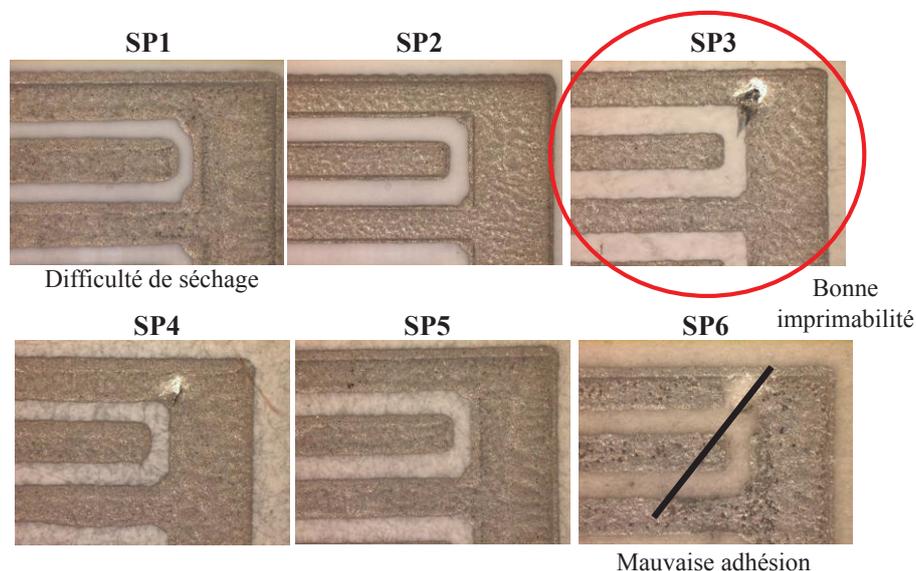
Figure I. 23 : Descriptif schématisant le substrat SP3

Les caractérisations physico-chimiques et électromagnétiques préliminaires menées par David Nguyen du CTP ont conduit à proposer, dans un premier temps, le papier SP3 comme substrat commun approprié à toutes les actions PEPS. Le tableau I. 2, récapitule la nature des papiers examinés ainsi que l'état de surface des imprimés vis-à-vis de l'encre déposée.

**Tableau I. 2 : Descriptif succinct des supports celluloseux SP1, SP2, SP3, SP4, SP5 et SP6**

Echantillon	Type de papier	Surface d'impression, barrière	Avantages	Inconvénients
SP1	Papier brillant pour électronique imprimée	Non absorbante, Hydrophile Haute barrière	Faibles variations dimensionnelles avec l'humidité Propriétés barrières Bonne propriétés électromagnétiques	Mauvaise imprimabilité Difficilement recyclable, à priori non biodégradable
SP2	Papier brillant pour électronique imprimée	Très absorbante, Hydrophile Faible barrière	Bonnes propriétés électromagnétiques	Mauvaise imprimabilité Variations dimensionnelles
SP3	<b>Carton type carton couché pour étui (FBB)</b>	<b>Moyen absorbante, Hydrophile Pas de barrière</b>	<b>Propriétés électromagnétiques acceptables Bonne imprimabilité</b>	<b>Variations dimensionnelles Faible rigidité, difficulté de manipulation</b>
SP4	Papier type étiquette	Peu absorbante, Hydrophile Pas de barrière	Propriétés électromagnétiques acceptables Bonne imprimabilité	Propriétés électromagnétiques médiocres Variations de la quantité d'eau avec l'humidité importantes
SP5	Papier type étiquette collé sur carton type FBB	Peu absorbante, Hydrophile Pas de barrière	Proche d'une étiquette collée sur un carton Bonne imprimabilité	Propriétés électromagnétiques médiocres Variations de la quantité d'eau avec l'humidité importantes
SP6	Couche barrière sur étiquette collée sur le carton	Non absorbante, Hydrophile Moyenne barrière	Propriétés barrières	Propriétés électromagnétiques médiocres Variations de la quantité d'eau avec l'humidité importantes Mauvaise imprimabilité

Parallèlement aux avantages et inconvénients récapitulés dans le tableau I. 2 de chaque substrat papier, la figure I. 24 montre les 6 types de papiers caractérisés en terme d'imprimabilité de l'encre d'argent. Le SP3 apparaît parmi les substrats présentant une bonne adhésion (angle de contact à l'eau de 99°).



**Figure I. 24 : Vue au microscope optique des angles de peignes interdigités pour les 6 substrats papiers SP1 à SP6**

Nous procéderons dans le second chapitre à l'élaboration des films minces de  $WO_3$  sur SP3/Ag à température ambiante par une méthode développée en collaboration avec l'équipe de Thierry Toupance à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux. Il s'agit de dépôt d'une solution colloïdale de  $WO_3$  par « *Doctor Blade* » suivie par un traitement sous rayonnement Ultra-violet.

## Références bibliographiques

- [1] C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [2] D. B. Brown (ed.), "Mixed Valence Compounds.", (NATO conference), D. Reidel, London, (1980).
- [3] K. Prassides (ed.), "Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology.", (NATO Conference), Kluwer, London, (1991).
- [4] M. B. Robin and P. Day. "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.", H. J. Eméleus and A. G. Sharpe, eds., Academic, New York, **10** (1967) 247-422.
- [5] G. C. Allen and N. S. Hush, "Intervalence-Transfer Absorption. Part 1. Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solution and in the Solid State.", Progress in Inorganic Chemistry, **8** (1967) 357-389.
- [6] Gazard, in T. A. Skotheim (ed.), Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, Chap. 19, **1** (1986).
- [7] M. Mastragostino, in B. Scrosati (ed.), "Applications of Electroactive Polymers.", Chapman and Hall, London, Chap.7 (1993) 244.
- [8] K. Hyodo, "Electrochromism of conducting polymers.", Electrochimica Acta, **39** (2) (1994) 265-272.
- [9] S. Greenberg, in 'Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology', 4<sup>th</sup> edn., Wiley, New York, **6** (1993) 312.
- [10] J. M. Margolis (ed.), "Conductive Polymers and Plastics.". Chapman and Hall, New York, (1989) 119-124.
- [11] R. J. Mortimer, in R. G. Compton and G. Hancock (eds.) "Research in Chemical Kinetics.", Elsevier, Amsterdam, **2** (1994) 261.
- [12] W. M. Winslow, "Induced fibrillation of suspensions.", Journal of Applied Physics, **20** (12) (1949) 1137-1140.
- [13] P. Pfluger, H. U. Künzi and H-J. Gütherodt, "Discovery of new reversible electrochromic effect.", Applied Physics Letters, **35** (10) (1979) 771-772.
- [14] K. Kuwabara and Y. Noda, "Potential wave-form measurements of an electrochromic device, WO<sub>3</sub>/SB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C, at coloration-bleaching processes using a new quasi-reference electrode.", Solid State Ionics, **61** (4) (1993) 303-308.
- [15] L. Michaelis and E. S. Hill, "The viologen indicators.", The Journal of General Physiology, **16** (6) (1933) 859-873.
- [16] L. Michaelis, "Semiquinones, the Intermediate Steps of Reversible Organic Oxidation-Reduction.", Chemical Reviews, **16** (2) (1935) 243-286.

- [17] L. A. Summers, "The Bipyridines.", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **35** (1984) 281-374.
- [18] A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, "Formation, Properties and Reaction of Cation Radicals in Solution.", *Advances in Physical Organic Chemistry*, **13** (1976) 155-278.
- [19] C. L. Bird, A. T. Kuhn, "Electrochemistry of the viologens.", *Chemical Society Reviews*, **10** (1) (1981) 49-82.
- [20] K. Sreenivas, T. S. Rao, M. Abhai, C. Subhash, "Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films.", *Journal of Applied Physics*, **57** (2) (1985) 384-392.
- [21] A. Tiburcio-Silver, A. Maldonado, A. Escobosa, E. Saucedo, J. M. Montoya, J. A. Moreno, "Undoped and fluorine-doped spray deposited SnO<sub>2</sub> films: growth and characterization.", *Applied Surface Science*, **70-71** (2) (1993) 746-750.
- [22] J. Clatot, "Couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base d'oxyde de zinc pour dispositifs électrochromes sur substrat flexible.", Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens (2011).
- [23] V. Bhosle, J. T. Prater, F. yang, D. Burk, S. E. Forrest, J. Narayan, "Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications.", *Journal of Applied Physics*, **102** (2) (2007) 023501.
- [24] D-H. Song, K-S. Shin, Y-J. Kim, Y-S. Choi, I-S. Choi, J-G. Han, "Low temperature synthesis of Al doped ZnO thin films by facing target sputtering.", *Surface and Coating Technology*, **228** (1) (2013) S101-S106.
- [25] C. Faure, J. Clatot, L. Teule-gay, G. Campet, C. Laburgère, M. Nistor, A. Rougier, "Co-sputtered ZnO: Si thin films as transparent conductive oxides.", *Thin Solid Films*, **524** (2012) 151-156.
- [26] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J-P. Simonato, "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: A review.", *Nanotechnology*, **24** (45) (2013) 452001.
- [27] Ju-Hyun Lee, Hyun-Su Shin, Yong-Jin Noh, Seok-In Na, Han-Ki Kim, "Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic cells.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **114** (2013) 15-23.
- [28] M. A. Gluba, D. Amkreutz, G. V. Troppenz, J. Rappinck, N. H. Nickel, "Polarity driven morphology of zinc oxide nanostructures.", *Applied Physics Letters*, **103** (10) (2013) 103106.
- [29] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. De Groot, N. J. Koeman, "Yttrium and lanthanum hybride films with switchable optical properties.", *Nature*, **380** (6571) (1996) 321-234.
- [30] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, M. D. Rubin, "Switchable mirrors based on nickel-magnesium films.", *Applied Physics Letters*, **78** (20) (2002) 3047-3049.

- [31] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, "Electrochromism: Fundamentals and Applications.", VCH, Weinheim (1995) 9-18.
- [32] S. K. Deb, "A Novel Electrophotographic System.", *Applied Optics*, **8 (S1)** (1969) 192-195.
- [33] M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood, S. A. Agnihorty, "Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties.", *Electrochimica Acta*, **51 (10)** (2006) 1974-1989.
- [34] R. Vijayalakshmi, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, "Structural, electrochromic and FT-IR studies on electrodeposited tungsten trioxide films.", *Current Applied Physics*, **3 (2-3)** (2003) 171-175.
- [35] H. Kamal, A. A. Akl, K. Abdel-Hady, "Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO<sub>3</sub> films.", *Physica B: Condensed Matter*, **349 (1-4)** (2004) 192-205.
- [36] T. Ivanova, K. A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova, "Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> films and their application in electrochromic devices.", *Materials Science And Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, **119 (3)** (2005) 232-239.
- [37] A. Rougier, F. Portemer, A. Quédé, M. El Marssi, "Characterization of pulsed laser deposited WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices.", *Applied Surface Science*, **153 (1)** (1999) 1-9.
- [38] C. G. Granqvist, "Out of a niche.", *Nature Materials*, **5 (2)** (2006) 89-90.
- [39] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, "Electrochromic displays based on WO<sub>3</sub>.", In J. I. Pankove (ed.), *Display Devices*, Berlin, Springer-Verlag, Chap. 5 (1980) 181-211.
- [40] C. G. Granqvist, "Electrochromic Tungsten-Oxide Based Thin films: Physics, Chemistry, and Technology.", in: M. H. Francombe and J. L. Vossen, (eds.), *Physics of Thin Films*, New York: Academic, **17** (1993) 301-370.
- [41] R. B. Goldner, T. E. Haas, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, R. Chapman, "Thin film solid state ionic materials for electrochromic smart window<sup>TM</sup> glass.", *Solid State Ionics*, **28-30 (Part 2)** (1988) 1715-1721.
- [42] R. D. Varjian, M. Shabrang, S. J. Babinec, in : K.-C. Ho, D.A. MacArthur (eds.), *Proceeding of the Symposium on Electrochemical Materials II*, The Electrochemical Society, Pennington, **94-2** (1994) 278-289.
- [43] N. Kaneto, J. Tobata, T. Miyoshi, *Society of Information Displays International Symposium*, **12** (1981) 74-82.
- [44] F. G. K. Baucke, "Beat the dazzlers.", *Schott Information*, **1** (1983) 11-13.
- [45] F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, "Darkening glass by electricity.", *Chemistry in Britain*, **21** (1985) 643-646.

- [46] F. G. K. Baucke, "Electrochromic mirrors with variable reflectance.", *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, **16** (1986) 119-122.
- [47] F. G. K. Baucke, "Elektrochrome Spiegel mit variierbarer Reflexion.", *Feinwerktechnik und meßtechnik*, **94** (1986) 25-28.
- [48] F. G. K. Baucke, "Electrochromic mirrors with variable reflectance.", *Solar Energy Materials*, **16** (1-3) (1987) 67-77.
- [49] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ .", *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*, **16** (1977) 578-580.
- [50] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$  [29].", *Journal of the American Chemical Society*, **100** (3) (1978) 1013-1015.
- [51] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gan, A. G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene.", *Physics Reviews Letters*, **39** (17) (1977) 1098-1101.
- [52] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers.", *Nature*, **347** (6293) (1990) 539-541.
- [53] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, "Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light.", *Angewandte Chemie International Edition*, **37** (1998) 403-428.
- [54] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, "Plastic solar cells.", *Advanced Functional Materials*, **11** (1) (2001) 15-26.
- [55] A. Knobloch, A. Manuelli, A. Berndts, W. Clemens, "Fully printed integrated circuits from solution processable polymers.", *Journal of Applied Physics*, **96** (4) (2004) 2286-2291.
- [56] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films.", *Advanced Materials*, **8** (10) (1996) 808-811.
- [57] C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Zanelli, "Electrochromic devices: A comparison of several systems.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **39** (2-4) (1995) 213-222.
- [58] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future.", *Advanced Materials*, **12** (7) (2000) 481-494.
- [59] L. Groenendaal, G. Zotti, P-H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, "Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives.", *Advanced Materials*, **15** (11) (2003) 855-879.
- [60] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, "Electrochromism: Fundamentals and Applications.", Weinheim, VCH, Chap.9 (1995).

- [61] J. Heinze, "Electronically conducting polymers.", *Topics in Current Chemistry*, **152** (1990) 1-47.
- [62] G. P. Evans, In H. Gerischer and C. W. Tobias. (eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Weinheim, VCH, **1** (1990) 1-74.
- [63] M. Mastragostino, B. In Scrosati, (ed), "Applications of Electroactive Polymers.", London, Chapman and Hall, (1993) ch. 7.
- [64] J. Roncali, "Conjugated poly(thiophene): synthesis, functionalization, and applications.", *Chemical Reviews*, **92** (1992) 711-738.
- [65] S. J. Higgins, "Conjugated polymers incorporating pendant functional groups synthesis and characterization.", *Chemical Society Reviews*, **26** (1997) 247-257.
- [66] T. A. Skotheim, R. L. Elsebaumer, J. R. Reynolds. (eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> edn., New York, Marcel Dekker, (1998); T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, (eds.), "Handbook of Conducting Polymers.", (3<sup>rd</sup> edn.) CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2007).
- [67] J. Roncali, "Electrogenerated functional conjugated polymers as advanced electrode materials.", *Journal of Materials Chemistry*, **9 (9)** (1999) 1875-1893.
- [68] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future.", *Advanced Materials*, **12 (7)** (2000) 481-494.
- [69] L. Groenendaal, G. Zotti, P-H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, "Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives.", *Advanced Materials*, **15 (11)** (2003) 855-879.
- [70] J. P. Ferraris, C. Henderson, D. Torres, Meeker, "Synthesis, spectroelectrochemistry and application in electrochromic devices of n-dopable and p-dopable conducting polymer.", *Synthetic Metals*, **72 (2)** (1995) 147-152.
- [71] G. A. Cetin, A. Balan, A. Durmus, G. Gunbas, L. Toppare, "A new p- and n-dopable selenophene derivative and its electrochromic properties.", *Organic Electronics*, **10 (1)** (2009) 34-41.
- [72] S. Kirchmeyer, K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene).", *Journal of Materials Chemistry*, **15 (21)** (2005) 2077-2088.
- [73] F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Conductive coating, technical applications and properties.", *Macromolecular Symposia*, **100 (1)** (1995) 169-173.
- [74] C. Costa, C. Pinheiro, I. Henriques, C. A. T. Laia, "Inkjet Printing of Sol-Gel synthesized Hydrated Tungsten Oxide nanoparticles for flexible electrochromic devices.", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **4 (3)** (2012) 1330-1340.
- [75] P. Andersson Ersman, Acreo AB, Sweden, "Roll to roll printable technology platform consisting of electrolyte-based components.", In LOPE-C (2011), June 29<sup>th</sup> 2011, Frankfurt.

- [76] P. M. S. Monk, "The Viologens: Physicochemical properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4, 4'-Bipyridine.", Chichester, Wiley, (1998).
- [77] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, "Electrochromism: Fundamentals and Applications.", Weinheim, VCH, Chap. 8 (1995).
- [78] L. A. Summers, "The Bipyridines.", *Advanced Heterocyclic Chemistry*, **35** (1984) 281-374.
- [79] C. L. Bird, A. T. Kuhn, "The electrochemistry of the viologens.", *Chemistry Society Reviews*, **10** (1) (1981) 49-82.
- [80] A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, "Formation, properties and reactions of cation radicals in solution.", *Advanced Physical Organic Chemistry*, **13** (1976) 155-278.
- [81] W. Sliwa, B. Bachowska, N. Zelichowicz, "Chemistry of viologens.", *Heterocycles*, **32** (11) (1991) 2241-2273.
- [82] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, M. Grätzel, "Nanocrystalline electrochromic displays.", *Displays*, **20** (3) (1999) 137-144.
- [83] Diesbach, cited in Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie.", Teil B., **59** (1704).
- [84] V. D. Neff, "Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue.", *Journal of The Electrochemical Society*, **125** (6) (1978) 886-887.
- [85] K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, "Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues.", *Account of Chemical Research*, **19** (6) (1986) 162-168.
- [86] A. G. Sharpe, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals.", Academic Press: New York, **88** (22) (1976) 774-775.
- [87] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu\\_de\\_Prusse](http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_Prusse)
- [88] K. Honda, M. Fujita, H. Ishida, R. Yamamoto, K. Ohgaki, "Solide-state electrochromic devices composed of Prussian blue, WO<sub>3</sub>, and poly(ethyleneoxide)-polysiloxane hybrid-type ionic conducting membrane.", *Journal of The Electrochemical Society*, **135** (12) (1988) 3151-3154.
- [89] M. A. Habib, S. P. Maheswari, M. K. Carpenter, "A tungsten-trioxide Prussian blue complementary electrochromic cell with a polymer electrolyte.", *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (3) (1991) 203-207.
- [90] M. A. Habib, S. P. Maheswari, "Effect of temperature on a complementary WO<sub>3</sub>-Prussian blue electrochromic system.", *Journal of The Electrochemical Society*, **139** (8) (1992) 2155-2157.
- [91] J-G. Béraud, D. Deroo, "Some novel prospective polymer electrolytes containing potassium-ion for electrochromic devices, with preliminary tests on Prussian blue/K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> electrochromic windows.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31** (2) (1993) 263-275.

- [92] P. Wasserscheid, T. Welton, "Ionic Liquids in Synthesis.", 2<sup>nd</sup> (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [93] P. Hagemuller, W. van Gool (eds.), "Solid Electrolytes: General Principales, Characterization, Materials, Applications.", Academic Press, London, (1978).
- [94] D. Deroo, in B. Scrosati (ed.), "Second International Symposium on Polymer Electrolytes.", Elsevier Applied Science, London, (1990) 433.
- [95] B. Scrosati, in B. Scrosati (ed.), "Applications of Electroactive Polymers.", Chapman et Hall, London, Chap.8 (1993).
- [96] H. Ohno, "Electrochemical aspects of Ionic liquids.", John Wiley, (2005).
- [97] <http://fr.solvionic.com/produits/lithiumi-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9>
- [98] O. Krejza, J. Reiter, A. Šurca Vuk, R. Ješe, J. Vondrák, M. Sedlaříková, B. Orel, 6<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators-ABA-(2005).
- [99] B. Orel, A. Šurca Vuk, R. Ješe, P. Lianos, E. Stathatos, P. Judeinstein, Ph. Colomban, "Development of sol-gel redox  $I_3^-/I^-$  electrolytes and their application in hybrid electrochromic devices.", Solid State Ionics, **165 (1-4)** (2003) 235-246.
- [100] A. Brazier, G. B. Appetecchi, S. Passerini, A. Surca Vuk, B. Orel, Dosaniti, F. Decker, "Ionic liquids in electrochromic devices.", Electrochimica Acta, **52 (14)** (2007) 4792-4797.
- [101] S. Duluard., "Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices.", Thèse de l'université de Bordeaux, Bordeaux, (2008).
- [102] S. Duluard, J. Grondin, J-L. Bruneel, I. Pianet, A. Grelard, G. Campet, M-H. Delville, J-C. Lassegues, "Lithium solvation and diffusion in the 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid.", Journal of Raman Spectroscopy, **39 (5)** (2008) 627-632.
- [103] W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, M. A. De Paoli, "A solid-state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers.", Advanced Materials, **10 (1)** (1998) 60-64.
- [104] C. Arbizzani, M. G. Cerroni, M. Mastragostino, "Polymer-based symmetric electrochromic devices.", Solar Energy Materials and Solar Cells, **56 (3-4)** (1999) 205-211.
- [105] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films.", Advanced Materials, **8 (10)** (1996) 808-811.
- [106] P. Chandrasekhar, T. J. Doodley, "Far-IR transparency and dynamic infrared signature control with novel conducting polymer systems.", Proceedings SPIE The International Society For Optical Engineering, **2528 (19)** (1995) 169-180.

- [107] J. Backholm, A. Azens, G. A. Niklasson, "Electrochemical and optical properties of sputter deposited Ir-ta and Ir oxide thin films.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90** (4) (1999) 414-421.
- [108] A. Subrahmanyam, C. Suresh Kumar, K. Muthu Karuppasamy, "A note on fast protonic solid state electrochromic device: NiO<sub>x</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3-x</sub>.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91** (1) (2007) 62-66.
- [109] J. Nagai, G. D. McMeeking, Y. Saitoh, "Durability of electrochromic glazing.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **56** (3-4) (1999) 309-319.
- [110] S. Boughaba, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. Islam, M. J. Graham, "Synthesis of tantalum pentoxide films by pulsed laser deposition: Material characterization and scale-up.", *Thin Solid Films*, **358** (1) (2000) 104-113.
- [111] P. van der Sluis, V. Mercier, "Solid state Gd-Mg electrochromic devices with ZrO<sub>2</sub>H<sub>x</sub> electrolyte.", *Electrochimica Acta*, **46** (13-14) (2001) 2167-2171.
- [112] Roll-to-roll process for fabricating passive matrix plastic displays, US patent n° 7081180.
- [113] Method of spin coating, European patent n° 1967283.
- [114] Dip-coating method, US patent n° 4353934.
- [115] PVD method, Japanese patent n° JP63038572.
- [116] <http://www.Konicaminolta.com/inkjethead/technology/technology.html>
- [117] <http://www.pneac.org/printprocesses/screen/>
- [118] K. Johansson, P. Lundberg, R. Ryberg, "A Guide To Graphic Print Production.", 3<sup>rd</sup> (edn.), John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey (2003).
- [119] Doctor Blade, European patent n° EP1920924.
- [120] H. Kipphan, "Handbook of print media: Technologies and production methods.", Helmut (edn.), (2001).
- [121] S. Sakka, "Handbook of Sol-gel Science and Technology.", Kluwer Academic publishers, (2004).
- [122] Z. Tebby, O. Babot, T. Toupance, D. H. Park, G. Campet, M. H. Delville, "Low-Temperature UV-Processing of Nanocrystalline Nanoporous Thin TiO<sub>2</sub> Films: An Original Route Towards Plastic Electrochromic Devices.", *Chemistry of Materials*, **20** (23) (2008) 7260-7267.
- [123] Z. Tebby, O. Babot, D. Michau, L. Hirsch, L. Carlos, T. Toupance, "A Simple Route towards Low-temperature Processing of Nanoporous Thin Films using UV-irradiation: Application for Dye Solar Cells.", *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **205** (1) (2009) 70-76.

- [124] <http://www.imaging.org/ist/resources/tutorials/inkjet.cfm>
- [125] Ink jet ink set, US patent n° 6669768.
- [126] [http://www.radiometer-analytical.com/en\\_product\\_details.asp?pid=64](http://www.radiometer-analytical.com/en_product_details.asp?pid=64).
- [127] K. H. Cheng, M. S. Whittingham, "Lithium incorporation in tungsten oxides.", *Solid State Ionics*, **1 (1-2)** (1980) 151-161.
- [128] <http://www.shimadzu.fr/mesure-de-r%C3%A9flexion-diffuse>
- [129] C. L. Gaupp, D. M. Welsh, R. D. Rauh, J. R. Reynolds, "Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3,4-alkylenedioxythiophenes.", *Chemistry of Materials*, **14 (9)** (2002) 3964-3970.
- [130] A. Cirpan, A. A. Argun, C. R. G. Grenier, B. D. Reeves, J. R. Reynolds, "Electrochromic devices based on soluble and processable dioxythiophene polymers.", *Journal of Materials Chemistry*, **13 (10)** (2003) 2422-2428.
- [131] B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong and J. R. Reynolds, "In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices.", *Chemistry of Materials*, **12 (6)** (2000) 1563-1571.
- [132] B. C. Thompson, P. Schottland, G. Sönmez and J. R. Reynolds, "In situ colorimetric analysis of electrochromic polymer films and devices.", *Synthetic Metals*, **119 (1-3)** (2001) 333-334.
- [133] I. Schwendeman, R. Hickman, G. Sönmez, P. Schottland, K. Zong, D. M. Welsh, J. R. Reynolds, "Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices.", *Chemistry of Materials*, **14 (7)** (2002) 3118-3122.
- [134] G. Sönmez, I. Schwendeman, P. Schottland, K. Zong, J. R. Reynolds, "N-Substituted poly(3,4-propylenedioxythiophene)s: high gap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers.", *Macromolecules*, **36 (3)** (2003) 639-647.
- [135] G. Sönmez, H. Meng, F. Wudl, "Organic polymeric electrochromic devices: polychromism with very high coloration efficiency.", *Chemistry of Materials*, **16 (4)** (2004) 574-580.
- [136] C. A. Thomas, K. Zong, K. A. Abboud, P. J. Steel, J. R. Reynolds, "Donor-mediated band gap reduction in a homologous series of conjugated polymers.", *Journal of the American Chemistry Society*, **126 (50)** (2004) 16440-16450.
- [137] G. Sönmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, F. A. Wudl, "Red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): the dawning of the PECD era.", *Angewandte Chemie International Edition England*, **43 (12)** (2004) 1498-1502.
- [138] C. L. Gaupp, D. M. Welsh, R. D. Rauh, J. R. Reynolds, "Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3,4-alkylenedioxythiophenes.", *Chemistry of Materials*, **14 (9)** (2002) 3964-3970.

- [139] A. Cirpan, A. A. Argun, C. R. G. Grenier, B. D. Reeves, J. R. Reynolds, "Electrochromic devices based on soluble and processable dioxythiophene polymers.", *Journal of Materials Chemistry*, **13 (10)** (2003) 2422-2428.
- [140] B. D. Reeves, C. R. G. Grenier, A. A. Argun, A. Cirpan, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, "Spray coatable electrochromic dioxythiophene polymers with high coloration efficiencies.", *Macromolecules*, **37 (20)** (2004) 7559-7569.
- [141] R. J. Mortimer, J. R. Reynolds, "In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue.", *Journal of Materials Chemistry* **15 (22)** (2005) 2226-2233.
- [142] P-H. Aubert, A. A. Argun, A. Cirpan, D. B. Tanner, J. R. Reynolds, "Microporous patterned electrodes for color-matched electrochromic polymer displays.", *Chemistry of Materials* **16 (12)** (2004) 2386-2393.
- [143] G. Wyszecki, W. S. Stiles, "Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae.", 2<sup>nd</sup> edn, New York, J. Wiley & Sons, (1982).
- [144] [http://en.wikipedia.org/wiki/Color\\_vision](http://en.wikipedia.org/wiki/Color_vision)
- [145] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, "Electrochromism and Electrochromic Devices.", **4** (2007) 52-74.
- [146] N. Özer, "Reproducibility of the coloration processes in TiO<sub>2</sub> films.", *Thin Solid Films*, **214 (1)** (1992) 17-24.
- [147] Brevet PEPS, national N° FR20110055286.



## **CHAPITRE II**

### **Nouvelle voie d'élaboration de films minces de WO<sub>3</sub> pour la réalisation de dispositifs électrochromes sur substrat papier**

Partie A : Synthèse et caractérisation de films minces de WO<sub>3</sub>

Partie B : Etude des propriétés électrochromes de films minces de  
WO<sub>3</sub> et de dispositifs électrochromes correspondants

La première partie (A) de ce chapitre concerne la préparation des films minces de WO<sub>3</sub> à partir d'une nouvelle voie d'élaboration utilisant un traitement UV. L'influence des caractéristiques morphologiques de la poudre précurseur commerciale ou synthétisée au laboratoire sur les propriétés électrochromes des films minces de WO<sub>3</sub> sont détaillées dans la partie (B). Enfin, sont décrits l'assemblage et la caractérisation des dispositifs électrochromes à base de films minces de Papier/Ag/WO<sub>3</sub> issus de la poudre synthétisée, d'oxyde de nickel (NiO) ou de Bleu de Prusse (BP) comme contre-électrode, et d'un liquide ionique lithié sous forme de membrane comme électrolyte.

**Partie A : Synthèse et caractérisation de films minces de  $WO_3$**



L'élaboration des matériaux en films minces est souvent accompagnée d'un traitement thermique à haute température [1]. L'enjeu de notre travail est de préparer des films minces sur substrats papier nécessitant l'utilisation de températures modérées inférieures à 100°C. Dans ce contexte, nous présentons dans cette partie, la méthodologie expérimentale d'élaboration des films minces de WO<sub>3</sub> par « *Doctor Blade* », sur différents substrats (verre/ITO, PET/ITO et papier/Ag), à partir de deux types de poudre de WO<sub>3</sub>, ainsi que les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation.

La méthode de préparation, utilisée pour la première fois pour les films minces de WO<sub>3</sub>, se déroule suivant deux étapes à savoir le dépôt par « *Doctor Blade* » et le traitement sous rayonnement UV à température ambiante. Ce dernier permet de densifier les couches par élimination des résidus organiques et de s'affranchir de l'étape de séchage nécessitant des températures élevées. L'efficacité de cette méthode a été démontrée par le groupe du professeur Thierry Toupance (ISM, Bordeaux) dans le cas de films poreux de TiO<sub>2</sub> anatase et de SnO<sub>2</sub> cassitérite pour dispositifs électrochromes et cellules solaires à colorant sur des substrats plastiques [2-4].

Les poudres de WO<sub>3</sub>, utilisées comme précurseurs, commerciale Aldrich (Ald.) et synthétisée (Syn.) au laboratoire, sont définies par des morphologies et micro-textures différentes. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le groupe de Thierry Toupance.

## I. Caractérisation des poudres de WO<sub>3</sub> précurseur

### I. 1. Différents types de nanoparticules de WO<sub>3</sub>

La poudre WO<sub>3</sub><sub>Ald.</sub> commerciale est caractérisée par des tailles de particule de l'ordre de 100 nm [5]. La poudre WO<sub>3</sub><sub>Syn.</sub> a été synthétisée, par voie sol-gel à l'ISM, par la méthode à pression autogène [6] des nanoparticules afin de réduire la taille de celles-ci. Cette méthode se traduit par une réaction d'alkoolyse lente de l'hexachlorure de tungstène (WCl<sub>6</sub>) par l'éthanol, suivie d'un traitement à pression autogène dans l'autoclave, permettant de contrôler la géométrie et le diamètre des particules, suivant la réaction :



Ce processus est expliqué par l'agrégation-croissance des particules par murissement d'Ostwald en présence du carbonyle diamide CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (l'urée). Autrement dit, la variation

de la morphologie des particules de WO<sub>3</sub> provient de l'interaction des protons formés, lors de l'alcoolyse du WCl<sub>6</sub>, avec l'urée en tant que ligand. Cela se fait via la fonction carbonyle (C=O) qui permet d'établir des liaisons hydrogène. Sachant que dans le procédé sol-gel, la compétition entre hydrolyse/alcoolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage, déterminant ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des espèces formées.

Cette compétition est contrôlable chimiquement par l'urée qui joue le rôle de régulateur de pH de la solution colloïdale afin de stabiliser la vitesse des réactions. Lorsque le traitement à pression autogène s'achève, le produit obtenu subit des étapes de lavage, de centrifugation et de séchage à 60°C. La calcination est effectuée à 700°C pendant 2 heures sous air conduisant à la formation d'une poudre jaune de WO<sub>3Syn.</sub>

Afin d'examiner leurs structures cristallines et morphologies, les poudres WO<sub>3Ald.</sub> et WO<sub>3Syn.</sub> ont été d'abord caractérisées par diffraction des rayons X et par microscope électronique en transmission (MET-HR). De plus, une étude de la microstructure des poudres, par porosimétrie d'adsorption-désorption d'azote, a été réalisée pour déterminer la taille des pores et la surface BET (voir annexe AI).

### **I. 1. 1. Etude structurale**

La figure II. 1, compare les diffractogrammes de rayons X, entre 10° et 60° des poudres WO<sub>3Ald.</sub> et WO<sub>3Syn.</sub>. Ces dernières cristallisent dans le système monoclinique (G. E. P21/n; fiche JCPDS associée n° 072-0677). La plus faible intensité des raies de diffraction de la poudre synthétisée tendrait à montrer une cristallinité légèrement plus faible. De plus, la taille des cristallites déduite de la formule de Scherrer [7], à partir des raies de diffraction (002, 020 et 200) est de 50 nm pour la poudre WO<sub>3Ald.</sub> et de 30 nm pour la poudre WO<sub>3Syn.</sub>.

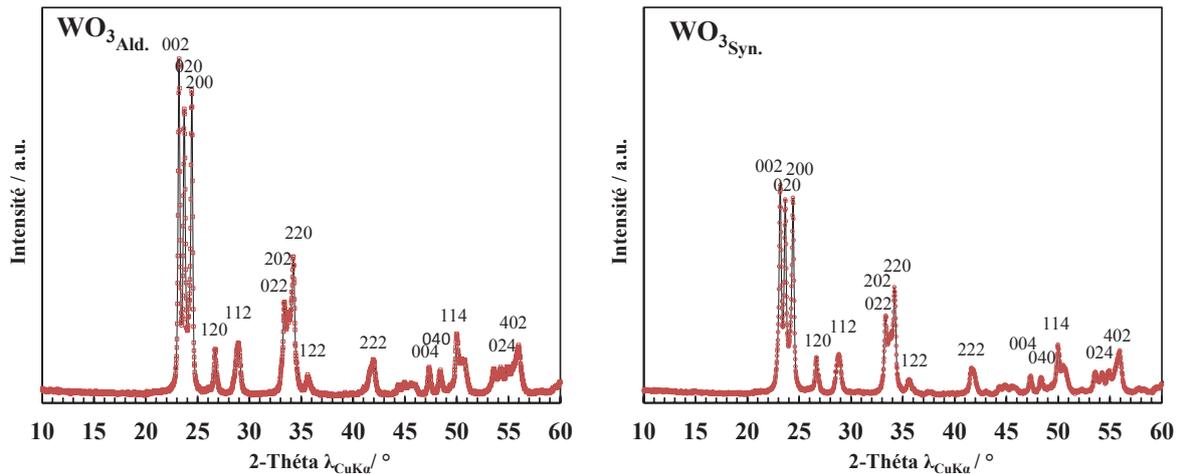


Figure II. 1 : Diffractogrammes de rayons X des poudres  $WO_{3Ald.}$  et  $WO_{3Syn.}$  indexés dans le groupe d'espace P21/n

### I. 1. 2. Etude morphologique

Les clichés de microscopie électronique à transmission des poudres de  $WO_{3Ald.}$  et  $WO_{3Syn.}$  montrent des particules commerciales et synthétisées, de géométries variées sphérique ou parfois rectangulaire de différentes tailles (figure II. 2). Toutefois, les particules de la poudre  $WO_{3Syn.}$  semblent plus isolées et mieux définies, de diamètre moyen estimé de  $110 \pm 5$  nm alors que la poudre de  $WO_{3Ald.}$  présente des particules de  $120 \pm 5$  nm de diamètre. Des plans réticulaires espacés de  $0,30 \pm 0,05$  nm pouvant être attribués au plan (112) de la structure monoclinique, sont clairement identifiables sur les clichés HR-TEM (figure II. 2a', b').

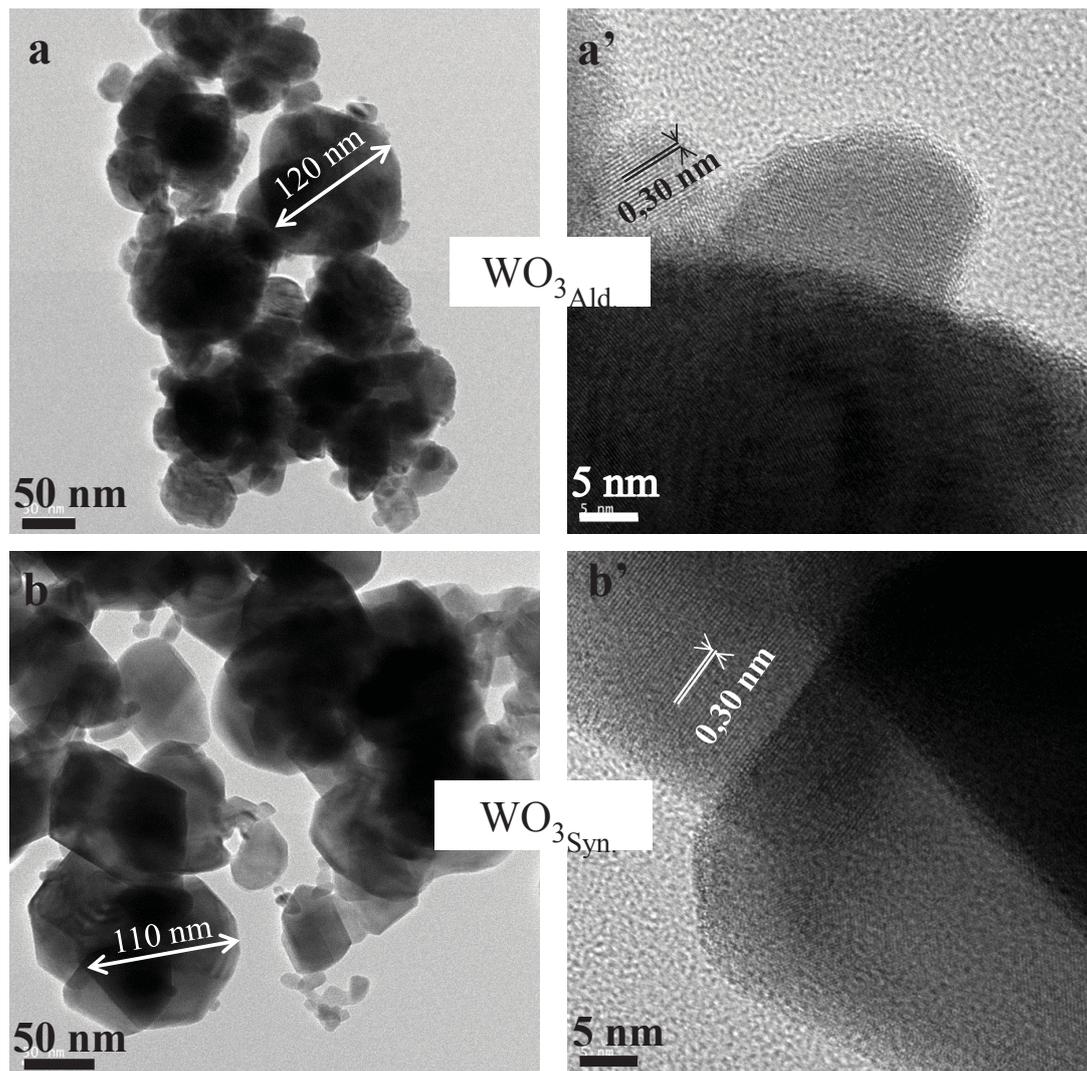


Figure II. 2 : Clichés de MET des poudres de  $WO_{3Ald}$  et  $WO_{3Syn}$ .

### I. 1. 3. Etude de la micro-texture des poudres de $WO_3$

Afin de déterminer la surface spécifiques BET ( $S_{BET}$ ) des poudres ainsi que la taille des pores, mesurés à partir de la méthode BJH (décrite ci-dessous), voire leur volume, les poudres ont été caractérisées par porosimétrie de sorption. Dans ce travail, les mesures d'adsorption-désorption d'azote et les déterminations de surface spécifique ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Avant chaque analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide à 150 °C pendant une durée suffisamment longue pour atteindre une pression très faible et constante.

Les calculs de la surface spécifique par modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller) [8] et les distributions poreuses par la méthode BJH (Barett, Joyner, Halenda) [9] appliquée à la boucle

d'adsorption ont été réalisés en utilisant la suite de logiciels Micromeritics. Le tableau II. 1 récapitule les valeurs de  $S_{BET}$ , du diamètre des pores et de leur volume pour les nanoparticules de  $WO_{3Ald.}$  et  $WO_{3Syn.}$ .

Tableau II. 1 : Caractéristiques de nanoparticules de  $WO_{3Ald.}$  et  $WO_{3Syn.}$ .

Poudre	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Diamètre des pores (nm) BJH	Volume poreux ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
$WO_{3Ald.}$	8	$21,0 \pm 0,5$	$0,045 \pm 0,005$
$WO_{3Syn.}$	14	$12,0 \pm 0,5$	$0,043 \pm 0,005$

La comparaison des valeurs de surface spécifique BET, et de diamètre des pores, montre que la poudre  $WO_{3Syn.}$  est caractérisée par la surface spécifique la plus élevée ( $14 m^2 \cdot g^{-1}$ ) ainsi qu'un diamètre de pores associé ( $d_{pores (Syn.)} = 12 nm$ ), plus faible que celui de la poudre de  $WO_{3Ald.}$  ( $d_{pores (Ald.)} = 21 nm$ ).

## I. 2. Conclusion

D'après les caractérisations structurales et morphologiques réalisées sur les deux types de poudre de  $WO_3$  monoclinique, la poudre  $WO_{3Ald.}$  présente des cristallites, de 50 nm en taille moyenne, plus grandes que les cristallites de la poudre de  $WO_{3Syn.}$ , de 30 nm en taille moyenne. De même, la poudre  $WO_{3Syn.}$  possède une surface spécifique BET supérieure à celle de la poudre  $WO_{3Ald.}$ , ce qui est censé avoir un effet direct sur les propriétés électrochromes des films de  $WO_3$  préparés, dans la suite de ce travail, à partir de ces poudres précurseurs.

## II. Préparation des films minces de $WO_3$

### II. 1. Premiers essais

La recherche d'une méthode de mise en forme adaptée aux substrats flexibles nous a amené à utiliser la sérigraphie, disponible dans notre laboratoire, pour déposer les films de  $WO_3$ . La préparation de l'encre de  $WO_3$  a été réalisée à partir du protocole adopté pour préparer les matériaux de cathode pour les piles à combustible [10]. Le mélange est constitué de quatre éléments principaux :

- a) Emulsifiant (éthylcellulose),
- b) Alcool (terpinéol),
- c) Solvant organique,
- d) Matériau actif (la poudre de  $WO_{3\text{Ald}}$ ).

Le substrat choisi pour les premiers dépôts est le verre. Après le découpage, les substrats, recouverts par l'ITO (achetés chez Solems®,  $R_{\square} = 80 \Omega$ ), sont placés dans un bain d'isopropanol sous ultrasons pendant 15 min puis rincés avec l'éthanol. Concernant le substrat papier/Ag, nous privilégions de nettoyer la couche d'argent avec la vapeur d'éthanol.

Pendant le dépôt des films de  $WO_3$ , les paramètres influant l'épaisseur du film sont principalement la vitesse de la raclette et la viscosité de l'encre. Les films sont ensuite placés dans l'étuve à 70-80°C pendant 20 min jusqu'à évaporation des solvants. L'épaisseur du dépôt mesuré avec un pied à coulisse numérique est de l'ordre de 600 nm.

Il est à noter qu'après le dépôt, un passage au four à  $T \geq 400^\circ\text{C}$  est nécessaire pour densifier les films, ce qui n'est pas du tout faisable sur des substrats celluloseux inflammables à des températures supérieures à 140°C (température de combustion du papier SP3). C'est pourquoi nous avons adopté la méthode par traitement UV utilisée par l'équipe de Thierry Toupance pour les cellules photovoltaïques organiques à colorant.

Nous présentons dans cette partie, la méthodologie expérimentale d'élaboration des films minces d'oxyde de tungstène par « *Doctor Blade* », connue également par la méthode du « scalpel », ainsi que les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation.

Dans des études préliminaires, des films commerciaux de  $WO_3$  sur des substrats de verre pré-recouverts par un film de l'ITO (système noté verre/ITO/ $WO_3$ ) ont été étudiés, et leurs propriétés seront comparées avec les films que nous avons élaborés par la suite.

## **II. 2. Préparation de films minces de $WO_3$ par la technique de « *Doctor Blade* »**

### **II. 2. 1. Préparation de l'encre**

La méthode « *Doctor Blade* » est caractérisée par sa simplicité lors de la mise en forme des films sur différents types de substrat (verre, PET, papier,...) avant le séchage sous air. Une fois qu'un film continu est formé, il subit une étape de séchage sous lumière UV ou une étape de séchage thermique pour éliminer les résidus organiques et condenser la couche de

$WO_3$ . Cette technique est essentiellement influencée par le rapport molaire  $R = \frac{[WO_3]}{[Eau]}$  et le substrat.

La figure II. 3, schématise le protocole de synthèse par « *Doctor Blade* » utilisé pour préparer les films minces de  $WO_3$  électrochromes à partir des poudres de  $WO_{3Ald.}$  et de  $WO_{3Syn.}$ , sachant que les substrats ont été lavés et nettoyés de la même manière que les substrats utilisés pour la sérigraphie.

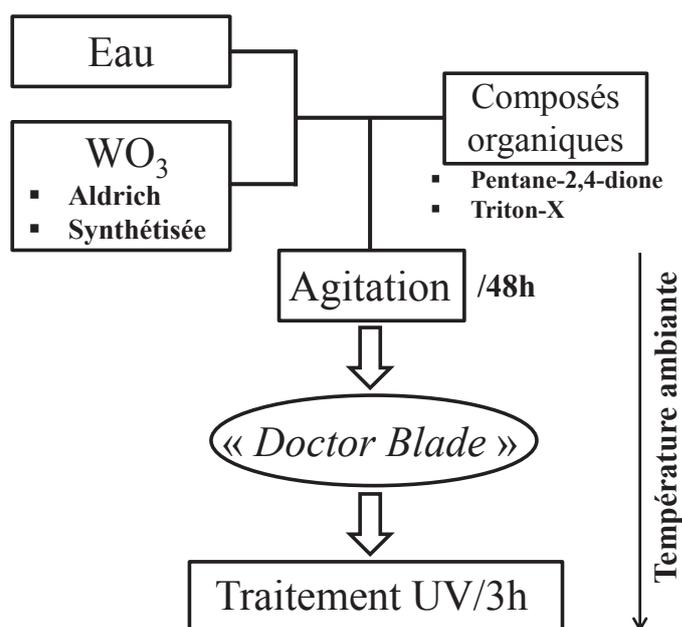


Figure II. 3 : Procédure de préparation des films minces de  $WO_3$  par « *Doctor Blade* »

Pour préparer les encres, solutions colloïdales, nous avons mélangé dans deux ballons séparés une masse de 0,72 g des poudres de  $WO_{3Ald.}$  et de  $WO_{3Syn.}$  avec 0,5 g de penta-2,4-dione (dispersant, 99 % de Lancaster) et de 2,5 g d'eau déminéralisée. Après 48 heures sous agitation à température ambiante, nous avons ajouté 3 gouttes de Triton-X (surfactant).

Les solutions obtenues présentent une viscosité inférieure à celle du colloïde préparé par sérigraphie ce qui permet d'avoir des couches homogènes et uniformes. La mise en forme des films a été réalisée artisanalement à l'aide des rubans adhésifs collés sur les bords des substrats afin de définir les épaisseurs des films ainsi que maintenir le substrat immobile sous le mouvement de la racle.

## II. 2. 2. Traitement UV

Les films déposés sur verre/ITO, sur PET/ITO et sur papier/Ag, sont traités sous rayonnements UV (lampe Philips HPL-N 125W) pendant 3 heures à l'air et à température ambiante. Après traitement UV, les films minces de  $WO_3$  obtenus sont de couleur jaune quelle que soit l'origine de la poudre de  $WO_3$  utilisée. Sur la figure II. 4 est donné un exemple d'apparence visuelle des films minces de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  traités sous UV.

