



HAL
open science

Actionneur à base de polymères conducteurs présentant une déformation linéaire à l'air et compatible avec un environnement spatial

Adelyne Fannir

► **To cite this version:**

Adelyne Fannir. Actionneur à base de polymères conducteurs présentant une déformation linéaire à l'air et compatible avec un environnement spatial. Polymères. Université de Cergy Pontoise, 2017. Français. NNT : 2017CERG0857 . tel-01563372

HAL Id: tel-01563372

<https://theses.hal.science/tel-01563372>

Submitted on 17 Jul 2017

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.

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-SEINE

Spécialité : Chimie des Polymères – Science des matériaux

Soutenue publiquement le 16 juin 2017 par :

Adelyne FANNIR épouse ENNAJHI

Actionneur à base de polymères conducteurs présentant une déformation linéaire à l'air et compatible avec un environnement spatial

Devant le jury composé de :

<i>Rapporteurs</i>	Pr. Christian Bergaud	LAAS, Toulouse
	Pr. Philippe Poulin	CRPP, Bordeaux
<i>Examineurs</i>	Pr. Hyacinthe Randriamahazaka	ITODYS, Université Paris VII
	Pr. Eric Cattan	IEMN, Valenciennes
	Dr. Lise Trouillet-Fonti	LPMA, Solvay, Saint-Fons
<i>Invité</i>	Pr. John Madden	ECE, UBC, Vancouver
<i>Directeurs de thèse</i>	Pr. Frédéric Vidal	LPPI, UCP, Cergy-Pontoise
	Dr. Cédric Plesse	LPPI, UCP, Cergy-Pontoise
<i>Encadrant</i>	Dr. Tran Minh Giao Nguyen	LPPI, UCP, Cergy-Pontoise

Unité de recherche : LPPI, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans un cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) et le laboratoire Electrical and Computer Engineering (ECE). Je tiens donc à exprimer mes remerciements au Pr. Frédéric Vidal pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et au Pr. Eric Cattan et Pr. John Madden pour leur implication et leur contribution à ces travaux. Enfin, j'exprime également mes remerciements au Centre National d'Etude Spatial (CNES) et particulièrement à M. Laurent Cadièrgues pour son expertise et la confiance qu'il nous a accordé.

Je souhaite d'abord adresser mes plus sincères remerciements au Pr. Hyacinthe Randriamahazaka qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi qu'au Pr. Christian Bergaud et au Pr. Philippe Poulin qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, pour leurs remarques constructives et leur participation au jury. Je tiens également à remercier le Pr. Lise Trouillet-Fonti et le Pr. Eric Cattan qui ont eu la bienveillance de participer à ce jury ainsi qu'au Pr. John Madden d'avoir répondu à notre invitation.

Un grand merci au Pr. Frédéric Vidal et au Dr. Cédric Plesse d'avoir accepté de diriger ce travail ainsi qu'au Dr. Giao TM Nguyen pour son soutien indéfectible en tant qu'encadrant. Je les remercie également tous les trois d'avoir relu et corrigé ce manuscrit, de m'avoir accordé leur confiance, d'avoir toujours été disponibles et de m'avoir fait bénéficier de leur compétences et connaissances diverses avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Je remercie également tous les membres permanents du LPPI (mention spéciale à Xavier et Cédric V) pour l'intérêt qu'ils ont portés à mes travaux, leur bonne humeur et toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de ces trois années.

Une mention spéciale aux thésards/post-doc qui ont partagés tous ces moments avec moi, les anciens : Papa Ours, Ali, Alex, Sarah, Bruno, Nela. Les un peu moins anciens : Mickachu, Adrien, Sebounet, Thomas et bien sur ma Coupine d'amour. Ma promo :

Tweedledee, Tweedledum et ma Camille chérie. Et enfin les générations qui m'ont succédé : Charlotte, Gwendo, Mémé, Laure, Marie, Thomas (alias Pottard), Adeline et Clément. Mais également les thésards/étudiants de laboratoires étrangers avec qui j'ai partagé des moments inoubliables : Saquib, Meryck, Yuta, Meisam, Soheil et Saeedeh.

Enfin, une mention spéciale pour ceux qui sont si chers à mon cœur : mon mari d'amour, mes parents, ma sœur et mon frère, mon beau frère Amaury, mes premiers bébés Keyna et Farell, mes beaux-parents, mes beaux-frères et belle sœur, et de manière plus général toute ma famille ainsi que Cécé ma sorcière d'amour, la C-Team, le BCG + femmes et enfants.... pour leur soutien sans faille et sans qui rien n'aurait été possible.

ABREVIATIONS

CE	Contre électrode
CNES	Centre National d'Etudes Spatiales
CP	Carbonate de propylène
CV	Voltamétrie cyclique
DCP	Peroxyde de dicumyle
ddp	Différence de potentiel
DMA	Analyse dynamique mécanique
EAP	Polymère électroactif
ECE	Electrical and Computer Engineering
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
EDX	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
EMITFSI	Bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-ethyl-3- methylimidazolium
FEA	Fondation d'Entreprises Airbus groupe
FFCR	Fonds Français Canadien pour la recherche
IEMN	Institut Electronique de Microélectronique et Nanotechnologie
IPMC	Composite métal-polymère ionique
LI	Liquide ionique
LiClO4	Perchlorate de lithium
LiTFSI	bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium
LPPI	Laboratoire de physicochimie des polymères et des interfaces
MEB	Microscopie électronique à balayage
MPEG	Méthacrylate poly(éthylène glycol)
NBR	Nitrile butadiène rubber ou caoutchouc nitrile
PCDH	Peroxycarbonate de dicyclohexyle
PCE	Polymère conducteur électronique
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEGDM	Diméthacrylate de poly(éthylène glycol)
PEGM	Méthacrylate de poly(éthylène glycol)
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PPV	Polymérisation en Phase Vapeur
Ppy	Polypyrrole
PSE	Polymère support d'électrolyte
PVdF	Polyfluorure de vinylidène
Ref	Electrode de référence
RIP	Réseau interpénétré de polymère
Semi-RIP	Réseau semi-interpénétré de polymère
Semi-RIPc	Réseau conducteur semi-interpénétré de polymère
TCE	1,1,2-Trichloroéthane
Tg	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse Thermo Gravimétrique
Tα	Température de relaxation mécanique
UBC	Université de la Colombie-Britannique
WE	Electrode de travail

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Rappels sur les polymères conducteurs électroniques et partie expérimentale	
I. Rappels sur les actionneurs EAPs ioniques	11
II. Synthèse d'un actionneur tricouche à base de PEDOT	21
1. Synthèse du Polymère Support d'Electrolyte (PSE).....	21
2. Synthèse des semi-RIP conducteurs	25
III. Analyses morphologiques	27
1. Détermination de la quantité de PEDOT	27
2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	28
3. Localisation du PEDOT par le couplage EDX.....	29
a. Cartographie du PEDOT.....	29
b. Caractérisation des électrodes de PEDOT.....	29
IV. Analyses mécaniques	32
1. Incorporation de l'électrolyte au sein du PSE	32
2. Détermination du module d'Young des matériaux.....	33
3. Détermination du module d'Young des électrodes de PCE.....	34
V. Analyses électrochimiques	36
1. Analyse de la réponse en courant de l'actionneur	37
2. Mesure de la charge des électrodes.....	38
3. Détermination de la densité de charge	40
VI. Analyses électrochimiques-mécaniques	40
1. Mesure de la déformation libre de l'actionneur par capteur laser	40
2. Mesure de la déformation par BipCam®	43
3. Détermination du rapport déformation/charge.....	45
4. Mesure de la force bloquante de l'actionneur.....	46
VII. Conclusion	47
Chapitre 2 : Comportement d'actionneurs pseudo-tricouches sous conditions spatiale	
I. Introduction.....	54

II.	Caractérisations fonctionnelles des actionneurs	55
1.	Réponse électrique : évaluation du courant de fuite	56
2.	Réponse électromécanique : déformation libre et force bloquante.....	57
3.	Stabilité de la position sur 24h	58
4.	Mesure de puissance.....	62
5.	Caractérisation du travail mécanique	66
6.	Conclusion	69
III.	Test de compatibilité avec un environnement spatial	70
1.	Simulation de conditions spatiales	70
a.	Stabilité thermique des actionneurs	70
b.	Simulation de l'environnement spatial	72
2.	Caractérisation des actionneurs soumis à un environnement spatial.....	73
a.	Analyse mécanique	73
b.	Analyse thermomécanique.....	75
3.	Tests d'actionnement des échantillons soumis à un environnement spatial....	78
IV.	Conclusion	80

Chapitre 3 : Actionneur linéaire

I.	Introduction.....	86
II.	Modélisation	92
1.	Etablissement d'un modèle électromécanique.....	92
2.	Stratégie et géométries envisageables	95
III.	Synthèse des actionneurs pseudo-tricouches et caractérisation des électrodes de PEDOT	98
1.	Synthèses d'actionneurs tricouches.....	98
2.	Caractérisations morphologiques	99
3.	Caractérisations mécaniques	102
a.	Mesure du module d'Young par essai de traction	102
b.	Influence du degré d'oxydation.....	105
4.	Caractérisations électrochimiques	108
5.	Caractérisations électromécaniques.....	108
6.	Conclusion	111
IV.	Modélisation	112
1.	Introduction.....	112
2.	Modélisation avec EMITFSI ou LiTFSI/CP comme électrolyte	113
3.	Actionneur linéaire : vérification expérimentale	117
4.	Synthèse des actionneurs linéaires double-tricouches.....	118

a.	Synthèse de tricouches asymétriques	118
b.	Encollage des tricouches asymétriques	120
5.	Caractérisations fonctionnelles en actionnement.....	123
6.	Effet de la précontrainte sur les performances des actionneurs	128
7.	Mise en parallèle d'actionneurs	129
V.	Conclusion	131
Chapitre 4 : Electropolymérisation d'électrodes de PEDOT au sein d'un RIP		
I.	Introduction - bibliographie	138
II.	Elaboration d'un matériau support pour réaliser une	
	électropolymérisation	143
1.	Synthèse chimique des électrodes de PEDOT	143
2.	Analyse morphologique.....	144
3.	Caractérisation mécanique et électrique	147
4.	Electroactivité des électrodes obtenues par polymérisation chimique	148
III.	Réalisation d'actionneurs à base de PEDOT électrochimique	149
1.	Synthèse du PEDOT sur un RIP par voie électrochimique	149
a.	Montage expérimental.....	149
b.	Conditions de synthèse	151
2.	Caractérisations des RIP conducteurs après électropolymérisation.....	153
a.	Quantité de PEDOT	153
b.	Analyse de la répartition du PEDOT dans le matériau	154
c.	Caractérisation électromécanique	156
IV.	Origine de l'amélioration des performances	159
1.	Influence de la densité de charge ρ	160
2.	Influence du α	161
3.	Reproductibilité	163
V.	Bilan et perspectives	164
1.	Caractérisations mécaniques	164
2.	Simulation modèle	165
VI.	Conclusion	170
Conclusion Générale et Perspectives.....		175
Annexes		181
Partie expérimentale		182
I.	Produits utilisés	182
1.	Réactifs.....	182

2.	Amorceurs et réticulants.....	183
3.	Electrolytes	183
4.	Solvants.....	184
II.	Synthèse	184
1.	Mécanisme de réticulation du NBR	184
2.	Synthèse des actionneurs pseudo-tricouche.....	185
a.	Synthèse de RIP PEO-NBR	185
b.	Synthèse des semi-RIP conducteurs.....	186
c.	Synthèse de l'actionneur	186
III.	Techniques de caractérisation	187
1.	Techniques microscopiques	187
2.	Techniques électrochimiques	187
a.	Voltamétrie cyclique.....	187
b.	Résistance électrique	188
3.	Techniques mécaniques	188
	Résultats complémentaire	189
I.	Résultats complémentaires du Chapitre 1	189
II.	Résultats complémentaires du Chapitre 3	191
1.	Résultats sur les fibres creuses	191
2.	Mesure du module d'Young en fonction de l'état d'oxydation du PEDOT et configuration du Bose ElectroForce®	194
3.	Modélisation par élément fini d'un actionneur linéaire mutlibande	197
4.	Configuration du capteur de force pour les actionneurs linéaires	198
5.	Mise en parallèle de fibres.....	198
	Résumé.....	202

Introduction Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont principalement été réalisés au sein du *Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI)* à l'*Université de Cergy-Pontoise* mais également en partie à l'*University of British Columbia (UBC)* dans le laboratoire *Electrical and Computer Engineering (ECE)*. L'*Institut Electronique de Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN)* de Lille a participé également à ce projet. Cette thèse a été financée par la Fondation d'Entreprise Airbus Groupe (FEA) ainsi que par le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). Le but principal de cette étude est d'élaborer un actionneur à base de polymères conducteurs, compatible avec un environnement spatial et capable de se déformer linéairement.

Un actionneur est un système qui transforme une énergie (pneumatique, chimique, hydraulique, électrique...) en un travail mécanique. Depuis le 19^{ème} siècle, les actionneurs ont joué un rôle majeur dans le développement de l'industrie et l'automatisation, notamment dans les domaines de l'automobile, de l'électronique, de la robotique ou du spatial. Parmi ces actionneurs peuvent être mentionnés les moteurs thermiques ou électriques, les pistons pneumatiques ou les actionneurs piézoélectriques.

Ces technologies classiques, bien que parfaitement optimisées aujourd'hui, présentent cependant chacune des limitations importantes pour des applications émergentes dans la robotique souple, les microsystèmes, le biomédical ou le spatial. Pour certaines d'entre elles, leur poids conséquent et le nombre important de pièces complexes les constituant rendent leur utilisation difficile dans des systèmes autonomes et/ou miniaturisés. Leur rigidité ou leur éventuel bruit de fonctionnement peuvent également s'avérer problématique pour certains domaines applicatifs. Enfin, si chacun de ces problèmes semblent résolus par l'utilisation de matériaux à mémoire de forme (alliages ou polymères), ces derniers sont souvent cantonnés à une déformation unique telle qu'un déploiement ou repliement de

structure. En résumé, la réalisation de systèmes réversiblement contrôlables, souples et flexibles reste et restera problématique à partir de ces technologies et leur miniaturisation a probablement déjà atteint ses limites.

Le début des années 90 a vu l'émergence de nouveaux matériaux polymères électriquement contrôlables destinés à produire un travail mécanique. Contrairement aux technologies « classiques », ces polymères électroactif¹ (EAP pour « Electro-Active Polymer ») présentent de nombreux avantages en termes de flexibilité, de légèreté et de miniaturisation.

Les EAPs dans leur ensemble ont ainsi été qualifiés de précurseurs de « muscles artificiels ». La possibilité de mimer, voire de dépasser, les fonctions et les performances d'un muscle biologique a suscité un engouement de la communauté scientifique. De nombreuses catégories d'EAPs ont été décrites mais les actionneurs sont classiquement classés en deux familles : (i) les EAPs électroniques, activés par l'application de champs électriques élevés (plusieurs kV) et (ii) les EAPs ioniques dont les déformations proviennent de mouvements d'ions au sein du polymère sous l'action d'une faible différence de potentiel, typiquement inférieure à 5V.

Les actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCE) font partie des EAPs ioniques². Ces polymères présentent une alternance de simples et de doubles liaisons le long de leur chaîne principale. L'existence de cette conjugaison permet la délocalisation d'une charge positive lorsqu'un électron est arraché (oxydation) chimiquement ou électrochimiquement. Lors de cette réaction d'oxydo-réduction, des ions solvatés sont insérés/expulsés du PCE afin de maintenir l'électroneutralité globale du polymère ce qui induit une variation de volume réversible du PCE (cf Chapitre 1 - partie I).

Cette propriété permet donc la transformation d'une énergie électrique en un travail mécanique au moyen d'une réaction chimique (oxydo-réduction) : on parle alors de processus *électro-chimio-mécanique*.

Il existe différentes configurations d'actionneurs à base de PCE. Les principaux actionneurs à base de PCE sont les actionneurs en volume, les actionneurs linéaires, les actionneurs en flexion sous forme de bicouche et de tricouche, fonctionnant tous immergés

dans une solution électrolytique (Figure 1). En effet les ions contenus dans l'électrolyte sont nécessaires au processus redox.

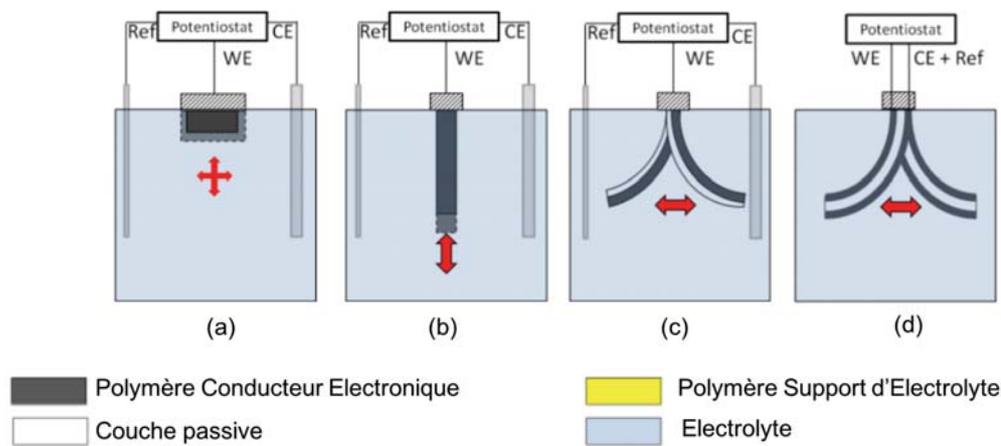


Figure 1 : Configurations générales d'actionneurs à base de PCE immergés dans une solution électrolytique: (a) actionneur en volume, (b) actionneur linéaire, (c) actionneur bicouche, (d) actionneur tricouche.

L'apparition dans les années 90 d'actionneurs fonctionnant à l'air libre³ a considérablement ouvert les domaines d'applications de ces matériaux. (Figure 2). Les plus décrits dans la littérature sont les actionneurs se déformant en flexion^{4,5}. L'architecture classique permettant à ces matériaux de se déformer est généralement une architecture tricouche composée de deux couches électroactives de polymère conducteur électronique déposées de part et d'autre d'une membrane commerciale poreuse qui contient l'électrolyte (Figure 2)⁶. Lors de l'application d'une faible différence de potentiel entre les électrodes conductrices de PCE, des processus opposés de dopage (oxydation) à l'anode et de dédopage (réduction) à la cathode entraînent un déplacement des ions dans le matériau afin d'assurer l'électroneutralité. En conséquence des changements de volume opposés des électrodes de PCE ont lieu et conduisent à une déformation en flexion du matériau. Bien que les électrodes de PCE démontrent généralement des déformations modestes (autour de 1%), ces systèmes tricouches présentent des déplacements en flexion notables, de plusieurs dizaines de degrés.

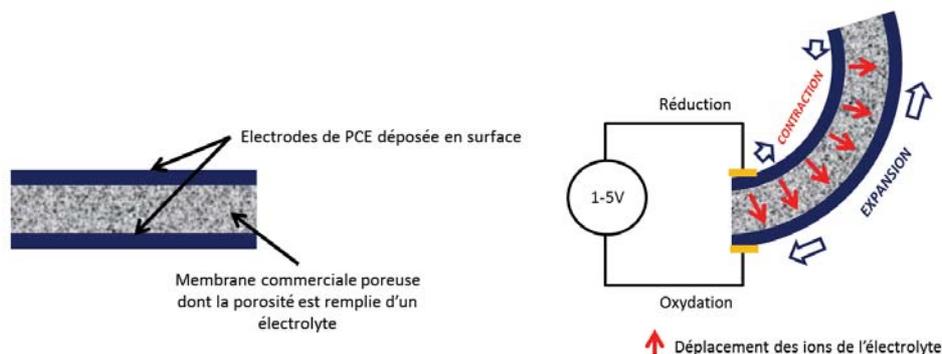


Figure 2 : Principe de fonctionnement des actionneurs tricouches fonctionnant à l'air à base de PCE.

Depuis une quinzaine d'années, le LPPI a développé une approche similaire sous la forme de dispositifs pseudo-tricouches (Figure 3). Leur originalité repose sur deux aspects. Premièrement, la membrane centrale est synthétisée sous forme de Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP). Contrairement au cas des membranes commerciales, le fait de pouvoir contrôler la synthèse du matériau offre une grande liberté dans leur adaptation (propriétés, type de géométrie, épaisseur) en fonction de l'application envisagée, même si un travail de synthèse macromoléculaire important est nécessaire. La seconde spécificité repose sur l'interpénétration des électrodes de PCE dans l'épaisseur de la membrane afin de mimer l'architecture tricouche. Ainsi, une architecture de semi-RIP conducteur permet d'obtenir une structure pseudo-tricouche dont l'interface PCE/membrane est améliorée et les problèmes de délamination classiquement observés pour les dispositifs multicouches sont résolus d'emblée.

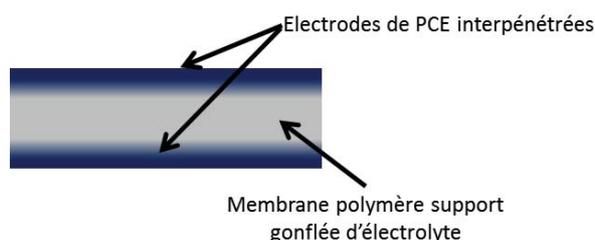


Figure 3 : Géométrie d'un actionneur tricouche présentant une architecture de type semi-RIP conducteur.

La dernière génération de ce type d'actionneurs pseudo-tricouches élaborés au LPPI est issue des travaux de thèse de Nicolas Festin⁷. Ils sont composés d'une membrane synthétisée à partir d'un élastomère et d'un polymère polaire. Le PCE utilisé pour les deux électrodes est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Bien que performant pour des

applications en tant que capteurs⁸ ou micro-actionneurs⁹, ce type d'actionneur présente non seulement une déformation en flexion mais permet aussi de servir de capteur.

L'objectif de ces travaux de thèse étant de développer des actionneurs linéaires ne nécessitant pas d'être immergés en solution pour une application spatiale, cette dernière génération d'actionneur a servi de point de départ pour toute cette étude. En effet il a été démontré que cette génération d'actionneurs pouvait fonctionner sous vide si l'électrolyte utilisé était un liquide ionique⁹, et que des matériaux similaires à ces actionneurs ont été utilisés pour développer des systèmes électroémissifs pour la thermo-régulation des satellites¹⁰. Ces matériaux électroémissifs ont donc été exposés à des conditions de vide poussé¹⁰ et après exposition les échantillons restent fonctionnels.

Ces actionneurs de dernière génération sont donc des candidats prometteurs pour l'élaboration de dispositifs pouvant fonctionner dans l'espace, même s'il reste à étudier leur compatibilité selon des conditions standard définies par les agences spatiales. Cependant, ces matériaux pseudo-tricouches, tout comme les actionneurs tricouches classiques, présentent uniquement des déformations en flexion, limitant fortement leurs possibilités d'utilisation ou d'intégration. Comme mentionné précédemment, outre la compatibilité avec un environnement spatial, l'objectif de cette thèse est le développement d'actionneur à base de PCE se déformant linéairement. Cet objectif rejoint l'objectif emblématique du domaine, à savoir le développement d'un réel précurseur de « muscles artificiels ». De très rares exemples ont été proposés pour un actionnement linéaire à l'air libre¹¹ mais ont présenté des performances limitées. En effet, deux électrodes sont nécessaires pour l'application d'un potentiel. L'oxydation de l'une étant concomitante avec la réduction de l'autre, les variations de volume obtenues sont opposées. Le mouvement résultant est donc fondamentalement une flexion. Il sera donc nécessaire de développer un modèle électromécanique basé sur ces matériaux pour identifier les conditions (en termes de propriétés mais également de géométrie) qui permettraient l'obtention d'un actionnement linéaire. Par ailleurs, l'obtention d'une déformation linéaire rendrait envisageable la mise en parallèle d'actionneurs sous forme de faisceaux, dans une configuration similaire aux faisceaux de fibres musculaires, permettant ainsi une addition de leurs performances respectives.

Enfin, même en cas d'obtention d'un actionnement linéaire à l'air libre, les performances envisageables de ces matériaux seront limitées par les déformations intrinsèques des PCE, autour de 1% pour la majorité des systèmes décrits. Toutefois, les travaux du groupe de Kaneto¹² ont montré que les pourcentages de déformation de films auto-supportés de PCE pouvaient être significativement améliorés en les synthétisant par électropolymérisation. Néanmoins cette stratégie de synthèse n'a jamais été appliquée aux semi-RIP conducteurs développés par le LPPI.

Afin de répondre aux différentes problématiques mentionnées précédemment, ce manuscrit sera divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la description des actionneurs pseudo-tricouches développés au LPPI. Une étude bibliographique introduira plus en détails les PCE, les membranes support d'électrolyte et les actionneurs tricouches. Une deuxième partie décrira les différentes étapes de synthèse d'un actionneur pseudo-tricouche ainsi que les caractérisations classiques et communes aux différents chapitres (chimiques, morphologiques, mécaniques, électrochimiques et électromécaniques).

Le deuxième chapitre relatera les travaux réalisés en partenariat avec le CNES et qui ont consisté à évaluer l'impact d'un environnement spatial sur les actionneurs les plus aboutis (déformation en flexion). Cette étude sera réalisée à partir d'actionneur dont la synthèse est parfaitement maîtrisée⁷ afin d'appréhender au mieux l'impact des conditions spatiales sur ces matériaux. Pour cela, les actionneurs seront exposés à un vide très poussé (10^{-8} mbar) et à un cyclage en température (de -25°C à 60°C) ou à des radiations gamma (210krad). Différentes caractérisations seront ainsi réalisées avant et après exposition à ces conditions afin de conclure sur la compatibilité de ces matériaux électro-actifs avec une utilisation spatiale.

Le troisième chapitre, qui constituera le cœur de la problématique exposée, sera dédié à l'élaboration d'actionneurs à base de PCE se déformant linéairement à l'air libre ou sous vide. Un modèle électromécanique sera tout d'abord élaboré pour définir une approche rationnelle dans la conception d'actionneurs électro-actifs à déformation linéaire. Le modèle développé permettra d'identifier les paramètres électriques, mécaniques et électromécaniques pertinents. Ce modèle sera ensuite validé expérimentalement.

En s'inspirant des travaux de *Kaneto et al.*¹³, le quatrième et dernier chapitre de cette thèse a pour but d'améliorer les performances d'actionnement de ces matériaux via une nouvelle voie de synthèse par électropolymérisation d'électrodes interpénétrées. Cette étude sera réalisée sur des actionneurs pseudo-tricouches se déformant en flexion. En effet, cela permettra de comparer l'amélioration des performances avec notre système de référence. Ce chapitre sera donc une preuve de concept d'une synthèse par électropolymérisation du PCE dans le RIP.

- ¹ Mirfakhrai, T., Madden, J. D. W. & Baughman, R. H. Polymer artificial muscles. *Mater. Today* **10**, 30–38 (2007).
- ² Baughman, R. H. Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.* **78**, 339–353 (1996).
- ³ A.G. MacDiarmid, K. Kaneto, H. Saito, Y. Kin, *Polymeric Materials Science and Engineering-Washington-*, 71, p.713, 1994.
- ⁴ Baughman, R. H. Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.* **78**, 339–353 (1996).
- ⁵ Smela, E. Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications. *Adv. Mater.* **15**, 481–494 (2003).
- ⁶ Dezhi Zhou, Geoffrey M. Spinks a Gordon G. Wallace et al, *Electrochimica Acta* **48**, 2003.
- ⁷ Festin, N. Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. (Université de Cergy Pontoise, 2012).
- ⁸ Festin, N., Plesse, C., Pirim, P., Chevrot, C. & Vidal, F. Electro-active Interpenetrating Polymer Networks actuators and strain sensors: Fabrication, position control and sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem.* **193**, 82–88 (2014).
- ⁹ Khaldi, A. *et al.* Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators. *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011).
- ¹⁰ Teissier, A. *et al.* Feasibility of conducting semi-IPN with variable electro-emissivity: A promising way for spacecraft thermal control. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **99**, 116–122 (2012).
- ¹¹ Plesse, C., Vidal, F., Teyssie, D. & Chevrot, C. Conducting polymer artificial muscle fibres: toward an open air linear actuation. *Chem. Commun.* **46**, 2910–2912 (2010).
- ¹² Hara, S., Zama, T., Takashima, W. & Kaneto, K. Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide-doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain. *Synth. Met.* **156**, 351–355 (2006).
- ¹³ Hara, S., Zama, T., Takashima, W. & Kaneto, K. Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide-doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain. *Synth. Met.* **156**, 351–355 (2006).

Chapitre 1 : Rappels sur les polymères conducteurs électroniques et partie expérimentale

I.	Rappels sur les actionneurs EAPs ioniques.....	11
II.	Synthèse d'un actionneur tricouche à base de PEDOT.....	21
1.	Synthèse du Polymère Support d'Electrolyte (PSE)	21
2.	Synthèse des semi-RIP conducteurs	25
III.	Analyses morphologiques.....	27
1.	Détermination de la quantité de PEDOT	27
2.	Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	28
3.	Localisation du PEDOT par le couplage EDX.....	29
a.	Cartographie du PEDOT.....	29
b.	Caractérisation des électrodes de PEDOT	29
IV.	Analyses mécaniques.....	32
1.	Incorporation de l'électrolyte au sein du PSE	32
2.	Détermination du module d'Young des matériaux.....	33
3.	Détermination du module d'Young des électrodes de PCE.....	34
V.	Analyses électrochimiques.....	36
1.	Analyse de la réponse en courant de l'actionneur	37
2.	Mesure de la charge des électrodes	38
3.	Détermination de la densité de charge.....	40
VI.	Analyses électrochimiques-mécaniques.....	40
1.	Mesure de la déformation libre de l'actionneur par capteur laser	40
2.	Mesure de la déformation par BipCam®.....	43

3.	Détermination du rapport déformation/charge	45
4.	Mesure de la force bloquante de l'actionneur	46
VII.	Conclusion	47

Ce chapitre a pour objectif de présenter dans une première partie les actionneurs EAPs ioniques à base de polymères conducteurs électroniques. Dans une seconde partie, la synthèse et les méthodes de caractérisation des actionneurs pseudo-tricouches développés au LPPI depuis plusieurs années seront exposées. Les techniques de caractérisation associées aux nouveaux concepts abordés dans ce manuscrit seront également décrites. Aucun résultat expérimental ne sera discuté dans ce chapitre, la discussion des résultats expérimentaux est reportée dans les chapitres suivants.

I. Rappels sur les actionneurs EAPs ioniques

Dans le cas des EAPs ioniques, le changement de volume provient du déplacement des ions contenus dans un électrolyte, sous l'action d'un potentiel électrique. La faible tension nécessaire à l'actionnement (quelques volts) présente un avantage certain pour de nombreuses applications (biomédical, spatial, microrobotique...). Ces systèmes peuvent être constitués de composites métal/polymère ionique¹ (IPMC), de nanotubes de carbone^{2,3}, de gels électrolytiques⁴ ou de polymères conducteurs électroniques⁵ (PCE).

Les travaux de thèse présentés ici seront basés sur l'utilisation d'EAP ioniques à base de PCE. Dans les polymères conducteurs électroniques, les charges sont transportées grâce à la présence d'un système étendu d'électrons π délocalisés. Cette délocalisation est possible grâce à l'alternance de liaisons simples et doubles, notée σ - π , entre les atomes de carbone (Figure 4). Pour cette raison, ces PCE sont également dénommés polymères « π -conjugués ».

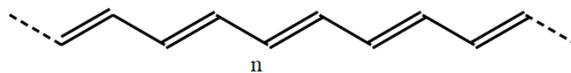


Figure 4 : Représentation de l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles le long d'une chaîne du trans-polyacétylène

Afin de passer à l'état conducteur électronique, les polymères possédant cette alternance σ - π nécessitent la création de porteurs de charges, par extraction ou injection d'électrons sur la chaîne macromoléculaire. Ce procédé, appelé dopage, est réalisé dans les PCE par une simple réaction d'oxydo-réduction réversible. Des espèces redox sont alors introduites au voisinage des chaînes macromoléculaires, faisant apparaître des charges

électriques positives ou négatives sur la chaîne macromoléculaire (Figure 5). Le dopage peut également avoir lieu électrochimiquement par oxydation anodique ou réduction cathodique en présence d'électrolyte. En cas d'excès d'électrons sur la chaîne macromoléculaire, le dopage est dit de « type n » tandis qu'il est de « type p » lorsqu'un déficit d'électron est constaté (Figure 5). Le dopage n correspond alors à une réduction du PCE alors que le dopage p correspond à une oxydation du PCE. Le dédopage correspond donc à un retour à l'état neutre du PCE. Le dopage n engendre généralement des polymères sensibles à l'oxygène, à l'eau ou à la présence de protons. Pour ces raisons, le dopage p est préféré dans la majorité des cas.

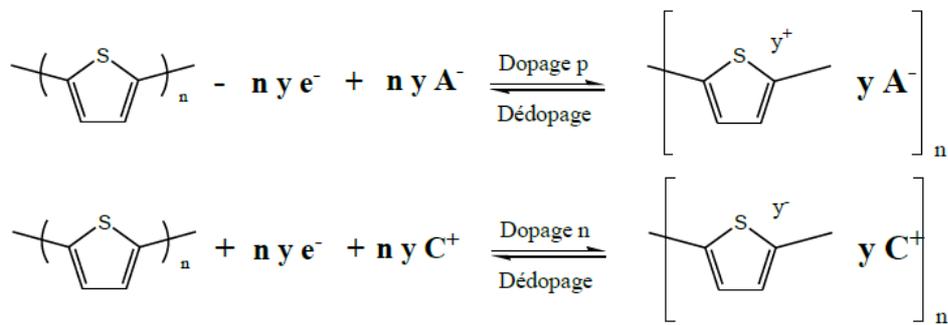


Figure 5 : Réactions réversibles de dopage-dédopage de type « p » et « n » du polythiophène⁶

Au cours du dopage p, plusieurs types de porteurs de charges peuvent apparaître. Pour les composés « non dégénérés » (polymère dont les deux formes mésomères présentent des niveaux énergétiques fondamentaux différents), les porteurs de charges stables sont les polarons (radicaux-cations) ou les bipolarons (Figure 6b). Les bipolarons se forment généralement en augmentant la concentration des polarons sur la chaîne polymère jusqu'à une valeur de concentration limite, ceux-ci se combinant pour donner des bipolarons (ou dications), dont les niveaux énergétiques des états électroniques sont très rapprochés. Pour minimiser la contrainte structurale, la charge est délocalisée sur plusieurs unités monomères.

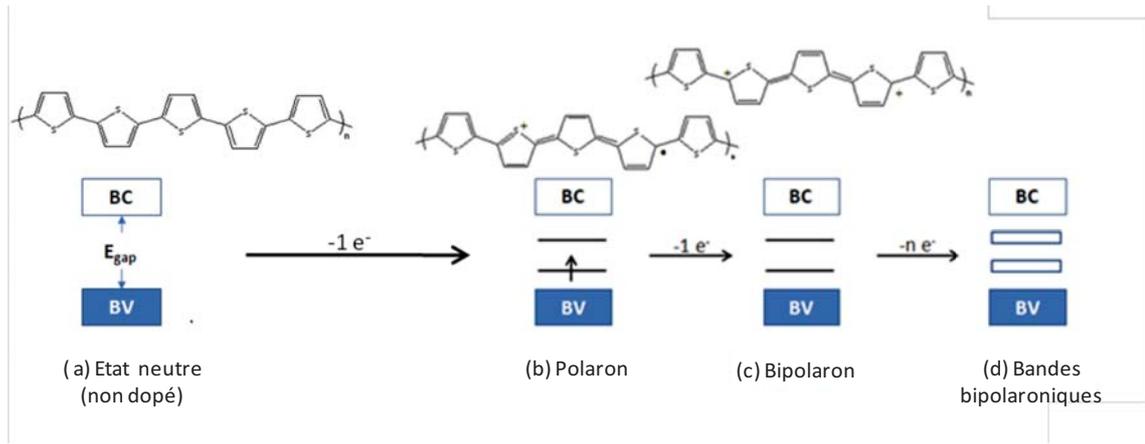


Figure 6 : Représentations schématiques des porteurs de charges et de leurs niveaux énergétiques pour des polymères conducteurs électroniques dopés p.

Les niveaux énergétiques des polarons et des bipolarons formés apparaissent dans la bande interdite (entre la BV et la BC). En augmentant le nombre de (bi)polarons, ces niveaux énergétiques ne sont plus discrets et forment des bandes (bi)polaroniques (Figure 6d). Pour certains taux de dopage p élevés, le recouvrement de la BV par les bandes (bi)polaroniques est possible et peut apporter au PCE un caractère quasi-métallique. Ainsi, l'apport d'une faible énergie permet le passage d'un électron de la BV à la BC : le polymère devient conducteur électronique.

La conductivité électronique résulte donc de l'existence de porteurs de charges capables de se déplacer librement le long des chaînes et d'une chaîne à l'autre. Comme chaque polaron ou bipolaron s'étend sur quelques motifs de la chaîne, les polymères conjugués ne peuvent être dopés qu'avec une densité de charge limitée. Celle-ci est de l'ordre de 0,3 par unité monomère pour les polythiophènes (soit une charge répartie sur trois unités de répétition) et 0,4 pour le polypyrrole (soit deux charges réparties sur cinq unités de répétition). Cette propriété que les PCE ont de se comporter comme des conducteurs électroniques a permis de les utiliser dans de vastes domaines d'applications tels que dans le blindage électromagnétique⁷, les peintures ou adhésifs conducteurs⁸, l'électronique organique⁹, les muscles artificiels¹⁰, les capteurs¹¹ ou l'électrochromisme¹².

Comme mentionné précédemment, les PCE peuvent être impliqués dans des réactions redox. Lors d'une réaction d'oxydo-réduction et afin de respecter l'électronéutralité du polymère conducteur une fois oxydé ou réduit, un phénomène d'expulsion ou d'insertion d'ions apportés par l'électrolyte est indispensable. Ce mécanisme d'échange d'ions entre les chaînes de polymère et l'électrolyte induit alors une contraction ou une augmentation de

volume^{13,14,15}. La variation de volume du PCE est essentiellement due à ces mouvements d'ions, cependant de nombreuses autres modifications telles que des variations de la longueur de la liaison C-C^{16,17,18,19} ou de l'angle entre deux unités monomères adjacentes²⁰ peuvent participer à cette variation de volume.

Le choix de l'électrolyte influence fortement les performances d'actionnement du matériau. Lors du processus redox, deux mécanismes réversibles sont fréquemment proposés dans la littérature afin d'expliquer les principales variations de volumes du PCE²¹. La Figure 7 donne une représentation schématique de ces deux mécanismes lors d'une réaction de dédopage, illustrés ici pour le PEDOT.

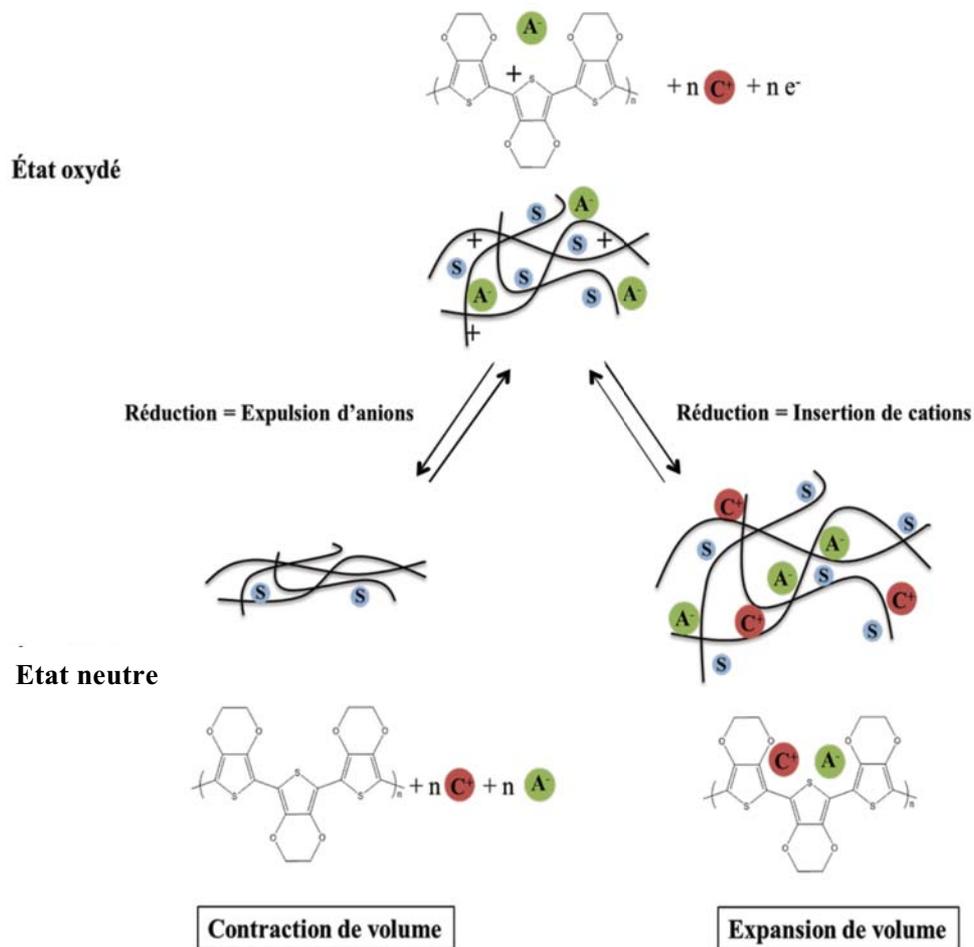


Figure 7 : Mécanisme de variation de volume des polymères conducteurs électronique (PEDOT)

Le passage de l'état oxydé à l'état neutre (réduction) va entraîner soit l'expulsion des anions du PCE, soit l'insertion de cations afin de respecter l'électronéutralité au sein du PCE.

Le type de mécanisme mis en jeu dépend essentiellement de l'électrolyte, de la nature des ions et notamment de leur taille et leur volume hydrodynamique.

- Dans le cas où le cation est encombrant et l'anion peu volumineux, l'anion est l'espèce mobile et la réduction du PCE conduira préférentiellement à une expulsion des anions^{22,23,24} dans le solvant. L'expulsion des anions conduit alors à une contraction du PCE et à une diminution de volume. Par analogie, une augmentation de volume est observée à l'oxydation.
- Dans le cas mettant en jeu de gros anions immobiles et des cations moins encombrants, l'insertion de cations entre les chaînes de PCE est prédominante lors de la réduction. Ce mécanisme conduit donc à une augmentation de volume en réduction et donc à une réduction du volume lors de l'oxydation^{25,26,27}.
- Un dernier cas mettant en jeu des anions et des cations de tailles similaires peut être rencontré²⁵. Les deux mécanismes peuvent apparaître simultanément ou successivement, entraînant alors des variations de volume opposées.

Pour résumer, le mécanisme de variation de volume des PCE est intimement lié aux échanges d'ions de différentes tailles entre l'électrolyte et les chaînes de PCE. La taille de l'ion n'est pas seulement responsable du mécanisme, mais elle aura également un impact sur l'amplitude de la déformation. Pour un mécanisme de déformation gouverné par des anions, *Kaneto et al*²⁸ ont démontré que l'augmentation de la taille de l'anion engendrait l'amplification de la déformation du PCE à l'état oxydé. Cependant, *Mattes et al*²⁹ ont révélé l'existence d'une limite de taille d'anions au-dessus de laquelle ils devenaient moins mobiles, au-delà de laquelle une diminution de la déformation est observée.

Comme pour chaque technologie d'actionnement, certains inconvénients subsistent pour les actionneurs de type EAPs ioniques à base de PCE comme par exemple la présence d'électrolyte organique (évaporation du solvant dans l'espace), la durée de vie limitée, la faible efficacité énergétique³⁰, les faibles forces générées, une consommation en courant élevée comparée aux EAPs électroniques ou des vitesses d'actionnement encore limitées.

Dans la littérature, de nombreux actionneurs intégrant des PCE ont été décrits et peuvent trouver une utilisation dans une grande variété de domaines d'application. Les possibilités d'utilisation sont également accrues par la possibilité pour l'actionneur de fonctionner immergé dans un électrolyte ou à l'air libre. Trois configurations d'actionneurs à base de PCE fonctionnant immergés sont généralement répertoriées : les films de PCE autosupportés, les actionneurs bicouches et les actionneurs tricouches.

De nombreuses équipes de recherche se sont consacrées à la conception d'actionneurs au travers de films de PCE autosupportés, notamment dans le but de mimer le comportement anisotrope des muscles naturels. Dans ce cas un dispositif électrochimique classique à trois électrodes est alors nécessaire : une électrode de travail jouée par le film de PCE, et des grilles ou fils métalliques (inox, platine, argent, or...) utilisés comme contre-électrode et une (pseudo-) référence. Ces actionneurs sont généralement des films ou tubes de PANI³¹ ou de PPy³² de par leur facilité de mise en œuvre par coating ou électrodépôt (Figure 8). Les performances en termes de force et de déplacement linéaire sont alors dépendantes de l'électroactivité du polymère dans l'électrolyte, ainsi que de la taille des ions composant ce même électrolyte.

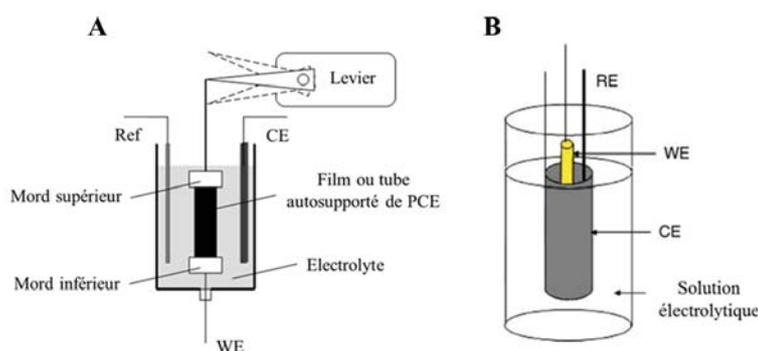


Figure 8 : Montage expérimental pour l'actionnement linéaire (A) de films et (B) de tubes de PCE autosupportés³². WE : actionneur, CE : feuille de platine, ref ou RE : fil de Ag/AgCl.

Les premiers actionneurs bicouches à base de PCE étaient constitués d'un film de polymère de volume constant, sur lequel un dépôt de PCE était réalisé^{33,34}. Une seconde couche de PCE, déposée par voie électrochimique³⁵ ou chimique³⁶ sur l'autre face du polymère support permet d'obtenir un actionneur tricouche. Dans ce dernier cas, en l'absence d'électrode de référence, les deux couches de PCE jouent le rôle de la cathode et de l'anode^{37,38}. Selon le mécanisme de variation de volume dictée par la nature des ions de

l'électrolyte, une contraction ou une expansion de volume du PCE est observée dans le cas de l'actionneur bicouche, conduisant à un mouvement de flexion. Ces deux phénomènes inverses ont lieu simultanément sur chacune des faces dans le cas de l'actionneur tricouche (Figure 9). Dans les deux cas, ces dispositifs présentent l'inconvénient majeur de ne fonctionner qu'immergés dans un électrolyte. De plus, les contraintes mécaniques importantes s'exerçant à l'interface PCE/polymère support entraînent inévitablement le décollement du film de PCE.

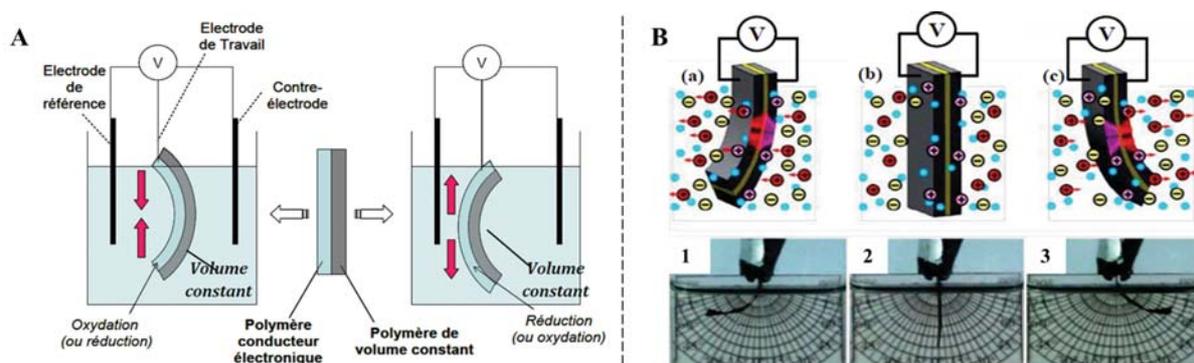


Figure 9 : (A) actionneur de type bicouche fonctionnant en trois électrodes dans une solution électrolytique
(B) actionneur de type tricouche fonctionnant en deux électrodes dans une solution électrolytique
(2) non sollicité (1 et 3) lors du processus d'oxydoréduction du PCE³⁹

Dans le but d'élargir les possibilités d'application des actionneurs tricouches, le dispositif doit être en mesure de fonctionner à l'air libre. L'actionneur ayant toujours besoin d'électrolyte, les ions doivent être contenus dans le dispositif lui-même. Le polymère sur lequel les électrodes de PCE sont déposées doit alors être capable de contenir l'électrolyte indispensable au processus redox. Ainsi, le processus d'actionnement est identique à celui précédemment décrit, mis à part que l'échange d'ions entre les électrodes se fait avec l'électrolyte contenu dans le polymère les séparant. Ce polymère servant de réservoir d'ions est appelé polymère support d'électrolyte (PSE) lorsqu'il contient l'électrolyte.

En 1994, A.G.McDiarmid *et al.*⁴⁰ ont décrit le premier actionneur tricouche à base de PCE fonctionnant à l'air. Ce système était constitué de deux films de PANI déposés sur une simple bande de papier imbibé d'acide chlorhydrique utilisée comme PSE. Quelques années plus tard (1997), T.Lewis⁴¹ et J.Sansinena⁴² remplacent le papier par un gel électrolytique. Des couches de PPy ont été déposées sur ce gel pour en faire un actionneur capable de se déformer jusqu'à atteindre un angle de courbure de l'ordre de 90°. Néanmoins, les gels

électrolytiques présentent de très faibles propriétés mécaniques (module d'Young, élongation à la rupture...) limitant le développement et l'utilisation de ces actionneurs pour de nombreuses applications. De plus, les électrodes étant simplement déposées sur le gel, d'importants phénomènes de délamination ont été rencontrés, réduisant encore les possibilités d'application.

Les années 2000 à aujourd'hui ont vu l'émergence de membranes microporeuses imprégnées d'un liquide ionique (LI) utilisées en tant que polymère support d'électrolyte. Le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) et ses copolymères font partis des membranes microporeuses les plus courantes, notamment parce qu'elles sont commerciales. Leur avantage principal est que le PCE peut adhérer à la membrane en s'ancrant dans la porosité de celle-ci. En 2003, *G.G. Wallace et al.*⁴³ ont réalisé un actionneur tricouche en électropolymérisant du pyrrole sur chacune des faces d'une membrane PVdF préalablement métallisées. L'ancrage particulier du PPy ainsi que l'utilisation d'un électrolyte non volatil, un LI, ont permis à l'actionneur d'être cyclé 3600 fois sans délamination. Par optimisation des conditions de synthèse, *Madden et al.*⁴⁴ (2007) ont réussi à faire fonctionner des dispositifs PPy/PVdF/PPy pendant 120 000 cycles à une fréquence de 3Hz correspondant à une vitesse relativement élevée pour un actionneur de type EAP ionique. Malgré les nombreuses améliorations apportées aux dispositifs à base de PVdF, les performances restent trop limitées pour un certain nombre d'utilisations. Dans la plupart des cas, Le nombre de cycles est en effet encore trop faible et des phénomènes de délamination du PCE apparaissent toujours au cours de flexions répétitives.

Parallèlement, un nouveau type de matériaux support d'électrolyte composé d'un réseau interpénétré de polymères (RIP) a vu le jour. Un RIP se définit par la combinaison de deux (ou plus) polymères réticulés, synthétisés en juxtaposition⁴⁵. Selon la définition donnée par *L.H.Sperling*⁴⁶, ces deux réseaux (ou plus) de polymères sont bien interpénétrés si chacun forme une phase continue dans le matériau. Si un polymère non réticulé est enchevêtré avec un réseau de polymère, nous parlerons de réseau semi-interpénétré de polymères (semi-RIP). Dans un RIP et contrairement aux mélanges de polymères, la miscibilité forcée induite par l'enchevêtrement des deux réseaux conduit à une stabilité morphologique et dimensionnelle dans le temps. L'association de polymères avec une architecture macromoléculaire de type RIP permet parfois la synergie de leurs propriétés⁴⁷. Pour une

application actionneur de type EAP ionique, deux propriétés sont principalement recherchées : une bonne conductivité ionique pour permettre aux ions de circuler au sein du matériau et de bonnes propriétés mécaniques pour conférer au dispositif final une bonne résistance mécanique. L'optimisation d'une de ces propriétés dans un matériau se fait souvent au détriment de l'autre, ce qui justifie tout l'intérêt d'une architecture de type RIP pour cette application. En choisissant judicieusement les partenaires constituant le RIP, le PSE pourra présenter des bonnes propriétés de conduction ionique tout en conférant à l'actionneur une bonne tenue mécanique.

Dans ces matériaux, la méthode de synthèse chimique du PCE a de plus permis une interpénétration des électrodes dans le PSE formant ainsi un semi-RIP conducteur. Les électrodes ne sont plus simplement déposées en surface de la membrane polymère, mais elles sont interpénétrées à celle-ci. Les problèmes récurrents de délamination rencontrés dans ces systèmes multicouches^{48,49,50,51,52} sont alors résolus d'emblée. Le matériau est alors assimilé à un seul et unique bloc, dans lequel le PSE apporte les propriétés mécaniques et de conduction ionique. Les variations de volume de ce système « pseudo-tricouche » sont assurées par les électrodes électroactives de PCE localisées sur les bords de la matrice hôte (Figure 10).

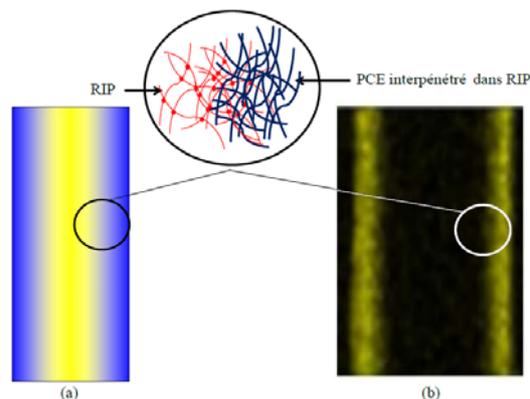


Figure 10 : (a) Schéma représentatif de la structure en réseaux interpénétrés de polymères conducteurs (b) Cartographie EDX de la section d'un RIP conducteur (éléments soufre en jaune correspondant au PEDOT)⁵³

Le premier actionneur à base de RIP conducteur fonctionnant à l'air a été élaboré au LPPI⁵⁴ et se composait (i) d'un SPE présentant une architecture RIP à base d'un dérivé de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) : le poly(méthacrylate d'oligo-éthylène glycol) et d'un réseau à base de polybutadiène (PB), (ii) d'électrodes de polymère conducteur (PEDOT), et (iii) d'un

liquide ionique (EMITFSI) en tant qu'électrolyte. Le PEO est un polymère polaire très couramment utilisé pour former le polymère support d'électrolyte dans les batteries de type polymère-lithium⁵⁵. Les segments de PEO facilitent la conduction ionique au sein du RIP lorsqu'il est chargé d'électrolyte. Le réseau de PEO à base de poly(méthacrylate d'oligo-éthylène glycol) étant très fragile, il a été renforcé mécaniquement par un réseau polyuréthane constitué de segments d'élastomère de faibles masses molaires, le PB hydroxytéléchélique (ou PBHT) réticulé par les fonctions isocyanate du Desmodur. Le PEDOT a été choisi pour sa stabilité chimique et thermique à l'état dopé^{56,57,58} (oxydé en sortie de synthèse). L'actionneur a pu être cyclé 7.10^6 fois sous un potentiel de $\pm 5V$ à une fréquence de $10Hz$ ⁵⁹ (Figure 11). Aucun phénomène de délamination n'a été observé mais la fragilité relative du RIP PEO/PB constituait un frein à l'intégration de ces matériaux dans un dispositif.

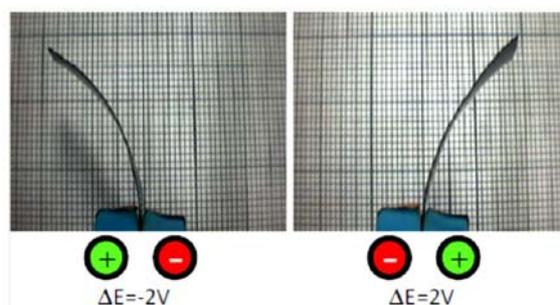


Figure 11 : Représentation de la flexion des actionneurs à base de PEO/PB⁵⁹

Les résultats obtenus par le LPPI en 2003 ont permis à d'autres équipes de recherche de proposer une alternative au réseau PEO-PB. En 2006, *Cho et al*^{60,61,62} ont décidé de se tourner vers des matrices hôtes à base d'élastomère de masses molaires plus importantes. Les auteurs ont en effet démontré la possibilité d'interpénétrer des électrodes de PEDOT dans un élastomère polaire de haute masse molaire, le caoutchouc nitrile (NBR), par polymérisation chimique oxydante afin de réaliser un actionneur. Les déformations obtenues étaient relativement faibles à cause de la faible conductivité ionique du NBR gonflé de liquide ionique. Néanmoins, ces résultats ont servi de base pour l'amélioration des propriétés mécaniques du PSE.

En s'inspirant en retour de ces travaux, le LPPI a décidé de renforcer le PEO avec du polytetrahydrofurane (PTHF)⁶³ en premier lieu puis ensuite avec du NBR. Pour cela, une

architecture de RIP a été choisie afin de conserver les propriétés indispensables de conducteur ionique du PEO. Le réseau NBR permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la membrane support d'ions. Une étude complète sur ce RIP a permis d'optimiser la composition du RIP PEO/NBR à un ratio massique 60/40⁴⁷. L'apport indéniable de l'élastomère sur les propriétés mécaniques a permis d'intégrer ces actionneurs dans des dispositifs biomimétiques imitant les muscles oculomoteurs⁶⁴ et les vibrisses de rat⁶⁵. La miniaturisation de ces systèmes, rendue possible avec ces nouvelles matrices, peut également mener à un domaine d'application des actionneurs plus vaste, car elle permet notamment un fonctionnement à haute fréquence⁶⁶.

C'est sur la base de ces travaux que s'appuie ce manuscrit de thèse. Au cours de ce chapitre, les différentes étapes de synthèse du PSE, du PCE et de l'incorporation d'un électrolyte seront décrites. Dans un second temps, les techniques de caractérisation communes à l'ensemble des chapitres du manuscrit seront détaillées.

II. Synthèse d'un actionneur tricouche à base de PEDOT

La synthèse d'un actionneur tricouche à base de polymère conducteur a largement été décrite aux cours de travaux précédents⁴⁷. Elle commence par l'élaboration de la membrane PSE. S'en suit la synthèse du PCE, ici le PEDOT, au sein de la membrane, puis l'incorporation de l'électrolyte dans le matériau. Cette synthèse est la synthèse type des actionneurs pseudo-tricouches élaborés au LPPI dont les étapes sont décrites dans la partie qui suit. Notons également que contrairement à une partie expérimentale au sens propre, des résultats de caractérisation sur ces actionneurs seront succinctement commentés.

1. Synthèse du Polymère Support d'Electrolyte (PSE)

Il existe deux méthodes de synthèse couramment utilisées permettant l'élaboration de RIP. Une des exigences consiste à éviter les interférences entre les mécanismes de polymérisation/réticulation de chaque réseau polymère. Cette contrainte permet d'éviter la formation de copolymères, de co-réseaux ou de polymères greffés. La première méthode, appelée « séquencée », consiste à former le premier réseau, puis à gonfler celui-ci avec les précurseurs du second réseau suivi de sa polymérisation/réticulation. Cette voie de synthèse

peut être une solution dans le cas où les précurseurs des réseaux ne sont pas miscibles. Les proportions finales des deux partenaires sont cependant difficilement contrôlables. Pour la seconde méthode, dite « *in-situ* », les précurseurs des deux réseaux sont tous présents dans le mélange initial. Cette dernière méthode peut alors être séparée en deux voies de synthèses différentes : « *in-situ* simultanée » et « *in-situ* séquentielle » (Figure 12).

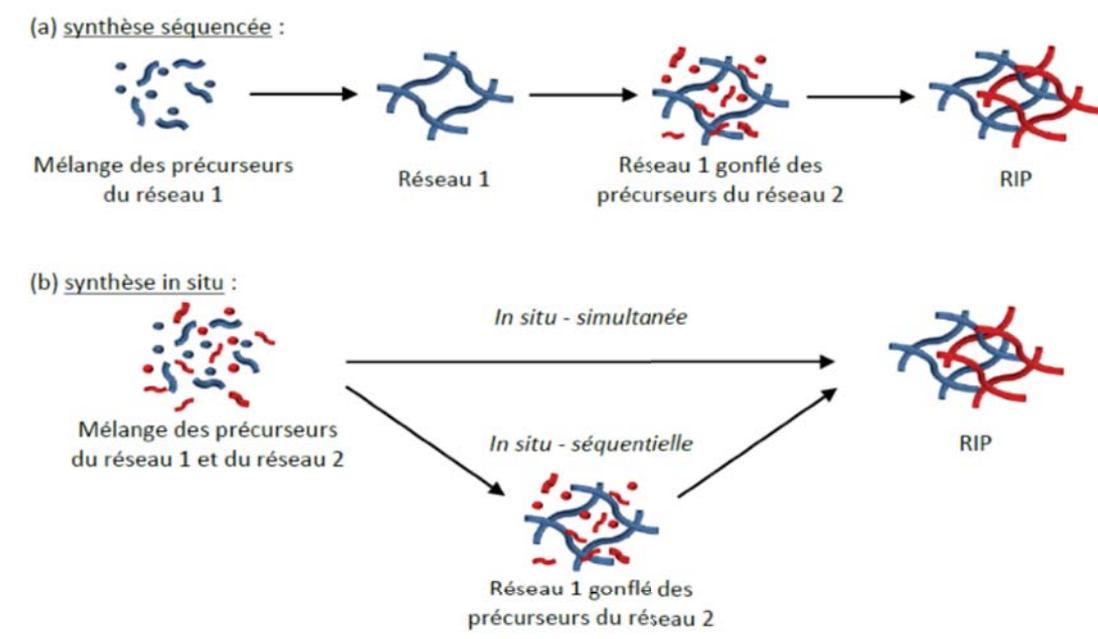


Figure 12 : Schéma des deux voies de synthèse séquentielle et in-situ des réseaux interpénétrés de polymères à partir des précurseurs des réseaux 1 et 2

La synthèse *in-situ* simultanée consiste à mélanger tous les précurseurs puis à déclencher simultanément la polymérisation/réticulation des deux réseaux en utilisant des réactions de polymérisation orthogonales. Selon Sperling⁴⁶, cette configuration de RIP permet d'éviter la séparation de phase macroscopique. La synthèse *in-situ* séquentielle repose sur la polymérisation/réticulation successive des deux réseaux. Le premier réseau est donc formé et reste gonflé des précurseurs du second réseau, qui est lui-même formé dans un second temps. La voie de synthèse *in-situ* séquentielle permet de moduler aisément la morphologie du matériau en jouant sur l'ordre et la vitesse de formation des réseaux.

Les deux partenaires choisis pour la réalisation du RIP sont donc un réseau dérivé de Poly(oxyde d'éthylène) (PEO) pour ses propriétés de conductivité ionique en présence d'un électrolyte et un réseau Nitrile Butadiene Rubber (NBR ou caoutchouc nitrile) pour ses propriétés mécaniques.

Le réseau PEO doit être présent sous la forme d'une phase continue dans le RIP pour assurer la mobilité des ions dans l'ensemble du matériau et sera donc formé en premier. En effet, commencer par la synthèse du PEO va entraîner la formation d'un film de PEO gonflé de solvant et des précurseurs du réseau NBR. Pour obtenir un important volume libre dans le réseau et ainsi faciliter la mobilité ionique, un réseau à branches pendantes composé de 75 wt% de méthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGM) et 25 wt% de diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDM) (Figure 13) est synthétisé⁶⁷. Le PEGM monofonctionnel constitue les branches pendantes du réseau tandis que le PEGDM di-fonctionnel joue le rôle de réticulant. L'amorçage radicalaire, par la décomposition de 3 % en masse de peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH), engendre la copolymérisation du PEGM et du PEGDM.

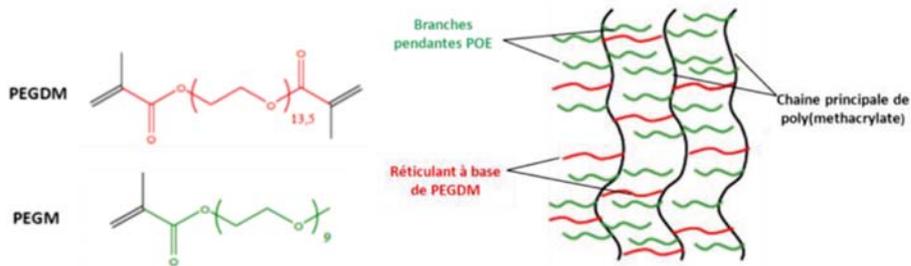


Figure 13 : Structure chimique des précurseurs et du réseau PEO à branches pendantes

Comme mentionné précédemment, l'élastomère choisi est le NBR (Nitrile Butadiène Rubber), un caoutchouc nitrile de masse molaire élevée ($M_n = 80100 \text{ g.mol}^{-1}$) (Figure 14). Cet élastomère est un copolymère acrylonitrile-butadiène dans les proportions massiques 44-56 lui conférant une polarité importante. Cette polarité permet une certaine mobilité des espèces ioniques au sein de l'élastomère⁶⁸. La formation de ce réseau NBR (mécanisme de réticulation en annexe) est obtenue après celle du réseau PEO, suite à la décomposition de 2 % en masse d'un amorceur radicalaire, le peroxyde de dicumyle (DCP).

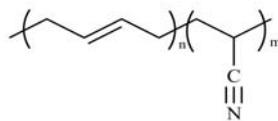


Figure 14 : Structure chimique du NBR (80100 g.mol⁻¹), 44% de motifs acrylonitrile

Afin de limiter au maximum les différentes interférences entre les mécanismes radicalaires de formation des deux réseaux et compte tenue de la voie de synthèse choisie (*in-situ*), le choix des deux amorceurs se justifie par des températures de décomposition très différentes. Le peroxycarbonate de dicyclohexyle (PCDH) (Figure 15, gauche) se décompose à basse température (35°C) et pourra amorcer la polymérisation des dérivés méthacrylates, alors que le peroxyde de dicumyle (DCP) (Figure 15, droite) se décompose à haute température (160°C) et engendrera la réticulation du NBR.

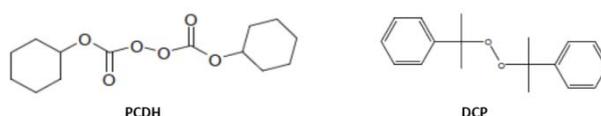


Figure 15 : Peroxycarbonate de dicyclohexyle (PCDH) utilisé à 50°C (gauche) et peroxyde de dicumyle (DCP) (droite) utilisé à 160°C.

Etant donné que les deux réseaux sont formés par un amorçage radicalaire à des températures très différentes, la voie de synthèse « *in-situ* séquentielle » a pu être choisie (Figure 16). Les précurseurs des deux réseaux sont donc solubilisés à l'aide d'un solvant commun, le 1,1,2-trichloroéthane (TCE), en reprenant les proportions optimales trouvées par *Nicolas Festin et al.*⁴⁷. Ces proportions correspondent à 40% en masse de précurseurs des deux réseaux pour 60% en masse de TCE. Le TCE a été choisi car il présente un point d'ébullition élevé (120°C) permettant de limiter son évaporation durant la réticulation du NBR qui a lieu à 160°C. Le ratio des précurseurs des réseaux PEO et NBR est de 60/40 en masse respectivement. Les synthèses de chaque réseau sont alors amorcées successivement. Ainsi, le réseau PEO est formé en premier (3h 50°C, 1h 80°C), puis le NBR est réticulé (30 minutes à 160°C) (Figure 16).

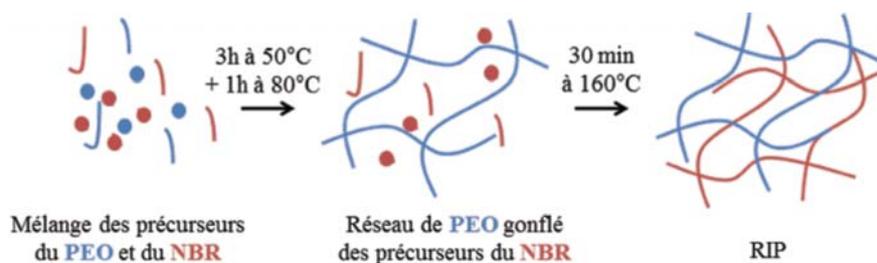


Figure 16 : Schéma représentatif de la synthèse in-situ séquentielle d'un réseau interpénétré de polymères en présence de TCE.

Le RIP est ensuite séché sous vide à 50°C jusqu'à évaporation complète du TCE encore présent dans la membrane après la synthèse. La membrane résultante est d'une épaisseur moyenne de 200 μm . Une description précise des synthèses est reportée en annexe.

2. Synthèse des semi-RIP conducteurs

Les électrodes de PCE sont interpénétrées dans le RIP, le rendant ainsi conducteur électronique. Le PCE utilisé est le poly(3,4-éthylènedioxythiopène) (PEDOT). Le PEDOT étant linéaire, le matériau final peut donc être défini comme un semi-RIP conducteur. Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées en Figure 17.

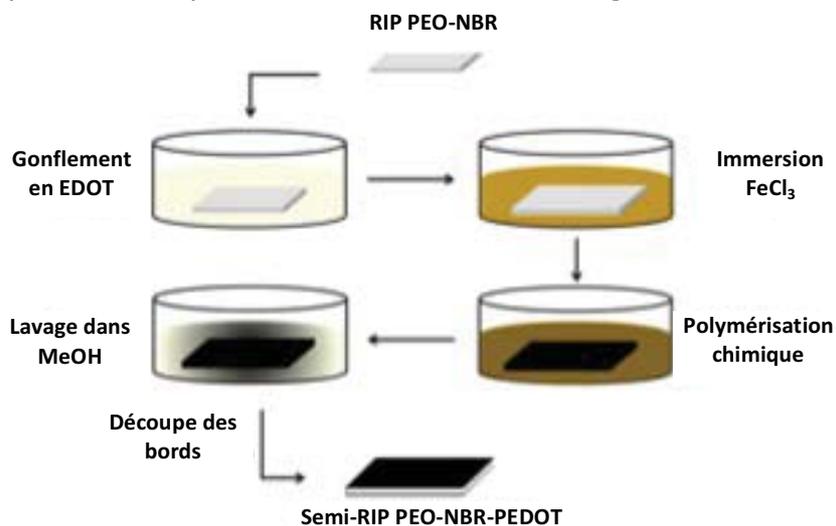


Figure 17 : Schéma des étapes de synthèse du semi-RIP conducteur.

La première étape consiste au gonflement de la matrice hôte PEO/NBR par le monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). Le gonflement en EDOT est réalisé par immersion à température ambiante jusqu'à l'obtention du taux de gonflement souhaité, ici 150% en masse par rapport à la masse initiale du RIP. Après avoir sorti l'échantillon, quelques minutes d'attente sont nécessaires pour laisser l'EDOT diffuser de façon homogène dans l'échantillon. La matrice ainsi gonflée est immergée pendant un temps donné, ici 20 heures, dans une solution aqueuse oxydante de chlorure ferrique (FeCl_3) à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 22°C . Le FeCl_3 permet la polymérisation oxydante de l'EDOT dans la matrice selon la réaction décrite en Figure 18.

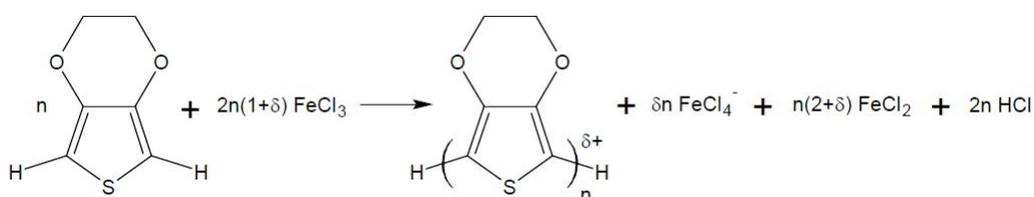


Figure 18 : Polymérisation chimique oxydante de l'EDOT dans le chlorure ferrique FeCl_3 .

Le taux ainsi que la répartition du PEDOT dans la matrice hôte sont dépendants de deux phénomènes opposés. D'une part, un phénomène d'absorption de la solution oxydante dans la matrice, et d'autre part la désorption de l'EDOT contenu dans la matrice vers la solution oxydante (Figure 19). Ces deux phénomènes ont lieu simultanément, ce qui conduit à une dispersion inhomogène du PEDOT dans l'épaisseur de la matrice. Un gradient de PCE est en effet créé avec une plus forte concentration au niveau des bords et une quasi absence de PCE au cœur du matériau. Ce gradient est notamment dû à la faible solubilité de l'EDOT dans l'eau ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)⁶⁹ qui favorise la rencontre des réactifs proche de la surface du matériau.

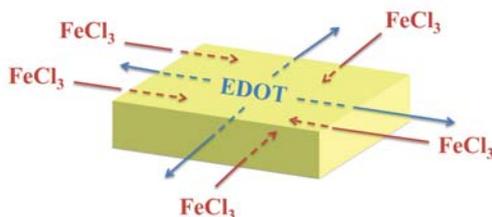


Figure 19 : Schéma représentatif de la rencontre des réactifs au sein de la matrice hôte.

Lorsque la polymérisation est terminée, les bords de l'échantillon sont découpés afin de séparer les électrodes et d'obtenir une structure pseudo-tricouche. Par lavages successifs dans le méthanol, les résidus d'EDOT et de FeCl_3 n'ayant pas réagi sont éliminés.

III. Analyses morphologiques

Le semi-RIP conducteur (ou semi-RIPc) est tout d'abord caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'observer sa morphologie. Lorsque le microscope est couplé à une analyse par spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX), les épaisseurs des électrodes du semi-RIPc peuvent être mesurées. En combinant ces résultats avec l'analyse élémentaire, qui permet d'accéder à la quantité de PEDOT dans le matériau, la concentration locale en PEDOT des électrodes peut être calculée. Cette partie décrit ces différentes caractérisations.

1. Détermination de la quantité de PEDOT

L'analyse élémentaire du soufre présent dans les échantillons est réalisée sur les matériaux conducteurs. Le soufre étant présent uniquement dans le motif de répétition EDOT du PCE, il peut être considéré comme la signature chimique du PEDOT et sa quantification permet donc de déduire la teneur en PEDOT dans le semi-RIPc selon l'Équation 1 :

Équation 1 : Equation de la quantité de PEDOT en pourcentage massique présente dans un semi-RIPC

$$\%PEDOT = \frac{\%S \times M_{U\ PEDOT}}{M_{soufre}}$$

où %PEDOT est le pourcentage massique de PEDOT dans le matériau, %S est le pourcentage massique de soufre mesuré au sein de l'échantillon, $M_{U\ PEDOT}$ est la masse molaire d'un motif de répétition du PEDOT (140 g.mol^{-1}) et M_{soufre} est la masse molaire du soufre (32 g.mol^{-1}).

2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La surface et la tranche du matériau peuvent être observées par MEB (Figure 20). Pour observer la tranche de l'échantillon, une cryofracture du semi-RIPc est effectuée en le plongeant dans de l'azote liquide pendant quelques minutes. Une contrainte est ensuite appliquée au matériau rigidifié par le froid pour obtenir une découpe nette.

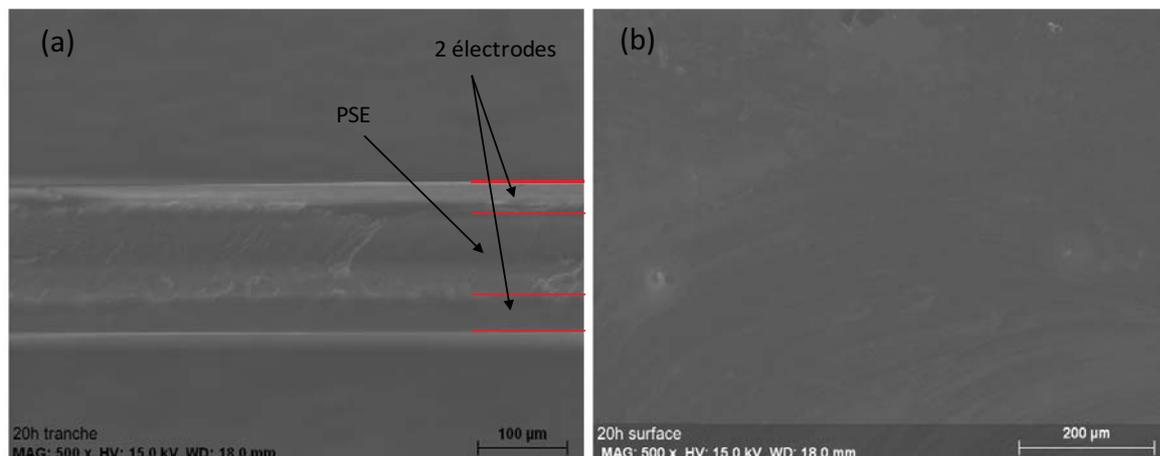


Figure 20 : Image MEB de (a) la tranche et (b) la surface du semi-RIPc.

L'image MEB de la tranche du semi-RIPc (Figure 20 a) montre trois couches parallèles distinctes, confirmant la structure tricouche de l'actionneur. Bien que distinctes, aucune séparation physique entre ces couches n'est observable. La surface du semi-RIPc (Figure 20 b) correspond à une électrode de PEDOT. Elle est complètement lisse. Or dans la littérature^{70,71}, le PEDOT synthétisé par voie chimique oxydante sur différents substrats présente une morphologie rugueuse comme représenté Figure 21.

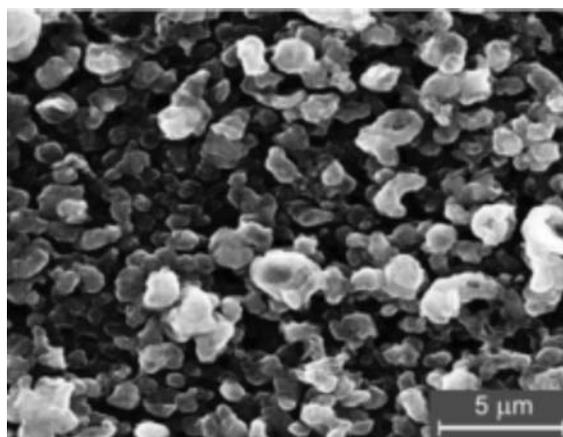


Figure 21 : Image MEB de la morphologie de surface du PEDOT synthétisé chimiquement sur une membrane PVDF.⁷⁰

Cette morphologie rugueuse est due à la croissance du PEDOT vers l'extérieur de la surface du substrat. La surface du semi-RIPc observée sur la Figure 20 (b) est lisse, ce qui indique que le PEDOT n'a pas été polymérisé sur la surface du PSE mais bien en profondeur. Le PEDOT est donc bien interpénétré au RIP et les électrodes sont donc composées à la fois de PEDOT et de RIP.

3. Localisation du PEDOT par le couplage EDX

a. Cartographie du PEDOT

L'analyse EDX permet d'identifier certains éléments chimiques et le couplage MEB-EDX permet de les localiser dans un échantillon. L'identification du soufre, uniquement présent dans le PEDOT, permet donc de cartographier les électrodes de PCE sur les images MEB. La Figure 22 représente l'analyse MEB-EDX du soufre sur la tranche du semi-RIPc.

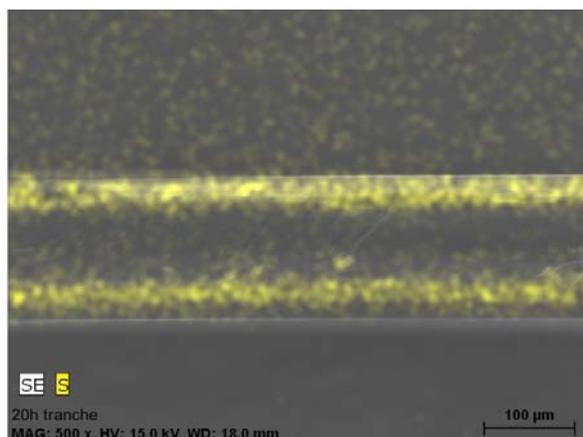


Figure 22 : Image MEB couplé à l'EDX de la cartographie du soufre (points jaunes) sur la tranche du semi-RIPc.

Les points jaunes sur la Figure 22 correspondent à l'élément soufre. Une densification de ces points est observée sur les deux couches externes du matériau. La présence de trois couches distinctes repérées précédemment sur l'image MEB (Figure 20 b) est donc une nouvelle fois confirmée grâce au couplage MEB-EDX (Figure 22) comme étant deux électrodes de PEDOT interpénétrées au SPE de part et d'autre du RIP. Le nuage de points en dehors de l'échantillon est simplement dû au bruit de fond lors de la mesure.

b. Caractérisation des électrodes de PEDOT

Le couplage de l'analyse MEB-EDX permet également d'établir le profil de concentration du matériau analysé. Le signal mesuré par EDX est proportionnel à la quantité de soufre analysée. L'intensité du signal est mesurée dans toute l'épaisseur du semi-RIPc.

Cette intensité permet ensuite de calculer la concentration locale en PEDOT, $C_{PEDOT\ locale}$, sur la tranche du matériau de la façon suivante :

- La masse volumique ρ ($g.cm^{-3}$) de l'échantillon est calculée à partir de la formule

$$\rho = \frac{m}{V}$$

où m (g) est la masse du matériau et V (cm^3) le volume (déterminé grâce aux dimensions de l'échantillon).

- En utilisant le pourcentage massique de PEDOT présent dans le matériau $\%_{PEDOT}$, déterminé par analyse élémentaire, la concentration globale en PEDOT dans le matériau $C_{PEDOT\ globale}$ ($g.cm^{-3}$) peut être estimé :

$$C_{PEDOT\ globale} = \%_{PEDOT} \times \rho.$$

- La concentration locale en PEDOT est alors déterminée par l'équation suivante :

Équation 2 : Calcul de la concentration locale en PEDOT

$$C_{PEDOT\ locale} = \frac{C_{PEDOT\ globale} \times I_{soufre\ locale}}{I_{soufre\ globale}}$$

où $I_{soufre\ locale}$ est l'intensité en soufre mesurée par l'EDX et $I_{soufre\ globale}$ est une moyenne de l'intensité en soufre sur l'ensemble du matériau.

La concentration locale en PEDOT dans le matériau est ainsi déterminée le long de l'épaisseur du matériau. La détermination du profil en PEDOT des électrodes permet également de mesurer leur épaisseur. Ce profil est représenté Figure 23.

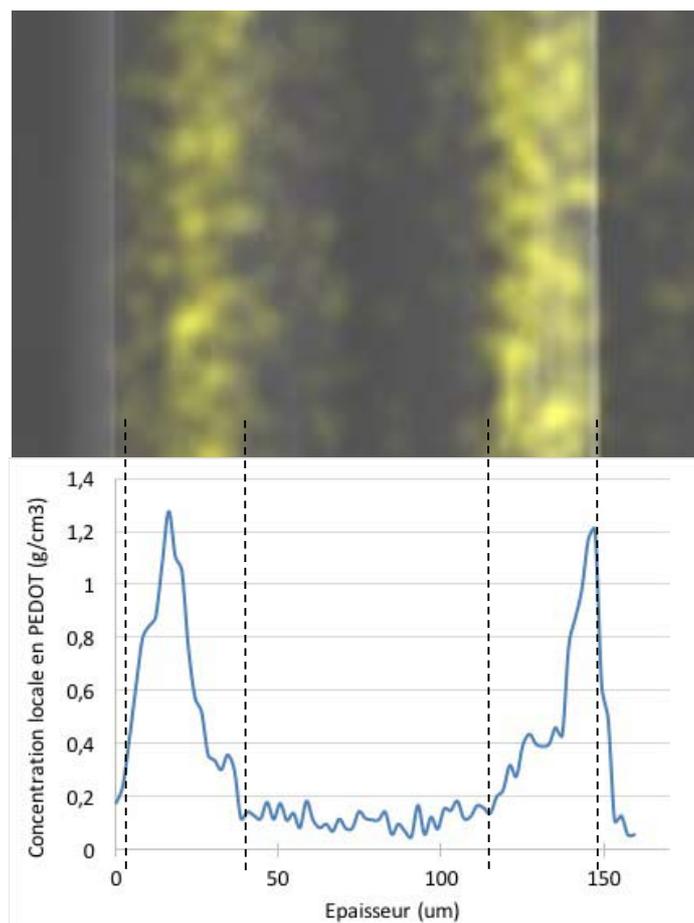


Figure 23 : Concentration locale en PEDOT dans l'épaisseur du semi-RIPC (20h de polymérisation chimique) avec une image de la tranche du semi-RIPC correspondante.

Deux pics d'une intensité de 1,2 et 1,25 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sont observés sur le graphique Figure 23. Ils sont aux deux extrémités du matériau et représentent les électrodes du semi-RIPC. Entre ces deux pics, la concentration en PEDOT fluctue légèrement autour d'une valeur de 0,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ce qui correspond au bruit de fond de l'appareil. Ces deux électrodes ont une épaisseur similaire de 35 μm environ. Ainsi ces électrodes ont relativement la même concentration, la même épaisseur et sont localisées de part et d'autre de l'épaisseur du matériau, ce qui confirme l'architecture de type pseudo-tricouche du semi-RIPC.

Cependant, la concentration retenue ci-dessus pour les électrodes correspond à la concentration maximale. Cette concentration n'est pas représentative de la concentration sur toute l'épaisseur de l'électrode. En effet, le profil des électrodes peut présenter (i) un pic de concentration suivi d'une diminution progressive en fonction de l'épaisseur (comme c'est le cas Figure 23), entraînant un gradient de PEDOT prononcé, ou bien, (ii) un plateau de concentration suivi d'une diminution immédiate de la concentration (Figure 24). De plus, la

valeur retenue lors de la mesure de l'épaisseur des électrodes (critère important pour la suite de ce manuscrit) peut être, selon les profils de concentration, sujette à discussion. L'interprétation et la comparaison des concentrations de deux paires électrodes différentes doit donc être menée avec discernement.

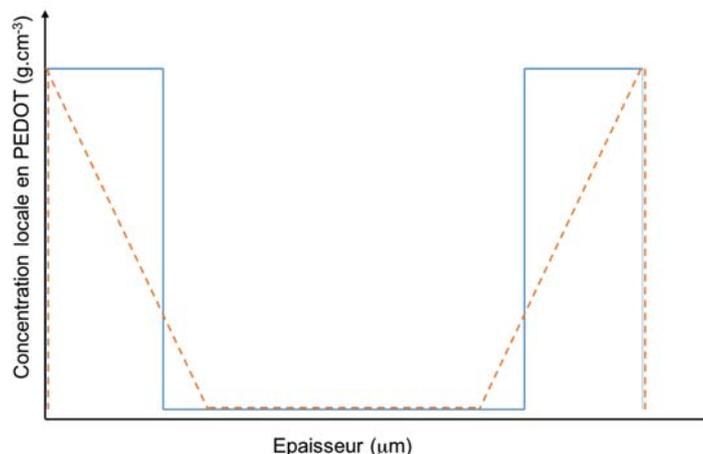


Figure 24 : Représentation schématique de la concentration locale en PEDOT dans l'épaisseur d'un semi-RIPC pour un profil où la concentration en PEDOT est homogène dans l'épaisseur des électrodes (en bleu, trait plein) et un profil où la concentration en PEDOT diminue graduellement dans l'épaisseur (en orange, trait pointillé).

IV. Analyses mécaniques

1. Incorporation de l'électrolyte au sein du PSE

La dernière étape pour la réalisation d'actionneurs fonctionnels consiste en l'incorporation de l'électrolyte au sein du semi-RIPC. Les travaux précédents ont montré que l'électrolyte est incorporé dans le matériau par les tranches du film, c'est à dire là où le PSE est directement accessible, et non pas par la surface du film présentant le PEDOT⁷². Les semi-RIPC sont immergés dans l'électrolyte et sont gonflés jusqu'à saturation. Le taux de gonflement en électrolyte de l'actionneur est déterminé par l'Équation 3 suivante :

Équation 3 : Equation du pourcentage massique d'incorporation de l'électrolyte dans le semi-RIPC.

$$\% \text{gonflement} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

où %gonflement est le pourcentage massique d'électrolyte incorporé dans l'actionneur, m_f est la masse finale de l'actionneur après incorporation de l'électrolyte et m_i est la masse initiale du semi-RIPC avant gonflement. Lorsque ce taux est constant dans le temps,

l'actionneur est considéré comme étant gonflé à saturation et prêt à être stimulé électriquement.

2. Détermination du module d'Young des matériaux

Le module d'Young d'un matériau peut être déterminé simplement grâce à loi de Hooke : $\sigma=Y\epsilon$, où σ est la contrainte en MPa, ϵ la déformation et Y le module d'Young en MPa. Plus le module d'Young sera élevé, plus le matériau sera rigide. Le module d'Young est mesuré par essai de traction. Le matériau est maintenu aux deux extrémités puis étiré à vitesse constante (ici $10\%.s^{-1}$) jusqu'à la rupture. La force (en N) exercée sur le matériau pour l'étirer et le déplacement (en mm) sont mesurés tout au long de l'expérience. En divisant la force par la section de l'échantillon et en divisant le déplacement par la longueur initiale de l'échantillon, la contrainte et la déformation sont obtenues respectivement. La courbe de la contrainte en fonction de la déformation est reportée Figure 25.

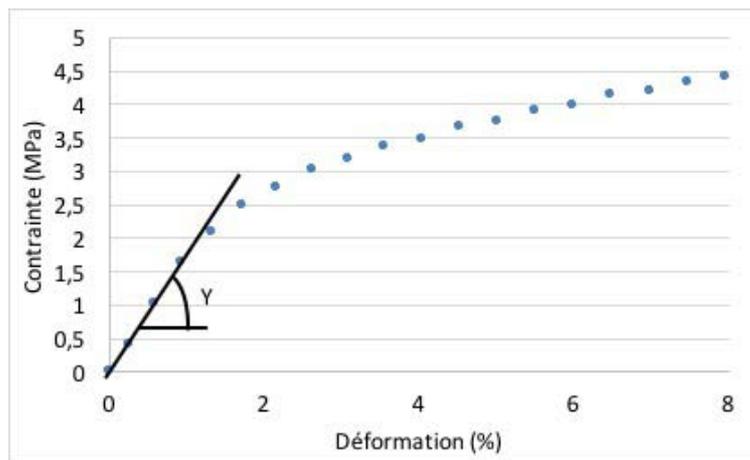


Figure 25 : Contrainte en fonction de la déformation d'un actionneur gonflé à saturation d'EMITFSI.

La pente à l'origine de la courbe correspond au module d'Young du matériau, ici égale à 162 MPa. A titre de comparaison, le module d'Young du caoutchouc nitrile est de 0,9MPa celui du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est de 2,3 GPa. Le semi-RIPc gonflé d'EMITFSI est donc relativement peu rigide mais reste plus rigide qu'un élastomère. La valeur de la déformation à la rupture pour ce type d'expérience n'est pas reproductible comme le montre la Figure 26. Trois essais de traction ont été réalisés sur trois échantillons d'une même synthèse et bien que les trois échantillons aient le même module, les pourcentages de déformation atteints à la rupture sont de 4,8%, 7% et 8%.

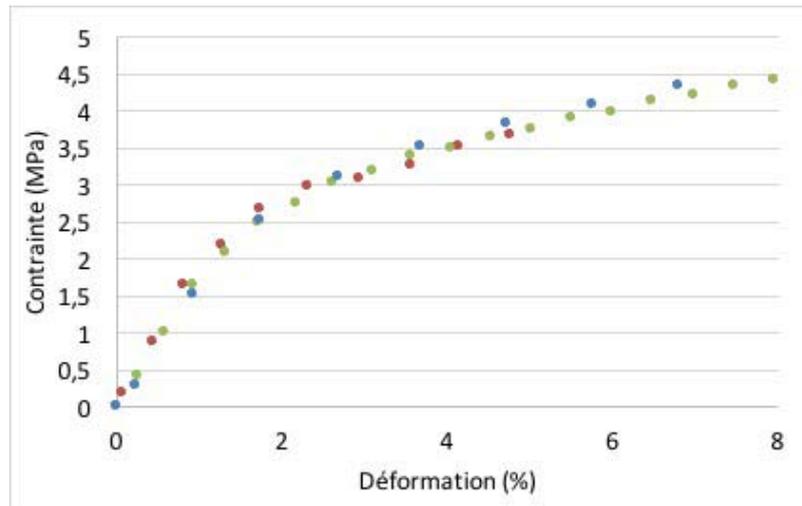


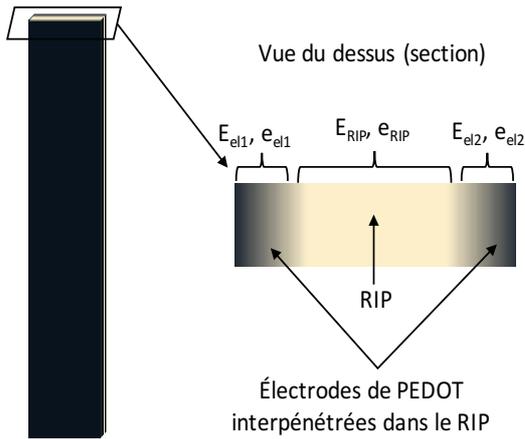
Figure 26 : Contrainte en fonction de la déformation de trois actionneurs gonflés d'EMITFSI.

Cette différence vient de la mise en forme du matériau pour cette caractérisation. En effet, lors de la découpe de l'échantillon pour la réalisation des éprouvettes de mesures, des microfissures peuvent apparaître. Ces microfissures peuvent potentiellement se propager lors de l'élongation, entraînant une rupture prématurée.

3. Détermination du module d'Young des électrodes de PCE

Le module d'Young des électrodes de PEDOT interpénétrées dans le RIP gonflé d'électrolyte (E_{el}) peut être déterminé à partir des essais de traction. Cette détermination n'a jamais été réalisée au laboratoire mais elle est nécessaire dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le module du semi-RIPc mesuré précédemment (E_{tot}) est fonction de chacune des couches constituant le matériau⁷³ selon l'équation (Figure 27).



$$E_{tot} \times e_{tot} = E_{el1} \times e_{el1} + E_{RIP} \times e_{RIP} + E_{el2} \times e_{el2}$$

Figure 27 : (A gauche) schéma représentatif d'un actionneur et coupe du dessus montrant les différentes couches du matériau et (à droite) équation reliant les différents modules et épaisseurs des couche et du matériau.

Dans le cas de l'exemple choisi, E_{RIP} est le module d'Young du RIP NBR/PEO 40/60 gonflé à saturation d'EMITFSI ($E_{RIP} = 1,2\text{MPa}$), e_{el} est l'épaisseur d'une électrode de PEDOT interpénétré dans le RIP déterminé par MEB-EDX et e_{RIP} correspond à l'épaisseur du RIP (déterminée en soustrayant l'épaisseur des électrodes à l'épaisseur totale du matériau). En isolant le module de l'électrode dans l'équation précédente, on obtient l'Équation 4 suivante :

Équation 4 : Equation du module d'Young des électrodes de PEDOT interpénétrées dans le RIP.

$$E_{el} = \frac{E_{tot} \times e_{tot} - E_{RIP} \times e_{RIP}}{2 \times e_{el}}$$

Le module d'Young d'une électrode de PEDOT pour l'actionneur de référence est donc de 513MPa. A titre de comparaison le module d'Young d'un film autosupporté de PEDOT/Polystyrènesulfonate de sodium (PSS) est de l'ordre de 2GPa⁷⁴. Cette dernière valeur est supérieure à celle des électrodes de PEDOT car celles-ci sont interpénétrées avec le RIP qui possède un module d'Young faible.

V. Analyses électrochimiques

L'actionneur étant un matériau électro-stimulable, différentes réponses électrochimiques caractéristiques sont étudiées lors de l'application d'une différence de potentiel (ddp). Cette ddp (de $\pm 2V$) est appliquée à l'aide de contacts électriques en cuivre, positionnés de part et d'autre de l'actionneur afin de connecter les deux électrodes de PEDOT sans créer de court-circuit entre elles. Ces contacts en cuivre sont chacun reliés à un potentiostat. Une des électrodes est identifiée arbitrairement comme électrode de travail ou WE (étant donné que les électrodes sont identiques) et l'autre électrode correspond alors à la contre-électrode (CE). La pseudo-référence (Ref) est court-circuitée à la CE. Lors de l'application d'une ddp positive, l'électrode de travail sera oxydée. Un schéma représentatif du montage expérimental est reporté Figure 28.

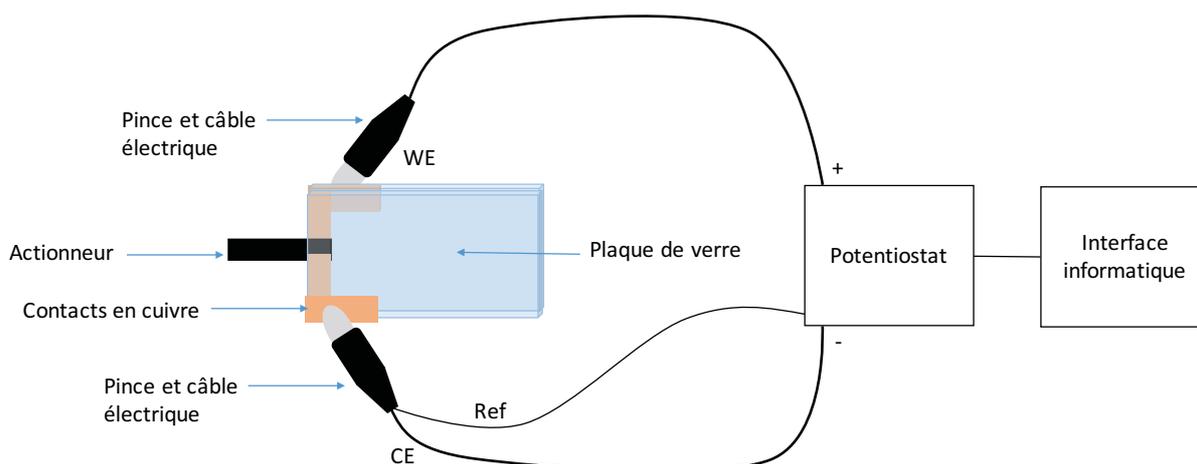


Figure 28 : Schéma du montage expérimental pour stimulation électrique d'un actionneur ; oxydation de la WE.

L'actionneur est encastré à l'une de ses extrémités, laissant l'autre extrémité libre d'effectuer un mouvement (système appelé « poutre encastrée-libre »). Une interface informatique permet de commander le potentiostat mais également de collecter les réponses électrochimiques et notamment le courant et la charge. Les courbes présentées dans la suite de cette partie correspondent aux réponses électrochimiques de l'électrode de travail.

1. Analyse de la réponse en courant de l'actionneur

Lors de l'application d'une ddp aux électrodes de l'actionneur, l'évolution du courant en fonction du temps est enregistrée. Durant l'oxydation de l'électrode de travail, un pic de courant de forte intensité est observé, suivi d'une diminution de ce courant. Ce profil de courant est caractéristique de ceux observés dans le cas des supercondensateurs de type I⁷⁵. En effet, lorsque l'électrode est oxydée et que la réaction électrochimique est complète, il n'y a plus de courant consommé et un retour à 0A, plus ou moins rapide, est observé. Un retour incomplet à 0A correspond à une consommation continue d'électricité due à un courant circulant dans l'épaisseur du matériau (court-circuit). Ces différentes réponses en courant sont représentées Figure 29.

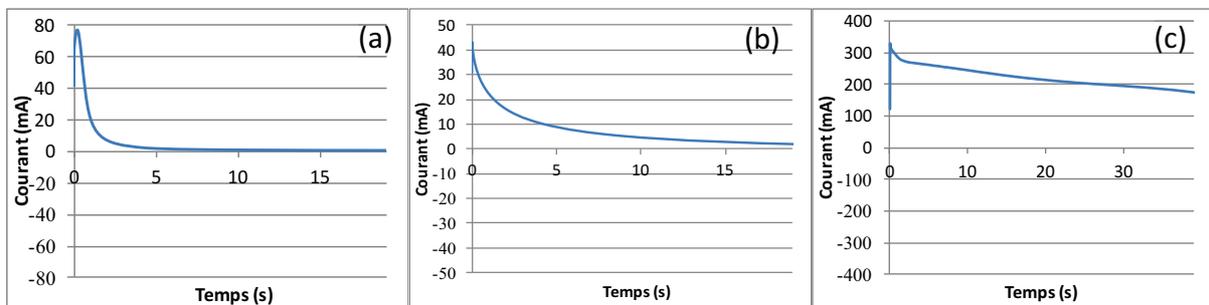


Figure 29 : Courbes de courant en fonction du temps avec (a) un retour à 0A rapide ($f : 2,5 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$), (b) un retour à 0A plus lent ($f : 1,7 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$) et (c) pas de retour à 0A ($f : 1,25 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$). ddp : 2V.

En comparant la courbe Figure 29 (a) et (b), on observe un pic de courant beaucoup plus fin sur la figure (a) que sur la (b), indiquant un système plus rapide sur la figure (a). La vitesse de réponse du système peut dépendre de plusieurs paramètres tels que la vitesse de diffusion des ions, la concentration en PEDOT dans l'électrode ou encore la qualité de l'interface contact électrique/électrodes de l'actionneur. Sur la courbe Figure 29 (c), le courant n'atteint pas 0A, un courant résiduel de 150 ou -100 mA est observé et est appelé courant de fuite. Ce courant de fuite est dû à un court-circuit entre les deux électrodes. Ce court-circuit provient généralement d'une percolation du PEDOT dans l'épaisseur de l'actionneur, laissant apparaître un chemin de conduction électronique entre les électrodes. Plus le courant résiduel sera élevé, plus le court-circuit sera important. Il est important de noter ici que la présence d'un court-circuit prononcé empêchera les électrodes d'atteindre des degrés d'oxydation différents, conduisant ainsi à un non-fonctionnement de l'actionneur. Enfin, l'intensité du pic de courant peut varier d'une synthèse à l'autre en fonction de la quantité de PEDOT présent et de la vitesse de réponse du système.

La ddp est appliquée sous forme de créneaux de potentiels en inversant la polarité des électrodes de l'actionneur par intervalles de temps. Lorsque la polarité est inversée, l'électrode oxydée est alors réduite ce qui explique l'inversement du pic de courant (Figure 30).

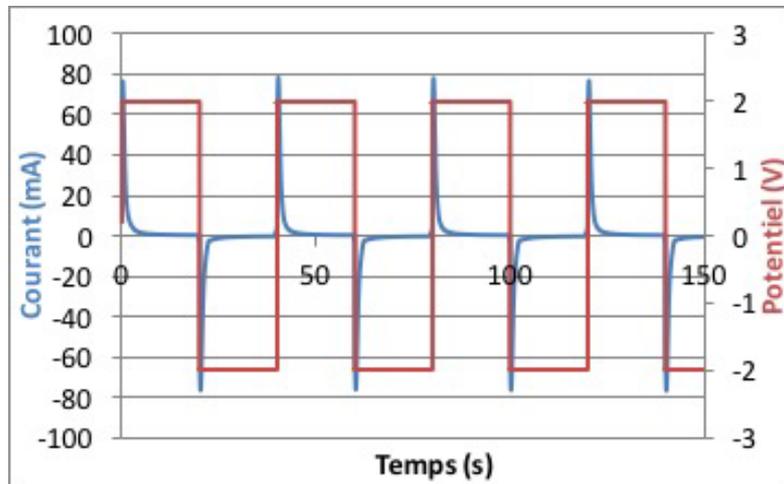


Figure 30 : Courbe de courant et de potentiel en fonction du temps d'un actionneur gonflé d'EMITFSI.

2. Mesure de la charge des électrodes

Lors de l'oxydation du PEDOT par application de la ddp, l'électrode va se charger et va être capable de conserver cette énergie. La charge Q de l'électrode est reliée au courant i (en mA) selon l'Équation 5 suivante :

Équation 5 : Relation entre intensité du courant et charge.

$$Q = i \cdot t$$

avec Q la charge (en mC) et t le temps (s). La charge peut donc être mesurée lors de l'application de la ddp (Figure 31).

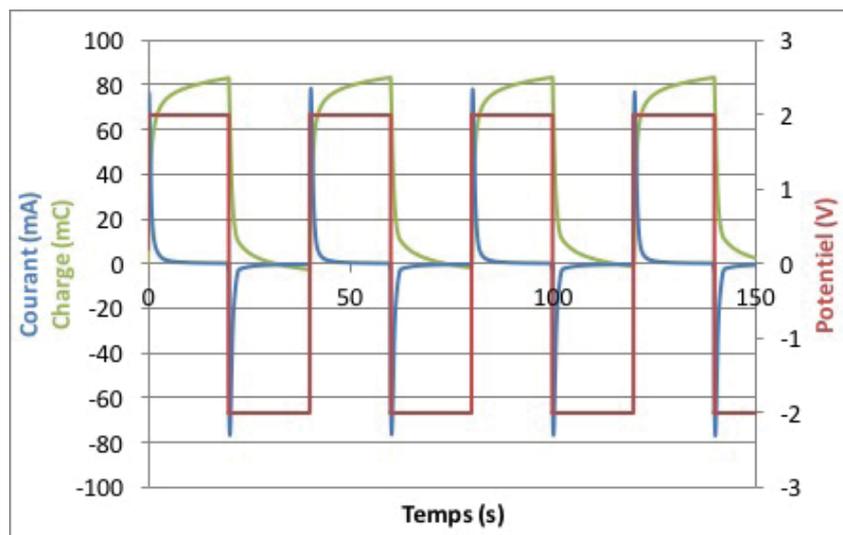


Figure 31 : Courbe de potentiel, de courant et de charge en fonction du temps d'un actionneur gonflé d'EMITFSI.

L'électrode de travail se charge lors de l'application du potentiel de +2V. En théorie, elle est complètement chargée lorsque la courbe de charge atteint un plateau. Ici, sur la Figure 31, la charge n'atteint pas de plateau du fait d'un faible courant résiduel. En effet, si le courant n'est pas parfaitement nul après la réaction d'oxydation, la charge n'est pas constante. Lors de l'inversement de la polarité de la WE, cette dernière est réduite et se décharge, ce qui se traduit par une diminution de la courbe de la charge. La charge totale de l'actionneur correspond donc à la valeur pic à pic de la courbe $Q=f(t)$. En effet, comme le montre le schéma Figure 32, lors du passage de +2V à -2V, la WE passe d'un état complètement chargé (oxydé) à un état complètement déchargé (neutre). Le phénomène inverse a lieu de façon concomitante au niveau de la contre-électrode. La charge maximum de l'actionneur n'excède donc jamais la charge complète d'une électrode.

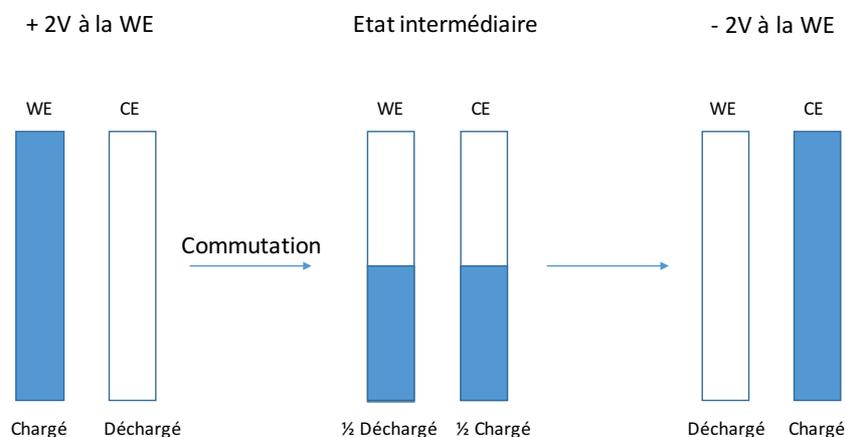


Figure 32 : Schéma représentatif de la charge et décharge des deux électrodes de l'actionneur.

3. Détermination de la densité de charge

La densité de charge (ρ) correspond à la quantité de charges injectables dans un volume donné d'électrode. La déformation de l'électrode est directement reliée à ce paramètre⁷⁶. En effet, plus la quantité de charges injectables dans un même volume d'électrode est grande, plus le nombre d'ions insérés/expulsés sera grand, et plus la déformation sera importante. La densité de charge est calculée selon l'Équation 6 suivante :

Équation 6 : Equation de la densité de charge.

$$\rho = \frac{Q}{V}$$

où ρ (en $C.m^{-3}$) est la densité de charge, Q la charge totale du système (en C) et V le volume d'une électrode (en m^3). La valeur type de la densité de charge pour un semi-RIP conducteur gonflé d'EMITFSI est de $7,4.10^7 C.m^{-3}$. A titre de comparaison, l'ordre de grandeur de ρ décrit dans la littérature⁷⁶ pour des actionneurs à base de Polypyrrole est de $10^7 C.m^{-3}$.