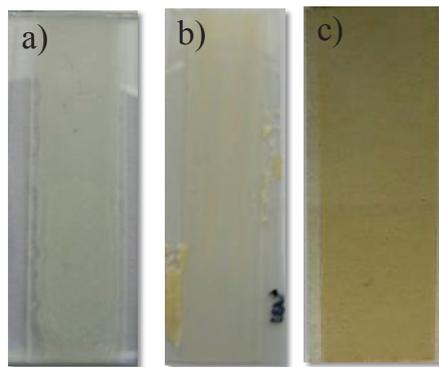


Figure II. 4 : Photos des films minces de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  déposés sur verre/ITO (a), sur PET/ITO (b) et sur papier/Ag (c)

Les films présentent également une bonne adhésion aux substrats ainsi qu'une bonne homogénéité notamment sur substrat papier/Ag. L'épaisseur des films correspond grossièrement à celle du ruban adhésif. Soit  $1 \mu\text{m} \pm 0,5$  (figure II. 5).

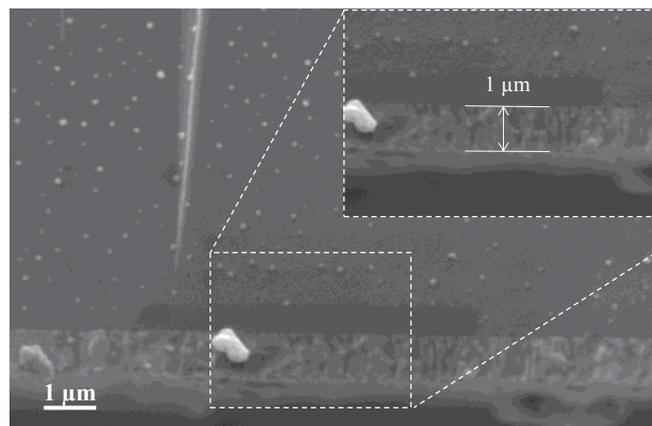


Figure II. 5 : Cliché MEB de la tranche du film mince  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  déposé sur verre/ITO après traitement UV

De plus, des films minces de plus grandes épaisseurs (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) ont été obtenus par dépôts successifs.

### II. 2. 3. Rôle du traitement UV

Une analyse thermogravimétrique (ATG) sous air (voir annexe AII), couplée à la spectroscopie de masse, sur des films minces de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  et de  $WO_{3\text{Ald.180}^\circ\text{C}}$  déposés sur du verre et grattés avec une lame de scalpel a été réalisée. A titre d'exemple, la figure II. 6 représente l'évolution de la masse entre 30° et 600°C.

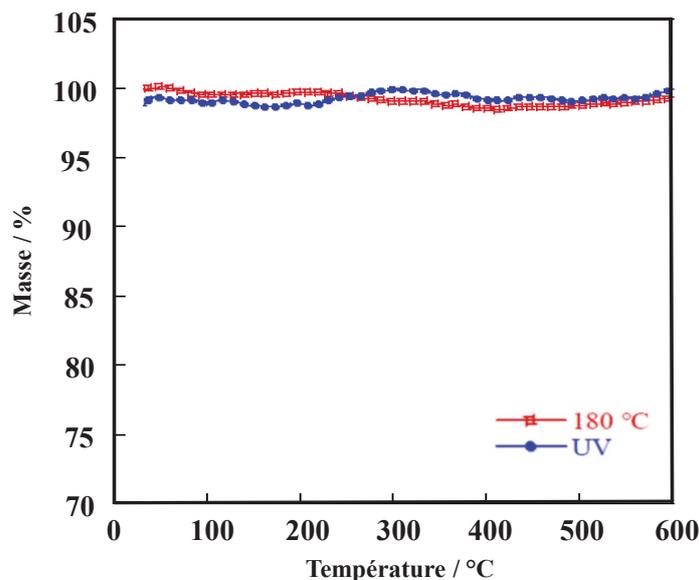


Figure II. 6 : ATG sous air comparatif de deux films grattés de  $WO_{3\text{Ald.}}$ , l'un traité thermiquement à 180°C ( $WO_{3\text{Ald.180}^\circ\text{C}}$ ) et l'autre sous UV pendant 3 h ( $WO_{3\text{Ald.UV}}$ )

L'évolution de la masse quasi constante indique que les différents constituants organiques ne sont plus présents dans les films minces de  $WO_3$ . Néanmoins, quelques résidus organiques ont été observés. En effet, le spectromètre de masse a détecté des fragments à  $m/z = (18)$ , (44), (42, 43, 58), (78) et (45, 30) attribués respectivement à l'eau chimisorbée, au dioxyde de carbone, au pentane-2,4-dione, au Triton X-100 et enfin à l'éthanol.

Cette technique d'analyse a permis de confirmer le rôle du traitement UV sur les composés résiduels existants dans les films bruts préparés à partir du protocole de synthèse par « *Doctor Blade* ». De plus, cette méthode de densification par traitement UV est originale pour le dépôt de films minces de  $WO_3$  comme matériau électrochrome déposé sur un substrat papier [11].

### III. Caractérisations des films

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres de dépôt sur la morphologie et la structure des films, les films minces de  $WO_3$  ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les paramètres de dépôt envisagés sont principalement la micro-texture de la poudre de  $WO_3$  utilisée comme précurseur, la nature du substrat et le traitement UV.

#### III. 1. Etude par microscopie électronique à balayage des films minces de $WO_3$

Les images MEB des films minces  $WO_{3\text{Ald.Brut}}$  et  $WO_{3\text{Syn.Brut}}$  déposés sur substrat papier/Ag, à partir de la poudre  $WO_{3\text{Ald.}}$  et de  $WO_{3\text{Syn.}}$  avant le traitement UV, sont présentées sur la figure II. 7.

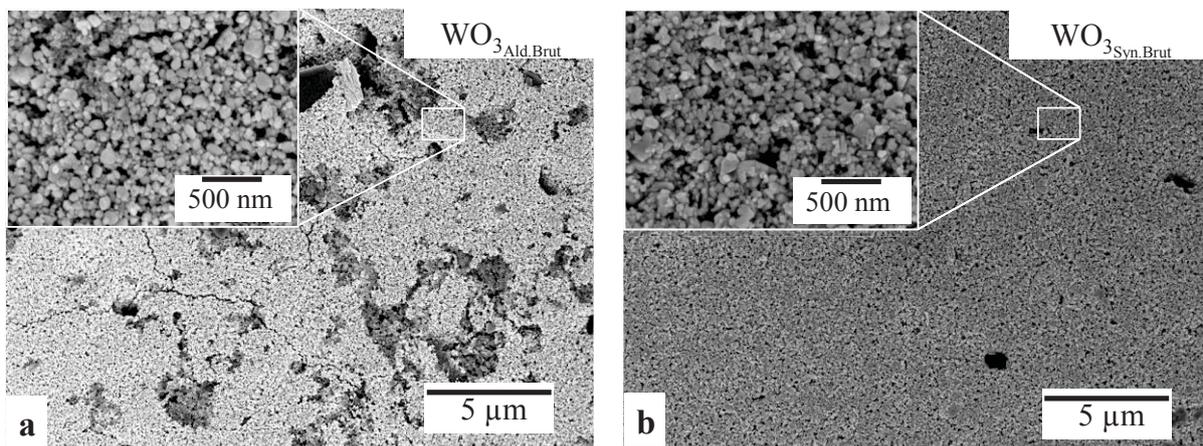


Figure II. 7 : Vues au MEB de la surface des films de  $WO_{3\text{Ald.Brut}}$  (a) et  $WO_{3\text{Syn.Brut}}$  (b) déposés sur papier/Ag avant traitement UV (frais de dépôt)

La figure II. 7a montre que la surface du film  $WO_{3\text{Ald.Brut}}$  est moyennement homogène avec la présence d'éléments foncés, dispersés, vraisemblablement associés à des résidus organiques. Une vue, 10 fois agrandie (encart figure II. 7a), d'une partie « propre » de la surface permet d'estimer une taille moyenne (122 nm) de nanoparticules de  $WO_3$  de formes sphériques et relativement agglomérées. En revanche, à partir de la figure II. 7b représentative du film  $WO_{3\text{Syn.Brut}}$  préparé à partir de la poudre synthétisée au laboratoire, nous constatons une très bonne homogénéité de la couche, et peu de traces de résidus organiques sont observées.

Ce film présente une morphologie plus poreuse avec des nanoparticules de la même forme que celles du film  $WO_{3_{Ald.UV}}$  et de taille moyenne relativement petite (98 nm).

Les clichés MEB des films après traitement UV montrent des zones moyennement homogènes et des endroits non recouverts par la couche de  $WO_{3_{Ald.UV}}$  correspondant au substrat papier/Ag (figure II. 8a).

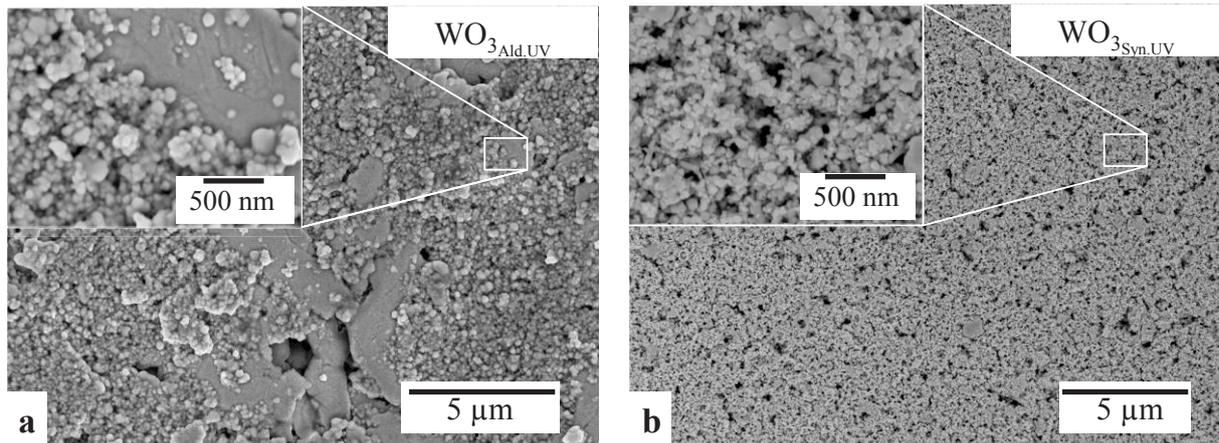


Figure II. 8 : Vues au MEB de la surface des films minces de  $WO_{3_{Ald.UV}}$  (a) et  $WO_{3_{Syn.UV}}$  (b) déposés sur papier/Ag après traitement UV

Le grossissement en encart de la figure II. 8a fait apparaître la nature granulaire du film et une faible agglomération. Par contre, la figure II. 8b met en évidence une surface de film très homogène de porosité visible pour le film  $WO_{3_{Syn.UV}}$ . Il est à préciser que ces résultats sont reproductibles et similaires sur tous les substrats employés à savoir le verre/ITO, le PET/ITO et le papier/Ag. Une coupe transversale de l'échantillon papier/Ag/ $WO_{3_{Syn.UV}}$  (figure II. 9) confirme la bonne adhérence entre le substrat papier et la couche d'Ag d'une part, et entre cette dernière et la couche de  $WO_{3_{Syn.UV}}$ . L'épaisseur du film mesurée est de 1,5 µm environ.

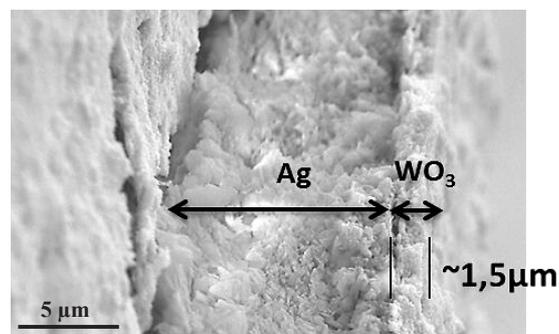


Figure II. 9 : Cliché MEB d'une coupe transversale de  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposé sur papier/Ag

### III. 2. Etude par diffraction des rayons X des films minces de $WO_3$

Dans le but d'étudier l'influence du type de poudres de  $WO_3$ , utilisées dans la préparation des films, sur la structure cristalline de ces derniers, sont comparés sur la figure II. 10 les diffractogrammes des films minces de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  (figure II. 10a) et  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  (figure II. 10b) déposés sur papier/Ag avant et après traitement UV.

L'indexation des raies de l'ensemble des diagrammes de diffraction X confirme la structure monoclinique de  $WO_3$  (JCPDS n° 072-0677), identique à celle des poudres précurseur. Toutefois, une augmentation d'intensité des raies de diffraction est observée après traitement UV. La taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer est de 53 nm pour le film mince  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  et 35 nm pour le film mince  $WO_{3\text{Syn.UV}}$ .

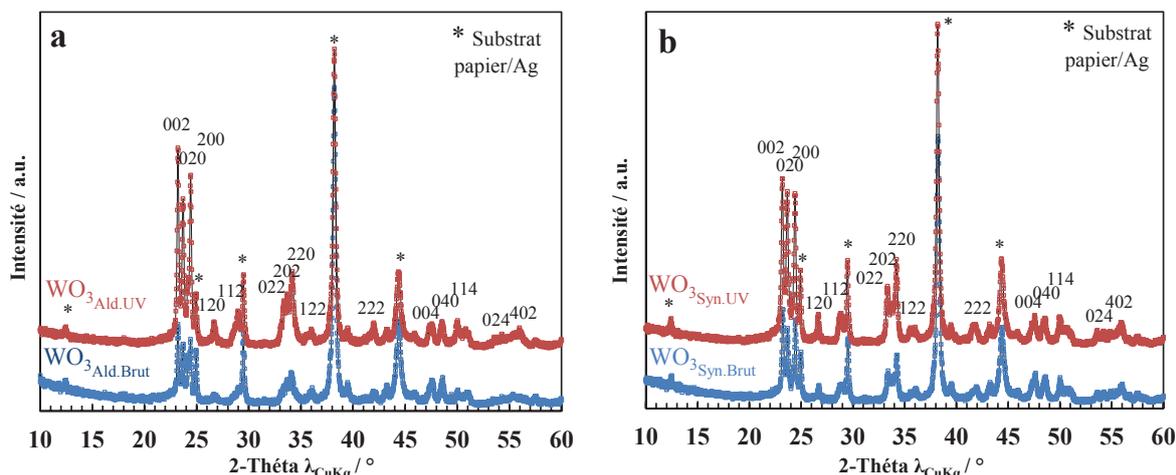


Figure II. 10: Diffractogrammes de rayons X, avant et après traitement UV, des films minces de  $WO_3$  déposés sur papier/Ag:  $WO_{3\text{Ald.Brut}}$  &  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  (a) et  $WO_{3\text{Syn.Brut}}$  &  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  (b), les raies de diffraction marquées par une étoile (\*) correspondent au substrat

### IV. Conclusion

L'étude des films minces de  $WO_3$  déposés par « Doctor Blade » a permis de mettre au point une technique d'élaboration originale de couches minces à température ambiante. Celle-ci utilise une densification des films sous rayonnement UV conduisant à des couches uniformes et homogènes en particulier les films de  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  issus de la poudre ayant la surface spécifique BET la plus élevée (figure II. 11). De plus des analyses DRX sur les films déposés sur du papier/Ag (ou sur verre/ITO) confirment la structure monoclinique.

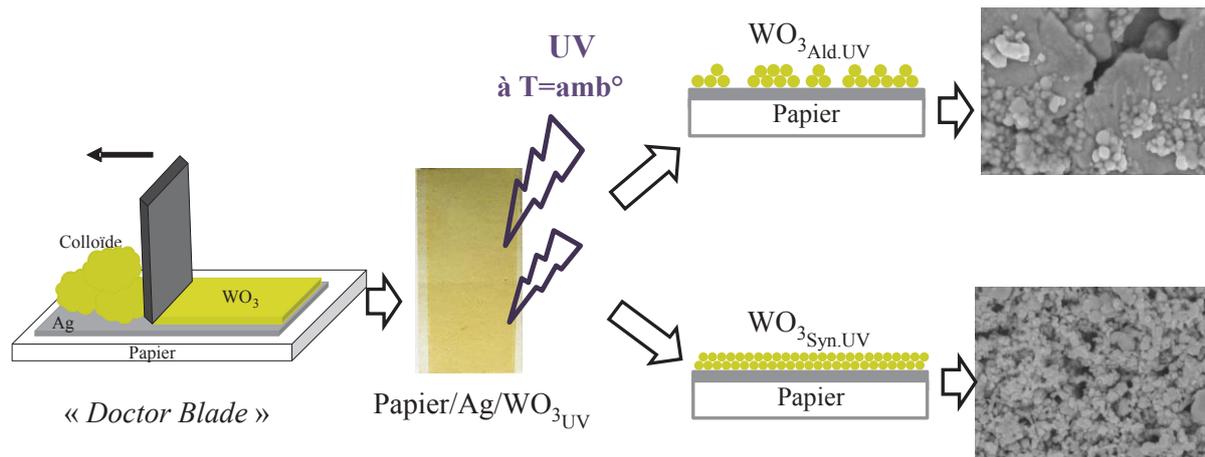


Figure II. 11 : Vue schématique illustrant la méthode UV utilisée pour la mise en forme des films minces de  $WO_{3Ald.UV}$  et de  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur substrats papier/Ag ainsi que leurs morphologies

Dans la partie B de ce chapitre, le comportement électrochimique et optique des films minces de  $WO_{3Ald.UV}$  et  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur verre/ITO, sur PET/ITO et sur papier/Ag, sont comparés. Les propriétés électrochromes des dispositifs, préparés à partir de  $WO_{3Syn.UV}$  sur papier/Ag avec l'oxyde de nickel (NiO) ou le bleu de Prusse (BP) comme contre électrode, sont ensuite présentées.



**Partie B : Etude des propriétés électrochromes des films minces de  $WO_3$  et des dispositifs correspondants**



A l'origine, le cahier des charges du projet PEPS concernait un afficheur électrochrome fonctionnant à une tension d'activation de  $|2 \text{ V}|$ . Cette valeur « élevée » nous a conduit à associer les films minces de  $WO_3$  à des électrolytes initialement à base de lithium. La caractérisation électrochimique des films a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes utilisant une contre électrode de platine et une électrode de référence de l'oxyde mercurique (Hg/HgO) ( $E^\circ_{/ENH} = 0,098 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Les électrolytes envisagés sont (i) un mélange d'un sel lithié (0,3 n eq) LiI contenant un couple redox ( $I_3^-/I^-$ ), dans un liquide ionique BMII, et (ii) LiTFSI (0,3 M) dans BMITFSI. L'utilisation de ce dernier sera détaillée dans la préparation des dispositifs complets.

## I. Propriétés électrochromiques des films minces $WO_{3\text{Ald.UV}}$ et $WO_{3\text{Syn.UV}}$

### I. 1. Caractérisation en électrolyte lithié à base de LiI dans BMII

La présence du couple redox ( $I_3^-/I^-$ ) dans l'électrolyte permet de s'affranchir de la contre électrode dans le système électrochrome complet. Le platine joue, ici, le rôle de conducteur électronique et peut être éventuellement remplacé par de l'ITO ou tout simplement un matériau conducteur. Ce couple redox intermédiaire est largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques à colorant (cellules de Grätzel [12,13]) dont le rôle important est de favoriser la mobilité des trous (porteurs de charges positives).

Le cyclage électrochimique de l'électrolyte LiI/BMII entre deux électrodes de platine et l'électrode de référence Hg/HgO a montré une stabilité dans la gamme de potentiel entre -0,8 V et +0,8 V, (i. e. :  $j \approx 0 \text{ mA.cm}^{-2}$  sur toute la plage [-0,8 V +0,8 V] (voir annexe AIII, figure AIII. 1)).

Le voltampérogramme, obtenu entre -1 V et +1 V à une vitesse de balayage de 10 mV/s, d'un film mince de  $WO_3$  (commercial<sup>1</sup>) déposé par pulvérisation cathodique sur verre/ITO, adopte l'allure classique de film de  $WO_3$  amorphe [14] ( figure II. 12a). Les quantités de charges équivalentes en oxydation et en réduction sont ( $Q_+ = 13 \text{ mC/cm}^2$ ,  $Q_- = 12 \text{ mC/cm}^2$ ). L'évolution de la transmission optique ex-situ à -1V et +1V montre un contraste significatif de 6,7 à 550 nm correspondant à une transmission optique augmentant de 11 % à 74 % entre état coloré (-1 V) et état décoloré (+1 V) (figure II. 12b). L'efficacité de couleur obtenue est

---

<sup>1</sup>: Pour cette étude lancée dès le début du projet, les films minces de  $WO_3$  sur papier n'avaient pas encore été optimisés, d'où l'utilisation des films commerciaux de la compagnie HEF.

de  $69 \text{ cm}^2/\text{C}$  (à comparer avec une valeur de  $44 \text{ cm}^2/\text{C}$  d'un film de  $WO_3$  cyclé dans les mêmes conditions électrochimiques en milieu (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI [15]).

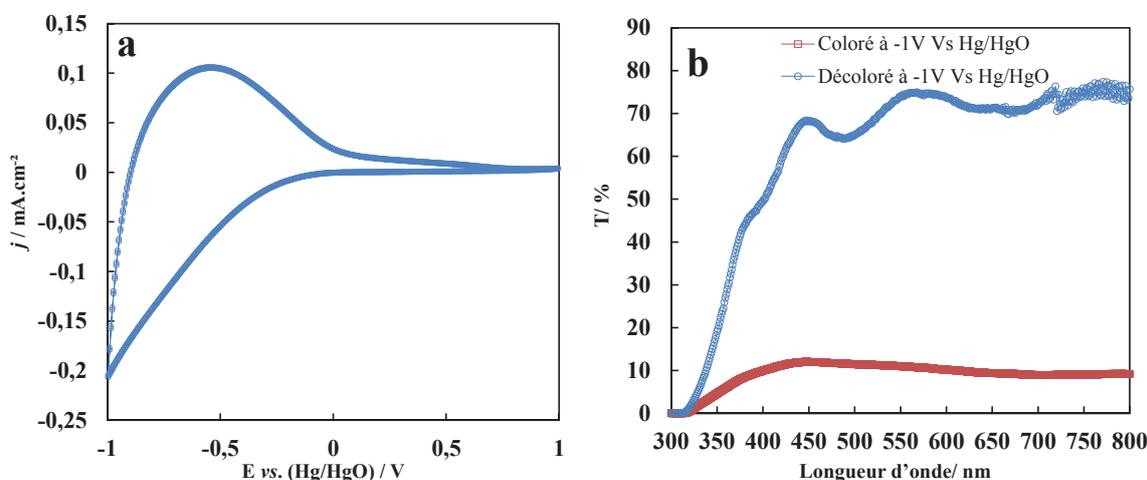


Figure II. 12 : Voltampérométrie cyclique entre -1V et +1V du film mince  $WO_3$  déposé sur substrat verre/ITO par pulvérisation cathodique (PVD) avec la chaîne galvanique : verre/ITO/ $WO_3$  PVD/0,3 n eq. LiI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et la variation de transmission optique ex-situ associée entre l'état coloré (-1V) et l'état décoloré (+1V) (b)

La présence de l'ion triiodure  $I_3^-$  dans l'électrolyte est associé à une couleur rouge orangé intense ce qui aura pour conséquence des couches électrolytiques non transparentes. C'est ainsi que nous avons réorienté notre stratégie et choisi de travailler avec des électrolytes transparents et plus précisément le (0,3 M) HTFSI/BMITFSI ( $\eta = 66,88 \text{ cP}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). L'utilisation préférentielle de ce liquide ionique comme électrolyte résulte du fait qu'il permet de réaliser des caractérisations électrochimiques en milieu liquide sans dégrader le substrat papier, et qu'il peut être polymérisé avec du PMMA.

## I. 2. Caractérisation du comportement électrochrome en électrolyte protonique à base de (0,3 M) HTFSI/BMITFSI

Les propriétés optiques des systèmes sont mesurées en réflexion diffuse conformément à la nature non transmissible du substrat papier. Afin d'avoir des résultats homogènes, les films minces de  $WO_3$  déposés sur verre/ITO et sur PET/ITO sont également présentés en mode de réflexion optique.

## I. 2. 1. Films minces de $WO_3$ déposés sur substrat verre/ITO

### I. 2. 1. 1. $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub>

La figure II. 13a présente les voltampérogrammes réalisés sur un film mince de  $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub> déposé sur un substrat verre/ITO dans une cellule à trois électrodes (verre/ITO/ $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub>/(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO) pour un potentiel fixe en décoloration à +0,7 V et un balayage du potentiel en coloration de +0,2 V à -0,1 V. La vitesse de balayage est de 10 mV/s. L'évolution de la réflexion ex-situ correspondante est représentée sur la figure II. 13b.

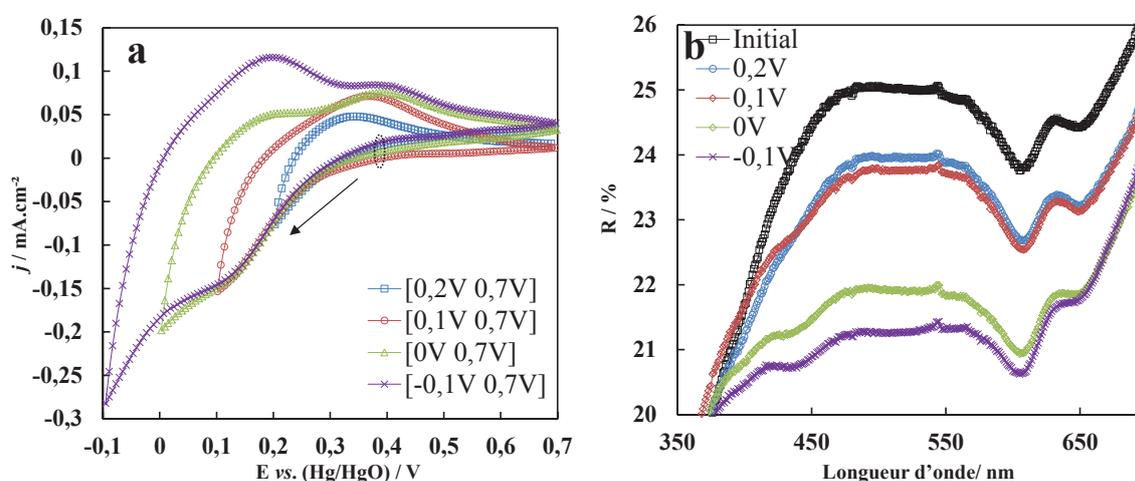


Figure II. 13 : Voltampérogrammes à [+0,2V +0,7V], à [+0,1V +0,7V], à [0V +0,7V] et à [-0,1V +0,7V] du film mince  $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub> déposé sur substrat verre/ITO, avec la chaîne galvanique : verre/ITO/ $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub>/(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et la variation de la réflexion optique ex-situ associée (b)

Les cyclages entre [0 V +0,7 V] et [-0,1 V +0,7 V] montrent l'apparition de deux pics de réduction situés à +0,15 V et à -0,1 V (pour le 3<sup>ème</sup> cycle), et de deux signatures d'oxydation situés à +0,2 V et à +0,4 V, en accord avec le caractère cristallisé des films [16]. Le pic de réduction à plus haut potentiel n'est associé qu'à une faible diminution de réflexion ( $\Delta R_{[0,7V +0,1V]} = 1,3 \% @ 550 \text{ nm}$ ) et correspond à une première étape d'insertion des protons  $H^+$  au sein de  $WO_3$  ( $Q = 2,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ ,  $x = 0,05^2$ ) (figure II. 13b). De plus, la figure II. 14b confirme un début de coloration bleue de  $WO_3$ <sub>Ald.UV</sub> sur verre/ITO.

<sup>2</sup> :  $Q = F * n(WO_3) * x$  où,  $F = 96500 \text{ C}$  (c. f. III. 1. 1, ChI)

Le deuxième « pic » de réduction de plus grande intensité traduit la deuxième étape d'insertion de protons [ $x = 0,11$ ] associée à la coloration bleue foncée de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  (figure II. 14b). La différence de réflexion entre l'état initial et l'état coloré à  $-0,1\text{V}$  vs Hg/HgO est de  $\Delta R_{[+0,7\text{V} -0,1\text{V}]} = 3,7\% @ 550\text{ nm}$ .

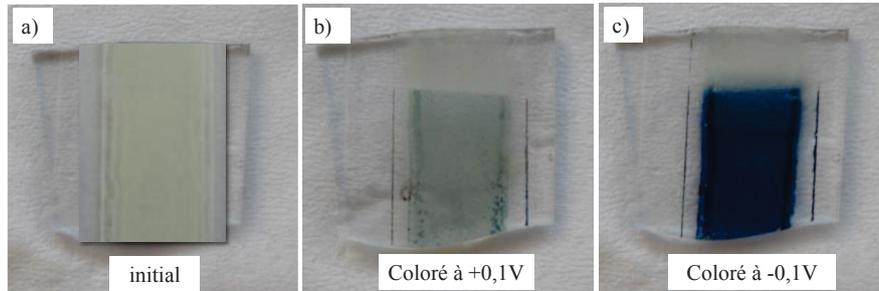


Figure II. 14 : Photos correspondantes au film verre/ITO/ $WO_{3\text{Ald.UV}}$  à l'état initial (a), coloré à  $+0,1\text{V}$  (b), et coloré à  $-0,1\text{V}$  (c)

### I. 2. 1. 2. $WO_{3\text{Syn.UV}}$

L'allure des voltampérogrammes du film mince de  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  déposé sur verre/ITO, cyclé dans la cellule électrochimique : verre/ITO/ $WO_{3\text{Syn.UV}}$ /( $0,3\text{ M}$ ) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO, est proche de celle obtenue pour le film mince de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  (figure II. 15a). Cependant, les densités de courant ( $j$ ) sont nettement plus élevées de l'ordre de 2 à 3 fois supérieures en valeur absolue. A titre d'exemple, à  $0\text{ V}$ , ( $|j_{WO_{3\text{Syn.UV}}}| = |-0,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}|$ ) > ( $|j_{WO_{3\text{Ald.UV}}}| = |-0,2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}|$ ).

Ces meilleures performances électrochimiques sont associées à une variation de réflexion plus élevée (figure II. 15b). En effet, la réflexion optique de  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  à  $550\text{ nm}$  diminue de  $55,0\%$  à  $3,8\%$  en coloration, soit un contraste optique  $\Delta R$  de  $51,2\%$ . De plus, la figure II. 15b présente des variations de réflexion nettes et significatives par rapport à celui du film  $WO_{3\text{Ald.UV}}$ . En effet, des pics d'absorption situés entre  $600$  et  $700\text{ nm}$  ne sont observés que pour le film issu de la poudre précurseur  $WO_{3\text{Ald.}}$ .

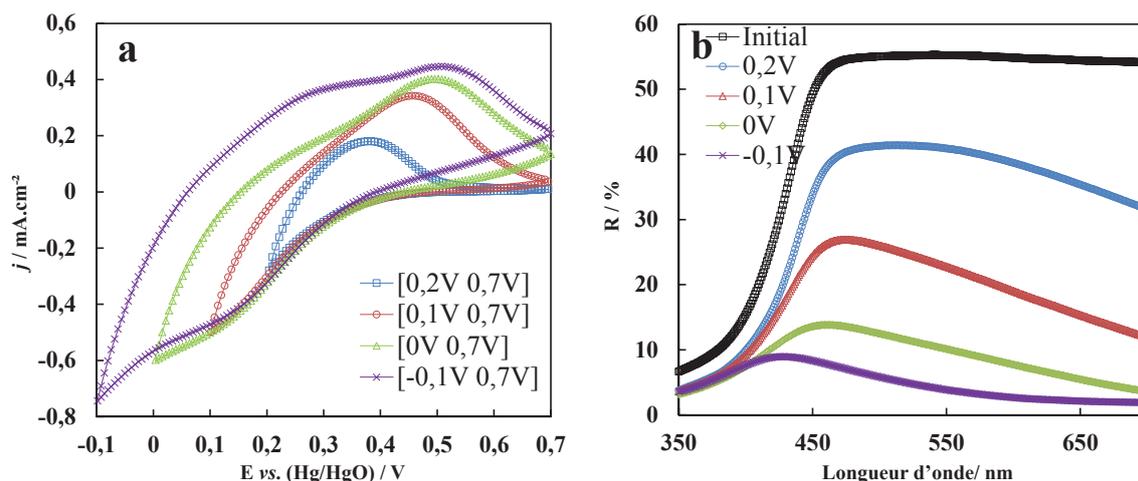


Figure II. 15 : Voltampérogrammes à [+0,2V +0,7V], à [+0,1V +0,7V], à [0V +0,7V] et à [-0,1V +0,7V] du film mince  $WO_{3Syn.UV}$  déposé sur substrat verre/ITO, avec la chaîne galvanique : verre/ITO/ $WO_{3Syn.UV}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et la variation de la réflexion optique ex-situ associée (b)

Le tableau II. 2 compare les quantités de charges en réduction  $Q_-$  et en oxydation  $Q_+$  entre [-0,1 V +0,7 V], les taux d'insertion  $x_+$  et  $x_-$  correspondants et le  $\Delta R$  calculé à la longueur d'onde de 550 nm, pour les deux films minces de  $WO_{3Ald.UV}$  et  $WO_{3Syn.UV}$  sur verre/ITO.

Tableau II. 2 : Caractéristiques électrochimiques et optiques des films minces  $WO_{3Ald.UV}$  et  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur verre/ITO, cyclés entre -0,1V et +0,7V dans la cellule électrochimique à trois électrodes : verre/ITO/ $WO_3$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO.

Substrat :	$Q_+$	$Q_-$	$x_+$	$x_-$	$\Delta x$	$\Delta R @$
Verre/ITO	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )				550nm
$WO_{3Ald.UV}$	4,8	6,3	0,07	0,11	0,04	3,7%
$WO_{3Syn.UV}$	8,1	11,2	0,14	0,18	0,04	51,2%

Les meilleures performances électrochromes du film mince  $WO_{3Syn.UV}$  en termes de quantités de charges électrochimiques, taux d'insertion et de désinsertion et du contraste optique  $\Delta R$  sont à corréler à un film plus homogène en relation avec des tailles de nanoparticules de la poudre précurseur  $WO_{3Syn}$  plus petites et d'une surface spécifique (BET) plus élevée que la poudre commerciale. L'irréversibilité électrochimique  $\Delta x$  associée à la

différence de quantités de charges en réduction  $Q_-$  et en oxydation  $Q_+$  correspond à la réaction secondaire de formation du dihydrogène ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ).

### I. 2. 2. Films minces de $WO_3$ déposés sur substrat flexible PET/ITO

De façon similaire les films minces de  $WO_{3_{Ald.UV}}$  et  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposés sur le poly(téréphtalate d'éthylène), (PET) revêtu par l'ITO, ont été cyclés dans les mêmes conditions électrochimiques et caractérisés optiquement.

#### I. 2. 2. 1. $WO_{3_{Ald.UV}}$

Le film mince  $WO_{3_{Ald.UV}}$  a été cyclé de façon progressive entre  $[+0,2 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$ ,  $[+0,1 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$ ,  $[0 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$  et  $[-0,1 \text{ V } 0,7 \text{ V}]$  avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une cellule électrochimique à trois électrodes, soit la chaîne galvanique, PET/ITO/ $WO_{3_{Ald.UV}}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO. Les figures II. 16a et b montrent respectivement les voltampérogrammes du 2<sup>ème</sup> cycle pour chaque domaine de balayage ainsi que la variation de réflexion optique associée aux différents états de coloration.

L'allure des voltampérogrammes apparaît plus aplatie que celle observée pour les films minces de  $WO_{3_{Ald.UV}}$  déposés sur verre/ITO et de densités de courant beaucoup plus faibles en valeur absolue. La quantité de charges échangées lors du cycle  $[-0,1 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$  est de 2,8 mC/cm<sup>2</sup> pour un  $\Delta R_{550nm}$  associé diminuant de 30 % à 21 %.

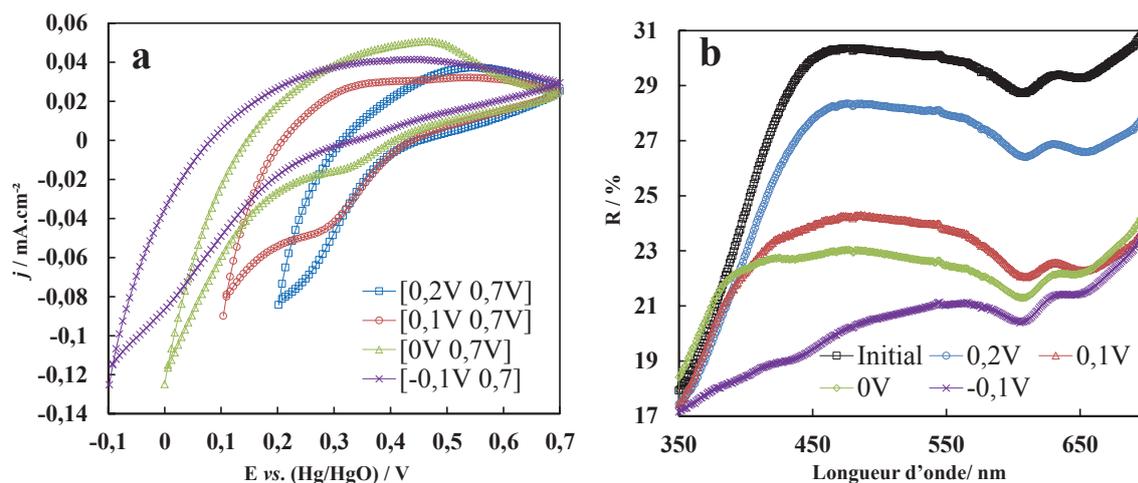


Figure II. 16 : Voltampérogrammes à  $[+0,2 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$ , à  $[+0,1 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$ , à  $[0 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$  et à  $[-0,1 \text{ V } +0,7 \text{ V}]$  du film mince  $WO_{3_{Ald.UV}}$  déposé sur substrat PET/ITO, avec la chaîne galvanique : PET/ITO/ $WO_{3_{Ald.UV}}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et la variation de la réflexion optique ex-situ associée (b)

Les spectres de réflexion optique illustrés sur la figure II. 16b montrent que le film mince de  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  adopte un changement de couleur, significatif, à partir de +0,1 V vs Hg/HgO. Nous notons de nouveau les pics situés entre 600 et 700 nm qui sont généralement associés aux films issus de la poudre précurseur de  $WO_{3\text{Ald.}}$ .

### I. 2. 2. 2. $WO_{3\text{Syn.UV}}$

De façon similaire au film déposé sur verre/ITO, le film mince  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  déposé sur PET/ITO présente de meilleures performances électrochimiques que le film mince  $WO_{3\text{Ald.UV}}$ . L'allure des voltampérogrammes souligne « un pic » en coloration à  $\approx +0,1$  V et un en décoloration à  $\approx +0,5$  V. Les quantités de charges en oxydation et en réduction ( $Q_+ = 5,8$  mC/cm<sup>2</sup>,  $Q_- = 6,2$  mC/cm<sup>2</sup>) entre -0,1 V et +0,7 V, sont augmentées considérablement par rapport à celles du film  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  ( $Q_+ = 2,8$  mC/cm<sup>2</sup>  $Q_- = 3,0$  mC/cm<sup>2</sup>) (tableau II. 3). De même, le taux d'insertion résultant est de  $x_+ = 0,10$ , 2,5 fois supérieur que celui du film mince  $WO_{3\text{Ald.UV}}$  ( $x_+ = 0,04$ ).

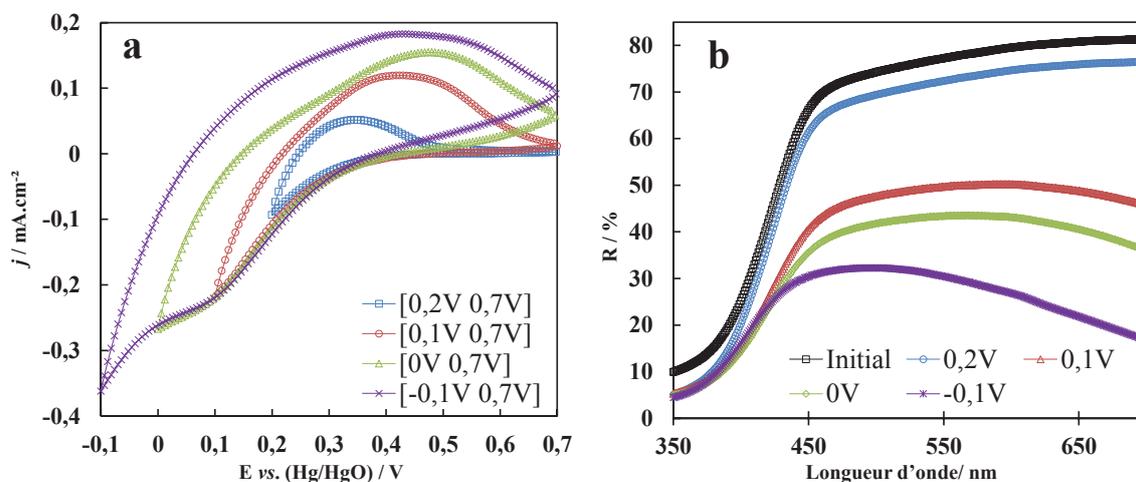


Figure II. 17 : Voltampérogrammes à [+0,2V +0,7V], à [+0,1V +0,7V], à [0V +0,7V] et à [-0,1V +0,7V] du film mince  $WO_{3\text{Syn.UV}}$  déposé sur substrat PET/ITO, avec la chaîne galvanique : PET/ITO/ $WO_{3\text{Syn.UV}}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et la variation de la réflexion optique ex-situ associée (b)

Tableau II. 3 : Caractéristiques électrochimiques et optiques des films minces  $WO_{3_{Ald.UV}}$  et  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposés sur PET/ITO, cyclés entre -0,1V et +0,7V dans la cellule électrochimique à trois électrodes : PET/ITO/ $WO_3$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO

Substrat :	$Q_+$	$Q_-$	$x_+$	$x_-$	$\Delta x$	$\Delta R @$
PET/ITO	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )				550nm
$WO_{3_{Ald.UV}}$	2,8	3,0	0,04	0,05	0,01	9,0%
$WO_{3_{Syn.UV}}$	5,8	6,2	0,10	0,11	0,01	48,6%

En accord, les variations de réflexion optique pour le film mince  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposé sur PET/ITO sont plus élevées (figure II. 17b et tableau II. 3). La réflexion optique  $R_{550nm}$ , entre l'état jaune (+0,7 V) et l'état bleu foncé du film (-0,1 V), diminue de 77,2 % à 30,4 %, soit un contraste optique  $\Delta R$  de 48,6%. Les figures II. 18a, b et c représentent respectivement les trois états de couleur à +0,1 V, à 0 V et à -0,1 V du film mince  $WO_{3_{Syn.UV}}$  lors des mesures en réflexion optique illustrées sur la figure II. 17b.

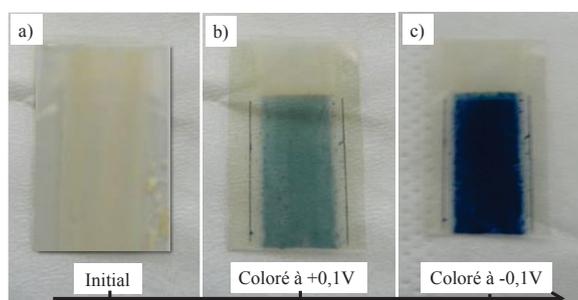


Figure II. 18 : Photos correspondantes au film PET/ITO/  $WO_{3_{Ald.UV}}$  à l'état initial (a), coloré à +0,1V (b), et coloré à -0,1V (c)

En conclusion quel que soit le substrat verre/ITO ou PET/ITO, le film mince  $WO_{3_{Syn.UV}}$  présente de meilleures propriétés électrochromes.

### I. 2. 3. Films minces de $WO_3$ déposés sur substrat papier/Ag

Les films minces de  $WO_{3_{Ald.UV}}$  et  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposés sur papier/Ag, ont été cyclés électrochimiquement entre -0,1 V et +0,5 V, et caractérisés optiquement. Le potentiel

d'oxydation a été choisi à +0,5 V afin de s'affranchir de l'oxydation de la couche d'Ag (Ag/Ag<sup>+</sup> = 0,698 V vs ENH).

### **I. 2. 3. 1. Comparaison du comportement électrochrome des films minces de WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub> et WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub>**

Les figures II. 19(a, b) et II. 19(c, d) comparent les voltampérogrammes et les réflexions optiques des films minces WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub> et WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> associées à chaque état de couleur en réduction à +0,2 V, +0,1 V, 0 V et -0,1 V vs Hg/HgO. L'allure des voltampérogrammes sur substrat papier reste similaire à celle observée pour les autres substrats. Les densités de courant du film mince WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> (-0,8 mA.cm<sup>-2</sup> à -0,1 V) sont à nouveau supérieures (en valeur absolue) à celles du film mince WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub> (-0,45 mA.cm<sup>-2</sup> à -0,1 V). Les réflexions optiques à 550 nm diminuent de 60,1 % (+0,5 V) à 39,3 % (-0,1 V), soit un contraste ΔR de 20,8 % pour le film mince WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub>, et de 50,0% (+0,5 V) à 25,8 % (-0,1 V), soit un contraste ΔR de 24,2 % pour le film mince WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub>.

Il faut noter que les mesures optiques sont réalisées en ex-situ, et que les films ont un temps d'auto-décoloration de quelques minutes, par conséquent, les valeurs de contraste en réflexion sont à priori sous-estimées. L'aspect visuel des films minces WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> à l'état initial, coloré à +0,1 V et à -0,1 V est présenté sur la figure II. 20 (a, b, c). Le film coloré à -0,1 V adopte un bleu intense (figure II. 20c). En décoloration, une augmentation significative de courant se produit au-delà de +0,5 V pour les films déposés sur Papier/Ag (figure II. 21) associée à une dégradation de l'aspect visuel de la couche Ag/WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub>. Entre +0,5 V et +0,6 V le film passe d'une couleur jaunâtre à une couleur grise (figure II. 22b). Le phénomène est attribué à l'oxydation de l'argent sachant que le potentiel standard du couple redox Ag/Ag<sup>+</sup> est situé à +0,698 V vs ENH (+0,600 V vs Hg/HgO).