VI. Analyses électrochimiques-mécaniques

Par définition, une réponse mécanique de l'actionneur est observée lors de l'application d'un stimulus électrique. Cette réponse mécanique peut être caractérisée en termes de déformation libre et de force bloquante générées par l'actionneur. Les analyses de ces performances sont décrites dans la partie qui suit.

1. Mesure de la déformation libre de l'actionneur par capteur laser

La déformation libre accomplie par l'actionneur peut être déterminée à l'aide d'un capteur laser qui mesure la distance en fonction du temps entre l'actionneur et le capteur laser. Ainsi, lorsque l'actionneur se déforme en direction du capteur laser, la distance diminue et inversement lorsqu'il se déforme dans le sens opposé. Pour un matériau se déformant en flexion, le déplacement mesuré est dépendant à la fois de la géométrie de

l'échantillon (épaisseur) et du placement du capteur laser par rapport à son point d'encastrement. Ainsi, il est généralement préféré d'exprimer le déplacement libre sous forme d'une différence de déformation des électrodes (en %) afin de comparer les résultats entre eux et avec ceux de la littérature. Pour une « poutre encastrée-libre », la différence de déformation des électrodes $\Delta\varepsilon$ est calculée selon une équation dérivée de la théorie des poutres, telle que proposée par T.Sugino et al.⁷⁷ (Équation 7) :

Équation 7 : Equation de la différence de déformation des électrodes pour une poutre encastrée-libre.

$$\Delta\varepsilon = \frac{2 \times D \times w}{(L^2 + D^2)} \times 100$$

où D représente la moitié du déplacement total de l'actionneur (soit le déplacement au niveau du point de mesure entre la position de l'actionneur au repos et une position maximale à l'état déformé) en mm, w l'épaisseur de l'échantillon en mm, et L la distance entre les contacts et le laser (fixée ici à 3mm pour ne pas sortir de la gamme du capteur laser) comme schématisé sur la Figure 33.

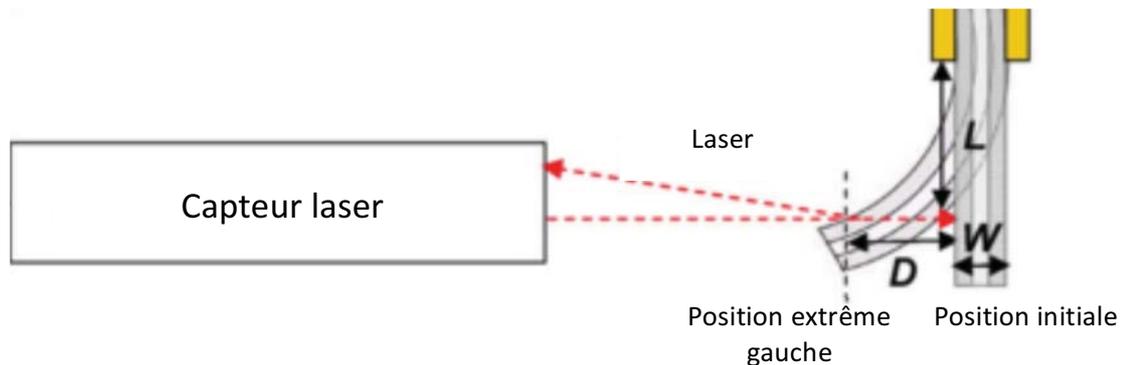


Figure 33 : Schéma expérimental de mesure de la déformation libre d'un actionneur par capteur laser.

Pour mieux comprendre le concept de différence de déformation des électrodes et comment sont traitées les données du capteur laser, un schéma explicatif est présenté Figure 34. Il montre les variations de longueurs de chacune des électrodes en fonction de la position de l'actionneur.

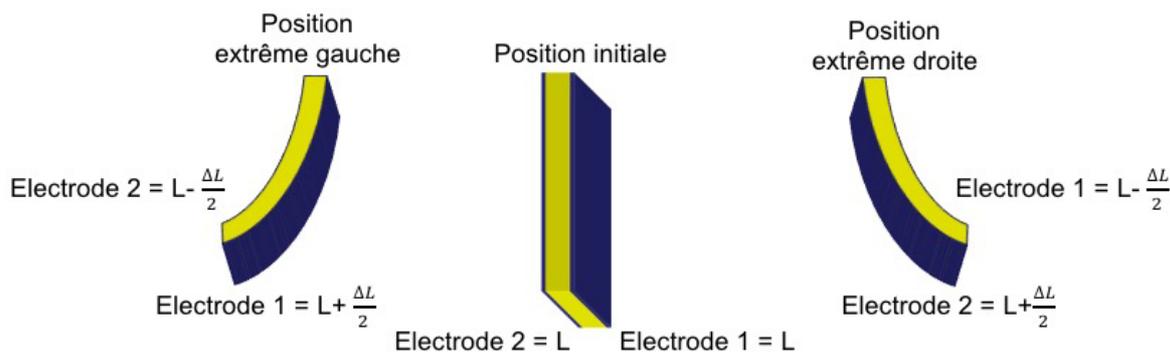


Figure 34 : Schéma de déformation d'un actionneur dans ses positions extrêmes et longueurs des électrodes correspondantes.

Lorsque l'actionneur est dans sa position initiale (repos), les deux électrodes sont dans un état d'oxydation intermédiaire et équivalent et présentent une longueur intermédiaire L . Lors de l'application d'une ddp, l'actionneur va se fléchir d'un côté du fait de la contraction d'une électrode et de l'expansion de l'autre. Dans cette nouvelle position de l'actionneur, une électrode se contracte et atteint donc sa longueur minimale ($L - \frac{\Delta L}{2}$) et l'autre s'allonge pour atteindre sa longueur maximale ($L + \frac{\Delta L}{2}$). La différence maximale de longueur entre les deux électrodes dans chacune des positions extrêmes est donc atteinte et est égale à ΔL . En considérant les électrodes comme équivalentes l'une de l'autre, cette différence maximale de longueur entre les électrodes 1 et 2 correspond donc également à la différence de longueur maximale que pourrait atteindre une seule électrode considérée séparément, entre son état neutre et son état oxydé. La différence de déformation $\Delta \epsilon$ (sous-entendu « entre les deux électrodes ») telle que calculée par l'équation de Sugino est donc équivalente à la déformation maximale $\Delta \epsilon = \Delta L / L$ que peut atteindre une électrode de l'actionneur. Cette approche permet ainsi de mesurer et comparer les capacités de déformation des électrodes pour les actionneurs synthétisés, indépendamment de la géométrie des dispositifs.

La différence de déformation $\Delta \epsilon$ des électrodes est donc calculée et reportée en fonction du temps (Figure 35). La différence de déformation maximale des électrodes correspond donc à la valeur de la position initiale (0%) à une des positions extrêmes de l'actionneur. Elle est typiquement de 2%⁴⁷ pour un actionneur pseudo-tricouche à base de PEDOT gonflé d'EMITFSI.

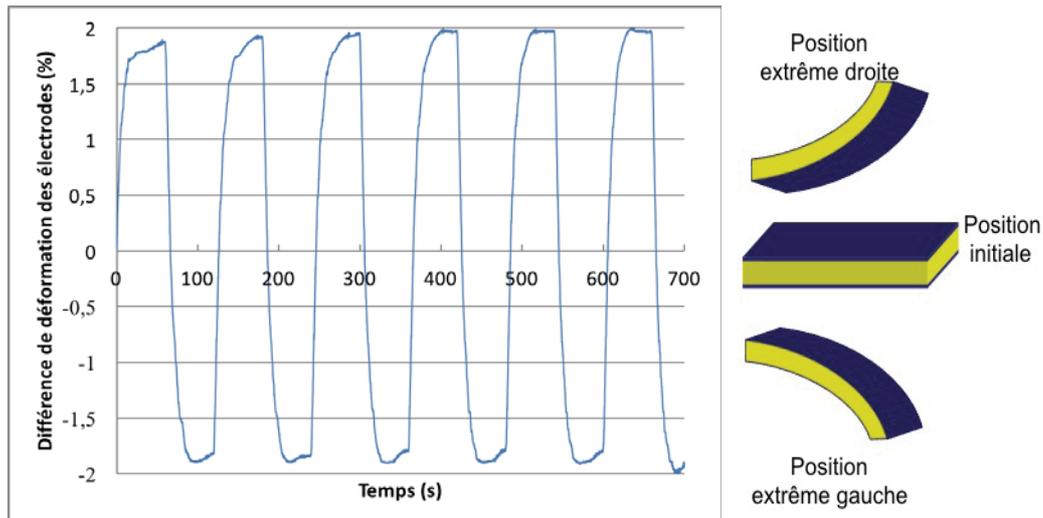


Figure 35 : Courbe de la différence de déformation en fonction du temps d'un actionneur et positions correspondantes de l'actionneur.

2. Mesure de la déformation par BipCam®

Au cours de ces travaux de thèse, les performances en actionnement ont été nettement améliorées par rapport à l'actionneur de référence. La mesure de la déformation par capteur laser n'était donc plus possible car la courbure était tellement importante que l'extrémité libre venait interrompre le faisceau du laser. Une méthode alternative a été spécialement mise en place pour permettre de mesurer les grandes déformations. La société Brain Vison System (BVS), a développé une caméra, appelée BipCam®, capable de détecter un point mobile et d'en suivre les coordonnées en temps réel. Si sa précision (limitée par la résolution de l'image) n'égale pas celle du laser pour les petites déformations (résolution de $3\mu\text{m}$), elle est cependant correcte pour des déformations plus importantes. Le montage expérimental est schématisé Figure 36. La BipCam® est placée face à la tranche de l'actionneur, sur laquelle un point rouge (pour un maximum de contraste) a été déposé à 3mm des contacts électriques.

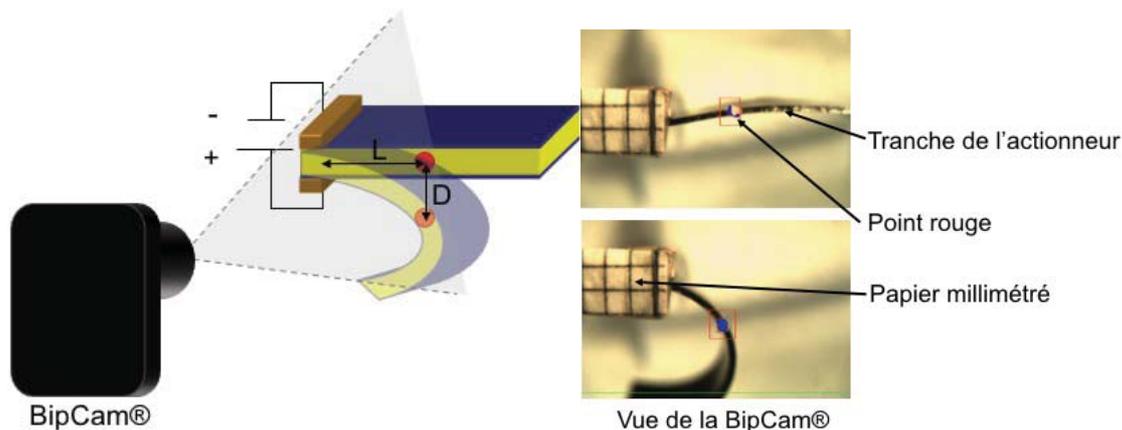


Figure 36 : Schéma expérimental de mesure de la déformation libre d'un actionneur par BipCam® et vue de la BipCam®.

Lors de l'application de la ddp, l'actionneur va se déformer et le point rouge situé sur sa tranche (apparaissant bleu à l'image) va se déplacer. La BipCam® va alors enregistrer les coordonnées (x;y) de ce point en temps réel. Une analyse d'image permet de déterminer l'échelle, grâce au papier millimétré, permettant la conversions des coordonnées (x;y) en coordonnées en millimètres. Avec toutes ces informations, les distances L et D peuvent être calculées à tout instant et la formule de l'Équation 7 décrite précédemment peut être appliquée pour calculer la différence de déformation $\Delta\epsilon$ des électrodes (Figure 37). Pour des déformations intermédiaires, les deux méthodes de mesure par laser et par Bipcam donnent des résultats identiques, ce qui a permis de valider cette nouvelle technique de mesure.

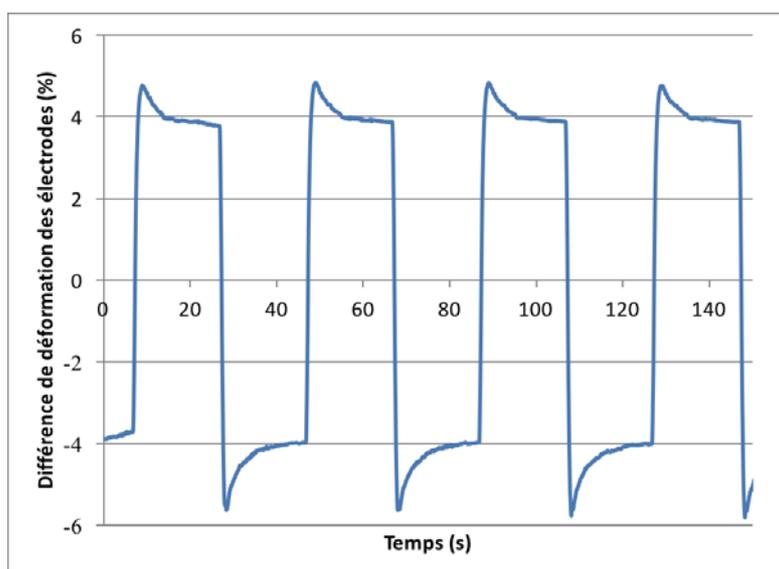


Figure 37 : Différence de déformation des électrodes d'un actionneur type tricouche gonflé de LiTFSI/CP (1M) mesurée par BipCam en fonction du temps.

3. Détermination du rapport déformation/charge

La déformation d'un PCE est directement proportionnelle à la charge électrique consommée Q dans le processus d'oxydo-réduction. En reportant l'évolution de la déformation d'une électrode de PCE, $\Delta\varepsilon$, en fonction de la densité de charge consommée dans cette électrode, $\rho=Q/V$, il est possible de représenter graphiquement la relation entre la stimulation électrique appliquée et la réponse mécanique du PCE (Figure 38).

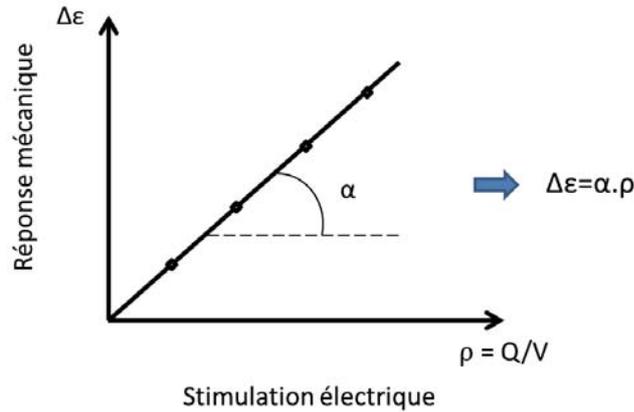


Figure 38 : représentation schématique de l'évolution de la déformation d'une électrode de PCE en fonction de la densité de charge consommée.

La droite obtenue présente une pente α dont l'unité est m^3/C . Ce paramètre α est nommé « rapport déformation/charge » (connu en anglais sous le nom *strain-to-charge ratio*) et est une valeur empirique introduite pour la première fois en 2001 par J. Madden et al.⁷⁶. Le rapport α quantifie la variation de volume élémentaire (en m^3) de l'électrode pour un coulomb consommé et caractérise donc le couplage électromécanique d'un PCE donné en présence d'un électrolyte donné. Cette grandeur n'a jamais été déterminée pour les actionneurs semi-RIPc développés au laboratoire. Etant nécessaire pour ces travaux de thèse, le rapport α a été calculé pour chacun des échantillons synthétisés. Il est possible de déterminer expérimentalement α d'après l'Équation 8.

Équation 8 : Calcul du rapport déformation/charge α (m^3/C) en fonction de la déformation calculée d'une électrode de PCE et la densité de charge consommée (C/m^3).

$$\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\rho}$$

où $\Delta\varepsilon$ est la différence de déformation des électrodes, ρ (en $C.m^{-3}$) la densité de charge de l'électrode et α ($m^3.C^{-1}$) est le rapport déformation/charge.

Lors de l'oxydation de l'électrode ($Q > 0$), la variation de volume observée pourra être une expansion de volume ou une contraction de volume, selon que les anions ou les cations soient impliqués dans le mécanisme. En conséquence, le signe de $\Delta\varepsilon$ sera respectivement positif ou négatif. Ainsi, lors d'une expansion de volume au cours de l'oxydation (mouvement d'anions), α sera positif. A l'opposé, lors d'une contraction de volume au cours d'une oxydation, α sera négatif.

La valeur de α déterminée pour un actionneur semi-RIPc gonflé d'EMITFSI, en valeur absolue, est de $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. A titre de comparaison, l'ordre de grandeur de α décrits dans la littérature⁷⁶ pour des actionneurs à base de Polypyrrole est, en valeur absolue, de $10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$.

4. Mesure de la force bloquante de l'actionneur

Lorsque l'actionneur se déplace il génère une force. Cette force peut être mesurée à l'aide d'un capteur de force. Cet appareil est composé d'un bras réglable qui sera placé contre l'actionneur lorsque ce dernier est dans une position déformée « haute » comme schématisé sur la Figure 39.

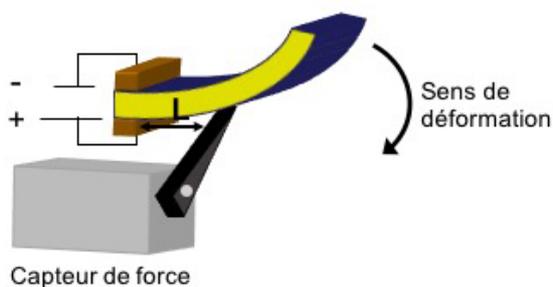


Figure 39 : Schéma expérimental de mesure de la force bloquante d'un actionneur par capteur de force.

Le bras du capteur de force est positionné à une distance $L=3\text{mm}$ des contacts électriques, en dessous de l'échantillon. Le capteur est paramétré de façon à rester immobile lorsqu'une force lui est appliquée. Ainsi lorsque l'échantillon va être stimulé électriquement, il va appuyer sur le bras du capteur et celui-ci va mesurer la force générée. Plus précisément, le capteur mesure la masse appliquée par l'actionneur. En multipliant cette masse par l'accélération de la pesanteur g ($9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), la force de l'actionneur est calculée (en mN) et est fonction du potentiel appliqué (Figure 40).

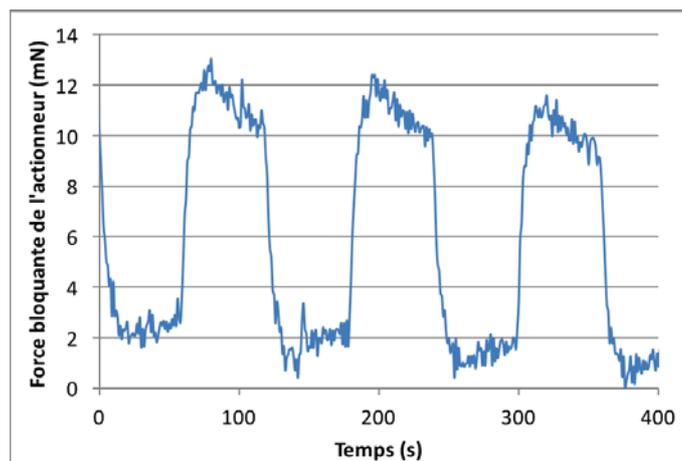


Figure 40 : Courbe de force bloquante de l'actionneur en fonction du temps.

La force bloquante mesurée correspond à la force pic à pic générée par l'actionneur. Dans l'exemple donné sur la Figure 40, la force bloquante de l'actionneur est de 11mN.

VII. Conclusion

Ce premier chapitre a servi à établir les bases nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. Une brève chronologie sur l'évolution des actionneurs à base de PCE a permis de comprendre l'origine des matériaux pseudo-tricouches utilisés dans la suite de ce manuscrit. Leur synthèse a été abordée étape par étape, en commençant par la synthèse du RIP à base de PEO/NBR en proportion massique 60/40. Puis la synthèse des électrodes de PEDOT par voie chimique oxydante dans le FeCl_3 aq. pendant 20h à 22°C a été décrite. Nous avons ensuite étudié la répartition du PEDOT au sein du matériau en combinant une analyse par MEB-EDX avec l'analyse élémentaire du soufre. Cette étude a permis de conclure sur la nature pseudo-tricouche du semi-RIPc car le PEDOT est bien localisé aux bords de la membrane PSE tout en étant interpénétré au RIP. Les analyses mécaniques permettent de déterminer le module d'Young des matériaux ainsi que celui des électrodes. L'incorporation de l'électrolyte (EMITFSI ou LiTFSI/CP) au sein du matériau finalise la conception de l'actionneur. Enfin, les différentes caractérisations électrochimiques et électromécaniques donnent accès aux réponses électriques et mécaniques des actionneurs. Les différentes méthodes permettant ces analyses ont également été décrites.

- ¹ M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson, J. Smith, *Smart Materials and Structures*, 7, p.R15, 1998 .
- ² I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, *Electro- chimica Acta*, 54, p.1762, 2009 .
- ³ T. Sugino, K. Kiyohara, K. Asaka, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, p.179, 2009.
- ⁴ Y. Osada, *Polymer Physics*, (pp 1-46), 1987.
- ⁵ R.H. Baughman, *Science*, 284, p.1340, 1999.
- ⁶ A.François, *Thèse de l'Université de Joseph Fourier* (2003)
- ⁷ Joo, J. & Epstein, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2278–2280 (1994).
- ⁸ Ouyang, J. & Yang, Y. Conducting polymer as transparent electric glue. *Adv. Mater.* **18**, 2141–2144 (2006).
- ⁹ Unsworth, J., Lunn, B. A., Innis, P. C. & Jin, Z. Technical review : Conducting polymer electronics. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **3**, 380–395 (1992).
- ¹⁰ Baughman, R. H. Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.* **78**, 339–353 (1996).
- ¹¹ Partridge, A. C., Jansen, M. L. & Arnold, W. M. Conducting polymer-based sensors. *Mater. Sci. Eng. C* **12**, 37–42 (2000).
- ¹² Sapp, S. A., Sotzing, G. A., Reddinger, J. L. & Reynolds, J. R. Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films. *Adv. Mater.* **8**, 808–811 (1996).
- ¹³ M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic metals*, 73, p.247, 1995.
- ¹⁴ Q. Pei & O. Ingnas, *Solid State Ionics*, 60, p.161, 1993
- ¹⁵ T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *Journal of physical organic chemistry*, 9, p.381, 1996
- ¹⁶ M.J. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker, D.C. Bott, *Solid state communications*, 68, p.1055, (1988).
- ¹⁷ B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 1980.
- ¹⁸ M. Kertesz, F. Vonderviszt, S. Pekker, *Chemical Physics Letters*, 90, p.430, 1982.
- ¹⁹ R.H. Baughman et al, *Physical review B*, 46, p.10515, 1992.
- ²⁰ M.J. Winokur, P. Wamsley, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules*, 24, p.3812, 1991.
- ²¹ Gandhi, M. R., Murray, P., Spinks, G. M. & Wallace, G. G. Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole. *Synth. Met.* **73**, 247–256 (1995).
- ²² Lopez, C., Mendes Viegas, M. F., Bidan, G. & Vieil, E. Comparison of ion exchange properties of polypyrrole with and without immobilized dopants by optical beam deflection. *Synth. Met.* **63**, 73–78 (1994).
- ²³ Reynolds, J. R., Pyo, M. & Qiu, Y. J. Cation and Anion Dominated Ion Transport During Electrochemical. *Synth. Met.* **57**, 1388–1395 (1993).
- ²⁴ Naoi, K., Lien, M. & Smyrl, W. Quartz Crystal Microbalance Study - Ionic Motion Across Conducting Polymers. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 440–445 (1991).
- ²⁵ Pei, Q. & Ingnas, O. Electrochemical Applications of the Bending Beam Method .1. Mass-Transport and Volume Changes in Polypyrrole During Redox. *J. Phys. Chem.* **96**, 10507–10514 (1992).

- ²⁶ Schmidt, V. M., Barbero, C. & K??tz, R. The ion exchange in polypyrrole in aqueous electrolytes. A probe beam deflection study of the effect of fixed negative charges. *J. Electroanal. Chem.* **352**, 301–307 (1993).
- ²⁷ Matencio, T., De Paoli, M. A., Peres, R. C. D., Torresi, R. M. & Cordoba de Torresi, S. I. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. *Synth. Met.* **72**, 59–64 (1995).
- ²⁸ Sonoda, Y., Takashima, W. & Kaneto, K. Characteristics of soft actuators based on polypyrrole films. *Synth. Met.* **119**, 267–268 (2001).
- ²⁹ Qi, B., Lu, W. & Mattes, B. R. Strain and energy efficiency of polyaniline fiber electrochemical actuators in aqueous electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6222–6227 (2004).
- ³⁰ E. Smela, *Advanced Materials*, 7, p.22, 2003.
- ³¹ E. Smela, W. Lu, B. R. Mattes, Polyaniline actuators. *Synth. Met.* 151, 25–42 2005.
- ³² K. Yamato, K. Kaneto, *Anal. Chim. Acta.* 568, 133–137 2006.
- ³³ J.L. Bredas, R.R. Chance, , *Kluwer Academic* p 63, 1990.
- ³⁴ R.H. Baughman, L.W. Shacklette et al, *Conjugated polymeric materials*, 182, p.559, 1990.
- ³⁵ T.F Otero, & M.T Cortes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1), 152-156, 2003.
- ³⁶ J. Rodriguez, H.J Grande, T.F Otero, & H.S Nalwa, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, 1997.
- ³⁷ T.F. Otero, S. Villanueva, M.T. Cortes et al, *Synthetic metals*, 119, p.419, 2001.
- ³⁸ K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 71, p.2211, 1995.
- ³⁹ F. García-Córdova, L. Valer, Y. Ismail, & T.F Otero, *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17265-17272, 2011.
- ⁴⁰ Y. Min, A.G. Mac Diarmid, K. Kaneto, *Polymer materials sciences*, 71, p.713, 1994.
- ⁴¹ T.W. Lewis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, D. De Rossi, M. Pachetti, *Polymer Reprints*, 38, p.520, 1997.
- ⁴² J.M. Sansinena, V. Olazabal, T.F. Otero et al, *Chemical Communications*, 22, p.2217, 1997.
- ⁴³ Dezhi Zhou, Geoffrey M. Spinks a Gordon G. Wallace et al, *Electrochimica Acta* 48, 2003.
- ⁴⁴ John D. Madden, Derek Rinderknecht et al, *Sensors and Actuators A* 133, 210–217, 2007.
- ⁴⁵ A.D. Jenkins, P. Kratochvfl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure Appl. Chem*, 68 p.2305, 1996.
- ⁴⁶ LH Sperling, Klempler D, Utracki LA, *Advances in chemistry series*, 239, 3-38, 1994.
- ⁴⁷ Festin, N. Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. (Université de Cergy Pontoise, 2012).
- ⁴⁸ C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.696, 2007.
- ⁴⁹ C. Gauthier, C. Plesse, F. Vidal, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.7476, 2007.
- ⁵⁰ F. Vidal, C. Plesse, H. Randriamahazaka, D. Teyssié, C. Chevrot, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 448, p.95, 2006.
- ⁵¹ F. Vidal et al, *Synthetic Metals*, 156, p.1299, 2006.
- ⁵² H. Randriamahazaka, C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, C. Chevrot, D.Teyssié, *Proceedings of SPIE*, 5385, p.294, 2004.
- ⁵³ A.Maziz, thèse, Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques : vers l'intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d'élaboration, *Université de Cergy-Pontoise*, 2014.

- ⁵⁴ Plesse, C., Vidal, F., Randriamahazaka, H., Teyssié, D. & Chevrot, C. Synthesis and characterization of conducting interpenetrating polymer networks for new actuators. *Polymer (Guildf)*. **46**, 7771–7778 (2005).
- ⁵⁵ T. Furukawa, K. Yoneya, Y. Takahashi, K. Ito, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 45, p.1443, 2000.
- ⁵⁶ G. Heywang and F. Jonas *F Adv. Mater*, vol 4, 1992.
- ⁵⁷ I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, & F. Jonas, *Chemical physics*, 194(1), 207-213, 1995.
- ⁵⁸ L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. Reynolds Jr, *Adv. Mater*, 2000.
- ⁵⁹ F. Vidal, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, *Synth Met*, 142, 287–291, 2004.
- ⁶⁰ M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi, Y. Lee, *Smart Materials and Structures*, 16, p.S237, 2007.
- ⁶¹ M. Cho, H. Seo, J. Nam, H. Choi, J. Koo, Y. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128, p.70, 2007.
- ⁶² M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi et al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119, p.621, 2006.
- ⁶³ C. Plesse et al, *Smart Mater. Struct.* 20, 124002, 2011.
- ⁶⁴ N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, F. Vidal, *Smart Materials and Structures*, 22(10), 104005, 2013.
- ⁶⁵ N. Festin et al, *Procedia Comput. Sci.* 7, S4–S7 2011.
- ⁶⁶ Maziz, A, Plesse, C, Soyer, C, Chevrot, C, Teyssié, D, Cattan, E, & Vidal, F, *Advanced Functional Materials*, 24(30), 4851–4859, 2014.
- ⁶⁷ Plesse, C. *et al.* Poly(ethylene oxide)/polybutadiene based IPNs synthesis and characterization. *Polymer (Guildf)*. **48**, 696–703 (2007).
- ⁶⁸ Seki, S. *et al.* Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10228–10230 (2006).
- ⁶⁹ Vidal, F., Popp, J. F., Plesse, C., Chevrot, C. & Teyssié, D. Feasibility of Conducting Semi-Interpenetrating Networks Based on a Poly(ethylene oxide) Network and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Actuator Design. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3569–3577 (2003).
- ⁷⁰ Temmer, R. *et al.* In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT–PPy composites. *Smart Mater. Struct.* **22**, 104006 (2013).
- ⁷¹ Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K. & Béguin, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *J. Power Sources* **153**, 413–418 (2006).
- ⁷² Festin, N. Elaboration d’actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. (Université de Cergy Pontoise, 2012).
- ⁷³ Younis, C., Bourkas, G., Prassianakis, I., Kytopoulos, V. & Sideridis, E. Estimation of elastic moduli of particulate composites by new models and comparison with moduli measured by tension, dynamic, and ultrasonic tests. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2010**, (2010).
- ⁷⁴ Lang, U., Naujoks, N. & Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.* **159**, 473–479 (2009).
- ⁷⁵ Randriamahazaka, H., Plesse, C., Teyssié, D. & Chevrot, C. Charging/discharging kinetics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid under galvanostatic conditions. *Electrochim. Acta* **50**, 4222–4229 (2005).
- ⁷⁶ Madden, J. Polypyrrole actuators: modeling and performance. *SPIE’s 8th ...* **4329**, 72–83 (2001).

⁷⁷ Sugino, T., Kiyohara, K., Takeuchi, I., Mukai, K. & Asaka, K. Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives. *Sensors Actuators B Chem.* **141**, 179–186 (2009).

Chapitre 2 : Comportement d'actionneurs pseudo-tricouches sous conditions spatiales

I.	Introduction.....	54
II.	Caractérisations fonctionnelles des actionneurs.....	55
1.	Réponse électrique : évaluation du courant de fuite	56
2.	Réponse électromécanique : déformation libre et force bloquante	57
3.	Stabilité de la position sur 24h.....	58
4.	Mesure de puissance	62
5.	Caractérisation du travail mécanique.....	66
6.	Conclusion	69
III.	Test de compatibilité avec un environnement spatial.....	70
1.	Simulation de conditions spatiales	70
a.	Stabilité thermique des actionneurs	70
b.	Simulation de l'environnement spatial.....	72
2.	Caractérisation des actionneurs soumis à un environnement spatial.....	73
a.	Analyse mécanique	73
b.	Analyse thermomécanique.....	75
3.	Tests d'actionnement des échantillons soumis à un environnement spatial 78	
IV.	Conclusion	80

I. Introduction

Les EAPs ioniques à base de PCE sont des matériaux légers et souples, qui offrent plusieurs avantages face aux technologies traditionnelles (moteurs, pistons)¹. Ils fonctionnent sous faible potentiel (quelques volts), peuvent accomplir de grandes déformations² et sont même capables de stocker de l'énergie électrique de la même façon qu'un supercondensateur³. Ils peuvent également être miniaturisés⁴.

Un aspect important à prendre en compte lors des préparatifs pour une expédition spatiale est la charge utile. Un équipement volumineux et lourd peut être un facteur limitant pour la mission alors qu'un équipement léger, compact et consommant peu d'énergie pourrait permettre de passer plus de temps dans l'espace, de voyager plus loin et, pour les satellites, d'économiser de l'énergie pour le déploiement de panneaux ou autres antennes. Cependant pour être utilisés lors d'expéditions spatiales, les EAPs ioniques doivent être capables de résister à des conditions hostiles : les radiations, les variations de températures importantes et un vide très poussé. Les travaux d'Anne Tessier⁵ réalisés au LPPI ont mis en évidence une compatibilité des matériaux à base de PEO et de PEDOT avec des conditions environnementales hostiles (un vide de 10^{-5} mbar à 0°C pendant 7 jours). De plus, les actionneur pseudo-tricouches ont fait l'objet d'une étude comparative par *Punning et al.*⁶ avec d'autres types d'EAPs ioniques sur leur comportement avant et après exposition à des radiations, cyclages de température et vides poussés. L'ensemble de ces études laisse penser que les actionneurs pseudo-tricouches décrits dans ce manuscrit seraient de bons candidats pour une application spatiale.

Ce chapitre est donc consacré à l'effet de conditions hostiles mentionnées précédemment sur les semi-RIPc se déformant en flexion. En effet, d'une part la problématique d'une déformation linéaire n'a pas encore été résolue à ce stade de mes travaux de recherche. D'autre part, le laboratoire a une très bonne maîtrise de la synthèse d'actionneur semi-RIPc en flexion, ce qui permettra une meilleure discussion des résultats et performances obtenues.

Les actionneurs caractérisés dans ce chapitre sont les semi-RIPc tricouches se déformant en flexion décrits dans le chapitre précédent. Ils sont constitués d'un RIP à base de NBR et de PEO, dans lequel sont synthétisées, de part et d'autre, deux électrodes interpénétrées de PEDOT par voie chimique. L'électrolyte utilisé sera le liquide ionique^{7,8} EMITFSI.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à une caractérisation des matériaux tricouches selon les critères fonctionnels établis par le CNES. Cette première série de caractérisation aura pour but de déterminer les performances en termes de stabilité thermique, de propriétés électrochimiques, mécaniques et électromécaniques.

Dans une seconde partie, ces mêmes échantillons, seront soumis à des conditions similaires à celles d'un environnement spatial, à savoir un ultravide (10^{-8} mbar), un cyclage thermique (de -25°C à 60°C) et des radiations gamma (21 krad). Leurs performances d'actionnement, ainsi que leurs propriétés mécaniques seront étudiées avant et après les tests de cyclage thermique sous vide et d'irradiation. Ainsi, l'impact de la simulation de conditions spatiales sur ces matériaux pourra être discuté.

II. Caractérisations fonctionnelles des actionneurs

Les semi-RIPc étudiés dans ce chapitre sont sous forme de poutres de dimensions 20mm x 4mm x 0,25mm (respectivement longueur x largeur x épaisseur). Ils sont composés de deux électrodes de PEDOT (la masse totale de PEDOT correspond à 25% de la masse totale du dispositif non gonflé d'électrolyte) et contiennent 156% d'EMITFSI par rapport à la masse du semi-RIPc non gonflé.

Dans cette partie, les propriétés fonctionnelles de l'actionneur sont étudiées. Ainsi, la caractérisation du courant de fuite (cf Chapitre 1 - V-1) sera mesurée, l'évolution du déplacement de l'actionneur au cours du temps sera étudiée, le travail mécanique effectué par l'actionneur sera caractérisé et les mesures de puissance effectuées. Ces analyses permettront alors de quantifier les performances fonctionnelles des actionneurs avant la phase de tests.

1. Réponse électrique : évaluation du courant de fuite

Les actionneurs utilisés pour cette étude sont des semi-RIPc et ont un comportement similaire à celui des supercondensateurs de type I⁹. Les deux électrodes de part et d'autre du Polymère Support d'Electrolyte (PSE) sont synthétisées par voie chimique ce qui permet leur interpénétration au sein du PSE. Néanmoins, cette voie de synthèse peut entraîner des courts-circuits entre les 2 électrodes si du PEDOT est malgré tout formé dans l'épaisseur du PSE. Les courts-circuits vont entraîner la décharge progressive du dispositif : l'électrode la plus chargée va se décharger dans la moins chargée et les deux électrodes vont tendre vers le même degré d'oxydation. La présence de courts-circuits entraîne donc l'incapacité de l'actionneur à maintenir sa déformation lorsque le circuit est ouvert. Afin de caractériser la présence de courts-circuits dans les actionneurs, le courant de fuite est évalué. La Figure 41 représente une mesure du courant pendant 3 heures lorsqu'une différence de potentiel de 2V est appliquée en continue sur un actionneur.

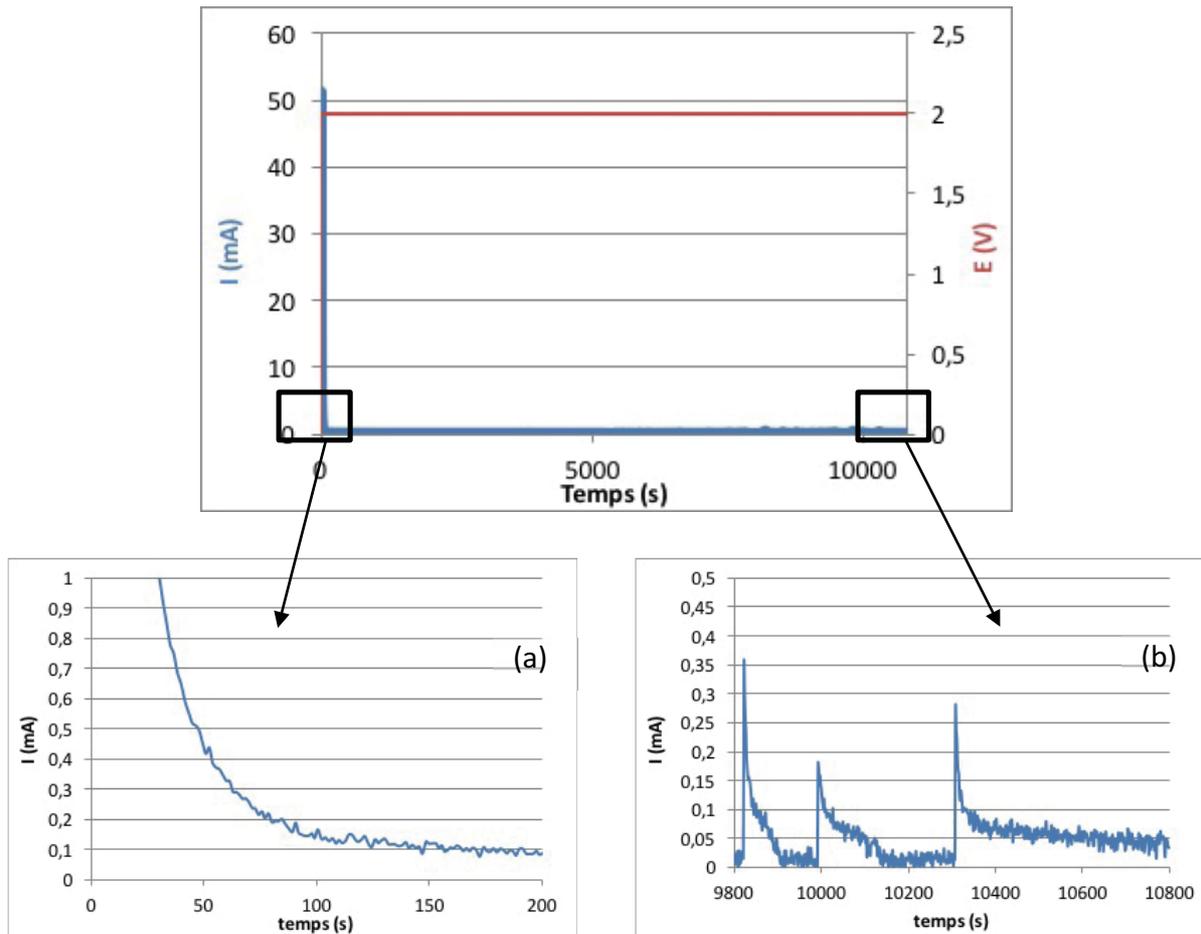


Figure 41 : Application de 2V en continu pendant 3h et réponse du courant avec (a) agrandissement au début du plateau et (b) agrandissement à la fin du plateau.

A l'instant même où la ddp est appliquée, un pic de courant est mesuré à 52mA. L'intensité du courant décroît rapidement pour atteindre une valeur proche de 0mA, à savoir 0,1mA après 180s. Enfin, un plateau avec une intensité oscillant entre 0,01 et 0,4mA, correspondant au courant de fuite, est observé pendant 3 heures sous la ddp de 2V. Cette légère fluctuation du courant est probablement due à l'appareillage. En effet le potentiel appliqué varie de $\pm 1\text{mV}$ autour des 2V demandés. Ainsi cette légère variation du potentiel entraîne un ajustement au niveau du courant. Le courant de fuite est donc très faible et évolue peu au cours du temps traduisant une bonne séparation électrique des électrodes. Par ailleurs, ces matériaux présentant un comportement de supercondensateurs, la constante de temps τ du système a également été déterminée. Elle correspond au temps mis par le dispositif pour se charger à hauteur de 63% de sa charge électrique maximale. Ici la valeur de τ est 8,58 secondes. Ce comportement relativement lent est classique pour les EAP ioniques dont la vitesse de réponse est limitée par la diffusion des espèces ioniques.

2. Réponse électromécanique : déformation libre et force bloquante

La réponse électromécanique du matériau est ensuite caractérisée au travers des deux grandeurs décrites dans le chapitre précédent : la différence de déformation $\Delta\epsilon$ dans le cas d'un déplacement libre et la force bloquante (Figure 42).

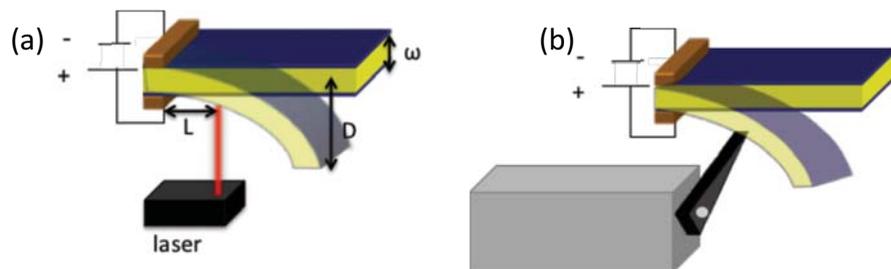


Figure 42 : Schéma de la mesure (a) du déplacement libre par capteur laser et (b) de la force bloquante par capteur de force d'un actionneur se déformant en flexion à 3mm des contacts électriques (dimensions types : 20mm x 4mm x 0,25mm).

La différence de déformation et la force ont été mesurées sur 11 actionneurs différents. Une moyenne de chacune de ces grandeurs a été calculée et sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Valeur moyenne et écart type de la différence de déformation et de la force de 11 actionneurs.

	$\Delta\varepsilon$ (%)	Force (mN)
Moyenne	1,8	12
Ecart type	0,2	2

La valeur moyenne du $\Delta\varepsilon$ est de 1,8 % \pm 0,2%. Celle de la force est de 12mN \pm 2mN. Ces résultats indiquent une bonne reproductibilité grâce à une synthèse bien maîtrisée.

3. Stabilité de la position sur 24h

Le contrôle en position de ces actionneurs est également un facteur déterminant pour leur utilisation dans un dispositif réel. Une fois l'actionneur déformé, il est en effet nécessaire de déterminer si cette position est maintenue ou non.

Lorsque les réactions redox sont complètes, l'état de charge des électrodes ne doit plus changer et l'échantillon doit en principe conserver sa position, que la ddp soit maintenue, ou que le circuit électrique soit ouvert. L'évolution de la position de l'actionneur a donc été enregistrée sur 24h selon deux protocoles différents. Le premier a été demandé par le CNES. Leur méthode de caractérisation usuelle des actionneurs (piézoélectriques) consiste en l'application d'un potentiel continu sur les 24h de l'expérience. La seconde procédure consiste en l'application d'une ddp pendant 5 minutes afin d'attendre la déformation maximale suivie par l'ouverture du circuit électrique.

Dans un premier temps, une ddp de 2V est donc appliquée en continu pendant 24h sur 3 actionneurs et la déformation résultante est suivie à l'aide du capteur laser. Le déplacement des échantillons a été normé à 1 par rapport à la déformation maximale atteinte lors des 5 minutes suivant l'application du potentiel.

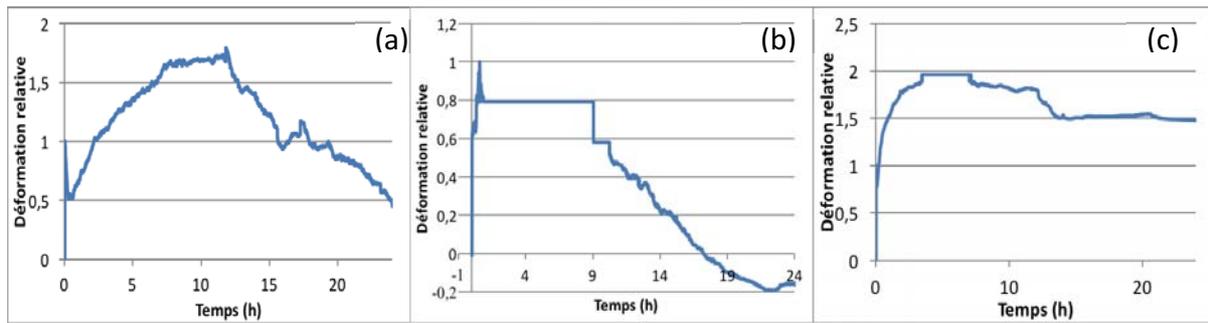


Figure 43 : (a, b, c) Déplacement normé des actionneurs pendant 24h sous 2V en continu.

Les réponses en courant des trois actionneurs sont identiques et ne présentent pas de courant de fuite pendant toute la durée de la stimulation électrique. Les profils de déformation en fonction du temps (Figure 43 a, b et c) sont très différents d'un échantillon à l'autre. Les courbes de déformations varient de façon irrégulière une fois la valeur relative de 1 atteinte. Une diminution significative est observée pour les courbes (a) et (b) tandis que la courbe (c) atteint un plateau à 1,5 de déformation relative. Ces variations au cours du temps et la différence de réponse d'un actionneur à l'autre, traduisent l'instabilité électromécanique des échantillons lorsqu'un potentiel est appliqué en continu sur une longue période.

Cependant, de par leur comportement de type supercondensateur, les électrodes restent théoriquement chargées lorsque l'actionneur n'est plus sous tension. L'application d'un potentiel en continu n'est pas en principe nécessaire pour maintenir l'échantillon dans une position donnée. La seconde procédure consistant en l'application d'une ddp pendant quelques minutes, suivie par l'ouverture du circuit électrique a alors été entreprise. L'effet de la relaxation électrique sur la déformation est donc observé pendant 24h. Ainsi, une différence de potentiel de 2V est appliquée pendant 5min, au cours de laquelle la déformation de l'actionneur est enregistrée. Le circuit électrique est ensuite ouvert et la déformation de l'actionneur est enregistrée pendant 24h. Cette expérience a été reproduite sur trois nouveaux actionneurs Figure 44.

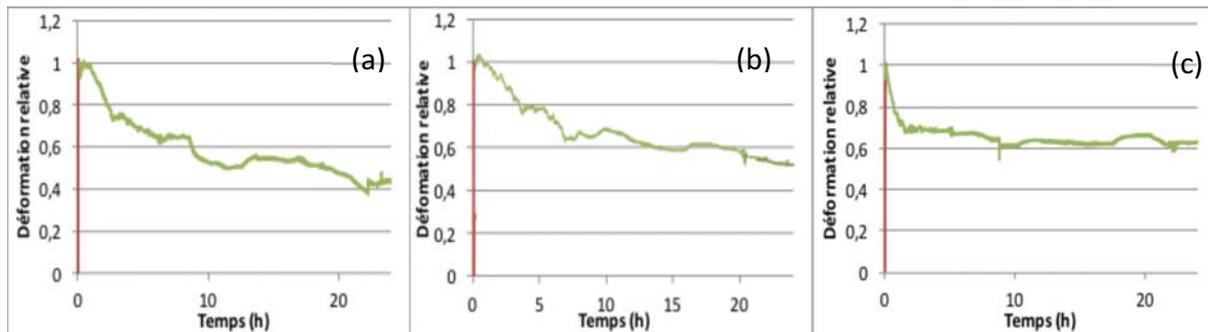


Figure 44 : (a, b et c) Evolution de la déformation d'actionneurs sur 24h après application d'un potentiel de 2V pendant 5min puis laissé en circuit ouvert.

Durant les 5 premières minutes, la déformation des actionneurs atteint la valeur normée 1 puis se stabilise. Au terme des 5 minutes, la tension n'est plus appliquée et une relaxation mécanique progressive des échantillons est observée. Après 24h en circuit ouvert, les déformations des échantillons sont respectivement à 0,4, 0,6 et 0,5 de leur déformation initiale (Figure 44 (a), (b) et (c)). La déformation dans le temps est beaucoup plus stable et reproductible que celles observées Figure 43 lorsque la tension électrique est maintenue en continue pendant 24h.

Cette étude sur la stabilité de la position de l'actionneur indique donc que la déformation des échantillons est plus stable dans le temps en circuit ouvert que lors de l'application d'un potentiel en continu. Il n'est pas nécessaire, voir déconseillé au vu des résultats précédents, d'appliquer un potentiel en continu pour maintenir la déformation de l'échantillon. Ces dispositifs de par leur comportement de type supercondensateur et leur faible courant de fuite maintiennent leur position sur une période de temps relativement longue en circuit ouvert, permettant ainsi une économie d'énergie à appliquer au système.

Pour recouvrir la déformation relative maximale de l'échantillon, des pulses de potentiel pourraient être appliqués à différents intervalles de temps, économisant ainsi l'application d'un voltage en continu. Afin de mettre en évidence la faisabilité d'un contrôle de position par cette méthode, une simple expérience a été réalisée et consiste en l'application de pulses de potentiel (2V) à un actionneur pendant 5 minutes, et ce toutes les heures. Le reste du temps l'actionneur est en circuit-ouvert. Le déplacement de l'échantillon a été suivi lors de ces cycles (pulses/circuit-ouvert) afin d'observer l'effet des pulses sur la position de l'actionneur. Les courbes résultantes sont reportées (Figure 45).

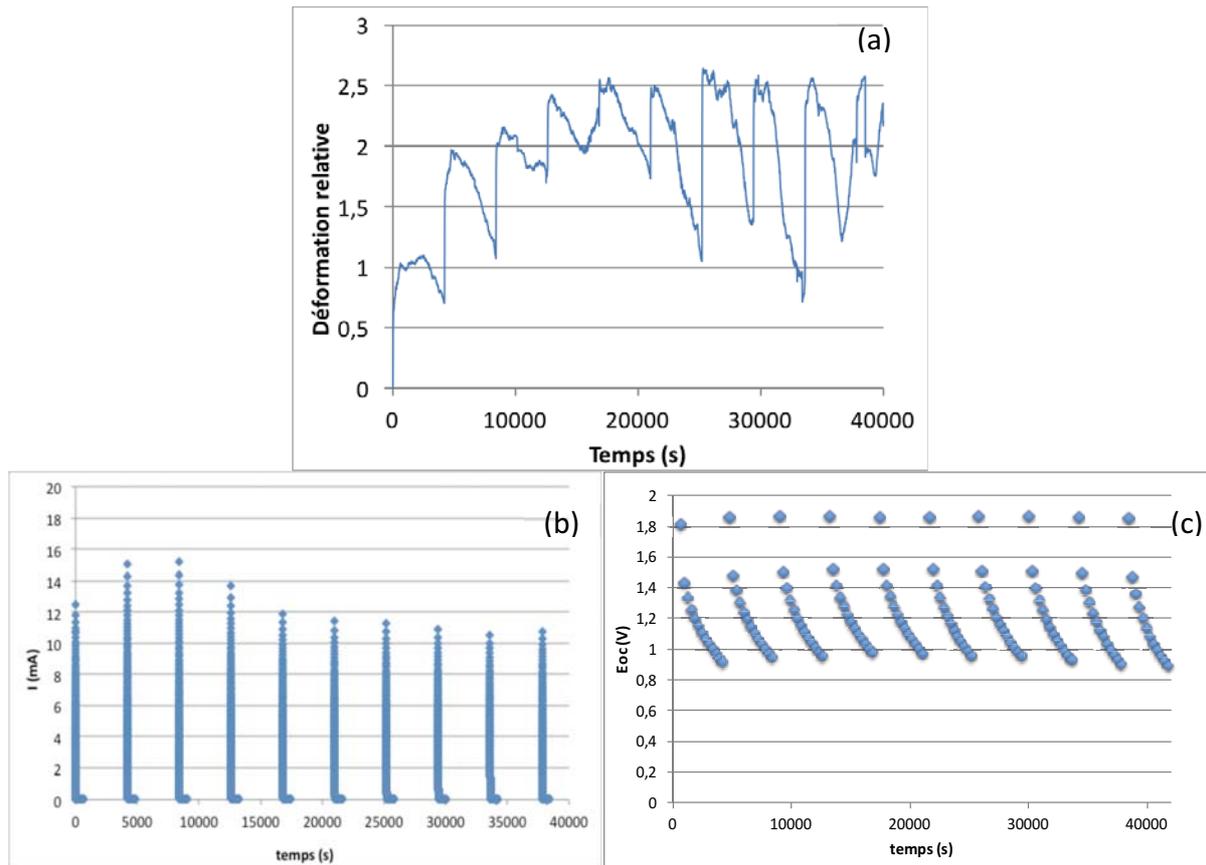


Figure 45 : (a) Mesure du déplacement (b) mesure du courant (c) mesure de potentiel en circuit ouvert d'un actionneur lors de l'application de pulses de potentiels de 2V pendant 5min espacés d'1h.

L'intensité maximale du courant lors des pulses (Figure 45 (b)) diminue légèrement dans le temps. En effet, après les premiers pulses, l'électrode est oxydée. Les pulses suivants sont donc appliqués sur une électrode légèrement déchargée mais toujours dans un état oxydé. Le courant résultant de l'application de la ddp est donc de moins en moins important. La courbe permettant de suivre l'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps (Figure 45 (c)) traduit une décharge lente de l'électrode, grâce au courant de fuite très faible mais néanmoins suffisant pour entraîner une lente décharge. La relaxation électrique va donc entraîner la relaxation mécanique de l'actionneur. Cette décharge est reproductible après chaque pulse. La déformation (Figure 45 (a)) atteint 1 lors du premier pulse puis diminue légèrement pendant la phase de circuit ouvert. A chaque nouveau pulse, la déformation relative de l'actionneur réaugmente au cours des pulses pour atteindre un maximum de déformation relative de 2,5, traduisant une dérive de la position de l'échantillon. Il est important de signaler que pour cet essai, l'intervalle et la durée des

pulses n'ont pas été optimisés. Cette expérience avait pour but de démontrer la faisabilité du contrôle de la position de l'actionneur à l'aide de pulses de potentiel. Ce protocole mériterait d'être optimisé pour obtenir de meilleurs résultats mais nécessiterait également un système de contrôle en boucle fermé. Ainsi avec un système adapté il serait possible d'appliquer un pulse de potentiel lorsqu'une perte significative de la déformation est observée, puis d'interrompre ce pulse lorsque la déformation relative de 1 est de nouveau atteinte. En conclusion, l'application ponctuelle d'un potentiel est un procédé permettant le contrôle de la position d'un actionneur tout en minimisant la consommation électrique.

4. Mesure de puissance

La consommation électrique pour l'actionnement d'un échantillon a son importance d'une manière générale mais d'autant plus dans l'espace où les ressources énergétiques sont limitées. Des créneaux de potentiels de $\pm 2V$ et peuvent être appliqués à différentes fréquences, ici 0,5 et 5 Hz (Figure 46).

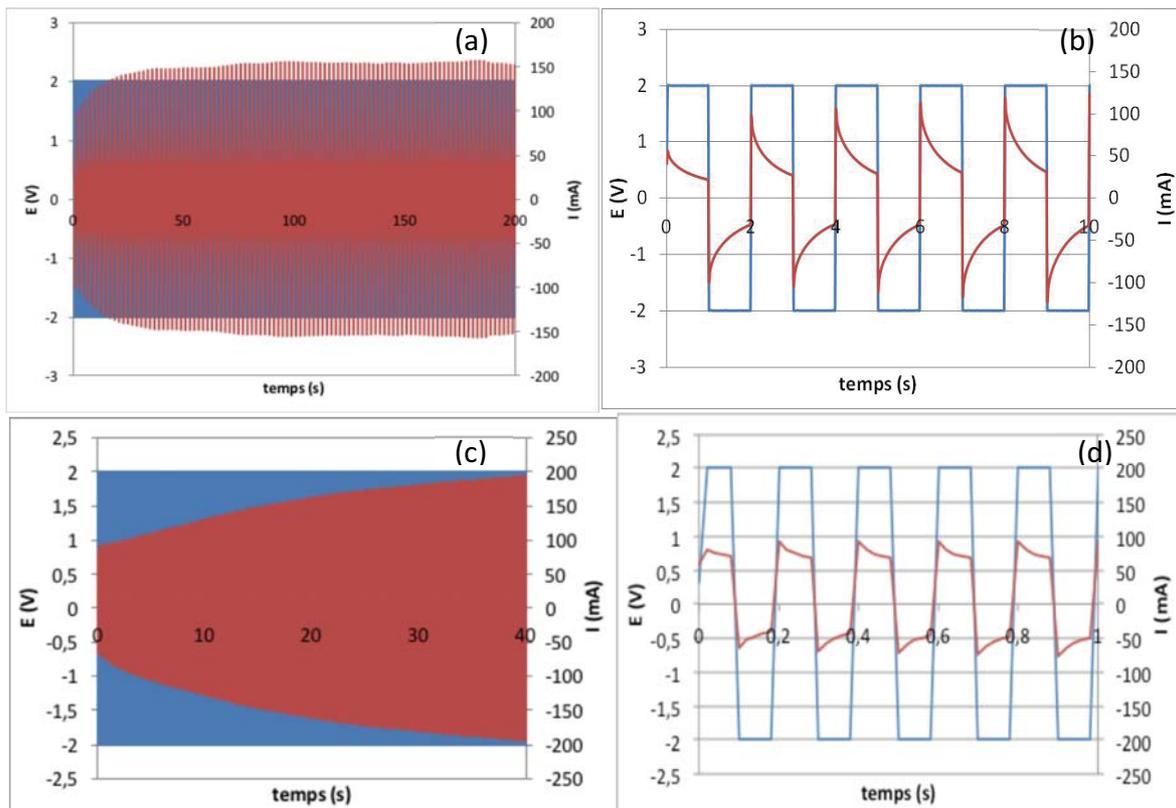


Figure 46 : Courbe de tension et courant pour des créneaux de potentiel de $\pm 2V$ appliqués à (a) 0,5Hz et (b) agrandissement et à (c) 5Hz et (d) agrandissement, d'un actionneurs en fonction du temps.

Sur la Figure 46 (a) et (c), le courant atteint 150mA et 200mA pour un actionnement à 0,5Hz et 5Hz respectivement. Lorsque les courbes résultantes sont observées sur une échelle

de temps plus petite (Figure 46 b et d), on observe que le courant n'a pas le temps de revenir à 0A. Pour un actionnement à 0,5Hz et 5Hz, le processus redox n'est pas complet avant l'inversion de la polarité. En conséquence, un courant traverse en continu l'échantillon, ce qui entraîne un échauffement du matériau par effet Joule. Pour un actionnement à 0,5Hz, cet effet est observé principalement au début de la courbe de courant Figure 46 (a). L'intensité augmente, passant de 100mA à 150mA puis se stabilise. En revanche, Figure 46 (c), le signal du courant ne cesse d'augmenter dans le temps (de 100mA à 200mA après seulement 40s), signe d'un effet Joule plus prononcé, le système n'ayant plus le temps de dissiper la chaleur.

L'échauffement des matériaux a été mis en évidence à l'aide d'une caméra thermique (Figure 47). La caméra thermique est pointée sur les échantillons actionnant à 0,5Hz (a) et 5Hz (b) et la température en surface du matériau est relevée pour différents temps.

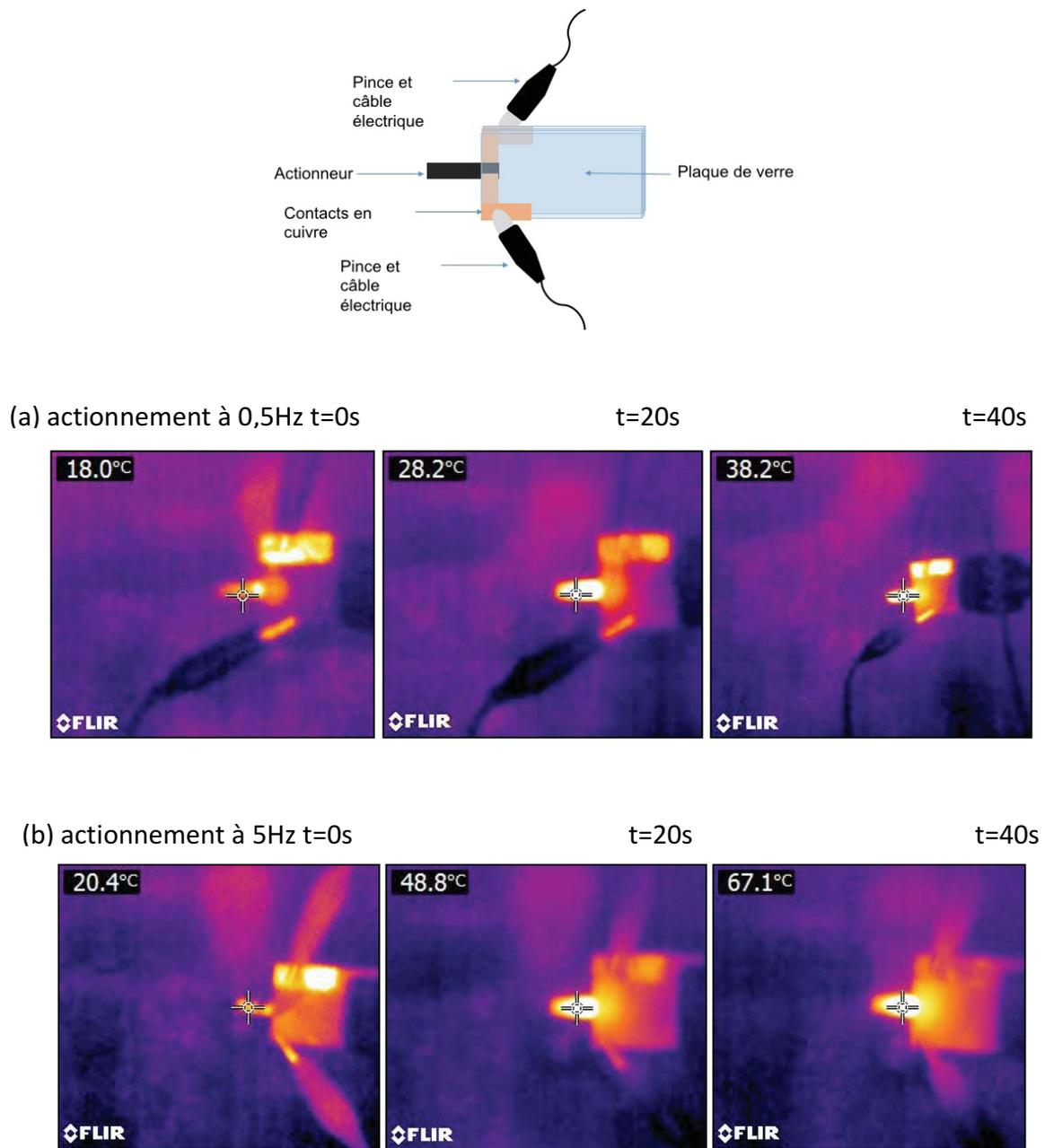


Figure 47 : Schéma du montage et images thermiques à différents instants représentant l'échauffement d'un actionneur lors de l'application de créneaux de potentiel de $\pm 2V$ à (a) 0,5Hz et (b) 5Hz.

Pour un actionnement à 0,5Hz, la température initiale du matériau est de 18°C. Après 20s, elle augmente à 28°C puis à 38°C après 40s. Pour une fréquence d'actionnement de 5Hz, la température initiale de l'échantillon est de 20°C. Elle augmente ensuite à 49°C puis 67°C après 20s et 40s respectivement. Pour les deux fréquences d'actionnement, la température du matériau augmente bien au cours du temps, et ces expériences confirment l'effet Joule plus important lors de l'actionnement à la fréquence la plus élevée. Dans le

cadre d'une application spatiale, l'échauffement du matériau pourrait être utilisé lorsque l'actionneur se situe dans une zone froide de l'espace pour se réchauffer lui-même, évitant ainsi l'apport d'une source d'énergie extérieur pour réchauffer le matériau. En effet, la conductivité ionique décroît avec la diminution de la température¹⁰, impactant directement les capacités d'actionnement du dispositif du fait que le mécanisme de changement de volume du polymère conducteur repose sur le mouvement des ions. Ainsi l'auto-échauffement du dispositif permettrait de remédier à une diminution trop importante de la conductivité ionique lors son utilisation dans les zones froides de l'espace.

La puissance électrique consommée par ces échantillons correspond au produit de la tension appliquée au dispositif et de l'intensité du courant qui le traverse. Elle a été mesurée pour les deux fréquences d'actionnement (0,5 et 5 Hz) et les courbes correspondantes sont reportées Figure 48. Le courant qui circule en continu dans l'échantillon, mentionné précédemment, est directement relié à la valeur inférieure des pics de puissance. La valeur supérieure est, quant à elle, proportionnelle à la valeur du pic de courant, que ce soit en oxydation ou en réduction. Ainsi, la valeur inférieure de la puissance reste quasiment constante à 0,5Hz (Figure 48(a)) tandis qu'elle augmente pour un actionnement à 5Hz (Figure 48 (b)). En effet et comme décrit précédemment, plus la fréquence d'actionnement sera élevée plus ce courant résiduel sera important.

Concernant la valeur supérieure de la puissance, elle augmente au cours du temps pour les deux fréquences d'actionnement car l'effet Joule provoque une augmentation de l'intensité du courant comme observé précédemment Figure 46(a) et (c). La puissance se stabilise autour de 0,3W pour un actionnement à 0,5Hz.

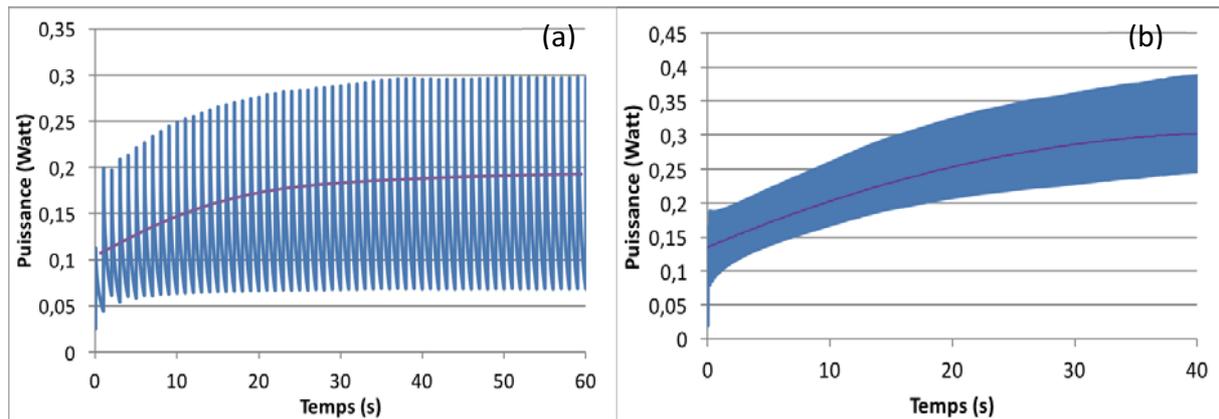


Figure 48 : Courbe de puissance pour des créneaux de potentiel de $\pm 2V$ appliqués à (a) 0,5Hz et (b) 5Hz sur des actionneurs gonflés d'EMITFSI.

La résultante de ces deux tendances est une puissance moyenne (symbolisée par les courbes violettes) qui augmente au cours du temps puis se stabilise à 0,19W au bout de 60s dans le cas d'un actionnement à 0,5Hz. Pour l'actionnement à 5Hz, la puissance moyenne augmente au cours du temps, allant de 0,15W à 0,32W au bout de 40s. Un actionnement à des fréquences plus élevées entraîne donc une consommation électrique plus importante du système.

5. Caractérisation du travail mécanique

Le travail mécanique d'un actionneur correspond à sa capacité à déplacer une masse donnée sur une distance donnée. Pour réaliser cette étude, des masses croissantes ont donc été appliquées à l'échantillon et les déplacements correspondants ont été mesurés lors de l'application d'une ddp de 2V. Cette expérience a été réalisée sur trois échantillons différents de dimension 20mm x 4mm x 0,25mm environ. Le déplacement de l'échantillon en fonction de la force appliquée est tracé (Figure 49) pour les 3 échantillons. Les points à 0mN correspondent au déplacement libre de l'actionneur (ordonnée à l'origine), ceux à 0mm correspondent à la force bloquante de l'échantillon (abscisse à l'origine). Les points intermédiaires complètent la courbe de charge.

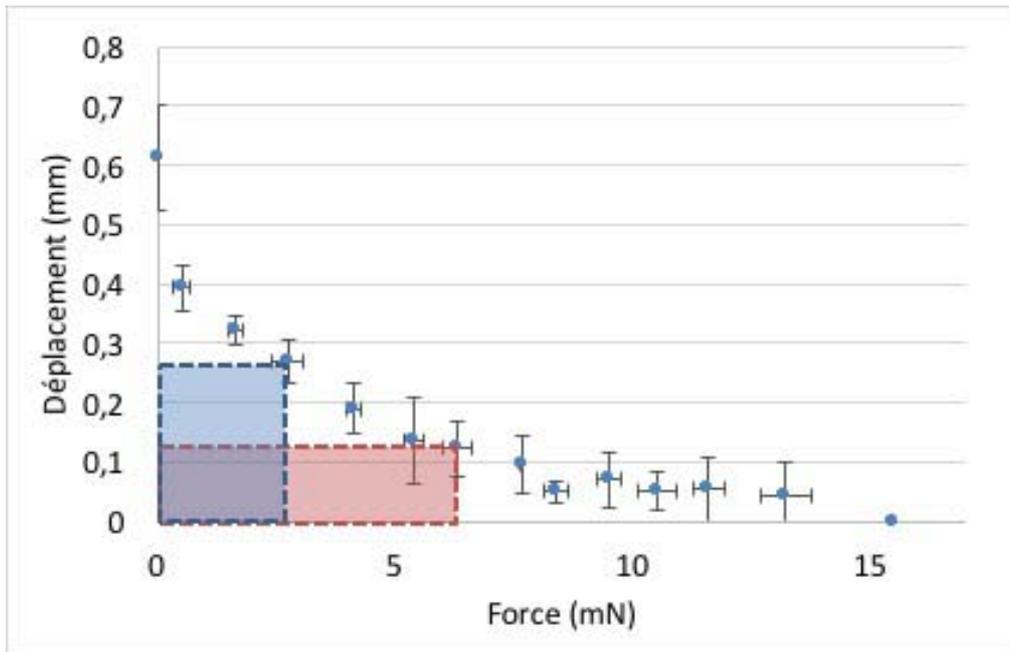


Figure 49 : Déplacement en fonction de la force mesurés à 3mm des contacts électriques d'un actionneur. Créneau de potentiel de $\pm 2V$. (dimensions types : 20mm x 4mm x 0,25mm).

Une diminution progressive du déplacement de l'actionneur est observée lorsque la masse qu'il déplace augmente. De cette courbe de déplacement en fonction de la force peut être calculé le travail mécanique effectué par l'actionneur. La valeur du travail de l'actionneur, en tout point de la courbe, peut être déduite simplement en calculant l'aire sous ce point, correspondant au rectangle bleu sur la Figure 49. Le travail maximum correspond à l'aire la plus grande qui puisse être calculée, rectangle rouge sur la Figure 49.

Les valeurs du travail mécanique pour les trois échantillons étudiés précédemment ont été moyennées à $7,6 \cdot 10^{-7} J$ (Tableau 2). Les densités moyennes de travail volumique et massique ont également été reportées Tableau 2.

Tableau 2 : Travail mécanique, densité de travail massique et volumique, énergie électrique et rendement.

	Moyenne des trois mesures
Travail mécanique	$7,6.10^{-7}$ J
Densité de travail volumique	38 J/m ³
Densité de travail massique	9.10^{-5} J/g
Energie électrique	$7,4.10^{-2}$ J
Rendement : (Travail mécanique / Energie électrique) X 100	$1,1.10^{-3}$ %

L'énergie électrique, qui correspond à l'énergie injectée dans le système lorsqu'un potentiel lui est appliqué, est calculée par le produit du potentiel appliqué, ici 2V, et de la charge électrique Q résultante de l'application de ce potentiel. Les valeurs de l'énergie électrique consommée pour chaque essai sont également moyennées et cette valeur est reportée dans le Tableau 2 ($7,4.10^{-2}$ J). Le rapport de ces deux grandeurs calculées précédemment permet de calculer un rendement de l'énergie électrique transformée en travail mécanique. Le rendement est également noté dans le Tableau 2.

La valeur de rendement est très faible, $1,1.10^{-3}$ %, mais est de l'ordre de grandeur d'un rendement classique d'un EAP ionique¹¹. Cependant, le rendement est calculé ici en termes de travail mécanique produit par rapport à l'énergie électrique injectée dans le système. Or, ce type d'actionneur tricouche présente un comportement de type supercondensateur. Cela signifie que la majeure partie de l'énergie électrique injectée reste stockée au sein des électrodes chargées, et serait récupérable si une ddp de 0V était appliquée aux bornes du dispositif. Seule une partie de cette énergie électrique est donc transformée en travail mécanique ce qui entraîne une sous-estimation de ce rendement. Afin d'estimer ce rendement effectif, une expérience supplémentaire a été réalisée. Ainsi, une différence de potentiel de 2V a été appliquée à l'échantillon afin de le charger électriquement et de déterminer l'énergie injectée. Dans un second temps, la différence de potentiel appliquée

est de 0V afin de décharger le dispositif et de mesurer l'énergie électrique récupérée comme observé Figure 50.

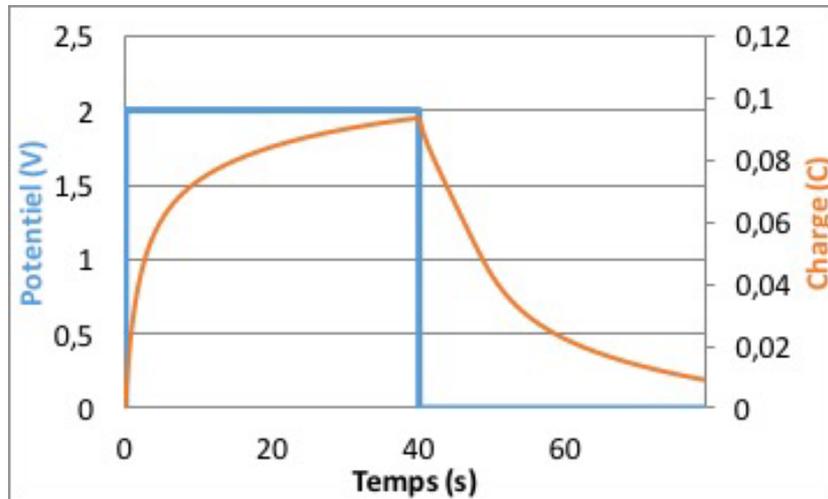


Figure 50 : Courbe de charge (2V) puis décharge (0V) d'un actionneur.

En calculant la différence entre l'énergie électrique injectée et l'énergie électrique récupérée, il est possible de déterminer l'énergie électrique réellement consommée lors de la stimulation. Ici $E_{elec\ consommée} = 1,8mJ$ soit 6,7% de l'énergie appliquée. Le rendement effectif est ensuite calculé, tel que précédemment et conduit à une valeur de $2,1.10^{-2}\%$ ($7,6.10^{-7}J/1,8 10^{-3}J$). Ce rendement de conversion électromécanique est toujours faible mais supérieur d'un facteur 10 par rapport au rendement calculé initialement. De plus, ce résultat démontre que la majeure partie de l'énergie électrique utilisée pendant l'actionnement (93,3%) est stockée et récupérable.

6. Conclusion

Les actionneurs de type tricouche gonflés d'EMITFSI étudiés dans cette partie ont été étudiés selon le protocole élaboré par le CNES pour caractériser leurs actionneurs. Les semi-RIPc ont montré plusieurs atouts pour une utilisation dans un environnement spatial :

- Ils présentent un courant de fuite très faible et se comportent comme un condensateur de type I, ce qui permettrait à l'actionneur de maintenir sa position à l'aide de pulses pour contenir la légère dérive observée, sans consommation continue d'énergie.

- Une stimulation électrique à des fréquences élevées permet un actionnement même pour des températures très basses grâce au maintien de la conductivité ionique par effet joule. Le rendement de conversion électromécanique calculé est faible, de l'ordre de $10^{-3}\%$ mais dans la gamme habituelle des EAPs ioniques.

III. Test de compatibilité avec un environnement spatial

1. Simulation de conditions spatiales

La suite de l'étude consiste à caractériser les effets de l'environnement spatial qui pourraient altérer l'intégrité et/ou les propriétés fonctionnelles des actionneurs. La stabilité chimique et mécanique des actionneurs ainsi que les différences de performances sont évaluées après avoir soumis les échantillons à un environnement hostile. Des essais de traction, analyses thermomécaniques dynamiques (DMTA) et tests fonctionnels ont donc été réalisés sur des échantillons provenant du même lot que ceux de l'étude précédente, à savoir, des actionneurs tricouches contenant 25% de PEDOT et gonflés à 156% d'EMITFSI.

a. Stabilité thermique des actionneurs

Avant les tests de simulation, il est important de déterminer si les échantillons, lorsqu'ils seront dans l'espace, vont relarguer ou non certains de leur composant. En effet, l'évaporation de certains composants pourraient, s'ils se condensent, endommager les appareils. Il est donc nécessaire de déterminer la stabilité thermique du matériau et sa température de dégradation afin d'estimer sa compatibilité avec les températures rencontrées dans l'espace. Pour cela, une Analyse Thermo Gravimétrique (TGA) de l'échantillon est réalisée. Elle permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Une rampe en température de 20°C/min est donc appliquée à l'actionneur, de la température ambiante jusqu'à 700°C sous atmosphère d'argon. A titre comparatif, les thermogrammes des deux réseaux simples NBR et PEO, celui du RIP NBR/PEO, celui du liquide ionique EMITFSI ainsi que celui du PEDOT sont également présentés (Figure 51). La température correspondant à une perte de 5% de la masse du matériau est considérée comme la température de dégradation.

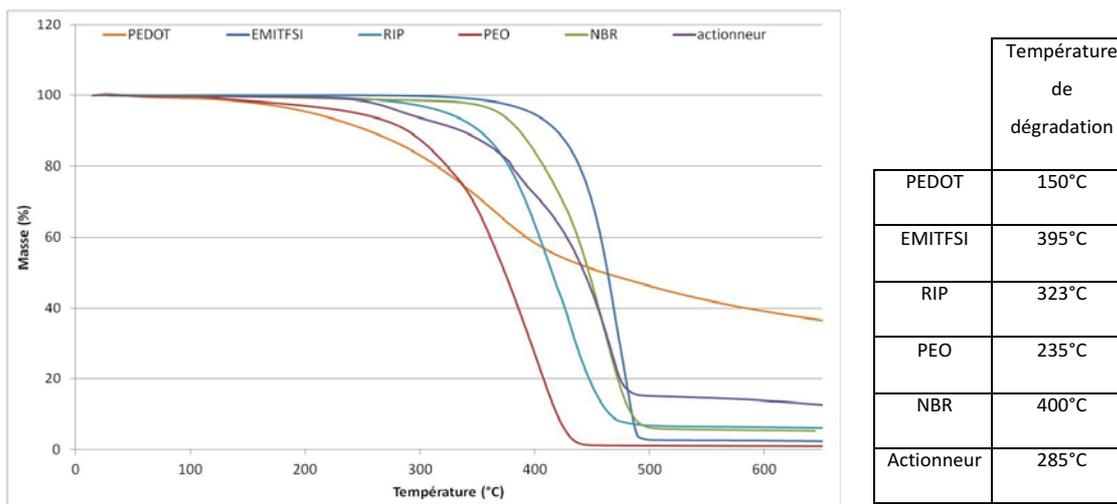


Figure 51 : Evolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température pour un actionneur et tous ses composants et tableau de valeurs des températures de dégradation de chacun des composants.

Le réseau NBR présente une meilleure tenue thermique que le réseau PEO. En effet, la température de dégradation du réseau NBR est de 400°C. Elle est de 235°C pour le réseau PEO. La stabilité thermique du RIP PEO/NBR de composition 60/40 en masse est de 323°C, température comprise entre celle des deux réseaux composant le RIP. Enfin, la température de dégradation du PEDOT est de 150°C. La température de dégradation de l'actionneur est observée à 285°C et correspond à une moyenne des températures de dégradation des éléments qui le compose.

Les actionneurs semi-RIPc gonflés d'EMITFSI peuvent donc être considérés comme stables thermiquement jusqu'à une température de 285°C.

Une fois la stabilité thermique de l'actionneur établie, un test de dégazage a pu être réalisé par le CNES. Pour cela, les échantillons sont placés sous vide (de l'ordre de 10^{-8} mbar) à 125°C et leur perte de masse totale (Total Mass Loss ou TML) ainsi que la quantité de matériaux volatils condensables collectés (Collected Volatile Condensable Materials ou CVCM) sont mesurées. Les spécifications du CNES requièrent que les matériaux aient une TML inférieure à 1% et une CVCM inférieure à 0,1%. L'expérience a été réalisée deux fois. Les résultats obtenus pour ces matériaux sont de 2,6% et 2,20% pour la TML et un pourcentage inférieur à 0,1% pour la CVCM. Les taux de TML sont supérieurs à la consigne de 1% du CNES et correspondent certainement à des composés volatils non condensables. Dans la

perspective d'une utilisation dans un environnement spatial, un pré-conditionnement de l'actionneur par un étuvage sous vide serait nécessaire pour abaisser la valeur TML.

b. Simulation de l'environnement spatial

La simulation de conditions spatiales sur les échantillons a ensuite été réalisée dans les locaux du CNES. Trois groupes d'actionneurs issus d'un même lot de synthèse ont été étudiés. Le premier groupe est caractérisé en essais de traction, DMTA et tests fonctionnels pour obtenir les caractérisations initiales, et sont appelés « initiaux ». Le deuxième groupe est soumis à un cyclage thermique sous ultravide. Ce cyclage correspond à 100 cycles, d'une durée de 3h38 chacun, de -25°C à 60°C sous une pression de $2,4 \cdot 10^{-8}$ mbar, soit une durée totale de plus de 15 jours de cyclage thermique. Ils seront appelés échantillons « cyclés ». Le troisième groupe a été soumis à des radiations : les échantillons ont été exposés à un rayonnement gamma (source Cobalt 60) pour une dose finale de 21krad à raison de 210 rad/h. Ils seront appelés échantillons « irradiés ». Le deuxième et troisième groupe sont ensuite caractérisés en essais de traction, DMTA et tests fonctionnels pour être comparé aux échantillons du premier groupe. Une quantité d'échantillons suffisante a été synthétisée de façon à réaliser chacun de ces tests sur trois échantillons différents à chaque fois.

Enfin, afin de savoir si les éventuels changements de transitions et performances sont dus au traitement thermique, à l'exposition aux radiations ou à un simple vieillissement, un échantillon supplémentaire a été caractérisé puis stocké à l'abri de la lumière à 22°C pendant la période des essais au CNES, soit une durée de 7 mois. Cet échantillon sera appelé échantillon « témoin » dans la suite de ce chapitre. Les échantillons caractérisés avant évaluation des effets de l'environnement spatial et du vieillissement naturel, seront appelées « initiaux ».

Un schéma récapitulatif des différentes expériences réalisées est reporté sur la Figure 52 pour faciliter la compréhension des différentes étapes et caractérisations réalisées.

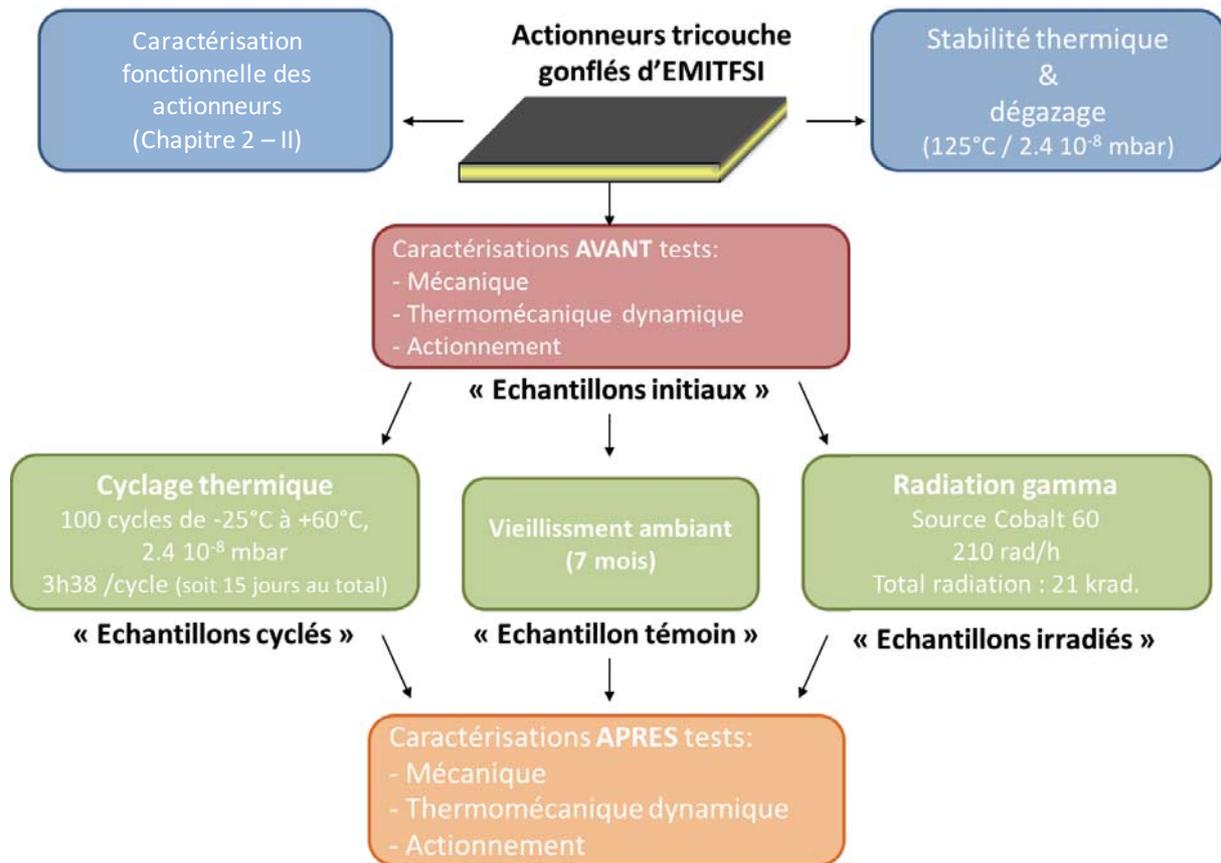


Figure 52 : Schéma récapitulatif des expériences réalisées sur les actionneurs.

2. Caractérisation des actionneurs soumis à un environnement spatial.

a. Analyse mécanique

La première partie de cette étude a consisté à déterminer l'impact d'un environnement hostile sur la structure des matériaux. Celle-ci est liée aux propriétés mécaniques des échantillons. Le module d'Young a donc été mesuré lors d'essais de traction afin de donner une première indication sur l'évolution des propriétés mécaniques des actionneurs lors des différents traitements. Un exemple d'essai de traction est reporté sur la Figure 53 pour les échantillons initiaux.

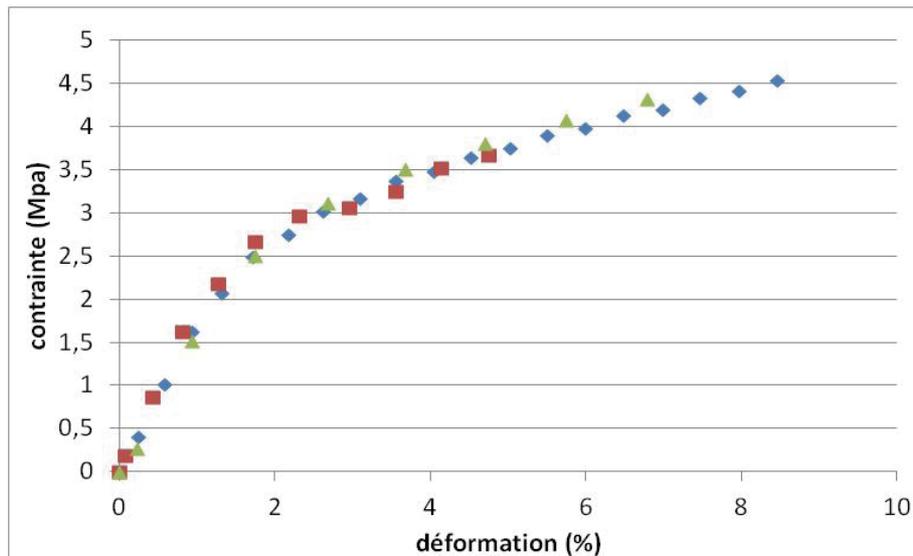


Figure 53 : Essai de traction des 3 échantillons « initiaux ».

La zone de linéarité de l'actionneur s'étend jusqu'à 1,5% de déformation et correspond à la limite d'élasticité du matériau et donc à une déformation réversible. Les tests sont reproductibles pour les trois essais et la valeur du module d'Young des matériaux est 157 MPa (± 15 MPa). Comme mentionné précédemment, les valeurs d'élongation à la rupture du matériau ne sont pas reproductibles, ainsi seuls les modules d'Young seront considérés dans la suite de l'étude. Les modules ont donc été mesurés pour des échantillons avant et après cyclage thermique et exposition aux radiations. Les valeurs moyennes des modules d'Young pour les différents lots sont reportées sur la Figure 54.

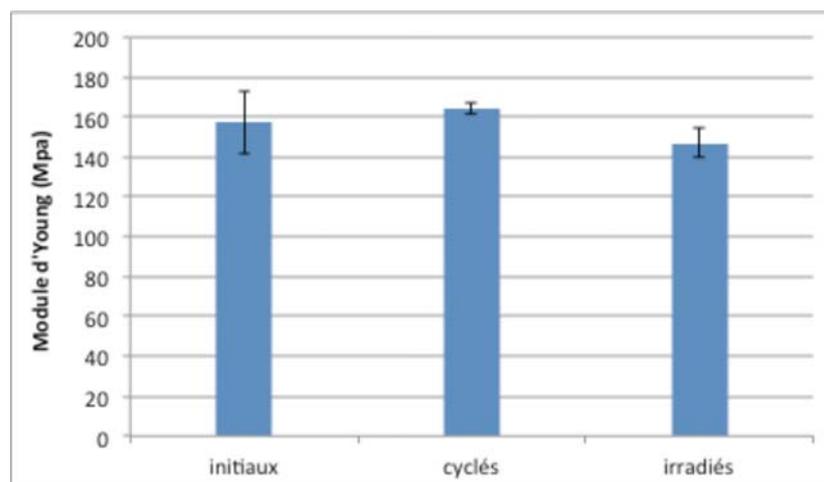


Figure 54 : Modules d'Young d'actionneurs des différents lots « initiaux », « cyclés » ou « irradiés ».

Les valeurs moyennes des module d'Young sont de 157, 164 et 147MPa pour les échantillons « initiaux », « cyclés » et « irradiés » respectivement. Ces valeurs sont très

proches et les modules d'Young peuvent être considéré comme inchangés au vu des calculs d'incertitudes. La mesure du module d'Young pour l'échantillon « témoin » n'a pas pu être réalisée étant donné que les essais de tractions sont destructeurs pour les échantillons. Néanmoins, les résultats précédents permettent de conclure que la simulation d'un environnement spatial sur les actionneurs n'a eu aucun effet sur leurs propriétés mécaniques.

b. Analyse thermomécanique

Une Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA) permet d'étudier le comportement viscoélastique de matériaux polymères et peut nous renseigner sur leur morphologie, en particulier lorsqu'ils sont constitués de plusieurs polymères. Certaines évolutions morphologiques pourront être décelées plus précisément qu'avec une simple mesure en traction et la DMTA permet potentiellement d'identifier à quel composant doivent-être attribué ces changements. Cette analyse thermomécanique a donc été menée sur les échantillons initiaux, cyclés, irradiés et témoin. Une courbe de module de conservation (E') et de facteur d'amortissement ($\tan \delta$), représentative pour chaque lot d'échantillons, est représentée en fonction de la température (Figure 55).

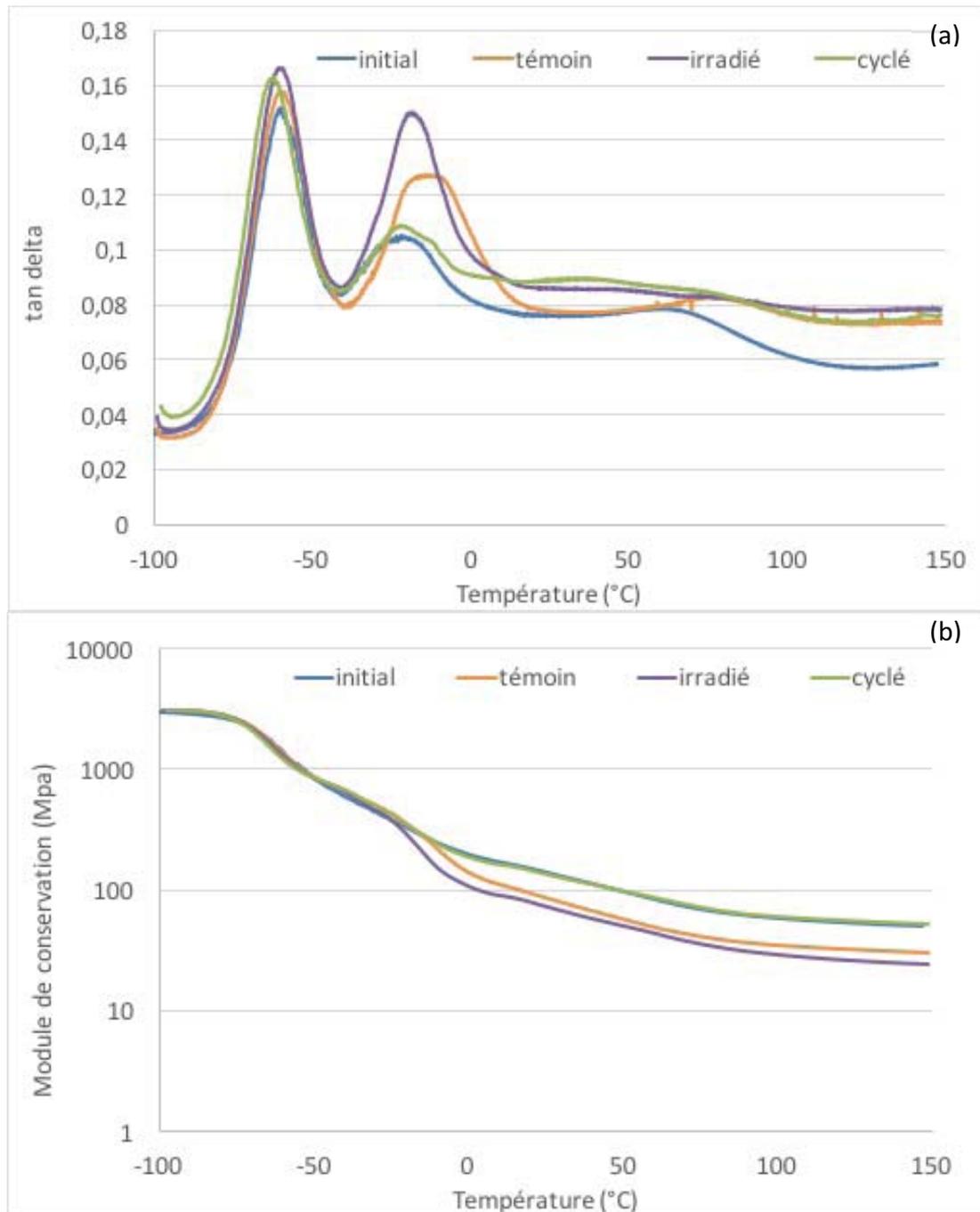


Figure 55 : (a) $\tan \delta$ et (b) module de conservation des actionneurs initial, cyclé, irradié et témoin

En ce qui concerne l'évolution des modules de conservation en fonction de la température (Figure 55 (b)), trois domaines de température, correspondant à trois comportements viscoélastiques distincts, peuvent être observés : l'état vitreux, la transition viscoélastique et l'état caoutchouteux. Ainsi, aux basses températures, les matériaux sont à l'état vitreux. Leurs modules de conservation sont constants : 3 GPa.

Aux températures intermédiaires, deux transitions sont observées. La première correspond au maximum de la courbe de $\tan \delta$ (Figure 55 (a)) et à une diminution du module de conservation (Figure 55 (b)). Elle est observée à -68°C pour tous les échantillons. La seconde transition est observée à -20°C pour tous les échantillons également. Ces deux transitions peuvent être respectivement attribuées aux relaxations mécaniques α des réseaux PEO et NBR gonflés d'EMITFSI. L'origine de la variation de la transition α du NBR en fonction du « passé » des échantillons a fait l'objet d'une étude spécifique mais n'a pas permis de conclure sur l'origine de cette variation. Cette étude ne sera pas présentée dans ce manuscrit.

Enfin, aux températures les plus élevées (au-delà de 100°C) les matériaux sont à l'état caoutchouteux et leurs modules de conservation tendent à devenir de nouveau constants.

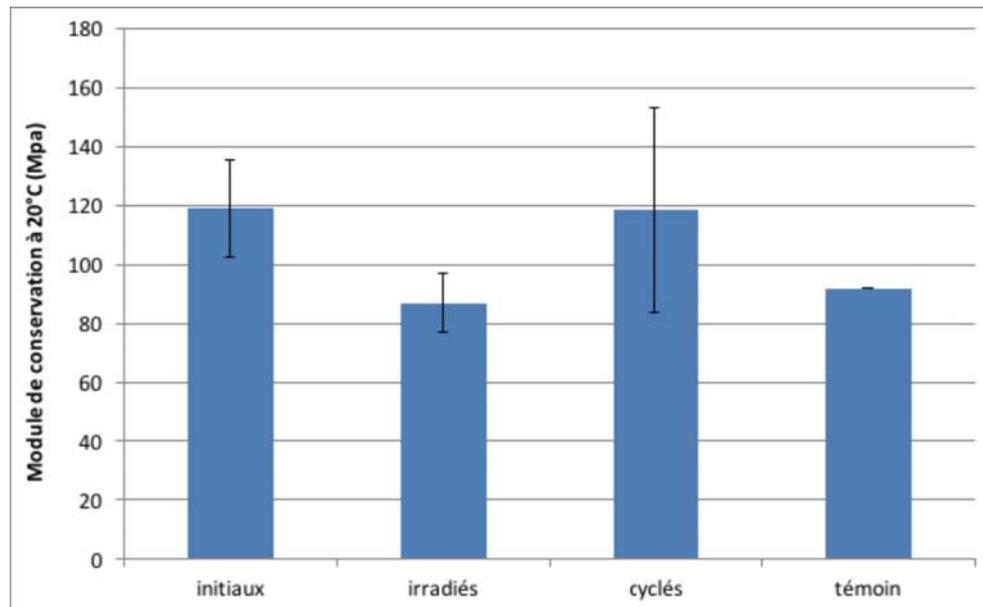


Figure 56 : Module de conservation à 20°C des actionneurs initiaux, irradiés, cyclés et témoin.

Les modules de conservation à 20°C sont représentés sur la Figure 56 pour tous les échantillons des différents lots : « initiaux », « cyclés », « irradiés » et « témoins ». Les modules de conservation moyens des échantillons témoins et irradiés sont respectivement de 90MPa et 85MPa et sont inférieurs au module moyen des échantillons initiaux (120MPa). Le module de conservation moyen des échantillons cyclés (119MPa) reste sensiblement similaire à celui des échantillons initiaux. De manière générale, les valeurs des modules à 20°C évoluent peu, les valeurs sont comprises entre 85 et 120MPa indiquant que les

propriétés mécaniques à 20°C des actionneurs ne sont donc pas altérées de manière significative par le vieillissement naturel ou par l'exposition aux conditions spatiales. Ces valeurs de module sont néanmoins inférieures à celles mesurées précédemment par essai de traction (de 147 à 164MPa). Cet écart s'explique par les différences de paramétrage des deux expériences : la vitesse d'élongation de l'actionneur est de 0,1%/s en DMTA alors qu'elle est de 10%/s en moyenne pour les essais de traction. En effet les propriétés des matériaux dépendent de la vitesse d'application de la contrainte, le matériau apparaît plus mou lorsqu'il est sollicité à plus faible vitesse, ce qui justifie un module plus faible pour la mesure réalisée en DMTA.

Aucune différence notable n'est donc observée par analyse thermomécanique. Les échantillons n'ont donc subi aucun changement morphologique significatif pouvant être dû aux différents vieillissements subis.

3. Tests d'actionnement des échantillons soumis à un environnement spatial

Pour finir, les performances électromécaniques des actionneurs ont été mesurées avant et après vieillissement. Ainsi, la consommation lors de l'application d'une ddp de $\pm 2V$ est mesurée et la force bloquante et le déplacement libre résultants sont déterminés comme décrit dans le chapitre précédent.

Sur la Figure 57(a), aucune différence significative n'est observée pour la consommation électrique. Elle se situe autour de 75mW pour tous les échantillons. Ces résultats indiquent que l'électroactivité et la densité de charge ρ du PCE restent constantes. Le déplacement, Figure 57 (b), passe de 0,6mm pour les échantillons « initiaux » à 0,4-0,5mm en moyenne pour les échantillons « cyclés », « irradiés » et « témoin ». Enfin, la force (Figure 57 (c)), est de 12mN en moyenne pour les échantillons initiaux contre 9 à 10 mN en moyenne pour les échantillons « cyclés irradiés et témoins ».

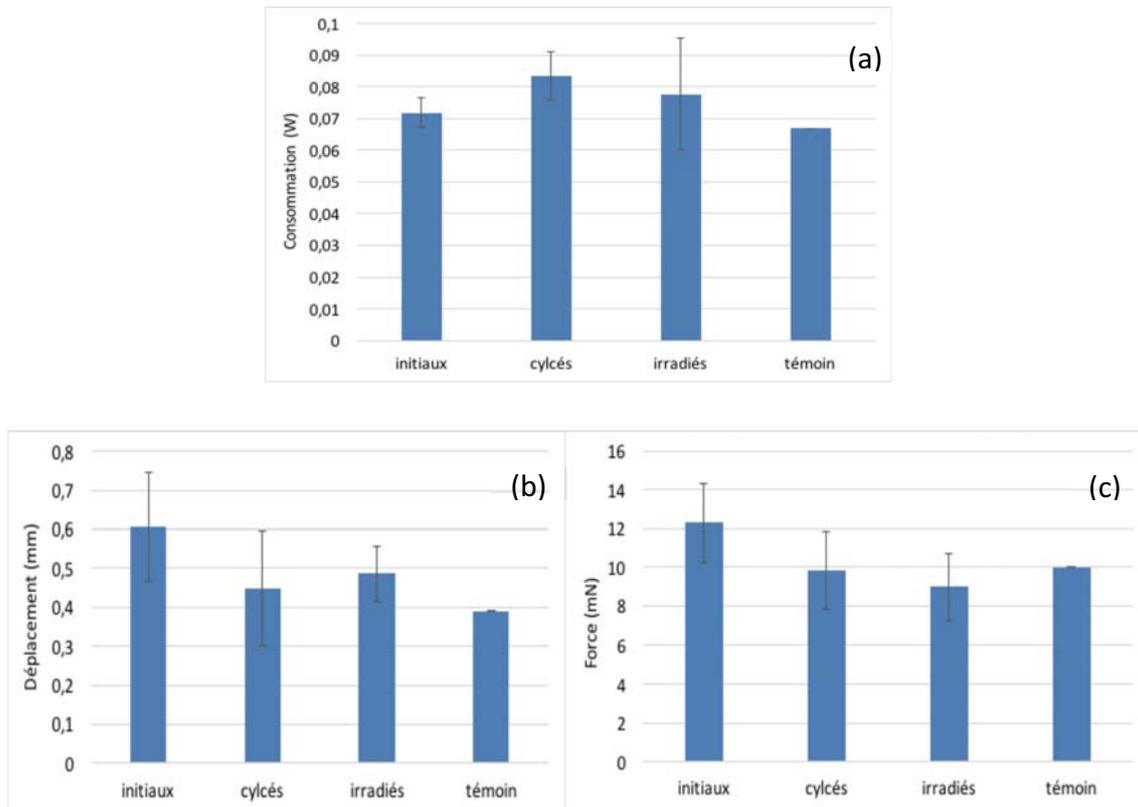


Figure 57 : Tests fonctionnels d'actionneurs avant/après cyclage thermique, radiations et vieillissement naturel.

Globalement, une chute de 20-30% des performances (déplacement et force) est observée pour tous les échantillons vieillis indépendamment de la méthode de vieillissement. Etant donné que la différence de déformation ($\Delta\varepsilon$) de l'actionneur est liée à la densité de charge ρ et au rapport α ($\Delta\varepsilon = \alpha \rho$), cela indique que α diminue après vieillissement. Ce résultat pourrait être attribué à une modification structurale du PCE telle qu'une réticulation ou une dégradation de la chaîne de PCE.

Les actionneurs restent néanmoins fonctionnels et maintiennent largement leurs propriétés d'actionnement (déplacement et force) après vieillissement. De plus, ces résultats sont comparables à ceux obtenus par le groupe d'Alvo Aabloo⁶. Différents actionneurs à base de polymères électroactifs ioniques qui ont été exposés à des conditions extrêmes sont comparés, dont ceux décrits dans ce chapitre. Les résultats obtenus pour les actionneurs tricouches décrits dans ce chapitre, correspondent à une diminution de performance de 30 à 40% en moyenne après une dose finale de 203 krad ou une exposition à une température de -196°C et à un vide de 1mbar pendant 2 semaines. Pour rappel, les échantillons étudiés ici ont été exposés à une dose de 21krad et ont été cyclés 100 fois de -25°C à 60°C sous $2,4 \cdot 10^{-8}$ mbar sur 2 semaines. Aabloo *et al.* ont également étudié l'effet d'une exposition aux rayons

X (16,7krad) et au rayonnement UV (90 heures). Alors que les rayons X n'ont pas d'effet notable sur l'échantillon, le rayonnement UV détruit l'actionneur. Il est intéressant de noter que l'échantillon peut être actionné pendant 10 000 cycles, après exposition aux rayons X.

Les autres types d'actionneurs décrits dans cette publication semblent ne fonctionner que quelques centaines de cycles après exposition aux différents environnements hostiles. Les IPMCs¹² sont sensibles au vide ; les actionneurs avec des électrodes type bucky-gel¹³ ou de carbone nanoporeux¹⁴ ainsi que les actionneurs à base d'électrodes CDC¹⁵ ou Ppy^{16,17}, subissent une diminution de toutes leurs performances dans le temps et ce pour toutes les conditions de vieillissement. En conclusion, les semi-RIPc sont les actionneurs ayant le mieux supporté les différentes conditions hostiles à l'exception des UVs où des électrodes métalliques sont plus résistantes.

A ces différentes études vient s'ajouter une expérience décrite par A. Teissier *et al.*⁵ sur des matériaux similaires à ceux décrits dans ce chapitre. Un réseau de PEO sur lequel deux électrodes de PEDOT ont été synthétisées, le tout gonflé d'EMITFSI, a été soumis à un vide de 10^{-5} mbar à 0°C pendant 7 jours. Il est décrit dans cette publication que le matériau reste électroactif sous ces conditions environnementales.