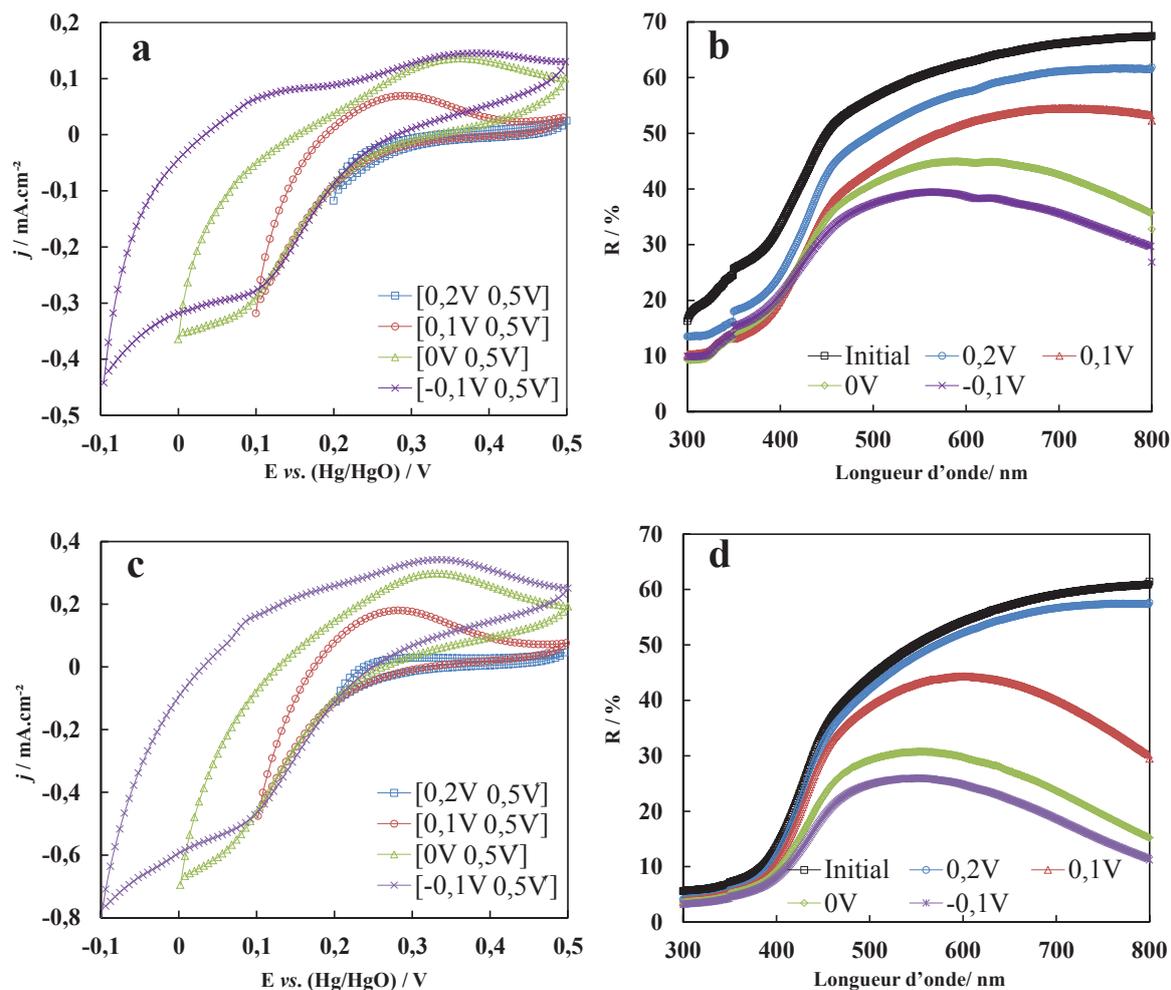


Figure II. 19 : Voltampérométries à [+0,2V +0,7V], à [+0,1V +0,7V], à [0V +0,7V] et à [-0,1V +0,7V] des films minces  $WO_3_{Ald.UV}$  (a) et  $WO_3_{Syn.UV}$  (c) déposés sur substrat papier/Ag, avec la chaîne galvanique : PET/ITO/ $WO_3$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO, et la variation de la réflexion optique ex-situ associée (b, d)

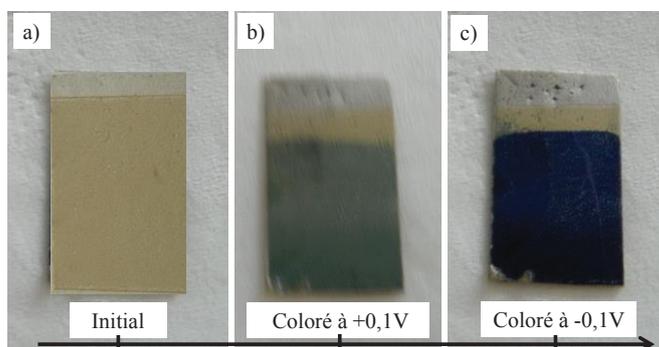


Figure II. 20 : Photos correspondantes au film papier/Ag/ $WO_3_{Ald.UV}$  respectivement à l'état initial (a), coloré à +0,1V (b), et coloré à -0,1V (c)

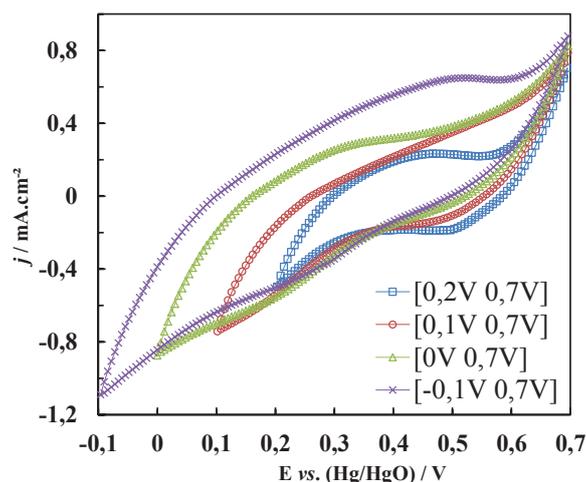


Figure II. 21 : Voltampérogrammes du film papier/Ag/ $WO_3_{Ald.UV}$  à allure modifiée quand il est décoloré à +0,7V, avec la chaîne galvanique : papier/Ag/ $WO_3_{Ald.UV}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO

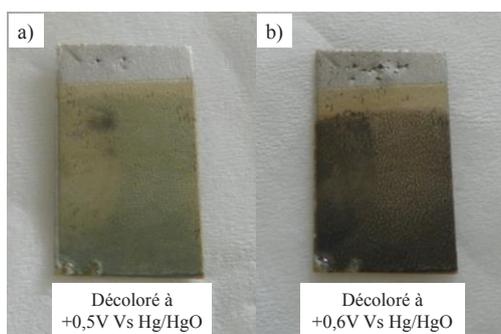


Figure II. 22 : Photos de papier/Ag/ $WO_3_{Syn.UV}$  associées à une décoloration normale à +0,5V (a) et une décoloration excessive à +0,6V (b)

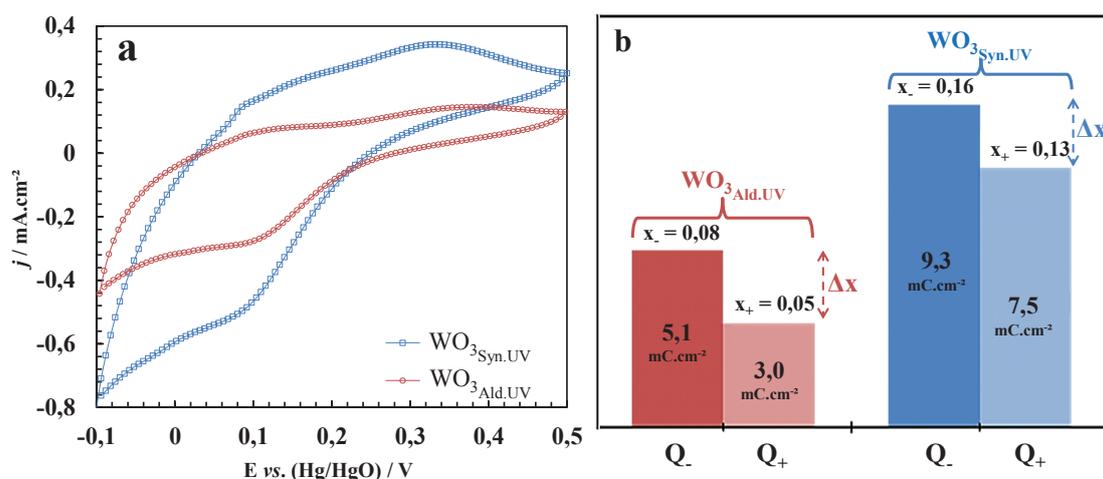


Figure II. 23: Voltampérogrammes comparatifs des films minces  $WO_3_{Ald.UV}$  et  $WO_3_{Syn.UV}$  déposés sur papier/Ag avec la chaîne galvanique : papier/Ag/ $WO_3$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a), et organigramme comparant les quantités de charges  $Q_+$  et  $Q_-$  et les taux d'insertion  $x$  associés

Les quantités de charges déduites du second cycle sont respectivement de  $Q_+ = 7,5$  mC.cm<sup>-2</sup> et  $Q_- = 9,5$  mC/cm<sup>2</sup> pour le WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> contre  $Q_+ = 3,0$  mC/cm<sup>-2</sup> et  $Q_- = 5,1$  mC.cm<sup>-2</sup> pour le WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub>. Elles correspondent respectivement à des taux d'insertion ( $x_- = 0,16$  et  $x_+ = 0,13$ ) et ( $x_- = 0,08$  et  $x_+ = 0,05$ ) (figure II. 23). Comme mentionné précédemment la différence des taux d'insertion entre coloration et décoloration  $\Delta x$  provient de la formation du dihydrogène H<sub>2</sub>.

Le tableau II. 4 récapitule les caractéristiques électrochimiques et optiques des deux films minces WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub> et WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> déposés sur substrat papier/Ag.

**Tableau II. 4 : Caractéristiques électrochimiques et optiques des films minces WO<sub>3</sub><sub>Ald.UV</sub> et WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> déposés sur papier/Ag, cyclés entre -0,1V et +0,7V dans la cellule électrochimique à trois électrodes : papier/Ag/WO<sub>3</sub>/(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO**

Substrat :	Q <sub>+</sub>	Q <sub>-</sub>	x <sub>+</sub>	x <sub>-</sub>	Δx	ΔR @
Papier/Ag	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )				550nm
WO <sub>3</sub> <sub>Ald.UV</sub>	3,0	5,1	0,05	0,08	0,03	20,8%
WO <sub>3</sub> <sub>Syn.UV</sub>	7,5	9,3	0,13	0,16	0,03	24,2%

En accord avec ses meilleures propriétés électrochromes, dans la suite de cette partie le film WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> a été choisi pour les caractérisations plus avancées telle que l'étude de durabilité.

### **I. 2. 3. 2. Etude de durabilité des films minces de WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub>**

La figure II. 24a, b illustre des études de durabilité par voltampérométrie cyclique (CV) et l'évolution des quantités des charges en fonction de nombre de cycle, pour la chaîne galvanique papier/Ag/WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub>/(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO.

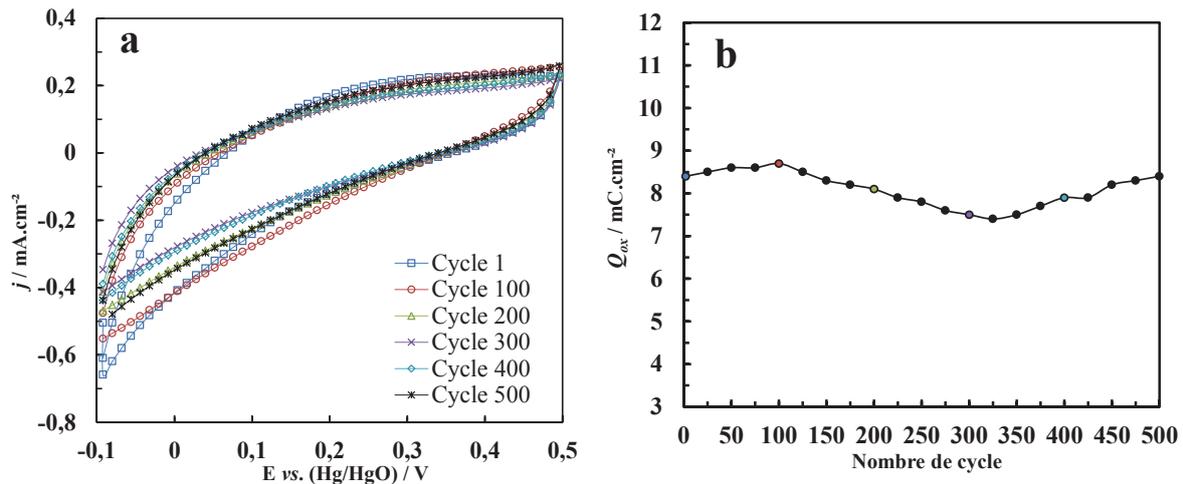


Figure II. 24: Evolution des voltampérogrammes du film mince  $WO_{3_{\text{Syn.UV}}}$  déposé sur papier/Ag entre [-0,1V 0,5V] avec la chaîne galvanique : papier/Ag/ $WO_{3_{\text{Syn.UV}}}$ /(0,3 M) HTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO cyclé 500 fois (a), et l'évolution des quantités de charges en oxydation en fonction du nombre de cycles (b)

Au cours des 500 premiers cycles, le film mince  $WO_{3_{\text{Syn.UV}}}$  présente une bonne réversibilité entre [-0,1 V +0,5 V] pour des quantités de charges comprises entre 7,5 et 8,5  $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La légère augmentation des quantités de charges en début de cyclage pourrait être attribuée à une meilleure mouillabilité de l'interface électrolyte/film.

La visualisation des films après 500 cycles entre les états coloré et décoloré confirme la persistance des bonnes caractéristiques optiques (figure II. 25).

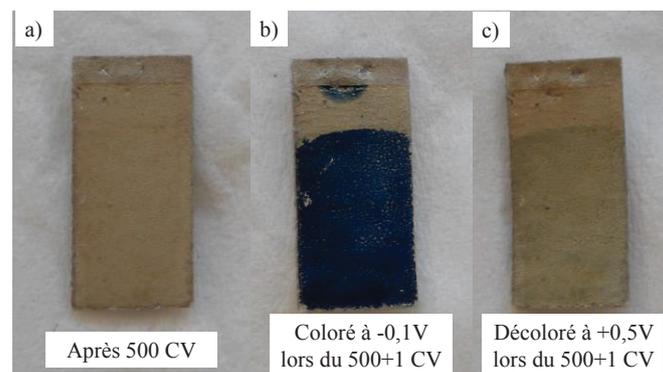


Figure II. 25: Photos associées au film mince  $WO_{3_{\text{Syn.UV}}}$  déposé sur papier/Ag après 500 cycles (a), coloré à -0,1V après 500 cycles (b), décoloré à +0,5V après 500 cycles (c)

### I. 3. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X

Cette étude a été réalisée en collaboration avec C. Labrugère au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) de l'Université Bordeaux1.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), dont le principe de base et le mode opératoire sont décrits en annexe AIV, consiste à analyser les électrons émis d'une substance irradiée par des photons X ( $h\nu = 1486,6$  eV, dans notre étude, source  $Al_{K\alpha}$ ). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques spécifiques à chaque atome. Même s'il ne s'agit que d'une analyse de surface, nous la mettons ici à profit pour estimer le degré d'oxydation du tungstène dans les films minces ' $WO_{3Syn.UV}$ ' avant et après coloration à  $|1V|$  (potentiel plus important que  $|0,1V|$  pour éviter la décoloration rapide du film à l'air) dans  $(0,1 N) H_3PO_4$ . (L'utilisation de cet électrolyte a été privilégiée car de nombreux pics d'impuretés (soufre, fluor, azote,...) sont détectés par XPS quand le film est coloré en liquide ionique  $(0,3 M) HTFSI/BMITFSI$ ).

Les spectres XPS généraux des films de  $WO_{3Syn.UV}$ , initial et après coloration, sont illustrés sur la figure II. 26a, b. Ces spectres révèlent l'existence des pics principaux W4f et O1s de  $WO_3$  dans les deux films, ainsi qu'un pic de carbone C1s, en raison de la contamination naturelle de leur surface. Avant coloration, le pic du carbone C1s (284,5 eV) révèle un taux non négligeable (58,8 % at.) en surface du film initial. La teneur en carbone est moins importante (40,3 % at.) après la coloration du film dans l'acide phosphorique.

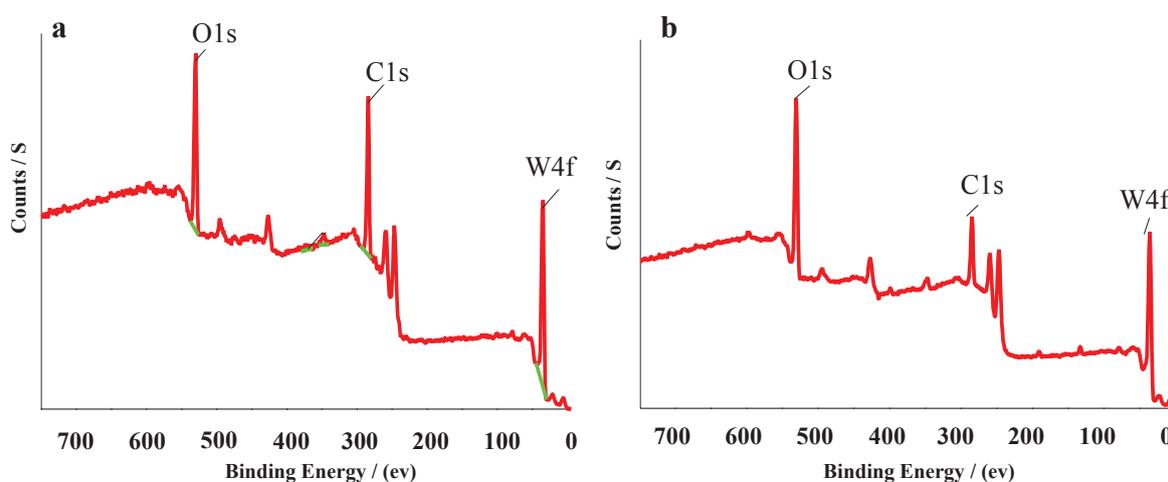


Figure II. 26: Spectres XPS généraux des films  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur papier/Ag, initiaux (a) et après coloration (b) à  $-1V$  vs Hg/HgO dans  $(0,1 N H_3PO_4)$

La décomposition des spectres en composante gaussienne-lorentzienne a permis d'évaluer les états d'oxydation du tungstène  $W^{6+}$  et  $W^{5+}$  et de l'oxygène  $O^{2-}$  et «  $O^-$  ». A l'état initial du film  $WO_{3Syn.UV}$ , le spectre W4f (figure II. 27a) est constitué d'un doublet  $W4f_{7/2}$  et  $W4f_{5/2}$ , respectivement, à 35,3 eV et 37,4 eV, la séparation ( $\Delta E$ ) du spin-orbite  $W4f_{7/2}$ - $W4f_{5/2}$  est de 2,1 eV. Ces pics ont une largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'ordre de 1,02 eV avec un rapport d'intensité de 0,78. La position de l'énergie de ce doublet correspond à l'état d'oxydation  $W^{6+}$  [17, 18].

L'introduction dans le fit d'un doublet plus basse énergie 34,2 et 36,3 eV conduit à une quantité quasi négligeable de  $W^{5+}$  [19, 20]. Les pourcentages de la composante  $W4f_{7/2}$  calculés (basés sur un rapport d'aire de pic (tableau II. 5)) de  $W^{6+}$  et  $W^{5+}$  sont respectivement, 99,66 % et 0,34 %. Après coloration, le doublet correspondant à l'état d'oxydation  $W^{5+}$  est nettement révélé (figure II. 27b). Les calculs effectués à partir des composantes  $W4f_{7/2}$  (orange et rose), montrent qu'approximativement 23 % du  $W^{6+}$  ont été réduits, soit un film bleu réduit ( $H_xWO_3$ ) composé de 23,43 % de  $W^{5+}$  et 76,60 % du  $W^{6+}$ . Ce résultat est relativement cohérent avec le taux de tungstène  $W^{5+}$  (28 %) obtenu par calculs électrochimiques (dans (0,1 N)  $H_3PO_4$ ).

Tableau II. 5 : Proportions de la composante  $W_{7/2}$  et  $O_{1/2}$ , respectivement, des spectres W4f et  $O_{1s}$ , dessommés pour les films minces  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur Ag/SP3, à l'état initial, et après coloration

Composante	Initial	Coloré
$W^{6+}_{7/2}$ (35,2 ± 0,1 eV)	99,66%	76,60%
$W^{5+}_{7/2}$ (34,2 ± 0,1 eV)	0,34%	23,43%
$O^{2-}$ (530,1 ± 0,2 eV)	63,62%	62,64%
“ $O^-$ ” (531,3 ± 0,2 eV)	36,37%	37,36%

Le spectre XPS  $O_{1s}$  de  $WO_{3Syn.Brut}$  (figure II. 27a') a été décomposé en quatre composantes. Chaque contribution correspond à un environnement chimique pour l'oxygène. Ainsi, la première composante (composant principale) a une énergie de liaison voisine de 530

eV (63,62 %), le pic est attribué aux atomes d'oxygène dans  $WO_3$  stœchiométrique [18, 21]. La seconde composante observée à 531,3 eV a été attribuée aux atomes d'oxygène en zone déficitaire [21]. L'énergie de liaison de la troisième composante à 532,4 eV est liée à l'oxygène des liaisons carbonées de type  $O-C$  [21], provenant de la pollution. Par ailleurs, la composante localisée à 533,5 eV, est typique de l'oxygène des molécules d'eau [22].

Dans le cas du film coloré (figure II. 27b'), l'intensité du pic de la seconde composante de l'O1s (531,1 eV) augmente considérablement. L'intensité du pic de la première composante (530,0 eV), lié à l'atome de O dans la structure  $WO_3$  stœchiométrique, reste toutefois prépondérante.

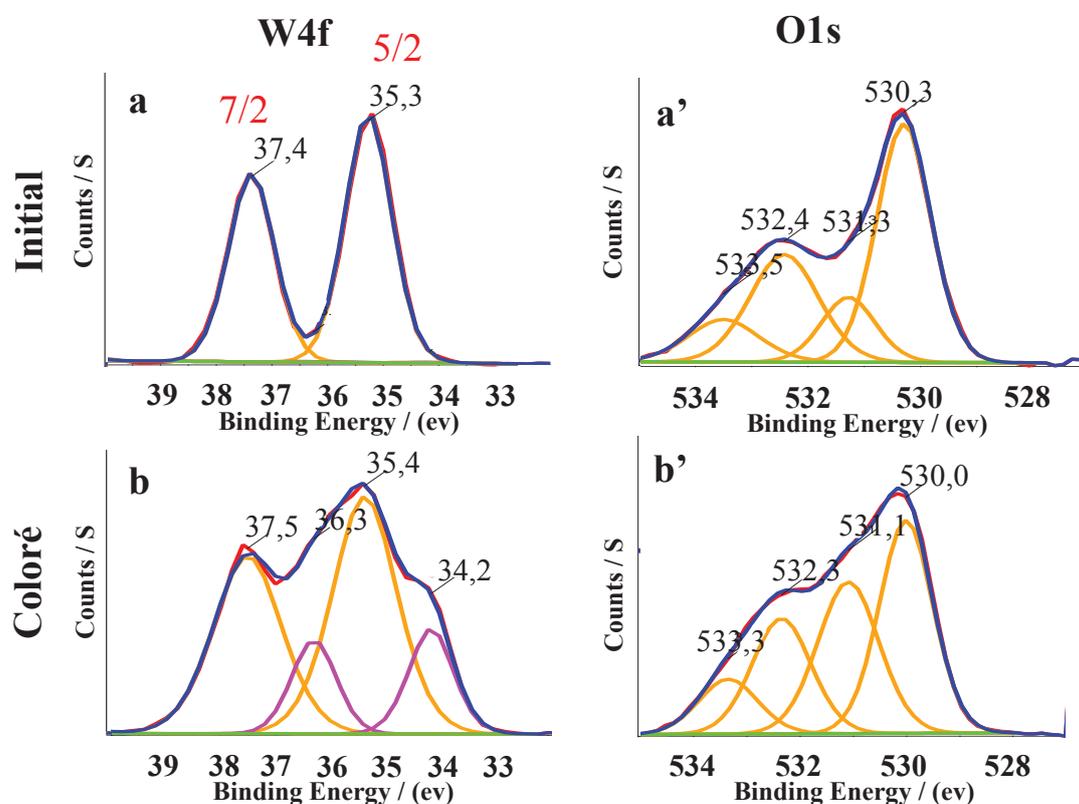


Figure II. 27: Spectres XPS W4f (a et b) et O1s (a' et b') sur des films  $WO_{3,Syn.UV}$  déposés sur papier/Ag, initiaux (a et a') et après coloration à -1V vs Hg/HgO dans (0,1 N  $H_3PO_4$ ) (b et b')

Après avoir montré les bonnes performances électrochromes des couches minces de  $WO_3$  élaborées avec succès sur substrat papier, leurs performances dans les dispositifs électrochromes complets ont été étudiées.

## II. Dispositifs électrochromes sur substrat papier

### II. 1. Réalisation des dispositifs

Une structure à cinq couches laminées a été initialement choisie pour la préparation des systèmes complets. Les films minces de  $WO_{3_{Syn.UV}}$  déposés sur papier/Ag, en tant qu'électrode de travail, ont été assemblés avec deux matériaux de contre électrode ayant des propriétés électrochromes de type anodique, à savoir l'oxyde de nickel (NiO) ou le bleu de Prusse (BP) déposés sur substrat plastique (PET/ITO). Ceux-ci ont été choisis parmi les matériaux électrochromes, développés au sein de notre laboratoire, dans le cadre des projets européens antérieurs Nanoeffect [23] et Innoshade [24] notamment.

La figure II. 28 représente la structure schématique des deux systèmes électrochromes réalisés,  $WO_3//NiO$  et  $WO_3//BP$ , dont la couche électrolytique, est constituée d'une membrane de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. Une proportion de 40 % en masse de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [25] a permis de polymériser la membrane électrolytique à 80°C pendant 2h, au cours de l'assemblage.

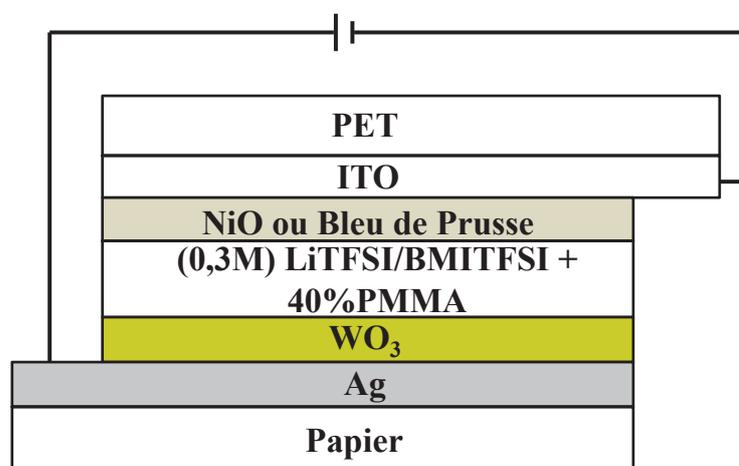


Figure II. 28: Schéma descriptif des dispositifs électrochromes réalisés, associés au  $WO_3//NiO$  ou  $WO_3//BP$

Le choix de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI comme couche électrolytique dans la préparation des systèmes électrochromes est lié principalement à la stabilité chimique des électrodes en milieu lithié, puisque l'oxyde de nickel et le bleu de Prusse se décomposent spontanément dans les milieux acides tel que le (0,3 M) HTFSI/BMITFSI et que le  $WO_3$  est connu pour être stable en milieu lithié.

## II. 1. 1. Propriétés électrochromes du dispositif $WO_3//NiO$

### II. 1. 1. 1. Avant assemblage

Avant l'assemblage du dispositif électrochrome, le film mince de  $WO_{3Syn.UV}$ , déposé sur substrat papier/Ag et le film mince de NiO déposé sur substrat PET/ITO, ont été cyclés chacun simultanément par voltampérométrie cyclique dans (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI en milieu liquide avec les chaînes galvaniques schématisées comme suit : papier/Ag/ $WO_{3Syn.UV}$ /(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (figure II. 29a) et PET/ITO/NiO/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (figure II. 29b).

La figure II. 29a montre une bonne réversibilité en cyclage du film mince  $WO_{3Syn.UV}$  en milieu lithié correspondant à une quantité de charges en réduction de  $4,5 \text{ mC.cm}^{-2}$  et à un taux d'insertion  $x_{Li^+}$  calculé de 0,07.

Le film mince de NiO utilisé pour ce travail a été déposé sur substrat ITO/PET par voie sol gel à  $300^\circ\text{C}$  à l'institut NIC « National Institut of Chemistry-Slovenia » dans le cadre du projet Innoshade. Le caractère non stœchiométrique des films (" $Ni_{1-x}O$ ") leur confère un comportement électrochimique original [26].

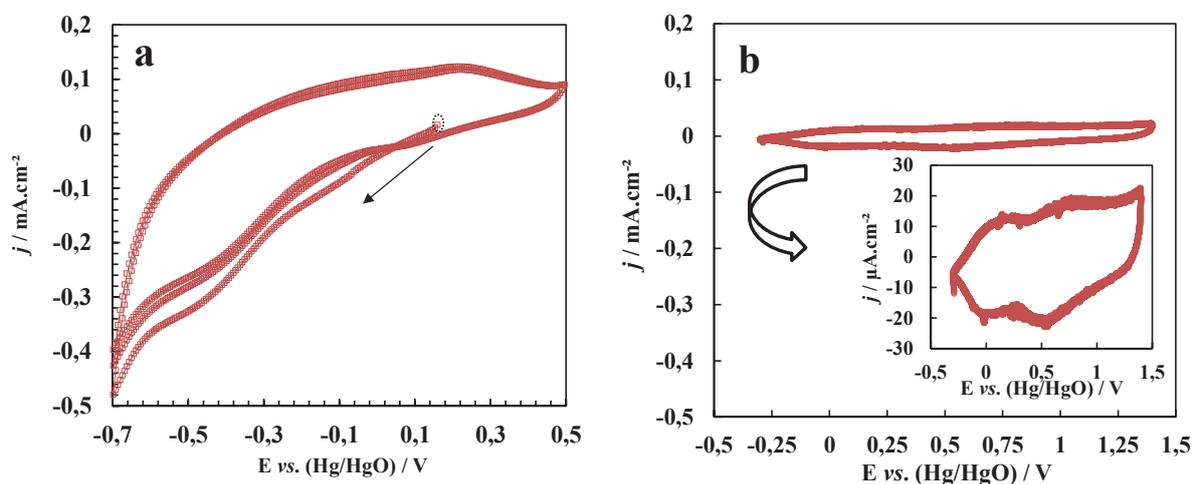


Figure II. 29 : Voltampérométries des films minces papier/Ag/ $WO_{3Syn.UV}$  (a) et PET/ITO/NiO (b) avec la chaîne galvanique : substrat/TCO/EC/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO

En effet, en accord avec le caractère non stœchiométrique du film mince de " $NiO$ ", le voltampérogramme (figure II. 29b) apparaît aplati et d'allure pseudo-capacitive, avec des densités de courant maximum comprises entre  $-20$  et  $+20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . La quantité de charges  $Q_+$

correspondante est de  $2,30 \text{ mC/cm}^2$  pour un changement de contraste optique, mesuré par transmission, variant de  $T = 75 \%$  à  $T = 65 \%$  associés respectivement à l'état incolore et à l'état brun de l'oxyde de nickel [15]. Rq : le dispositif  $WO_3/NiO$  n'est clairement pas équilibré au niveau des quantités de charges mais nous voulions ici montrer la faisabilité du concept.

### II. 1. 1. 2. Après assemblage

La figure II. 30 montre l'évolution du spectre en réflexion en fonction du temps mesuré à  $550 \text{ nm}$  pour le dispositif  $WO_3/NiO$ . Le changement de contraste a été observé entre  $-1,5 \text{ V}$  et  $+1,5 \text{ V}$  avec un  $\Delta R$  de  $5 \%$  stable durant les 10 premiers cycles. De plus, les photos correspondantes illustrées dans la figure II. 30 montrent que le système  $WO_3/NiO$  se colore en marron.

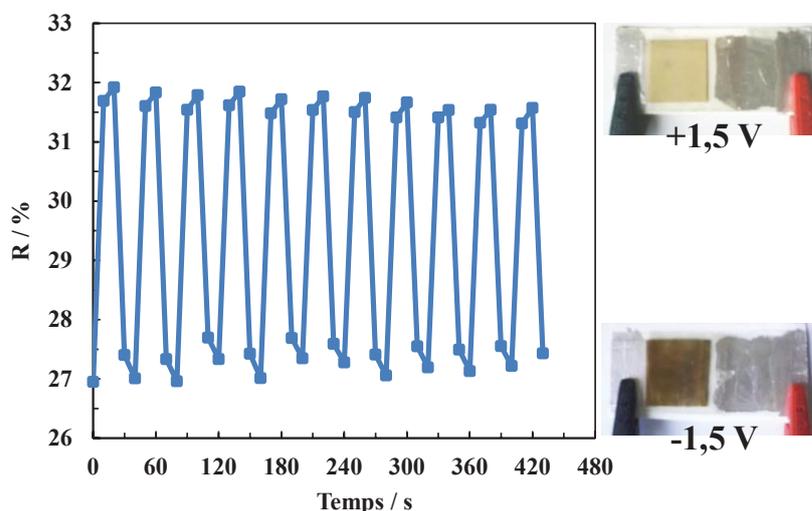


Figure II. 30 : Variation de réflexion optique à  $550 \text{ nm}$  du dispositif papier/Ag/ $WO_{3_{\text{Syn.UV}}}$ /(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/NiO/ITO/PET mesurée in situ lors du cyclage chronoampérométrique entre  $-1,5\text{V}$  et  $+1,5\text{V}$  pour une durée de 20 s par demi-cycle. Photos associées aux états de couleur (encart)

Toutefois, les courbes de voltampérométrie ou de chronoampérométrie cyclique associées à ce système électrochrome ont révélé des allures très aplaties. Ceci est en accord avec la forme aplatie du voltampérogramme du film de NiO en milieu liquide, représenté dans la figure II. 29b. En conséquence, l'oxyde de nickel a été remplacé par le bleu de Prusse (BP).

## II. 1. 2. Propriétés électrochromes du dispositif $WO_3//BP$

Les films de bleu de Prusse (BP), déposés sur substrat d'ITO/PET (Bekaert®, 45-80  $\Omega/\square$ ) par électrodéposition à 60°C, utilisés dans ce travail avaient été élaborés dans le cadre de la thèse de Sandrine Duluard [25].

### II. 1. 2. 1. Avant assemblage

La figure II. 31 montre le voltampérogramme du film mince de bleu de Prusse déposé sur substrat ITO/PET cyclé dans une cellule à trois électrodes pour la chaîne galvanique : PET/ITO/BP/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO.

Les quantités de charges associées sont de l'ordre de 15  $mC.cm^{-2}$ , soit nettement supérieures à celles enregistrées dans le cas de  $WO_{3Syn.UV}$ . Par conséquent, cette électrode ne se sera pas limitante pour le dispositif  $WO_3//PB$ . Le bleu de Prusse commute du bleu (+0,5 V) au transparent (-0,1 V) (éq. I. 3, ch. I, p13).

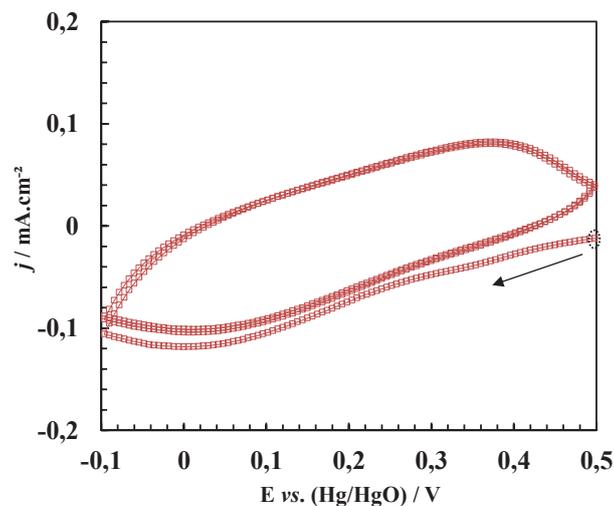
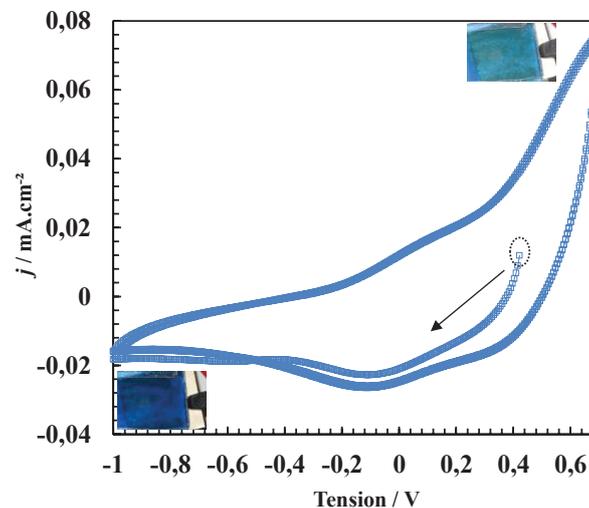


Figure II. 31 : Voltampérogrammes du film mince de Bleu de Prusse (BP) déposé sur PET/ITO entre -0,1V et +0,5V avec la chaîne galvanique : PET/ITO/BP/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO

### II. 1. 2. 2. Après assemblage

Le dispositif  $WO_3//BP$  a été cyclé entre -1 V et +0,7 V à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le voltampérogramme illustré sur la figure II. 32 montre l'existence d'un pic cathodique centré à -0,1 V, résultant des réactions de réduction de  $WO_{3Syn.UV}$  et d'oxydation de BP conduisant à la coloration bleue du dispositif. Cette couleur est de plus en plus intense

jusqu'à -1 V. Le pic de décoloration correspondant apparaît à partir de +0,5 V, soit une décoloration complète à +0,7 V. La persistance de la coloration bleutée de BP est en accord avec une quantité de charges  $Q$ . insuffisante de  $6,3 \text{ mC.cm}^{-2}$  pour le dispositif.



**Figure II. 32: Voltampérogrammes entre -1V et +0,7V du dispositif, papier/Ag/ $WO_3$ <sub>Syn.UV</sub>/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/BP/ITO/PET. Photos associées aux états coloré et décoloré (encart)**

La durabilité du dispositif  $WO_3$ //BP a été étudiée par chronoampérométrie cyclique (figure II. 33a), couplée à des mesures de réflexion optique in-situ à 550nm en fonction du temps (figure II. 33b), jusqu'à 100 cycles entre -1 V et +0,7 V (pour 2 minutes par cycle).

Les cycles répétitifs illustrés dans la figure II. 33a montre que le dispositif électrochrome  $WO_3$ //BP atteint un maximum en cyclage au bout des 10 premiers cycles. Le cyclage est ensuite stable et réversible. Les mesures de réflexion issues des premiers cycles ont révélé un  $\Delta R$  de 13 % (figure II. 33b).

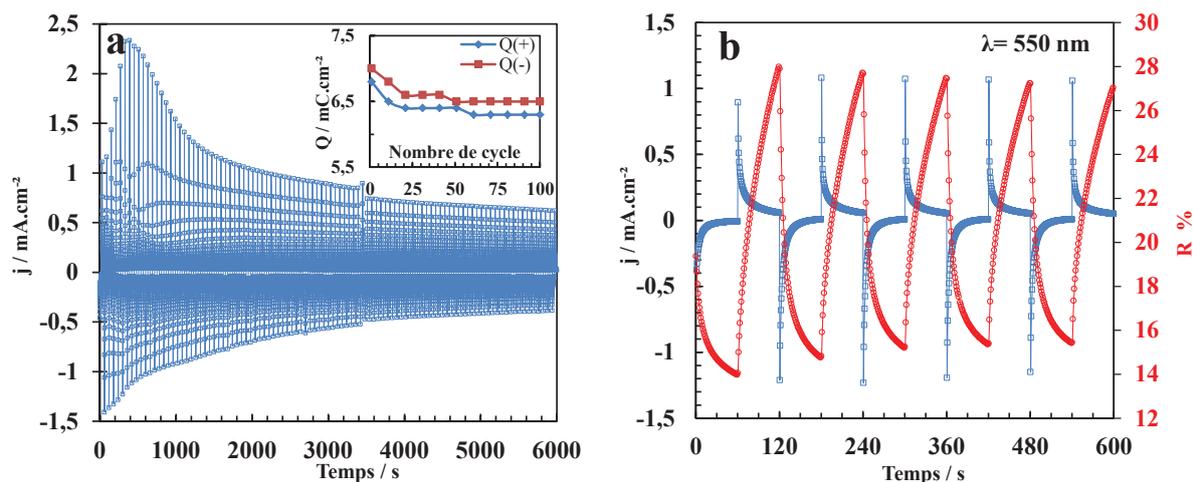


Figure II. 33 : 100 cycles chronoampérométriques, entre -1V et +0,7V, du dispositif : papier/Ag/ $WO_{3Syn.UV}$  / (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/BP/ITO/PET, avec l'évolution des quantités de charges (encart) (a), et la variation de réflexion in situ à 550 nm associée aux 5 premiers cycles chronoampérométriques pour une durée de 2 minutes par cycle

Après avoir réalisé avec succès les premiers dispositifs électrochromes sur papier à basse température, les caractérisations électrochimique et optique effectuées sur le système électrochrome papier/Ag/ $WO_{3Syn.UV}$  / (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/BP/ITO/PET ont permis de mettre en évidence de bonnes performances électrochromes en tant qu'afficheurs électrochromes avec une tension de commutation de  $|1 V|$ .

## II. 2. Conclusion

Dans ce travail nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation de couches minces électrochromes de  $WO_3$  à basse température dédiée principalement aux substrats flexibles tels que le PET et notamment le papier. Ce dernier a été utilisé pour la première fois comme support pour les films minces de  $WO_3$  traités sous UV conduisant à de bonnes performances électrochromes. La méthode UV s'est révélée être très efficace pour densifier les films et les résultats obtenus sont en effet tout à fait satisfaisants.

Les performances en électrochromisme ont été étudiées de façon comparative entre les films minces de  $WO_{3Ald.UV}$  et  $WO_{3Syn.UV}$  déposés sur différents substrats (verre/ITO, PET/ITO et papier/Ag). Les films minces électrochromes de  $WO_{3Syn.UV}$  issus de la poudre  $WO_{3Syn.}$  synthétisée, possédant une surface spécifique plus grande ( $S_{BET} = 14,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que celle de la poudre  $WO_{3Ald.}$  ( $S_{BET} = 8,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), sont caractérisés par une surface très homogène et de

morphologie poreuse. De plus, le film mince WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> déposé sur papier/Ag a présenté des performances électrochromes prometteuses avec un taux d'insertion  $x$  de 0,13, de contraste optique  $\Delta R$  de 24,2 % à 550 nm et d'une stabilité électrochimique allant jusqu'à 500 CV.

Les dispositifs électrochromes réalisés à base du film mince de WO<sub>3</sub><sub>Syn.UV</sub> déposé sur papier/Ag et du bleu de Prusse déposé sur PET/ITO, ont montré des propriétés électrochromes plus intéressantes à celles du système analogue WO<sub>3</sub>//NiO à savoir une bonne tenue au cyclage jusqu'à 100 cycles et un contraste optique en réflexion ( $\Delta R = 13$  %) quasi-stable tout au long du cyclage. Le système WO<sub>3</sub>//BP déposé sur substrat papier et commutant à  $|1 \text{ V}|$  a été considéré un bon candidat pour le dispositif électrochrome du projet PEPS. Toutefois, notre partenaire l'IMEP s'est retrouvé face aux contraintes liées au faible rendement des antennes réceptrices existantes. En effet, le circuit électronique conçu pour alimenter l'afficheur électrochrome ne pouvait pas délivrer une tension d'activation supérieure à  $|0,7 \text{ V}|$ . Cette contrainte nous a amené, dans les travaux du prochain chapitre, à nous orienter vers les matériaux électrochromes organiques ayant des bonnes propriétés électroniques et électrochromes afin de pouvoir obtenir des systèmes électrochromes fonctionnant à  $|0,7 \text{ V}|$ .

## Références bibliographiques

- [1] J. Livage, F. Béteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, "Sol-gel synthesis of oxide materials.", *Acta Materialia*, **46** (3) (1998) 743-750.
- [2] Z. Tebby, O. Babot, D. Michau, L. Hirsch, L. Carlos, T. Toupance, "A simple route towards low-temperature processing of nanoporous thin films using UV-irradiation: Application for dye solar cells.", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **205** (1) (2009) 70-76.
- [3] Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugere, L. Hirsch, "Low-temperature UV processing of nanoporous SnO<sub>2</sub> layers for dye-sensitized solar cells.", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **3** (5) (2011) 1485-1491.
- [4] Z. Tebby, O. Badot, T. Toupance, D. H. Park, G. Campet, M. H. Delville, "Low-Temperature UV-Processing of Nanocrystalline Nanoporous Thin TiO<sub>2</sub> Films: An Original Route Towards Plastic Electrochromic Devices.", *Chemistry of Materials*, **20** (23) (2008) 7260-7267.
- [5] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/550086?lang=fr&region=FR>
- [6] K. Hara, Z.G. Zhao, Y. Cui, M. Miyauchi, M. Miyashita, S. Mori, "Nanocrystalline Electrodes Based on Nanoporous-Walled WO<sub>3</sub> Nanotubes for Organic-Dye-Sensitized Solar Cells.", *Langmuir*, **27** (20) (2011) 12730-12736.
- [7] J.-P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides.", Doin Éditeurs (Paris), (1976) 225–227.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.", *Journal of the American Chemical Society*, **60** (2) (1938) 309-319.
- [9] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, "On a Theory of the van der waals Adsorption of Gases.", *Journal of the American Chemical Society*, **62** (7) (1940) 1723-1732.
- [10] P. Boch, J.C. Niepce, "Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications.", (edn.). P. ISTE Ltd, London, (2007).
- [11] A. Danine, L. Cojocar, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet, A. Rougier, "Room Temperature UV treated WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices on paper substrate.", *Electrochimica Acta*, **129** (2014) 113-119.
- [12] J. N. Clifford, E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, "Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for

the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate.”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111 (17)** (2007) 6561-6567.

[13] H. Frei, D. J. Fitzmaurice, M. Grätzel, “Surface chelation of semiconductors and interfacial electron transfer.”, *Langmuir*, **6 (1)** (1990) 198-206.

[14] N. Oka, M. Watanabe, K. Sugie, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo, Y. Shigesato, “Reactive-gas-flow sputter deposition of amorphous WO<sub>3</sub> films for electrochromic devices.”, *Thin solid films*, **532** (2013) 1–6.

[15] H. Moulki., “Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces.”, Thèse de l’université de Bordeaux, Bordeaux (2013).

[16] A. Rougier, F. Portemer, A. Quédé, M. El Marssi, “Characterization of pulsed laser deposited WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices.”, *Applied Surface Science*, **153 (1)** (1999) 1-9.

[17] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, “Effect of the tungsten states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> films.”, *Thin Solid Films*, **384 (2)** (2001) 298-306.

[18] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, D. Kefalas, “Structural and electrochemical properties of opaque sol-gel deposited WO<sub>3</sub> layer.”, *Applied Surface Science*, **218 (1-4)** (2003) 276-280.

[19] O. Anderson, K. Bange, “Electron spectroscopy (ESCA) on technical oxidic thin films prepared by different methods.”, *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry*, **341** (1991) 74-78.

[20] A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, “Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> films.”, *Surface Science*, **482-485 (Part 1)** (2001) 294-299.

[21] H. Y. Wong, C. W. Ong, R. W. M. Kwok, K. W. Wong, S. P. Wong, W. Y. Cheung, “Effects on ion beam bombardment on electrochromic tungsten oxide films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford back-scattering.”, *Thin Solid Films*, **376 (1-2)** (2000) 131-139.

[22] J-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, “Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides.”, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **2 (6)** (2000) 1319-1324.

[23] <http://www.nanoeffects.org/>

[24] [http://www.innoshade.eu/innoshade\\_partners.html](http://www.innoshade.eu/innoshade_partners.html)

[25] S. Duluard., "Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices.", Thèse de l'université de Bordeaux, Bordeaux, (2008).

[26] M. Mihelčič, A. Šurca Vuk, I. Jerman, B. Orel, F. Švegl, H. Moulki, C. Faure, G. Campet and A. Rougier, "Comparison of electrochromic properties of Ni<sub>1-x</sub>O in lithium and lithium-free aprotic electrolytes: From Ni<sub>1-x</sub>O pigment coatings to flexible electrochromic devices.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **120 (Part A)** (2014) 116–130.

## **CHAPITRE III**

### **Dispositifs électrochromes à architecture simplifiée**

Partie A : Nouveaux dispositifs électrochromes à architecture simplifiée à base d'une contre-électrode métallique

Partie B : Réalisation et caractérisation des dispositifs électrochromes simplifiés à 4 et 3 couches pour le projet PEPS

Au cours du 2<sup>ème</sup> chapitre, nous avons pu démontrer, pour la première fois, l'élaboration de couches électrochromes de  $\text{WO}_3$  sur du substrat papier cellulosique. Des dispositifs électrochromes complets ont également été réalisés à partir des films de  $\text{WO}_3$  déposés sur papier par la méthode UV. Ce troisième chapitre se découpe en deux grandes parties, A et B. Dans la partie A, les premiers essais sur des afficheurs électrochromes commerciaux ACREO [1] et NTERA [2], nous ont servi de base de réflexion pour optimiser le choix des matériaux en fonction de l'évolution du cahier des charges du projet PEPS. Ainsi des dispositifs électrochromes novateurs, à architecture simplifiée à 4 couches voire 3 couches, ont été développés.

Plus précisément dans la partie B de ce chapitre, la nécessité de travailler avec une tension d'activation de  $|0,7 \text{ V}|$  a conduit à remplacer le  $\text{WO}_3$  par des matériaux polymères électrochromes à base de PEDOT et à utiliser une contre électrode métallique à base d'Ag. Les propriétés électrochimiques et optiques des dispositifs, préparés à partir du PEDOT et d'Ag, sont caractérisés dans leurs structures simplifiées à 4 ou 3 couches en utilisant une membrane électrolytique à base de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI polymérisée par 40 % de PMMA. La fin de cette partie est dédiée aux calculs des temps de commutation et de l'énergie avant et après plusieurs centaines de cycles de l'afficheur.

## **Partie A**

### **Nouveaux dispositifs électrochromes à architecture simplifiée à base d'une contre-électrode métallique**



Au cours de ce travail nous avons mené en parallèle la caractérisation de deux dispositifs commerciaux, ACREO [1] et NTERA [2] et le développement et l'optimisation de dispositifs à base de l'oxyde électrochrome  $WO_3_{Syn.UV}$  préparé dans le chapitre précédent. De plus, les dispositifs électrochromes ont été simplifiés en remplaçant le matériau de contre électrode et la couche conductrice « TCO » par un métal.

## I. Caractérisation des dispositifs électrochromes commerciaux

### I. 1. Dispositif ACREO®

Les dispositifs ACREO [1] délivrés par le CTP, sont des dispositifs symétriques utilisant deux matériaux électrochromes à base de PEDOT:PSS mis en juxtaposition et couverts par un électrolyte solide. Ils commutent pour des tensions de [-1,5 V +1,5 V] (schéma [3] de la figure III. 1a). Les courbes de réflexion optique entre état coloré (-1,5 V) et état décoloré (+1,5 V) sont représentées sur la figure III. 1b).