En résumé, les performances des actionneurs sont acceptables et suffisent à un bon fonctionnement après exposition à un environnement hostile. Il est donc raisonnable de conclure que les actionneurs tricouches étudiés dans ce chapitre peuvent être utilisés dans un environnement spatial.

IV. Conclusion

Au cours de cette étude, un actionneur de type EAP ionique à base de PEDOT gonflé d'EMITFSI et se déformant en flexion, a été caractérisé mécaniquement (essai de traction), thermiquement (TGA et DMTA) et électrochimiquement (évaluation du courant de fuite, maintien de la position de l'actionneur, mesure de puissance, courbe de charge et tests fonctionnels). Certaines de ces caractérisations ont été effectuées avant puis après exposition des échantillons à un environnement hostile, reproduisant un environnement

spatial (100 cycles de -25°C à 60°C sous ultravide ($2,4.10^{-8}\text{mbar}$) ou une exposition à un rayonnement γ (21krad).

L'étude de la stabilité thermique d'un semi-RIPc gonflé d'EMITFSI a permis d'évaluer une température de dégradation du matériau débutant à 285°C .

Les caractérisations fonctionnelles des actionneurs ont montré un courant de fuite très faible, de l'ordre de 0,5 mA en moyenne, attestant l'absence de court-circuit entre les électrodes. Ce résultat indique que la synthèse des actionneurs est bien maîtrisée.

L'étude de la relaxation de l'actionneur a été réalisée en circuit ouvert sur 24h après application d'un potentiel de 2V pendant 5 min. Cette expérience a permis de démontrer que la déformation était relativement stable durant la première heure et se situait entre 44% et 62% de leur déformation initiale après 24h. De surcroit, il a été démontré qu'avec l'application de pulses de potentiel, il serait possible de maintenir dans le temps la déformation initiale de l'actionneur.

La mesure de la puissance consommée à 0,5Hz et 5Hz est de 190mW et 320mW respectivement. L'échauffement des matériaux a été observé ce qui a permis de mettre en évidence un effet Joule au sein des échantillons. Cet effet Joule pourrait être utilisé à dessein pour permettre un réchauffement des actionneurs dans les zones froides de l'espace.

Les courbes de charges ont permis de déterminer un travail maximum effectué par les échantillons de $7,6.10^{-7}\text{ J}$. Le rendement par rapport à l'énergie électrique injectée dans le système a été calculé à $1,1.10^{-3}\%$. Ce rendement est faible mais de l'ordre de grandeur des actionneurs EAPs ioniques. De plus une grande partie de l'énergie injectée au système est stockée et seul 6,7% de cette énergie injectée est réellement utilisée pour produire un travail mécanique. Le rendement calculé à partir de l'énergie électrique non stockée est de $2,1.10^{-2}\%$ soit un ordre de grandeur supérieur.

Les analyses par essais de traction et DMTA ont permis de conclure qu'aucun changement morphologique notable dû à un vieillissement n'avait eu lieu au sein des matériaux.

Enfin les tests fonctionnels (consommation, déplacement et force) ont montré une perte de performances de 20 à 30% mais qui semble être dû à un vieillissement naturel dans le temps plus qu'aux conditions hostiles qui ont été appliquées aux échantillons. Ces échantillons sont donc compatibles pour une utilisation dans l'espace. La problématique abordée dans le chapitre suivant sera donc d'obtenir une déformation linéaire pour ce type de matériau.

- ¹ Allegranza, C. *et al.* Actuators for Space Applications : State of the Art and New Technologies. 23–25 (2014).
- ² Hara, S., Zama, T. & Kaneto, K. TFSI-doped polypyrrole actuator with 26 % strain. 1516–1517 (2004).
- ³ Torop, J. *et al.* Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes. *Carbon N. Y.* **49**, 3113–3119 (2011).
- ⁴ Khaldi, A. *et al.* Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 164101 (2011).
- ⁵ Teissier, A. *et al.* Feasibility of conducting semi-IPN with variable electro-emissivity: A promising way for spacecraft thermal control. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **99**, 116–122 (2012).
- ⁶ Punning, A. *et al.* Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications. *Sci. Rep.* **4**, 6913 (2014).
- ⁷ Galiński, M., Lewandowski, A. & Stępiak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
- ⁸ Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–629 (2009).
- ⁹ Randriamahazaka, H., Plesse, C., Teyssié, D. & Chevrot, C. Charging/discharging kinetics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid under galvanostatic conditions. *Electrochim. Acta* **50**, 4222–4229 (2005).
- ¹⁰ Festin, N. *et al.* Robust solid polymer electrolyte for conducting IPN actuators. *Smart Mater. Struct.* **22**, 104005 (2013).
- ¹¹ Zupan, M., Ashby, M. F. & Fleck, N. a. Actuator classification and selection - The development of a database. *Adv. Eng. Mater.* **4**, 933–940 (2002).
- ¹² Kim, S.-M. & Kim, K. Palladium buffer-layered high performance ionic polymer–metal composites. *Smart Mater. Struct.* **17**, 035011 (2008).
- ¹³ Sugino, T., Kiyohara, K., Takeuchi, I., Mukai, K. & Asaka, K. Improving the actuating response of carbon nanotube/ionic liquid composites by the addition of conductive nanoparticles. *Carbon* **49**, 3560–3570 (2011).
- ¹⁴ Palmre, V. *et al.* Nanoporous carbon-based electrodes for high strain ionomeric bending actuators. *Smart Mater. Struct.* **18**, 095028 (2009).
- ¹⁵ Torop, J. *et al.* Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes. *Carbon* **49**, 3113–3119 (2011).
- ¹⁶ Wu, Y., Alici, G., Spinks, G. M. & Wallace, G. G. Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications. *Synt. Met.* **156**, 1017–1022 (2006).
- ¹⁷ Temmer, R., Must, I., Kaasik, F., Aabloo, A. & Tamm, T. Combined chemical and electrochemical synthesis methods for metal-free polypyrrole actuators. *Sensor Actuat B-Chem* **166–167**, 411–418 (2012).

Chapitre 3 : Actionneur linéaire

I. Introduction	86
II. Modélisation	92
1. Etablissement d'un modèle électromécanique	92
2. Stratégie et géométries envisageables.....	95
III. Synthèse des actionneurs pseudo-tricouches et caractérisation des électrodes de PEDOT	98
1. Synthèses d'actionneurs tricouches	98
2. Caractérisations morphologiques	99
3. Caractérisations mécaniques	102
a. Mesure du module d'Young par essai de traction	102
b. Influence du degré d'oxydation.....	105
4. Caractérisations électrochimiques	108
5. Caractérisations électromécaniques	108
6. Conclusion	111
IV. Modélisation	112
1. Introduction	112
2. Modélisation avec EMITFSI ou LiTFSI/CP comme électrolyte	113
3. Actionneur linéaire : vérification expérimentale	117
4. Synthèse des actionneurs linéaires double-tricouches.....	118
a. Synthèse de tricouches asymétriques	118
b. Encollage des tricouches asymétriques.....	120
5. Caractérisations fonctionnelles en actionnement	123
6. Effet de la précontrainte sur les performances des actionneurs	128
7. Mise en parallèle d'actionneurs	129
V. Conclusion	131

I. Introduction

Le développement d'actionneurs polymères, réels précurseurs de «muscles artificiels», se déformant linéairement est d'un intérêt majeur. De nombreuses équipes (Australienne¹, Canadienne², Japonaise³, Américaine^{4,5}...) ont donc focalisé leurs efforts sur le développement d'actionneurs linéaires à base de PCE. La grande majorité des systèmes à base de PCE se déformant linéairement consiste en un film autosupporté de PCE immergé dans un électrolyte en présence d'une contre-électrode (CE) et d'une électrode de référence. Différents dispositifs à base de Polyaniline (PANI)^{6,7} ou de Polypyrrole (Ppy)^{3,8,9,10,11} présentent des déformations linéaires allant de 1 à 12%. Malheureusement, ces systèmes ne fonctionnant qu'immergés dans un électrolyte sont donc cantonnés à n'être étudiés qu'en milieu académique.

Afin d'étendre le domaine d'application, il est nécessaire que le dispositif fonctionne à l'air. Pour cela, plusieurs stratégies ont été envisagées par différentes équipes de recherche. Une première approche est d'encapsuler un actionneur de polymère conducteur avec la cellule électrolytique comme l'ont montré *Ding et al.*¹². Leur étude décrit un actionneur composé d'une fibre creuse de Ppy avec un fil de platine torsadé sur toute la longueur de l'actionneur, au sein même du PCE. Cet actionneur est plongé dans une cellule contenant une contre électrode, une électrode de référence et un électrolyte. Le tout est fermé hermétiquement et l'actionneur est relié à un mécanisme extérieur afin d'y répercuter le mouvement linéaire de la fibre de PCE. Le schéma représentatif du dispositif est représenté sur la Figure 58. L'inconvénient majeur de cette configuration est la présence d'une cellule électrolytique imposante. De plus, le mouvement du dispositif n'est pas produit directement par la fibre ce qui entraîne une perte d'énergie par l'interface entre l'actionneur et le dispositif extérieur.

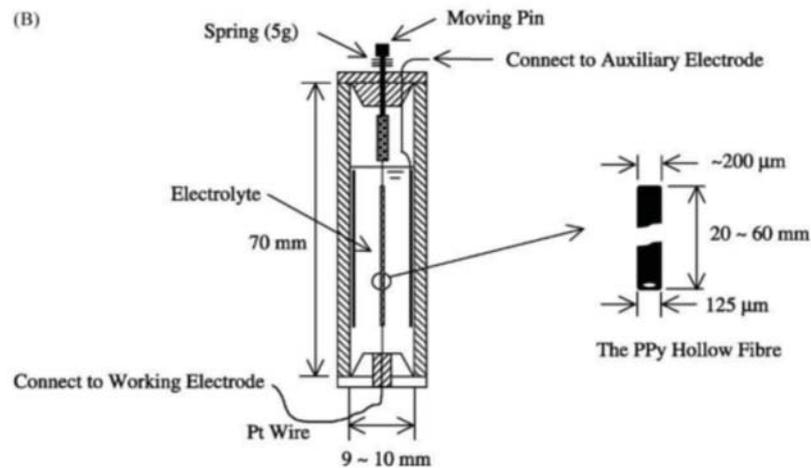


Figure 58 : Schéma d'un actionneur de Ppy encapsulé avec toute une cellule électrochimique permettant d'actionner linéairement un objet externe à la cellule.¹²

Une stratégie similaire a été employée par plusieurs groupes^{13,14}. Ces actionneurs sont composés d'une fibre ou d'un film de PCE et d'un fil de métal servant de contre électrode (CE), enroulé autour du PCE. Le PCE est encapsulé par un gel ou un PSE contenant des ions nécessaires aux réactions redox, permettant également de séparer la CE du PCE. Un pourcentage de déformation de 0,3% a été mesuré. Cependant la CE métallique produit des réactions secondaires entraînant une détérioration progressive de l'actionnement. Un autre type d'actionneur linéaire a été confectionné sous forme d'actionneurs multicouches à base de Ppy¹⁵. Plusieurs couches de PCE sont alternées avec du papier imbibé d'électrolyte et des contre-électrodes rigides. Seul le PCE effectue le mouvement tandis que le reste du dispositif reste immobile. Ainsi les frottements entre le PCE et les autres couches du dispositif diminuent considérablement la déformation de l'actionneur. Une déformation linéaire d'environ 0,25% est finalement obtenue.

Une deuxième approche consiste en la conversion d'un mouvement de flexion en mouvement linéaire. Par exemple, *Vidal et al.*¹⁶, ont élaboré un dispositif composé de deux actionneurs tricouches se déformant en flexion reliés entre eux par une portion non électroactive. L'actionnement des deux tricouches va entraîner une flexion et donc un rapprochement des deux extrémités du dispositif (Figure 59).

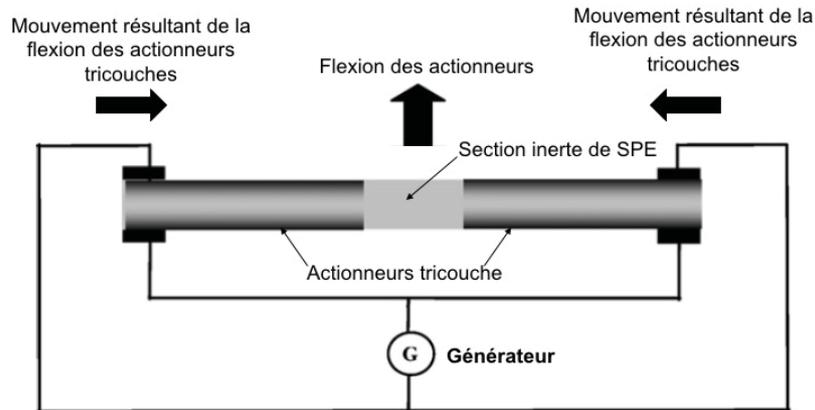


Figure 59 : Schéma représentatif d'un dispositif entraînant un mouvement linéaire par l'intermédiaire de deux actionneurs tricouches présentant une déformation en flexion.¹⁶

Otero *et al.*¹⁷ ont également réalisé un dispositif accomplissant une déformation linéaire à partir de deux actionneurs tricouches à base de Ppy se déformant en flexion. Les deux actionneurs sont positionnés face à face et solidarités aux deux extrémités. Ainsi, lorsqu'un potentiel est appliqué, les actionneurs se faisant face vont se courber entraînant un rétrécissement de la longueur totale du dispositif. Une photographie de ce dispositif est reportée sur la Figure 60. Dans l'étude décrite par Otero *et al.* les actionneurs tricouches fonctionnent immergés dans une solution électrolytique, mais il serait théoriquement possible de les faire fonctionner à l'air pourvu que la couche centrale soit un PSE contenant l'électrolyte.

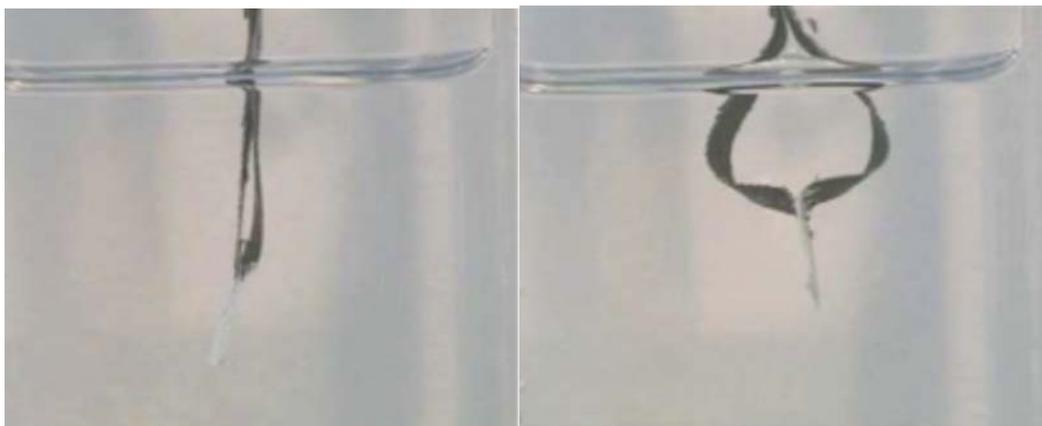


Figure 60 : Photographie du dispositif d'actionnement linéaire réalisé à partir de deux actionneurs tricouches de Ppy dans un électrolyte (à gauche) avant actionnement, (à droite) après déformation en flexion des actionneurs tricouches.

L'inconvénient de cette méthode est que le mouvement linéaire du dispositif n'est pas une déformation intrinsèque de l'actionneur, ce qui induit une importante perte en énergie et en performance du dispositif.

Une troisième approche est de réaliser des actionneurs linéaires à base de polymères conducteurs en modifiant la géométrie des actionneurs tricouches. Ainsi, des actionneurs conçus sous forme de fibres dont les deux électrodes sont en PCE ont été présentés pour la première fois par *Smela et al.*¹⁸. L'actionneur décrit dans ces travaux est composé d'une fibre de Polyaniline (PANI) et un tube de PANI synthétisés séparément, puis la fibre est placée au centre du tube et un gel électrolytique est inséré dans l'espace restant entre la fibre et le tube (Figure 61).

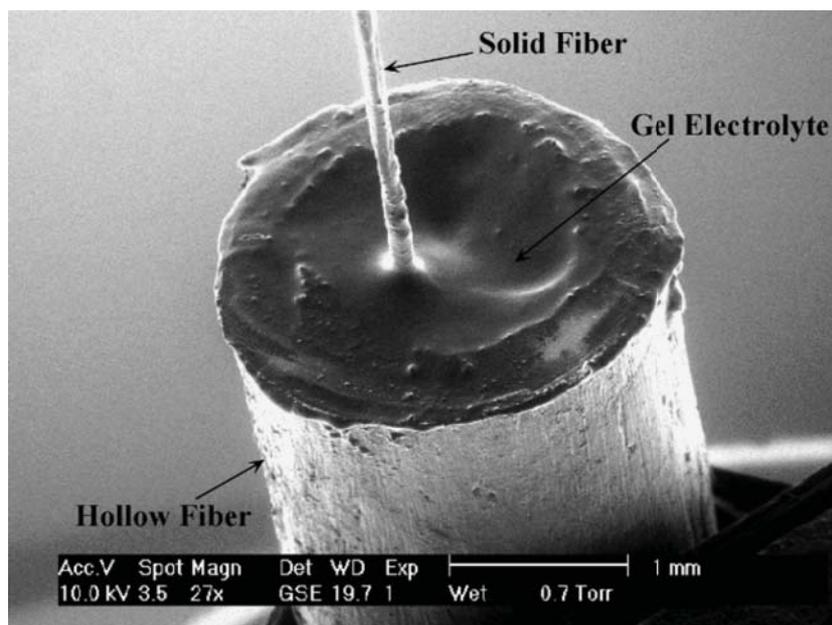


Figure 61 : Photographie par MEB d'un actionneur sous forme de fibre à base de PANI.¹⁸

Selon les auteurs, la présence de deux électrodes d'ECP non équivalentes en termes de quantité de PCE permet à l'une d'actionner sans être gênée par l'effet antagoniste de l'autre. Effectivement, lorsque les deux électrodes sont en PCE, elles présentent généralement des variations de volume concomitantes et opposées durant le processus redox. Or ici, la CE présente une quantité de PCE très largement supérieure à la WE. Ainsi, lors des réactions redox, les charges de la WE sont compensées sans que la CE ne subisse de changement de degré d'oxydation, et donc de changement de volume significatif. De plus, la CE n'est pas solidarisée avec la WE. La déformation de la WE n'est plus gênée par la déformation opposée de la CE. Des fibres creuses à base de PEDOT, fonctionnant sur le

même principe, ont été élaborées par *Plesse et al.*¹⁹. Dans cette étude, une fibre creuse de PSE est synthétisée et des électrodes de PEDOT sont déposées à l'intérieur et à l'extérieur du PSE. Ces actionneurs présentent une déformation linéaire comprise entre 0,9% et 3%. Cependant, le temps de réponse est relativement lent du fait de la distance importante entre les 2 électrodes (plus de 500 μm) ce qui empêche un transport d'ions rapide entre celles-ci.

Une approche différente a été proposée par *Lewis et al.*²⁰ pour pallier ce problème de déformation contraire des deux électrodes. Les actionneurs tricouches à base de Ppy sont composés d'une électrode de PCE gouvernée par un mécanisme d'échange d'anions alors que l'autre électrode répond à un mécanisme d'échange de cations. Ainsi, les deux électrodes contribuent à l'expansion (ou la contraction) de l'actionneur de façon concomitante. Pour cela, les deux électrodes de Ppy ont été synthétisées avec des contre-ions différents. Cependant, ce type de dispositif limite fortement le choix de l'électrolyte et de la voie de synthèse du PCE.

D'autre part, *Okuzaki et al.*^{21,22} en premier puis *Tadesse et al.*²³, ont proposé la fabrication d'actionneurs linéaires à base de PCE ne nécessitant pas d'électrolyte. Aucun processus redox n'est ici impliqué. Le principe de base repose sur l'absorption/désorption de la vapeur d'eau lors de l'application ou non d'un potentiel qui entraîne un échauffement du matériau par effet Joule. La contraction totale est obtenue après l'application d'un potentiel de 2 à 35V pendant 30 à 40s, temps comparable aux actionneurs électrochimiques et la déformation obtenue est réversible par arrêt du potentiel appliqué. Les déformations sont l'ordre de 1 à 3% sous humidité relative de 50 à 90%. Malheureusement, ce type d'actionnement nécessite de réunir des conditions d'environnement extérieur trop particulières pour rendre son utilisation adaptable à une large gamme d'applications.

Une dernière approche décrite par *Smoukov et al.*²⁴ combine les actionneurs à base de PCE et les matériaux à mémoire de forme. Les actionneurs linéaires sont obtenus à partir d'un RIP à base de PEO et Polycaprolactone (PCL) comprenant de part et d'autre, deux électrodes de PEDOT. En actionnant le tricouche à une fréquence supérieure à sa fréquence de coupure, l'actionnement en flexion du tricouche n'est plus observé mais uniquement son échauffement par effet Joule, entraînant une fusion des cristaux de PCL et une contraction

de l'actionneur. Le matériau est ici soumis à une contrainte linéaire constante. Lorsque le matériau refroidi, la cristallisation orientée de la PCL entraîne une élongation de l'actionneur. Lors de la fusion des cristaux, le matériau se contracte par élasticité entropique selon le principe propre aux matériaux à mémoire de forme bi-directionnels. Les déformations linéaires obtenues sont de 1,8% mais ce système nécessite l'application en continu d'une contrainte extérieure.

Enfin, il est intéressant d'évoquer les travaux de *Ricci et al.*²⁵ décrivant un actionneur à base de bucky gel (gel composé de liquide ionique et nanotubes de carbone) bien qu'il ne soit pas composé de PCE. Cet actionneur est constitué d'une contre-électrode en cuivre sous forme de grille lui permettant de se conformer à la déformation de l'électrode de travail. Un PSE est déposé de part et d'autre de cette grille, puis le bucky gel est déposé de part et d'autre du PSE. Ainsi, l'actionneur est formé de 5 couches, deux électrodes externes de bucky gel, deux couches de PSE et une grille de cuivre au centre. Un schéma représentant la structure de l'actionneur est reporté sur la Figure 62.

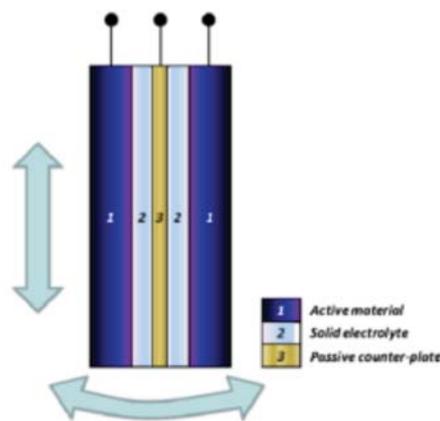


Figure 62 : Schéma représentatif d'un actionneur à base de bucky gel²⁵

Lorsque les deux électrodes de bucky gel sont chargées positivement, la CE sera chargée négativement mais ne changera pas de volume, laissant les WE se déformer librement. Cet actionneur a accompli des déformations linéaires allant jusqu'à 0,6%. De plus, cet actionneur peut également se déformer en flexion. Bien que cette configuration soit intéressante, la présence d'une contre-électrode en métal limite la déformation car elle n'est pas assez étirable et présente une faible stabilité électrochimique.

La majorité des dispositifs mentionnés précédemment présentent donc des limitations. Au vu du contexte de ces travaux de thèse, il est nécessaire de développer un actionneur présentant une réelle déformation linéaire et non une transposition d'une flexion en déformation linéaire. Le système doit également fonctionner de manière autonome, donc non immergé en solution. Il doit présenter une bonne résistance aux conditions spatiales et enfin avoir une géométrie facilement adaptable. Compte tenu de ce qui précède et de l'expérience du LPPI, les semi-RIPc sont de bons, voire les meilleurs candidats à la confection d'actionneurs linéaires. Afin de déterminer la géométrie optimale pour que ce type de matériau se déforme linéairement, un modèle électromécanique sera développé. Pour que ce modèle soit prédictif, nous verrons qu'il sera nécessaire de déterminer les paramètres intrinsèques des électrodes (module d'Young, densité de charge, paramètre alpha...). Pour cela, des actionneurs se déformant en flexion seront synthétisés avec différentes conditions expérimentales afin de déterminer ces paramètres. Ces paramètres seront ensuite utilisés dans le modèle électromécanique et les déformations linéaires théoriques seront alors comparées à celles obtenues expérimentalement. Une configuration en parallèle d'actionneurs linéaires sera également envisagée afin d'augmenter les performances du dispositif.

II. Modélisation

1. Etablissement d'un modèle électromécanique

Afin de fonctionner à l'air libre les dispositifs électrostimulables présentent deux couches électroactives. L'oxydation de l'une étant concomitante à la réduction de l'autre, les variations de volume obtenues sont opposées, et le mouvement résultant est donc nécessairement une flexion.

Il serait alors intéressant d'étudier les conditions pour lesquelles un éventuel changement de longueur peut être obtenu lors d'un processus redox. La déformation linéaire de l'actionneur peut être calculée à l'aide des modèles^{26,27} développés par les équipes de recherche des professeurs Madden, Alici et Spinks.

Si ε_0 est la déformation libre d'une couche de PCE (équivalent au $\Delta\varepsilon$ des actionneurs en flexion), sa valeur peut être calculée par la relation suivante, traduisant que la déformation est directement proportionnelle à la densité de charge ρ ($C.m^{-3}$) :

Équation 9 : Déformation libre d'une couche de PCE en fonction de paramètre intrinsèque de cette couche.

$$\varepsilon_0 = \alpha\rho = \alpha \frac{q}{V}$$

avec α le rapport déformation/charge ($m^3.C^{-1}$) du PCE et ρ ($C.m^{-3}$) la charge q échangeable dans un volume V de PCE.

Lors de la déformation linéaire d'un système multicouche, la contrainte mécanique d'une couche x de module d'Young E_x est égale à (i) la contrainte issue de la loi de Hooke pour une déformation linéaire effective ε de l'actionneur (εE_x), corrigée dans le cas d'une couche de PCE par (ii) la contrainte interne issue du processus redox ($\varepsilon_0 E_x$). Par exemple, si le processus redox prévoit une contraction de volume de la couche de PCE alors que l'actionneur s'allonge, la contrainte dans la couche sera augmentée. À l'inverse, si le processus redox prévoit un allongement de la couche de PCE concomitant avec un allongement total de l'actionneur, la contrainte dans la couche sera diminuée.

Soit, pour chaque couche d'un matériau tricouche du type PCE₁/PSE/PCE₂ :

Équation 10 : Equation de la contrainte pour la couche PCE₁

$$\sigma_{PCE1} = \varepsilon \cdot E_{PCE1} - \varepsilon_{01} \cdot E_{PCE1} \quad \text{avec } \varepsilon_{01} = \frac{\alpha_1 \cdot q_1}{V_1}$$

Équation 11 : Equation de la contrainte pour la couche PSE

$$\sigma_{PSE} = \varepsilon \cdot E_{PSE}$$

Équation 12 : Equation de la contrainte pour la couche PCE₂

$$\sigma_{PCE2} = \varepsilon \cdot E_{PCE2} - \varepsilon_{02} \cdot E_{PCE2} \quad \text{avec } \varepsilon_{02} = \frac{\alpha_2 \cdot q_2}{V_2}$$

Avec σ_x la contrainte sur chaque couche (PCE₁, PSE et PCE₂), α_x le rapport déformation/charge, V_x le volume et q_x la charge échangée, pour les électrodes 1 et 2 respectivement. Il est important de noter ici que $q_1 = -q_2$ car les charges échangées à une électrode sont nécessairement compensées à l'autre.

Lors d'un actionnement linéaire libre (sans contrainte extérieure), le travail mécanique généré par les différentes couches s'annule à l'équilibre, c'est-à-dire que la force totale doit être égale à 0 :

Équation 13 : Force totale des différentes couches nulle à l'équilibre

$$F_{\text{tot}} = A_{\text{PCE1}} \cdot \sigma_{\text{PCE1}} + A_{\text{PSE}} \cdot \sigma_{\text{PSE}} + A_{\text{PCE2}} \cdot \sigma_{\text{PCE2}} = 0$$

Avec A_x l'aire de la section de chaque couche.

En introduisant les Équation 10, Équation 11, Équation 12, dans l'Équation 13, la déformation totale de l'actionneur peut ainsi être exprimée selon *Équation 14*:

Équation 14 : Equation de la déformation en fonction des différents paramètres de chacune des couches

$$\varepsilon = q_1 \left(\frac{A_{\text{PCE1}} \cdot \alpha_1 E_{\text{PCE1}}}{V_1} - \frac{A_{\text{PCE2}} \cdot \alpha_2 E_{\text{PCE2}}}{V_2} \right) \times \frac{1}{(A_{\text{PCE1}} \cdot E_{\text{PCE1}} + A_{\text{PCE2}} \cdot E_{\text{PCE2}} + A_{\text{PSE}} \cdot E_{\text{PSE}})}$$

Pour un dispositif dont toutes les couches sont de même longueur L , Équation 14 devient alors *Équation 15* :

Équation 15 : Equation simplifiée de la déformation en fonction des paramètres intrinsèques des différentes couches

$$\varepsilon = \frac{q_1}{L} \times \frac{\alpha_1 E_{\text{PCE1}} - \alpha_2 E_{\text{PCE2}}}{A_{\text{PCE1}} \cdot E_{\text{PCE1}} + A_{\text{PCE2}} \cdot E_{\text{PCE2}} + A_{\text{PSE}} \cdot E_{\text{PSE}}}$$

De l'Équation 15 apparaît qu'un système tricouche ou pseudo-tricouche présentant deux électrodes de PCE symétriques et équivalentes ne pourra pas se déformer linéairement. En effet, deux électrodes de PCE identiques (en termes de volume, d'aire, de module d'Young et de rapport α) conduit au fait que le numérateur s'annule et donc que la déformation ε finale soit égale à 0.

Si ce résultat peut sembler évident, ce modèle permet en revanche d'identifier les conditions qui permettraient l'obtention d'un actionnement linéaire à l'air libre : des électrodes de PCE non équivalentes présentant une différence de modules d'Young et/ou de rapports α et/ou de volumes.

2. Stratégie et géométries envisageables

Une déformation linéaire n'est donc envisageable, d'après le modèle mécanique établi précédemment, que si les deux électrodes présentent des différences de propriétés mécaniques, électrochimiques et/ou électromécaniques. L'obtention de ces différences de propriétés peut se faire selon plusieurs approches :

- Utilisation de PCE différents pour les deux électrodes
- Utilisation d'un seul type de PCE mais obtenu via des conditions de synthèse différentes pour les deux électrodes (variation de la quantité de PCE et de ses propriétés intrinsèques)

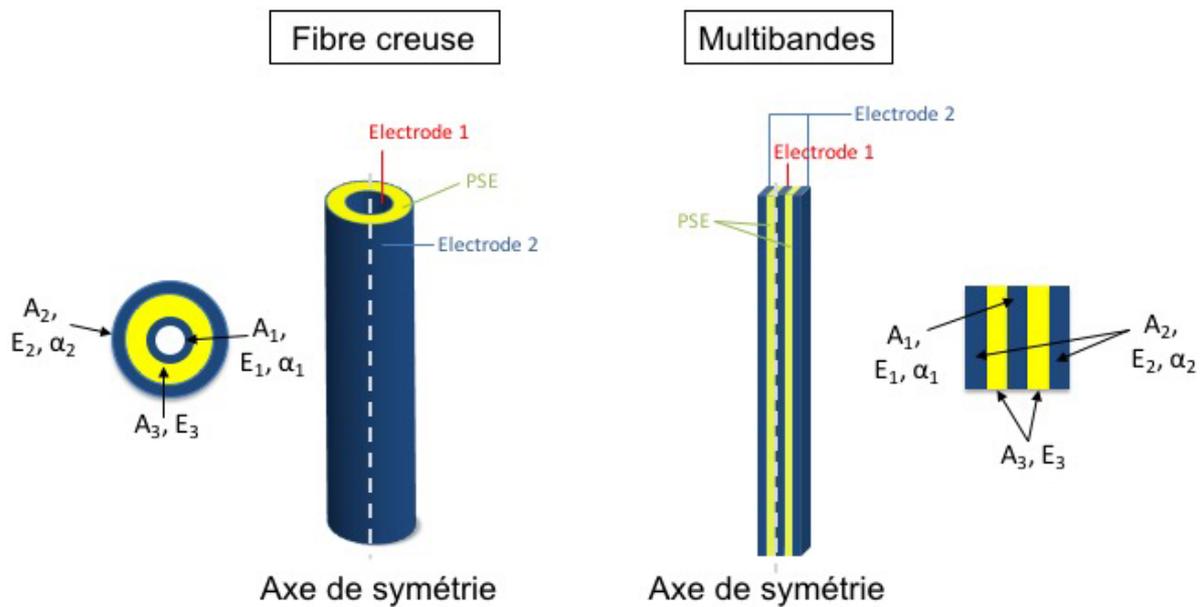
Notre choix s'est porté sur la seconde approche en l'appliquant aux actionneurs à base de RIPs conducteurs, et ce, pour deux raisons. La première raison de ce choix vient de la nature même de l'architecture interpénétrée des électrodes au sein des RIP conducteurs. En effet, dans des matériaux multicouches classiques, les électrodes sont uniquement constituées de PCE (électro-)déposées à la surface du PSE. Dans le cas des RIPs conducteurs, les électrodes ne sont jamais constituées uniquement du PCE. Elles sont constituées des chaînes de la matrice hôte, enchevêtrées entre les chaînes de PCE. En conséquence, toute modification de la concentration en PCE au sein de ces électrodes par modification des conditions de synthèses devrait avoir des conséquences directes sur leurs propriétés mécaniques mais également électrochimiques et/ou électromécaniques.

La seconde est que les RIP conducteurs développés au LPPI ne présentent de bonnes propriétés d'actionnement qu'en utilisant le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). En effet, comme décrit dans le Chapitre 1 – II-2, la synthèse d'électrodes interpénétrées de PCE par voie chimique implique des phénomènes complexes de diffusion. Cette synthèse est maîtrisée pour le PEDOT mais son optimisation pour d'autres PCE est longue et difficile. En particulier, de nombreux essais infructueux ont été réalisés avec le Polypyrrole (Ppy). De plus, différents types d'électrodes ont déjà été réalisées à base de PEDOT dans des travaux précédents, en faisant varier la quantité de PCE. En conséquence, le choix d'utiliser uniquement le PEDOT pour la validation du concept nous a semblé pertinent.

La modification des conditions de synthèse n'est pas la seule méthode pour obtenir des électrodes non équivalentes. Il est également possible d'envisager différentes géométries qui conduiront de facto à des électrodes différenciées (Figure 63) :

- Une géométrie de type **fibre creuse** présentant deux électrodes concentriques interpénétrées dans un PSE. Cette géométrie a déjà été utilisée dans de précédents travaux¹⁹ pour le développement d'actionneurs linéaires, mais avait été choisi sans l'appui du modèle proposé ci-dessus.

- Une géométrie plane de type **multibandes**, constituée de 3 couches de PCE interpénétrées dans des couches de PSE : les deux couches extérieures sont reliées électriquement entre elles afin de constituer une électrode de l'actionneur, la couche intérieure constituant la seconde électrode de l'actionneur.



$$\varepsilon = \frac{q}{L} \times \frac{\alpha_1 E_1 - \alpha_2 E_2}{A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3}$$

Figure 63 : Schémas des deux géométries envisagées : géométries fibre creuse et multibandes et rappel de l'équation de la déformation correspondante.

Si la géométrie fibre creuse avait déjà été élaborée au laboratoire²⁸, comme mentionné précédemment, de nouvelles études ont été entreprises dans le cadre de ce travail, parallèlement au développement du modèle électromécanique. L'objectif était

d'améliorer les performances des actionneurs cylindriques, grâce à l'élaboration du modèle. Ainsi la synthèse du PSE a été réalisée dans un moule cylindrique permettant d'obtenir des fibres creuses. Néanmoins la synthèse du PSE sous une telle forme était limitée par la difficulté de démouler les fibres, ce qui rendait impossible la synthèse de fibres relativement longues (2-3cm de longueur maximum). Une seconde difficulté était la quasi-impossibilité de polymériser l'EDOT au travers de la cavité centrale très étroite (Figure 64).



Figure 64 : Schéma représentatif d'une fibre creuse de RIP NBR/PEO (a) lors du démoulage et (b) pour insertion de la solution de FeCl₃ aq dans la cavité centrale pour la polymérisation de l'EDOT.

Les détails expérimentaux ainsi que les résultats sur la géométrie « fibre creuse » sont reportés en annexe. Etant donné les difficultés rencontrées pour la synthèse de fibres creuses, la vérification expérimentale du modèle électromécanique a donc été réalisée sur la configuration d'un actionneur multibande.

En n'utilisant pas les mêmes conditions de synthèse du PEDOT pour l'électrode 1 et l'électrode 2, les deux électrodes ne devraient plus être équivalentes. Afin de limiter le nombre de synthèse, le modèle électromécanique servira à choisir de manière rationnelle différentes combinaisons électrode1/électrode2. Il est alors nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques, électrochimiques, mécanique et électromécaniques de chacune des électrodes réalisées par polymérisation chimique du PEDOT. Afin de faciliter cette étude, différentes synthèses d'actionneurs pseudo-tricouches sont réalisées et les caractéristiques intrinsèques des électrodes sont déterminées pour chaque condition de synthèse.

III. Synthèse des actionneurs pseudo-tricouches et caractérisation des électrodes de PEDOT

Cette partie a pour but de caractériser un panel d'électrodes à base de PEDOT synthétisées par voie chimique. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps de synthétiser les RIPc. Les conditions de synthèse qui ont été modifiées pour obtenir différentes électrodes sont le temps et la température de polymérisation chimique oxydante. Ces différents matériaux seront caractérisés par MEB-EDX. Enfin, une fois gonflés dans EMITFSI ou LiTFSI/CP, ils seront également caractérisés par traction mécanique, et par techniques électro-chimique et électro-mécanique. Cette étude permettra de déterminer les différentes propriétés intrinsèques des électrodes qui interviennent dans le modèle électromécanique : les modules d'Young, les densités de charge ρ et les rapports α (déformation/charge).

1. Synthèses d'actionneurs tricouches

Les actionneurs pseudo-tricouches sont des matériaux dont la synthèse est maîtrisée au laboratoire ce qui permet une détermination aisée des propriétés intrinsèques de chaque électrodes. Ces électrodes sont toutes synthétisées avec le même type de PSE qu'utilisé tout au long de ces travaux de recherches à savoir, une membrane RIP composée de NBR et de PEO (40/60 en masse). Afin de faire varier les propriétés des électrodes, le PCE a été synthétisé par voie chimique pour différents temps de polymérisation, à deux températures différentes : 22°C et 40°C. En effet, en changeant la température de synthèse, la structuration du PEDOT ainsi que l'interpénétration dans le RIP peuvent être différentes, conférant des propriétés différentes aux électrodes.

Des temps de polymérisation dans FeCl_3 aq. de 30min à 20h ont été choisis pour des PSE préalablement gonflés à 150% massique d'EDOT pour les deux températures de synthèse. Dix pseudo-tricouches ont ainsi été synthétisés. La quantité de PEDOT présent dans les matériaux est déterminée par analyse élémentaire du soufre. Les conditions de synthèses utilisées ont été récapitulées Figure 65 et sont présentées en fonction de la quantité de PEDOT.

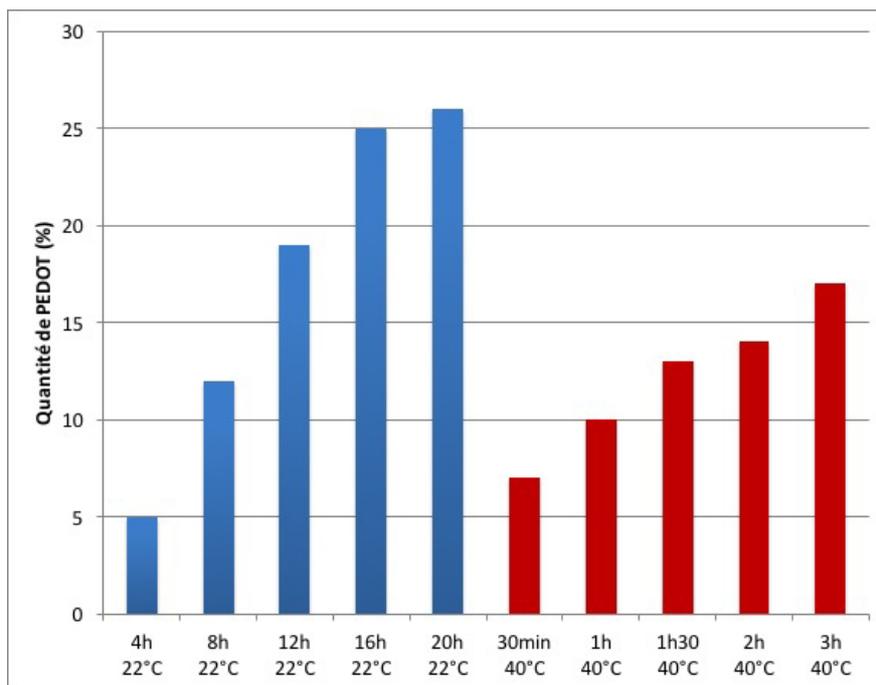


Figure 65 : Quantité de PEDOT en pourcentage massique en fonction des conditions de synthèse des actionneurs tricouches (durée et température de réaction).

La quantité de PEDOT augmente de façon quasi-linéaire avec le temps de polymérisation pour les deux températures étudiées, allant de 5% à 26% pour une polymérisation à 22°C et de 7% à 17% pour une température de 40°C. La polymérisation de l'EDOT à 22°C pendant 4 heures est choisie comme limite basse car pour des temps inférieurs, le PEDOT déposé n'est pas assez conducteur en surface du matériau. Au-delà de 20h à 22°C, le PEDOT percole dans l'épaisseur du matériau et des courts-circuits apparaissent entre les deux électrodes²⁹. A 40°C, la polymérisation est plus rapide. Les temps de polymérisation à 40°C ont été choisis de façon à obtenir une gamme de matériau dont les quantités de PEDOT sont similaires à celles des synthèses à 22°C.

2. Caractérisations morphologiques

Les épaisseurs des électrodes synthétisées précédemment ont été mesurées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ce type d'analyse a été décrit plus en détail dans le Chapitre 1 – III-2 et III-3. Les résultats sont regroupés Figure 66.

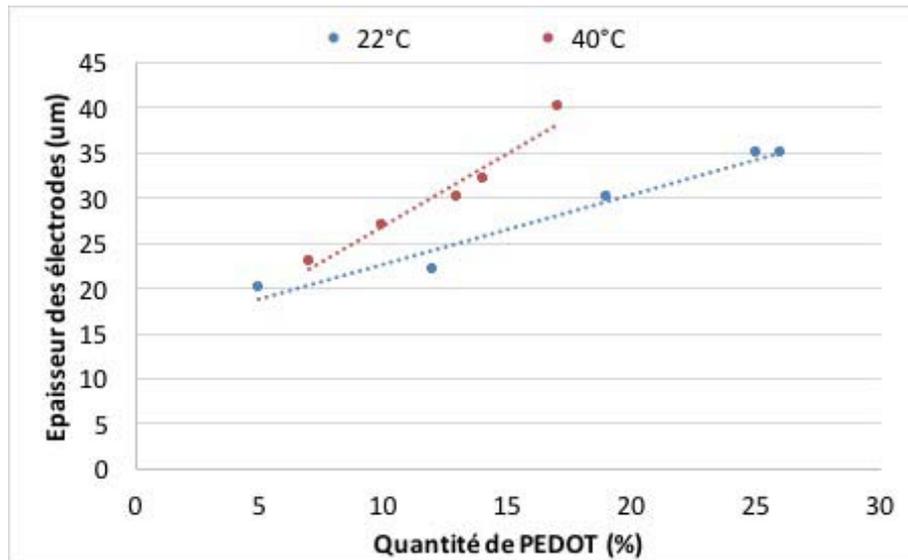


Figure 66 : Epaisseur des électrodes de PEDOT en fonction des pourcentages massiques de PEDOT pour les différentes catégories de conditions de synthèses.

De façon générale, les épaisseurs d'électrodes varient de 20 à 35 µm pour une synthèse à 22°C et de 23 à 40 µm pour une synthèse à 40°C et augmentent de façon linéaire avec le pourcentage de PEDOT dans le matériau. L'augmentation des épaisseurs avec la quantité de PEDOT des électrodes synthétisées à 40°C est plus importante que celles à 22°C. De plus, à quantité de PEDOT équivalente, les épaisseurs des électrodes synthétisées à 22°C sont inférieures à celles à 40°C.

Les concentrations locales en PEDOT au sein des électrodes peuvent également être déterminées grâce au MEB-EDX. Ainsi, les concentrations maximales sont représentées en fonction de la quantité de PEDOT pour chaque température de synthèse sur la Figure 67.

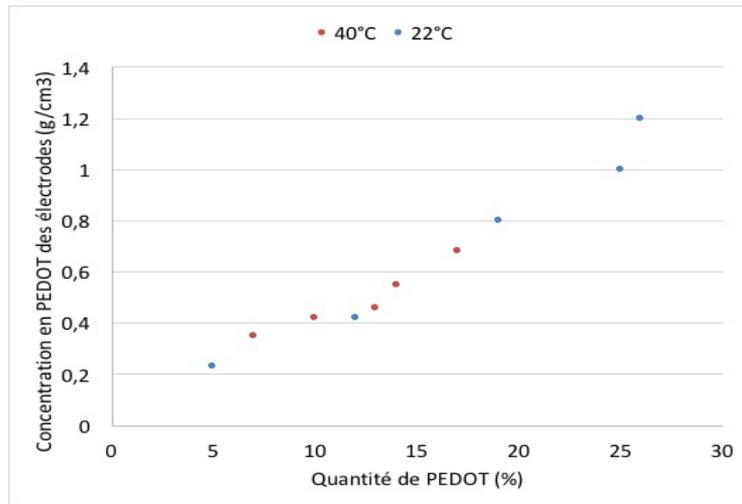


Figure 67 : Concentration maximale en PEDOT au sein des électrodes en fonction de la quantité de PEDOT dans le matériau pour des actionneurs tricouches synthétisés à 22°C et à 40°C.

La concentration maximale en PEDOT au sein des électrodes varie de façon linéaire avec la quantité de PEDOT présent au sein des matériaux, indépendamment de la température de synthèse. Elle varie de $0,25\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $1,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour des quantités de PEDOT variant de 5% à 26% respectivement. Les caractérisations réalisées dans la suite de cette partie seront représentées graphiquement en fonction des concentrations de PEDOT des électrodes.

Comme mentionné dans le chapitre 1, la connaissance de l'épaisseur et de la concentration maximale ne permet pas nécessairement de comparer les électrodes entre elles si elles présentent des profils de concentration différents. Il est donc important de comparer les profils de ces électrodes afin de déterminer si le gradient est prononcé ou non en fonction des deux températures de synthèse des électrodes (22 et 40°C).

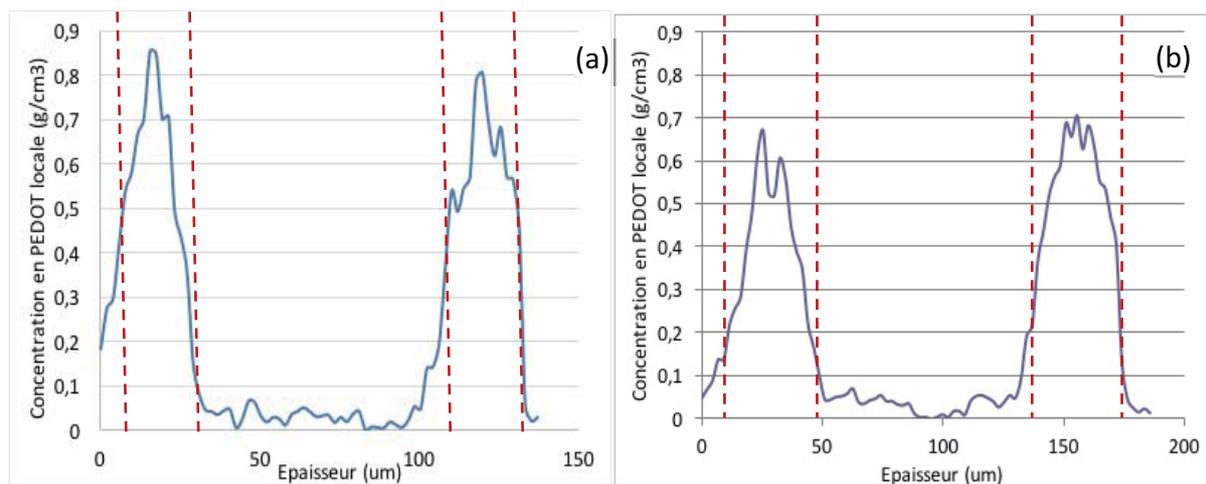


Figure 68 : Profil de concentration en PEDOT des électrodes dans l'épaisseur des semi-RIPc pour une synthèse d'électrodes réalisée (a) pendant 12h à 22°C (19% de PEDOT) et (b) pendant 3h à 40°C (17% de PEDOT)

Les deux profils de la Figure 68 sont assez proches pour des synthèses du PEDOT réalisées aux deux températures. Cependant, pour une température de polymérisation de 22°C, le pic de concentration est plus fin que celui à 40°C. Cela indique une répartition moins homogène du PEDOT dans l'épaisseur de l'électrode lors de la synthèse à 22°C.

3. Caractérisations mécaniques

a. Mesure du module d'Young par essai de traction

Les modules d'Young des matériaux ont été déterminés par essai de traction sur des échantillons gonflés d'électrolyte, EMITFSI (Figure 69 a) ou LiTFSI/CP (Figure 69 b).

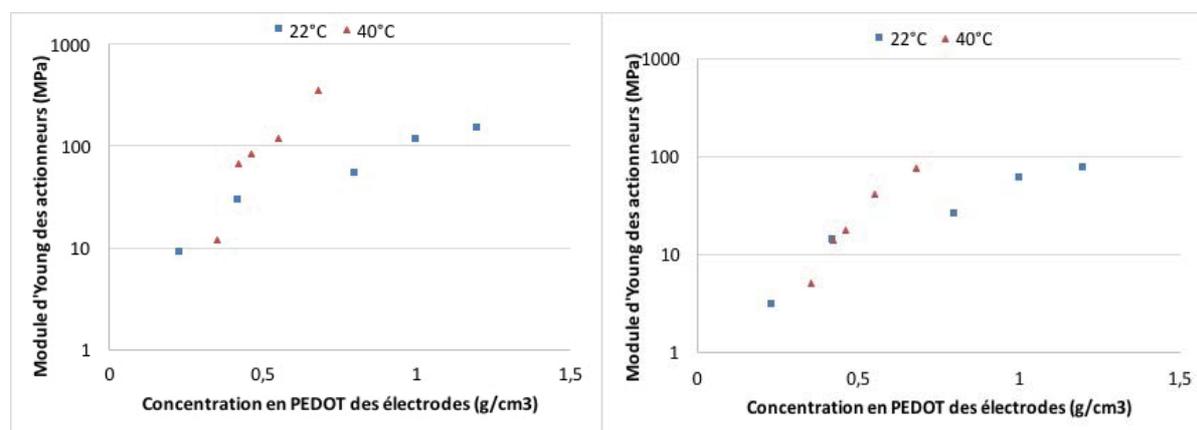


Figure 69 : Modules d'Young des actionneurs dont les électrodes de PEDOT sont synthétisé par polymérisation chimique à 22°C et à 40°C en fonction de la concentration en PEDOT dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP comme électrolyte.

Globalement, les modules d'Young des matériaux augmentent exponentiellement avec la concentration en PEDOT des électrodes, et sont plus élevés pour une synthèse à 40°C que pour une synthèse à 22°C, indépendamment de l'électrolyte. Le module maximum dans EMITFSI est de 355MPa pour une concentration de 0,68g.cm⁻³ dans la gamme des électrodes polymérisées à 40°C et de 148MPa pour une concentration de 1,2g.cm⁻³ pour des électrodes polymérisées à 22°C. Le module maximum dans LiTFSI/CP est de 77MPa pour les deux températures de polymérisation 40°C et 22°C, correspondant à une concentration de 0,68g.cm⁻³ et 1,2g.cm⁻³ respectivement. Les modules d'Young de ces matériaux sont plus élevés dans EMITFSI que dans LiTFSI/CP à cause de la plastification du matériau par le carbonate de propylène³⁰.

A partir des modules d'Young des matériaux, il est possible de calculer le module des électrodes de PEDOT selon l'Équation 16 :

Équation 16 : Equation du module d'Young d'une électrode de PEDOT d'un actionneur tricouche.

$$E_{el} = \frac{E_{tot}e_{tot} - E_{RIP}e_{RIP}}{2e_{el}}$$

où E_{el} est le module d'Young d'une électrode de PEDOT (en MPa), E_{tot} est le module d'Young de l'actionneur (en MPa), e_{tot} est l'épaisseur totale de l'actionneur (en m), E_{RIP} est le module d'Young du RIP (en MPa), e_{RIP} est l'épaisseur du RIP et e_{el} est l'épaisseur d'une électrode de PEDOT. Le détail de ce calcul a été décrit dans le Chapitre 1. Les modules d'Young des électrodes de PEDOT des 10 actionneurs tricouches sont représentés en fonction des concentrations en PEDOT des électrodes pour EMITFSI (Figure 70 a) et pour LiTFSI/CP (Figure 70 b).

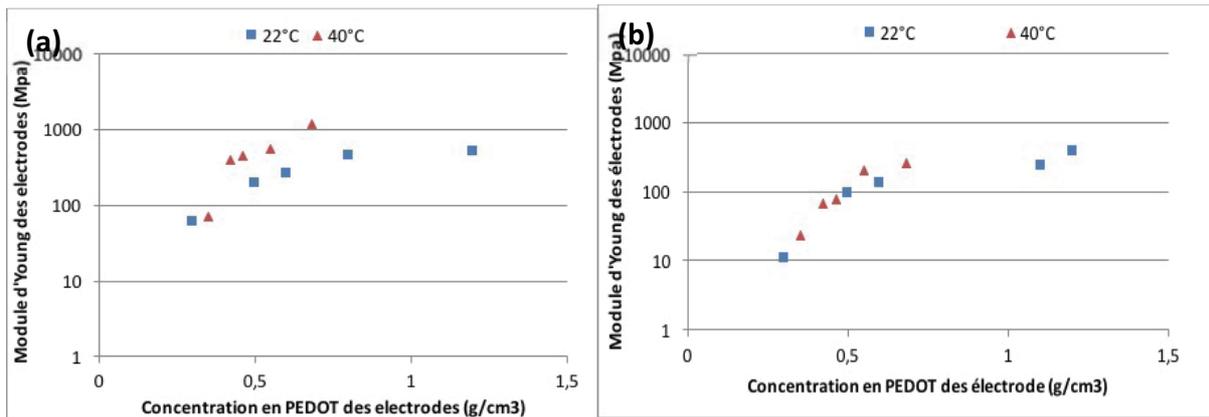


Figure 70 : Modules d'Young des électrodes de PEDOT pour les matériaux tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé à 22°C ou 40°C, en fonction de la concentration en PEDOT des électrodes.

Les modules d'Young augmentent avec la concentration en PEDOT pour les deux types d'électrolytes et les deux températures. Ils sont compris entre 60 et 510 MPa, 70 et 1175 MPa pour une polymérisation à 22°C et à 40°C respectivement dans EMITFSI. Les modules d'Young des échantillons gonflés de LiTFSI/CP varient de 10 à 370 MPa et de 20 à 250 MPa pour les synthèses à 22°C et 40°C respectivement. La présence de solvants influence également le module d'Young du matériau. Il est plus faible en présence de LiTFSI/CP, que dans EMITFSI car le carbonate de propylène plastifie plus les chaînes de polymère conducteur que le liquide ionique^{31,32,33,34}. Les valeurs des modules d'Young trouvées dans la littérature sont de l'ordre de 1 GPa^{35,36} correspondant à des films de PEDOT/PSS. En effet, le PEDOT ne pouvant être synthétisé seul de façon autosupportée, aucune valeur donnant le module du PEDOT n'a été répertoriée. Les valeurs décrites dans la littérature sont significativement plus élevées que celles obtenues expérimentalement mais cela s'explique par l'interpénétration des chaînes de polymères conducteurs dans le RIP. En effet, même sur l'épaisseur la plus concentrée en PCE, des chaînes de polymères de PSE sont présentes dans les électrodes, faisant diminuer leur module. Ce résultat indique qu'il est possible d'obtenir des électrodes de modules différents en modifiant les conditions de synthèse et en tirant parti de l'interpénétration du PCE dans la matrice hôte PEO/NBR.

b. Influence du degré d'oxydation

Plusieurs études dans la littérature montrent que le module d'Young d'un PCE (notamment le polypyrrole) est différent selon son état d'oxydation^{37,38,39}. Pour un actionneur tricouche, lorsqu'une électrode est oxydée, l'autre, par compensation des charges, sera forcément dans un état réduit. Ainsi les deux électrodes étant dans des états d'oxydation opposés n'auraient donc pas le même module. L'influence de l'état d'oxydation du PEDOT sur le module d'Young a donc été étudiée sur les 10 actionneurs pseudo-tricouches dans EMITFSI et LiTFSI/CP. Ces mesures ont été réalisées au sein du laboratoire « Electrical and Computer Engineering » du Professeur John Madden à University of British Columbia (UBC - Vancouver – Canada) où je me suis rendue à plusieurs reprises. Le laboratoire est équipé d'un appareil de caractérisation mécanique (Bose ElectroForce®), correspondant à une DMA, permettant de faire des mesures mécaniques pour un échantillon immergé tout en appliquant une stimulation électrochimique. Cette caractérisation a été réalisée pour chacun des deux électrolytes, EMITFSI et LiTFSI/CP. Dans une telle configuration, les deux électrodes de l'actionneur sont connectées entre-elles pour ne former qu'une seule électrode de travail (électrodes court-circuitées). Une grille en acier inoxydable sert de contre-électrode et un fil d'argent de pseudo-référence. L'application d'un potentiel permet donc d'oxyder ou de réduire ensemble les deux électrodes PEDOT. Ce montage est schématisé Figure 71.

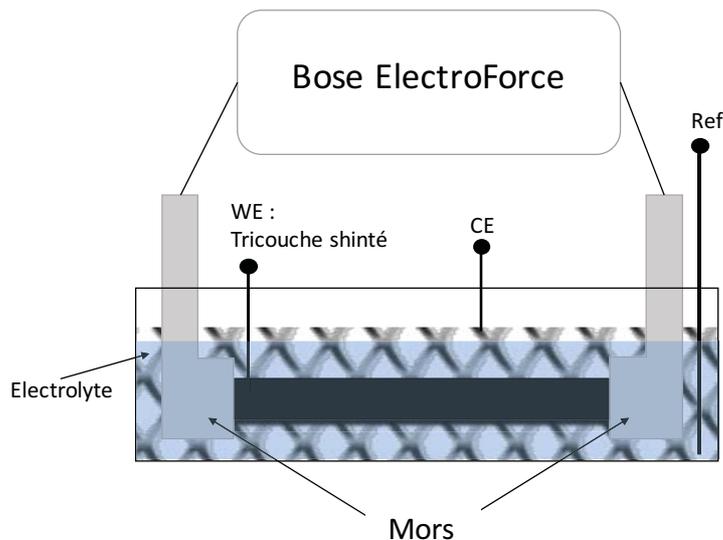


Figure 71 : Schéma du montage expérimental de mesure *in-situ* du module d'Young des électrodes en fonction de l'état d'oxydation de l'échantillon dans une cellule à 3 électrodes : WE : tricouche shinté, CE : grille en acier inoxydable et réf : fil d'argent, par interface Bose®.

Pour mesurer le module du matériau, de façon à rester dans la zone linéaire du matériau, l'appareil applique une déformation sinusoïdale à l'actionneur à une fréquence de 5Hz et enregistre la force résultante pour réaliser une telle déformation. Ces mesures permettent en suite d'en déduire le module du matériau et *in fine* celui des électrodes.

Après application des potentiels d'oxydation et de réduction, les modules de conservation des matériaux ont été mesurés. Du module du matériau dans les différents états d'oxydation est déduit le module des électrodes d'après l'Équation 1. La Figure 72 montre l'évolution des modules des électrodes synthétisées à 22°C et 40°C pour les deux électrolytes.

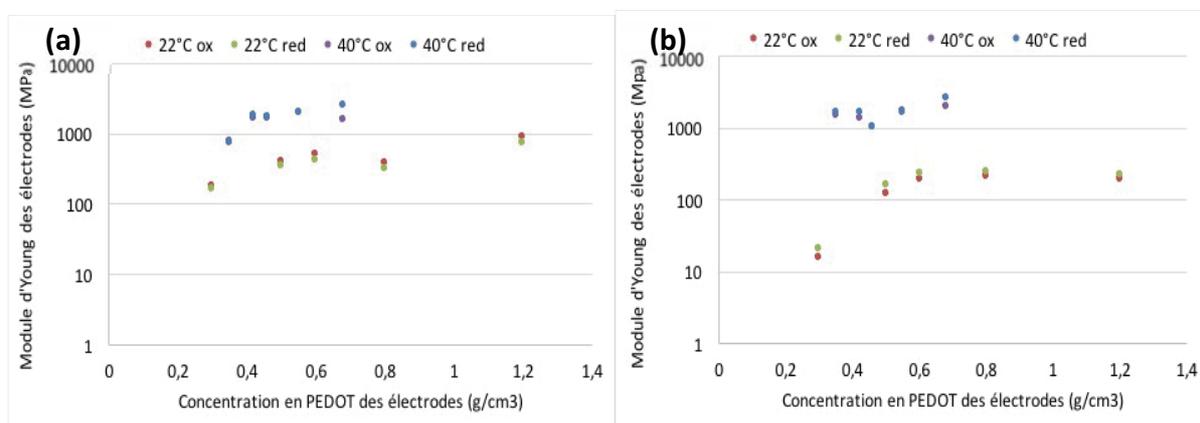


Figure 72 : Modules de conservation des électrodes de PEDOT dans un état oxydé ou réduit pour une polymérisation chimique à 22°C et à 40°C en fonction de la quantité de PEDOT pour les électrolytes (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP.

Les modules des électrodes pour une polymérisation à 22°C sont croissants avec la concentration des électrodes et sont compris entre 160 et 880MPa pour EMITFSI et entre 15 et 229MPa pour LiTFSI/CP. Ces modules sont donc globalement inférieurs lorsque l'échantillon est gonflé dans LiTFSI/CP car le carbonate de propylène plastifie davantage les électrodes.

Les échantillons synthétisés à 40°C ont des modules d'électrodes également croissants et compris entre 725 et 2470MPa, et 1517 et 2605MPa pour EMITFSI et LiTFSI/CP respectivement. Excepté pour la concentration à $0,35\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, les modules des électrodes sont similaires pour une même concentration dans les deux électrolytes. De plus, de manière générale, les modules des électrodes synthétisées à 22°C sont inférieurs à ceux des

électrodes synthétisées à 40°C et ce, indépendamment de l'électrolyte. Pour les échantillons préparés à 40°C, le carbonate de propylène ne semble plus jouer le rôle de plastifiant. Les matériaux dont les électrodes sont synthétisées à 40°C semblent différents de ceux à 22°C ce qui confirme les observations directes observées lors des synthèses (matériau apparemment moins flexible et plus cassant par rapport à une synthèse à 22°C.) Les valeurs de modules obtenues par l'appareil Bose ElectroForce® sont supérieures à celles obtenues par traction. Ces écarts viennent probablement des différences expérimentales entre les deux méthodes de caractérisation. En effet, par essai de traction les échantillons sont étirés à vitesse constante jusqu'à la rupture alors que pour ces essais ils sont sollicités dans un environnement liquide et de façon oscillatoire (correspondant plutôt à un module de conservation). Cependant la tendance générale observée est la même pour les deux techniques de mesure.

Dans EMITFSI, les électrodes dont le PEDOT est synthétisé à 22°C sont légèrement plus rigide à l'état oxydé qu'à l'état réduit. Le mouvement de cation responsable du changement de volume du PCE dans le cas d'EMITFSI implique que le polymère conducteur est contracté à l'état oxydé et donc que les chaînes de polymère sont resserrées et les interactions entre chaînes de PCE sont plus forte faisant apparaître le matériau plus rigide qu'à l'état réduit. Ce phénomène est également observé pour des électrodes de polypyrrole dans EMITFSI par *Spinks et al.*³⁴ L'effet inverse est observé pour les électrodes réalisées à 22°C gonflées dans LiTFSI/CP, elles sont plus rigides à l'état réduit qu'à l'état oxydé. Cela est dû à la plastification des chaînes de PCE par l'anion et le solvant lors de l'oxydation. Ce phénomène de plastification est connu et largement décrit dans la littérature^{32,33,34} pour des électrodes de polypyrrole. En effet, à l'état oxydé pour un mécanisme d'anion (comme c'est le cas pour LiTFSI/CP) les chaînes de polymères sont espacées les unes des autres. Les anions et leur sphère de solvatation sont donc facilement introduits au sein du PCE entraînant la plastification des chaînes de polymère. Cependant, les différences de modules en fonction de l'état d'oxydation du PCE restent relativement faibles (environ 15% en moyenne) et cet écart est encore plus faible sur les échantillons synthétisés à 40°C (1,5% en moyenne) où la différence entre état oxydé et état réduit est à peine notable et aucune tendance ne peut vraiment être observée. L'état d'oxydation des électrodes ayant un effet limité sur le module d'Young, ne sera donc pas considéré dans la modélisation électromécanique.

4. Caractérisations électrochimiques

La densité de charge (ρ) d'une électrode peut être déterminée lors de la stimulation électrique de l'échantillon comme expliqué dans le Chapitre 1 – VII-2. L'actionneur est stimulé par une ddp de $\pm 2V$ et présente une déformation en flexion.

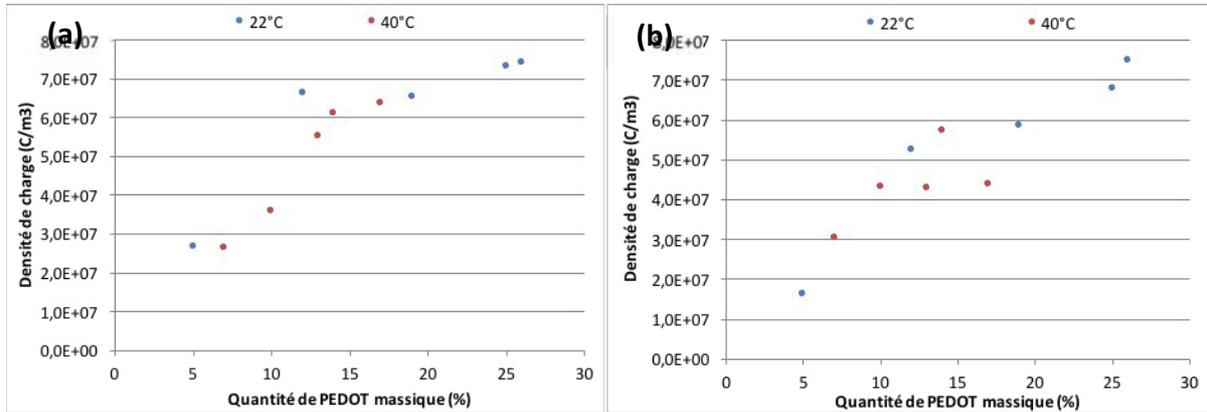


Figure 73 : Densité de charge des électrodes de PEDOT pour les actionneurs tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé à 22°C ou 40°C, en fonction de la quantité de PEDOT dans le matériau.

En règle générale, la densité de charge augmente avec la quantité en PEDOT pour les deux voies de synthèses et dans les deux électrolytes. Elle varie de $2,5 \cdot 10^7$ à $7,4 \cdot 10^7$ C.m⁻³ pour les échantillons gonflés d'EMITFSI (Figure 73 a) et de $1,7 \cdot 10^7$ à $7,5 \cdot 10^7$ C.m⁻³ pour les échantillons gonflés de LiTFSI/CP (Figure 73 b). Les densités de charge sont donc du même ordre de grandeur pour les deux électrolytes utilisés et ce indépendamment de la température de synthèse du PEDOT. De plus, ces résultats sont comparables à ceux décrit par *Madden et al.*²⁶ qui décrivent une densité de charge de l'ordre de 10^7 C.m⁻³ pour le Ppy.

5. Caractérisations électromécaniques

Le rapport α (déformation/charge) est déterminé à partir de la densité de charge et de la déformation de l'actionneur sous l'application d'un créneau de potentiel de $\pm 2V$. Le rapport α est déterminé comme décrit dans le Chapitre 1 – VII-4 et selon l'Équation 17 :

Équation 17 : Equation du rapport déformation/ charge d'une électrode.

$$\alpha = \frac{\Delta \varepsilon}{\rho}$$

Avec ρ et $\Delta\epsilon$ la densité de charge d'une électrode et la différence de déformation respectivement pour un déplacement maximal de l'actionneur.

Les différences de déformation $\Delta\epsilon$ des électrodes ont donc été mesurées et les valeurs en fonction de la concentration de PEDOT pour les deux températures de synthèse sont reportées Figure 74.

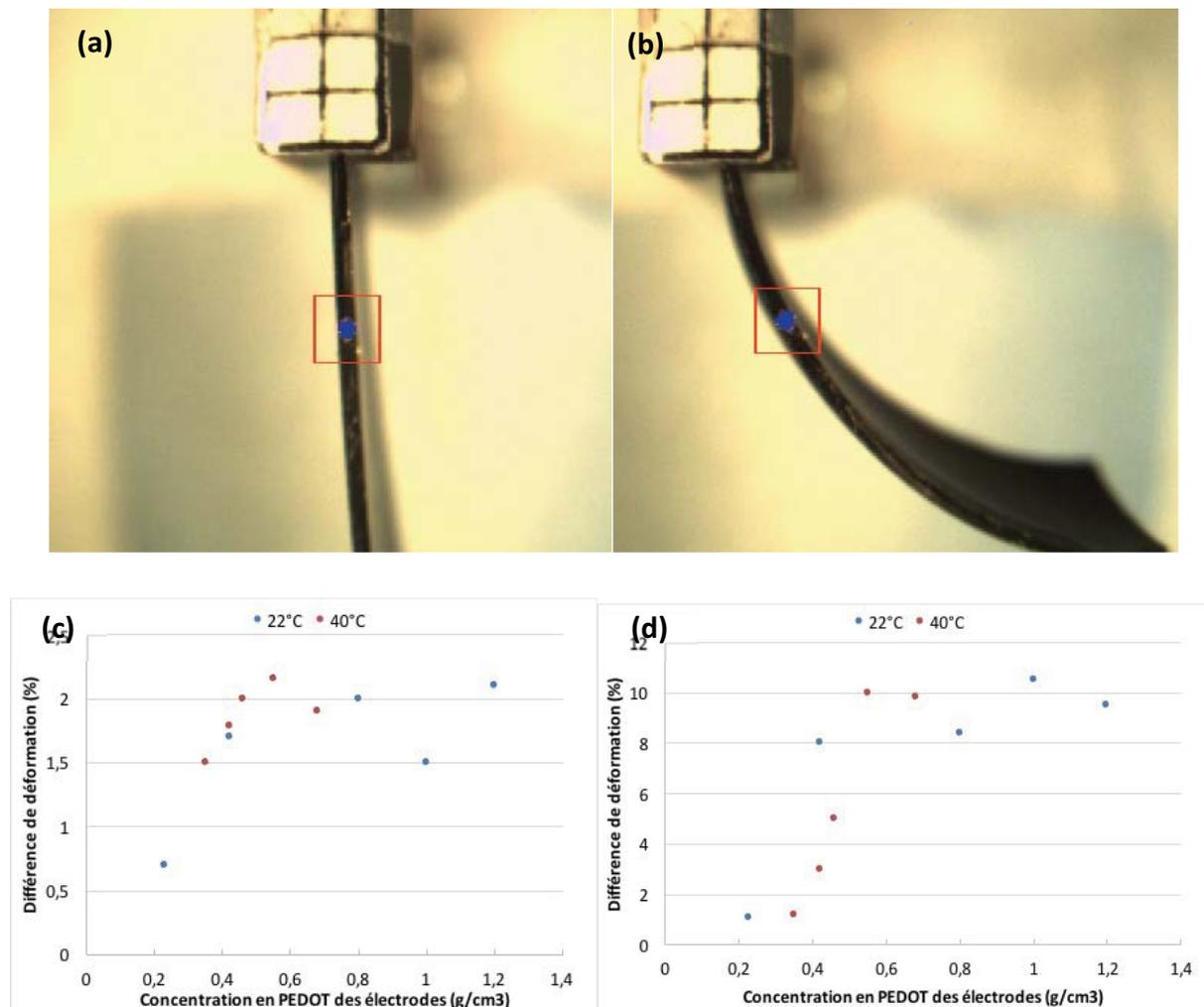


Figure 74 : Image (a) de l'état initial et (b) d'un état déformé pour une différence de déformation de 9% d'un actionneur dont les électrodes sont synthétisées 20h à 22°C gonflé de LiTFSI/CP ; et déformation des électrodes de PEDOT pour les actionneurs tricouches gonflé dans (c) EMITFSI et (d) LiTFSI/CP, dont le PEDOT a été synthétisé à 22°C ou 40°C, en fonction de la concentration en PEDOT des électrodes.

Les déformations $\Delta\epsilon$ dans EMITFSI sont comprises entre 0,7 et 2,1% pour une polymérisation à 22°C et entre 1,5 et 2,2% à 40°C. Les déformations dans LiTFSI/CP sont supérieures grâce à la présence du solvant. Elles vont de 1,1 à 10,5% et de 1,2 à 10% pour les échantillons 22°C et 40°C respectivement. Globalement, les déformations augmentent avec la concentration de PEDOT pour les deux voies de synthèse et dans les deux électrolytes. A

partir d'une certaine concentration en PEDOT, les pourcentages de déformations varient très peu. La température de synthèse des électrodes ne semble pas avoir d'impact sur la déformation et ce dans les deux électrolytes. A partir d'une concentration de $0,6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en PEDOT, la déformation atteint un plateau autour de 2% dans EMITFSI et 10% dans LiTFSI/CP. Ces déformations permettent ensuite de calculer le rapport α pour tous les actionneurs (Figure 75).

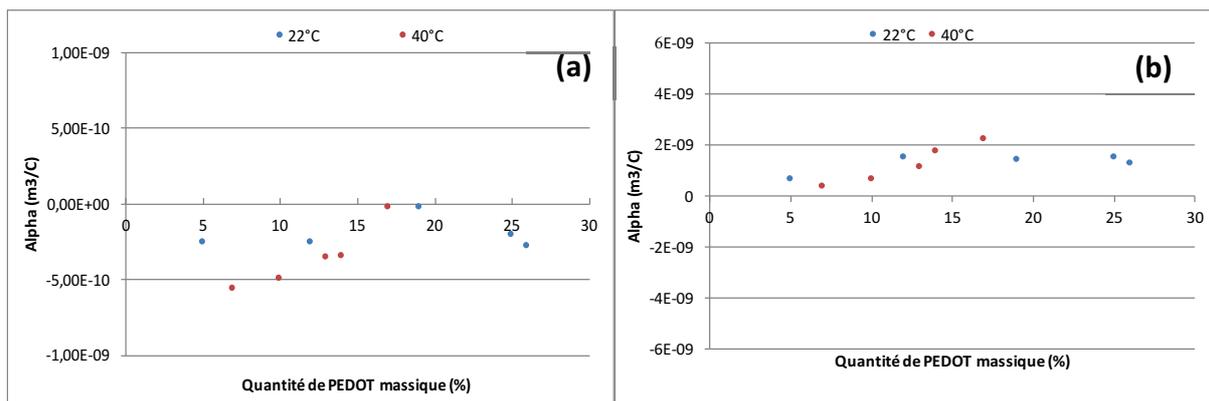


Figure 75 : Rapport déformation/charge des électrodes de PEDOT pour les matériaux tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé à 22°C ou 40°C en fonction de la concentration en PEDOT des électrodes.

Le sens de variation de volume de l'électrode lors de l'actionnement est dépendant de la nature de l'ion mobile. Lorsque le cation est responsable du mécanisme d'actionnement (pour EMITFSI Figure 75 a), l'électrode se contracte au cours de l'oxydation et le changement de volume est donc négatif, ce qui induit un α négatif également. Lorsque c'est l'anion (pour LiTFSI/CP Figure 75 b), le volume de l'électrode oxydée augmente, le changement de volume est donc positif. La tendance générale observée Figure 75, est l'augmentation de la valeur α avec la concentration de PEDOT pour les échantillons polymérisés à 40°C. Pour les synthèses réalisées à 22°C, les points sont plus dispersés et aucune tendance ne peut être observée. Ces remarques sont valables indépendamment de l'électrolyte utilisé.

Malgré une légère augmentation du α avec la quantité de PEDOT pour les actionneurs tricouches réalisés à 40°C, les valeurs du rapport α sont toutes du même ordre de grandeur pour un électrolyte donné et ont pour moyenne $1,2\cdot 10^{-9} \text{ m}^3\cdot\text{C}^{-1}$ pour les échantillons gonflés de LiTFSI/CP et $-2\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{C}^{-1}$ pour ceux gonflés d'EMITFSI. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles décrites dans la littérature par J. Madden *et al.* pour le Ppy avec le tetrabutylammonium hexafluorophosphate dans le carbonate de propylène comme électrolyte²⁶, à savoir $1\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{C}^{-1}$. Il a donc été décidé de ne considérer qu'une valeur

moyenne pour toutes les conditions de synthèse pour chacun des électrolytes afin de simplifier les calculs de modélisation : $-2.10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ et $1,2.10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ pour EMITFSI et LiTFSI/CP respectivement.

6. Conclusion

La synthèse de 10 types d'actionneurs tricouches a permis la caractérisation des différentes électrodes.

- Les épaisseurs d'électrodes sont proportionnelles à la quantité de PEDOT présente dans le matériau et pour une même quantité de PEDOT, les électrodes synthétisées à 40°C sont plus épaisses que celles à 22°C.
- Les modules d'Young des électrodes augmentent avec la concentration de PEDOT indépendamment des températures de polymérisation. Ils sont également inférieurs en présence de carbonate de propylène (plastification).
- Les densités de charge sont directement proportionnelles à la concentration en PEDOT des électrodes, indépendamment de la voie de synthèse et l'électrolyte a peu d'impact.
- Le rapport α a été considéré constant et dépendant seulement de l'électrolyte.

Néanmoins, le comportement général des matériaux dont le PEDOT a été synthétisé à 40°C semble particulier.

Les différentes valeurs obtenues pour toutes les électrodes caractérisées sont récapitulées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des grandeurs intrinsèques des électrodes de PEDOT intervenant dans le modèle électromécanique pour EMITFSI et LiTFSI/CP pour différents temps de polymérisations à 22°C ou 44°C.

	EMITFSI					LiTFSI/CP				
	Quantité de PEDOT (%)	Concentration en PEDOT (g.cm ⁻³)	Épaisseur électrode (µm)	Module électrode (Mpa)	Densité de charge (C/m ³)	Alpha (m ³ /C)	Épaisseur électrode (µm)	Module électrode (Mpa)	Densité de charge (C/m ³)	Alpha (m ³ /C)
4h 22°C	5	0,23	20	59	2,68E+07	- 2.10 ⁻¹⁰	20	11	1,64E+07	1,2.10 ⁻⁹
8h 22°C	12	0,42	22	195	6,65E+07		22	92	5,25E+07	
12h 22°C	19	0,8	30	260	6,53E+07		30	132	5,86E+07	
16h 22°C	25	1	35	438	7,32E+07		35	235	6,78E+07	
20h 22°C	26	1,2	35	513	7,43E+07		35	368	7,48E+07	
30min 40°C	7	0,35	23	70	2,64E+07		23	23	3,03E+07	
1h 40°C	10	0,42	27	390	3,59E+07		27	67	4,32E+07	
1h30 40°C	13	0,46	30	441	5,53E+07		30	75	4,30E+07	
2h 40°C	14	0,55	32	557	6,10E+07		32	199	5,72E+07	
3h 40°C	17	0,68	40	1176	6,38E+07		40	254	4,38E+07	

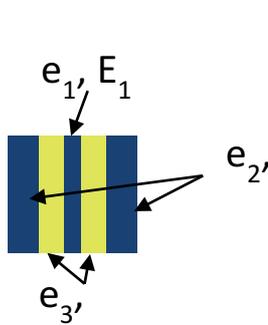
Cette étude sur des actionneurs pseudo-tricouches classiques a permis de caractériser une large gamme d'électrodes. Les différentes valeurs caractéristiques de ces électrodes récapitulés dans le Tableau 3 vont donc pouvoir être utilisées pour déterminer, grâce au modèle, les combinaisons optimales électrode1/électrode2 de l'actionneur multi-bande qui devrait présenter des déformations linéaires.

IV. Modélisation

1. Introduction

L'étude précédente a permis de déterminer différents paramètres des électrodes (les épaisseurs, les module d'Young, la densité de charge ρ et le rapport α). Ces grandeurs interviennent toutes dans le modèle électromécanique développé précédemment qui permet d'estimer la déformation d'un actionneur linéaire. En utilisant les paramètres des différentes électrodes dans ce modèle électromécanique pour une géométrie multibande,

les couples électrode1/électrode2 permettant une déformation optimale peuvent être déterminés. La Figure 76 rappelle la configuration et le modèle électromécanique correspondant.



$$\varepsilon = \frac{q}{L} \times \frac{\alpha_1 E_1 - \alpha_2 E_2}{A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3}$$

$$\text{ou encore } \varepsilon = \frac{q\alpha}{L \times l} \times \frac{E_1 - E_2}{e_1 E_1 + e_2 E_2 + e_3 E_3}$$

avec ε la déformation linéaire de l'actionneur, l la largeur de l'actionneur et e_x l'épaisseur des différentes couches.

Figure 76 : Configuration d'un actionneur de multibandes et le modèle électromécanique correspondant.

Les couches 1 et 2 (Figure 76) correspondent aux électrodes intérieure et extérieure de l'actionneur respectivement, la couche 3 correspond au PSE.

Remarque : $\Delta\varepsilon$ correspond à la différence de déformation d'un actionneur en flexion, alors que ε est la déformation d'un actionneur linéaire.

2. Modélisation avec EMITFSI ou LiTFSI/CP comme électrolyte

Les propriétés intrinsèques des électrodes obtenues dans la partie précédente ont permis de simuler la performance d'un actionneur multibande à déformation linéaire. L'électrode centrale constitue l'électrode de travail. Les deux couches extérieures, liées électriquement, jouent le rôle de contre-électrode et sont identiques. L'électrode centrale sera dénommée « électrode 1 » et les électrodes extérieures seront dénommées « électrode 2 ». Le Tableau 4 résume les performances prédites, en % de déformation linéaire, en fonction des différentes combinaisons « Electrode1/Electrode2 » avec EMITFSI comme électrolyte. Le Tableau 5 correspond aux performances avec LiTFSI/CP comme électrolyte. Ces pourcentages sont estimés lors de l'application d'un potentiel positif à l'électrode de travail (oxydation). Les valeurs de déformation ont été calculées uniquement dans le cas où l'électrode 1 est l'électrode limitante au niveau des charges échangées. Dans le cas inverse la case du tableau est laissée vide de façon à ne pas calculer deux fois la même combinaison d'électrode1/électrode2. C'est donc la valeur de la charge de l'électrode 1 qui a été prise en compte dans le calcul de la déformation.

Tableau 4 : Simulation électromécanique des actionneurs multibandes utilisant EMITFSI comme électrolyte - déformation linéaire des actionneurs en fonction des conditions de synthèse des électrodes ; Plus la couleur est intense plus la déformation est importante ; L=7cm, l=7mm, $\alpha=-2.10^{-10} m^3 \cdot C^{-1}$, $E_{RIP}=1,2MPa$.

		Electrode 2 - extérieure									
		4h 22°C	8h 22°C	12h 22°C	16h 22°C	20h 22°C	30' 40°C	1h 40°C	1h30 40°C	2h 40°C	3h 40°C
Electrode 1 - intérieure	4h 22°C		0,33	0,31	0,33	0,34	0,05	0,40	0,38	0,38	0,34
	8h 22°C			0,21	0,49	0,57			0,55	0,65	0,77
	12h 22°C				0,41	0,52					0,90
	16h 22°C					0,16					
	20h 22°C										
	30' 40°C		0,32	0,32	0,35	0,37		0,42	0,40	0,41	0,38
	1h 40°C		-0,34	-0,18	0,05	0,11			0,06	0,16	0,36
	1h30 40°C			-0,38	0,00	0,10				0,17	0,56
	2h 40°C			-0,61	-0,19	-0,07					0,51
	3h 40°C				-0,83	-0,72					

Tableau 5 : Simulation électromécanique des actionneurs multibandes utilisant LiTFSI/PC 1M comme électrolyte - déformation linéaire des actionneurs en fonction des conditions de synthèse des électrodes. Plus la couleur est intense plus la déformation est importante ; L=7cm, l=7mm, $\alpha=1,9.10^{-9} m^3 \cdot C^{-1}$, $E_{RIP}=1,2MPa$.

		Electrode 2 - extérieur									
		4h 22°C	8h 22°C	12h 22°C	16h 22°C	20h 22°C	30' 40°C	1h 40°C	1h30 40°C	2h 40°C	3h 40°C
Electrode 1 - intérieur	4h 22°C		-1,25	-1,12	-1,10	-1,15	-0,40	-0,95	-0,94	-1,15	-0,98
	8h 22°C			-0,94	-2,05	-2,76		0,90	0,54	-1,84	-1,98
	12h 22°C				-1,92	-3,20				-1,45	
	16h 22°C					-1,96					
	20h 22°C										
	30' 40°C		-2,04	-2,01	-2,14	-2,31		-1,41	-1,47	-2,20	-1,93
	1h 40°C			-1,62	-2,50	-3,10			-0,29	-2,38	-2,36
	1h30 40°C			-1,46	-2,53	-3,24				-2,34	-2,41
	2h 40°C				-0,59	-2,10					
	3h 40°C			1,97	0,24	-1,14				0,77	

Les déformations positives (en rouge dans le tableau), correspondent à une élongation de l'actionneur. Sachant que pour l'électrolyte EMITFSI, les ions mobiles sont les cations, lors de l'oxydation de l'électrode de travail, celle-ci se contracte et par conséquent la contre électrode s'allonge. Pour des déformations positives, c'est donc la contre électrode qui impose la déformation. Pour les déformations négatives (en bleu), une contraction de

l'actionneur est observée, imposée par l'électrode de travail. A l'inverse, pour LiTFSI/CP l'ion mobile est l'anion, entraînant un mécanisme opposé par rapport à l'électrolyte EMITFSI lors du processus redox. Une déformation négative correspondra toujours à une contraction de l'actionneur mais aura lieu cette fois-ci à la réduction de la WE et par conséquent à l'oxydation de la CE et inversement pour l'allongement de l'actionneur.

Pour EMITFSI (Tableau 4), lorsque les modules des électrodes sont (équivalents (actionneur 1h30-40°C/16h-22°C), la déformation prédite est nulle, conformément au modèle. Pour les électrodes obtenues uniquement par polymérisation à 22°C, la meilleure combinaison est celle correspondant à des électrodes 1 et 2 polymérisées respectivement 8h et 20h. La déformation linéaire attendue est 0,57%. Pour la polymérisation chimique à 40°C, la meilleure déformation estimée à 0,56% sera observée avec la combinaison 1h30/3h pour les électrodes 1 et 2 respectivement. Enfin, la meilleure déformation (0,90%) est prédite pour une combinaison d'électrodes 1 et 2 de 12h à 22°C/3h à 40°C respectivement.

Pour l'électrolyte LiTFSI/CP (Tableau 5), la meilleure performance qui serait observée pour la polymérisation chimique à 22°C est -3,2% avec la combinaison d'électrodes 12h/20h pour les électrodes 1 et 2 respectivement. Pour la polymérisation chimique à 40°C, la meilleure déformation possible est à -2,41% avec la combinaison d'électrodes 1h30/3h. Enfin, la meilleure déformation théorique est de -3,24% et est attendue pour la combinaison 1h30 à 40°C /20h à 22°C. Les déformations attendues dans le cas où l'électrolyte utilisé est LiTFSI/CP sont supérieures à celles où les échantillons sont gonflés d'EMITFSI, comme observé lors de déformation en flexion.

En observant le sens de la déformation en fonction des rapports des modules des électrodes (électrode de travail/contre-électrode) sur la Figure 77, on remarque qu'avec EMITFSI comme électrolyte, les déformations sont positives quand le rapport des modules d'Young électrode1/électrode2 est inférieur à 1, et inversement. Le phénomène inverse se produit avec LiTFSI/CP comme électrolyte.

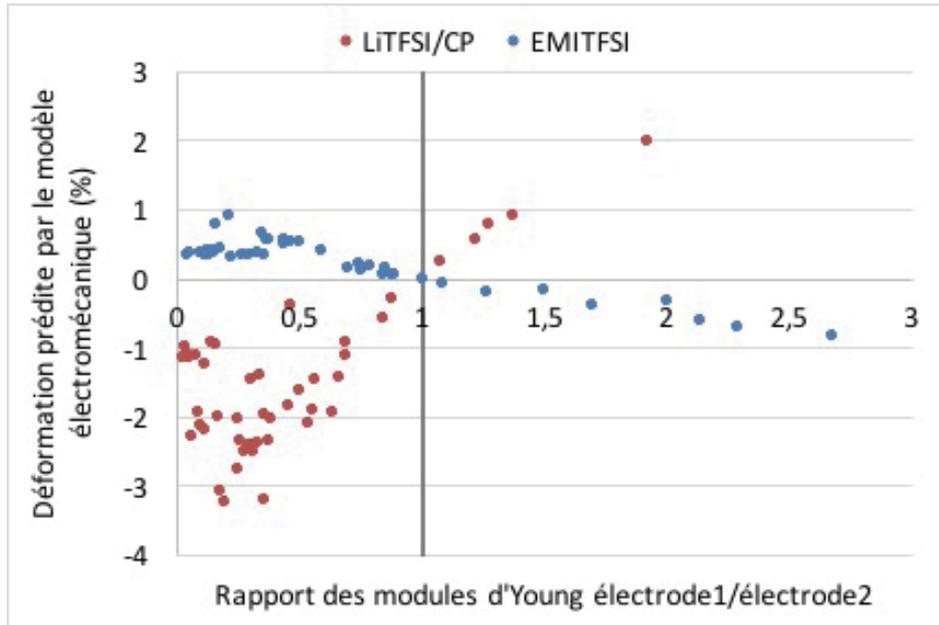


Figure 77 : Déformation prédite par le modèle électromécanique lors de l'oxydation de la WE en fonction du rapport des module d'Young de l'électrode1/l'électrode2 pour les électrolytes EMITFSI et LiTFSI/CP.

Cette tendance est résumée sur la Figure 78. Elle explique le raisonnement permettant de déduire que le sens de déformation est imposé par l'électrode la plus rigide.

	+2V à l'électrode 1	
	EMITFSI Electrode 1 = contraction Electrode 2 = expansion	LiTFSI/CP Electrode 1 = expansion Electrode 2 = contraction
$\frac{Y_{\text{électrode 1}}}{Y_{\text{électrode 2}}} < 1 \Leftrightarrow Y_{\text{électrode 1}} < Y_{\text{électrode 2}}$	Déformation positive Allongement de l'actionneur ⇒ Gouvernée par électrode 2	Déformation négative Contraction de l'actionneur ⇒ Gouvernée par électrode 2
$\frac{Y_{\text{électrode 1}}}{Y_{\text{électrode 2}}} > 1 \Leftrightarrow Y_{\text{électrode 1}} > Y_{\text{électrode 2}}$	Déformation négative Contraction de l'actionneur ⇒ Gouvernée par électrode 1	Déformation positive Allongement de l'actionneur ⇒ Gouvernée par électrode 1

⇒ Déformation gouvernée par l'électrode la plus rigide

Figure 78 : Tableau résumant le raisonnement définissant que l'électrode la plus rigide gouverne le sens de déformation de l'actionneur.

Une modélisation par éléments finis a été réalisée par le CNES pour un actionneur 8h/20h – 22°C avec EMITFSI. La modélisation par éléments finis ne permettant pas d'utiliser directement le modèle électromécanique, une équivalence thermoélastique a été utilisée.

$$\varepsilon_{\text{électromécanique}} = \alpha \cdot \rho = \alpha \cdot \frac{Q}{V} = \frac{\alpha}{V} \cdot Q \leftrightarrow \varepsilon_{\text{thermoélastique}} = \alpha_T \cdot T$$

Où le rapport $\frac{\alpha}{V}$ (en C⁻¹) est équivalent au coefficient de dilatation thermique α_T (en K⁻¹) et où la charge échangée Q est équivalente à la température T (en K). Les résultats de cette modélisation prédisent une déformation linéaire de 0,67%. Pour le modèle électromécanique, la valeur correspondante est 0,57%. Bien que différentes, ces deux valeurs sont du même signe et relativement proches, confortant la validité de la prédiction. Les détails de cette étude sont reportés en annexe III.

3. Actionneur linéaire : vérification expérimentale

L'élaboration d'une géométrie « multibande » composé de 5 couches peut s'avérer difficile du fait de la présence d'une électrode dans la partie centrale de l'actionneur. En revanche, il est possible de solidariser 2 matériaux tricouches asymétriques. Ces deux actionneurs tricouches asymétriques seraient constitués chacun de 2 électrodes différentes de PEDOT. La solidarisation des deux actionneurs asymétriques par une couche adhésive de très faible module d'Young ne gênant pas la déformation, conduit à un dispositif 7 couches (ou double-tricouche) (Figure 79 B). Les deux couches de PEDOT aux extrémités, connectées électriquement entre elles, correspondent aux deux couches extérieures faisant office de contre électrode (électrode 2). Les deux couches de PEDOT à l'intérieur, une fois connectées électriquement entre elles, forment l'électrode de travail (électrode 1). Le matériau final est donc bien constitué de deux électrodes parallèles différentes l'une de l'autre, prérequis par le modèle électromécanique.

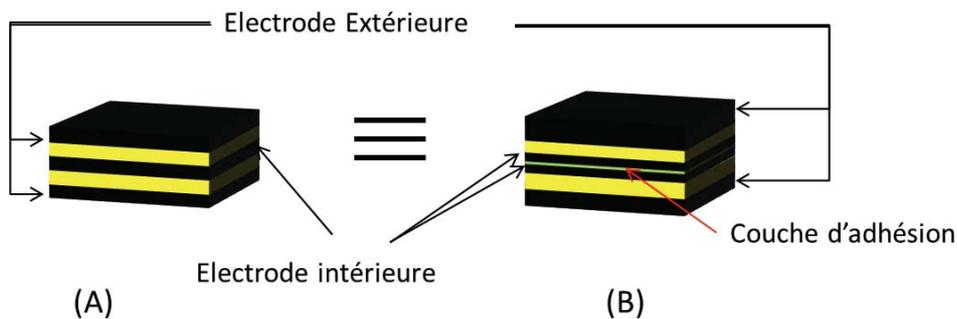


Figure 79 : (A) schéma du dispositif 5 couches, géométrie établie par le modèle électromécanique et (B) schéma du dispositif macroscopique 7 couches.

Cette géométrie double-tricouche, dont les tricouches sont constitués d'électrodes asymétriques, afin de respecter l'asymétrie entre l'électrode 1 et l'électrode 2, semble plus facile à réaliser que la géométrie multibande à 5 couches.

La vérification expérimentale des résultats théoriques obtenus précédemment par la simulation électromécanique commence donc par la synthèse des actionneurs tricouches asymétriques. Deux tricouches asymétriques sont ensuite solidarisés par une couche adhésive afin de réaliser un actionneur double-tricouche (Figure 80).

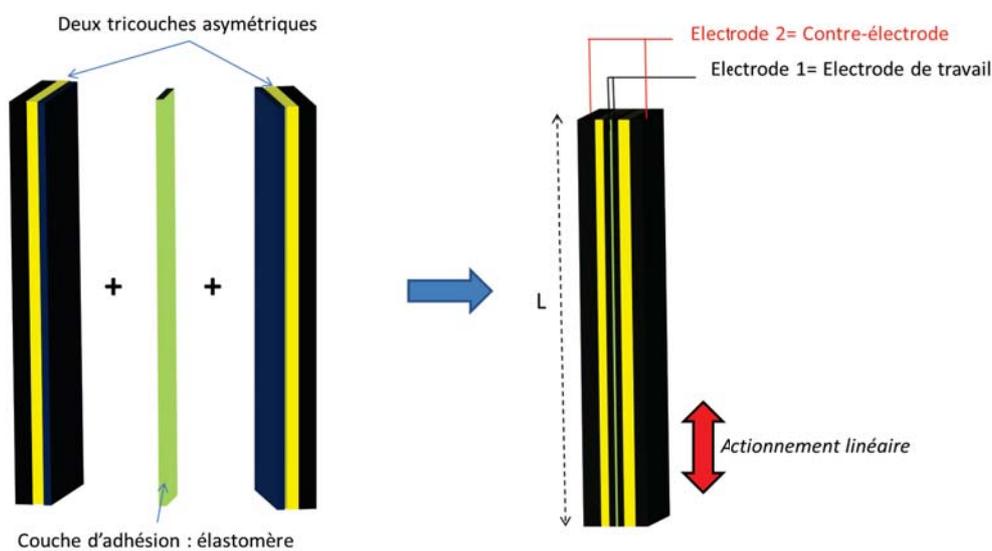


Figure 80 : Assemblage de deux tricouches asymétriques et configuration pour les essais d'actionnement linéaire.

4. Synthèse des actionneurs linéaires double-tricouches

a. Synthèse de tricouches asymétriques

L'élaboration des actionneurs tricouches asymétriques implique la synthèse de deux électrodes de PEDOT différentes au sein d'un même matériau. Pour cela, le temps de polymérisation chimique de l'EDOT devra être différent pour les deux électrodes de PCE. Un masque est alors déposé sur une des faces du PSE gonflé à 150% d'EDOT. Sa présence empêchera ainsi toute formation de PEDOT sur la face protégée en l'isolant de la solution oxydante. La polymérisation chimique oxydante se déroule classiquement au niveau de la face non protégée pendant un temps t_1 au terme duquel le masque sera retiré. A cette

étape, le matériau sera donc constitué de la matrice hôte et d'une seule électrode de PEDOT. La polymérisation oxydante est ensuite poursuivie pendant un temps t_2 , cette fois-ci sur les deux faces. Au terme de la synthèse, le matériau résultant présentera donc une électrode de PEDOT synthétisée pendant un temps t_1+t_2 et une seconde électrode obtenue pendant un temps de polymérisation t_2 . Les différentes étapes de cette synthèse sont représentées schématiquement Figure 81.

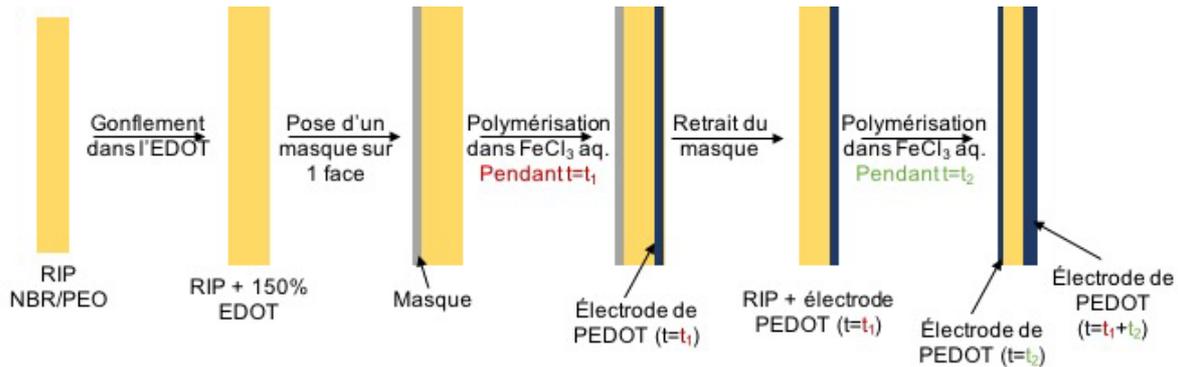


Figure 81 : Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse asymétrique des électrodes de PEDOT.

Cette méthode de synthèse permet donc de réaliser des matériaux tricouches asymétriques dont le PCE est synthétisé à la même température pour les deux électrodes (22°C ou 40°C). En effet, pour des températures de synthèse différentes, une des deux électrodes subirait la polymérisation chimique à deux températures différents. Une solution serait de laver complètement l'échantillon après la polymérisation de la première face, le refaire gonfler dans le monomère EDOT puis polymériser la deuxième face à une température différente tout en protégeant la première par masquage. Néanmoins, cette manipulation modifierait probablement les propriétés des électrodes et rajouterait des étapes supplémentaires à un protocole de synthèse déjà long. Cette dernière méthode n'a donc pas été retenue pour la suite de l'étude.

Afin de confirmer expérimentalement les déformations calculées par le modèle électromécanique, des actionneurs double-tricouches dont les couples d'électrodes sont 8h/20h et 16h/20h à 22°C, 1h30/3h à 40°C ont été synthétisés. Dans la suite du chapitre, les échantillons seront appelés « actionneur X/Y » avec X et Y correspondant au temps de

polymérisation chimique de l'électrode de travail (électrode 1, intérieure) et de la contre-électrode (électrode 2, extérieure) respectivement.

Une fois synthétisés, les échantillons sont séparés en deux lots, un lot étant gonflé à saturation dans LiTFSI/CP et l'autre dans EMITFSI. L'étape de gonflement se fait avant l'encollage des deux tricouches asymétriques pour éviter un décollement lors de l'étape de gonflement. En effet lors de l'incorporation de l'électrolyte au sein du PSE, une légère expansion de l'échantillon se produit bien qu'elle reste limitée par la présence des électrodes de PEDOT qui rigidifient le matériau.

b. *Encollage des tricouches asymétriques*

Afin de réaliser l'actionneur linéaire final, les deux matériaux tricouches asymétriques doivent être solidarités pour former un dispositif double-tricouche. Les couches « t_2 » constitueront l'électrode 1 (électrode de travail) et seront au centre de l'actionneur. Les couches « t_1+t_2 » constitueront l'électrode 2 (contre-électrode) et seront à l'extérieur de l'actionneur (Figure 82). Le choix de la couche adhésive est déterminé par trois facteurs :

- Elle doit être étirable et avoir un module d'Young le plus faible possible.
- Elle doit être compatible avec les électrodes de PEDOT pour assurer l'adhésion.
- Elle ne doit pas être sensible à l'électrolyte pour éviter une solubilisation ou un décollement.

Le choix s'est porté sur l'utilisation du caoutchouc naturel (CN). Cet élastomère présente de bonnes propriétés adhésives⁴⁰, gonfle peu ou pas dans les électrolytes envisagés et présente un module d'Young faible (inférieur à 1MPa). En conséquence la présence du CN devrait avoir une incidence négligeable sur la déformation finale de l'actionneur. Le CN est donc solubilisé dans un solvant à faible point d'ébullition, le dichlorométhane (à 15% en masse), puis la solution est déposée à la surface des électrodes. Deux tricouches asymétriques sont ensuite assemblés et légèrement compressés le temps de l'évaporation du dichlorométhane.

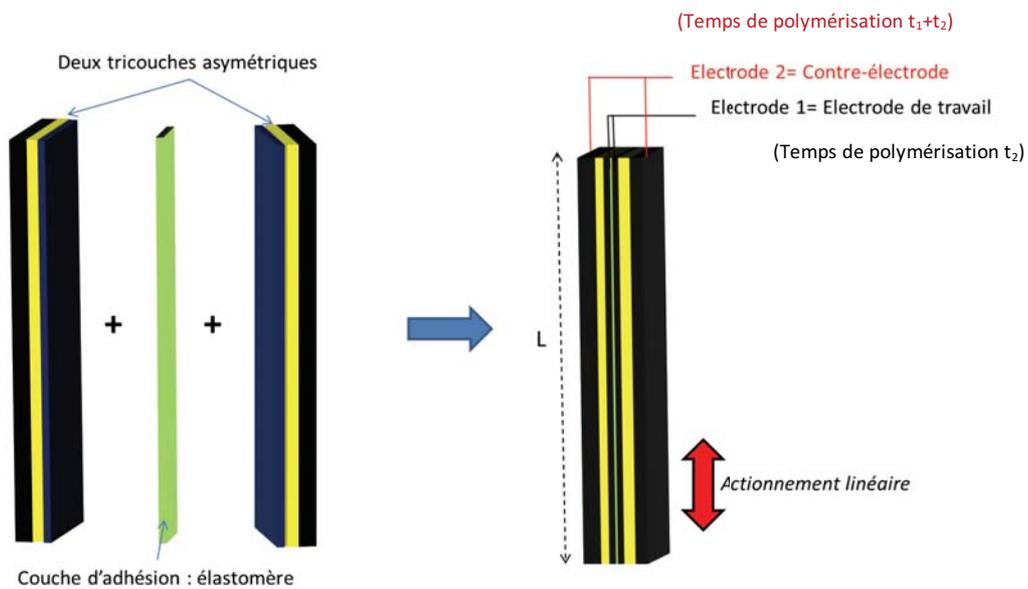


Figure 82 : Assemblage de deux tricouches asymétriques et configuration pour les essais d'actionnement linéaire.

La structure générale du matériau assemblé est caractérisée par microscope électronique à balayage (MEB) couplé au spectromètre EDX. Pour cette analyse, il est nécessaire de laver au préalable l'échantillon au méthanol afin d'éliminer toute trace d'électrolyte au sein des matériaux. En effet, l'anion TFSI⁻ présent dans les deux électrolytes LiTFSI/CP et EMITFSI, contient l'élément soufre dans sa formule chimique et rendrait donc la localisation des électrodes de PEDOT impossible. La Figure 83 représente les images MEB et la cartographie de l'élément soufre dans l'épaisseur du dispositif final.

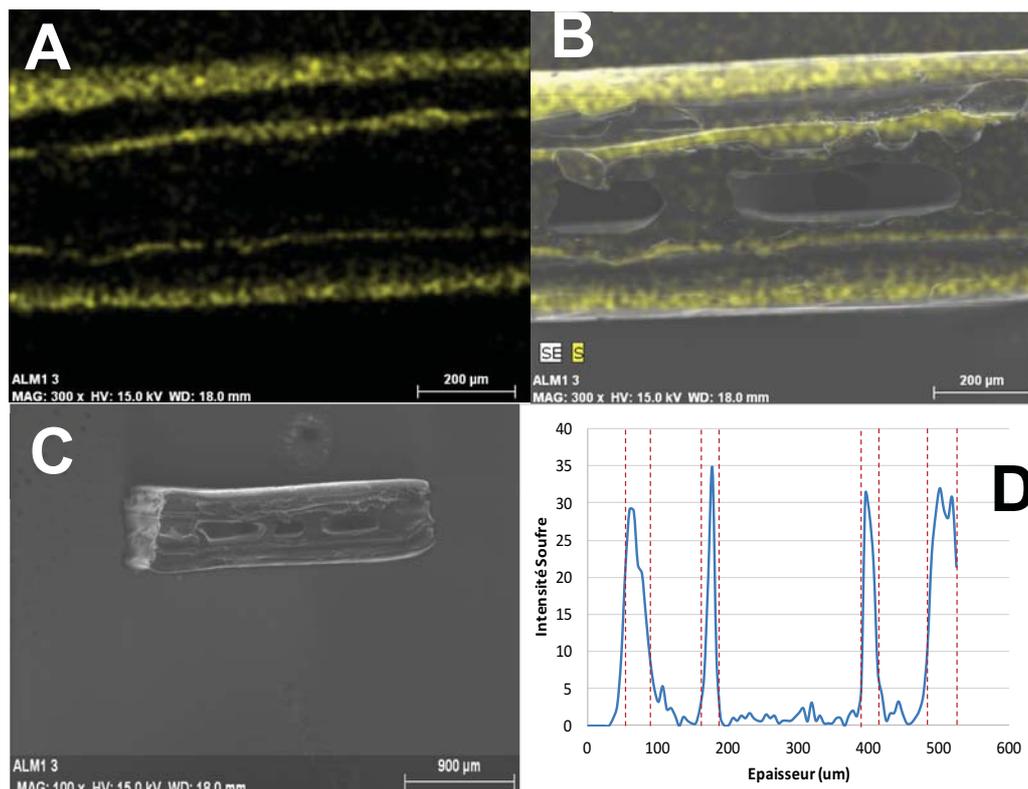


Figure 83 : Analyse MEB EDX de l'assemblage de deux tricouches asymétriques 8h/20h. A, B : cartographie de l'élément soufre, C : image en MEB, D : profil de l'élément soufre dans l'épaisseur de l'échantillon

Les images MEB et la cartographie par spectroscopie EDX confirment bien la structure espérée : deux électrodes externes identiques entre elles et différentes des électrodes internes, elles aussi identiques entre elles. Egalement, le profil des électrodes, Figure 83 D, montre 2 électrodes aux extrémités d'environ 38 µm d'épaisseur chacune et 2 électrodes internes de 23 µm d'épaisseur chacune. Ces observations confirment que la géométrie recherchée est effectivement obtenue. En revanche, quelques bulles d'air sont observées dans la couche d'adhésion (couche centrale) du fait de l'évaporation du solvant utilisé pour déposer l'élastomère.