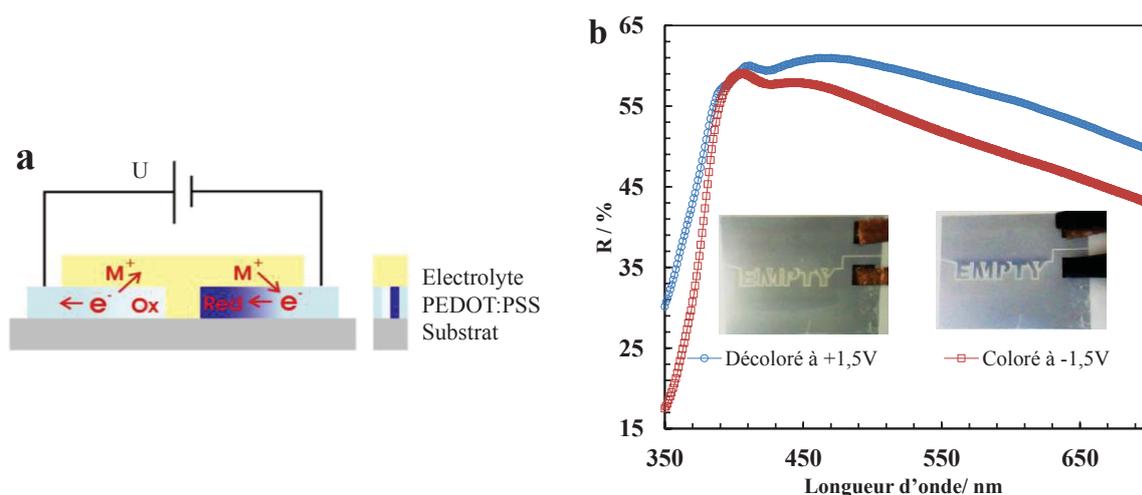
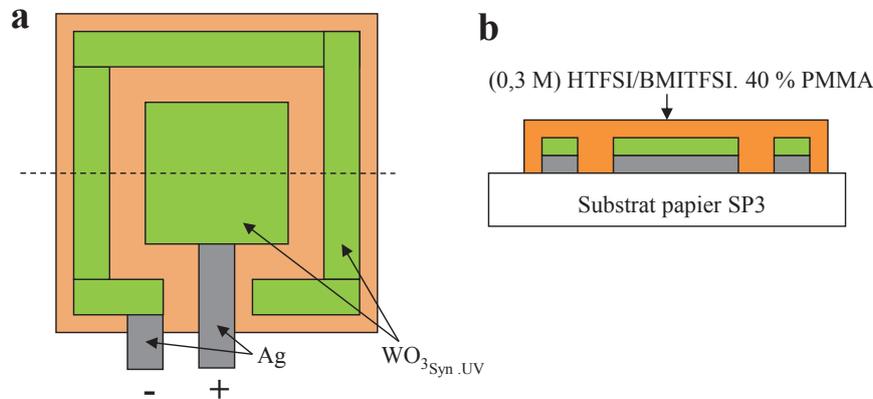


Figure III. 1 : Schéma représentant une vue transversale du dispositif ACREO [3] (a). Comparaison des courbes en réflexion optique du dispositif ACREO dans son état décoloré et son état coloré pour des tensions appliquées de + 1,5 V et -1,5 V (b)

La tension élevée ( $\pm 1,5$  V) nécessaire à la commutation de ces dispositifs ainsi que le faible contraste optique de  $\Delta R = 7\%$ , calculé à la longueur d'onde de 550 nm, se sont révélés rédhibitoires par rapport au cahier des charges du projet PEPS.

Nous inspirant de la structure ouverte d'ACREO et en collaboration avec le CTP, un nouveau "prototype" de structure ouverte et simplifiée (Figure III. 2), à base de deux films

minces de  $\text{WO}_3_{\text{Syn.UV}}$  déposés sur SP3/Ag et encapsulés par une membrane protonée, commandée spécialement pour cette étude à la société Solvionic [4], de (0,3 M) HTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA, a été étudié.



**Figure III. 2 : Premier prototype horizontal, à base de deux électrodes de  $\text{WO}_3_{\text{Syn.UV}}$  déposées sur SP3/Ag et encapsulées par une membrane électrolytique de (0,3 M) HTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA. Vue de face (a), et vue transversale (b)**

La caractérisation électrochimique de ce nouveau prototype a montré une coloration partielle du  $\text{WO}_3_{\text{Syn.UV}}$  à  $|1 \text{ V}|$ . Ce changement de contraste s'est manifesté seulement sur les bords des films par une coloration bleue, car les ions de l'électrolyte circulent difficilement d'une électrode à l'autre. De plus, contrairement à la structure verticale (sandwichée), la structure horizontale se caractérise par des couches déposées en géométrie plane qui induit une résistance interne du dispositif. Ainsi, ces premiers tests sur ce type d'architecture n'ont pas été continués car ils correspondent à une fenêtre de cyclage en tension toujours supérieure à  $|0,7 \text{ V}|$ .

## I. 2. Dispositif NTERA®

Afin de continuer à décortiquer les dispositifs électrochromes commerciaux, des dispositifs NTERA, à multicouches superposées en structure verticale [5], ainsi que les encres utilisées à leurs mise en forme, ont été commandés.

L'étude en chronoampérométrie cyclique à différents potentiels à savoir  $[-1,5 \text{ V}, 0 \text{ V}]$ ,  $[-1 \text{ V}, 0 \text{ V}]$  et  $[-0,7 \text{ V}, 0 \text{ V}]$  couplée avec une caméra, des dispositifs NTERA montre une commutation rapide à une tension de  $-1,5 \text{ V}$ . De plus nous avons noté une commutation rapide (9 secondes) pour des tensions de  $-1 \text{ V}$  et une décoloration à  $0 \text{ V}$  du dispositif à base de

PEDOT :PSS comme couche conductrice TCO (figure III. 3a). Tandis que celui à base l'ITO comme couche conductrice ne fonctionne pas à cette valeur de tension (figure III. 3b).

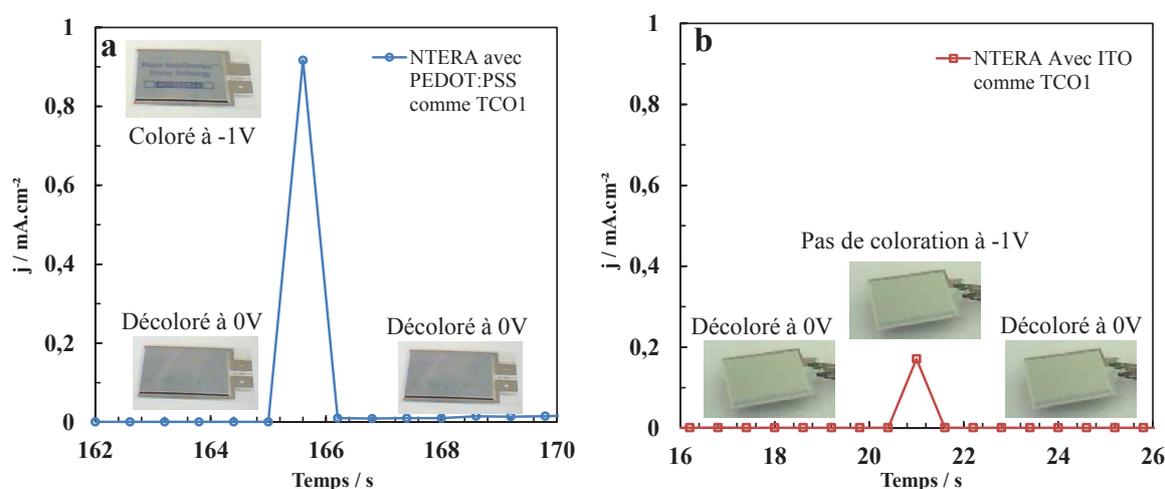


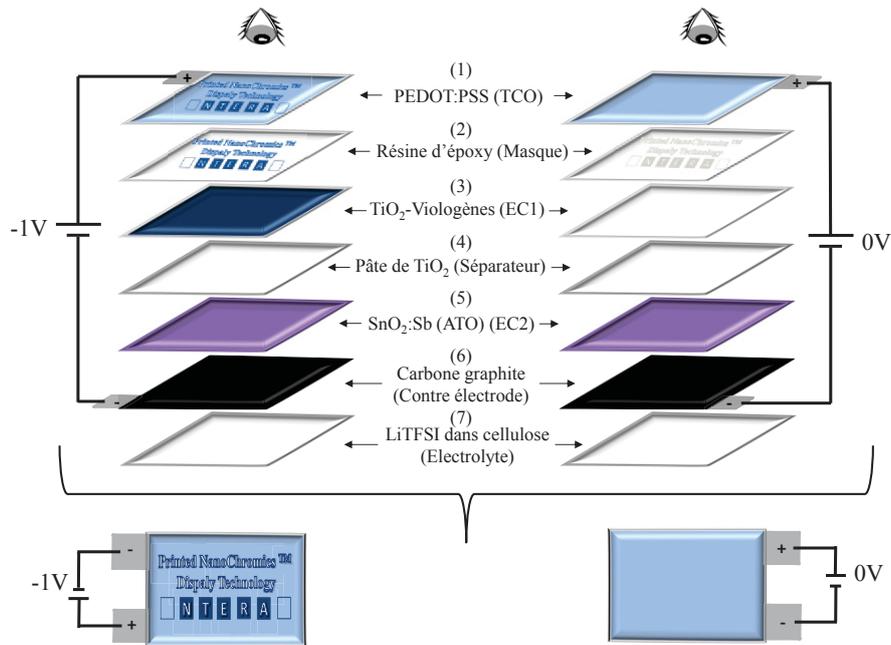
Figure III. 3 : Courbe de chronoampérométrie cyclique de coloration à -1V pendant 1,3s des dispositifs NTERA à base de PEDOT :PSS (a) et à base d'ITO (b). Les deux dispositifs se décolorent à 0V

Le dispositif NTERA est constitué de sept couches superposées entre deux substrats flexibles de PET (tableau III. 1, figure III. 4).

Tableau III. 1 : Composition de l'afficheur NTERA et rôle de chaque couche de dispositif NTERA caractérisé dans la figure III. 3a

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
PEDOT :PSS	Résine d'époxy	TiO <sub>2</sub> -viologènes	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :Sb (ATO)	Carbone graphite	LiTFSI-cellulose
TCO	Masque	EC1	Séparateur	Contre-électrode	Conducteur électronique	Electrolyte

La couche externe de l'empilement est le PEDOT :PSS (1). La résine d'époxy (2) permet de réaliser des écrans avec une zone d'affichage bien déterminée. Il s'agit d'une couche non continue, située entre le TCO et l'EC1, bloquant le passage des électrons à l'exception de la zone d'affichage. Le matériau électrochrome EC1, à base de TiO<sub>2</sub>-viologènes (3), est séparé du matériau de contre électrode, SnO<sub>2</sub> :Sb (ATO) (5), par une couche de TiO<sub>2</sub> (4). Le graphite (6) en contact d'EC2 joue le rôle de conducteur électronique.



**Figure III. 4 : Architecture verticale à 7 couches du dispositif NTERA dans l'état coloré à -1 V et l'état décoloré à 0 V. La tension est appliquée entre le PEDOT :PSS (+) et le carbone graphite (-)**

De plus, de façon inattendue la couche électrolytique (7) termine l'empilement. Le repositionnement de cette couche dans une configuration plus classique c'est-à-dire entre deux matériaux électrochromes a conduit à une simplification progressive du dispositif. Après chaque modification, les afficheurs ont été envoyés à l'IMEP pour caractérisation.

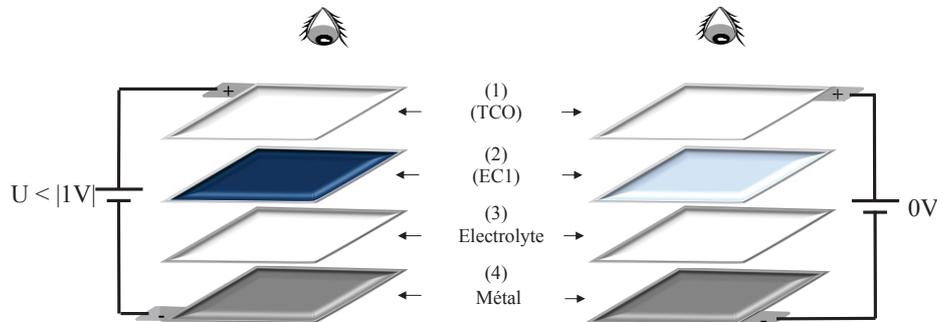
## II. Nouvelle génération de dispositifs électrochromes à architecture simplifiée

Le dispositif NTERA à 7 couches a ainsi été modifié pour proposer **un dispositif simplifié à 4 voire 3 couches** présentant les mêmes performances électrochromes. Cette étude a d'ailleurs fait l'objet d'une demande de brevet le 7 mars 2013 et d'une extension à l'international le 6 mars 2014 [6]. La première simplification consiste au remplacement de la couche de contre électrode EC2 et de la couche de conducteur électronique, TCO2/carbone graphite, par une seule couche à base de métal conducteur.

Dans la suite les dispositifs électrochromes simplifiés seront désignés par (D4) pour 4 couches et (D3) pour 3 couches.

## II. 1. Dispositif à quatre couches (D4)

Un exemple de dispositif électrochrome D4 est décrit sur la figure III. 5. Il comprend un conducteur électronique (1) en contact avec l'électrode de travail (EC1) (2), une contre électrode en matériau métallique (4) et un électrolyte solide (3) séparant les deux électrodes.

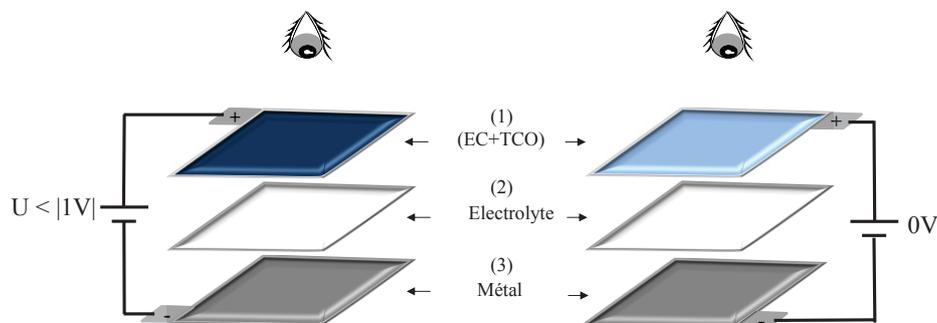


**Figure III. 5 : Nouvelle architecture simplifiée à 4 couches des dispositifs électrochromes à base de métal comme contre électrode. La tension d'activation est inférieure à | 1 V |**

Dans le dispositif D4, le potentiel standard redox du matériau conditionnera la tension d'activation du dispositif électrochrome. Dans ce travail, comme métal, l'argent ( $E^{\circ}_{/ENH} = 0,799 \text{ V}$ ) et le cuivre ( $E^{\circ}_{/ENH} = 0,340 \text{ V}$ ) ont été privilégiés. Dans la suite nous démontrons la réalisation du dispositif électrochrome D4 activable à  $-0,7 \text{ V}$  (cf. Partie B, I. 4. 1. 2).

## II. 2. Dispositif à trois couches (D3)

Dans le cas, où le matériau électrochrome est également un matériau conducteur il est possible de s'affranchir totalement des couches collectrices de courant. Le dispositif électrochrome est alors seulement constitué de 3 couches (D3) : une électrode de travail électrochrome (EC1) (1), un électrolyte solide (2) et une contre électrode métallique (3) (figure III. 6).



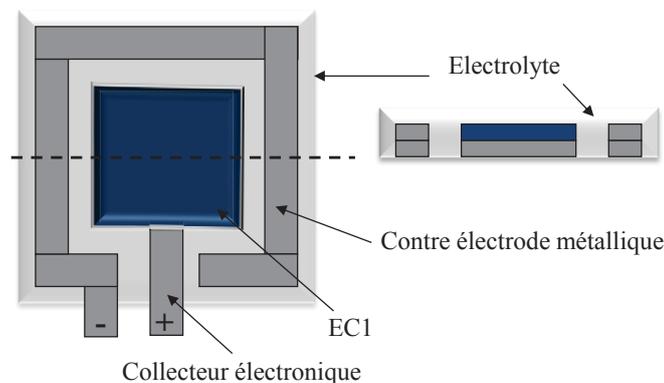
**Figure III. 6 : Dispositifs électrochromes à 3 couches (D3) à base d'un matériau électrochrome conducteur et d'un métal comme contre électrode. La tension d'activation est inférieure à | 1 V |**

Les résultats issus des premiers essais de fonctionnement se sont révélés extrêmement encourageants. Un exemple de dispositif simplifié, commutant instantanément dès  $|0,7 \text{ V}|$  et se décolorant tout aussi instantanément à  $0 \text{ V}$  ou en circuit ouvert, sera détaillé dans la suite de ce travail (cf. Partie B, I. 4. 2. 2). Ces critères (coloration rapide et décoloration à  $0 \text{ V}$  ou en circuit ouvert) sont extrêmement avantageux dans le cadre du projet PEPS.

Il est à noter que les dispositifs électrochromes simplifiés D4 et D3 de configuration verticale devraient être moins coûteux et plus aisés à fabriquer du fait de leur nombre réduit de couches. De plus, nous pouvons nous attendre à une diminution du temps de commutation et de l'énergie nécessaire au fonctionnement en comparaison avec des dispositifs électrochromes à cinq couches [7].

### II. 3. Dispositif à configuration horizontale

Des dispositifs électrochromes à 4 et 3 couches ont également été développés avec une configuration horizontale. Le matériau électrochrome EC1 déposé (D4) ou non (D3), sur un conducteur électronique, est positionné côte à côte, mais sans contact, avec la contre électrode métallique. L'ensemble est "encapsulé" par l'électrolyte solide, lui-même supporté ou non par un substrat transparent ou translucide (figure III. 7).



**Figure III. 7 : Nouvelle architecture simplifiée de structure horizontale des dispositifs électrochromes (D3) à base de métal comme contre électrode. La tension d'activation est inférieure à  $|1 \text{ V}|$**

Cette configuration correspond à une amélioration du prototype présenté précédemment dans la figure III. 2, contenant deux électrodes de même nature à base de  $\text{WO}_3_{\text{Syn.UV}}$ . Toutefois, le matériau EC2 correspond à un métal conducteur et non pas à un matériau électrochrome. Lorsque la couche conductrice électrochrome est auto-supportée, il n'est pas nécessaire d'utiliser de substrat au-dessus du dispositif.

## II. 4. Caractéristiques des matériaux utilisés

### II. 4. 1. Matériau électrochrome EC1

Les polymères électrochromes utilisés dans les premiers afficheurs réalisés au laboratoires sont, le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) dans les dispositifs D4 ou le PEDOT :PSS dans les dispositifs D3. L'épaisseur de l'électrode de travail varie généralement de quelques nanomètres à plusieurs microns, typiquement entre 40 nm et 10 µm environ.

### II. 4. 2. Electrolyte

Lorsque l'électrolyte solide est un liquide ionique gélifié ou plastifié, celui-ci peut en outre renfermer au moins un sel de lithium. Dans un tel cas, ce sel de lithium est choisi parmi les sels de lithium utilisables à titre de sel d'électrolyte dans les solutions définies dans le chapitre précédent avec une concentration inférieure à quelques moles par litre de liquide ionique.

Les agents gélifiants utilisables pour solidifier les liquides ioniques ou les solutions d'au moins un sel d'électrolyte et/ou d'au moins un acide peuvent par exemple être choisis parmi les acrylates, la cellulose, la nitrocellulose, les carboxyméthylcelluloses (CMC), etc...

L'électrolyte solide présente de préférence une épaisseur variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres environ, et encore plus préférentiellement de 50 à 200 µm.

### II. 4. 3. Matériau de contre électrode métallique

Le matériau métallique de la contre électrode est choisi parmi les métaux dont le potentiel d'oxydoréduction correspond à la partie haute de la fenêtre de tension de fonctionnement du dispositif électrochrome. L'échelle des potentiels standard d'équilibre par rapport à l'ENH permet notamment d'identifier l'argent ( $\text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,799 \text{ V}$ ) et le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,340 \text{ V}$ ) (figure III. 8).

	E° (V)	
↑	Au <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Au	1,500
	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pt	1,200
	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	0,799
	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	0,340
	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,230
	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,440
	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,760
	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1,660
	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3.040
↓		

Figure III. 8 : Classification des couples redox de quelques métaux suivant leur potentiel standard d'équilibre par rapport à l'ENH

Ce matériau métallique peut se présenter sous la forme d'un matériau massif tel que par exemple une feuille ou une grille, sous la forme d'une couche mince (ayant typiquement une épaisseur inférieure ou égale à 20 μm) ou bien sous la forme d'un matériau « discontinu » constitué par exemple de nanofils (percolants entre eux) et disposés sur un substrat.

L'épaisseur de la contre électrode peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centimètres. Par ailleurs, dans les dispositifs D4 et D3, le substrat de la contre électrode peut être facultatif lorsque celle-ci présente une épaisseur suffisante, généralement de l'ordre de 100 μm à quelques cm environ, lui conférant une bonne rigidité.

## II. 5. Mécanisme proposé

Dans ces nouveaux dispositifs électrochromes [6], de nouveaux processus électrochimiques ont été mis en évidence grâce à l'utilisation du métal qui est en contact avec l'électrolyte. Ces dispositifs sont novateurs en ce sens qu'ils utilisent un métal conducteur (MC) s'oxydant et se réduisant réversiblement lors du fonctionnement du dispositif électrochrome. Le mécanisme présent dans les dispositifs électrochromes classiques à 5 couches est décrit par l'équation III. 1 :



Dans laquelle EC1 et EC2 représentent respectivement les matériaux électrochromes des électrodes et M est une espèce ionique invitée. Dans ce cas, M migre réversiblement d'une électrode à l'autre (de EC1 à EC2) *via* l'électrolyte conducteur de l'espèce ionique invitée M.

Dans le dispositif électrochrome conforme à D4 ou D3, l'espèce ionique invitée est un cation « M<sup>+</sup> » issu de l'électrolyte (El. = M<sup>+</sup> + P<sup>-</sup>) lequel, réagit réversiblement avec EC1. Simultanément le métal s'oxyde réversiblement en libérant MC<sup>z+</sup> dans l'électrolyte assurant ainsi la neutralité électrique du dispositif. Ainsi, le métal joue simultanément les rôles de contre électrode et de conducteur électronique. Ce phénomène peut être représenté par l'équation III. 2 :



La borne haute de la fenêtre de tensions de fonctionnement du dispositif électrochrome est généralement inférieure à | 1,5 V| et de préférence inférieure ou égale à | 0,7 V|.

### III. Conclusion

L'étude des dispositifs électrochromes commerciaux a permis de développer une nouvelle génération de dispositifs simplifiés fonctionnant à des tensions inférieures à | 1 V| et surtout à |0,7 V|. Le dispositif électrochrome D4 résultant comprend en général un conducteur électronique transparent TCO1, en contact avec un matériau électrochrome EC1, un électrolyte solide ou polymère, et une contre électrode en un matériau métallique, suivant la première simplification des dispositifs commerciaux. Cette première configuration peut être modifiée en remplaçant l'ensemble de TCO1 + EC1 par un matériau électrochrome conducteur tel que le PEDOT :PSS donnant naissance aux dispositifs encore simplifiés (D3).

La simplification des dispositifs électrochromes peut être élargie à des applications telles que l'affichage de données, les rétroviseurs,... Dans la partie B, les architectures D4 et D3 seront appliquées au projet PEPS.



## **Partie B**

### **Réalisation et caractérisation des dispositifs électrochromes simplifiés à 4 et 3 couches pour le projet PEPS**



La réalisation des afficheurs D4 et D3 décrits dans la partie A de ce chapitre nécessite une étude préalable de tous les matériaux qui les constituent. Il s'agit de caractériser séparément leurs propriétés électrochimiques et optiques notamment celles du matériau électrochrome et de la contre électrode, couche d'Ag dans notre cas, avant l'assemblage.

## I. Caractérisation électrochimique et optique des matériaux constituant les dispositifs électrochromes avant assemblage

### I. 1. Matériaux polymères électrochromes à base de PEDOT

Le matériau électrochrome EC1 utilisé dans la réalisation des afficheurs pour PEPS est un film de PEDOT déposé sur PET/ITO pour les dispositifs D4 et son dérivé PEDOT :PSS déposé sur PET pour les dispositifs D3.

#### I. 1. 1. PEDOT sur substrat PET/ITO

Les films de PEDOT, déposés sur PET/ITO par le procédé « *roll to roll* », ont été fournis par U. Posset [8] de l'institut Fraunhofer (ISC) dans le cadre du projet européen « Innoshade .», Le film mince PEDOT a été cyclé dans une cellule à trois électrodes avec la chaîne galvanique : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO à une vitesse de balayage de 10 mV/s et une fenêtre de potentiel comprise entre -1 V et +1 V. La figure III. 9 présente le cyclage voltampérométrique réalisé avec une mesure in-situ de la variation de transmission optique à 550 nm nous permettant d'évaluer les potentiels de début de coloration et de décoloration (équation III. 3).

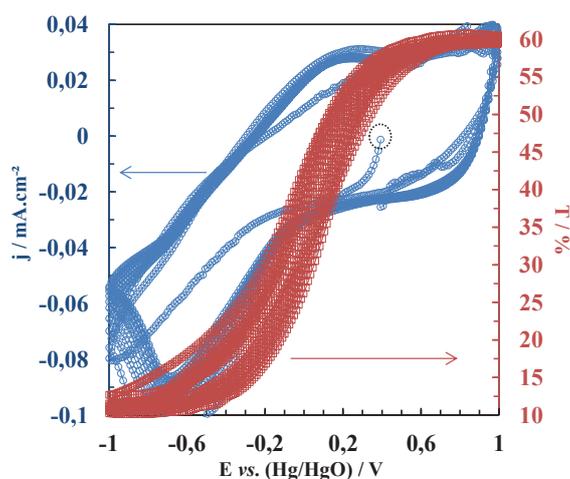


Figure III. 9 : Dix premiers voltampérogrammes entre -1 V et +1 V, couplés avec la variation de transmission optique in-situ du film mince de PEDOT déposé sur PET/ITO, avec la chaîne galvanique : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO

Les dix premiers cycles montrent un comportement électrochimique réversible avec deux pics associés à la réduction (coloration bleue) et l'oxydation (transparent) du PEDOT situés respectivement à -0,7 V et à +0,2 V vs Hg/HgO.



Ces potentiels correspondent au début de la stabilisation de la valeur de transmission à savoir 10 % associée à la coloration et 60 % associée à la décoloration, soit un contraste optique ( $T_b/T_c$ ) de 6. La quantité de charges  $Q_c$  relevée au 10<sup>ème</sup> cycle est de 5,0 mC.cm<sup>-2</sup> ce qui représente une efficacité optique  $\eta$  de 155 cm<sup>2</sup>.C<sup>-1</sup>.

### I. 1. 2. PEDOT :PSS sur substrat PET

L'utilisation de PEDOT :PSS conducteur permet de s'affranchir de la couche de conducteur électronique dans les dispositifs D4, d'où les dispositifs à seulement 3 couches D3. Les films minces (500  $\Omega/\square$ ,  $e = 125$  nm) déposés sur PET par le procédé « roll to roll » sont d'origine commerciale Agfa [9]. Le film PEDOT :PSS a été cyclé dans une cellule à trois électrodes, avec la chaîne galvanique : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO à une vitesse de balayage de 10mV/s et une fenêtre de potentiel comprise entre -1 V et +1 V. La figure III. 10 illustre pour les dix premiers cycles, le cyclage voltampérométrique (a) et le cyclage chronoampérométrique en appliquant -1 V/60s pour la coloration et +1 V/60s pour la décoloration (b) réalisés en parallèle et leurs réponses optiques à 550 nm mesurées in-situ.

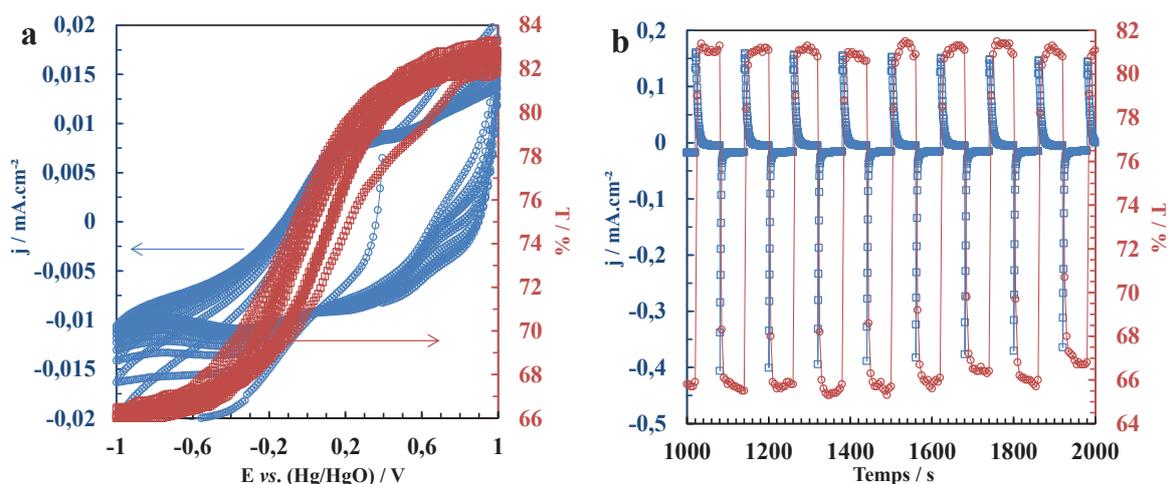


Figure III. 10 : Dix premiers voltampérogrammes entre -1 V et +1 V couplés avec la variation de transmission optique in-situ à 550 nm du film de PEDOT :PSS déposé sur PET, avec la chaîne galvanique : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO (a) et chronoampérogrammes associés à 120s pendant un cycle (b)

De façon identique au film de PEDOT sur ITO, le PEDOT :PSS se colore réversiblement du transparent au bleu suivant l'équation III. 4 [10].



La figure III. 10a montre qu'après une courte période de formatage de l'ordre de 10 cycles, le cyclage de PEDOT :PSS est réversible avec une quantité de charges  $Q_c$  de 1,7  $\text{mC.cm}^{-2}$  et associé à une variation de transmission allant de 83 % à 66 % soit un contraste ( $T_b/T_c$ ) de 1,3 et une efficacité de couleur  $\eta$  de  $58 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ .

La durée de commutation à 90 % du PEDOT :PSS, calculée à partir de la figure III. 10b, est de 4 s en coloration ( $t_c$ ) et de 5 s en décoloration ( $t_b$ ) avec une transmission optique allant, approximativement, de 66 % à 81 %, ce qui représente un contraste comparable à celui obtenu en voltampérométrie cyclique (figure III. 10a).

### I. 1. 3. Bilan

Le tableau III. 2 récapitule les caractéristiques électrochromes des films PET/ITO/PEDOT et PET/PEDOT :PSS déduites à partir des cyclages électrochimiques dans un liquide ionique lithié à base de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI.

**Tableau III. 2 : Caractéristiques électrochromes des films : PET/ITO/PEDOT et PET/PEDOT :PSS dans (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI**

Film électrochrome	$Q_c$ ( $\text{mC.cm}^{-2}$ )	$T_b/T_c$ à 550nm	$\eta$ ( $\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$ )	Temps de commutation (s)
PET/ITO/PEDOT	5,0	6,0	155	$t_c = 2/t_b = 3$ [11]
PET/PEDOT :PSS	1,7	1,2	58	$t_c = 4/t_b = 5^3$

L'absence du conducteur électronique ITO entraîne des performances du film PEDOT :PSS à première vue moins intéressantes, de l'ordre de 37 % de l'ensemble des propriétés électrochromes observées pour le film PET/ITO/PEDOT. Toutefois, comme désiré dans la simplification des dispositifs D3, il présente l'avantage d'être utilisé seul.

<sup>3</sup> : Les valeurs des temps de commutation ont été obtenues pour une surface du film de  $1 \text{ cm}^2$

## I. 2. Contre électrode métallique : film de Cu sur papier SP3

Le matériau clé constituant les dispositifs électrochromes D4 et D3 est un métal conducteur jouant le double rôle de contre électrode et conducteur électronique. Ainsi des essais sur des démonstrateurs, où la contre électrode métallique est à base de cuivre, ont été réalisés à partir des plaques de cuivre lithographiées.

Ces démonstrateurs ont montré de bonnes performances électrochromes ainsi que de bons rendements énergétiques. Cependant, les dépôts de cuivre par flexographie sur papier ont été abandonnés suite à l'oxydation rapide des particules de cuivre à l'air (figure III. 11a, b). De plus le transfert de cette encre, en flexographie, entre le cliché et le papier est difficilement réalisable malgré la modification de la viscosité de l'encre et de la taille particules.

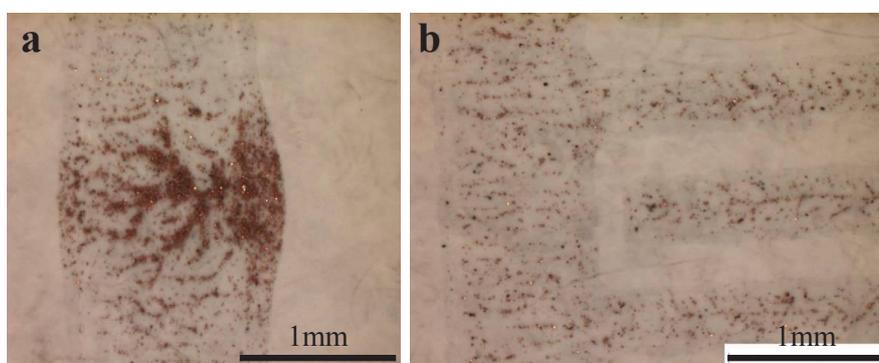


Figure III. 11 : Vue au microscope optique des lignes flexographiques de cuivre de mauvaise qualité (a), (b)

En conséquence, dans le cadre du projet PEPS, l'argent a été choisi pour la préparation des dispositifs complets.

## I. 3. Contre électrode métallique : film d'Ag sur papier SP3

Le dépôt des films d'Ag de quelques micromètres a été réalisé, en collaboration avec Anastasia Delattre et Guy Eymin du CTP, en utilisant la technique de flexographie à température ambiante sur du substrat papier SP3, à partir d'une encre développée par le CTP.

### I. 3. 1. Caractérisation des films d'Ag déposés sur SP3

La figure III. 12 représente des images prises par microscope optique (figure III. 12a) et par MEB (figure III. 12b), de la surface d'un film d'Ag déposé sur SP3, en quatre grossissements différents de l'image allant de x 10 à x 20k.

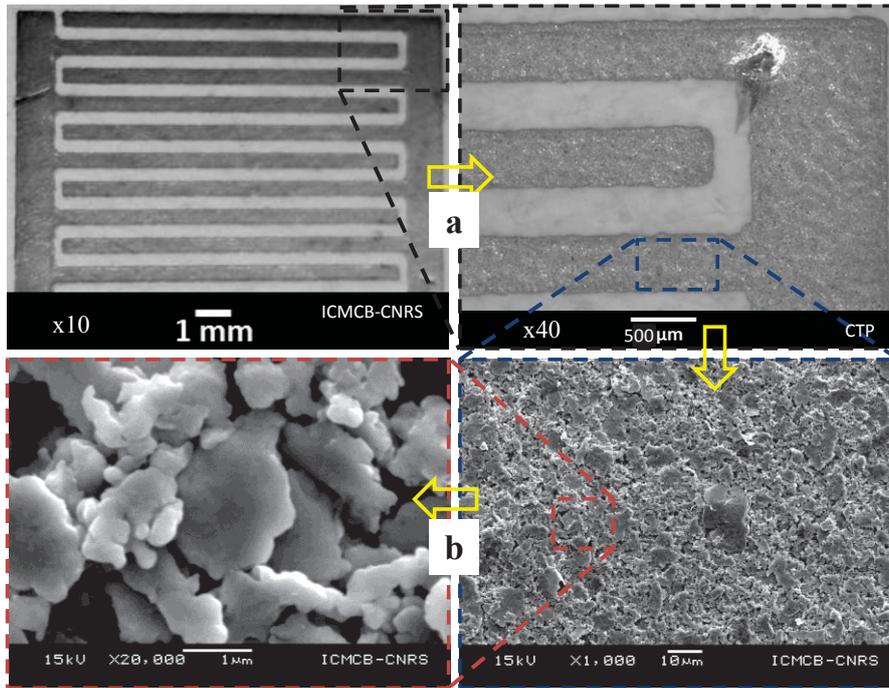


Figure III. 12 : Clichés de surface du film d'Ag flexographique déposé sur SP3, sur microscope optique (a) et sur MEB (b) avec 4 grossissements différents à savoir x 10, x 40 illustrés sur (a) et x 1k, x 20k sur (b)

Contrairement au film de Cu le film d'Ag déposé sur papier SP3 présente une couche homogène (figure III. 12a) et poreuse d'une surface bien texturée avec des particules de tailles très diverses sous forme de « chou-fleur » (figure III. 12b).

La conductivité électrique des films d'Ag sur SP3 a été caractérisée par mesure 4 pointes à l'IMEP (tableau III. 3). Une résistivité de l'ordre de  $9.10^{-7} \Omega.m$  est calculée.

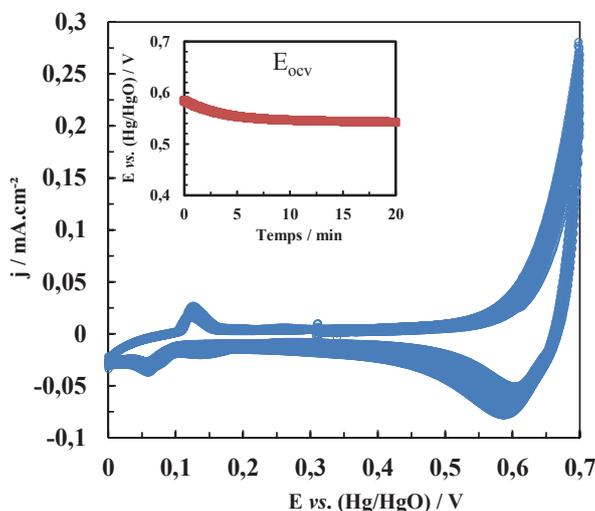
Tableau III. 3 : Résultats de mesure de résistivité électrique et de conductivité électrique par mesures 4 pointes sur des films d'Ag sur SP3

Essai	1	2	3	4	5	6
$\rho$ ( $\Omega.m$ )	$9.20.10^{-7}$	$9.87.10^{-7}$	$8.71.10^{-7}$	$1.05.10^{-6}$	$1.11.10^{-6}$	$8.90.10^{-7}$
$\sigma$ (S/m)	$1,09.10^6$	$1,01.10^6$	$1,15.10^6$	$0,95.10^6$	$0,90.10^6$	$1,12.10^6$

### I. 3. 2. Cyclage électrochimique

Le cyclage électrochimique entre 0 V et +0,7 V des films SP3/Ag dans une cellule à 3 électrodes schématisée comme ceci : SP3/Ag/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/ Pt vs Hg/HgO est

illustré sur la figure III. 13. La mesure du potentiel d'équilibre  $E_{OCV}$  avant cyclage est représentée en encart. Celui-ci se stabilise au bout de quelques minutes à une valeur de 0,54 V. De plus l'aspect visuel du film est intact après cyclage.



**Figure III. 13 : Cent voltampérogrammes entre 0 V et +0,7 V du film d'Ag déposé sur SP3 avec la chaîne galvanique : SP3/Ag/ (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO, et courbe de stabilité de potentiel à l'OCV en fonction du temps (encart)**

L'allure du voltampérogramme montre que l'Ag s'oxyde progressivement, au cours du cyclage, à +0,7 V. Cette oxydation est accompagnée par un pic de réduction situé à +0,6 V dans un comportement électrochimique de type faradique. De plus ce film d'Ag présente un potentiel d'équilibre  $E_{ocv}$  parfaitement stable vis-à-vis de l'électrolyte avant et après cyclage.

Ces résultats montrent que l'Ag possède des caractéristiques électrochimiques intéressantes lui permettant de jouer, à la fois, le rôle de conducteur électronique et de contre électrode dans les dispositifs électrochromes complets D4 et D3.

#### **I. 4. Préparation et caractérisation des afficheurs électrochromes simplifiés après assemblage**

Les deux dispositifs D4 et D3 sont montés de façon monolithique en utilisant une couche d'électrolyte de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI polymérisée avec 40 %, en masse, de PMMA assurant une adhérence totale de l'électrode de PEDOT et l'électrode d'Ag et ensuite caractérisés par des techniques électrochimiques et optiques.

### I. 4. 1. Dispositif à 4 couches

Le dispositif à 4 couches réalisé est désormais noté par la composition suivante :

**D4<sub>LP</sub>** : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

#### I. 4. 1. 1. Assemblage de l'afficheur D4<sub>LP</sub>

La membrane électrolytique composée d'un mélange de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI et de 40 % massique de PMMA est déposée sur le film de PEDOT sur substrat PET/ITO (1) par la méthode de « *Doctor Blade* » (figure III. 4a). L'ensemble est ensuite chauffé à une température d'environ 100°C pour éliminer une partie de la butan-2-one afin que l'électrolyte forme une membrane (2) qui ne soit pas totalement sèche (Figure III. 14b).

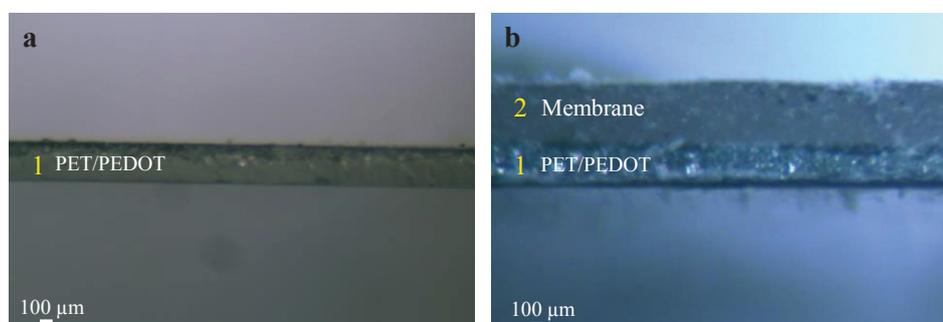


Figure III. 14 : Vues au microscope optique de coupe transversale montrant un film de PEDOT sur ITO/PET (1) (a) et après dépôt d'une membrane (2) à base de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI . 40 % PMMA par « *Doctor Blade* »

Puis, le film SP3/Ag (3) est appliqué à la surface. Le séchage à l'étuve est complété pour éliminer le reste du solvant (figure III. 15a, b). Ensuite, les afficheurs électrochromes ont été découpés en morceaux faisant 1 (cm x cm).

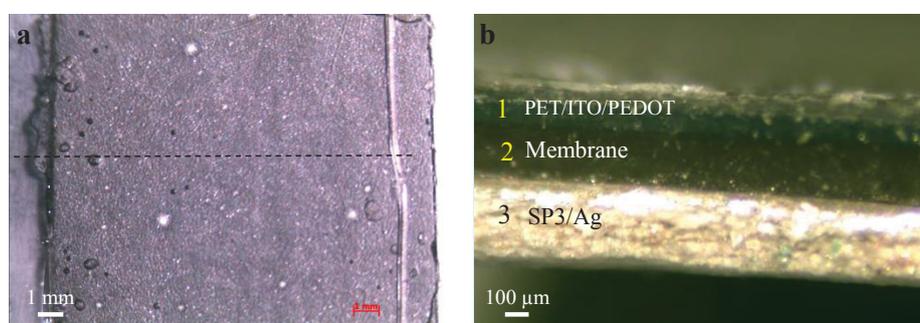


Figure III. 15 : Vues au microscope optique de surface du dispositif 4 couches D4<sub>LP</sub> : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, après assemblage (a), et sa coupe transversale (b)

En résumé, dans la figure III. 15, le dispositif électrochrome à quatre couches, de structure verticale D4<sub>LP</sub>, présentant des couches homogènes et bien adhérentes entre elles est constitué des éléments suivants :

- Support transparent en polyéthylène téréphtalate (PET) (1);
- Conducteur électronique : oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) (épaisseur = 100 nm);
- Electrode de travail électrochrome : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) (épaisseur = 1 µm);
- Electrolyte solide : (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA (2) (épaisseur = 150 µm);
- Contre électrode/Conducteur électronique : couche d'encre à l'argent métallique (épaisseur = 5-10 µm) ;
- Support de la contre électrode : papier SP3 (3).

#### I. 4. 1. 2. Caractérisation électrochrome

Au départ, l'afficheur D4<sub>LP</sub> est légèrement bleuté et se décolore à 0 V. De plus, la tension d'équilibre observée à partir de la courbe figure III. 16a, est de -0,23 V.

L'afficheur électrochrome obtenu a ensuite été cyclé en dispositif « solide à 2 électrodes », dans le domaine de tension [0 V -0,7 V] appliqué entre l'électrode de PEDOT et l'électrode d'Ag. Les figures III. 16a et b montrent, respectivement, un cycle voltampérométrique et un extrait des 5 premiers cycles de chronoampérométrie (pendant 60 s par demi-cycle) du dispositif électrochrome ainsi obtenus présentant un premier cyclage des nouveaux dispositifs électrochromes à base d'Ag comme contre électrode.

Le voltampérogramme du D4<sub>LP</sub> montre une allure semi-capacitive dans la partie anodique, pour laquelle la densité de courant semble être stable en fonction de potentiel. Pourtant dans la partie cathodique, nous remarquons la présence d'un "pic" de réduction du PEDOT à -0,7 V, traduisant une coloration du dispositif induite par les électrons provenant de l'oxydation, simultanée, de l'électrode d'Ag. La quantité de charges expérimentale Q. est de 1,5 mC/cm<sup>2</sup>.

De plus, la forme asymétrique de la courbe pourrait être expliquée par la tension de décoloration 0 V qui est inférieure au potentiel d'oxydation du PEDOT (+0,3 V vs ENH) observé lors de son cyclage électrochimique en milieu liquide (cf. figure III. 9).

Par ailleurs, la courbe de chronoampérométrie cyclique associée met en évidence un processus électrochimique stable lié aux réactions réversibles [12] du PEDOT et de l'Ag entre -0,7 V et 0 V.

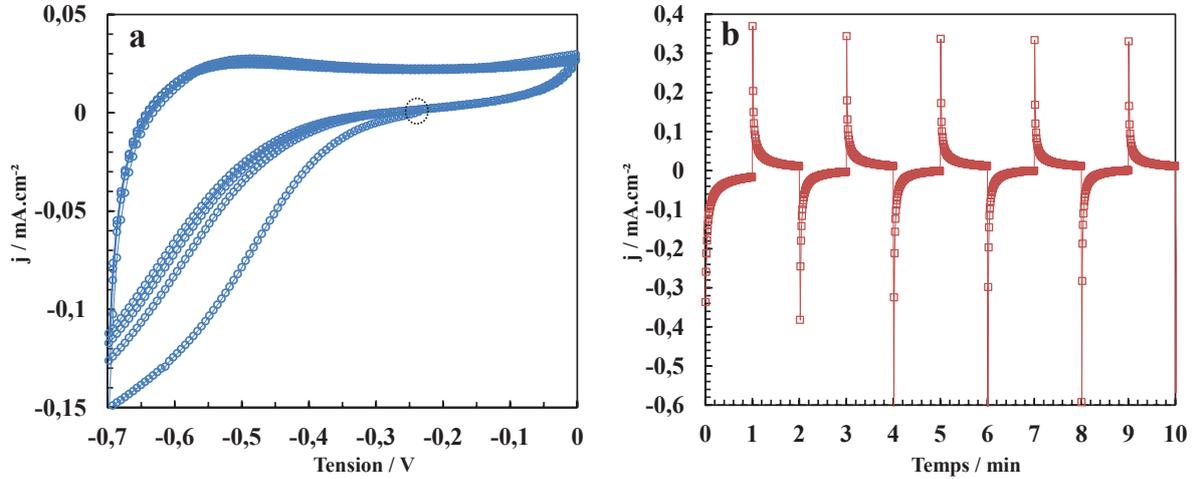
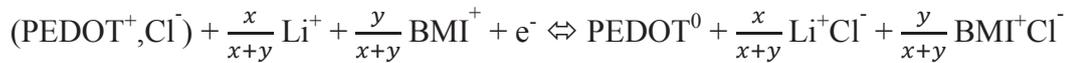
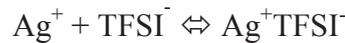


Figure III. 16 : Voltampérogrammes entre -0,7V et 0V du dispositif complet à 4 couches D4<sub>LP</sub> : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 (a) et chronoampérogrammes associés à 120 secondes par cycle (b)

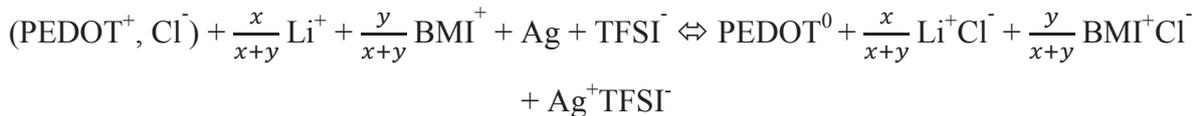
A l'électrode de travail, nous avons :



Et à la contre électrode, nous avons :



D'où la réaction globale est :



Sachant que, x et y sont des nombres entiers.

Les mesures optiques du dispositif D4<sub>LP</sub> ont été réalisées in-situ dans 4 états optiques différents, à savoir en circuit ouvert, à -0,7 V, à -1 V et à 0 V. La figure III. 17a représente la variation des spectres de réflexion entre 350 et 700 nm correspondants. La différence de

réflexion, à la coloration, par rapport à l'état initial montre que le dispositif modifie, remarquablement, ses propriétés optiques à la valeur de -0,7 V avec un  $\Delta R$  de 4,5 % associé à 550 nm. En effet, le spectre de réflexion à -0,7 V est très proche à celui mesuré à -1 V.