En fin de synthèse, les actionneurs double-tricouches ont donc des électrodes différentes. Les actionneurs double-tricouches synthétisés (8h/20h-22°C, 16h/20h-22°C, 1h30/3h-40°C) ont été caractérisés pour les deux électrolytes LiTFSI/CP et EMITFSI.

5. Caractérisations fonctionnelles en actionnement

Lors de la caractérisation électromécanique, l'actionneur est connecté électriquement à sa base et relié par sa partie supérieure à la partie mobile du capteur de force/déplacement. La force bloquante et la déformation sont alors enregistrées lors de l'application de créneaux de potentiel de $\pm 2V$. La Figure 84 illustre le montage expérimental.

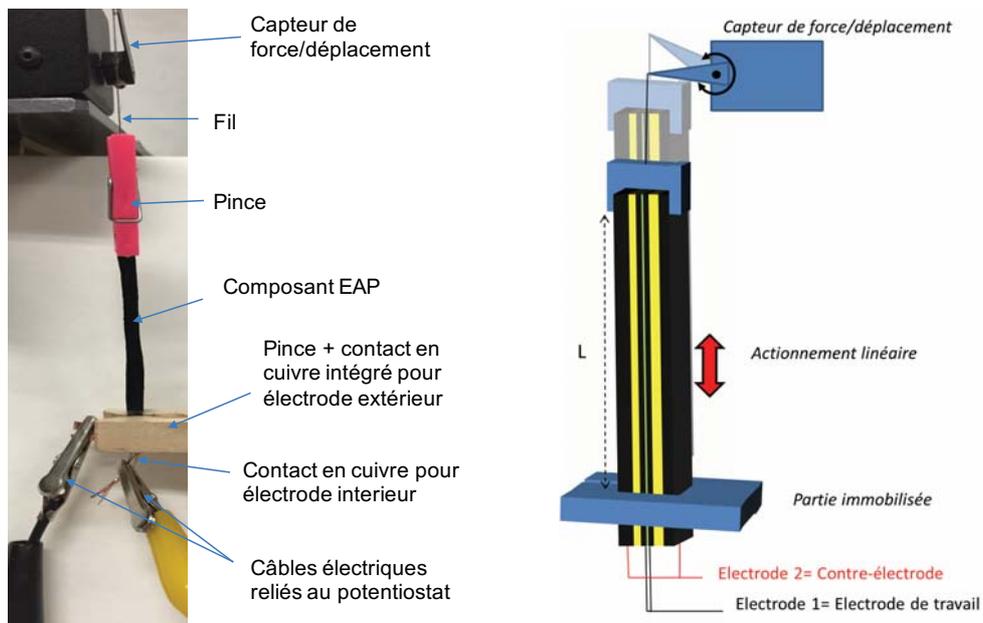


Figure 84 : Montage expérimental pour la caractérisation de l'actionnement d'un échantillon double-tricouche.

Pour la mesure de la déformation, lorsque l'échantillon se contracte, il tire sur le bras du capteur et la courbe de déplacement de l'actionneur décroît. Lorsque l'actionneur s'allonge, il pousse sur le bras du capteur et donc la courbe de déplacement croît. Pour la mesure de la force, lorsque l'actionneur se contracte, il tire sur le bras qui détecte alors une force plus importante que lorsque l'actionneur s'allonge. La configuration expérimentale du capteur est décrite en annexe III.

Plusieurs échantillons issus d'une même synthèse ont été caractérisés pour chacun des couples d'électrodes retenus. Les courbes caractéristiques d'un seul échantillon sont présentés dans la suite de cette partie. L'échantillon en question est l'actionneur 8h/20h gonflé dans EMTFSI.

L'application d'une ddp sur l'actionneur va entrainer une réponse en courant présentée Figure 85.

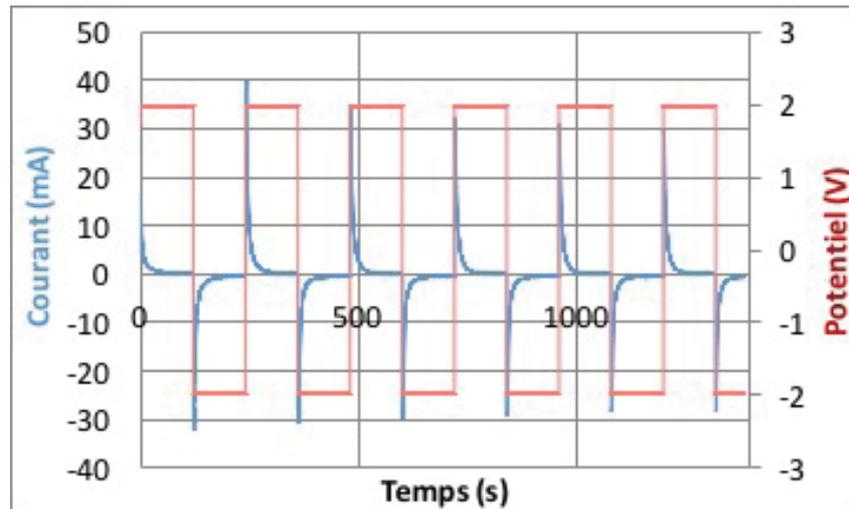


Figure 85 : Créneaux de potentiel $\pm 2V$ et réponse en courant pour un actionneur 8h/20h utilisant EMITFSI comme électrolyte. Echantillon de 5cm de longueur, 0.2cm de largeur.

La réponse en courant (Figure 85) présente un très faible courant de fuite ce qui indique qu'aucun court-circuit significatif n'a lieu entre les deux électrodes. L'absence de court-circuit entre les électrodes confirme les précédentes observations en MEB-EDX.

Le pourcentage de déformation ε et la force de cet actionneur ont été caractérisés et les courbes résultantes sont présentées Figure 86.

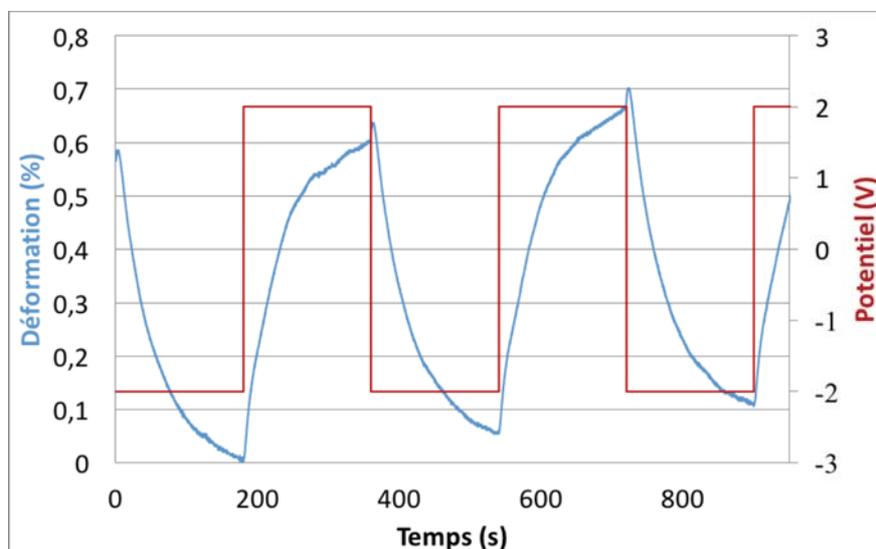


Figure 86 : Déformation (en%) et créneaux de potentiel (en V) en fonction du temps pour l'actionneur 8h/20h utilisant EMITFSI comme électrolyte. Echantillon de 5cm de longueur, 0.2cm de largeur.

Une déformation de 0,55% (Figure 86) a été mesurée sous une précontrainte de 1,8kPa. Cette précontrainte est due à la tension appliquée à l'actionneur pour qu'il soit

tendu lors les mesures. Les déformations enregistrées seront donc toujours mesurées avec une légère précontrainte.

Le sens de variation de la courbe de déformation Figure 86 permet donc de suivre la contraction ou l'allongement de l'échantillon. En identifiant sur la courbe de déformation les créneaux d'oxydation et de réduction de l'électrode de travail, il est possible de déterminer quelle électrode impose sa déformation. En observant la Figure 86, l'oxydation de l'électrode de travail entraîne une élongation de l'actionneur. Sachant que pour l'électrolyte EMITFSI, les ions mobiles sont les cations, lors de l'oxydation de l'électrode de travail, celle-ci se contracte (et par conséquent la contre électrode s'allonge). Ici, le mouvement est donc imposé par la contre électrode. Ce résultat est en accord avec les prédictions du modèle. Pour l'actionneur 8h/20h-22°C la déformation prédite est positive (0,57%), indiquant une élongation de l'actionneur lors de l'oxydation de l'électrode de travail. De plus, la valeur de la déformation obtenue (0,55%) est en parfaite adéquation avec la valeur prédite par le modèle (0,57%) et proche de celle prédite avec la modélisation par éléments finis réalisée par le CNES (0,67%).

Enfin, une légère dérive de la déformation est observée (Figure 86) lors de l'actionnement. Une dérive similaire en déformation sous l'effet d'une précontrainte a été largement décrite dans la littérature^{41,42,43,44}. D'après la littérature, cette dérive serait due à un fluage irréversible du matériau sous l'application de la contrainte. Or, les actionneurs étudiés dans cette thèse sont réticulés donc ne peuvent vraisemblablement pas fluer. Cette dérive pourrait donc être attribuée à un fluage caractéristique des matériaux viscoélastiques.

Une force bloquante de 140mN est également mesurée pour l'actionneur 8h/20h-22°C gonflé d'EMITFSI. La courbe correspondante est reportée Figure 87.

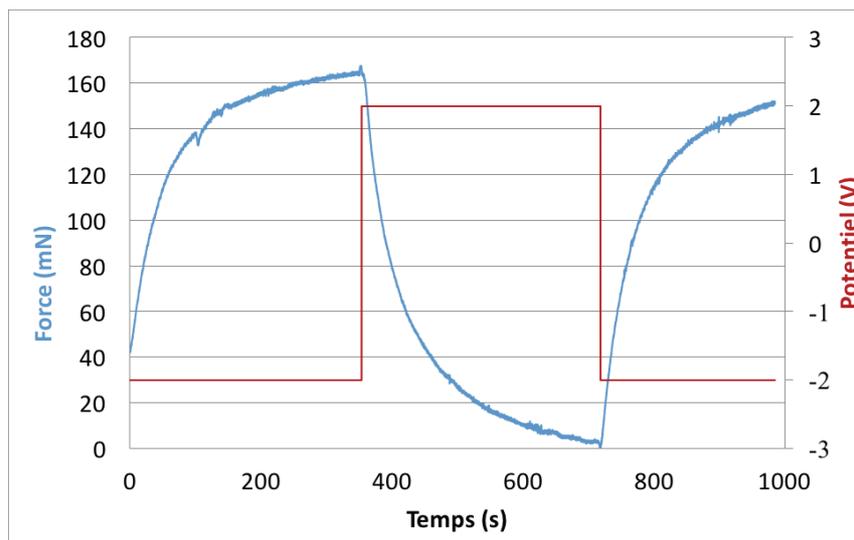


Figure 87 : Force bloquante et créneaux de potentiel en fonction du temps de l'actionneur 8h/20h utilisant EMITFSI comme électrolyte. Echantillon de 5cm de longueur, 0.2cm de largeur, 1.8kPa de précontrainte.

Lorsque l'électrode de travail est réduite (Figure 87), la force générée par l'actionneur augmente. L'augmentation de la force signifie que l'actionneur se contracte or à la réduction, la WE s'allonge avec EMITFSI comme électrolyte. Par analogie avec le raisonnement décrit précédemment, la contraction de l'actionneur est donc induite par celle de la contre électrode.

Les mêmes caractérisations sous une ddp de $\pm 2V$ ont été réalisées pour les actionneurs 16h/20h -22°C et les actionneurs 1h30/3h-40°C pour les deux électrolytes, ainsi que pour les actionneurs 8h/20h-22°C gonflés de LiTFSI/CP. Quelques échantillons de chaque combinaison électrode1/électrode2 ont été caractérisés et ces résultats pour chaque composition sont regroupés dans le Tableau 6 ainsi que les résultats précédents pour l'actionneur 8h/20h-22°C gonflé de EMITFSI. Bien que les meilleures performances annoncées dans le Tableau 6 aient été atteintes, des performances nettement inférieures ont également été observées. L'origine de ces disparités peut être attribuée des méthodes de synthèse et d'assemblage nouvelles dont les différents paramètres ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. A noter que ces résultats sont obtenus pour une oxydation de l'électrode de travail.

Tableau 6 : Résultats expérimentaux des tests fonctionnels et comparaison avec les prédictions du modèle.

	8h/20h-22°C LiTFSI/CP	8h/20h-22°C EMITFSI	16h/20h-22°C LiTFSI/CP	16h/20h-22°C EMITFSI	1h30/3h-40°C LiTFSI/CP	1h30/3h-40°C EMITFSI
Longueur	5cm	5cm	2,5cm	1,4cm	6cm	6,2cm
Largeur	0,3cm	0,2cm	0,2cm	0,4cm	0,4cm	0,3cm
Précontrainte	0,1kPa	1,8kPa	0,4kPa	0,1kPa	0,5kPa	0,8kPa
Déformation	-0,17 à -0,25%	0,55% à 0,12%	-0,18% à -0,73%	0,60%	-0,35%	0,40%
Prédiction modèle	-2,76%	0,57%	-1,96%	0,16%	-2,41%	0,56%
Force	38mN à 65mN	19mN à 140mN	42mN à 63 mN	40mN	70mN	80mN

Pour les échantillons gonflés d'EMITFSI, la déformation obtenue est relativement proche dans la plupart des cas, de celle prédite par le modèle électromécanique : 0,55%, 0,6% et 0,4% pour des déformations prévues à 0,57%, 0,16% et 0,56% pour les échantillons 8h/20h-22°C, 16h/20h-22°C et 1h/3h-40°C respectivement. Les sens de déformation prédits sont respectés (déformation imposée par la contre électrode).

En revanche les échantillons gonflés de LiTFSI/CP présentent tous une déformation inférieure à celle attendue : -0,25%, -0,73% et -0,35% au lieu de -2,76%, -1,96% et -2,41% pour les échantillons 8h/20h-22°C, 16h/20h-22°C et 1h/3h-40°C respectivement (Tableau 6). Les sens de déformation son néanmoins respectés.

Les différences observées peuvent provenir de plusieurs sources d'erreurs, erreurs qui ne sont pas automatiquement reproductibles d'un échantillon à l'autre. La chute ohmique peut être un facteur responsable de la diminution des performances pour des échantillons relativement long. La précontrainte appliquée sur l'échantillon ainsi que l'effet de la largeur sur les performances de l'échantillon peuvent également être des facteurs impactant les performances de l'actionneur. De plus, le modèle électromécanique ne prend pas en compte le gradient d'électrode dans le RIP mais considère les électrodes comme des couches bien distinctes de PCE ce qui peut apporter une source d'erreurs supplémentaire. Enfin, pour les échantillons gonflés de LiTFSI/CP, l'encollage des 2 tricouches asymétriques est moins efficace. En effet, une différence avec les échantillons gonflés d'EMITFSI est notable par l'expérimentateur quant à la solidarisation des 2 tricouches asymétriques. Le carbonate de

propylène rend l'adhésion de la couche de CN sur les tricouches légèrement moins bonne. Cela peut entraîner une mesure erronée des performances de l'actionneur suite à d'éventuels glissements ou décollements. Pour finir, le carbonate de propylène plastifie et donc gonfle d'avantage les électrodes, entraînant une augmentation de leur épaisseur. Les épaisseurs utilisées dans le calcul de la déformation théorique ont donc probablement été sous-estimées.

Les forces varient de 30 à 160mN pour tous les échantillons (tout électrolyte confondu). Il semble que les forces générées par les actionneurs gonflés de LiTFSI/CP soient globalement inférieures à celles générées par des échantillons gonflés d'EMITFSI. Ces différences de performances pourraient être dues au fait que les matériaux présentent des modules d'Young plus faibles avec LiTFSI/CP.

6. Effet de la précontrainte sur les performances des actionneurs

Les actionneurs double-tricouches constituent une preuve de concept pour un actionnement linéaire à l'air libre. Les déformations obtenues restent cependant modestes (<1%) et sont de l'ordre de grandeur de celles prédites par le modèle électromécanique. L'influence de la précontrainte sur le pourcentage de déformation était une des causes potentielles évoquées précédemment pour expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et théoriques. Elle a été étudiée sur l'actionneur 8h/20h pour les deux électrolytes EMITFSI et LiTFSI/CP. L'étude qui suit n'a pas été réalisée systématiquement sur chacune des compositions, le but étant ici de démontrer l'influence de la précontrainte sur les pourcentages de déformation Figure 88 (a) et sur les forces bloquantes Figure 88 (b).

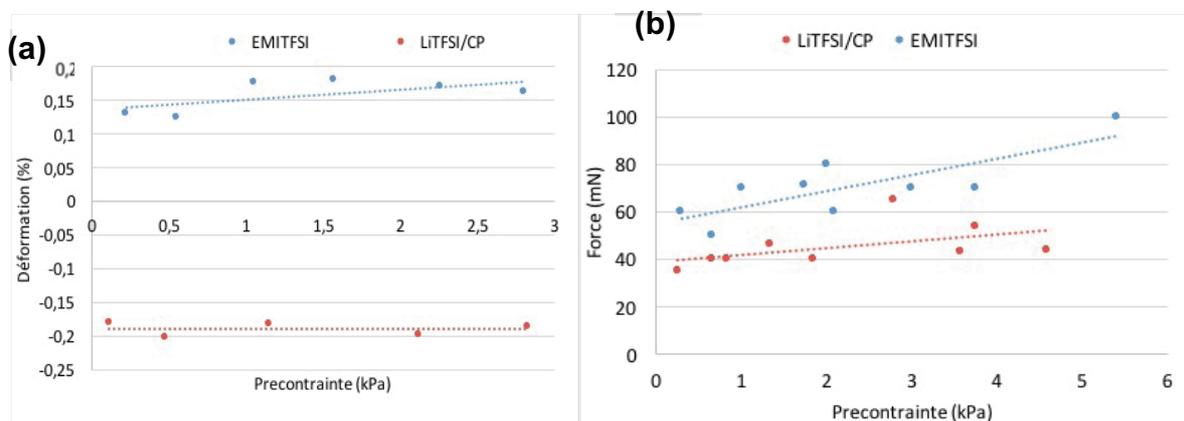


Figure 88 : Effet de la précontrainte sur (a) le pourcentage de déformation et sur (b) la force bloquante d'actionneurs double-tricouches 8h/20h gonflés dans LiTFSI/CP ou EMITFSI. ddp \pm 2V. Longueur = 6cm, largeur = 6mm.

Des courbes de tendance, Figure 88, ont été ajoutées aux nuages de points afin de visualiser plus aisément l'influence de la précontrainte sur la déformation ε ou la force générée par l'actionneur. Le pourcentage de déformation (Figure 88 a) fluctue légèrement autour de 0,16% ($\pm 0,02\%$) en fonction de la précontrainte appliquée pour des actionneurs gonflés d'EMITFSI et autour de -0,19% ($\pm 0,01\%$) pour des actionneurs gonflés de LiTFSI/CP. La précontrainte n'a donc d'effet ni sur la contraction ni sur l'élongation de l'actionneur. L'effet attendu aurait été une diminution de la déformation lorsque la précontrainte augmente, le mouvement de l'actionneur devenant plus difficile à réaliser pour une masse plus élevée à déplacer comme le démontrent *Spinks et al.*⁴⁵ dans leurs travaux sur un actionneur linéaire de Ppy. Or, ici, quelle que soit la précontrainte la position du capteur s'adapte pour maintenir la position constante que ce soit en contraction ou en élongation et a peu d'incidence sur la déformation. La force (Figure 88 b) augmente légèrement avec la précontrainte pour les deux électrolytes. Cet effet est contraire à celui décrit dans la littérature⁴⁵ où *Kaneto et al.* observent une diminution de la force lorsque la précontrainte augmente pour des actionneurs autosupportés de Ppy. En revanche, cet effet a déjà été observé dans le cas d'actionneurs linéaires élaborés sous forme de fibres creuses¹¹.

7. Mise en parallèle d'actionneurs

La mise en parallèle d'actionneurs de façon à former un faisceau de fibre d'actionneurs est un des objectifs de ce projet. Le but étant d'additionner les performances individuelles des échantillons. L'idée ici est de caractériser un actionneur, le découper, caractériser les deux fibres résultantes puis recombinaison ces deux fibres d'actionneur et les caractériser une fois recombinaison en parallèle. La manipulation réalisée a été schématisée Figure 89. Aucune adhésion entre les fibres n'est recréée pour les recombinaison, les actionneurs sont simplement solidarisés par les mêmes pinces.

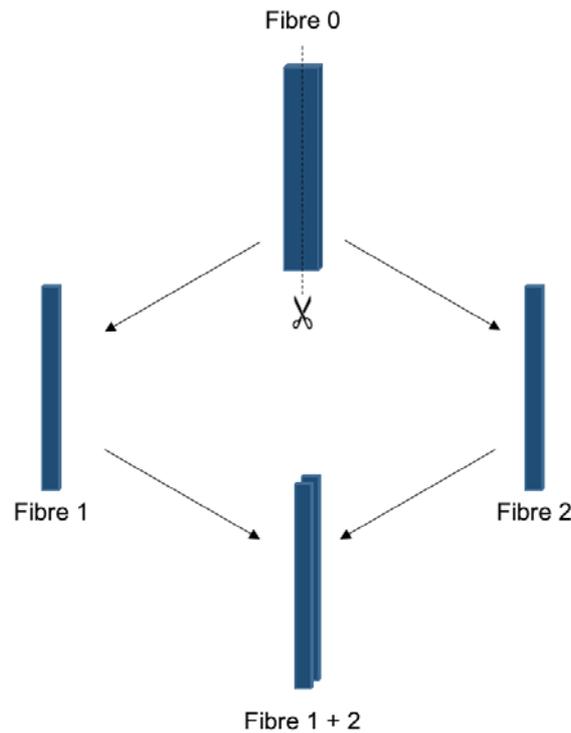


Figure 89 : Schéma représentatif de la découpe d'un actionneur double-tricouche puis de la mise en parallèle des fibres résultantes.

Cette expérience a été réalisée sur un actionneur 16h/20h-22°C LiTFSI/CP et les résultats sont reportés Tableau 7. La force bloquante et la déformation de la fibre 0 sont caractérisées. Elles sont de 58mN et -0,18%. La fibre 0 est ensuite découpée pour former deux fibres 1 et 2 de section inférieure à la fibre 0. La force bloquante et la déformation sont caractérisées pour chacune des fibres. Pour la fibre 1, la déformation est de -0,3% et la force est de 63mN. Pour la fibre 2 elles sont respectivement de -0,35% et 42mN. Le facteur de forme (longueur/section) a donc une influence sur la déformation. Cette augmentation de la déformation provient probablement de l'augmentation de l'anisotropie de la déformation du PCE dans le sens de la longueur. De plus, l'augmentation du facteur de forme n'impacte pas la force générée par l'actionneur. Les tendances observées ne sont, aujourd'hui encore, pas très bien comprises.

En mettant en parallèle les deux actionneurs 1 et 2, une forte augmentation de la force est observée (Tableau 7) comparativement à l'actionneur initial. La force bloquante passe de 58mN pour la fibre 0 initiale à 100mN pour le couple de fibres (1+2).

Tableau 7 : Effet de la mise en parallèle des actionneurs 16h/20h gonflés dans LiTFSI/PC 1M de longueur 6,6cm. Les déformations sont mesurées avec une précontrainte de 0,1kPa par l'application d'une ddp de $\pm 2V$. La fibre 0 est la fibre initiale qui après découpe conduit à l'obtention des fibres 1 et 2.

	Largeur (mm)	Déformation (%)	Force (mN)
Fibre 0	6,96	-0,18	58
Fibre 1	3,56	-0,3	63
Fibre 2	3,01	-0,35	42
Fibre (1+2)	3,56+3,01	-0,25	100

En d'autres termes, un système présentant une section totale équivalente d'actionneurs présente une force supérieure si ce système est constitué de deux fibres fines plutôt qu'une seule fibre large. En mettant en parallèle des fibres de largeur similaire, une addition de la force de l'actionnement est obtenue et une légère augmentation est observé sur le pourcentage de déformation (de -0,18% pour la fibres 0 à -0,25% pour les fibre (1+2)).

L'expérience a été répétée sur l'actionneur 8h/20h-22°C et les effets observés sont comparables à ceux décrit précédemment. Les résultats obtenus sont reportés en annexe III.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle électromécanique a été élaboré pour exprimer le pourcentage de déformation d'un actionneur linéaire en fonction des grandeurs intrinsèques de chacun de ses composants. Ce modèle a servi à déterminer différentes géométries permettant, en théorie, une déformation linéaire. De toutes les géométries envisagées, celle constituée de plusieurs bandes (5couches) a été retenue comme la plus réalisable à l'échelle du laboratoire. En effet, l'encollage de 2 tricouches par l'intermédiaire d'une couche adhésive permet d'obtenir une géométrie similaire à l'actionneur 5 couches lorsque les deux électrodes encollées sont court-circuitées. Ce processus est facilement réalisable au laboratoire étant donné la bonne maîtrise de la synthèse de tricouches.

Ainsi, un panel de 10 actionneurs pseudo-tricouches symétriques, chacun gonflé de 2 électrolytes différents (LiTFSI/CP ou EMITFSI), a été réalisé. Les électrodes de ces actionneurs ont été caractérisées. Les grandeurs intrinsèques intervenant dans le modèle,

ont été mesurées pour permettre une simulation de la déformation atteignable en fonction des différents couples d'électrodes. Les combinaisons d'électrodes pour accomplir les meilleures déformations ont été identifiées démontrant le second intérêt de cette étape de modélisation (le premier étant la détermination des géométries envisageables).

Les combinaisons retenues et synthétisées sont les actionneurs 8h/20h-22°C, 16h/20h-22°C et 1h/3h-40°C car ce sont les plus intéressantes pour un actionnement linéaire. La caractérisation de ces actionneurs a abouti à la validation du concept d'actionneur linéaire présentant une déformation linéaire pouvant atteindre 0,55% à l'air, valeur proche de celle prédite par le modèle (0,57%). De plus la mise en parallèle de fibres a permis d'améliorer les forces générées sans altérer les performances de déformation. Les déformations obtenues restent cependant modestes.

Toutefois, cette approche démontre qu'il est possible de concevoir de manière rationnelle des actionneurs linéaires. En effet, grâce au modèle électromécanique, nous avons démontré que pour un rapport déformation/charge constant, la différence de module d'Young entre les électrodes est le paramètre déterminant. Il serait alors envisageable d'appliquer cette approche à d'autres actionneurs de type ionique, tels que par exemple les bucky-gels, pour développer de nouveaux actionneurs linéaires. De plus si les déformations des matériaux synthétisés restent modestes du fait des faibles pourcentages de déformations des électrodes de PCE, nous verrons dans le chapitre suivant qu'une nouvelle méthode de synthèse d'électrodes par voie électrochimique a été développée. Cette méthode devrait permettre à terme une amélioration des performances d'actionnement de ces matériaux multi-bandes.

- 1 Gu, B. K. et al. A Linear Actuation of Polymeric Nanofibrous Bundle for Artificial Muscles. *Chem. Mater.* 21, 511–515 (2009).
- 2 Madden, J. D., Cush, R. A., Kanigan, T. S. & Hunter, I. W. Fast contracting polypyrrole actuators. *Synth. Met.* 113, 185–192 (2000).
- 3 Yamato, K. & Kaneto, K. Tubular linear actuators using conducting polymer, polypyrrole. *Anal. Chim. Acta* 568, 133–7 (2006).
- 4 Lu, W., Smela, E., Adams, P., Zuccarello, G. & Mattes, B. R. Development of Solid-in-Hollow Electrochemical Linear Actuators Using Highly Conductive Polyaniline. *Chem. Mater.* 16, 1615–1621 (2004).
- 5 Haines, C. S. et al. Artificial muscles from fishing line and sewing thread. *Science* (80-.). 343, 868–872 (2014).
- 6 Smela, E., Lu, W. & Mattes, B. R. Polyaniline actuators. *Synth. Met.* 151, 25–42 (2005).
- 7 Gu, B. K. et al. A linear actuation of polymeric nanofibrous bundle for artificial muscles. *Chem. Mater.* 21, 511–515 (2009).
- 8 Bay, L., West, K., Sommer-Larsen, P., Skaarup, S. & Benslimane, M. A conducting polymer artificial muscle with 12% linear strain. *Adv. Mater.* 15, 310–313 (2003).
- 9 Chida, Y. et al. Silicon linear actuator driven by electrochemomechanical strain of polypyrrole film. *Sensors Actuators A Phys.* 169, 367–372 (2011).
- 10 Della Santa, A., De Rossi, D. & Mazzoldi, A. Performance and work capacity of a polypyrrole conducting polymer linear actuator. *Synth. Met.* 90, 93–100 (1997).
- 11 Kiefer, R. et al. Carbide-derived carbon as active interlayer of polypyrrole tri-layer linear actuator. *Sensors Actuators B Chem.* 201, 100–106 (2014)
- 12 Ding, J. et al. High performance conducting polymer actuators utilising a tubular geometry and helical wire interconnects. *Synth. Met.* 138, 391–398 (2003).
- 13 A. Mazzoldi, C. Degl'Innocenti, M. Michelucci, D. De Rossi, *Materials Sciences & Engineering c-Biomimetic Material Sensors and systems*, 6 (1998) 65-72
- 14 JD Madden, RA Cush, TS Kanigan, CJ Brenan, IW Hunter, *Synthetic Metals* 105 (1999) 61-64
- 15 K. Ikushima, S. John, K. Yokoyama and Sachio Nagamitsu, *Smart Mater. Struct.* 18 (2009) 095022 (9pp)
- 16 Vidal, F. et al. Conducting IPN actuators: From polymer chemistry to actuator with linear actuation. *Synth. Met.* 156, 1299–1304 (2006).
- 17 Otero, T. F., Cortés, M. T. & Arenas, G. V. Linear movements from two bending triple-layers. *Electrochim. Acta* 53, 1253–1259 (2007).
- 18 W. Lu, E. Smela, P. Adams, G. Zuccarello, BR Mattes, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1615-1621
- 19 C. Plesse, F. Vidal, D. Teyssié C. Chevrot "Conducting polymer artificial muscle fibres : toward an open air linear actuation" *Chemical Communication* 46 (2010), 2910 - 2912
- 20 TW Lewis, LAP Kane-Maguire, AS Hutchison, GM Spinks, GG Wallace, "Development of an all-polymer, axial force electrochemical actuator" *Synthetic Metals* 102 (1999) 1317-1318
- 21 Okuzaki H and Funasaka K "Electrically driven polypyrrole film actuator working in air" *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 6 (1999) 465–469
- 22 H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, *Synthetic Metals* 159 (2009) 2233–2236

- 23 Y. Tadesse, R.W Grange, S. Priya, Synthesis and cyclic force characterization of helical polypyrrole actuators for artificial facial muscles” *Smart Materials and Structures*. 18 (2009) 085008 (17pp)
- 24 Khaldi, A., Plesse, C., Vidal, F. & Smoukov, S. K. Smarter Actuator Design with Complementary and Synergetic Functions. *Adv. Mater.* 27, 4418–4422 (2015).
- 25 Biso, M., Ansaldo, A., Vintera, V. & Ricci, D. Linear and bending actuation of bucky gel. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* 7976, 79762E–79762E–6 (2011).
- 26 Madden, J. Polypyrrole actuators: modeling and performance. *SPIE’s 8th ...* 4329, 72–83 (2001).
- 27 Metz, P., Alici, G. & Spinks, G. M. A finite element model for bending behaviour of conducting polymer electromechanical actuators. *Sensors Actuators, A Phys.* 130-131, 1–11 (2006).
- 28 Plesse, C., Vidal, F., Teyssié, D. & Chevrot, C. Conducting polymer artificial muscle fibres: toward an open air linear actuation. *Chem. Commun. (Camb)*. 46, 2910–2 (2010).
- 29 Festin, N. Elaboration d’actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. (Université de Cergy Pontoise, 2012).
- 30 Woehling, V. Nouveau développement de matériaux électroactifs à base de polymères conducteurs électroniques: vers une intégration dans des systèmes biomédicaux. (UCP, 2016).
- 31 Bircan, H. et al. Use of polymer/ionic liquid plasticizers as gel electrolytes in electrochromic devices. *J. Phys. Conf. Ser.* 127, 12011 (2008).
- 32 Bay, L., Jacobsen, T., Skaarup, S. & West, K. Mechanism of actuation in conducting polymers: Osmotic expansion. *J. Phys. Chem. B* 105, 8492–8497 (2001).
- 33 Tso, C. H., Madden, J. D. & Michal, C. A. An NMR study of PF6- ions in polypyrrole. *Synth. Met.* 157, 460–466 (2007).
- 34 Bahrami-Samani, M., Cook, C. D., Madden, J. D., Spinks, G. M. & Whitten, P. G. Quartz crystal microbalance study of volume changes and modulus shift in electrochemically switched polypyrrole. *Thin Solid Films* 516, 2800–2807 (2008).
- 35 Greco, F. et al. Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms. *Soft Matter* 7, 10642 (2011).
- 36 A. Gelmi, M. J. Higgins, G. G. Wallace, *Biomaterials*. 31, 1974–83, (2010).
- 37 Pytel, R. Z., Thomas, E. L. & Hunter, I. W. In situ observation of dynamic elastic modulus in polypyrrole actuators. *Polymer (Guildf)*. 49, 2008–2013 (2008).
- 38 Shoa, T., Mirfakhrai, T. & Madden, J. D. W. Electro-stiffening in polypyrrole films: Dependence of Young’s modulus on oxidation state, load and frequency. *Synth. Met.* 160, 1280–1286 (2010).
- 39 Smela, E., Lu, W. & Mattes, B. R. Polyaniline actuators. *Synth. Met.* 151, 25–42 (2005).
- 40 Gupta, S., Carrillo, F., Li, C., Pruitt, L. & Puttlitz, C. Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation. *Mater. Lett.* 61, 448–451 (2007).
- 41 Madden, J. D., Rinderknecht, D., Anquetil, P. A. & Hunter, I. W. Creep and cycle life in polypyrrole actuators. *Sensors Actuators, A Phys.* 133, 210–217 (2007).
- 42 Sendai, T., Suematsu, H. & Kaneto, K. Anisotropic strain and memory effect in electrochemomechanical strain of polypyrrole films under high tensile stresses. *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 0515061–0515064 (2009).
- 43 Takashima, W., Pandey, S. S., Fuchiwaki, M. & Kaneto, K. Cyclic step-voltammetric analysis of cation-driven and anion-driven actuation in polypyrrole films. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 41, 7532–7536 (2002).

44 Kaneto, K., Fujisue, H., Yamato, K. & Takashima, W. Load dependence of soft actuators based on polypyrrole tubes. *Thin Solid Films* 516, 2808–2812 (2008).

45 Spinks, G. M., Campbell, T. E. & Wallace, G. G. Force generation from polypyrrole actuators. *Smart Mater. Struct.* 14, 406–412 (2005).

Chapitre 4 : Electropolymérisation d'électrodes de PEDOT au sein d'un RIP

I. Introduction - bibliographie.....	138
II. Elaboration d'un matériau support pour réaliser une électropolymérisation	143
1. Synthèse chimique des électrodes de PEDOT	143
2. Analyse morphologique	144
3. Caractérisation mécanique et électrique	147
4. Electroactivité des électrodes obtenues par polymérisation chimique	148
III. Réalisation d'actionneurs à base de PEDOT électrochimique.....	149
1. Synthèse du PEDOT sur un RIP par voie électrochimique	149
a. Montage expérimental	149
b. Conditions de synthèse	151
2. Caractérisations des RIP conducteurs après électropolymérisation	153
a. Quantité de PEDOT	153
b. Analyse de la répartition du PEDOT dans le matériau.....	154
c. Caractérisation électromécanique	156
IV. Origine de l'amélioration des performances.....	159
1. Influence de la densité de charge ρ	160
2. Influence du α	161
3. Reproductibilité.....	163
V. Bilan et perspectives.....	164
1. Caractérisations mécaniques.....	164
2. Simulation modèle	165
VI. Conclusion	170

I. Introduction - bibliographie

De façon générale, les PCE peuvent être synthétisés à partir de monomères hétérocycliques appropriés (thiophène, pyrrole, EDOT...) par diverses réactions de couplages (Suzuki, Stille...), ou par polymérisations oxydantes, chimique^{1,2} ou électrochimique^{3,4}.

L'électropolymérisation est une des méthodes les plus utilisées pour l'obtention de films minces de PCE et probablement la plus décrite pour l'élaboration d'actionneurs à base de ces matériaux. Le contrôle des paramètres de polymérisation est plus aisé que lors d'une polymérisation chimique oxydante, via un grand nombre de paramètres ajustables tels que : la nature du solvant, la nature et la concentration de l'électrolyte, la concentration du monomère, la quantité d'électricité utilisée, le potentiel ou le courant appliqué, la technique d'électropolymérisation. La structure et les propriétés physico-chimiques du polymère sont alors directement influencées et ajustables par les conditions d'électropolymérisation. Les propriétés des matériaux synthétisés peuvent ainsi être plus aisément adaptées aux applications envisagées.

Pour rappel, une électropolymérisation est réalisée dans une cellule électrochimique, en présence d'un électrolyte contenant principalement des ions nécessaires au transport des charges, et le monomère à polymériser. Cette cellule est composée de 3 électrodes, une électrode de travail (WE), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (Ref) permettant l'application d'une stimulation électrique pour réaliser la polymérisation (Figure 90). Les monomères conjugués sont facilement polymérisables par oxydation électrochimique car les oligomères formés au cours de la synthèse possèdent des potentiels d'oxydation plus faibles que le monomère de départ. Ainsi la croissance de la chaîne polymère conductrice est favorisée par rapport à la création de nouveaux oligomères. Du fait de l'insolubilité du PCE à l'état dopé, ce dernier précipite sur l'électrode permettant ainsi d'obtenir des films minces, conducteurs et d'épaisseur contrôlée directement sur l'électrode de travail⁵. Ces films minces peuvent ensuite être délaminés de l'électrode sous forme de films autosupportés et être caractérisés en tant qu'actionneur.

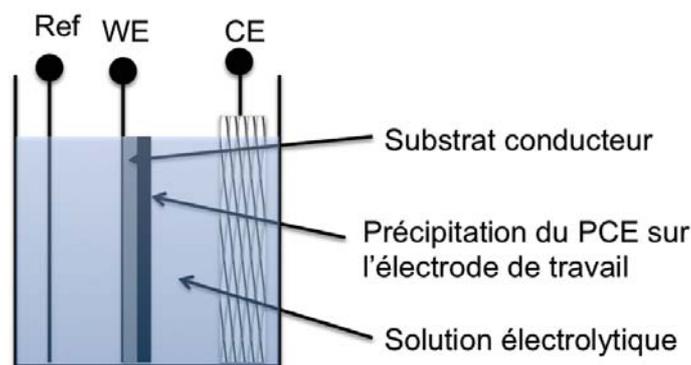


Figure 90 : Schéma représentatif d'une cellule pour préparer un PCE par électropolymérisation.

Pour des applications en tant que muscles artificiels, le polypyrrole est probablement le PCE le plus décrit et il est généralement synthétisé par électropolymérisation. De nombreuses études, en particulier celles du groupe de *Kaneto et al.*, ont permis l'élaboration d'actionneurs présentant des performances inégalées de déformation. Les films décrits à base de Ppy sont synthétisés par voie galvanostatique à -10°C dans une solution de benzoate de méthyle avec le 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium tris(trifluorométhylsulfonyl)méthide comme électrolyte. Les films de Ppy résultants ont présenté des déformations pouvant atteindre 36% dans un électrolyte eau/CP/lithium bis(nonafluorobutylsulfonyl)imide⁶. Cependant, ces actionneurs voient leur déformation diminuer de moitié après seulement quelques cycles d'actionnement. Une des explications avancées pour rendre compte de cette perte de performance est liée au fluage des chaînes linéaires de Ppy durant l'actionnement. La synthèse d'un PCE par voie électrochimique reste cependant une voie à explorer pour améliorer les performances des actionneurs.

La méthode d'électropolymérisation peut également être utilisée pour la confection d'actionneurs tricouches. Le PSE utilisé dans la plupart des cas décrits dans la littérature est une membrane poreuse de Polyfluorure de Vinylidène (PVDF). Cependant, l'électropolymérisation n'est réalisable que sur une surface conductrice électronique (électrode de travail). Pour rendre conductrice une membrane support d'électrolyte, la méthode la plus couramment utilisée consiste en la métallisation de sa surface^{7,8,9,10,11}. Le PCE habituellement déposé est le Ppy, conduisant à un actionnement en flexion.

Afin de s'affranchir de la couche métallique, plusieurs groupes ont proposé des alternatives. Tout d'abord, des travaux réalisés au LPPI par I. *Fabre-Francke et al.*¹², dans le cadre d'une étude sur des dispositifs électrochromes, ont montrés qu'il était possible de

réaliser une électropolymérisation de l'EDOT sur une membrane de caoutchouc nitrile (NBR). Pour cela, la membrane est déposée sur un substrat conducteur servant d'électrode de travail et l'électropolymérisation est réalisée à partir de l'électrode, directement dans l'épaisseur de la membrane comme schématisé Figure 91. Si cette méthode s'est révélée pertinente pour la polymérisation de l'EDOT sur une face du film de NBR, elle s'est par contre révélée peu appropriée pour la synthèse de films contenant du PEDOT sur les deux faces. En effet pour polymériser l'EDOT sur la seconde face, il est nécessaire retourner le film de façon à mettre en contact la partie non polymérisée avec l'électrode de travail. Il a été démontré que la première couche de PEDOT électropolymérisée empêchait le transport du monomère et de l'électrolyte vers l'électrode de travail, via la membrane.

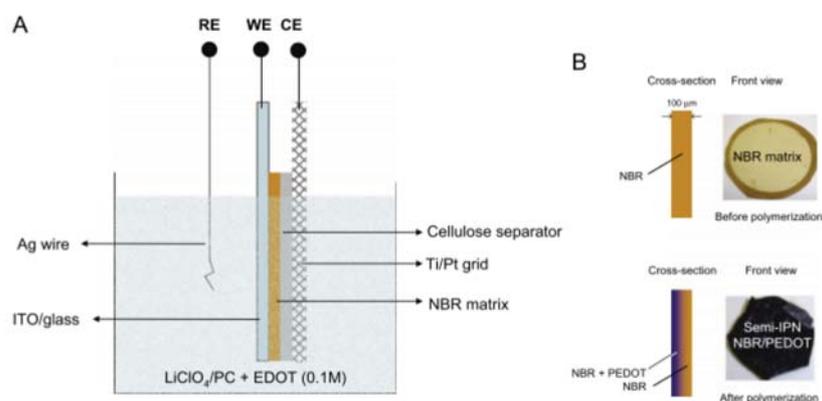


Figure 91 : (A) Configuration de la cellule électrochimique. (B) haut : Image d'un film de NBR. Bas : Image du semi RIPc de NBR/PEDOT après électropolymérisation.¹²

Par la suite, les travaux du groupe d'*Aabloo et al.* en Estonie¹³ ont montré qu'il est possible d'électropolymériser simplement un monomère hétérocyclique simultanément sur les deux faces d'un PSE sans avoir recours à la métallisation de la surface. Le principe repose sur l'obtention de très fines couches de polymère conducteur à la surface de la membrane et ainsi rendre cette surface suffisamment conductrice pour une électropolymérisation. Pour cela une polymérisation chimique limitée dans le temps a été réalisée sur une membrane PVDF. L'électrode de travail étant la membrane elle-même, il est alors possible de placer une contre électrode de part et d'autre et de réaliser ainsi l'électropolymérisation sur les deux faces simultanément (Figure 92).

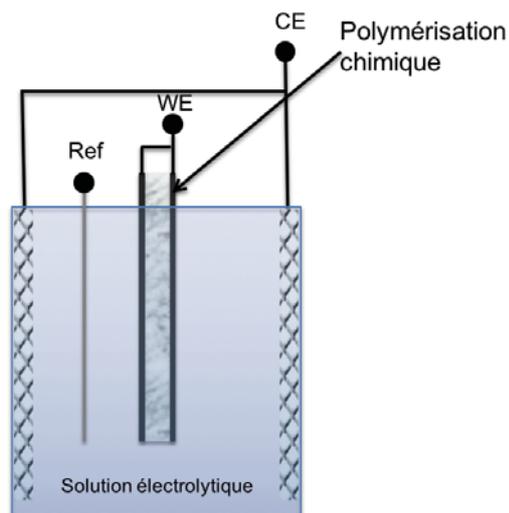


Figure 92 : Schéma d'une cellule électrochimique avec des contre électrodes de part et d'autre de l'électrode de travail (constituée du film de PVdF polymérisé chimiquement).

Stratégie pour l'obtention d'actionneurs à base de RIPc par électropolymérisation

Au vu des avantages potentiels que présente la synthèse du PCE par électropolymérisation, il serait intéressant de transposer cette méthode de synthèse aux actionneurs pseudo-tricouches décrits dans ces travaux de thèse. Le PCE pourrait d'une part accomplir de larges déformations et d'autre part il serait interpénétré dans le RIP ce qui empêcherait un fluage et permettrait une meilleure cyclabilité par rapport aux dispositifs décrits par *Kaneto et al.*.

Comme mentionné plus haut, la métallisation du PSE est la méthode la plus utilisée pour électropolymériser le PCE. Pour une membrane poreuse (type PVDF), les ions et solvant de la solution électrolytique vont s'insérer dans la porosité du PSE et la membrane se retrouvera donc imbibée d'électrolyte mais ne subira aucun changement de volume. Dans le cas du RIP, les chaînes de polymères vont s'espacer les unes des autres lors de l'insertion des ions et molécules de solvant, provoquant un changement de dimension du SPE. Un tel changement, lorsqu'une couche de métal est déposée sur la surface du RIP, entraîne un craquellement et un décollement de cette couche de métal et donc une perte de conductivité électronique ne permettant pas l'électropolymérisation du PCE. La Figure 93 correspond à un schéma représentant le phénomène d'insertion de l'électrolyte dans une membrane poreuse (type PVDF) ou dans le RIP métallisés.

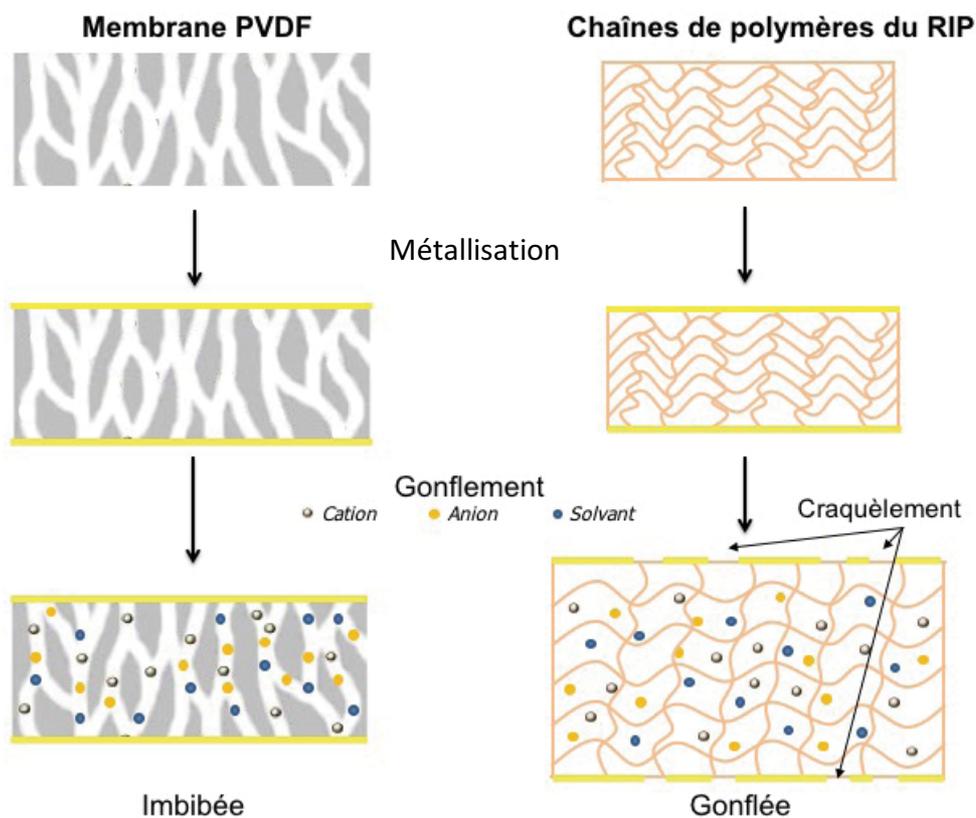


Figure 93 : Schéma représentant le processus d'insertion des ions et de solvant dans d'une membrane poreuse type PVDF (à gauche) et d'une membrane avec une architecture de type RIP (à droite).

Ce phénomène de gonflement empêche l'électropolymérisation de l'EDOT sur un RIP métallisé. Des alternatives ont donc dû être envisagées en se basant sur les travaux décrits dans la littérature. La méthode de *Fabre-Francke et al.*¹² décrite précédemment ne permet l'électropolymérisation que d'une seule face ce qui rend cette technique inappropriée dans le cadre de la réalisation d'un actionneur tricouche. Nous nous sommes donc inspirés des travaux de *Aabloo et al.*¹³ pour réaliser des actionneurs tricouches avec du PCE synthétisé par voie électrochimique.

Lors de ce chapitre, une méthode d'électropolymérisation sur un RIP sera donc présentée dans le but de confectionner des actionneurs pseudo-tricouches se déformant en flexion. Ces matériaux sont donc synthétisés en commençant par une étape de synthèse chimique d'une fine couche de PCE sur le RIP. Sur cette membrane conductrice, sera réalisée l'électropolymérisation de l'EDOT sur les deux faces simultanément. Ces matériaux seront ensuite caractérisés.

Enfin, dans une dernière partie, les propriétés intrinsèques des électrodes synthétisées seront intégrées au modèle électromécanique développé au chapitre 3. L'objectif sera ici d'évaluer l'intérêt d'une telle synthèse et le potentiel de telles électrodes obtenues par électropolymérisation pour le développement d'actionneurs linéaires.

II. Elaboration d'un matériau support pour réaliser une électropolymérisation

1. Synthèse chimique des électrodes de PEDOT

Dans l'approche envisagée, la première étape consiste en l'interpénétration d'électrodes de PEDOT, obtenues par polymérisation chimique, afin de rendre la surface du RIP conductrice électriquement et ainsi permettre l'électropolymérisation ultérieure de l'EDOT dans le matériau. Ces électrodes polymérisées chimiquement devront donc être suffisamment concentrées pour assurer la percolation du PCE à la surface du matériau, et ce, même lorsque le RIP est gonflé d'électrolyte et que les électrodes sont par conséquent étirées. Idéalement, les électrodes ainsi obtenues devront également être fines afin de minimiser leur proportion dans les électrodes finales qui contiendront le PEDOT électropolymérisé.

La synthèse chimique des électrodes est réalisée selon le protocole décrit dans les chapitres précédents, à savoir une première étape de gonflement de la membrane par le monomère EDOT puis une immersion de la membrane gonflée dans une solution oxydante FeCl_3 aqueuse à 1,5M. La quantité d'EDOT incorporée lors de l'étape de gonflement et le temps d'immersion dans la solution oxydante sont les deux paramètres principaux influençant la quantité et la répartition des électrodes de PEDOT dans le matériau. Lors des travaux de thèse de Nicolas Festin¹⁴, l'influence de ces deux paramètres a été étudiée. En particulier, il a été démontré qu'un taux initial élevée (>150%) en EDOT dans le matériau favorisait une polymérisation localisée au niveau de la surface. Pour des taux d'EDOT faibles (<40%)¹⁴, le PEDOT se formait plutôt dans l'épaisseur du matériau, conduisant même à l'apparition de courts-circuits. Cette étude, ainsi que l'étude du chapitre précédent, ont également montré, que lorsque le temps de polymérisation chimique dans FeCl_3 aqueux (1,5M) augmente, le taux de PEDOT dans le matériau final augmente également. Les

électrodes sont ainsi de plus en plus concentrées et profondément interpénétrées. Sur la base de ces travaux, et afin d'obtenir des électrodes suffisamment concentrées et localisées en surface pour l'étape ultérieure d'électropolymérisation, il a été décidé d'une part de conserver le taux de gonflement initial en EDOT à 150% et d'autre part de ramener la durée de la polymérisation oxydante qui était initialement de 20heures à 4 heures.

Les matériaux ont donc été synthétisés et caractérisés. L'analyse élémentaire indique que le pourcentage massique de PEDOT présent au sein du matériau est de 8% ($\pm 3\%$). Ce résultat est comparable à celui de Nicolas Festin (10% massique de PEDOT pour les mêmes conditions de synthèse)¹⁴. La résistance électrique en surface a été mesurée à l'aide d'un ohmmètre et est de l'ordre de 10Ω . Ces deux caractérisations indiquent que la quantité de PEDOT présente dans le matériau est relativement faible mais suffisante pour rendre la surface conductrice.

Ce matériau, appelé « pseudo-tricouche chimique » dans la suite de ce chapitre, a donc été caractérisée d'un point de vue morphologique, afin d'observer la répartition du PEDOT dans le matériau, mais également d'un point de vue mécanique et électrochimique.

2. Analyse morphologique

La répartition du PEDOT au sein du matériau est observée sous MEB couplé à un EDX. Comme observé sur la Figure 94, le PCE est localisé sur les bords du film, formant deux électrodes distinctes, quasi-symétriques et relativement fines. Cette image permet donc de confirmer une architecture tricouche.

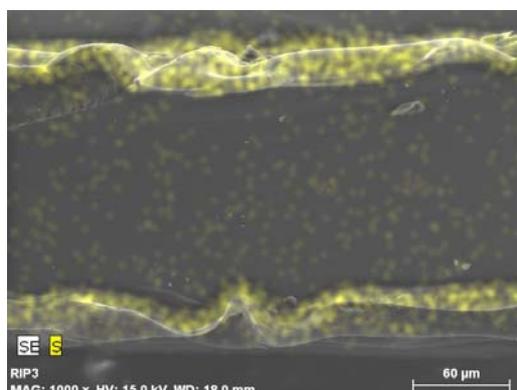


Figure 94 : Cartographie du soufre par EDX superposé à l'image MEB du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°C - EDOT : 150% massique).

Le profil de concentration en PEDOT dans l'épaisseur de l'échantillon peut être établi en combinant l'analyse élémentaire au profil obtenu par MEB-EDX. La concentration locale en PEDOT (Figure 95) est de 0,2 et 0,26 g/cm³ au niveau des faces du film et la largeur de ces pics est de 20µm. Ces résultats confirment donc la présence de deux électrodes relativement fines, et quasi-symétriques. La concentration locale en PEDOT au centre de l'échantillon reste quant à elle proche de 0g/cm³ traduisant un faible risque de court-circuit entre les deux électrodes de PEDOT.