Par ailleurs, les deux courbes à la décoloration à savoir en circuit ouvert et à 0 V sont quasiment superposables. L'afficheur D4<sub>LP</sub> se colore en moins de 5 secondes, à 90 % du contraste (figure III. 17b).

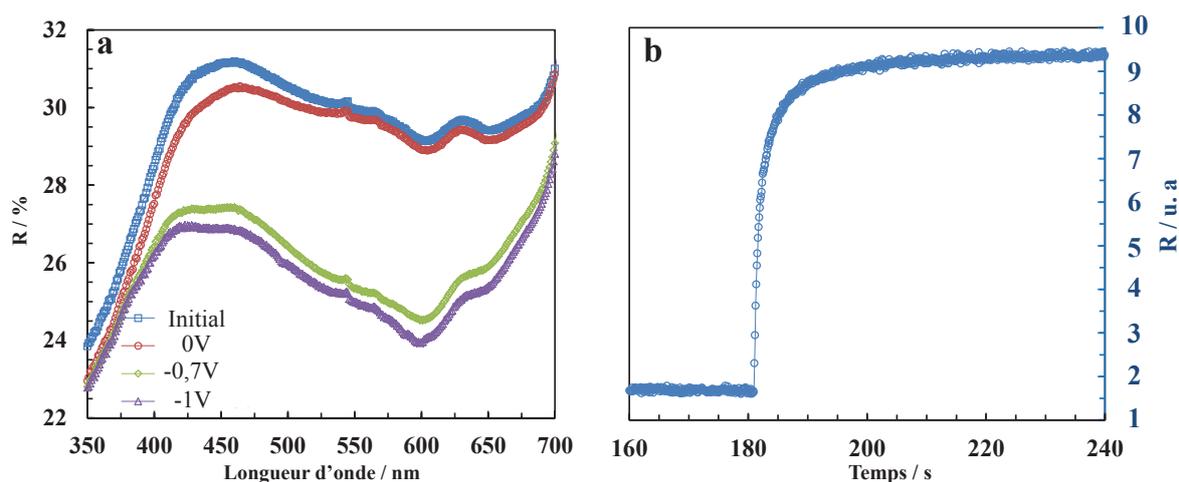


Figure III. 17 : Spectres de réflexion optique entre 350 et 700 nm, à l'état initial, à 0V, à -0,7V et à -1V (a) et cinétique, à 550 nm, à 0V [160s, 180s], -0,7V [180s, 240s] (b), du dispositif D4<sub>LP</sub> à 4 couches : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

Les photos du dispositif coloré à -0,7 V et décoloré à 0 V sont, respectivement, illustrées sur la figure III. 18a et la figure III. 18b. A -0,7 V le dispositif présente une couleur bleue intense, et peut être réversiblement décoloré à 0 V dans une couleur, bleue claire, caractéristique du PEDOT.

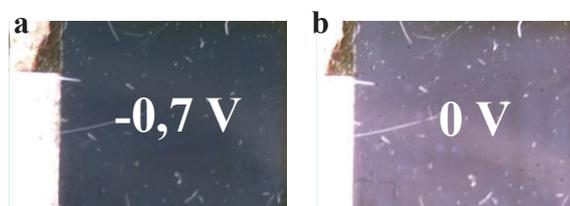


Figure III. 18 : Photos du dispositif à 4 couches D4<sub>LP</sub> (S = 1 cm\*cm) pour coloration à -0,7 V (a) et une décoloration à 0V (b)

Afin de mener une étude quantitative des propriétés optiques de nos dispositifs, les paramètres de chromaticité L\*a\*b\* ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre portable

Konica Minolta CM-700D. Le tableau III. 4 récapitule les valeurs moyennes de  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  obtenues avec une répétabilité de l'ordre de 6 mesures. Les contrastes  $\Delta E^*$  ( $[(L_{col.}^* - L_{décol.}^*)^2 + (a_{col.}^* - a_{décol.}^*)^2 + (b_{col.}^* - b_{décol.}^*)^2]^{1/2}$ ) calculés sont déterminés par rapport à l'état décoloré à 0 V. A -0,7 V le dispositif adopte un contraste de 44 qui a été considéré satisfaisant pour l'application PEPS.

**Tableau III. 4 : Paramètres de chromaticité  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  et contraste  $\Delta E^*$  du dispositif  $D4_{LP}$  : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3**

Tension (V)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
0	48,12 ± 1,0	-1,02 ± 0,20	0,82 ± 0,50	-
-0,7	18,35 ± 1,0	12,22 ± 0,20	-28,34 ± 0,50	<b>44</b>
-1	10,91 ± 1,0	16,80 ± 0,20	-28,75 ± 0,50	<b>51</b>

Il est apparu donc qu'une couche électrochrome EC2 et un conducteur électronique (TCO) peuvent avantageusement être substitués par une couche unique de matériau métallique conducteur (MC) jouant à la fois le rôle de contre électrode et de conducteur de courant.

#### I. 4. 1. 3. Etude de durabilité

Afin d'estimer sa durabilité électrochimique, le dispositif  $D4_{LP}$  a été cyclé jusque 100 cycles. La figure III. 19 représente l'évolution de cyclage voltampérométrique (figure III. 19a) entre -0,7 V et 0 V et en chronoampérométrie cyclique (figure III. 19b) évalués dans des conditions électrochimiques identiques au cyclage initial de la figure III. 16.

Le dispositif à 4 couches montre une bonne tenue électrochimique entre -0,7 V et 0 V, les deux courbes de la figure III. 19a, b sont réversibles avec des quantités de charges quasi-stables après 100 cycles.

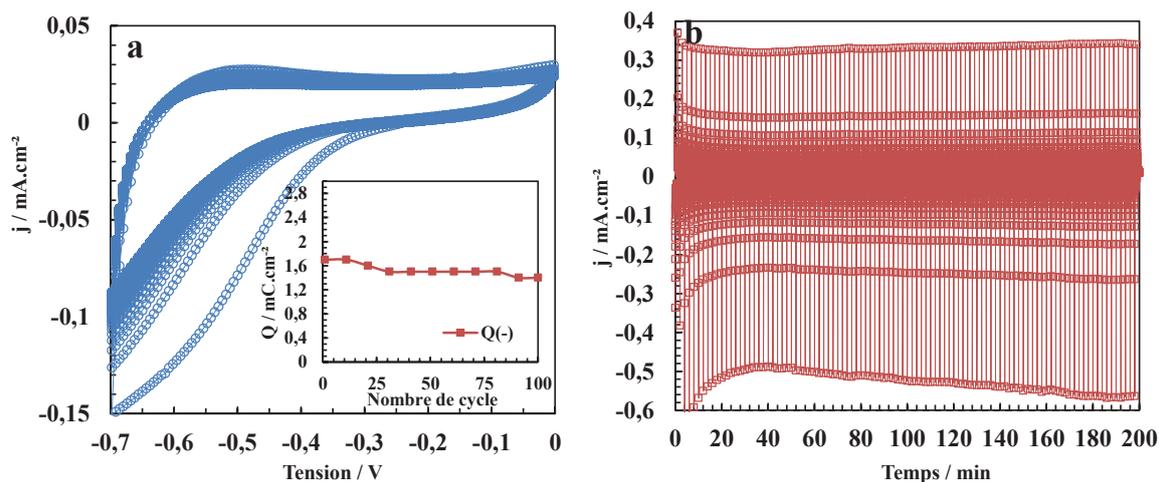


Figure III. 19 : Cent voltampérommes entre -0,7 V et 0 V de l'afficheur à 4 couches D4<sub>LP</sub> : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 avec l'évolution de la quantité de charge en réduction (encart) (a) et chronoampérommes associés à 120 secondes par cycle (b)

L'évolution des propriétés optiques associées à cette étude de durabilité sera présentée dans le paragraphe II.

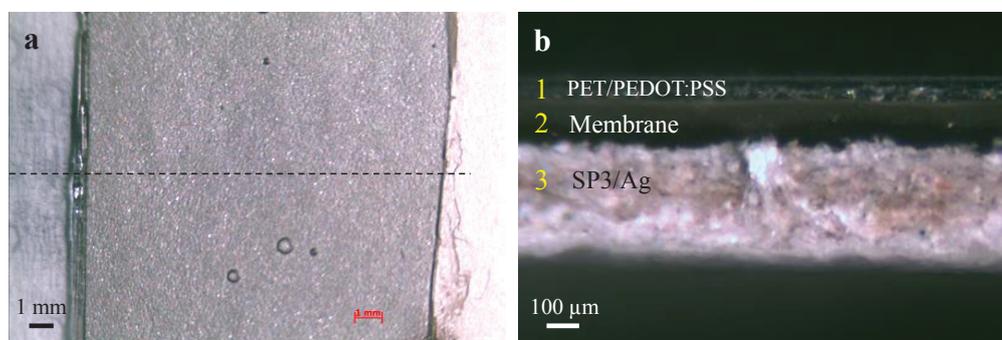
#### I. 4. 2. Dispositif à 3 couches (D3)

##### I. 4. 2. 1. Assemblage de l'afficheur D3<sub>LP</sub>

De façon similaire au dispositif D4<sub>LP</sub>, nous avons préparé un dispositif électrochrome à trois couches D3<sub>LP</sub> à structure sandwich constitué de la chaîne électrochimique suivante PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40%PMMA/Ag/SP3 à savoir:

- Support transparent en polyéthylène téréphtalate (PET) (1);
- Electrode de travail/Conducteur électronique : monocouche de matériau électrochrome conducteur : PEDOT:PSS sous la forme d'une encre commerciale de référence Orgacon ICP 1050 (Agfa) déposée sur un substrat de PET;
- Electrolyte solide : l'électrolyte a été préparé en utilisant du (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI et 40 % massique de PMMA (épaisseur = 150 μm) (2);
- Contre électrode/Conducteur électronique : couche d'encre à l'argent métallique (épaisseur = 5-10 μm).
- Support de la contre électrode : papier SP3 (3).

Après assemblage et découpage des dispositifs, la figure III. 20a montre un afficheur D3<sub>LP</sub> de 1cm de côtés à son état brut. Par rapport aux afficheurs à base de PEDOT déposé sur ITO/PET D4<sub>LP</sub>, l'afficheur à base de PET/PEDOT :PSS est initialement moins bleuté (figure III. 15a).



**Figure III. 20 : Vues au microscope optique de surface du dispositif 3 couches D3<sub>LP</sub> : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, après assemblage (a), et sa coupe transversale (b)**

La section transversale, en microscope optique, représentée sur la figure III. 20b a permis de mesurer l'épaisseur de la membrane (2) (~ 120 µm) tout en examinant la bonne adhérence entre les couches d'électrodes.

#### I. 4. 2. 2. Caractérisation électrochrome

Au départ, l'afficheur D3<sub>LP</sub> est légèrement bleuté et se décolore à 0 V. La tension d'équilibre observée à partir de la courbe figure III. 21a, est de -0,16 V.

L'afficheur D3<sub>LP</sub> a ensuite été cyclé dans des conditions de cyclage comparables à celles utilisées antérieurement, pour l'afficheur D4<sub>LP</sub>. La figure III. 21a associée à l'afficheur D3<sub>LP</sub>, montre un comportement électrochimique, en voltampérométrie cyclique, similaire à celui observé auparavant pour l'afficheur D4<sub>LP</sub>. Toutefois, les quantités de charges échangées sont moins importantes que celles obtenues à partir de l'afficheur D4<sub>LP</sub> contenant un conducteur électronique (ITO) au niveau de l'électrode de travail (PEDOT). Soit,  $Q = 0,8 \text{ mC.cm}^{-2}$  contre  $1,5 \text{ mC.cm}^{-2}$  pour l'afficheur D4<sub>LP</sub>.

De plus, le chronoampérogramme associé (figure III. 21b) présente une bonne réversibilité des cycles. Il est à noter que les densités de courant ne s'annulent pas véritablement quand l'afficheur atteint sa coloration saturée, ce qui a été attribué à la

résistance non négligeable au sein du PEDOT :PSS. Ce phénomène ne se manifeste pas dans le fonctionnement des afficheurs D4<sub>LP</sub>.

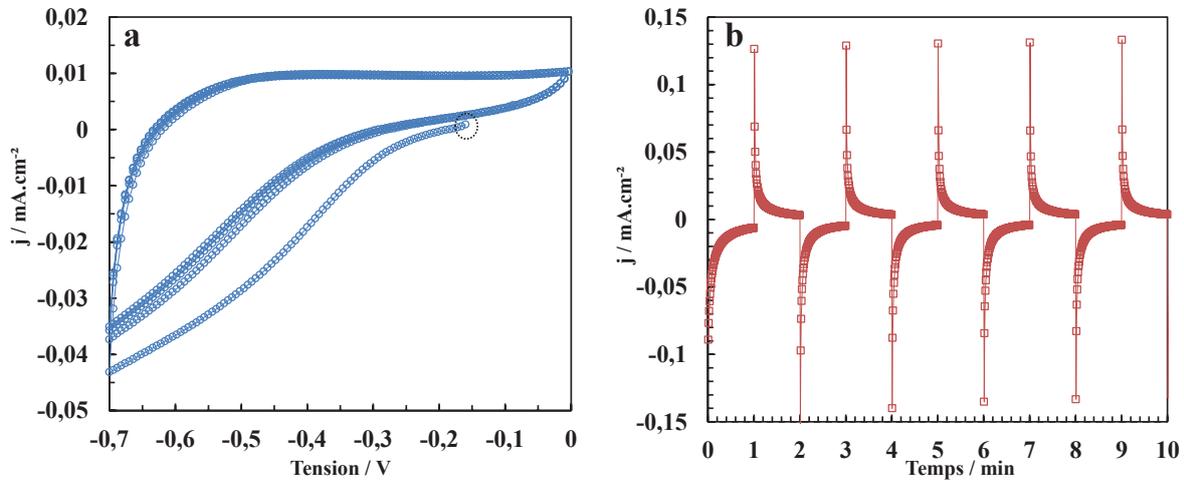
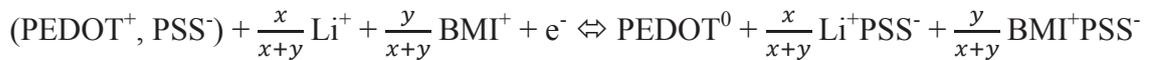


Figure III. 21 : Voltampérogrammes entre -0,7 V et 0 V du dispositif complet à 3 couches D3<sub>LP</sub> : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 (a) et chronoampérogrammes associés à 120 secondes par cycle (b)

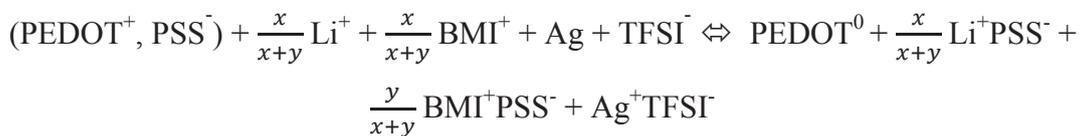
A l'électrode de travail, nous avons :



Et à la contre électrode, nous avons :



D'où la réaction globale est :



Sachant que, x et y sont des nombres entiers.

La mesure de variation de la réflexion optique de l'afficheur D3<sub>LP</sub> a été réalisée in-situ avec une activation à -0,7 V, à -1 V et à 0 V (figure III. 22a). La superposition du spectre à 0 V avec celui mesuré juste après assemblage de l'afficheur confirme la décoloration efficace

de celui-ci à 0 V. Celle-ci peut également être réalisée par des simples court-circuits entre l'électrode de PEDOT :PSS et l'électrode d'Ag.

L'afficheur D3<sub>LP</sub> montre un  $\Delta R$  de 6 % calculé à 550 nm entre 0 V et -0,7 V. L'afficheur D3<sub>LP</sub> se colore en moins de 12 secondes, à 90 % du contraste (figure III. 22b).

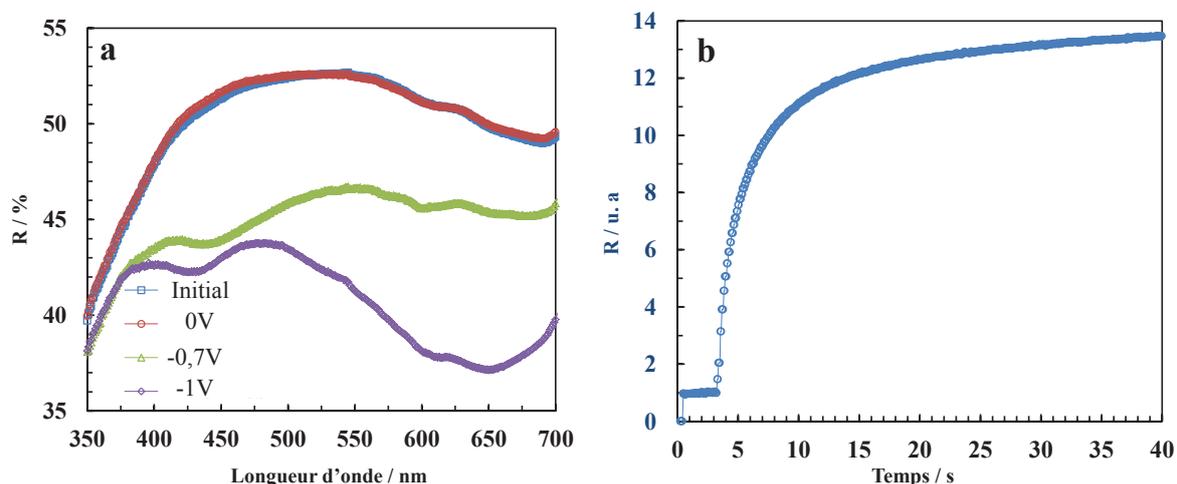


Figure III. 22 : Spectres de réflexion optique entre 350 et 700 nm à l'état initial, à 0V, à -0,7V et à -1V (a) et cinétique, à 550 nm, à 0V [0, 3s], -0,7V [3s, 40s] (b), du dispositif D3<sub>LP</sub> à 3 couches :  
 PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

L'aspect visuel de l'afficheur électrochrome D3<sub>LP</sub> à l'état coloré à -0,7 V (figure. III. 23a) et à l'état décoloré à 0 V (figure. III. 23b) est représenté par la figure III. 23. Le contraste optique peut être amélioré par accroissement de l'épaisseur de la couche de PEDOT :PSS lors du dépôt de celui-ci sur PET.

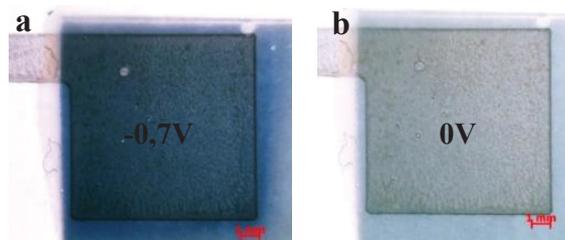


Figure III. 23 : Deux photos du dispositif à 3 couches D3<sub>LP</sub> : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, coloré à -0,7 V (a) et décoloré à 0 V

Les paramètres de chromaticité associés à l'afficheur D3<sub>LP</sub> sont récapitulés dans le tableau III. 5. Un contraste de 34 a été obtenu quand l'afficheur est coloré à -0,7 V contre 47 pour une coloration à -1 V. Par rapport à l'application PEPS, le contraste à -0,7 V a été validé.

Tableau III. 5: Paramètres de chromaticité  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  et contraste  $\Delta E^*$  du dispositif  $D3_{LP}$ : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3

Tension (V)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
0	$54,83 \pm 1,0$	$-0,61 \pm 0,20$	$1,92 \pm 0,50$	-
-0,7	$47,41 \pm 1,0$	$9,02 \pm 0,20$	$-30,11 \pm 0,50$	34
-1	$31,40 \pm 1,0$	$10,23 \pm 0,20$	$-37,60 \pm 0,50$	47

### I. 4. 2. 3. Etude de durabilité

La stabilité électrochimique du dispositif électrochrome  $D3_{LP}$ , étudiée par cyclage voltampérométrique (figure III. 24a) et chronoampérométrie (figure III. 24b) à 100 cycles, a été évaluée en configuration « solide à 2 électrodes » à 10mV/s.

Analogiquement aux résultats de durabilité du dispositif  $D4_{LP}$ , la figure III. 24a et la figure III. 24b montrent que l'afficheur  $D3_{LP}$  possède également des comportements électrochimiques réversibles et une bonne stabilité entre -0,7 V et 0 V. La quantité de charges obtenue est quasi-constante tout au long du cyclage.

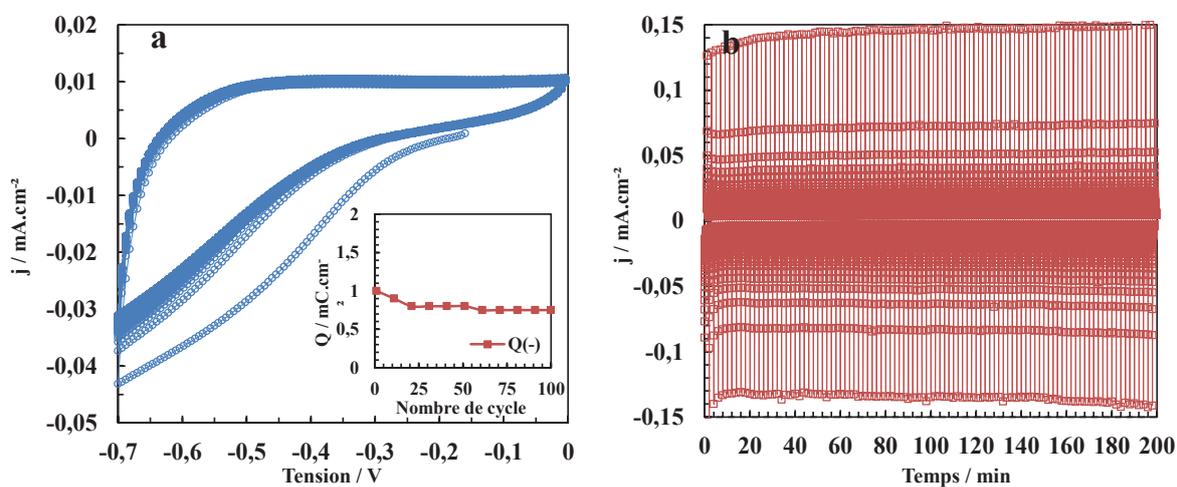


Figure III. 24 : Cent voltampérogrammes entre -0,7 V et 0 V de l'afficheur à 3 couches  $D3_{LP}$ : PET/PEDOT :PSS/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, avec l'évolution de la quantité de charges en réduction (encart) (a) et chronoampérogrammes associés à 120 secondes par cycle (b)

## I. 5. Mesures d'impédance par spectroscopie électrochimique (EIS)

En vue d'une meilleure compréhension des mécanismes électrochimiques mis en jeu dans les dispositifs électrochromes simplifiés D4<sub>LP</sub> et D3<sub>LP</sub>, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) (voir annexe AV) a été menée en collaboration avec Laura Manceriu et Aurélien Flura à l'ICMCB. Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans la gamme de fréquence de 1-10<sup>6</sup> Hz avec une amplitude de potentiel alternatif de 25 mV.

Pour mener à bien cette étude, nous avons débuté par des mesures EIS de la couche électrolytique à base de (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 PMMA% suivie ensuite par les mesures EIS des dispositifs électrochromes complets D4<sub>LP</sub> et D3<sub>LP</sub>.

### I. 5. 1. Couche électrolytique : (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA

La couche électrolytique a été encapsulée entre deux plaques d'acier inoxydables et placée entre deux électrodes d'un impédancemètre VSP-Biologic. Le diagramme d'impédance de Nyquist est représenté sur la figure III. 25. Ce diagramme est représentatif de la polarisation d'un matériau électrolytique entre deux électrodes bloquantes. Dans la limite des conditions expérimentales, un arc à haute fréquence et un phénomène capacitif à basse fréquence peuvent être observés. Ce diagramme a été déconvolué à l'aide du logiciel Zview2 (Scriber associate<sup>®</sup>) ; le meilleur fit a été obtenu à l'aide du circuit équivalent représenté sur la figure III.25, constitué d'une résistance série  $R_s$ , d'un circuit  $R_1//CPE_1$  en parallèle, puis d'un  $CPE_2$ . Afin de simplifier la discussion, on admettra qu'un CPE ("Constant-Phase Element") représente un processus capacitif, dont la valeur de la capacité n'est pas fixe mais distribuée autour d'une valeur moyenne [13]. En se basant sur les résultats de la littérature [14], il est proposé que le circuit constitué de  $R_s + R_1//CPE_1$  définit la résistance de polarisation de l'électrolyte. *In fine*,  $R_1//CPE_1$  traduit le déplacement d'espèces ioniques chargées dans l'électrolyte, probablement  $Li^+$ ,  $BMI^+$  et TFSI<sup>-</sup>. Le phénomène  $CPE_2$  traduit l'accumulation de charges à l'interface électrolyte/électrode bloquante. Ce phénomène peut être attribué à la double couche de Helmholtz [15] de capacité  $C_2$  non déterminée, où les électrodes bloquantes sont inertes faces aux éventuelles réactions d'oxydo-réduction.

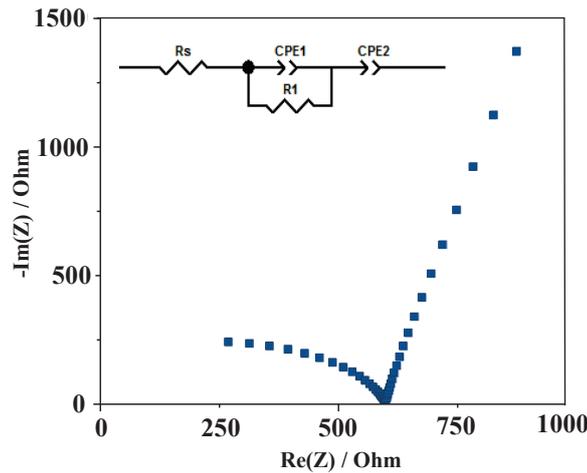


Figure III. 25 : Diagramme d'impédance électrochimique de la membrane (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA. Electrodes d'acier inoxydable

A partir des valeurs de résistance de polarisation  $R_s + R_1$ , il est possible de déterminer la valeur de la conductivité ionique de l'électrolyte suivant la relation :

$$\sigma = d / (S * (R_s + R_1))$$

Avec  $d$  l'épaisseur de l'électrolyte (200  $\mu\text{m}$ ) et  $S$  la surface de la membrane (2.98  $\text{cm}^2$ ). Une valeur de conductivité ionique  $\sigma_i$  de 0.01  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a ainsi été calculée à 25 °C pour la membrane électrolytique (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA (Tableau III.6), en accord avec la thèse de Sandrine Duluard [16].

Tableau III. 6 : Caractéristiques de mesure d'impédance électrochimique de la membrane (0,3M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA à savoir : l'épaisseur  $d$ , la surface  $S$  et la conductivité calculée  $\sigma$

Membrane	$d$ (cm)	$S$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_i$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
(0,3M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA	0,02	2,98	0,01

### I. 5. 2. Dispositif complet D4<sub>LP</sub>

Après avoir caractérisé la couche électrolytique par EIS, l'afficheur D4<sub>LP</sub> a été étudié de la même manière. Ceci a été réalisé en reliant les deux électrodes de l'impédancemètre à l'électrode de PEDOT et à la contre électrode d'argent.

Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés à l'état coloré ( $U = -0,7$  V) et à l'état décoloré ( $U = 0$  V). Ces derniers sont présentés sur la figure III.26.

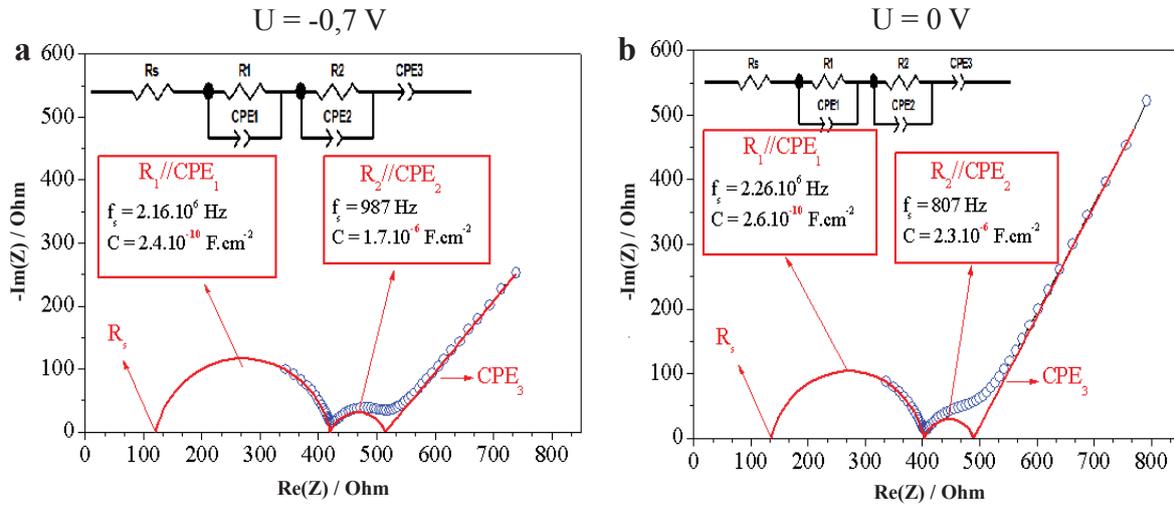


Figure III. 26 : Diagrammes d'impédance électrochimique de l'afficheur complet D4LP à l'état coloré,  $U = -0,7$  V (a) et à l'état décoloré  $U = 0$  V (b)

Les valeurs de fit obtenues à l'aide du logiciel de fit Zview sont rapportées dans le tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Caractéristiques de mesure d'impédance électrochimique de l'afficheur complet D4LP

U (V)	$R_1 // CPE_1$				$R_2 // CPE_2$			$CPE_3$	
	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_1$ ( $F.cm^{-2}$ )	n	$R_2$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_2$ ( $F.cm^{-2}$ )	n	$CPE_3$ (F)	n
-0,7	121	299,6	2,4.10 <sup>-10</sup>	0,84	94	1,7.10 <sup>-6</sup>	0,74	1,1.10 <sup>-3</sup>	0,54
0	136,6	267	2,6.10 <sup>-10</sup>	0,83	86	2,3.10 <sup>-6</sup>	0,76	1,8.10 <sup>-4</sup>	0,66

Le processus décrit par le circuit équivalent  $R_1 // CPE_1$  présente une capacité d'environ  $2.10^{-10} F.cm^{-2}$ , qui dans le domaine des céramiques conductrices ioniques correspond à la capacité de charge de joint de grains. Par analogie, il est proposé que ce processus correspond aux déplacements d'ions au sein de l'électrolyte (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA [14]. Le phénomène capacitif  $CPE_3$  correspond au blocage des charges à la contre électrode d'argent, comme observé précédemment avec les électrodes d'acier (cf. Figure III.25). Par contre, par rapport au diagramme de l'électrolyte seul, une nouvelle contribution  $R_2 // CPE_2$  apparaît à  $f_s \approx 900$  Hz. Ce phénomène présente une capacité d'environ  $2.10^{-6} F.cm^{-2}$ , dont la valeur correspond à la capacité de double-couche bien connu aux jonctions

électrode/électrolyte [17-19]. L'apparition de ce processus indique que des ions sont capables de traverser cette double-couche, et de transiter de l'électrode à l'électrolyte ou inversement. Il est par exemple possible que le cation  $\text{Li}^+$  puisse franchir cette barrière pour se combiner avec le contre-ion  $\text{Cl}^-$  provenant du PEDOT, formant ainsi le composé «  $\text{LiCl}$  » à l'interface. Finalement, il est notable que la résistance de polarisation des processus est plus élevée lorsque l'on surimpose une tension de  $U = -0,7 \text{ V}$  à la cellule, par rapport à la mesure à  $i_{\text{dc}} = 0 \text{ A}$ . Cela peut s'expliquer dans la mesure où le PEDOT ne présente pas le même état d'oxydation lorsque ce dernier est coloré ou décoloré.

### I. 5. 3. Dispositif complet D3<sub>LP</sub>

Dans le cas de l'afficheur D3<sub>LP</sub> à 3 couches, le diagramme d'impédance obtenu à l'état coloré ( $U = -0,7 \text{ V}$ ) et à l'état décoloré ( $U = 0 \text{ V}$ ) est représenté sur la figure III.27.

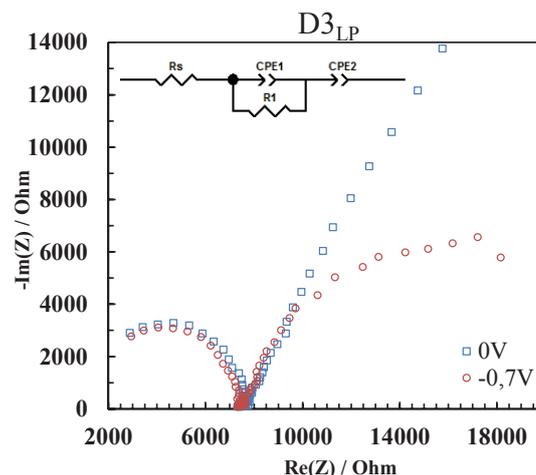


Figure III. 27 : Diagramme d'impédance électrochimique de l'afficheur complet D3<sub>LP</sub> à l'état coloré,  $U = -0,7 \text{ V}$  (rouge) et à l'état décoloré  $U = 0 \text{ V}$  (bleu)

Par rapport au résultat précédent, le diagramme obtenu est constitué d'un R//CPE suivi d'un CPE, dont la définition est correcte à  $U = 0 \text{ V}$  mais se dégrade à  $U = -0,7 \text{ V}$ . Le fait marquant dans ce diagramme est que la résistance de polarisation globale de l'afficheur D3<sub>LP</sub> est fortement supérieure à celle de l'afficheur de D4<sub>LP</sub>. La différence entre les deux architectures étant la présence de la couche conductrice d'ITO, cela indique que l'absence de cette couche de collectage ralentit les phénomènes de transfert plus évidents à  $-0,7 \text{ V}$ .

Ces résultats montrent que l'afficheur D4<sub>LP</sub> présente des processus électrochimiques favorables en termes de rapidité et d'impédance électrochimique.

## I. 6. Conclusion

En conclusion, les résultats présentés ont permis de valider l'utilisation des dispositifs D3<sub>LP</sub> et D4<sub>LP</sub> pour l'application PEPS. L'étude électrochimique des électrodes constituant ces dispositifs a été réalisée préalablement afin de déterminer un domaine de tension approprié. Les électrodes à base de PEDOT ont montré de bonnes propriétés électrochromes dans LiTFSI/BMITFSI avec un léger avantage pour le PEDOT déposé sur PET/ITO.

L'électrode d'Ag a également été évaluée dans une cellule électrochimique en montrant une bonne cyclabilité en milieu liquide ionique. Les afficheurs préparés possèdent des couches uniformes et très homogènes offrant de bonnes performances électrochromes à -0,7 V même après 100 cycles voltampérométriques avec une très faible perte de capacité au cours du cyclage. Le contraste optique obtenu de l'afficheur D4<sub>LP</sub> (PET/ITO/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3) est de l'ordre de  $\Delta E^* = 47$  à -0,7 V contre  $\Delta E^* = 34$  pour l'afficheur D3<sub>LP</sub>.

Le comportement électrochimique des afficheurs, établi par spectroscopie d'impédance, a permis de privilégier l'afficheur D4<sub>LP</sub> pour des raisons de conductivité et de cinétique électrochimique. De plus, en vue de coupler l'ensemble antenne-redresseur réalisé par l'IMEP à l'afficheur électrochrome, les paramètres d'entrée communs ont été définis. Le paramètre énergie a été privilégié au paramètre tension d'activation.

Parallèlement, des caractérisations approfondies ont été réalisées avant et après cyclages pour l'afficheur D4<sub>LP</sub>. Ces caractérisations concernent essentiellement le calcul du temps de commutation ( $t_c/t_b$ ) et de l'énergie d'activation E ainsi que l'évolution de la morphologie des électrodes.

## II. Calcul du temps de commutation et de l'énergie à partir des propriétés électrochromes de l'afficheur à 4 couches D4<sub>LP</sub>

### II. 1. Avant cyclage

#### II. 1. 1. Temps de coloration/décoloration et énergie d'activation

Les mesures de chronoampérométrie cyclique couplées à la réponse optique en réflexion in-situ, ont permis de déterminer les temps de commutation et l'énergie nécessaire pour atteindre un état optique saturé de l'afficheur électrochrome D4<sub>LP</sub>.

La figure III. 28a illustre les 6 premiers cycles enregistrés entre -0,7 V et 0 V pendant 60 s par demi-cycle. La réflexion optique de l'afficheur se stabilise quand la densité de courant s'annule totalement avec un contraste  $\Delta R$  correspondant de 8 %. La figure III. 28b montre un agrandissement du 2<sup>ème</sup> cycle, illustrant la forte vitesse de commutation du dispositif D4<sub>LP</sub>. La commutation s'opère en moins de 5 secondes en coloration et en 7 secondes en décoloration, ce qui est, typiquement, dans le même ordre de rapidité qu'en montage en électrolyte liquide.

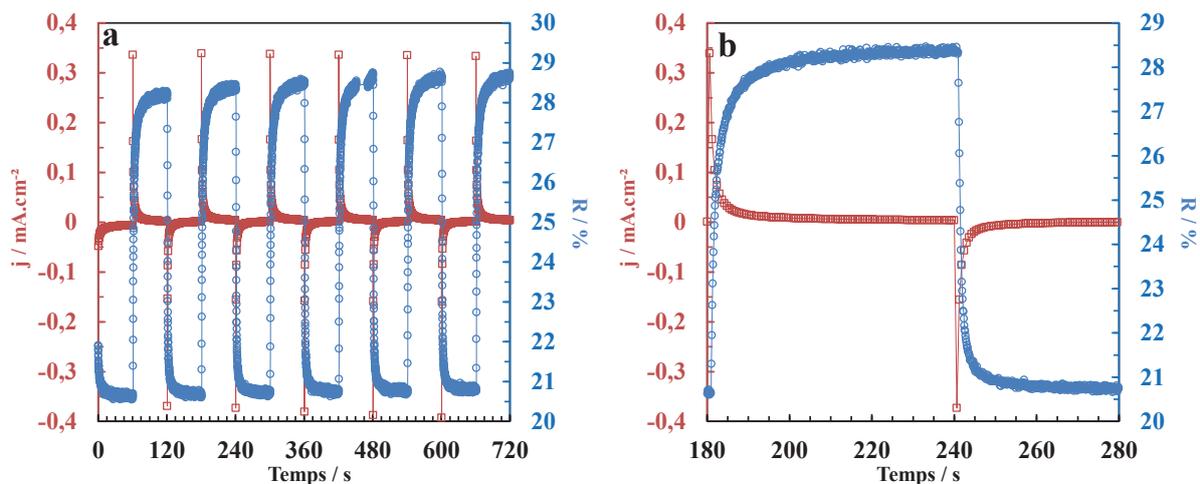


Figure III. 28 : Chronoampérométrie cyclique, entre -0,7V/60s et 0V/60s, et variation de la réflexion optique en fonction du temps, mesurée in-situ, du dispositif D4<sub>LP</sub> à 4 couches : PET/ITO/PEDOT/(0,3M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 (a). Grossissement sur le 2<sup>ème</sup> cycle (b)

De plus, une évaluation précise du temps de commutation et du courant associé au phénomène de coloration/décoloration (par chronoampérométrie cyclique) a conduit à l'établissement d'un bilan Energie (mJ)-Puissance (dBm) en adéquation avec l'avancement de la tâche de récupération d'énergie développée par l'IMEP.

Les mesures effectuées ont montré que l’afficheur à 4 couches contenant un conducteur électronique (ITO) se colore pour une énergie consommée  $E \sim 0,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$  équivalente à une puissance de  $0,26 \text{ mW.cm}^{-2}$  ( $P = -12 \text{ dBm}$  à  $-0,7 \text{ V}$ ) et associée à un temps de coloration de 5 secondes.

### II. 1. 2. Effet "mémoire" ou temps d’auto-décoloration

La figure III. 29a représente la variation de la réflexion optique en fonction du temps associée à deux cycles d’activation à  $-0,7 \text{ V/5sec.}$ , une auto-décoloration en circuit ouvert (effet mémoire) et une décoloration forcée à  $0 \text{ V}$ . Après un pulse de coloration à  $-0,7 \text{ V}$  pendant  $5,3 \text{ s}$  (soit  $0,33 \text{ mJ}$ ), le dispositif revient lentement à son état d’équilibre montrant une quasi-absence d’effet mémoire. Deux pulses successifs de décoloration ( $0 \text{ V}$ ) et de coloration ( $-0,7 \text{ V}$ ) ont entraîné une légère sur-coloration de l’afficheur suite à l’énergie emmagasinée non libérée.

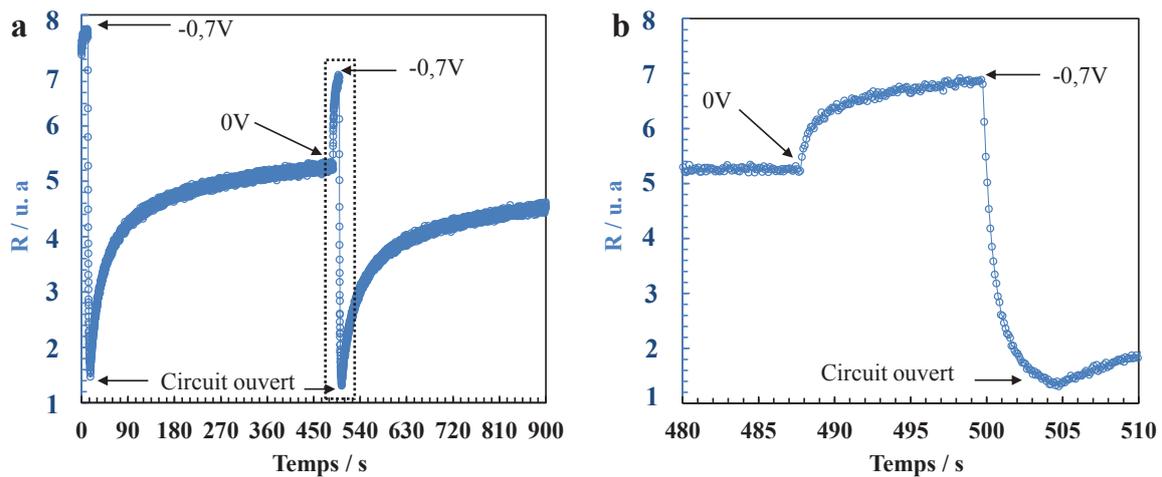


Figure III. 29 : Spectres de variation de la réflexion optique en fonction du temps du dispositif  $D4_{LP}$  à 4 couches PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 (a) permettant de déterminer le temps d’auto-décoloration après chaque cycle d’activation à  $-0,7 \text{ V}$  pendant  $5,3 \text{ s}$  après un zoom (b)

De plus le graphe de la variation de réflexion signifiant le retour à l’équilibre prend une forme exponentielle expliquant l’auto-décoloration rapide. Ce retour instantané nous renseigne également sur la présence d’une capacité identique à celle d’un condensateur [20].

## II. 2. Après cyclage

L'évolution des propriétés optiques des dispositifs a également été étudiée après une période de 100 cycles  $[-0,7 \text{ V } 0 \text{ V}]$ . Les afficheurs fonctionnent avec une grande stabilité dans le temps.

### II. 2. 1. Propriétés optiques après cyclage

Après le cyclage de 100 CV entre  $-0,7 \text{ V}$  et  $0 \text{ V}$ , la mesure de réflexion optique in-situ lors d'une réactivation de l'afficheur  $D4_{LP}$  à  $-0,7 \text{ V}$  et à  $0 \text{ V}$  (figure III. 30), correspond à un contraste en  $\Delta R$  à  $550 \text{ nm}$  de  $5 \%$ . Sachant que le  $\Delta R$  avant cyclage est aux alentours de  $8 \%$ , soit  $37,5 \%$  de perte en performances optiques.

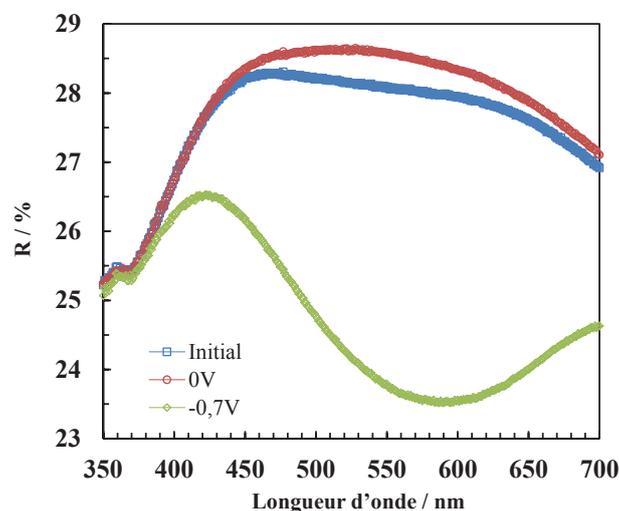


Figure III. 30 : Spectres de réflexion ex-situ, entre  $350 \text{ nm}$  et  $700 \text{ nm}$ , à l'état initial, à  $0 \text{ V}$  et à  $-0,7 \text{ V}$  du dispositif à 4 couches  $D4_{LP}$  après 100 cycles voltampérométriques

### II. 2. 2. Temps de coloration/décoloration et énergie consommée

Afin d'étudier la dégradation des performances électrochromes de l'afficheur après 100 cycles voltampérométriques, nous avons réalisé la même mesure in-situ de chronoampérométrie cyclique entre  $-0,7 \text{ V}$  et  $0 \text{ V}$  du suivi de sa réponse optique en réflexion (figure III. 31a). L'allure de la courbe montre la bonne réversibilité des cycles avec un  $\Delta R$  de  $4 \%$  (similaire à celle obtenu à partir du spectre de  $R \% = f(t)$ ).

L'agrandissement de cette courbe de chronoampérométrie cyclique et optique est présenté sur la figure III. 31b. Cet agrandissement permet d'apprécier la vitesse de commutation de ce dispositif.  $90 \%$  de la commutation du dispositif est obtenu en  $5,8$

secondes (soit un surtemps de 0,5 secondes par rapport au 2<sup>ème</sup> cycle). De plus sa consommation électrique est toujours très faible (0,33 mJ.cm<sup>-2</sup>).

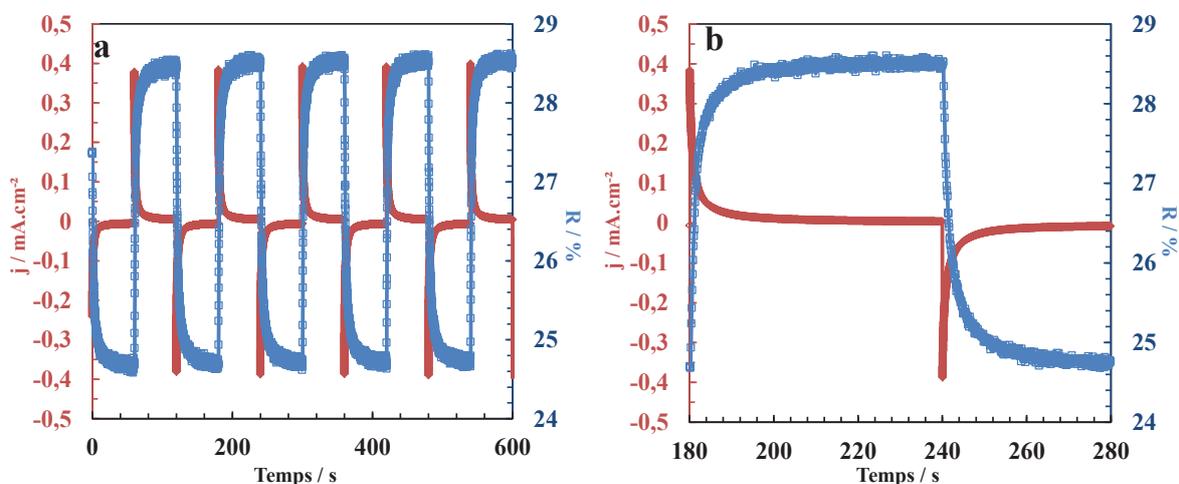


Figure III. 31 : Chronoampérométrie cyclique, entre -0,7V/60s et 0V/60s, et variation de la réflexion optique en fonction du temps, mesurée in-situ, du dispositif à 4 couches D4<sub>LP</sub> : PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 après 100 cycles voltampérométriques (a). Grossissement sur le 2<sup>ème</sup> cycle (b)

Afin de comprendre l'origine de la dégradation des dispositifs électrochromes D4<sub>LP</sub>, le cyclage des afficheurs a été étendu jusqu'à 500 CV entre -0,7 V et 0 V.

## II. 2. 3. Morphologie du dispositif

### II. 2. 3. 1. Microscopie électronique à balayage

Le dispositif D4<sub>LP</sub> a ensuite été observé par MEB en coupe transversale avant (figure III. 32a) et après 500 cycles (figure III. 32b). La couche de PEDOT (1) a été également examinée dans l'état brut du film et après 500 cycles en milieu liquide entre -0,7 V et 0 V à trois électrodes.

Les clichés MEB de la coupe transversale dans la figure III. 32 ont permis de mettre en évidence la dégradation partielle de l'afficheur D4<sub>LP</sub>, cyclé 500 fois, notamment l'électrode de PEDOT, ce qui a affaibli l'adhérence de cette couche avec les couches adjacentes. Une légère augmentation de l'épaisseur du PEDOT (1) accompagnée d'une rétractation de la membrane électrolytique (2) ont été observées (figure III. 32b). Ce gonflement de PEDOT est souvent observé quand une couche polymérique est soumise à des processus électrochimiques successifs [21].

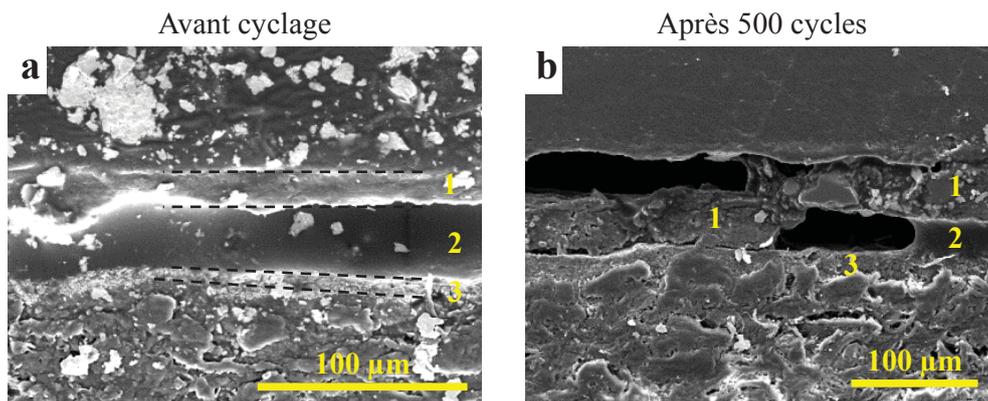


Figure III. 32 : Clichés de coupe transversale du dispositif à 4 couches D4<sub>LP</sub> : PET/ITO/PEDOT(1)/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA (2)/Ag (3)/SP3 avant cyclage (a) et après 500 cycles voltampérométriques à [-0,7 V 0 V] (b)

Les traces blanches sur la figure III. 32a sont dues aux impuretés lors du polissage de l'échantillon.

### II. 2. 3. 2. Microscope à force atomique

La couche d'Ag a également été caractérisée avant et après 500 CV à [-0,7 V, 0 V] par AFM (Digital Instrument DI300, Veeco Co), en ayant décollé l'afficheur électrochrome D4<sub>LP</sub>. Cette étude a été réalisée en collaboration avec C. Labrugère à la PLateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux (PLACAMAT), Université de Bordeaux.

Les mesures AFM ont confirmé la grande rugosité des couches d'Ag brut déposé sur SP3. La figure III. 33 montre des clichés de surface sur une vue perpendiculaire (a) et angulaire (b) associés. La rugosité moyenne mesurée est de l'ordre de 37,0 nm, sur une section de 10 µm de côté, ce qui représente une surface privilégiée pour les processus électrochimiques. De plus, la figure III. 33b montre une topographie rugueuse des particules de type chou-fleurs.

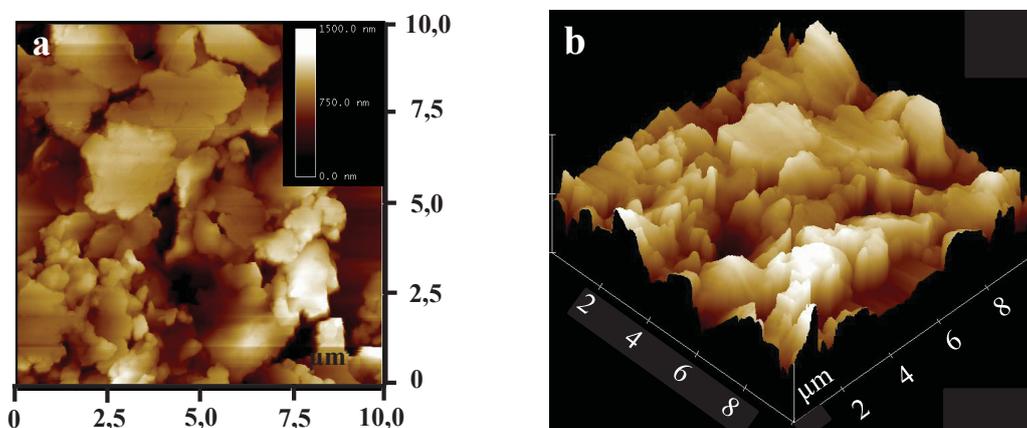


Figure III. 33 : Clichés AFM 2D (a) et phase (b) de la surface du film d'Ag brut déposé sur SP3

Ces mesures par AFM ont été poursuivies sur le même échantillon après 500 CV sur de nombreux endroits de la surface d'Ag. Un seul exemple est représenté sur la figure III. 34. La rugosité a légèrement évolué au cours du cyclage révélant une valeur moyenne de 39,5 nm (figure III. 34a). Ce résultat montre que l'Ag conserve sa morphologie initiale sans a priori d'apparition de dendrites formées à sa surface.

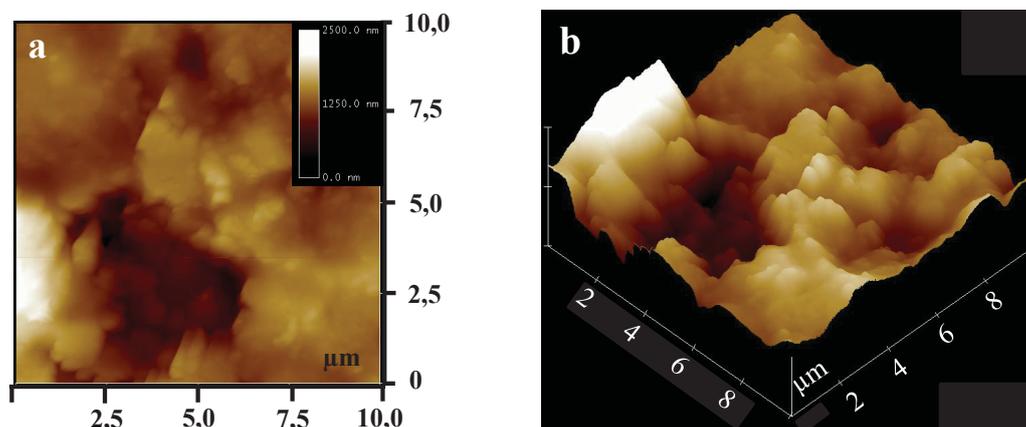


Figure III. 34 : Clichés AFM 2D (a) et phase (b) de la surface du film d'Ag déposé sur SP3 après désassemblage du dispositif à 4 couches cyclé à 500CV

*Remarque : Les propriétés chimiques et morphologiques de la couche d'Ag déposée sur papier par flexographie ont été comparées avec celles d'Ag plaque et d'Ag film déposé par pulvérisation cathodique. La structure lisse de ces derniers a engendré une détérioration plus rapide de l'Ag lors des processus électrochimiques réversibles avec apparition d'une couleur noire significative d'une oxydation de l'Ag. Ces différences de comportement en fonction de la morphologie de la couche d'Ag restent pour l'instant à l'état d'observation.*

### III. Conclusion

Les travaux de caractérisation sur des dispositifs industriels ACREO et surtout NTERA qui utilisent des polymères électrochromes, nous ont conduit à développer des nouveaux dispositifs électrochromes simplifiés, économiques et rapides à 4 ou 3 couches. L'utilisation d'un matériau métallique en contre-électrode ainsi qu'un matériau qui soit à la fois conducteur électronique et électrochrome à l'électrode de travail, ont permis de s'affranchir totalement des couches spécifiquement dédiées à la fonction de « conducteur électronique .», Ceci autorise, dans le cas d'une industrialisation des dispositifs novateurs D4 et D3, de diminuer fortement le coût de production d'un dispositif électrochrome car l'utilisation d'un substrat revêtu par une couche d'oxyde transparent conducteur réalisée principalement par dépôt

physique (PVD) ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) n'est alors plus requise pour la contre électrode.

Les premiers prototypes issus de cette simplification, ont été caractérisés par des cyclages électrochimiques couplés avec des mesures optiques avant et après assemblage. Ceci a permis de mettre en évidence des performances électrochromes très intéressantes des deux afficheurs. Les propriétés optiques affinées à partir de la détermination des paramètres de chromaticité dans l'espace colorimétrique CIE\*L\*a\*b\* ont révélé des contrastes optiques retenus par le projet PEPS ( $\Delta E^* = 47$  pour D4<sub>LP</sub> et  $\Delta E^* = 34$  pour D3<sub>LP</sub>). L'afficheur D4<sub>LP</sub> à base de PEDOT déposé sur PET/ITO a montré des phénomènes de transfert de charges plus rapides que ceux évalués, dans l'afficheur D3<sub>LP</sub> à base de PEDOT:PSS, par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il commute en moins de 5,3 s à une énergie d'activation de 0,33 mJ.cm<sup>-2</sup> avec une auto-décoloration estimée à quelques dizaines de minutes. Ces caractéristiques diminuent légèrement au cours des cyclages électrochimiques. L'étude de l'état morphologique des couches a montré que la dégradation d'un afficheur D4<sub>LP</sub> cyclé 500 fois est éventuellement due au décollement de la couche de PEDOT. La couche d'Ag mesurée par l'AFM n'a pas trop évolué après le cyclage profond.

Néanmoins, afin de pouvoir activer les dispositifs D3 et D4 par la puissance de la bande WiFi, l'IMEP cherche à avoir des dispositifs électrochromes de grandes résistances internes. Au cours du 4<sup>ème</sup> chapitre, l'optimisation de ces dispositifs sera basée sur le développement d'un nouvel électrolyte à base de BMITFSI plastifié avec du vernis sous UV, plus adapté aux techniques d'impression. En parallèle, plusieurs afficheurs sont ainsi élaborés à l'ICMCB et au CTP en rajoutant une ou deux couches supplémentaires dans l'empilement des dispositifs et caractérisés à l'IMEP.

Par ailleurs, une autre piste d'amélioration consiste à réduire la surface d'une électrode face à l'autre, à savoir des dispositifs à pixels ou l'utilisation d'une contre électrode en argent sous forme de grille, sera mise au point. Ce travail détaillé dans le chapitre IV a été effectué en collaboration avec Anastasia Delattre du CTP et Inès Kharrat de l'IMEP.

Enfin, de nouveaux électrolytes, basés sur des sels de NaCl aqueux, gélifiés avec de la gélatine alimentaire, seront utilisés dans des dispositifs complets et caractérisés dans le prochain chapitre.

## Références bibliographiques

- [1] Brevet ACREO, N°: WO 2011/042430 A1 (14.04.2011).
- [2] Brevet NTERA, N°: WO 2010/099147 A1 (02.09.2010).
- [3] P. A. Ersman, "Roll to roll printable technology platform consisting of electrolyte-based components.", LOPE-C 2011, Frankfurt, 29 June 2011.
- [4] <http://fr.solvionic.com/produits/0.3m-litfsi-bmim-tfsi-pmma-6040-wt-in-2-butanone>
- [5] D. Corr, U. Bach, D. Fay, M. Kinsella, C. McAtamney, F. O'Reilly, S.N. Rao, N. Stobie, "Coloured electrochromic "paper-quality" displays based on modified mesoporous electrodes.", *Solid State Ionics*, **165 (1-4)** (2003) 315–321.
- [6] A. Danine, C. Faure, G. Campet, A. Rougier, "Nouveaux dispositifs électrochromes à 4 et 3 couches.", Brevet CNRS N° WO2014135804 A1.
- [7] A. Danine, L. Cojocar, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet, A. Rougier, "Room Temperature UV treated WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices on paper substrate.", *Electrochimica Acta*, **129** (2014) 113-119.
- [8] R. Ruffo, A. Celik-Cochet, U. Posset, C. M. Mari, G. Schottner, "Mechanistic study of the redox process of an in situ oxidatively polymerised poly(3,4 ethylene-dioxythiophene) film.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92 (2)** (2008) 140–145.
- [9] [http://www.agfa.com/sp/global/en/internet/main/solutions/orgacon\\_electronic\\_materials/index.jsp](http://www.agfa.com/sp/global/en/internet/main/solutions/orgacon_electronic_materials/index.jsp)
- [10] J. Kawahara, P. A. Ersman, I. Engquist, M. Berggren, "Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays.", *Organic Electronics*, **13 (3)** (2012) 469–474.
- [11] H. Moulki, "Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces.", Thèse de l'Université de Bordeaux (2013).
- [12] Si-Seup Kim, Jin-Han Jeon, Chang-Doo Kee, Il-Kwon Oh, "Electro-active hybrid actuators based on freeze-dried bacterial cellulose and PEDOT:PSS.", *Smart Materials Structures*, **22** (2013) 085026.
- [13] R. J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby, J. Runta, "Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes.", *The Journal of Chemical Physics*, **124 (14)** (2006) 144903.

[14] T.M.W.J. Bandara, B.E. Mellander, "Evaluation of Mobility, Diffusion Coefficient and Density of Charge Carriers in Ionic Liquids and Novel Electrolytes Based on a New Model for Dielectric Response, Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches.", Prof. Alexander Kokorin (edn.), ISBN: 978-953-307-349-1 (2011).

[15] L. Yu-Sheng, P. Ge-Bo, "Ionic Liquids: Applications and Perspectives.", Prof. Alexander Kokorin (edn.), **28** (2011) 627-648.

[16] S. Duluard., "Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices.", Thèse de l'université de Bordeaux, Bordeaux, (2008).

[17] S. Baldelli, "Probing Electric Fields at the Ionic Liquid-Electrode Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy and Electrochemistry.", The Journal of Physical Chemistry B, **109** (27) (2005) 13049-13051.

[18] S.K. Reed, O.J. Lanning, P.A. Madden, "Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode.", Journal of Chemical Physics, **126** (8) (2007) 084704.

[19] O. Vianney, Jr. Santos, B. Melquizedeque, M.S. Alves, A.Z.S. Carvalho, Paulo, C.R. Joel, Journal of Physical Chemistry B, **110** (2006) 20379-20385.

[20] H. Liu, L-H. Jin, P. He, C. Wang, Y. Xia, "Direct synthesis of mesoporous carbon nanowires in nanotubes using MnO<sub>2</sub> nanotubes as a template and their application in supercapacitors.", Chemical Communications, **44** (2009) 6813-6815.

[21] S. Lee, Mi Suk Cho, H. Lee, Jae-Do Nam, Y. Lee, "A facile synthetic route for well-defined multilayer films of graphene and PEDOT *via* an electrochemical method.", Journal of Materials Chemistry, **22** (2012) 1899-1903.

## **CHAPITRE IV**

# **Optimisation des afficheurs électrochromes dans le cadre du projet PEPS**

Après avoir réalisé, avec succès, des afficheurs fonctionnant à  $|0,7 \text{ V}|$ , leur activation en collaboration avec nos partenaires de l'IMEP a révélé une contrainte supplémentaire liée à leur faible résistance interne ( $100 < R < 400 \Omega$ , pour D4<sub>LP</sub>). Ainsi, au cours du 4<sup>ème</sup> chapitre, différentes voies sont explorées pour augmenter cette résistance et en particulier une formulation originale de la membrane électrolytique. Cette nouvelle composition à base de BMITFSI et de vernis associée à un traitement UV a été optimisée pour l'impression des afficheurs à l'échelle « semi-industrielle » par flexographie au CTP. Après évaluation par spectroscopie d'impédance de différentes configurations d'afficheurs, un premier prototype a été réalisé sur un emballage de parfum.

Des afficheurs électrochromes contenant un nouvel électrolyte aqueux à base de NaCl ont été également proposés dans ce chapitre. La gélification de la solution de NaCl diluée avec un mélange contenant de la gélatine alimentaire et des nanofibrilles de cellulose (NFC) fournies par le CTP, a été mise au point. Les afficheurs à base de cet électrolyte peuvent être réactivables par brumisation.

## I. Optimisation de la résistance interne des afficheurs électrochromes PEPS

Rappelons que l'objectif du projet PEPS est l'activation d'un afficheur électrochrome par un téléphone portable via un système de redressement. Le paramètre privilégié n'est plus la tension d'activation mais l'énergie (E) ou la puissance (P) développée aux bornes de l'afficheur. Globalement l'activation des systèmes électrochromes pendant un instant (t) s'effectue avec une puissance (P) récupérée à la sortie de l'antenne, et convertie en énergie électrique ( $E = P * t$ ) entre les bornes de l'afficheur. Cette énergie dépend essentiellement de la résistance interne (R) des afficheurs à savoir les formules suivantes:

$$\text{Sachant que : } P = U * I = U * \left( \frac{U}{R} \right) \text{ donc : } E = \frac{U^2}{R} * t$$

La diminution de l'énergie d'activation requiert ainsi une résistance élevée. Les afficheurs D4<sub>LP</sub> et D3<sub>LP</sub> caractérisés dans le chapitre précédent ont été modifiés de façon à obtenir des systèmes plus résistifs. Pour cela, l'électrolyte (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI a été remplacé par le BMITFSI seul.

### I. 1. Electrolyte à base de BMITFSI

#### I. 1. 1. Etude en milieu liquide

Le BMITFSI possède des caractéristiques physico-chimiques [1] proches de celles [2] du (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. Cependant, la mesure de viscosité, effectuée à l'ISM de Bordeaux, à partir d'un viscosimètre rotatif a révélé que le BMITFSI est légèrement moins visqueux ( $\eta_{(20^\circ\text{C})} = 69,2$  cP) que lorsqu'il est mélangé avec le LiTFSI ( $\eta_{(20^\circ\text{C})} = 73,7$  cP). La conductivité ionique des électrolytes a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique et donnée en valeur moyenne de trois échantillons. Ainsi, l'électrolyte à base de BMITFSI seul ( $\sigma_i = 5,1$  mS.cm<sup>-1</sup>) serait légèrement plus conducteur que lorsque ce dernier est mélangé avec le sel de lithium LiTFSI (3,6 mS.cm<sup>-1</sup>) avec une molarité de 0,3 M.

Les propriétés électrochromes des films de PEDOT déposés sur PET/ITO (figure IV. 1a) et du PEDOT:PSS déposé sur PET (figure IV. 1c) en milieu liquide BMITFSI ont été évaluées simultanément dans la configuration conventionnelle en trois électrodes par voltampérométrie cyclique couplée in-situ avec la mesure de transmission optique à 550 nm. Les films de PEDOT fonctionnent avec un bon comportement électrochimique en cyclage, réversible dès le 4<sup>ème</sup> cycle après disparition progressive d'un pic cathodique à -0,4 V et d'un

pic anodique à 0 V. L'allure « pseudo-capacitive » est associée à une variation de transmission allant de 10 % à l'état coloré à 65 % à l'état décoloré.

La quantité de charges  $Q_c$  associée est de  $4,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ , proche de celle obtenue pour le même film cyclé en milieu (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI ( $5,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Le voltampérogramme du film PEDOT :PSS (figure IV. 1b) montre une forme rectangulaire caractéristique du comportement « pseudo-capacitif » avec une disparition des pics cathodiques dès le 3<sup>ème</sup> cycle. Cependant, la première signature de décoloration est décalée vers les valeurs supérieures de potentiel (+0,3 V). La quantité de charges réversible  $Q_r$  reste faible de  $1,4 \text{ mC.cm}^{-2}$  avec un  $\Delta T$  de 14 % entre une transmission à l'état coloré de 68 % et une transmission à l'état décoloré de 82 %.

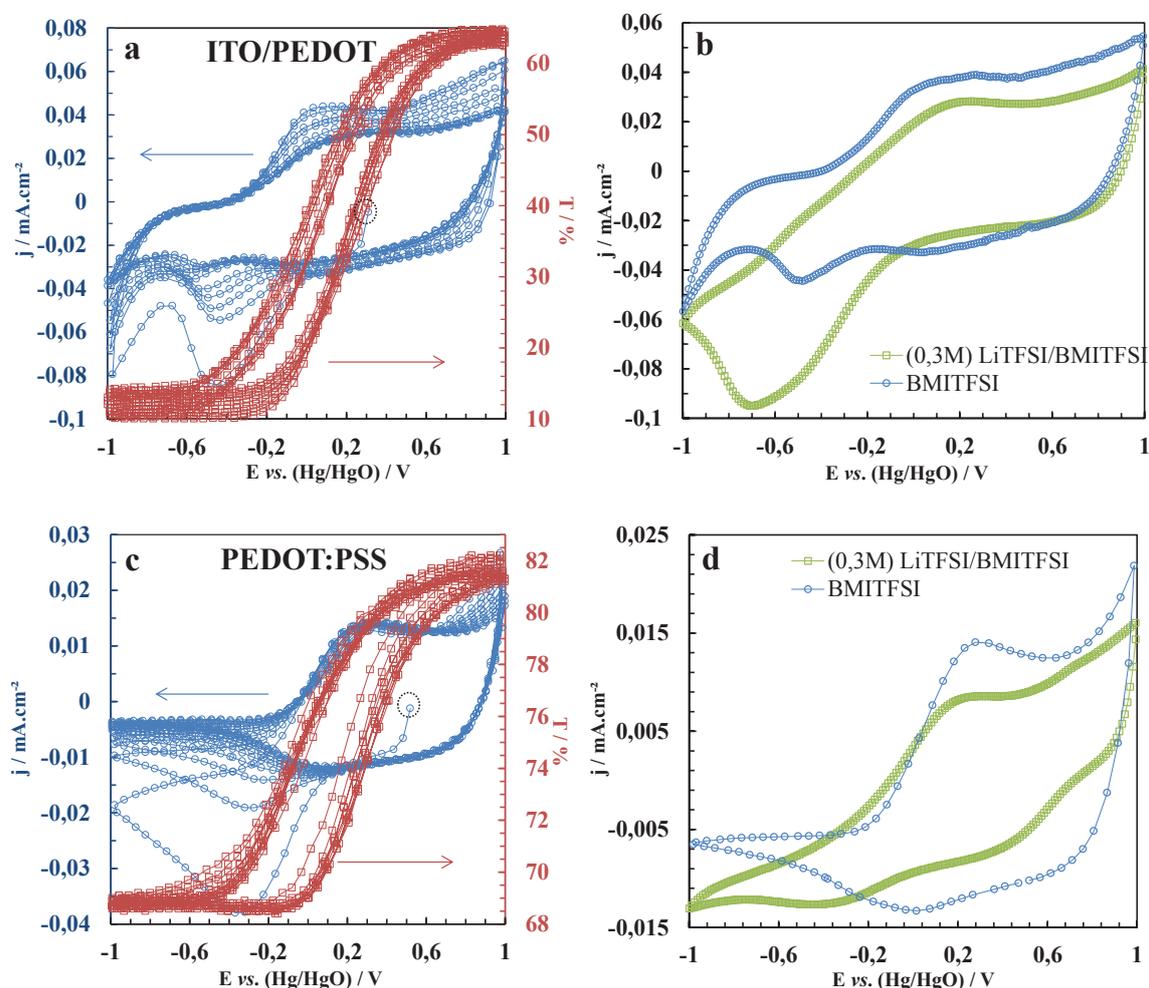


Figure IV. 1 : Voltampérogrammes, entre -1V et +1V, couplés avec la transmission optique in-situ du PEDOT déposé sur PET/ITO (a) et du PEDOT :PSS déposé sur PET (c), avec la chaîne galvanique : EC/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO. (b) et (d) présentent respectivement deux comparaisons de comportement de PET/ITO/PEDOT et de PET/PEDOT :PSS cyclés dans (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI et dans BMITFSI

Les films minces de PEDOT se colorent réversiblement du transparent au bleu suivant les équations IV. 1 et IV. 2 :



La modification des propriétés optiques réversibles pourrait être assimilée à un cycle d'hystérésis. La largeur de ce dernier donne une indication sur la rapidité du système. Ainsi, la figure IV. 1b montre que le cycle d'hystérésis du PEDOT :PSS est légèrement plus étendu que celui du PEDOT déposé sur ITO (Figure IV. 1a) indiquant des processus électrochromes plus lents. Plusieurs raisons peuvent être suggérées telles l'absence d'une couche d'oxyde transparent conducteur (ITO) et du caractère plus hydrophile du film PEDOT :PSS.

Utilisant la même chaîne électrochimique, la variation de la transmission optique à 550 nm a été mesurée, cette fois-ci, en association avec des cyclages chronoampérométriques opérés à -1 V et à +1 V pendant 60 secondes chacun. La figure IV. 2a montre un changement de coloration brutal correspondant à un temps de commutation de moins de 17 secondes, un contraste optique ( $T_b/T_c$ ) de 9,3 et une efficacité de couleur  $\eta$  de  $202 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  (avec  $Q_c = 4,8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). La décoloration du film de PEDOT quant à elle est très proche de la coloration soit, 18 secondes.

Par ailleurs, et de façon attendue, le film de PEDOT :PSS présente des temps de commutation plus lents que ceux du film de PEDOT déposé sur ITO à savoir, coloration au bout de 34 secondes et décoloration au bout de 24 secondes. Le contraste optique ( $T_b/T_c$ ) est de 1,2 associé à une efficacité de couleur  $\eta$  de  $57 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  (avec  $Q_c = 1,4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Il faut de plus souligner que dans les deux systèmes la densité de courant  $j$  ne s'annule pas après 60 secondes, traduisant l'existence de réactions parasites ou de courant de fuite.

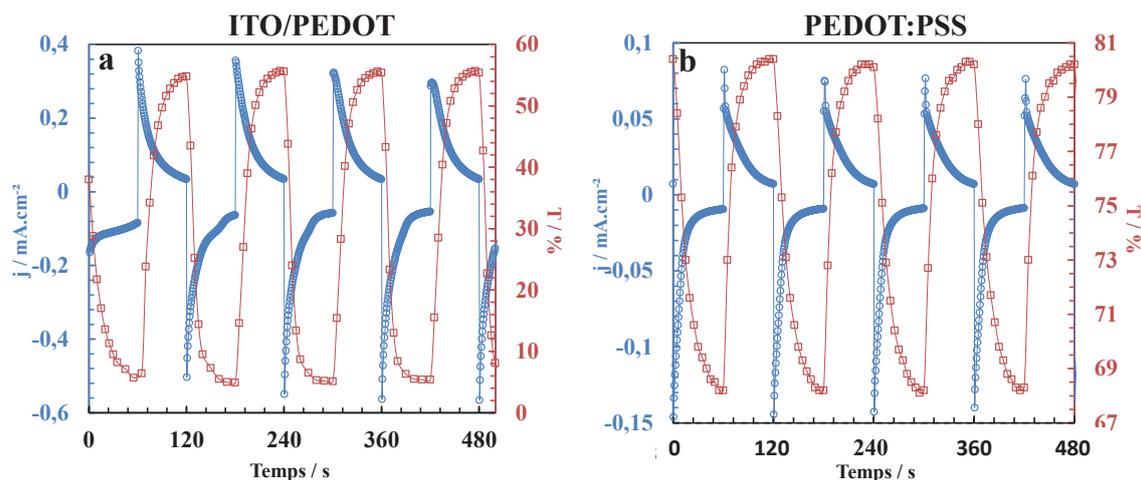


Figure IV. 2 : Chronoampérogrammes et variation de la transmission optique in-situ du film de PEDOT déposé sur PET/ITO (a) et du PEDOT :PSS déposé sur PET (b), avec la chaîne galvanique : EC/BMITFSI/Pt vs Hg/HgO entre -1 V et +1 V pendant 60 secondes chacun

En résumé, les films de PEDOT sur ITO et de PEDOT :PSS ont un bon fonctionnement électrochrome en électrolyte liquide BMITFSI. L'utilisation de ce dernier a permis de réduire les quantités de charges échangées tout en améliorant le contraste optique et l'efficacité de couleur (tableaux IV. 1). Nous rappelons que les caractéristiques électrochromes, obtenues lors des cyclages réalisés dans le liquide ionique lithié, du PET/ITO/PEDOT et de PET/PEDOT :PSS sont respectivement, de ( $Q_c = 5,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ,  $\eta = 155 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ ) et ( $Q_c = 1,7 \text{ mC.cm}^{-2}$ ,  $\eta = 57 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ ). Toutefois, le temps de commutation est passé de quelques secondes (moins de 5 secondes) à quelques dizaines secondes (tableau IV. 1).

Tableau III. 1 : Caractéristiques électrochromes des films : PET/ITO/PEDOT et PET/PEDOT :PSS cyclés dans BMITFSI

Film électrochrome	$Q_c$ ( $\text{mC.cm}^{-2}$ )	$T_b/T_c$ à 550nm	$\eta$ ( $\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$ )	Temps de commutation <sup>4</sup> (s)
PET/ITO/PEDOT	4,8	9,3	202	$t_c = 17/t_b = 18$
PET/PEDOT :PSS	1,4	1,2	57	$t_c = 34/t_b = 24$

Dans l'objectif de réaliser une membrane électrolytique plastifiée, le BMITFSI a été mélangé avec du PMMA et chauffé à 100°C. La polymérisation de BMITFSI reste incomplète

<sup>4</sup> : Les valeurs des temps de commutation ont été obtenues pour une surface du film de 1  $\text{cm}^2$

entraînant une mauvaise qualité de la membrane. Par la suite, nous avons envisagé, en accord avec le CTP, d'utiliser un vernis susceptible de "solidifier" le liquide ionique sous l'effet d'une photo-polymérisation amorcée par UV. De plus cette approche permet de s'affranchir des contraintes rencontrées lors de l'impression de la couche électrolytique à base de PMMA par flexographie.

### I. 1. 2. Optimisation de la composition BMITFSI-verniss UV

Pour optimiser la nouvelle couche électrolytique, il a été nécessaire d'étudier la quantité de vernis adéquate, le temps de polymérisation sous UV ainsi que les propriétés électrochimiques de la membrane résultante. Ainsi, quatre solutions à base de l'électrolyte BMITFSI contenant des proportions massiques différentes en vernis (40 %, 50 %, 60 % et 80 %) ont été préparées. La lampe UV utilisée, (Fusion UV, Light Hammer 6) (figure IV. 3a, b), est munie d'un système à passage roulant, rapide et facile à manœuvrer. Elle est ajustée à 100 % en puissance avec une vitesse de traitement de 20 tr/min.

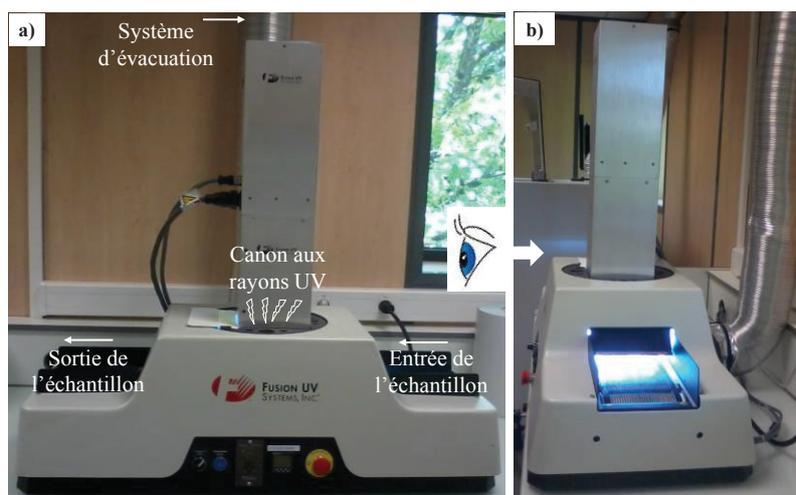


Figure IV. 3 : Dispositif de traitement UV (Fusion UV, Light Hammer 6) du CTP : vue de la face (a), vue latérale (b), avec 100 % en puissance d'une vitesse de 20 tr/min

Dans le but de réaliser des systèmes laminés ou monolithiques, la polymérisation, sur des mélanges électrolytiques, a d'abord été effectuée à l'air (figure IV. 4a) et à travers le PET (figure IV. 4b), avec des fractions massiques optimisées du vernis de 80 % et 60 %. Ces deux quantités de vernis ont été soigneusement déterminées suivant la durée ( $t = 2$  min,  $t = 3$  min) envisagée, nécessaire afin d'obtenir une membrane parfaitement sèche et bien adhérente aux substrats.

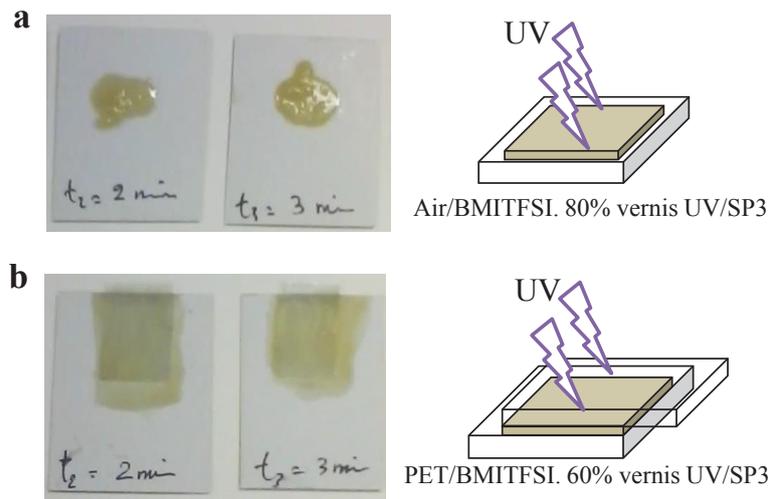


Figure IV. 4 : Couches de BMITFSI. 80 % vernis UV et de BMITFSI. 60 % vernis polymérisées sous UV à l'air (a) et à travers le film de PET (b) pendant deux temps différents à 2 min et à 3 min

Les échantillons ayant été mis sous UV pendant 3 minutes présentent à l'œil nu une solidification complète que ce soit pour la couche de BMITFSI contenant 80 % vernis UV (figure IV. 4a) ou celle mélangée avec 60 % vernis UV (figure IV. 4b). Le tableau IV. 2 récapitule les résultats obtenus sur ces échantillons.

Tableau IV. 2 : Etat de la couche de BMITFSI-verniss UV en fonction du temps de la polymérisation sous UV, effectuée à l'air (pour 80 % de vernis) et à travers le PET (pour 60 % de vernis)

Temps (min)	A l'air	A travers le plastique
1	mouillé	fragile
2	Moitié polymérisé	Moins solide
3	Sec	Solide et bien collé
4	Sec	Solide et bien collé

### I. 1. 3. Réalisation des afficheurs à base de BMITFSI-verniss UV

#### I. 1. 3. 1. Etude préliminaire

Les performances de la couche électrolytique, l'élément qui assure la mobilité des ions entre les électrodes de PEDOT et l'Ag, dépendent de plusieurs paramètres (température, viscosité, épaisseur, pH ...). Il faut donc noter que le changement d'un état liquide à un état solide de l'électrolyte aura des conséquences directes sur le fonctionnement de l'afficheur,

sachant que dans la préparation de nos afficheurs, leur résistance interne devait être supérieure à quelques centaines d'ohms.

Après avoir fixé le temps de polymérisation du mélange BMITFSI-verniss UV, il a été convenu d'examiner les performances de la couche électrolytique, incorporée dans un afficheur à 4 couches « PET/ITO/PEDOT/BMITFSI-verniss/Ag/SP3 .», Ainsi, deux afficheurs ont été préparés avec une couche d'électrolyte BMITFSI-verniss, dont la quantité massique varie selon les compositions (60 % et 80 %) du verniss UV. Le tableau IV. 3 récapitule les résultats de l'influence de verniss UV sur les temps de commutation à savoir le temps de coloration et de décoloration des afficheurs à 4 couches (1 et 2) activés -0,7 V.

**Tableau IV. 3 : Récapitulatif des temps de coloration et décoloration des afficheurs à base de 60 % et 80 % de verniss préparés. L'activation des afficheurs a été réalisée avec une pile**

Afficheur	Quantité du verniss	Temps de coloration à -0,7 V	Temps de décoloration à 0 V
1	60 %	rapide (t ~ 5 s)	(t ~ 8 s)
2	80 %	Moins rapide (t < 8 s)	(t > 10 s)

Les deux afficheurs se colorent quelle que soit la proportion de verniss ajoutée. Toutefois, le temps de coloration et le retour à l'état décoloré ( $U = 0$ ) augmentent avec la concentration du verniss dans l'électrolyte. L'afficheur (1) dont la composition de verniss 60 % a été retenue au regard de ses bonnes propriétés électrochromes, en termes de commutation et notamment de sa tenue mécanique.

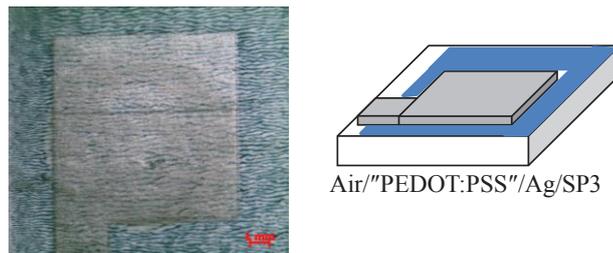
### **I. 1. 3. 2. Impression des afficheurs par flexographie**

Compte tenu de la possibilité de polymériser une couche d'électrolyte après avoir été imprimée par sérigraphie, nous avons adopté cette procédure pour pouvoir réaliser, à l'échelle industrielle, l'ensemble des afficheurs électrochromes pour PEPS. Des afficheurs ont été imprimés au CTP, par flexographie, en trois configurations possibles et leur comportement électrique a été étudié en collaboration avec l'IMEP. Pour l'impression de la couche électrochrome, seule l'encre de PEDOT :PSS était disponible. Les trois configurations étudiées sont :

- (i) **D4<sub>BV</sub>**: PET/ITO/PEDOT :PSS/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3
- (ii) **D3<sub>BV</sub>**: PET/PEDOT :PSS/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3
- (iii) **D3<sub>BVA</sub>**: Air/PEDOT :PSS/BMITFSI. 80 % vernis UV/Ag/SP3

Les afficheurs (i) D4<sub>BV</sub> et (ii) D3<sub>BV</sub> ont été préparés par voie laminée de façon relativement aisée, tandis que l’afficheur (iii) D3<sub>BVA</sub> a été préparé par voie monolithique (supporté par un seul substrat SP3). L’encre aqueuse de PEDOT :PSS Agfa a été d’abord chauffée à 60° C pour obtenir une viscosité adéquate à la flexographie ( $50 \leq \eta_{(25^\circ\text{C})} \leq 500$  cP). Les premiers essais d’impression effectués sur du papier SP3, ont conduit à des couches continues ( $e = 2 \mu\text{m}$ ) d’une résistance carrée de 8 k $\Omega$ . Cette dernière tend à décroître après superposition des dépôts de PEDOT :PSS.

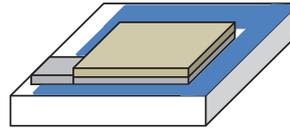
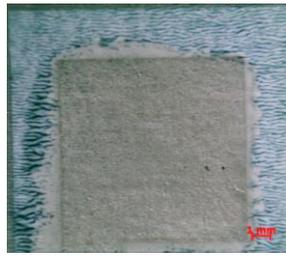
Par ailleurs, pour un substrat recouvert d’Ag, la figure IV. 5 montre que le PEDOT :PSS, ayant un caractère hydrophile, a été déposé de façon non homogène sur la couche d’Ag.



**Figure IV. 5 : Vue de dessus au microscope optique montrant une mauvaise adhérence du PEDOT :PSS (bleu) sur la couche d’Ag/SP3 (grise)**

Le dépôt de la couche électrolytique consiste à obtenir un film dense et suffisamment épais. Une couche électrolytique épaisse ( $e \sim 100 \mu\text{m}$ ) est réalisable par impression simultanée des couches de BMITFSI. 80 % vernis UV si celles-ci sont complètement sèches après chaque cycle de traitement sous UV. Cette procédure permet d’éviter d’éventuels courts-circuits entre l’électrode de travail et la contre-électrode. La proportion 80 % en vernis dans BMITFSI a conduit aux couches denses pouvant constituer un « canevas » pour la couche de PEDOT :PSS ou d’Ag.

Toutefois, dans la configuration (iii) D3<sub>BVA</sub> le PEDOT :PSS ne s’imprime quasiment pas, par flexographie, sur la couche BMITFSI. 80 % vernis (figure IV. 6). Cette incompatibilité entre les couches imprimées l’une sur l’autre a été attribuée à une différence de tensions de surface.

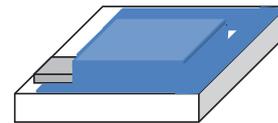
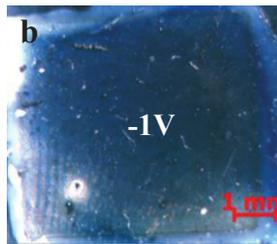
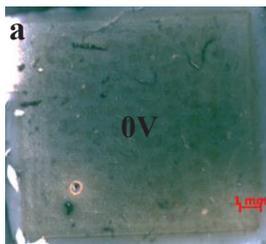


Air//PEDOT:PSS//BMITFSI. 80% vernis UV/Ag/SP3

**Figure IV. 6 : Vue de dessus au microscope optique d'une impression monolithique de mauvaise qualité du PEDOT :PSS sur la couche de BMITFSI. 80 % vernis UV déposée sur Ag/SP3**

Par contre, l'impression de PEDOT :PSS sur l'électrolyte a été réalisée avec succès par la méthode spray permettant de réussir la configuration (iii) D3<sub>BV</sub>A. La figure IV. 7 représente l'afficheur résultant dans son état optique décoloré à 0V (figure IV. 7a).

Toutefois, la tension d'activation de  $|1V|$  (figure IV. 7b) reste supérieure à la valeur convenue par PEPS, soit  $|0,7V|$ .

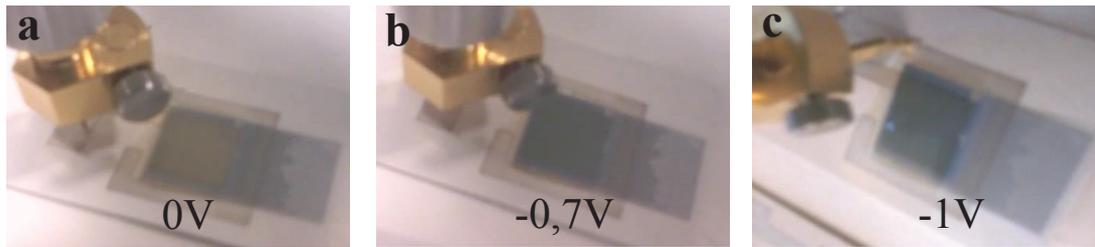


Air/PEDOT:PSS/BMITFSI. 80% vernis UV/Ag/SP3

**Figure IV. 7 : Vues de dessus au microscope optique de l'afficheur D3<sub>BV</sub>A, après une impression réussie du PEDOT :PSS par spray sur BMITFSI. 80 % vernis, décoloré à 0 V (a) et coloré à -1 V (b)**

#### I. 1. 4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance des afficheurs réalisés

L'ensemble des systèmes fonctionnels préparés a été caractérisé en collaboration avec Ines Kharrat à l'IMEP par mesure d'impédance. Le banc de mesure est constitué d'un analyseur d'impédance Agilent 4291A [3]. A titre d'exemple, la figure IV. 8 illustre le changement de couleur de l'afficheur D3<sub>BV</sub> à 3 couches en contact avec la sonde de mesure. L'impédance de l'afficheur étudié est sous forme réelle et imaginaire (réactance), mesurée lors de l'activation des systèmes à 0 V (figure IV. 8a), à -0,7 V (figure IV. 8b) et à -1V (figure IV. 8c).



**Figure IV. 8 : Illustration du changement de couleur de l'afficheur (ii) D3<sub>BV</sub> : PET/PEDOT :PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3, à 0 V (a), à -0,7 V (b) et à -1 V (c)**

Les courbes d'impédance obtenues ont été enregistrées dans une large bande de fréquence, comprise entre 40 Hz et 100 MHz. En effet, la valeur de la résistance  $R$  à haute fréquence nous renseigne sur la résistance intrinsèque de la couche électrolytique. La représentation de la partie réelle en fonction de la partie imaginaire ( $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ ) conduit aux diagrammes de Nyquist (cf. ch. III, fig. III. 25).

Dans l'objectif de comprendre l'évolution de la résistance des afficheurs PEPS, nous avons d'abord caractérisé en parallèle un afficheur D4<sub>LP</sub> (étudié dans le chapitre III) comme témoin, et son équivalent D4<sub>LV</sub> dont l'électrolyte (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA a été remplacé par celui polymérisé avec 60 % vernis UV. La figure IV. 9 présente les courbes de variation de la résistance et de sa réactance associée, à 0 V, à -0,7 V et à -1 V, relatives à l'afficheur D4<sub>LP</sub> (figure IV. 9a et 9a') et à l'afficheur D4<sub>LV</sub> (figure IV. 9b et 9b').

Techniquement, la réactance dépend fortement de la fréquence  $f$ . Elle traduit, par conséquent, le comportement capacitif ( $\frac{-1}{\omega * C}$ ) ou inductif ( $\omega * L$ ) des afficheurs où  $\omega$  ( $\omega = 2\pi * f$ ) est la pulsation du signal électrique.

Dans les deux afficheurs D4<sub>LP</sub> (figure IV. 9a) et D4<sub>LV</sub> (figure IV. 9b), la résistance  $R$  augmente de façon linéaire à moyenne et à basse fréquence ( $1 - 10^3$  Hz). La valeur de celle-ci augmente proportionnellement avec la valeur absolue de la tension appliquée, à savoir du 0 V au -1 V. De plus, la résistance  $R$  à -0,7 V a augmenté de 90  $\Omega$  (figure IV. 9a) à 440  $\Omega$  (figure IV. 9b) après avoir remplacé le PMMA par le vernis UV dans l'électrolyte (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. Par contre, l'allure de la résistance  $R$  n'est pas influencée par la tension appliquée, puisque les courbes d'impédance réelle à 0 V, à -0,7 V et à -1 V sont superposées en hautes fréquences ( $10^3 - 10^8$  Hz) (figure IV. 9b).

Un comportement similaire est déduit de l'évolution de la réactance associée à l'afficheur  $D4_{LP}$  (figure IV. 9a') et  $D4_{LV}$  (figure IV. 9b'). Compte tenu des valeurs négatives de la réactance de tous les afficheurs analysés, il a été convenu d'admettre la présence d'une capacité (C) reflétant la difficulté pour les charges à transiter aux différentes interfaces. Toutefois, à hautes fréquences, la réactance tend vers une valeur nulle.

L'afficheur  $D4_{LV}$  (figure IV. 9b') montre des valeurs de  $Z(\text{Im})$  plus grandes en valeur absolue que celles remarquées dans la variation de la réactance (figure IV. 9a') associée à l'afficheur  $D4_{LP}$ . Ce qui peut vraisemblablement expliquer l'augmentation du temps de décoloration (décharge lente) de l'afficheur  $D4_{LV}$  à base de vernis UV.

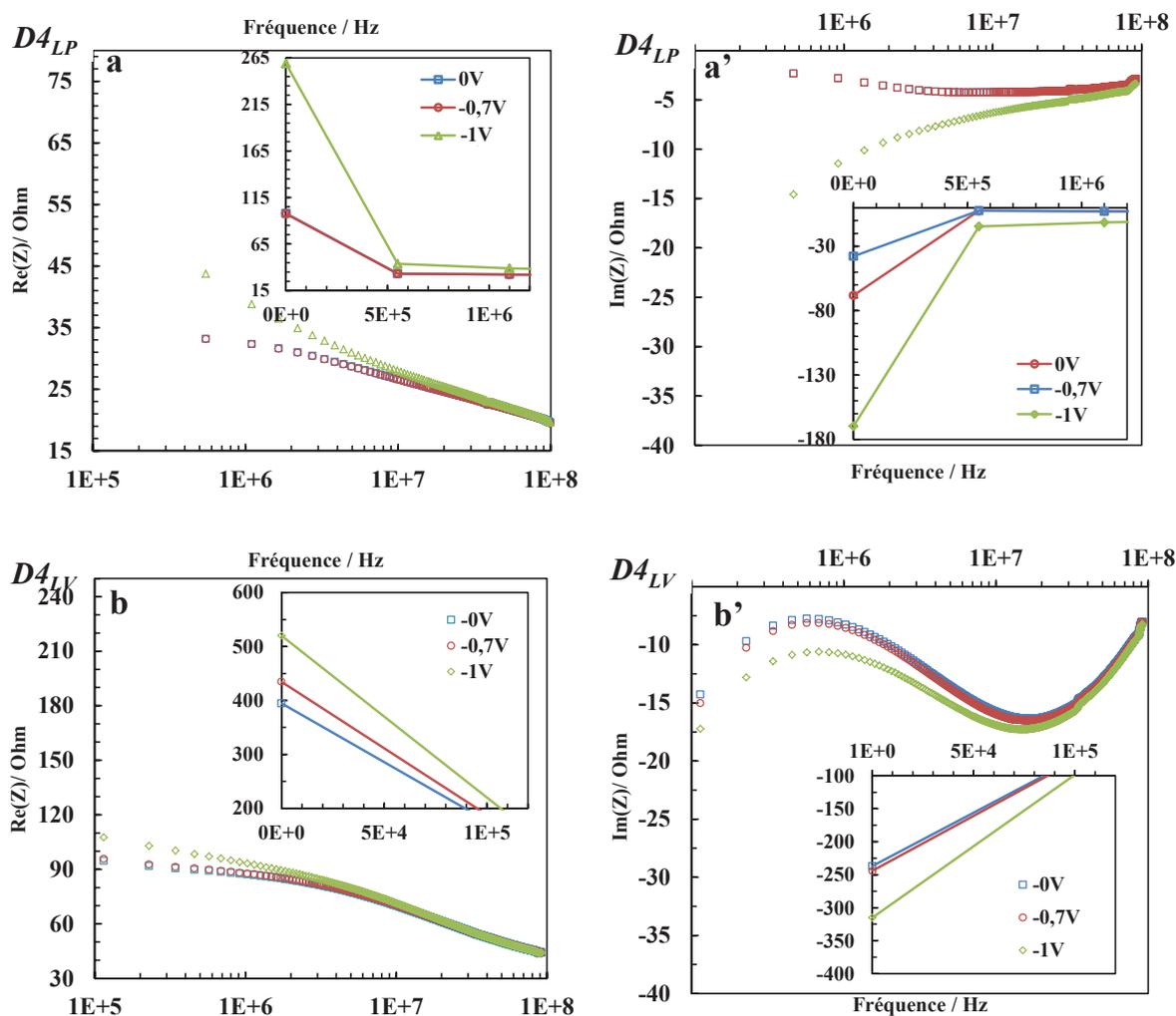


Figure IV. 9 : Courbes d'impédance en fonction de la fréquence de l'afficheur  $D4_{LP}$ , PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3 (résistance (a) et réactance (a')), et de  $D4_{LV}$ , PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3, (résistance (b) et réactance (b')), réalisée à 0 V, à -0,7 V et à -1 V

Par ailleurs, la résistance mesurée dans les afficheurs imprimés  $D4_{BV}$  et  $D3_{BV}$  à base de BMITFSI. 60 % vernis UV a considérablement augmenté quand l'électrolyte ne contient pas de sel de lithium (LiTFSI). En effet, la figure (IV. 10a) montre que les résistances, à 0 V, à -0,7 V et à -1 V, de l'afficheur à 4 couches  $D4_{BV}$  sont à peu près 2,5 fois plus grandes que celles déterminées précédemment dans l'afficheur  $D4_{LP}$  (figure IV. 9b). Quant à l'afficheur à 3 couches  $D3_{BVA}$ , les valeurs de résistance sont de nouveau multipliées par 2, à savoir 2 k $\Omega$  (à -0,7 V) (figure IV. 10b).

La réactance des afficheurs a toutefois varié de façon moins significative ce qui permet de mettre en évidence que l'utilisation du liquide ionique sans sel de lithium conduit à augmenter la résistance sans influencer, considérablement, sur le comportement capacitif des afficheurs (figure IV. 10a' et 10b').

Il est à noter que la variation d'impédance de l'afficheur  $D4_{BV}$  adopte un comportement exponentiel croissant à basses fréquences, ainsi que cette variation reste stable tout au long de la bande de fréquence (figure IV. 10a et 10a'). Cependant, pour l'afficheur  $D3_{BV}$ , pour lequel l'électrode de travail ne comprend qu'une monocouche de PEDOT:PSS (sans ITO), les courbes d'impédance sont généralement sensibles à la valeur que prend la tension de coloration (-0,7 V ou -1 V) et de décoloration (0 V). En l'occurrence, ce résultat se traduit par l'existence de capacités quasi-constantes vis-à-vis de la fréquence, car l'absence de conducteur de courant adjacent au PEDOT:PSS crée un effet capacitif invariable à l'interface.

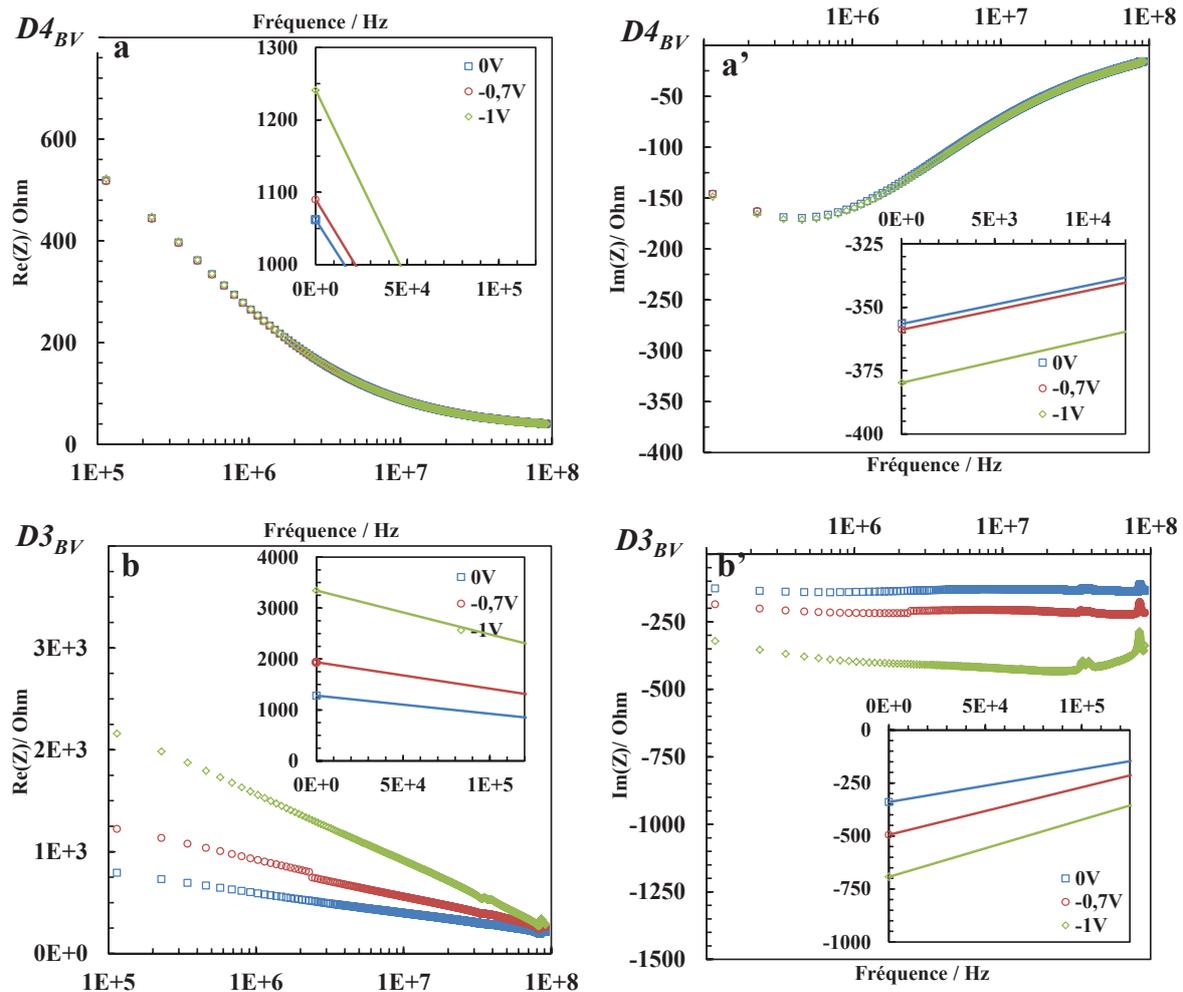


Figure IV. 10 : Courbes d'impédance en fonction de la fréquence de l'afficheur  $D4_{BV}$  PET/ITO/PEDOT/BMITFSI. 60% vernis UV/Ag/SP3, (résistance (a) et réactance (a')), et de  $D3_{BV}$  PET/PEDOT :PSS/BMITFSI. 60% vernis UV/Ag/SP3, (résistance (b) et réactance (b')), mesurée à 0 V, à -0,7 V et à -1 V

### I. 1. 5. Bilan

Afin de rendre imprimable à l'échelle industrielle les afficheurs électrochromes ( $D4_{LP}$  et  $D3_{LP}$ ), réalisés préalablement pour l'application PEPS, nous avons soigneusement modifié la couche électrolytique de ces afficheurs en mettant en forme une nouvelle couche constituée du liquide ionique (BMITFSI), sans ions de sels électrolytiques, polymérisable sous UV avec du vernis. L'étude de l'impédance des afficheurs résultants, à 4 couches  $D4_{BV}$  et à 3 couches  $D3_{BV}$  imprimés par flexographie, a permis de démontrer, de façon indépendante, l'influence du BMITFSI et du vernis sur la variation de la résistance R.

Parmi les afficheurs analysés, l’afficheur D4<sub>BV</sub> a été, par conséquent, retenu en vue de ses caractéristiques favorables pour l’application PEPS. Le tableau IV. 3 récapitule les caractéristiques de ces afficheurs.

**Tableau IV. 3 : Résultats récapitulatifs des caractéristiques des afficheurs D4<sub>LP</sub>, D4<sub>LV</sub>, D4<sub>BV</sub> et D3<sub>BV</sub> analysés par spectroscopie d’impédance à 0 V, à -0,7 V et à -1 V**

	D4 <sub>LP</sub>	D4 <sub>LV</sub>	D4 <sub>BV</sub>	D3 <sub>BV</sub>
<b>Activation</b>	-0,7 V	-0,7 V	-0,7 V	-0,7 V
	coloration instantanée	coloration instantanée	Coloration moins rapide	coloration lente
	80 @ 0 V	400 @ 0 V	1,08 k @ 0 V	1,40 k @ 0 V
<b>R(Ω)</b>	88 @ -0,7 V	450 @ -0,7 V	1,10 k @ -0,7 V	2,00 k @ -0,7 V
	265 @ -1,0 V	520 @ -1,0 V	1,25 k @ -1,0 V	3,50 k @ -1,0 V
<b>R</b>	Résistances très faibles (≈ 80 Ω)	Résistances peu élevées Diminue en HF	Résistances plus élevées que (D4V)	Résistances de l’ordre de kΩ
<b>Réactance</b>	Quasi-constante Augmente en HF	Augmente avec la tension Mais reste faible à 0 V en HF	Augmentation remarquable	Comportement correct
<b>Etat</b>	Homogène	Inhomogène	Homogène	Homogène

## I. 2. Modification des matériaux d’électrodes

Simultanément à l’optimisation effectuée sur l’électrolyte, les matériaux d’électrodes ont également été modifiés afin de diminuer l’énergie d’activation des systèmes. La contre électrode d’Ag a d’abord été élaborée sous forme de grille de façon à limiter sa surface active. Ensuite des optimisations de l’électrode de travail ont également été entreprises par le biais de l’utilisation d’un masque d’époxy à base d’une résine acrylique, ou encore, d’une couche électrochrome supplémentaire (ex : TiO<sub>2</sub>-viologènes).

### I. 2. 1. Contre électrode sous forme de grille

Généralement, la surface des couches d'Ag fait 1 cm \* cm. La réduction de cette surface a été réalisée grâce à la mise en forme d'électrodes sous forme de grilles de trois dimensions différentes. Les dimensions de la grille varient dans les trois échantillons d'afficheurs représentés dans la figure IV. 11. Ces afficheurs à 4 couches, PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag(Grille)/SP3, sont appelés D4<sub>LP</sub>G. Seul l'afficheur illustré sur la figure IV. 11a a révélé des changements de coloration perceptible à -0,7 V. Les autres afficheurs (figure IV. 11b et 11c) ne fonctionnent qu'au-delà de -1V.

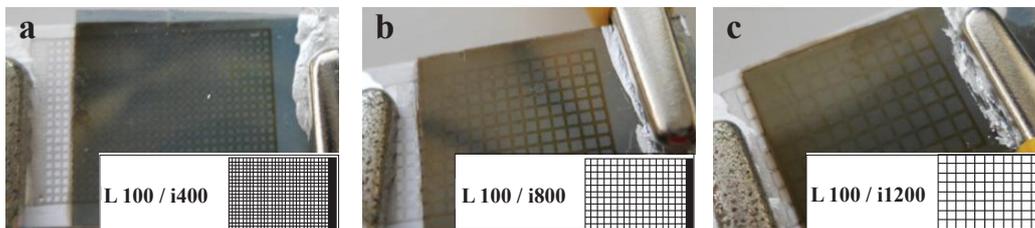


Figure IV. 11 : Afficheurs D4<sub>LP</sub>G à base d'une contre électrode en grille d'Ag avec différentes dimensions (a), (b) et (c), schématisées (encart)

La caractérisation d'impédance de l'afficheur D4<sub>LP</sub>G (figure IV. 11a) montre une allure de résistance bruitée une fois que l'afficheur a été activé à -1 V. Par conséquent, les courbes enregistrées concernent seulement les tensions 0 V et -1 V (Figure IV. 12a). A 0 V, la résistance ainsi mesurée, à très basse fréquence (40 Hz), a été augmentée de 80 à 280  $\Omega$  par rapport à l'afficheur D4<sub>LP</sub> (sans grille).

De même, il semblerait que la partie capacitive de l'afficheur (figure IV. 12b) a également été affectée suite à l'utilisation d'une forme grille, cela est apparu par l'augmentation de la réactance avec la fréquence. Cette augmentation est engendrée par des capacités parasites créées lors de l'activation de l'afficheur D4<sub>LP</sub>G.

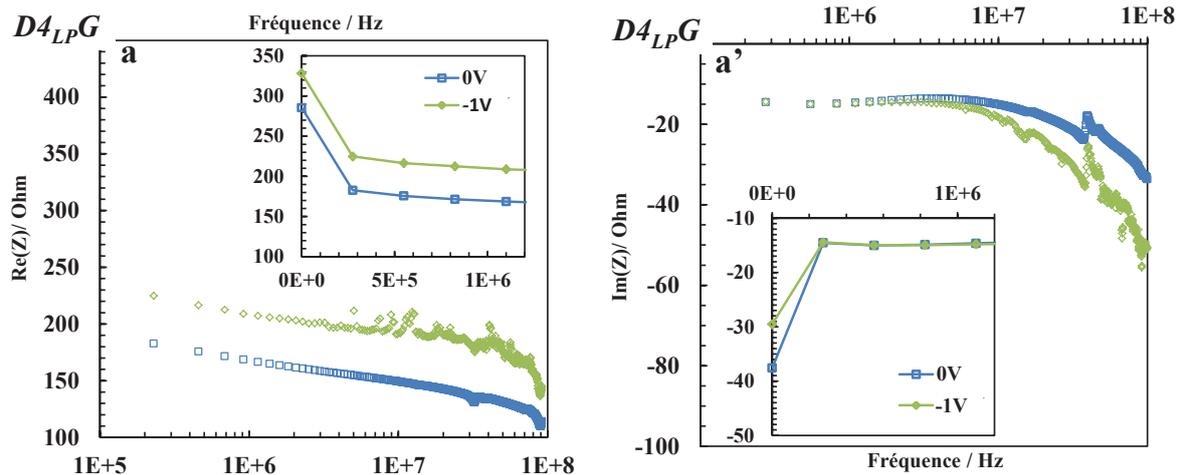


Figure IV. 12 : Courbes d'impédance en fonction de la fréquence de l'afficheur  $D4_{LP}G$ , PET/ITO/PEDOT/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag(Grille)/SP3, (résistance (a) et réactance (a')), mesurée à 0 V et -1 V

### I. 2. 2. Electrode de travail sous forme de pixels

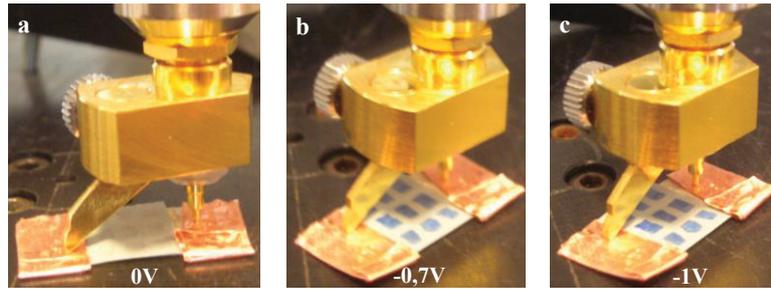
Après avoir réalisé des rectifications sur la couche électrolytique et la contre électrode, l'électrode de travail des afficheurs a été réduite à l'aide d'un masque d'époxy fourni par la société NTERA. Ceci permet, à la fois, d'offrir un aspect à pixels et d'avoir une aire approximativement deux fois moins grande que celle de la contre électrode. Deux afficheurs ont été caractérisés par mesure d'impédance, à savoir :

**$D4_{LP}M$**  : PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3.

**$D5_{LP}MT$** : PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/ $TiO_2$ -viologènes/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3.

L'afficheur  $D5_{LP}MT$  contient une couche électrochrome supplémentaire de  $TiO_2$ -viologènes [4], à base d'un précurseur commercial acheté chez NTERA, déposée sur PEDOT :PSS par flexographie et séchée à  $100^\circ\text{C}$ . Ici, le PEDOT :PSS joue entre autres le rôle du matériau conducteur électronique. Par conséquent, la coloration bleue des molécules de viologènes est particulièrement concentrée à l'interface sur lequel les électrons sont transférés via la couche de PEDOT :PSS.

La figure IV. 13 illustre, à titre d'exemple, l'afficheur  $D5_{LP}MT$  lors de la caractérisation d'impédance à 0 V (a), à -0,7 V (b) et à -1 V (c). L'afficheur se colore intensivement, dès -0,7 V, en présence du  $TiO_2$ -viologènes.



**Figure IV. 13 : Caractérisation d'impédance de l'afficheur D5<sub>LP</sub>MT : PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/TiO<sub>2</sub>-viologènes/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, à 0V (a), à -0,7V (b) et à -1V (c)**

A partir des résultats représentés sur la figure IV. 14, nous pouvons déduire que les deux afficheurs D4<sub>LP</sub>M et D5<sub>LP</sub>MT possèdent des comportements similaires d'impédance. A basse fréquence (40 Hz), la résistance R augmente brutalement à partir de -1 V. Ceci met en évidence la barrière que constitue le masque d'époxy face à la diffusion des ions.

En effet, l'application d'une tension supérieure à  $|0,7 \text{ V}|$  (tension minimale de coloration) conduit à l'accumulation instantanée des charges ioniques aux interfaces électrolyte/époxy. D'où l'augmentation de la réactance mesurée entre les bornes de l'afficheur dans la bande de fréquences ( $2,5 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ Hz}$ ) (figure IV. 14a' et 14b'). De plus, l'augmentation brutale de la résistance est accompagnée d'une diminution simultanée de la réactance autour de  $2,5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ . Néanmoins, les allures des courbes présentent une forme stable pour les deux afficheurs. La résistance de l'afficheur D5<sub>LP</sub>MT s'annule à très haute fréquence ( $8 \cdot 10^7 - 10^8 \text{ Hz}$ ) traduisant un effet purement capacitif.

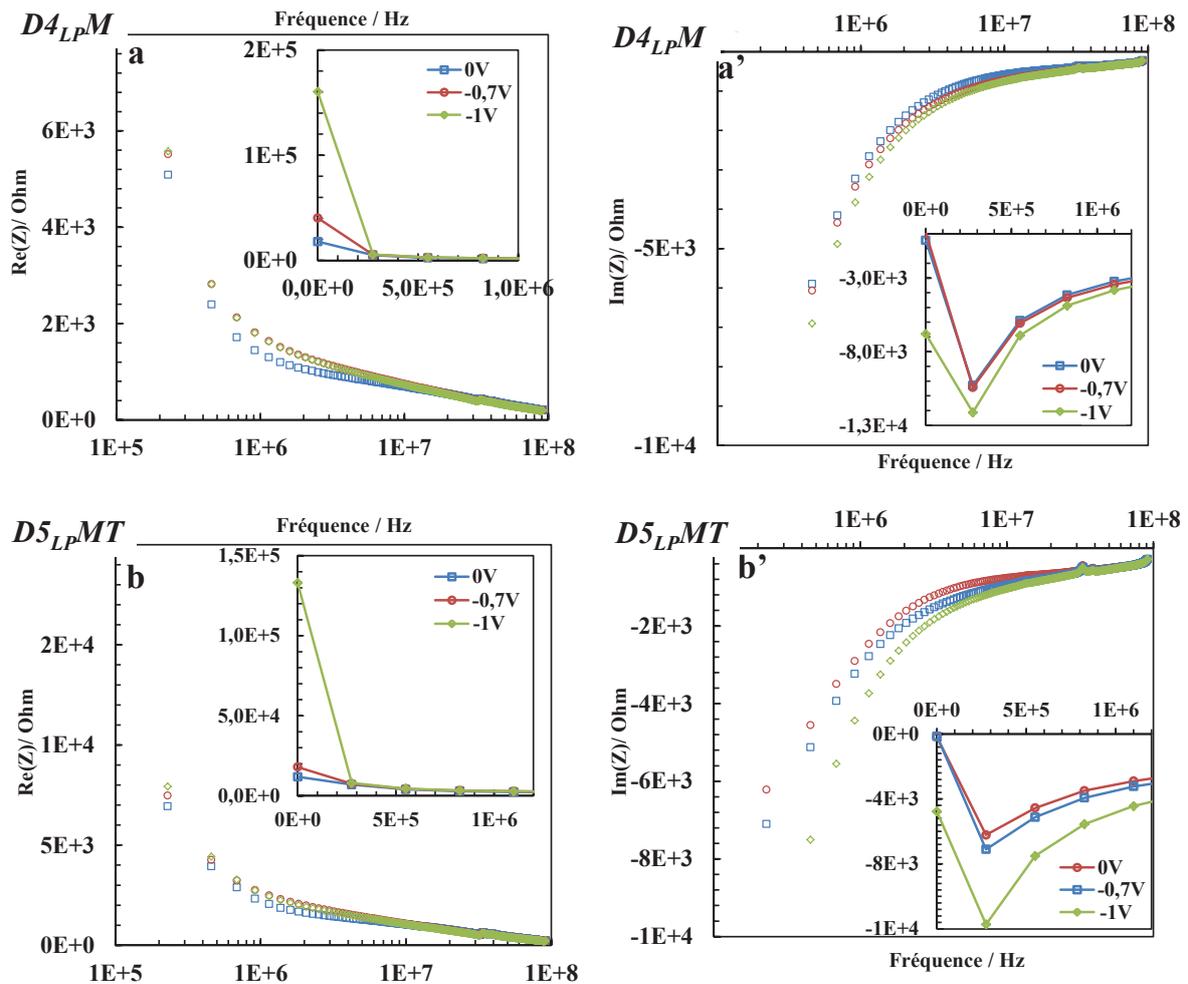


Figure IV. 14 : Courbes d'impédance en fonction de la fréquence de l'afficheur D4<sub>LP</sub>M, PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, (résistance (a) et réactance (a')), et de D5<sub>LP</sub>MT, PET/PEDOT:PSS/Masque d'époxy/TiO<sub>2</sub>-viologènes/(0,3 M) LiTFSI/BMITFSI. 40 % PMMA/Ag/SP3, (résistance (b) et réactance (b')), mesurée à 0V, à -0,7V et à -1V

Les résultats issus des courbes d'impédance sont récapitulés dans le tableau IV. 4 ci-dessous.

Tableau IV. 4 : Valeurs de la résistance réelle à 40 Hz des afficheurs électrochromes D4<sub>LP</sub>M et D5<sub>LP</sub>MT en fonction de la tension appliquée, 0 V, -0,7 V et -1 V

@ f = 40 Hz	0 V	-0,7 V	-1 V
D4 <sub>LP</sub> M	2,0 kΩ	40,0 kΩ	248,0 kΩ
D5 <sub>LP</sub> MT	4,0 kΩ	5,5 kΩ	157,8 kΩ

### I. 2. 3. Bilan

- **D4<sub>LP</sub>G** : Légère augmentation de la résistance (280 Ω @ 0 V), pourtant la géométrie de la grille d'Ag (des lignes parallèles) donne naissance à des capacités parasites qui affectent l'allure d'impédance et rendent difficile l'attribution d'un schéma électronique équivalent à ce système.
- **D4<sub>LP</sub>M** : Une forte augmentation de la résistance (2 kΩ @ 0 V) suite à l'addition de la couche d'époxy. Cet afficheur montre un bon comportement électrique.
- **D5<sub>LP</sub>MT** : Cet afficheur avec une couche supplémentaire de TiO<sub>2</sub>-viologènes possède également une grande résistance (4 kΩ @ 0 V) qui diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente, ainsi qu'une grande capacité.

Le tableau IV. 5 récapitule les caractéristiques des afficheurs analysés.

Tableau IV. 5 : Caractéristiques d'impédance des afficheurs électrochromes D4<sub>LP</sub>G, D4<sub>LP</sub>M et D5<sub>LP</sub>MT analysés en fonction de la tension appliquée, 0 V, -0,7 V et -1 V

	D4 <sub>LP</sub> G	D4 <sub>LP</sub> M	D5 <sub>LP</sub> MT
<b>R(Ω)</b>	280 @ 0 V ----- 325 @ -1,0 V	2 k @ 0 V 40 k @ -0,7 V 248 k @ -1,0 V	4 k @ 0 V 5,5 k @ -0,7 V 158 k @ -1,0 V
<b>R</b>	Augmentation de la résistance par rapport à D4 <sub>LP</sub> mais reste faible (< 100 Ω)	Grande résistance	Grande résistance
<b>Réactance</b>	Apparition de plusieurs pics Comportement étrange dû aux capacités parasites	Même comportement que D4 <sub>BV</sub>	Même comportement que D4 <sub>BV</sub>
<b>Stabilité</b>	Impédance très variable avec la fréquence	Stable	Stable
<b>Etat</b>	Inhomogène	Homogène	Homogène

Les afficheurs D4<sub>LP</sub>M et D5<sub>LP</sub>MT à pixels présentent les meilleures caractéristiques en impédance électrochimique, tandis que la grille d'Ag dans l'afficheur D4<sub>LP</sub>G produit des capacités parasites qui déstabilisent son processus de fonctionnement.

### I. 3. Afficheurs sur substrats tout-papier (Papier SP3 vs Papier calque (PC))

#### I. 3. 1. Préparation des afficheurs

Un bon alternatif du substrat plastique (PET) a été suggéré par le CTP afin de s'orienter vers des systèmes biodégradables. Il s'agit du papier similaire au papier calque usuel [5]. La particularité de ce papier est sa grande translucidité à la lumière visible ( $T = 74\%$ ), ce qui permet de réaliser des afficheurs électrochromes tout-papier. La figure IV. 15 présente deux clichés MEB montrant respectivement la surface du papier calque (a) et une vue transversale (b). Le papier calque possède une surface relativement fibreuse et moins rugueuse. La vue transversale montre une épaisseur de  $48\ \mu\text{m}$ , subdivisée en une couche fibreuse de support et deux couches minérales de  $4\ \mu\text{m}$  d'épaisseur chacune.

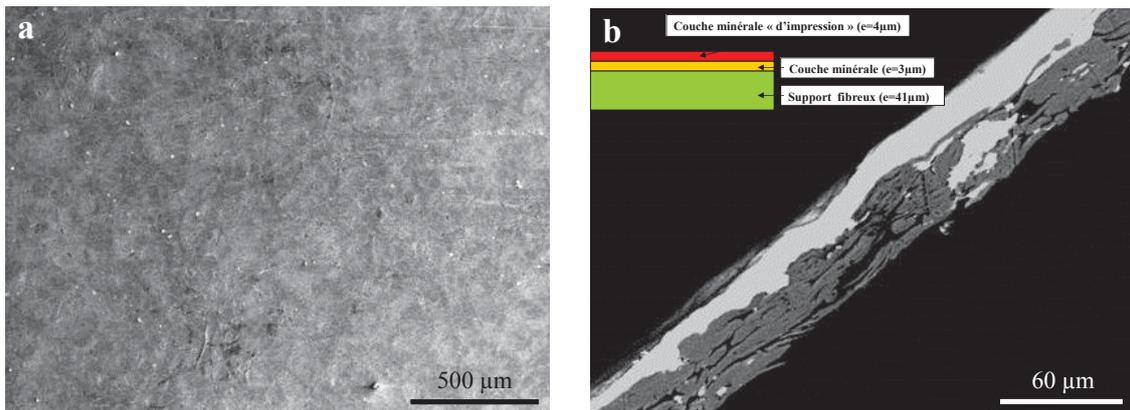


Figure IV. 15 : Clichés MEB du papier calque translucide en surface (a) et en coupe transversale (b) avec sa composition chimique (encart)

La couche minérale d'impression a permis de déposer des grilles d'Ag, par flexographie, servant cette fois-ci de conducteur électronique. Deux types d'afficheurs, D4<sub>BV</sub>PC (i) (figure IV. 16a) et D4<sub>BV</sub>PC (ii) (figure IV. 16b), ont été réalisés en structure « sandwich » dont la chaîne galvanique est la suivante :

- **D4<sub>BV</sub>PC** : PC/Ag(grille)/PEDOT:PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3

Les deux afficheurs diffèrent au niveau de la couche de PEDOT :PSS, puisque le D4<sub>BV</sub>PC (i) s'affiche en un carré de  $1\ \text{cm} * \text{cm}$  et le D4<sub>BV</sub>PC (ii) s'affiche en un « smiley » estimé à  $\frac{1}{4}$

cm<sup>2</sup> en surface. Après la réalisation des dépôts, les afficheurs électrochromes ont été caractérisés électrochimiquement et par mesure d'impédance.

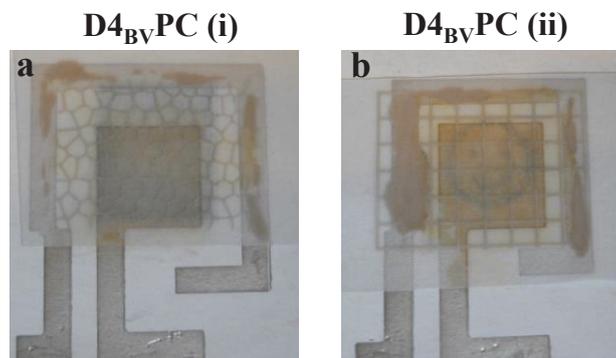


Figure IV. 16 : Apparence des afficheurs D<sub>4BV</sub>PC (i) (a) et D<sub>4BV</sub>PC (ii) (b) avec la chaîne galvanique : PC/Ag(grille)/PEDOT:PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3

### I. 3. 2. Etude électrochimique

Les afficheurs à 4 couches D<sub>4BV</sub>PC (i) et D<sub>4BV</sub>PC (ii), PC/Ag (grille)/PEDOT :PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3, possèdent de bonnes performances électrochromes. La figure IV. 17 illustre les trois premiers cycles des courbes de voltampérométrie (figure IV. 17a, b) et chronoampérométrie (figure IV. 17a', b') cycliques entre -0,7 V et 0 V.

Le voltampérogramme de l'afficheur D<sub>4BV</sub>PC (i) (figure IV. 17a) présente une allure proche de celui des systèmes D<sub>4LP</sub> et D<sub>3LP</sub> avec une tension d'équilibre de -0,23 V. Le comportement en chronoampérométrie cyclique montre aussi une bonne réversibilité des cycles avec une annulation de la densité de courant rapidement après 30 secondes à l'activation du système (-0,7 V ou 0 V) (figure IV. 17a'). La quantité de charges équivalente à l'afficheur D<sub>4BV</sub>PC (i) est de 0,5 mC.cm<sup>-2</sup> associée à une énergie de 0,44 mJ.cm<sup>-2</sup>. Quant au contraste optique, mesuré dans l'espace colorimétrique L\*a\*b\* à -0,7 V, il est de  $\Delta E^* = 30$ .

Le second afficheur D<sub>4BV</sub>PC (ii) a été conçu de façon à améliorer le contraste optique en minimisant la surface d'affichage. Globalement, la figure IV. 17b et b' montre des comportements électrochimiques similaires à l'afficheur D<sub>4BV</sub>PC (i), à l'exception des quantités de charges qui sont augmentées de 0,5 à 1,2 mC.cm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, nous remarquons une légère oxydation de la grille d'Ag non recouverte par le dépôt du PEDOT :PSS, à travers la légère remontée de densité de courant à 0 V (figure IV. 17b). Ceci est également déduit à partir des valeurs non nulles que prend la densité de courant dans le chronoampérogramme

juste après la stabilisation du signal ainsi que dans l'aspect visuel (jaunâtre) de l'afficheur  $D4_{BV}PC$  (ii) après 100 cycles (figure IV. 16b). L'énergie calculée de ce système pour colorer le « smiley » est de 0,12 mJ. Soit un contraste optique estimé  $\Delta E^* = 38$ .

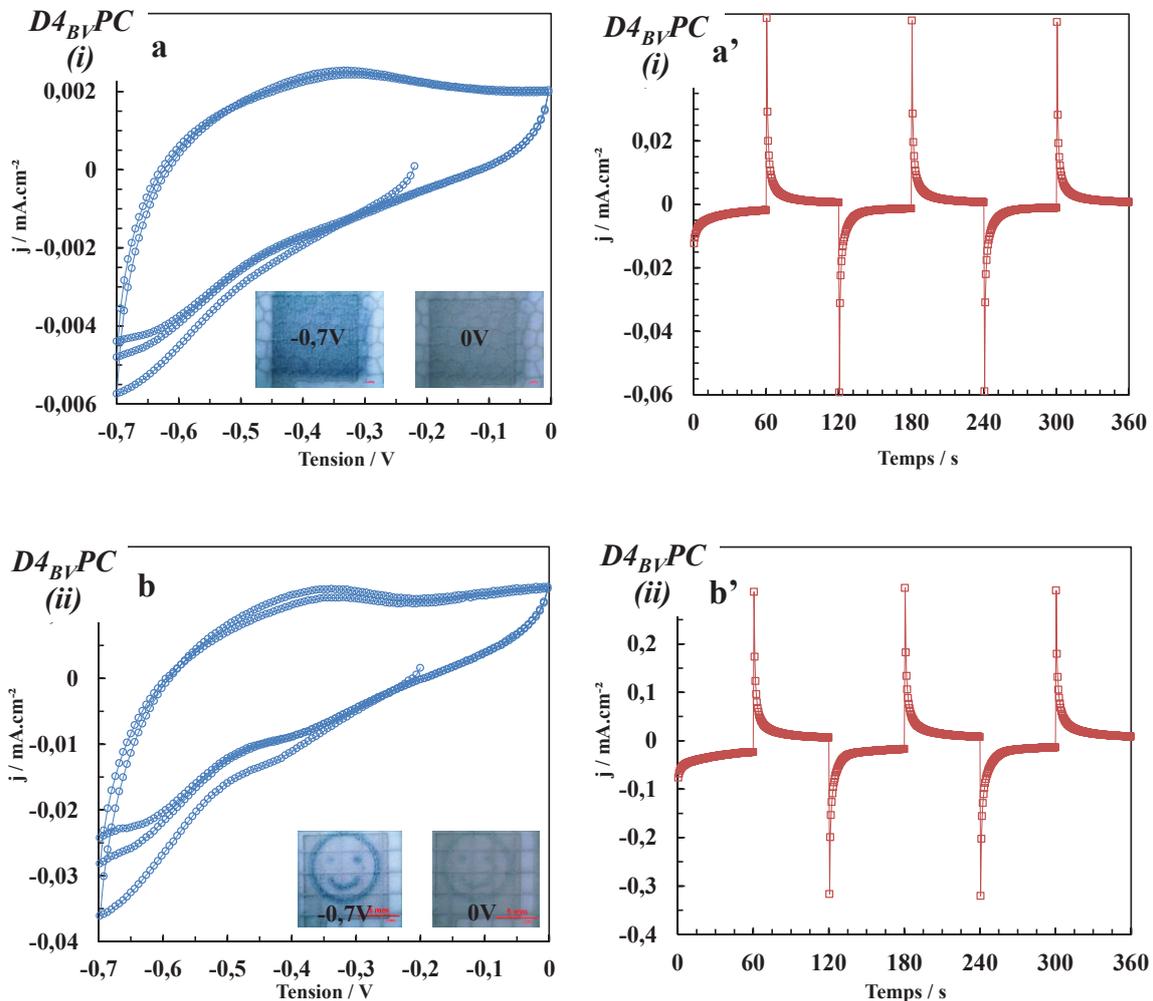


Figure IV. 17 : Courbes de voltampérométrie entre [-0,7 V 0 V] et de chronoampérométrie à -0,7V/60 s et 0V/60 s, cycliques de l'afficheur  $D4_{BV}PC$  (i) (a et a') et de  $D4_{BV}PC$  (ii) (b et b'),  
PC/Ag(grille)/PEDOT:PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3

Le contraste optique des afficheurs pourrait être amélioré par l'utilisation du  $TiO_2$ -viologènes.

### I. 3. 3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

La caractérisation d'impédance de l'afficheur  $D4_{BV}PC$  (i) a révélé une résistance nulle à hautes fréquences ( $7.10^7 - 10^8$  Hz). Celle-ci augmente ensuite à basses fréquences en atteignant des valeurs de quelques  $k\Omega$ , soit une valeur de  $2 k\Omega$  à -0,7 V (figure IV. 18a).

De plus, et contrairement à la résistance R, les courbes de la réactance de D4<sub>BV</sub>PC (i) varient différemment avec la tension appliquée, par l'augmentation proportionnelle de la partie capacitive avec la tension et inversement avec la fréquence.

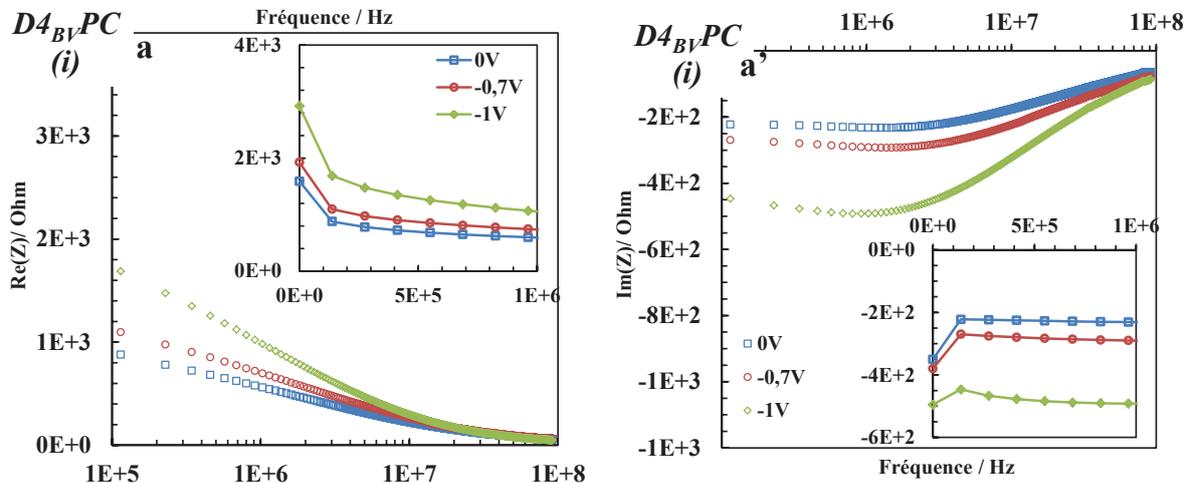


Figure IV. 18 : Courbes d'impédance en fonction de la fréquence de l'afficheur D4<sub>BV</sub>PC (i), PC/Ag(grille)/PEDOT:PSS/BMITFSI. 60 % vernis/Ag/SP3, (résistance (a) et réactance (a')) mesurée à 0 V, à -0,7 V et à -1 V

Le tableau IV. 7 récapitule les résultats de cette analyse d'impédance.

Tableau IV. 7 : Caractéristiques d'impédance des afficheurs électrochromes D4<sub>BV</sub>PC (i) et D4<sub>BV</sub>PC (ii) en fonction de la tension appliquée, 0 V, -0,7 V et -1 V

R(Ω) à 40 Hz	R	Réactance	Affichage
1,5 k @ 0 V	Résistances de l'ordre de kΩ	Comportement stable	Homogène
2,0k @ -0,7 V			
3,0k @ -1 V			

Après avoir étudié les propriétés électroniques des afficheurs optimisés, les partenaires du projet PEPS se sont mis d'accord sur la réalisation d'un premier démonstrateur contenant l'antenne, le circuit de redressement et l'afficheur électrochrome D4<sub>BV</sub>. Ce dernier possède des propriétés électroniques avantageuses pour l'application PEPS.

## II. Modélisation de l'énergie

### II. 1. Modélisation de l'énergie WiFi

Cette étude nous permet d'associer l'énergie d'activation du dispositif complet de PEPS (figure IV. 19), composé d'une rectenna (antenne (4 dB de gain) + redresseur) et d'un afficheur électrochrome, à la puissance (dBm) du signal « WiFi .», La rectenna constitue l'élément développé par l'IMEP-LAHC dont la plupart des composants sont déposés en flexographie par le CTP. Le redresseur est composé de deux diodes Schottky [6, 7] permettant de convertir une puissance radiofréquence (RF) en puissance continue (DC) destinée à activer l'afficheur D4<sub>BV</sub> (PET/ITO/PEDOT/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3).

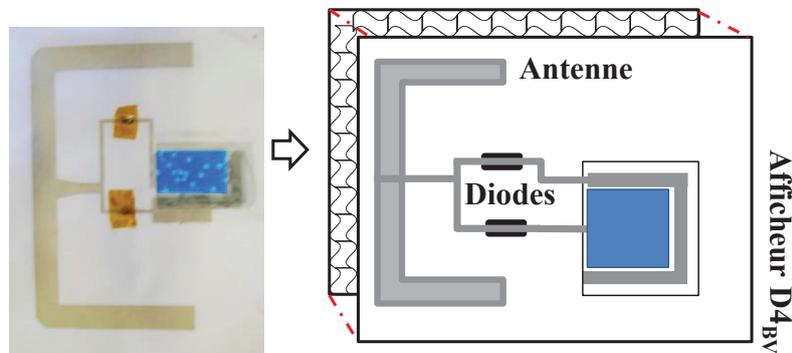


Figure IV. 19 : Photo et schéma représentatif de la rectenna + afficheur D4<sub>BV</sub>

L'objectif consiste à générer le même profil du signal émis par le Smartphone. Ce signal est une suite de pulses, de période  $T$  et de largeur  $\delta$ , modulées en (tout ou rien) (figure IV. 20). Généralement, le signal standard WiFi [8-10] se caractérise par les valeurs: «  $P_{in} = -14$  dBm,  $T = 100$  ms,  $\delta = 1$  ms .»,

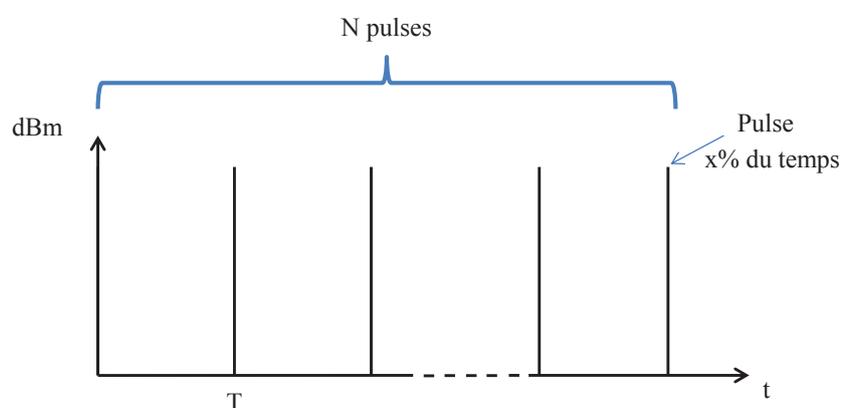


Figure IV. 20 : Allure du signal WiFi émis par un smartphone

Sachant que N est le nombre de pulses par unité de temps ( $N = \frac{t}{T}$ )

Les critères de mérites sont :

Notion de rendement : 
$$\text{Rdt.} = \frac{P_{\text{requisse}}}{P_{\text{accumulée}}} \quad \text{Or : } P_{\text{requisse}} = P_{\text{accumulée}} + P_{\text{dissipée}}$$

Cette notion de rendement de la puissance pourrait traduire entre autres l'effet mémoire du système électrochrome. En effet, Rdt. dépend de la capacité (C) de l'afficheur.

L'équation de l'énergie peut ainsi s'écrire comme la suivante:

- $dE = P_{\text{requisse}} * \delta$

(Énergie émise par le smartphone pendant un pulse appliqué, soit  $N = 1$ )

D'où : 
$$E_{\text{Totale}} = \int_{t_1}^{t_2} dE = N * P_{\text{requisse}} \int_{t_1}^{t_2} dt = N * R * P_{\text{accumulée}} \int_{t_1}^{t_2} dt$$

Ou encore : 
$$E_{\text{Totale}} = \frac{\Delta t}{T} * \text{Rdt.} * P_{\text{accumulée}} * [t_2 - t_1]$$

Généralement  $t_2$  représente le temps nécessaire pour colorer l'afficheur électrochrome. A titre d'exemple, nous avons deux types d'afficheurs :

- **Afficheur idéal** : ( $\text{Rdt.} \approx 1$ ) : ( $P_{\text{requisse}} \approx P_{\text{appliquée}} \ \& \ P_{\text{requisse}} \approx P_{\text{accumulée}}$ )

Posons :  $N = 30$  pulses, pulse de -14 dBm appliqué pendant 1 ms (1 mW/ms avec  $\delta = 1\text{ms}$ )

Etant donné :  $T = 100$  ms et le temps de coloration  $t = 3$  s nous obtenons :

$$dE = 40. 10^{-6} * 10^{-3} = 0,04 \ \mu\text{J} \quad \text{d'où : } E_{\text{Totale}} = 30 \int_0^3 dE * dt = 3,60 \ \mu\text{J}$$

Cette valeur d'énergie est à comparer avec celle de coloration de l'afficheur afin d'étudier la faisabilité de l'activation par WiFi.

- **Afficheur réel** : ( $\text{Rdt.} < 1$ ) : ( $P_{\text{requisse}} < P_{\text{appliquée}} \ \& \ P_{\text{requisse}} > P_{\text{accumulée}}$ )

Posant :  $\text{Rdt.} \approx 0,5$  :

Nous avons :  $dE = 40. 10^{-6} * 0,5 * 10^{-3} = 0,02 \ \mu\text{J} \quad E_{\text{Totale}} = 30 \int_0^3 dE * dt = 1,80 \ \mu\text{J}$

Avec cette modélisation du signal WiFi, nous avons pu associer un modèle à nos afficheurs électrochromes. En effet, une éventuelle optimisation au niveau de la récupération d'énergie, s'est avérée jouable après avoir déterminé les paramètres qui la gouvernent.

## II. 2. Utilisation de la source de puissance WiFi pour le prototype complet

Avant de tester le dispositif rectenna + afficheur, il a été nécessaire d'étudier les propriétés de puissance/tension de l'ensemble sans antenne [11]. L'ensemble redresseur + afficheur  $D4_{BV}$  à 4 couches a d'abord été branché à un générateur de puissance (dBm) que nous pouvons adapter à une fréquence invariable. Le générateur, ANRITSU 68367C [12], utilisé dans cette expérience permet de programmer un signal émis avec la possibilité d'importer des signaux si l'appareil ne peut pas les générer. A la sortie, l'afficheur est branché en parallèle à un voltmètre qui permet de suivre la tension de sortie ( $U_{out}$ ) continue entre ses bornes.

Cette mesure a ensuite été poursuivie par une seconde mesure du dispositif, (rectenna + afficheur), réalisée par l'intermédiaire d'une antenne émettrice de puissance, de 4,13 dB de gain à 2,45 GHz, située à 17 cm du système (figure IV. 21) [13-14].

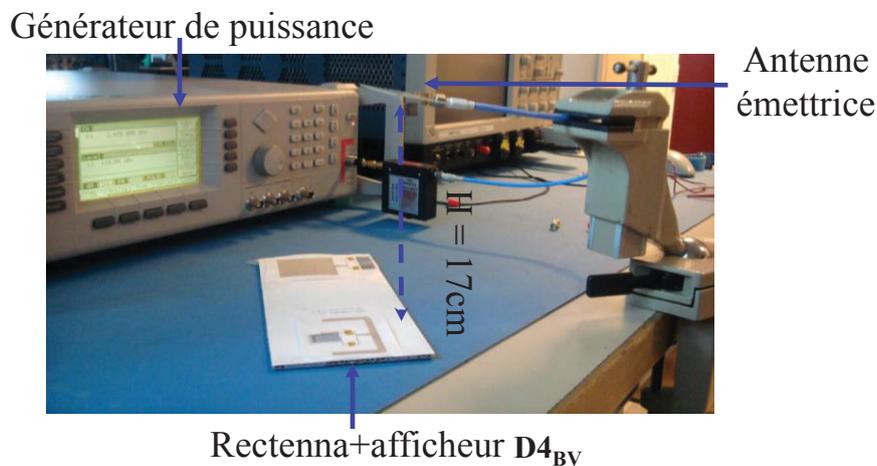


Figure IV. 21 : Montage de l'activation du dispositif PEPS (générateur de puissance + antenne émettrice + (rectenna + afficheur électrochrome  $D4_{BV}$ )) [13]

Le but de cette expérience est de déterminer la tension de sortie ( $U_{out}$ ) en fonction de la puissance injectée ( $P_{in}$ ) lors de la coloration du système, afin de mettre en évidence les pertes représentées dans la puissance échangée entre les antennes et de les minimiser.

La figure IV. 22 décrit les courbes résultantes du dispositif sans antenne (redresseur) et avec antenne (rectenna). Les deux courbes sont presque parallèles, ce qui signifie une constante de pertes liée à la propagation des ondes radiofréquences entre les deux antennes. En effet, lorsque l’afficheur D4<sub>BV</sub> est coloré à -0,7 V, la puissance ( $P_{R,ex}$ ) délivrée par le générateur, et acquise par le redresseur, est de -3,5 dBm, tandis que, celle délivrée par l’antenne, et acquise par la rectenna, est de +16,0 dBm. D’où, une différence de 20,2 dBm.

Théoriquement, l’équation de Friis [15] permet de calculer la puissance ( $P_{R,th}$ ) acquise par la rectenna en fonction de la puissance émise ( $P_T$ ).

$$P_{R,th} = P_T + G_T + G_R + 20 \times \text{Log} \left( \frac{c}{4\pi \times H \times f} \right)$$

Sachant que,  $G_T$  et  $G_R$  sont respectivement les gains de l’antenne émettrice et réceptrice dont la distance qui les sépare est  $H = 17$  cm, or  $f = 2,45$  GHz et  $c = 3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>. Ainsi, la puissance théorique calculée est de -0,7 dBm, à comparer avec -3,5 dBm. La différence importante en puissance (+0,8 dBm) est liée aux pertes diélectriques du support papier [16]. Celles-ci, augmentent proportionnellement avec la puissance générée.

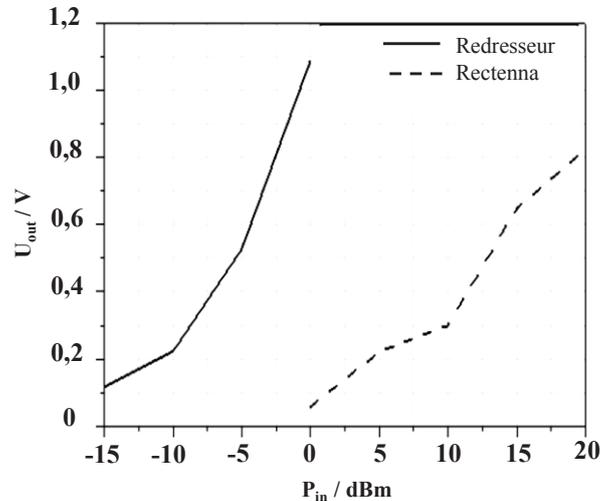


Figure IV. 22 : Courbes de la mesure de  $U_{out}$  entre les bornes de l’afficheur D4<sub>BV</sub> en fonction de  $P_{in}$  injectée par le redresseur et par la rectenna

Ce résultat montre que la grande partie de l’énergie échangée entre la source et le dispositif PEPS, est dissipée au niveau des antennes et du substrat papier. Toutefois, avec cette rectenna nous avons pu récupérer finalement une tension maximale proche de -1 V. Un démonstrateur original, contenant ce dispositif PEPS, a été réalisé sur un emballage de parfum

(figure IV. 23). Le label peut être commuté entre état On et état Off par un smartphone proche de l'emballage.

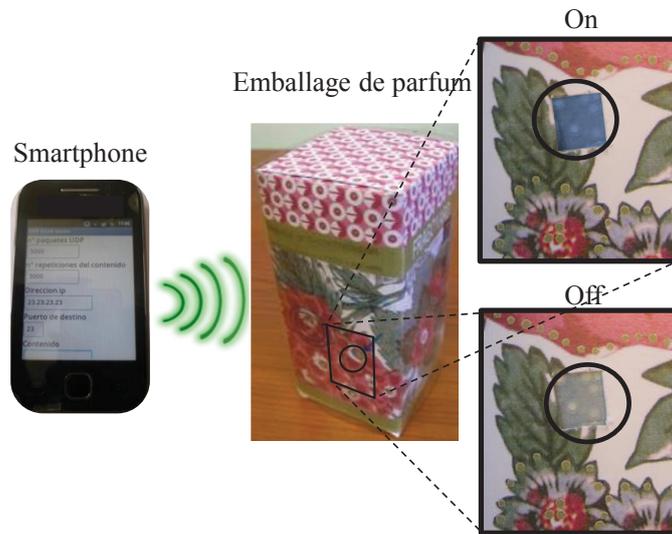


Figure IV. 23 : Premier démonstrateur PEPS mis à l'essai sur un emballage de parfum et activé par un smartphone

D'autres démonstrateurs ont été élaborés et imprimés sur des bouteilles de vin pour le même objectif de projet PEPS.

### II. 3. Bilan

Le premier démonstrateur PEPS a finalement été réalisé sous forme d'un emballage de parfum conçu par le CTP. Malgré la valeur limitée de la puissance récupérée par la rectenna, les pertes aux antennes et au niveau du substrat, une énergie de l'ordre de  $1 \text{ mJ.cm}^{-2}$  peut être reçue par l'afficheur soit bien supérieure au  $0,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$  nécessaire pour l'activation.

En parallèle avec la réalisation de prototypes, en collaboration avec les partenaires du projet PEPS, nous avons mené une étude originale sur l'utilisation du sel de cuisine comme électrolyte. Cette étude laboratoire pourrait mener à des afficheurs ré-activables comme décrit ci-dessous.

### III. Matériau d'électrolyte prometteur pour des systèmes écologiques

A notre connaissance, l'utilisation du sel de cuisine comme électrolyte pour les matériaux électrochromes n'a pas encore été rapportée dans la littérature.

#### III. 1. Etude électrochimique du PEDOT dans NaCl dilué

Les premiers essais électrochimiques ont été réalisés sur un film de PEDOT déposé sur PET/ITO dans une solution aqueuse préparée de (0,1 M) NaCl en trois électrodes. La figure IV. 24 présente la voltampérométrie cyclique (a), entre -0,5 V et +0,5 V, et la chronoampérométrie (b), enregistrée à -0,5 V et +0,5 V pendant 30 secondes chacune, couplée avec une mesure de la transmission optique.

Le PEDOT montre une bonne cyclabilité dans NaCl. De plus, l'allure du voltampérogramme (figure IV. 24a) traduit un comportement pseudo-capacitif avec une réduction instantanée à +0,4 V. Le second pic de réduction se situe à -0,5 V. La quantité de charges  $Q$ . équivalente est de  $1,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ . La vitesse de commutation du PEDOT, entre -0,5 V et +0,5 V (figure IV. 24b), calculée est moins de 2 secondes associée à un contraste de 2,4. L'efficacité de couleur  $\eta$  résultante est de  $317 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ .

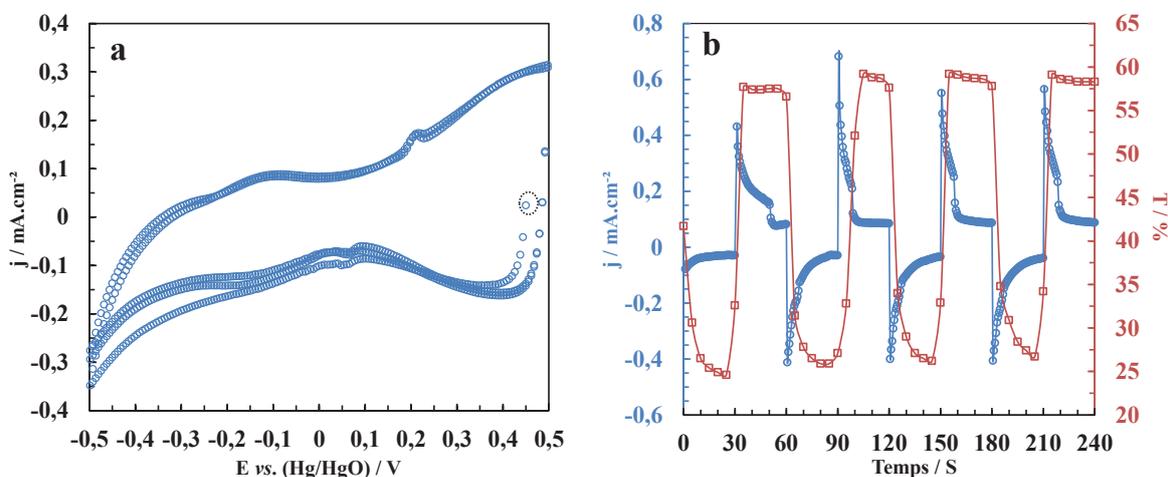


Figure IV. 24 : Voltampérogrammes, entre -0,5 V et +0,5 V, (a) et chronoampérogrammes, à -0,5V/30 s et à +0,5V/30 s, couplés avec la réponse optique en transmission in-situ, associés (b) du film de PEDOT déposé sur PET/ITO, cyclés dans (0,1 M) NaCl en trois électrodes

Le film de PEDOT déposé sur PET/ITO a été cyclé 1000 cycles chronoampérométriques, entre -0,5 V et +0,5 V dans la solution diluée de (0,1 M) NaCl afin d'étudier sa stabilité électrochimique vis-à-vis du sel (figure IV. 25). Après 100 à 200 cycles de formatage, la quantité de charges  $Q$ . ( $1,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) est maintenue quasi-constante tout au long du cyclage.

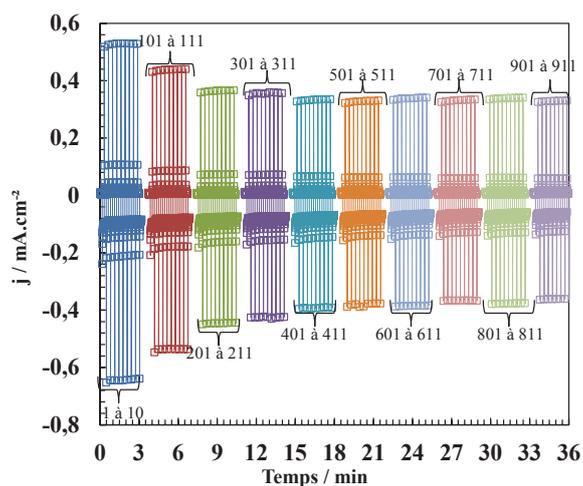


Figure IV. 25 : Mille cycles chronoampérométriques, à  $-0,5V/30$  s et à  $+0,5V/30$  s, du film de PEDOT déposé sur PET/ITO, cyclés dans (0,1 M) NaCl en trois électrodes

En conséquence, les propriétés électrochromes de PEDOT dans (0,1 M) NaCl sont extrêmement performantes par rapport à celles obtenues en utilisant les liquides ioniques polymérisables (0,3 M) LiTFSI/BMITFSI ( $\eta = 155 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ) ou BMITFSI seul ( $\eta = 202 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ).

En plus de son aspect non toxique, la solution aqueuse de (0,1 M) NaCl a ensuite été gélifiée avec la gélatine alimentaire (Agar-Agar) [17-19] et la cellulose nanofibrillaire (NFC) [20-22]. Ce mélange, non toxique et biodégradable, a été optimisé afin de le suggérer au projet PEPS, comme alternative innovante pour les électrolytes à base de liquides ioniques.

### III. 2. NaCl-Gélatine et systèmes réactivables

#### III. 2. 1. Préparation du gel

Un mélange (NGC), en proportions massiques, de 50 % de (0,1 M) NaCl et de 50 % (Gélatine + Cellulose) a été préparé. Après refroidissement dans le réfrigérateur, le gel obtenu est de couleur laiteuse (figure IV. 26a). La figure IV. 26b présente une membrane translucide formée à partir du gel.

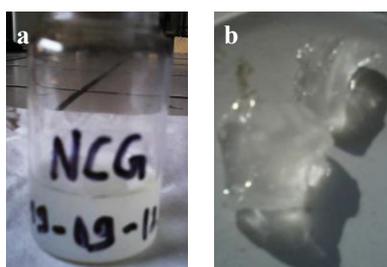


Figure IV. 26 : Apparences du gel NGC refroidi à base de (0,1 M) NaCl. 50 % Gélatine + Cellulose (a) et de la membrane résultante (b)

L'inconvénient de cette membrane réside dans son instabilité vis-vis de l'humidité de l'air. Par conséquent, les systèmes préparés se dégradent au fil du temps (durée de vie estimée à 24 h). Cette contrainte nous a poussés à poursuivre l'optimisation du mélange du gel afin de le rendre stable à l'air et ainsi de réaliser, momentanément, des systèmes ré-activables à l'eau.

Deux afficheurs ont été élaborés dont les structures sont respectivement, verticale à 4 couches, similaire à D4, et horizontale à 3 couches (c.f au schéma de la figure III. 7).

### III. 2. 2. Préparation des dispositifs

#### III. 2. 2. 1. Dispositif D4<sub>NGC</sub>

L'afficheur D4<sub>NGC</sub> a été cyclé entre -0,3 V et +0,3 V, respectivement, en mode voltampérométrie (figure IV. 27a) et chronoampérométrie cyclique (figure IV. 27b). Les premiers quatre cycles de la voltampérométrie cyclique sont réversibles et montrent une forme quasi-rectangulaire caractéristique des afficheurs pseudo-capacitifs. Le cyclage a été débuté en décoloration car l'afficheur se colore spontanément lors de l'assemblage ( $E_{\text{éq}} = -0,1$  V). La quantité de charge  $Q$  est de 1,5 mC.cm<sup>-2</sup>. De même, le chronoampérogramme est réversible, de forme symétrique.

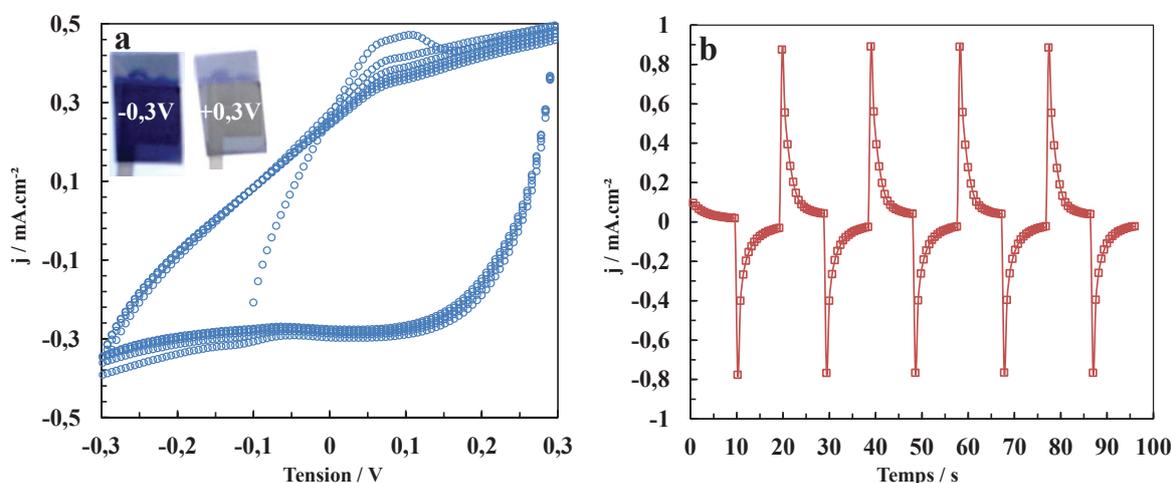


Figure IV. 27 : Voltampérométries, entre -0,3V et +0,3V, (a) et chronoampérométries, à -0,3V/10 s et à +0,3V/10 s, associés (b) de l'afficheur D4<sub>NGC</sub> : PET/ITO/PEDOT/(0,1 M) NaCl/ 50 % (Gélatine, NFC)/Ag/SP3

Ce système peut être ré-activable quand le substrat PET est perméable (percé).

### III. 2. 2. 2. Dispositif D<sub>NGCA</sub> réactivable

La seconde forme de l’afficheur D<sub>NGCA</sub>, (air/(0,1 M) NaCl/ 50 % (Gélatine, NFC)/PEDOT :PSS/Ag/SP3) à base de NaCl, est constituée d’une électrode de travail (SP3/Ag/PEDOT :PSS) et d’une contre électrode (SP3/Ag) placées en côte à côte et encapsulées par un électrolyte gel de 50 % de (0,1 M) NaCl et de 50 % (Gélatine + NFC). Le film de PEDOT a été déposé par la méthode spray et la couche de l’électrolyte (NGC) a été étalée, comme couche supérieure, par la technique de « *Doctor Blade* », recouvrant, ainsi, les deux électrodes.

L’afficheur obtenu commute entre 0 V et -0,7 V (figure IV. 28a). De façon attendue, le voltampérogramme associé présente une allure asymétrique et relativement capacitive, en vue de la géométrie "côte à côte" de placement des électrodes. Ceci limite les lignes de diffusion des charges échangées entre l’Ag et le PEDOT. Cependant, la quantité de charge en réduction est de 2 mC.cm<sup>-2</sup>, car le PEDOT déposé sur l’Ag est plus réactif que celui déposé sur l’ITO. La chronoampérométrie correspondante présente des cycles symétriques de bonne réversibilité (figure IV. 28b).

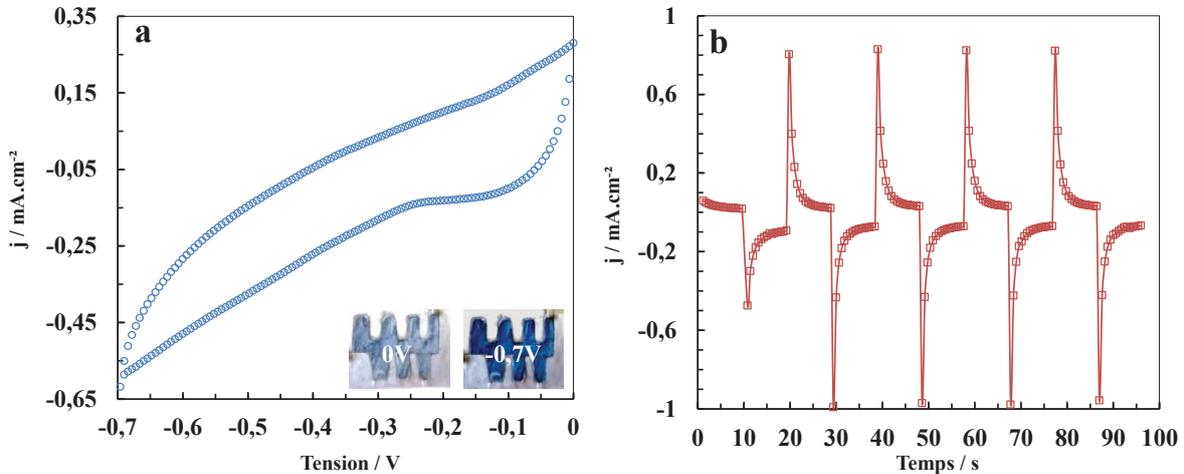


Figure IV. 28 : Voltampérogramme, entre -0,7V et 0V, (a) et chronoampérogrammes, à -0,7V/10 s et à 0V/10 s, associés (b) de l’afficheur D<sub>NGCA</sub> : air/(0,1 M) NaCl/ 50 % (Gélatine, NFC)/PEDOT :PSS/Ag/SP3

Bien que la couche électrolytique se sèche à l’air, nous avons mis en évidence un moyen permettant d’humidifier cette couche avec de l’eau. En effet, l’afficheur D<sub>NGCA</sub> a été cyclé 500 fois, entre -0,7 V et 0 V avec des temps de 10 secondes (figure IV. 29). Il a ensuite subi deux hydratations aux 120<sup>ème</sup> et 240<sup>ème</sup> cycles. La figure IV. 29 montre la réactivation du système par augmentation de la densité de courant lors de la brumisation avec de l’eau.

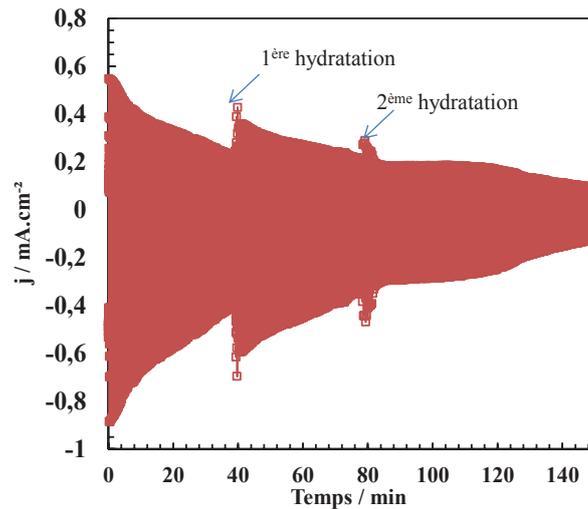


Figure IV. 29 : Cinq cent cycles chronoampérométriques, à  $-0,7V/10\text{ s}$  et à  $0V/10\text{ s}$ , mettant en évidence les réactivations de l’afficheur  $D_{NGCA}$  : air/(0,1 M) NaCl/ 50 % (Gélatine, NFC)/PEDOT :PSS/Ag/SP3, après deux hydratations in-situ

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement électronique à savoir l’impédance des afficheurs issus de l’optimisation de  $D4_{LP}$  et  $D3_{LP}$ . Nous avons privilégié l’utilisation de BMITFSI-verniss polymérisable sous UV permettant l’augmentation de la résistance d’entrée des afficheurs afin de minimiser l’énergie d’activation ( $E = \frac{U^2}{R} * t$ ). De plus, la simplicité d’impression de cet électrolyte par sérigraphie a permis de réaliser les premiers afficheurs dont toutes les couches sont imprimées. D’autres types d’afficheurs (tout papier) ont été élaborés en structure « sandwich » en remplaçant le substrat PET par un papier translucide (papier calque). Ces afficheurs ont montré de bonnes performances électrochromes et constituent des candidats prometteurs pour des systèmes aux substrats biodégradables. Le calcul de l’énergie nous a permis de modéliser nos afficheurs en déterminant les paramètres pouvant influencer sur l’activation des systèmes à savoir une équation qui relie les caractéristiques électrochromes et celles du signal WiFi.

Compte tenu de l’ensemble de ces étapes, un premier démonstrateur a été réalisé par tous les partenaires en reliant la rectenna et l’afficheur électrochrome retenu  $D4_{BV}$  (PET/ITO/PEDOT/BMITFSI. 60 % verniss UV/Ag/SP3). Celui-ci a été activé par un smartphone générant une puissance susceptible de fournir une tension de  $-1\text{ V}$  aux bornes de

l'afficheur. En fin de projet, la contrainte de  $|0,7 \text{ V}|$  s'est révélée trop forte, des tensions de  $|0,9 \text{ V}|$  pouvant être générées.

Une bonne alternative pour les systèmes à base d'électrolytes toxiques, réside dans l'utilisation d'une couche de NaCl gélifiée avec de la gélatine alimentaire et de la cellulose. Des dispositifs ré-activables peuvent être ainsi réalisés.

## Références bibliographiques

- [1] <http://fr.solvionic.com/produits/1-butyl-3-methylimidazolium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9>
- [2] <http://fr.solvionic.com/produits/lithiumi-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9>
- [3] <http://www.testequipmentdepot.com/usedequipment/hewlettpackard/impedanceanalyzers/4291a.htm>
- [4] N. Vlachopoulos, J. Nissfolk, M. Möller, A. Briançon, D. Corr, C. Grave, N. Leyland, R. Mesmer, F. Pichot, M. Ryan, G. Boschloo, A. Hagfeldt, "Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores.", *Electrochimica Acta*, **53 (11)** (2008) 4065–4071.
- [5] C. Steffens, A. Manzoli, R. T. Paschoalin, L. Tiggemann, J. Steffens, E. Teixeira, P. S. de Paula Herrmann, "Tracing paper substrate used for development of interdigitated graphite electrode and its application as humidity sensor.", *Synthetic Metals*, **183** (2013) 36–39.
- [6] *Newnes Electrical Pocket Book 21<sup>st</sup> (edn.)*, "Rectifiers and converters.", Butterworth-Heinemann Ltd. Published by Elsevier Ltd, Chap. 5 (1992) 106–113.
- [7] C-Y. Lin, C-H. Tsai, H-T. Lin, L-C. Chang, Y-H. Yeh, Z. Pei, Y-R. Peng, Ch-C. Wu, "High-frequency polymer diode rectifiers for flexible wireless power-transmission sheets.", *Organic Electronics*, **12 (11)** (2011) 1777–1782.
- [8] [http://www.cepro.com/article/how\\_to\\_debug\\_WiFi\\_and\\_optimize\\_wireless\\_in\\_the\\_home/K378](http://www.cepro.com/article/how_to_debug_WiFi_and_optimize_wireless_in_the_home/K378)
- [9] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Wi-Fi>
- [10] K. O'Shea, T. Ralph, "Legal Issues of Intercepting WiFi Transmissions, Alternate Data Storage Forensics.", Elsevier Inc, Chap. 7 (2007)189-208.
- [11] Skyworks Solutions, Inc., "SMS7630-093-0201 Surface Mount Silicon Schottky Zero Bias Detector Diode.", (2008).
- [12] [http://www.testequipmentconnection.com/52274/Anritsu\\_68367C.php](http://www.testequipmentconnection.com/52274/Anritsu_68367C.php)
- [13] I. Kharrat, T-P. Vuong, P. Xavier, G. Eymin Petot Tourtollet, "Novel Miniaturized Design of Harvesting Energy Circuit Printed on Low Loss Paper Substrate at 2.45 GHz.", manuscript submitted.
- [14] I. Kharrat, G. Eymin Petot Tourtollet, J-M. Duchamp, Ph. Benech, P. Xavier, T-P. Vuong, "Design and realization of printed on paper antennas.", (EuCAP 2013), 7th European Conference on Antennas and Propagation, 6546902 (2013) 3199-3202.

- [15] H.T.Friis, "A note on a Simple Transmission Formula.", *Proceedings of the IRE*, **34 (5)** (1956) 254-256.
- [16] P.V. Notingher, L. Badicu, L.M. Dumitran, G. Tanasecu and D. Popa, "Dielectric losses in cellulose-based insulations.", in *proceedings of SIELMEN*, (2009) 169-174.
- [17] P-L. Lam, S. Hon-Lung Kok, Yiu-Wah Ho, R. Siu-Ming Wong, G. Yin-Ming Cheng, Chor-Hing Cheng, Kim-Hung Lam, R. Gambari, K. Ka-Ho Lee, Chung-Hin Chui, "A novel green gelatin–agar microencapsulation system with *P. urinaria* as an improved anti-*A. niger* model.", *Carbohydrate Polymers*, **92 (1)** (2013) 877–880.
- [18] Gyeong-Won Kim, G. Do, Y. Bae, Y. Sagara, "Viscoelastic properties of frozen-thawed agar/agar-gelatin gels based on binary-phase virtual structure.", *International Journal of Refrigeration*, **35 (8)** (2012) 2349–2357.
- [19] S. Santinath Singh, H.B. Bohidar, S. Bandyopadhyay, "Study of gelatin–agar intermolecular aggregates in the supernatant of its coacervate.", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **57 (1)** (2007) 29–36.
- [20] H. Sehaqui, Q. Zhou, L. A. Berglund, "High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC).", *Composites Science and Technology*, **71 (13)** (2011) 1593–1599.
- [21] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, F. Pignon, "Rheological properties of micro-/nanofibrillated cellulose suspensions: Wall-slip and shear banding phenomena.", *Carbohydrate Polymers*, **112** (2014) 432–439.
- [22] T. Mukherjee, M. Czaka, N. Kao, R. K. Gupta, H. Jin Choi, S. Bhattacharya, "Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites.", *Carbohydrate Polymers*, **102** (2014) 537–542.

## **Conclusion générale**



Mon travail de thèse s'est déroulé dans le cadre de l'ANR Matetpro PEPS. La finalité du projet était de proposer une solution innovante de lutte contre la contrefaçon en utilisant, un objet de notre quotidien, le téléphone portable comme source d'énergie pour l'activation d'un afficheur électrochrome via un système d'antenne. Au sein de ce projet collaboratif, regroupant deux entreprises, Luquet & Duranton, Pylote, et trois laboratoires de recherches, CTP, IMEP et ICMCB, notre tâche a été de développer un afficheur électrochrome sur papier. Le système électrochrome constitué généralement de cinq couches, deux matériaux électrochromes, électrolyte et deux conducteurs électroniques, modifie réversiblement ses propriétés optiques sous l'application d'une tension électrique. Par ailleurs, le substrat cellulosique (matière première des emballages) requiert de réaliser l'ensemble des couches à basse température ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ), sachant qu'entre autres, il présente des pertes diélectriques importantes pour la partie assurant la collecte d'énergie électromagnétique nécessaire pour activer le dispositif électrochrome complet.

Notre étude a été réalisée en deux approches principales:

1. D'une part, l'élaboration par une voie originale (traitement UV) des couches d'oxyde de tungstène, matériau électrochrome typique, sur support papier. L'influence de la surface spécifique des poudres précurseur sur la qualité des films et sur leurs performances électrochromes a été évaluée. Ceci a permis de mettre au point un premier afficheur électrochrome complet déposé sur papier.
2. D'autre part, la réalisation des afficheurs électrochromes, répondant au cahier des charges du projet en étant activables à une tension seuil maximal de  $|0,7 \text{ V}|$  délivrée par le circuit électronique, à partir d'une simplification de l'architecture des systèmes commerciaux.

Dans un premier temps, le dépôt des films minces de  $\text{WO}_3$  sur papier a été réalisé par le procédé de « *Doctor Blade* » suivi par un traitement sous UV sur verre, sur PET et sur papier à température ambiante. Les films minces  $\text{WO}_{3_{\text{Syn.UV}}}$  sur papier, issus de la poudre synthétisée ayant la surface spécifique BET la plus élevée, présentent une bonne adhérence au substrat papier avec  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ. De plus, l'étude des propriétés électrochimiques et optiques a permis de mettre en évidence leurs bonnes performances électrochromes dans les liquides ioniques, protoniques ou lithiés, ainsi qu'un très bon contraste optique  $\Delta R \sim 24,2 \%$  associé à un potentiel de coloration de  $-0,1 \text{ V}$  vs Hg/HgO.

Ce résultat a conduit entre autres à orienter la sélection des films minces de  $\text{WO}_3$  vers ceux de  $\text{WO}_{3_{\text{Syn.UV}}}$  afin de réaliser un afficheur électrochrome complet sur papier. En effet,

l'utilisation du bleu de Prusse BP sur ITO/PET comme contre électrode de  $\text{WO}_3_{\text{Syn.UV}}$  sur Ag/SP3 a conduit à de bonnes performances électrochromes en termes de stabilité électrochimique et de contraste  $\Delta R$  de 13 % associé à une tension d'activation de -1 V.

Dans la seconde approche de ce travail, nous avons mis au point de nouveaux dispositifs électrochromes, à architecture simplifiée, se basant sur le remplacement du matériau de contre électrode et du conducteur électronique par un matériau métallique conduisant à l'obtention du dispositif 4 couches (D4), ou encore par l'utilisation d'un matériau électrochrome conducteur qui permet de s'affranchir du conducteur électronique adjacent à l'électrode de travail menant à des dispositifs encore simplifiés à 3 couches (D3). Ainsi, cette nouvelle famille de dispositifs électrochromes simplifiés a fait l'objet d'un dépôt de brevet (N : WO 2014/135804 A1).

Il a été montré, au cours de la partie B du troisième chapitre, que ces deux architectures D4 et D3 ont conduit à la réalisation des afficheurs électrochromes,  $D4_{\text{LP}}$  et  $D3_{\text{LP}}$ , dont la tension d'activation est de l'ordre de -0,7 V. De plus, les premiers prototypes issus de cette simplification, se caractérisent par des performances électrochromes très intéressantes avant et après assemblage ; les paramètres de chromaticité, dans l'espace colorimétrique  $\text{CIE}^*L^*a^*b^*$ , ont révélé des bons contrastes optiques ( $\Delta E^* = 47$  pour  $D4_{\text{LP}}$  et  $\Delta E^* = 34$  pour  $D3_{\text{LP}}$ ) à -0,7 V. L'afficheur  $D4_{\text{LP}}$  à base de PEDOT déposé sur ITO/PET a montré des phénomènes de transfert de charges plus rapides que ceux évalués dans l'afficheur  $D3_{\text{LP}}$  à base de PEDOT :PSS par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il commute en moins de 5,3 secondes à une énergie d'activation de  $0,33 \text{ mJ.cm}^{-2}$  avec une auto-décoloration estimée à quelques dizaines de minutes. L'étude de la morphologie des couches a montré que le début de la dégradation de  $D4_{\text{LP}}$ , après 500 cycles, est éventuellement due au décollement de la couche de PEDOT tandis que l'aspect de la couche d'Ag, caractérisée par AFM, est quasi-identique après cyclage.

Après la réalisation des dispositifs électrochromes fonctionnant à basse tension d'activation, il a été nécessaire d'étudier leur comportement électrique, en termes d'impédance ainsi que leur degré de concordance avec le circuit électronique, en vue de les incorporer dans l'emballage du prototype final PEPS. Ainsi, le quatrième chapitre concerne l'impression, à l'échelle semi-industrielle, et l'optimisation des afficheurs à base d'une nouvelle composition électrolytique de BMITFSI-verniss UV permettant de minimiser

l'énergie d'activation  $E$  via l'augmentation de la résistance interne  $R$  ( $E = \frac{U^2}{R} * \text{temps}$ ). Ces afficheurs ont montré des performances électrochromes remarquables et constituent un candidat prometteur pour l'électronique imprimée. Le calcul de l'énergie nous a permis de proposer un modèle mettant en jeu les paramètres qui gouvernent l'énergie d'activation  $E$  générée par un signal WiFi. Compte tenu de l'ensemble de ces étapes, le premier démonstrateur, sous forme d'emballage de parfum, et à base de l'afficheur électrochrome D4<sub>BV</sub> (PET/ITO/PEDOT/BMITFSI. 60 % vernis UV/Ag/SP3), a été activé avec succès par un smartphone.

L'idéal serait de combiner l'amélioration du contraste optique des démonstrateurs et le rendement de l'énergie acquise par le circuit électronique. Ceci a donc conforté notre idée de remplacer la contre électrode d'argent par le cuivre car celui-ci présente moins de pertes diélectriques pour la rectenna (antenne + redresseur). De plus, le Cu permet de réduire la tension de fonctionnement ( $\approx 0,4$  V) de l'afficheur électrochrome quand il est utilisé comme contre électrode. Par ailleurs, il faudrait poursuivre nos travaux sur le développement d'électrolytes non toxiques, tel un mélange de NaCl, de gélatine et de fibres cellulosiques. La notion de systèmes réactivables, non rapportés dans la littérature à notre connaissance, est une piste à approfondir.

Sur le plan fondamental, notre étude a fait l'objet de dispositifs électrochromes novateurs mettant en évidence un mécanisme électrochimique dont la tension de fonctionnement est gouvernée, en particulier, par la contre électrode métallique. Du point de vue des applications potentielles, ces travaux ont permis d'associer de multiples expertises pour des applications qui s'appuient sur la recherche en sciences des matériaux et en électrochimie.



## **Annexes**



### A. I. Adsorption-désorption d'azote (BET)

La surface spécifique et la taille des pores permettent de déterminer la superficie réelle des matériaux à partir de la quantité d'azote fixée sur la surface de l'adsorbant à la température d'ébullition de l'adsorbat.

La quantité d'azote se mesure en fonction de sa pression quand l'échantillon est porté à une température fixe, dans notre cas  $T = 77 \text{ K}$  ( $-196 \text{ °C}$ ). Les isothermes d'adsorption-désorption physiques caractérisant la texture de l'adsorbant peuvent exister sous forme de six grands types d'isothermes selon l'IUPAC (ou cinq selon Brunauer, Emmet et Teller) (Figure AI. 1) [1-3].

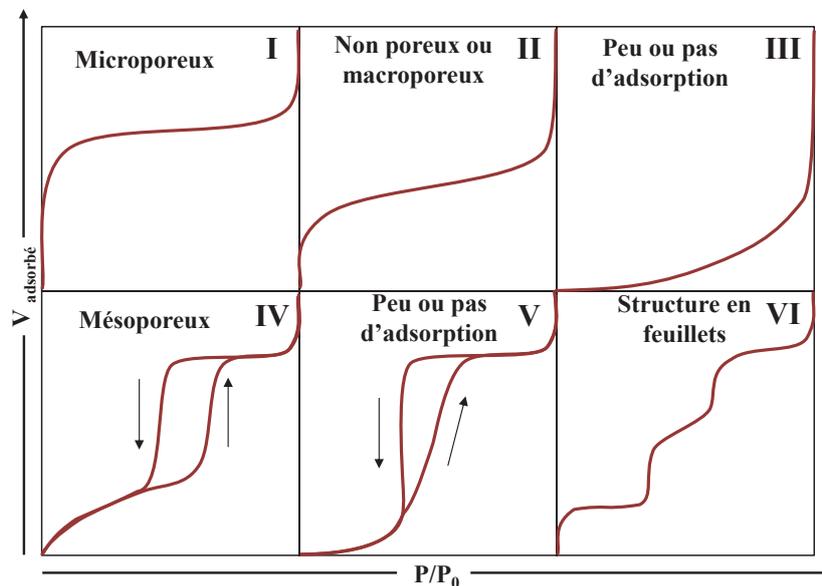


Figure AI. 1 : Les isothermes d'adsorption-désorption selon l'IUPAC

Les isothermes I, II et III représentent les principaux types d'adsorption-désorption observés dans les matériaux solides :

Le type I caractérise une texture microporeuse dont le diamètre des micropores est inférieur à 2 nm, tandis que les types II et III concernent les solides macroporeux possédant des micropores de taille inférieure à 2 nm.

Le type II, beaucoup plus répandu, et le type III sont observés sur des solides macroporeux avec des pores de diamètre supérieur à 50 nm. La forme de l'isotherme III traduit la mauvaise affinité de l'azote pour l'adsorbant.

Les types IV et V varient de façon irréversible puisque cette variation forme une boucle d'hystérésis avec un palier de saturation, caractérisant une texture mésoporeuse, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm. Ce phénomène est associé à la condensation capillaire dans les pores. Les différentes formes que peut prendre la boucle d'hystérésis définissent la distribution des mésopores et la rigidité de la microtexture.

L'isotherme d'adsorption à sauts, du type VI, résulte de la formation successive des couches de l'adsorbat sur des surfaces ayant des énergies homogènes.

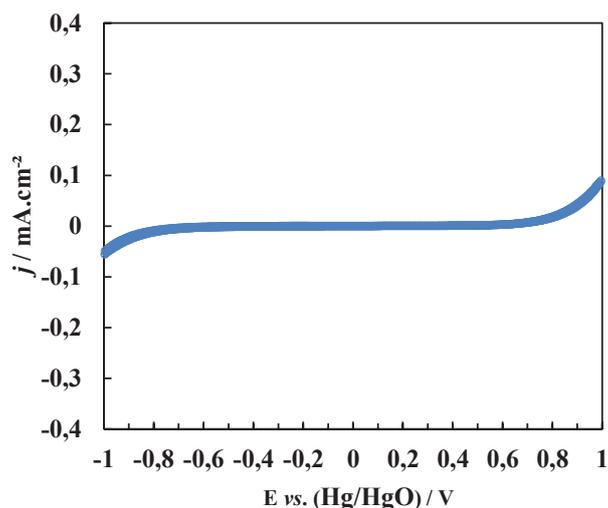
Au cours de ce travail, la détermination de la surface spécifique des poudres précurseurs de  $\text{WO}_3_{\text{Ald}}$  et  $\text{WO}_3_{\text{Syn}}$  par le modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller) [1] a été réalisé en collaboration avec Ludmila Cojocar à l'ISM. Les mesures d'adsorption-désorption d'azote ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Avant chaque analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide à 150 °C jusqu'à atteindre la pression la plus faible possible. La distribution des pores a été étudiée par la méthode BJH (Barett, Joyner, Halenda) [2] appliquée à la boucle d'hystérésis d'adsorption en utilisant la suite de logiciels Micromeritics.

## **A. II. Analyses thermogravimétriques (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées, en collaboration avec Odile Babot à l'ISM, sur un appareil Netzsch STA409 avec un régulateur de température Netzsch TASC 414/T3 couplé à un spectromètre de masse Balzers Instruments, Thermo Star, GSDD 300 T3. Les thermogrammes ont été enregistrés sous air entre 30 à 650 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/minute.

## **A. III. Stabilité électrochimique de l'électrolyte (0,2 éq) LiI/BMII**

La mesure du domaine de potentiel dans lequel LiI/BMII est stable a permis de déterminer la fenêtre maximale de tension de fonctionnement du système électrochrome, afin d'éviter sa dégradation. Ceci s'est effectué en utilisant deux électrodes stables en platine avec une électrode de référence de l'oxyde mercurique Hg/HgO dans LiI/BMII. La figure AIII. 1 montre le voltampérogramme obtenu entre -1 V et +1 V à une vitesse de balayage de 10 mV/s et associé à la chaîne galvanique : Pt/(0,3 n eq.) LiI/BMII/Pt.



**Figure AIII. 1 : Voltampérométrie cyclique désignant le domaine de stabilité électrochimique de LiI/BMII (Pt vs Hg/HgO) à [-1 V +1 V]**

La variation du potentiel en fonction de la densité de courant obtenue montre que le liquide ionique commence à réagir à travers le couple redox ( $I_3^-/I^-$ ) à partir de  $\pm 1$  V. Ainsi, la fenêtre de potentiel de  $\pm 1$  V a été retenue par la suite comme étant un domaine de stabilité de LiI/BMII.

#### **A. IV. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie XPS, technique de caractérisation de surface, permet d'analyser l'énergie cinétique  $E_C$  des électrons émis par la surface de l'échantillon irradié par des rayons X monochromatique. L'interaction de ces rayons avec la matière conduit à la rupture des liaisons via l'énergie de liaison  $E_L$  et à l'accélération des électrons arrachés en énergie cinétique  $E_C$  (équation AIV. 1). L'intensité des électrons en fonction de l'énergie  $E_L$  permet de réaliser le spectre XPS dont la position et l'aire des pics correspondent, de façon quantitative, à la nature des éléments chimiques sur une profondeur de 10 nm environ. Le déplacement des pics renseignent sur l'état de degré d'oxydation du même élément chimique.

$$E_L = h * \nu - E_C \quad (\text{AIV. 1})$$

$h$  et  $\nu$  sont respectivement la constante de Planck et la fréquence de radiation.

Dans ce travail nous avons utilisé le spectromètre VG Escalab 220i XL d'une énergie de résolution de 0,01 eV avec une anode en magnésium.

### A. V. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique s'intéresse aux phénomènes de transferts de charges au sein d'un système électrochimique et particulièrement à l'interface électrode/électrolyte. Elle permet d'étudier les mécanismes électroniques et ioniques qui se déroulent simultanément aux réactions d'oxydo-réduction. Puisque la tension appliquée  $U(t)$  est alternative, l'impédance  $Z$  est assimilée à un nombre complexe ( $Z = R + jX$ ) dont la partie réelle  $R$  et la partie imaginaire  $X$  désignent, respectivement, la résistance et la réactance. Le courant  $I(t)$  traversant le système électrochrome, de même fréquence ( $f = \omega / 2\pi$ ) que la tension imposée, permet d'étudier l'impédance  $Z$  dans le diagramme de Nyquist.

Généralement les diagrammes de Nyquist des dispositifs électrochromes sont représentés par des demi-cercles adjacents ou l'association d'arcs et droite. Le spectre (figure AV. 1) associé à un dispositif électrochrome à cinq couches présente un premier arc I, à hautes fréquences  $10^3 - 10^5$  Hz, qui correspond au transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, le second arc II, aux fréquences intermédiaires, représente la diffusion des charges au sein de l'électrolyte. La dernière partie de la courbe (III) correspond au transfert d'électrons à la contre-électrode (processus à basses fréquences, 1 – 100 Hz).

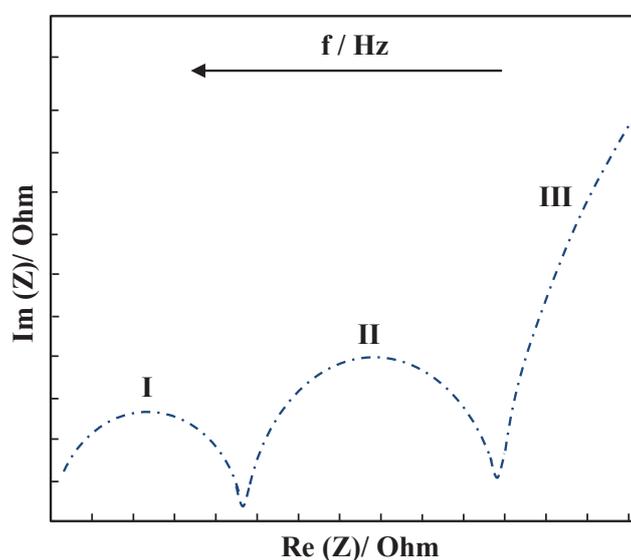


Figure AV. 1 : Diagramme de Nyquist d'un dispositif électrochrome à cinq couches caractérisé par spectroscopie d'impédance

Le but de cette étude est d'attribuer un modèle électrique sous forme de circuit équivalent [4-6] pour le dispositif électrochrome comme représenté sur la figure AV. 2.

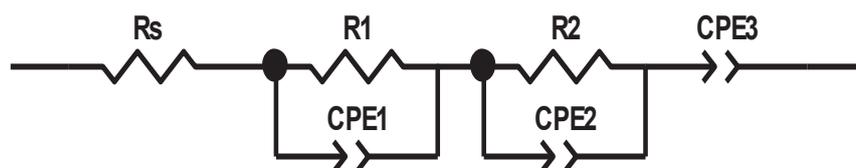


Figure AV. 2 : Circuit équivalent d'un dispositif électrochrome à cinq couches

Ce circuit est composé d'une résistance série  $R_s$ , due aux contacts électriques, en série avec trois blocs, de résistance en parallèle avec une capacité, caractérisant respectivement les partie I, II, III du spectre (figure AV. 1). Chaque bloc traduit la dualité R//CPE induite par la double couche formée lors du transfert ou diffusion des charges au sein du dispositif électrochrome. Les analyses d'impédance ont été effectuées avec un impédancemètre VSP-Biologic en utilisant le logiciel Zview afin de traiter les spectres.

## Références bibliographiques

- [1] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.", *Journal of the American Chemical Society*, **60 (2)** (1938) 309-319.
- [2] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, "On a Theory of the van der waals Adsorption of Gases.", *Journal of the American Chemical Society*, **62 (7)** (1940) 1723-1732.
- [3] S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapor.", *Physical Adsorption Princeton*, Princeton University Press, London, Chap.8, **1** (1943).
- [4] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Strangle, J. Luther, "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions.", *Electrochimica Acta*, **47 (26)** (2002) 4213-4225.
- [5] J. Bisquert, "Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a layer.", *Journal of Physical Chemistry B*, **106 (2)** (2002) 325-333.
- [6] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, "Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy.", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **87 (1-4)** (2005) 117-131.



## **Titre : Vers un afficheur électrochrome sur papier**

**Résumé :** La finalité de cette étude était la réalisation d'un afficheur électrochrome sur papier activable par un smartphone comme solution anti-contrefaçon. La nature cellulosique du substrat et la faible énergie délivrée par le smartphone ont représenté deux contraintes majeures dans de ce travail de thèse. Ainsi, une nouvelle méthode originale de dépôt à température ambiante de films minces  $\text{WO}_3$  a été développée en utilisant un traitement UV. Le premier dispositif électrochrome couplant le film  $\text{WO}_3$  sur papier, le Bleu de Prusse, et une membrane électrolytique plastifiée, a montré une bonne stabilité électrochimique associée à un contraste optique  $\Delta R$  de 13 % pour une tension d'activation de -1 V. En vue de minimiser la tension d'activation, de nouveaux dispositifs électrochromes, à architecture simplifiée, dérivés d'une configuration classique à 5 couches ont été mis au point. Le remplacement du matériau de contre électrode et du conducteur électronique par un matériau métallique unique a conduit à des dispositifs à 4 couches. De plus, l'utilisation d'un matériau électrochrome conducteur a permis de s'affranchir de la couche conductrice électronique adjacente à l'électrode de travail menant à des dispositifs encore plus simplifiés à 3 couches. Les dispositifs simplifiés se caractérisent par des performances électrochromes très intéressantes pour une activation à seulement -0,7 V et présentent une stabilité électrochimique sur plus de 500 cycles. Le premier prototype sur emballage de parfum, à base d'afficheur électrochrome constitué de PEDOT, d'électrolyte liquide ionique polymérisé par vernis UV, et de contre électrode d'Ag, a été activé avec succès par un smartphone en moins de 5,3 secondes pour une énergie d'activation de  $0,33 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

### **Mots clés :**

- Oxyde de tungstène
- Traitement UV
- Substrat papier
- Afficheurs électrochromes
- Contre électrode métallique

---

## **Title : Towards an electrochromic display on paper**

**Abstract :** This study aims at the development of an electrochromic display on paper, activated by a smartphone as solution for counterfeit. A novel deposition method at room temperature of  $\text{WO}_3$  thin films was developed using a UV treatment. 5-layer electrochromic device (ECD), based on  $\text{WO}_3$  on paper, Prussian blue, and an electrolyte membrane, showed good electrochemical stability for more than 500 cycles associated with an optical contrast in reflectance  $\Delta R$  of 13% at -1 V. In order to minimize the activation potential, ECDs with simplified architecture, derived from 5-layer conventional configuration have been developed in a second part of this work. 4-layer ECDs were constructed by replacing the counter-electrode and conductive layer by a single metal layer. In addition, the use of an electrochromic conducting material leads to 3-layer device. 4 and 3-layer ECDs exhibit high electrochromic performances at only -0.7 V with nice stability for more than 500 cycles. The first prototype integrated on perfume packaging, with 4-layer ECD based on PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), ionic liquid electrolyte polymerized by UV-varnish, and Ag as counter-electrode was successfully activated by a smartphone in less than 5.3 seconds for an activation energy of  $0.33 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

### **Keywords :**

- Tungsten oxide
- UV-treatment
- Paper substrate
- Electrochromic displays
- Metallic counter-electrode

---

**ICMCB-CNRS**

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR 9048, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex (France)