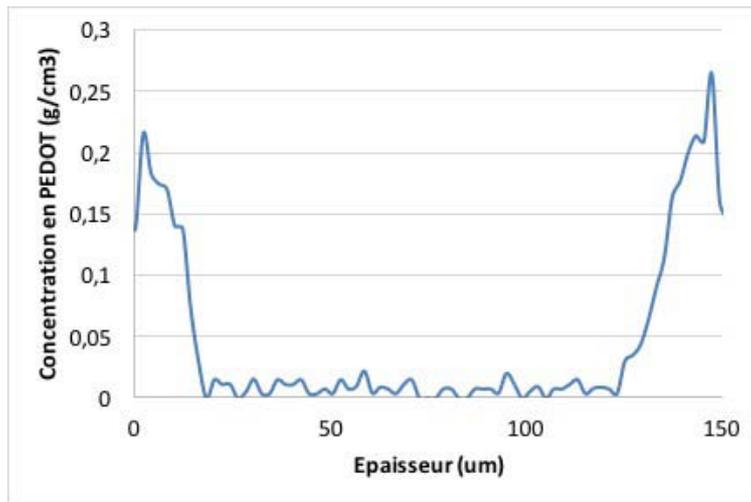


Figure 95 : Profil des électrodes de PEDOT du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°C - EDOT : 150% massique).

La surface de l'échantillon a également été observée par MEB à un grossissement de x24000 (Figure 96 a) et de x200 (Figure 96 b). Lorsqu'un polymère conducteur est déposé en grande quantité à la surface d'un substrat, une morphologie dite « chou-fleur » est généralement observée^{15,16}. La surface observée sur la Figure 96 (a) montre que le matériau ne présente pas ce type de morphologie et que le PEDOT a été synthétisé non pas en surface mais bien interpénétré vers l'intérieur de la membrane.

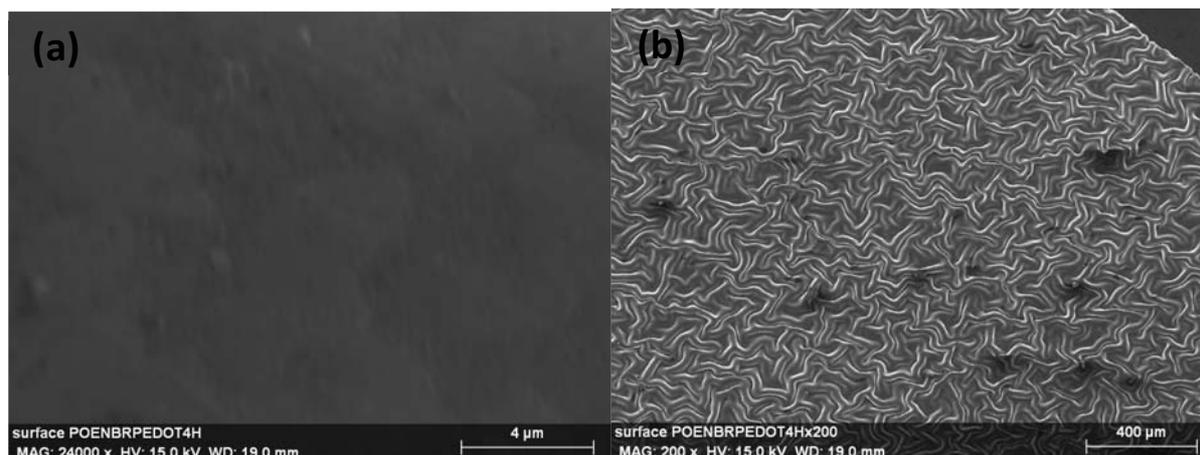


Figure 96 : Image MEB de la surface du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°C - EDOT : 150% massique) à un grossissement de x24000 (a) et x200 (b).

Cependant, à un grossissement plus faible Figure 96 (b), on remarque une structure plissée de la surface du matériau tricouche. Cette structure peut s'expliquer par le fait que le RIP subit une expansion à priori isotrope lors du gonflement dans l'EDOT, c'est-à-dire qu'il gonfle latéralement et en épaisseur. Les électrodes de PEDOT interpénétré sont donc formées au sein de ce matériau étiré. Après lavage et séchage, la membrane tend à retourner vers sa géométrie initiale et entraîne le plissement des électrodes à la surface. En effet, ce plissement est dû à un module des électrodes beaucoup plus élevé que le module de la membrane. Ce résultat a déjà été observé lorsqu'une couche de PCE était déposée à la surface d'une membrane de PDMS étirée¹⁷ et est dénommé « buckling » des électrodes¹⁸. Le processus est représenté dans le cas de notre matériau sur la Figure 97. Néanmoins, après incorporation d'un électrolyte par gonflement, le matériau va de nouveau présenter une expansion de volume et les électrodes retrouveront la topologie plane obtenue lors de leur synthèse.

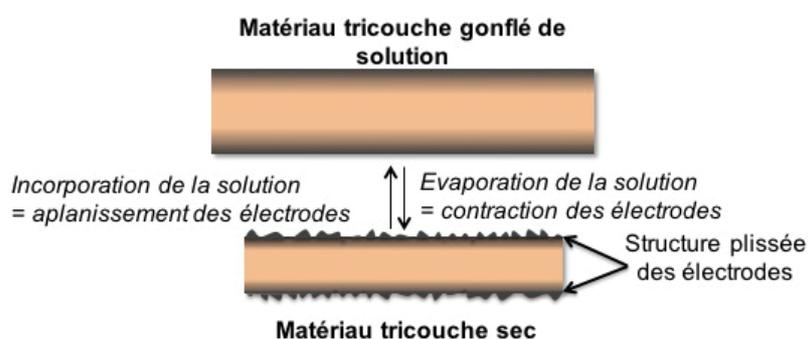


Figure 97 : Schéma représentatif de la contraction du matériau tricouche entrainant la formation de plis à sa surface.

On peut également signaler que pour une quantité de PCE plus élevée (comme dans le cas des actionneurs caractérisés dans les chapitres précédents avec 25% de PEDOT), la quantité de PEDOT semble suffisante pour fixer la géométrie latérale du matériau sous sa forme étirée. Lors du lavage et séchage, seule une diminution de l'épaisseur est observée et la surface du matériau ne présente alors pas d'ondulations.

L'analyse morphologique du matériau a donc permis de confirmer que deux couches de PEDOT ont été obtenues par polymérisation chimique de part et d'autre du RIP. Ces couches sont fines et peu concentrées en PEDOT.

3. Caractérisation mécanique et électrique

Afin de déterminer les propriétés mécaniques du matériau en l'absence de liquide ionique, des essais de traction ont tout d'abord été réalisés (Figure 98).

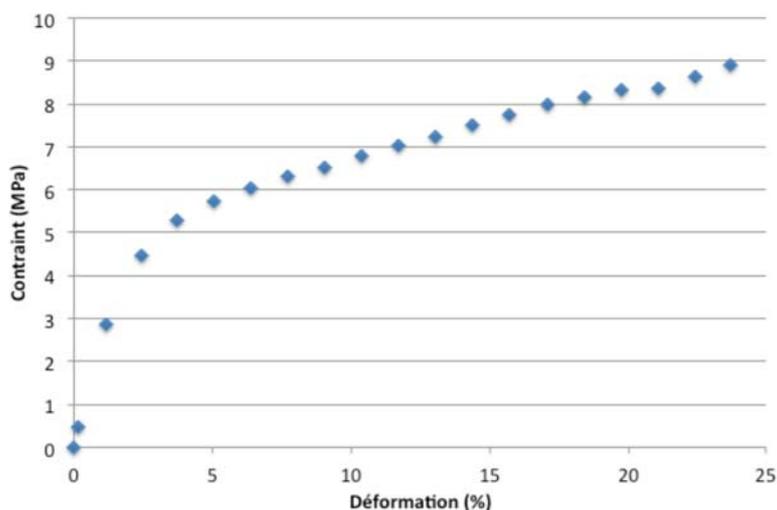


Figure 98 : Contrainte en fonction de la déformation du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°C). Essai de traction réalisé à 21cm/min.

Le module d'Young du matériau est de 2MPa, valeur très proche de celle du RIP (1MPa), indiquant que les électrodes synthétisées lors de la polymérisation chimique n'ont qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques du matériau. Bien que l'élongation à la rupture de ce type de matériau soit difficilement reproductible, il est noté que pour cet échantillon une déformation de 24% est atteinte avant rupture du matériau.

La résistance électrique du matériau a ensuite été mesurée en fonction de son élongation (Figure 99). Pour cela, le matériau tricouche a été étiré à 5, 10 et 15% de sa longueur totale et sa résistance en surface a été mesurée à l'aide d'un ohmmètre sur la longueur totale du matériau. Les différentes mesures ont été répétées une dizaine de fois.

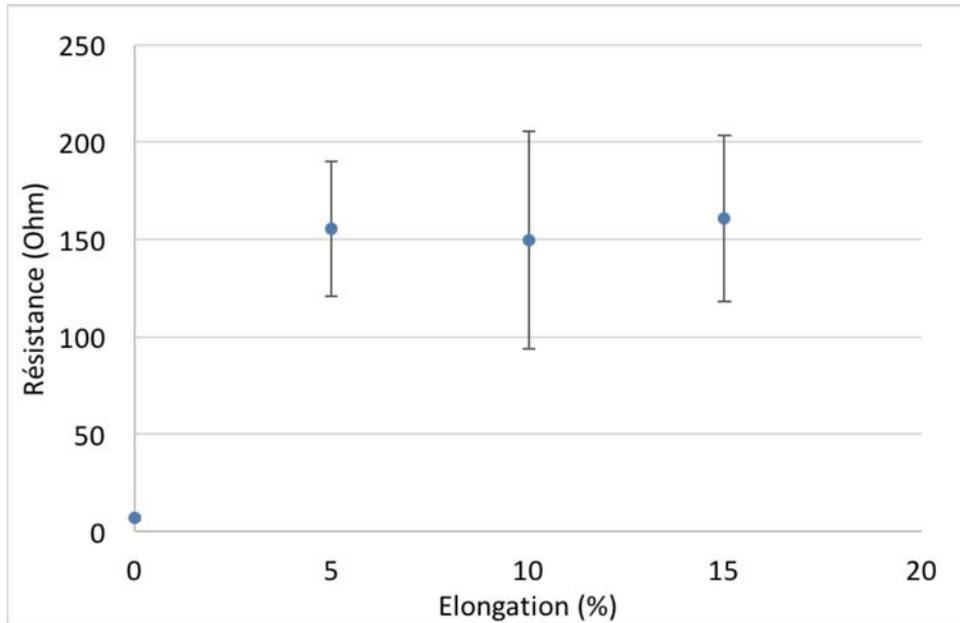


Figure 99 : Résistance électrique en surface en fonction de la déformation du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°C)

Lorsque l'échantillon est au repos, sa résistance en surface est de 10Ω en moyenne. Lorsqu'il est étiré à 5%, sa résistance augmente à 155Ω. Puis, la résistance reste relativement constante pour une élongation entre 5 et 15% (entre 150 et 161Ω respectivement en moyenne). Ainsi la présence des plissements à la surface des électrodes semble rendre le matériau étirable sans perdre ses propriétés de conductivités électroniques, comme observé sur d'autres systèmes dans la littérature¹⁷.

4. Electroactivité des électrodes obtenues par polymérisation chimique

Des électrodes de PEDOT ont été synthétisées chimiquement sur un RIP pour former un pseudo-tricouche chimique dont les deux faces sont conductrices (résistance en surface : 10Ω). Le matériau semble donc adapté en tant que support conducteur pour une électropolymérisation de l'EDOT. Néanmoins, il est nécessaire de confirmer que les fines électrodes sont électroactives après gonflement du RIP dans une solution d'électropolymérisation (environ 200% de gonflement). Le matériau pseudo-tricouche a donc été caractérisé par voltamétrie cyclique (CV), dans une solution de LiTFSI à 1 mol/L

dans le carbonate de propylène et dans une configuration à 3 électrodes (Figure 100) (montage décrit en annexe II).

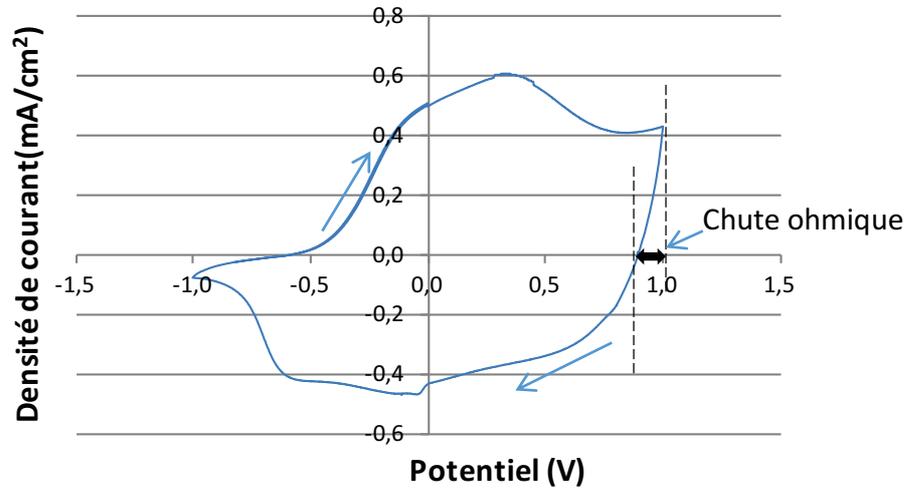


Figure 100 : Voltamétrie cyclique du pseudo-tricouche chimique (4h à 22°) dont les deux électrodes sont connectées électriquement entre elles, réalisée en 3 électrodes : WE : matériau pseudo-tricouche avec des électrodes polymérisées chimiquement 4h à 22°C, CE : grille d'acier inoxydable, pseudo-ref : fil d'argent, à 20mV/s dans LiTFSI/CP 1M.

Tout d'abord, la forme bien définie du voltamogramme^{19,20}, typique d'une voltamétrie cyclique du PEDOT, met en évidence le comportement redox des électrodes de PEDOT avec deux pics d'oxydation à -0,1V et à 0,4V et de réduction à -0,1V et -0,6V. La pente de la courbe lors de la réduction à 1V est relativement verticale indiquant une faible chute ohmique à la surface du matériau. Ce résultat indique que le film est suffisamment conducteur en surface, même lorsqu'il est gonflé de la solution électrolytique, pour être utilisé en tant que support d'électropolymérisation.

III. Réalisation d'actionneurs à base de PEDOT électrochimique

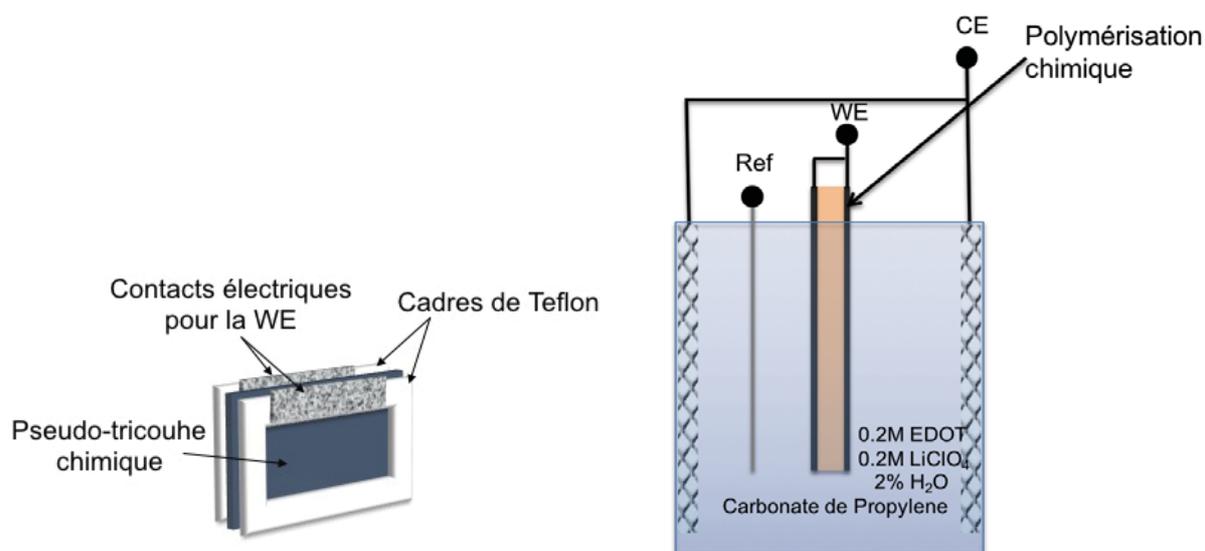
1. Synthèse du PEDOT sur un RIP par voie électrochimique

a. Montage expérimental

La polymérisation de l'EDOT par voie électrochimique a été réalisée par chronopotentiométrie car cette technique permet un bon contrôle de la quantité de PCE électropolymérisé mais aussi de la vitesse dépôt. En effet, en imposant un courant i constant

sur une électrode de surface connue S pendant un temps t , la quantité électropolymérisée de PCE sera fonction de la charge Q consommée durant l'électropolymérisation ($Q=i.t$). Par ailleurs, la valeur de la densité de courant j ($j=i/S$) imposera la vitesse de dépôt. Ainsi le dépôt se fera à vitesse constante car la modification de cette vitesse aurait une influence sur la morphologie du dépôt obtenu.²¹.

L'électropolymérisation de l'EDOT au sein des pseudo-tricouches chimiques est réalisée dans une cellule électrochimique à 3 électrodes, schématisée Figure 101.



La cellule est constituée de deux contre-électrodes (grilles d'acier inoxydable) reliées entre-elles électriquement et disposées de part et d'autre de l'électrode de travail. L'électrode de travail est ainsi constituée du matériau pseudo-tricouche chimique maintenu en place dans la solution à l'aide d'un cadre en Téflon®. Les contacts électriques se font par l'intermédiaire d'une grille d'acier inoxydable placée au sommet de l'échantillon (de façon à connecter les deux faces simultanément). Il est important de s'assurer que les contre-électrodes soient parallèles à l'électrode de travail et à égale distance, de façon à avoir un dispositif symétrique pour obtenir un dépôt de PCE également réparti sur les deux faces de l'échantillon. Enfin, un fil d'argent sert de pseudo-électrode de référence. A noter qu'il est nécessaire de faire gonfler le film à saturation dans la solution électrolytique avant de l'installer dans son support en Téflon® afin d'éviter une déformation du film par gonflement pendant l'électropolymérisation.

b. Conditions de synthèse

La solution électrolytique a été préparée à partir des conditions décrites par *Temmer et al.*²². Elle est composée de carbonate de propylène, de 0,2M d'EDOT et d'un sel de lithium jouant le rôle de sel de fond. Le sel de fond utilisé dans l'article mentionné précédemment était le lithium bis(trifluorométhane)sulfonimide (LiTFSI). Cependant, ce sel de fond contient du soufre dans sa formule chimique, tout comme l'EDOT. Afin de pouvoir mesurer précisément par analyse élémentaire la quantité de d'EDOT électropolymérisé, il a été préféré d'utiliser comme sel de fond le perchlorate de lithium (LiClO₄) à 0,2M. Une faible quantité d'eau (2% en masse) est également ajoutée à la solution électrolytique afin de capter les protons libérés lors de la polymérisation de l'EDOT. De plus, c'est cette solution électrolytique qui est utilisée pour faire gonfler le matériau pseudo-tricouche chimique avant électropolymérisation, ce qui signifie que l'EDOT est présent dans le matériau avant électropolymérisation.

Les conditions expérimentales sont également tirées des travaux réalisés par *Temmer et al.* L'électropolymérisation est donc réalisée par application d'un courant constant. La densité de courant appliquée est de 0,1mA par cm² d'électrode. Dans cet article, l'électropolymérisation de l'EDOT a été réalisée à 0°C. Cependant, différentes tentatives de polymérisations à froid se sont soldées par un échec. Il a donc été décidé, après plusieurs essais à des températures différentes, d'électropolymériser l'EDOT à une température de 30°C.

Les essais d'électropolymérisation à 30°C ont été réalisés pour différentes densités de charge afin d'obtenir une gamme d'actionneurs contenant des quantités de PEDOT différentes. Les densités de charge étudiées sont : 1, 2, 3 et 4 C.cm⁻². Les échantillons résultants seront nommés d'après leur charge utilisée lors de l'électropolymérisation tout au long de ce chapitre, soit « tricouche X C.cm⁻² » ou « actionneur X C.cm⁻² » avec X la densité de charge correspondante.

Une courbe type de chronopotentiométrie est reportée Figure 102.

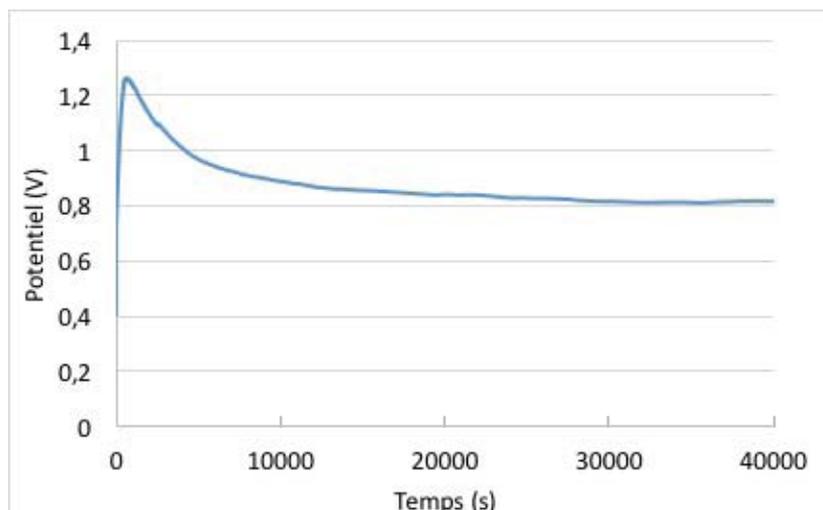


Figure 102 : Courbe de potentiel en fonction du temps pour une électropolymérisation de densité de charge finale de $4C.cm^{-2}$.

Cette courbe présente une forme caractéristique de nucléation/croissance de PCE à la surface d'une électrode^{23,24}. Dans un premier temps, l'augmentation du potentiel à 1,25V correspond une étape d'oxydation des monomères limitée par leur diffusion jusqu'à l'électrode. La diminution du potentiel qui est ensuite observée correspond à une étape de nucléation des oligomères de PCE également limitée par leur diffusion. Enfin le potentiel se stabilise autour de 0,8V et correspond à l'étape de croissance. Il est intéressant de noter que les deux premières étapes semblent relativement longues (5000s) comparées à celles qui sont habituellement observées pour des dépôts sur une surface 2D (centaines de secondes). Ce phénomène plus lent peut probablement être relié au fait que la diffusion des espèces est ralentie dans le matériau.



Figure 103 : Photographie d'un RIP conducteur électropolymérisé.

Tous les échantillons en sortie de synthèse et après lavage dans le méthanol, présentent une partie noire (Figure 103) correspondant à la partie de l'échantillon masquée dans l'encadré de Téflon® (donc la partie où le PEDOT n'a pas été électropolymérisé) et une partie aux reflets cuivrés correspondant à la surface en contact avec la solution électrolytique, en d'autres termes la partie où a eu lieu l'électropolymérisation. C'est un premier indicateur que l'électrosynthèse du PEDOT a bien été effective.

2. Caractérisations des RIP conducteurs après électropolymérisation

a. Quantité de PEDOT

Les échantillons obtenus avec des densités de charge croissantes de 1 à 4 C.cm⁻² ont été caractérisés. La quantité de PEDOT présent au sein du matériau a été déterminée par analyse élémentaire. De plus, la quantité de PEDOT d'un échantillon polymérisé chimiquement (avant électropolymérisation) a également été déterminée par analyse élémentaire de façon à différencier le PEDOT synthétisé chimiquement de celui synthétisé électrochimiquement.

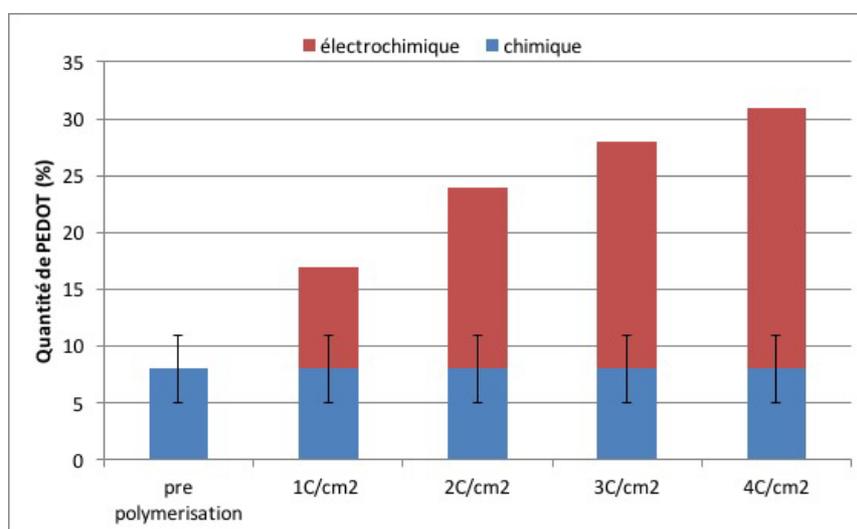


Figure 104 : Pourcentage massique de PEDOT en fonction de la densité de charge consommée : PEDOT obtenu par électrosynthèse (en rouge) et de (en bleu) la polymérisation chimique.

La Figure 104 représente (en bleu) la quantité de PEDOT correspondant à une synthèse de 4h à 22°C par voie chimique. Elle s'élève à 8% en masse. La partie rouge correspond à la quantité de PEDOT, obtenue par électropolymérisation. Cette quantité additionnelle est de 9, 16, 20 et 23% pour des densités de charges de 1, 2, 3 et 4 C.cm⁻² respectivement. Le pourcentage massique total de PEDOT présent dans les échantillons électropolymérisés varie

donc de 17% à 31% et augmente de façon quasi-linéaire en fonction de la densité de charge consommée. Ainsi, au moins 50% du PEDOT présent dans les matériaux est du PEDOT synthétisé par voie électrochimique.

b. Analyse de la répartition du PEDOT dans le matériau

Une analyse de la répartition du PEDOT au sein des matériaux a été réalisée par MEB couplé à un EDX. Les images de surface et de la tranche du pseudo-tricouche chimique et d'un matériau tricouche $4C.cm^{-2}$ sont reportées Figure 105. Seuls les deux échantillons extrêmes de la gamme étudiée dans ce chapitre sont représentés ici.

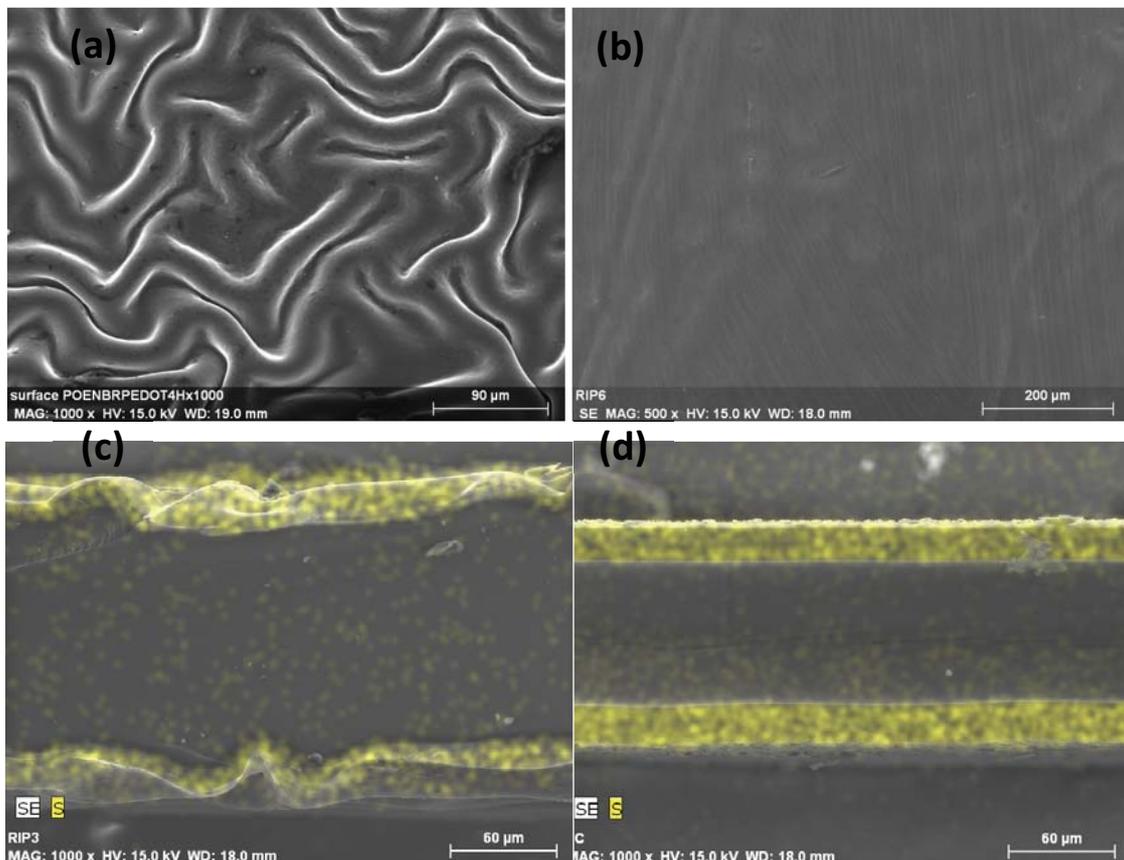


Figure 105 : Image par MEB de la surface d'un échantillon (a) polymérisé chimiquement et (b) électropolymérisé à $4C.cm^{-2}$; couplé à un EDX permettant la cartographie de l'élément soufre (points jaunes) des tranches d'un échantillon (c) polymérisé chimiquement et (d) électropolymérisé à $4C.cm^{-2}$.

La comparaison des images des surfaces de l'échantillon pseudo-tricouche chimique et de l'actionneur $4C.cm^{-2}$ (respectivement Figure 105 a et b) montre qu'il n'y a pas d'ondulation sur la surface de l'échantillon $4C.cm^{-2}$. En effet, pendant l'électropolymérisation, le matériau est gonflé. La polymérisation a donc lieu lorsque le

matériau est étiré. Une fois séché, l'absence d'ondulation indique que la quantité de PEDOT déposée est suffisante pour maintenir les dimensions latérales de l'échantillon. Sur la Figure 105, on remarque également que la surface est lisse et traduit le fait que le PEDOT a été principalement polymérisé à l'intérieur de la membrane RIP et non pas sur sa surface.

Les images EDX des échantillons Figure 105 c et d, représentent les tranches des matériaux pseudo-tricouche chimique et 4C.cm^{-2} respectivement. Que ce soit pour le pseudo-tricouche chimique ou le tricouche 4C.cm^{-2} , le PEDOT se situe de part et d'autre de la membrane RIP, laissant bien apparaître la morphologie tricouche recherchée. De plus, les électrodes après électropolymérisation semblent plus denses et plus épaisses que celles de l'échantillon obtenu par polymérisation chimique. Ce résultat est confirmé sur la Figure 106 où la concentration locale en PEDOT est représentée pour toutes les densités de charge ainsi que pour l'électrode formée par polymérisation chimique. La concentration en PEDOT du pseudo-tricouche chimique est de $0,2\text{ g.cm}^{-3}$. Elle passe à $0,5\text{ g.cm}^{-3}$ pour l'échantillon 1C.cm^{-2} puis elle varie autour de $0,9\text{ g.cm}^{-3}$ pour les échantillons 2, 3 et 4 C.cm^{-2} . Ces résultats indiquent que la concentration en PEDOT au sein des électrodes augmente jusqu'à une densité de charge de 2C.cm^{-2} . Pour des densités de charge supérieures, la concentration locale de PEDOT se stabilise (pour les échantillons 2, 3 et 4 C.cm^{-2}), mais l'épaisseur des électrodes continue d'augmenter, indiquant que le PEDOT se répartit plus profondément dans l'épaisseur du RIP. Les épaisseurs des électrodes varient de $20\mu\text{m}$ pour le pseudo-tricouche chimique à 20, 25, 27 et $38\mu\text{m}$ pour les échantillons électropolymérisés à 1, 2, 3 et 4 C.cm^{-2} respectivement.

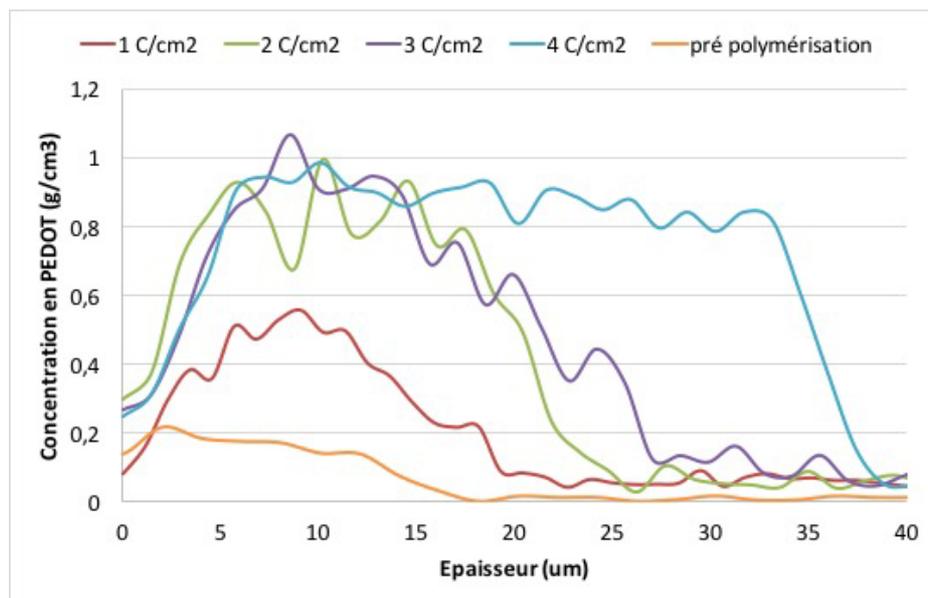


Figure 106 : Concentration en PEDOT des électrodes des échantillons polymérisé chimiquement et électropolymérisés en fonction de l'épaisseur.

Le PEDOT a donc bien été interpénétré au sein de la matrice hôte PEO/NBR par électropolymérisation, à partir d'une fine couche de PEDOT synthétisée chimiquement. L'électrode voit sa densité en PEDOT et sa profondeur de pénétration dans le matériau augmenter lorsque la charge consommée lors de l'électropolymérisation augmente. Le retour à une concentration proche de $0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour tous les échantillons indique par ailleurs qu'aucun court-circuit significatif n'est a priori présent entre les électrodes. Une synthèse des électrodes par voie électrochimique a donc permis l'obtention d'une géométrie pseudo-tricouche avec du PCE interpénétré au RIP.

c. Caractérisation électromécanique

Tous les matériaux préparés ont été divisés en deux parties. Une première moitié a été gonflée avec le liquide ionique EMITFSI car cet électrolyte est adapté à une application spatiale comme vu dans le Chapitre 2 ; l'autre moitié est gonflée de LiTFSI/CP (1M) pour les bonnes performances des actionneurs généralement constatées en présence de ce dernier. Après gonflement à saturation (entre 150 et 250% en fonction des échantillons et des électrolytes), les actionneurs peuvent être stimulés électriquement. Une différence de potentiel (ddp) de $\pm 2\text{V}$ est appliquée aux différents échantillons et la réponse en courant est enregistrée. Les déformations résultantes sont mesurées initialement par capteur laser. Au cours de cette étude, certains échantillons ont présenté de grandes déformations avec LiTFSI/CP comme électrolyte. La gamme d'acquisition du capteur laser n'étant plus adaptée,

les déformations ont alors été suivies et quantifiées par analyse d'images au moyen d'une caméra spécifique (BipCam). Ces deux méthodes de mesure ont été détaillées dans le Chapitre 1 – V-1 et VII-3. La force bloquante (ou maximale) des actionneurs a été mesurée à l'aide du capteur de force (cf. Chapitre 1 – V-2). Un exemple des différentes courbes obtenues pour l'actionneur $4C.cm^{-2}$ est présenté Figure 107.

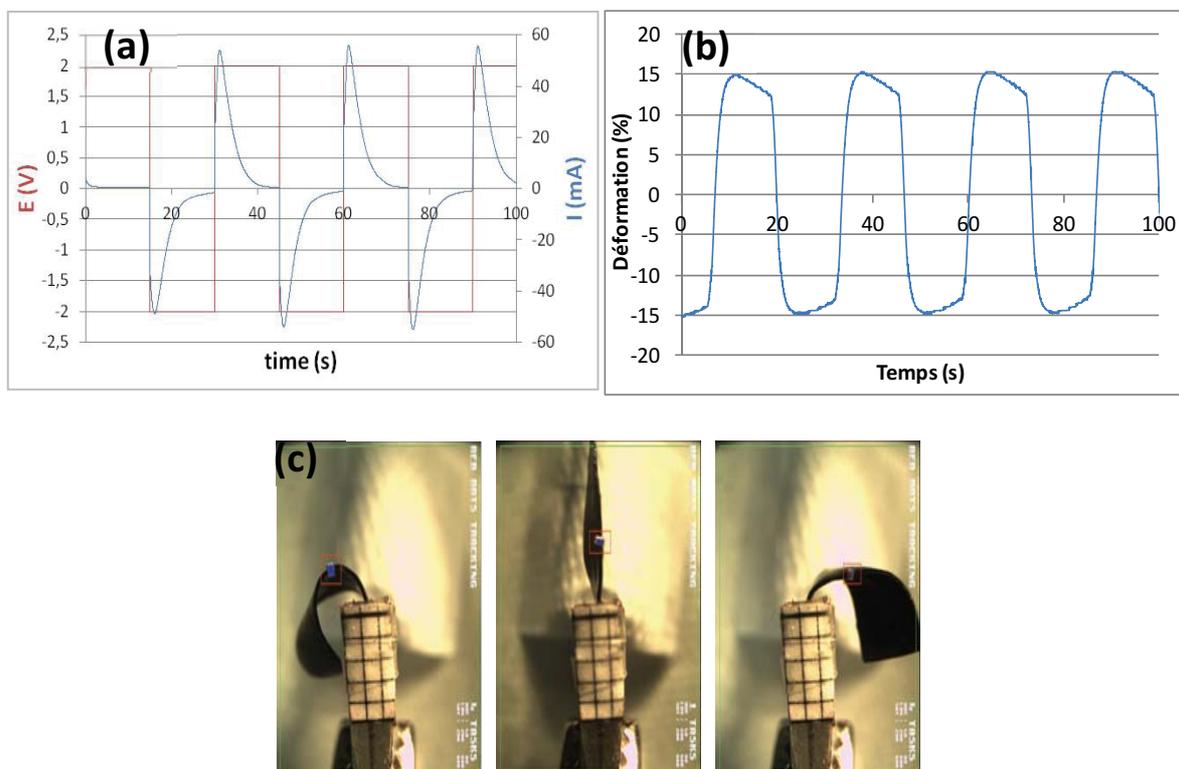


Figure 107 : (a) ddp et réponse en courant en fonction du temps, (b) pourcentage de déformation libre en fonction du temps, (c) photographie de l'actionneur dans sa position déformée maximale vers la gauche, sa position initiale au centre et sa position déformée maximale à droite, d'un actionneur $4C.cm^{-2}$ gonflé dans LiTFSI/CP.

La courbe présentée Figure 107 (a) montre que l'actionneur $4C.cm^{-2}$ gonflé de LiTFSI/CP se comporte typiquement comme un supercondensateur. En effet, un pic de courant suivi d'une diminution du courant lorsque les électrodes tendent vers leur degré d'oxydation maximal est observé à chaque inversion de potentiel. Le retour du courant à une valeur proche de 0A indique un très faible courant de fuite dans l'épaisseur du matériau. Les électrodes de PEDOT sont donc bien séparées et ce, même pour l'échantillon contenant le plus grand taux de PEDOT. Ce résultat confirme ceux observés précédemment par MEB-EDX. La différence de déformation maximale est très élevée et atteint $\Delta\varepsilon = 15\%$. La déformation est relativement rapide (<5sec) mais elle est suivie d'une légère relaxation de l'échantillon. Enfin la Figure 107 (c) est une photographie de la position initiale et des deux positions

extrêmes de l'actionneur, montrant une courbure importante de l'échantillon et reflétant la grande capacité de déformation de cet actionneur, ainsi que de la symétrie de la déformation.

Tous les échantillons synthétisés et gonflés dans les deux électrolytes ont été caractérisés et les différences de déformations obtenues sont reportées dans le Tableau 1. Les échantillons dont les électrodes ont été synthétisées chimiquement à 22°C pendant 4h et 20h sont également reportés dans le Tableau 1, pour comparaison.

Tableau 1 : Déformation libre des échantillons dont les électrodes sont électropolymérisées (de 1 à 4 C.cm⁻²) ou synthétisées chimiquement à 22°C pendant 4h ou 20h pour les électrolytes EMITFSI et LiTFSI/CP.

		<i>EMITFSI</i>	<i>LiTFSI/CP</i>
<i>Echantillon</i>	<i>Taux de PEDOT</i>	<i>Déformation</i>	<i>Déformation</i>
4h à 22°C	8%	0,7%	1%
1 C/cm²	17%	2%	10%
2 C/cm²	24%	/	12%
3 C/cm²	28%	3,6%	14%
4 C/cm²	31%	2,7%	15%
20h à 22°C	26%	2%	9,5%

Les déformations des actionneurs gonflés de LiTFSI/CP sont de 10, 12, 14 et 15% pour 1, 2, 3 et 4 C.cm⁻² respectivement et augmentent avec le taux de PEDOT présent dans l'actionneur. Ces pourcentages de déformation sont les plus élevés jamais décrits dans la littérature pour des échantillons à base de PEDOT fonctionnant à l'air libre^{22,25,26}. Au-delà de 4 C.cm⁻², les performances des actionneurs diminuent.

Pour les échantillons gonflés dans EMITFSI, les déformations sont plus faibles allant de 2% à 3,6%. Les performances des actionneurs électropolymérisés et gonflés d'EMITFSI ne

semblent pas suivre une évolution nette en fonction de la quantité de PEDOT. De plus, pour le lot d'échantillons présentés dans cette étude, l'actionneur 2C.cm^{-2} gonflé d'EMITFSI n'a pas fonctionné. Cependant, une amélioration de la différence de déformation par rapport à un actionneur dont les électrodes ont été synthétisées chimiquement 20h à 22°C est notable pour les actionneurs 3C.cm^{-2} et 4C.cm^{-2} .

La synthèse des électrodes de PEDOT par électropolymérisation a donc permis d'augmenter significativement la quantité de PEDOT présent dans l'actionneur (31% au lieu de 26% pour la synthèse par voie chimique) sans créer de court-circuit entre les électrodes, entraînant des déformations beaucoup plus importantes par rapport à des actionneurs obtenus uniquement par la voie chimique. De plus, l'échantillon 1C.cm^{-2} présente 10% de PEDOT en moins que l'échantillon 20h à 22°C pour des déformations quasi identiques, et ce dans les deux électrolytes. Le PEDOT synthétisé par voie électrochimique semble donc donner de meilleures déformations que celui synthétisé chimiquement.

IV. Origine de l'amélioration des performances

Les performances d'actionnement et notamment les pourcentages de déformation obtenus sont les plus élevées jamais atteintes à l'air libre pour des actionneurs à base de PEDOT. Deux facteurs semblent influencer ces performances, le choix de l'électrolyte (LiTFSI/CP ou EMITFSI) et la voie de synthèse des électrodes (chimique ou électrochimique). La voie de synthèse des électrodes peut influencer directement les paramètres intrinsèques des électrodes à savoir le rapport α (déformation/charge) et la densité de charge ρ . Nous avons donc cherché à déterminer si l'un des facteurs (ou les deux) était responsable des fortes améliorations observées pour les actionneurs dont les électrodes sont obtenues par électropolymérisation. Pour cela, ces grandeurs ont été mesurées ou calculées pour chaque échantillon comme décrit dans le chapitre précédent. Ces grandeurs sont directement reliées à la déformation libre de l'électrode $\Delta\varepsilon$, comme le rappelle l'Équation 1.

Équation 1 : Equation de la déformation libre d'une électrode

$$\Delta\varepsilon = \alpha\rho$$

1. Influence de la densité de charge ρ

Les épaisseurs des électrodes des différents actionneurs ont été mesurées précédemment par MEB-EDX. Pour rappel, elles sont de 20, 25, 27 et 38 μm pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement. La Figure 108 montre les épaisseurs des électrodes en fonction de la quantité de PEDOT. Les épaisseurs des électrodes des matériaux décrits dans le chapitre 3 (électrodes obtenues par polymérisation par voie chimique) ont été reportées pour comparaison.

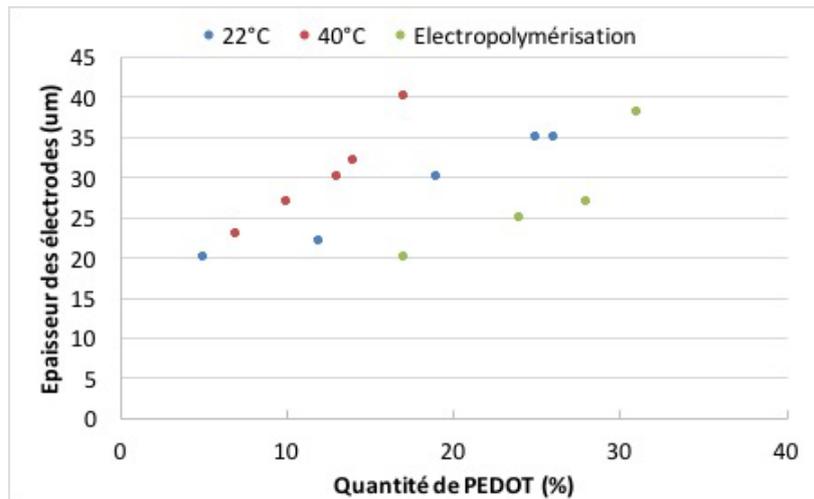


Figure 108 : Epaisseur des électrodes de PEDOT en fonction des pourcentages massiques de PEDOT pour les différentes catégories de conditions de synthèses.

A épaisseur constante, la quantité de PEDOT dans le matériau est supérieure pour les électrodes synthétisées par voie électrochimique. Ce résultat indique que la concentration en PEDOT au sein des électrodes obtenues par électropolymérisation est plus élevée que celle des électrodes synthétisées uniquement par voie chimique oxydante à 22°C ou 40°C. Au vu de ces résultats, il est possible de conclure que l'électropolymérisation prend place principalement où le PEDOT est initialement présent (électrode chimique). L'électrode résultante après électrosynthèse est donc densifiée tout en évitant les courts-circuits, et ce même avec un taux de PEDOT aussi élevé que 31%. L'absence de courts-circuits est en revanche difficile à obtenir par une simple polymérisation chimique pour des taux de PEDOT important, et ce même en optimisant les paramètres de synthèse. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir des matériaux sans court-circuit pour des taux de PEDOT supérieur à 26%.

Les densités de charge volumique (ρ) des électrodes ont été calculées pour les deux électrolytes selon la méthode détaillée dans le chapitre 1 – VII-2. Elles sont reportées Figure 109 en fonction de la quantité de PEDOT présente dans le matériau.

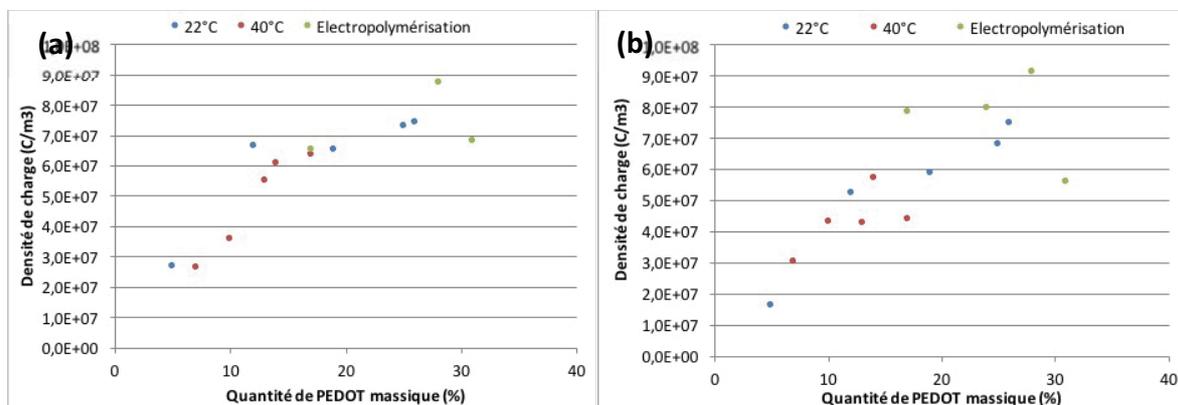


Figure 109 : Densité de charge des électrodes de PEDOT pour les matériaux tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé par voie chimique à 22°C, 40°C ou par électropolymérisation à 30°C, en fonction du pourcentage massique de PEDOT présent dans le matériau.

Les valeurs de densité de charge des électrodes électropolymérisées gonflées dans EMITFSI sont de $6,5 \cdot 10^7$, $8,7 \cdot 10^7$ et $6,8 \cdot 10^7$ C.cm⁻³ pour les échantillons 1, 3 et 4 C.cm⁻² respectivement (17, 28 et 31% de PEDOT respectivement). Pour LiTFSI/CP, elles sont de $7,9 \cdot 10^7$, $7,9 \cdot 10^7$, $9,1 \cdot 10^7$ et $5,6 \cdot 10^7$ C.cm⁻² pour les actionneurs 1, 2, 3 et 4 C.cm⁻² respectivement (17, 24, 28 et 31% de PEDOT respectivement). Sur ces courbes, les densités de charge augmentent avec la quantité de PEDOT incorporé et sont du même ordre de grandeur pour les deux électrolytes. De plus, les échantillons électropolymérisés se placent sur la courbe de tendance des actionneurs obtenus par polymérisation chimique. L'électropolymérisation permettant l'obtention de matériaux avec des quantités de PEDOT supérieures à ceux obtenus par polymérisation chimique, elle permet donc également l'augmentation de ces densités de charge.

2. Influence du α

Le rapport α a été calculé à partir des densités de charges et des déformations mesurées précédemment pour les actionneurs pseudo-tricouches dont les électrodes sont réalisées par électropolymérisation. Les valeurs de α sont représentées Figure 110 en fonction de la quantité de PEDOT.

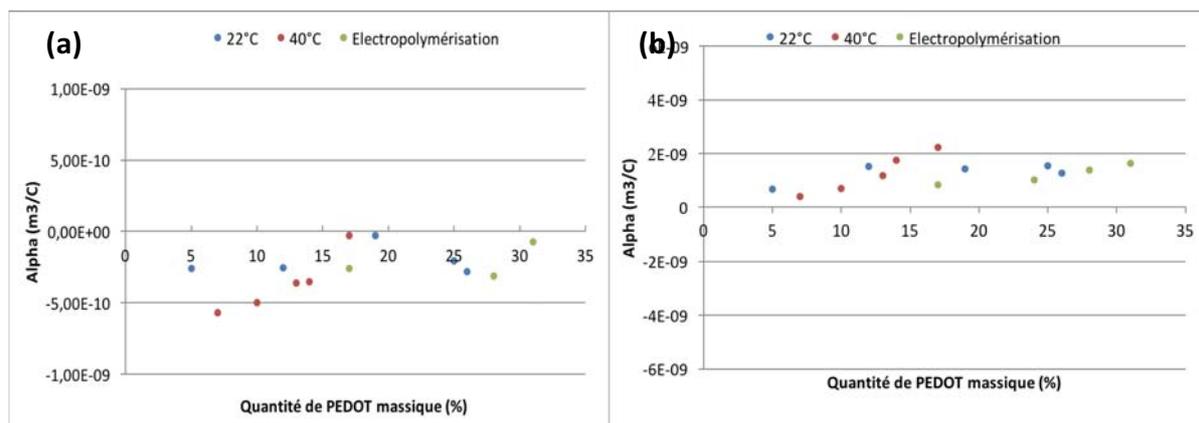


Figure 110 : Rapport déformation/charge(α) des électrodes de PEDOT pour les matériaux tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé par voie chimique à 22°C, 40°C ou par électropolymérisation à 30°C, en fonction de la quantité en pourcentage massique de PEDOT.

Pour EMITFSI, les valeurs de α sont négatives car elles impliquent un mouvement de cations (contraction de volume à l'oxydation) et varient entre $-3,1 \cdot 10^{-10}$ à $-0,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Ces valeurs sont positives pour LiTFSI/CP car elles impliquent un mouvement d'anions (expansion lors de l'oxydation) et varient de $8,3 \cdot 10^{-10}$ à $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Ces valeurs de α sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues lors des polymérisations chimiques des électrodes, soient $-2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ dans EMITFSI et $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ dans LiTFSI/CP (Chapitre 3). La voie de synthèse des électrodes (chimique ou électrochimique) ne semble donc pas avoir d'effet sur le α . Ce dernier semble donc dépendre principalement de la nature de l'électrolyte utilisé et peu du mode de synthèse de l'électrode.

Pour résumer, la synthèse du PEDOT par voie électrochimique permet de densifier les électrodes en PCE et donc d'augmenter la valeur de ρ . La voie de synthèse n'a cependant pas d'influence sur la valeur de α . Néanmoins, le choix de l'électrolyte permet d'augmenter les valeurs de α . D'autre part et pour rappel, la déformation libre dépend directement de ρ et α (équation 1) donc en maximisant ces deux facteurs, la déformation peut être améliorée. Dans le cas présent, les grandes déformations obtenues pour les matériaux combinant des électrodes de PEDOT électropolymérisées et LiTFSI/CP en tant qu'électrolyte sont dues à la fois à (i) l'électropolymérisation qui permet de densifier les électrodes et donc d'augmenter la valeur de ρ et à (ii) l'utilisation de LiTFSI/CP qui permet d'obtenir de meilleures valeurs de α .

3. Reproductibilité

Il a été démontré dans la partie précédente que l'électropolymérisation permettait d'améliorer significativement les déformations libres des actionneurs. Néanmoins, au cours des différentes synthèses, il a été observé de grandes différences de performances d'un lot d'échantillons à l'autre. En effet, certains échantillons présentent des déformations de 15% (comme présenté précédemment). En revanche, pour d'autres échantillons, synthétisés dans les mêmes conditions, les échantillons se sont avérés inutilisables avec des déformations anormalement faibles de l'ordre de 1 à 2%. Parfois, certains ne présentaient même aucune déformation. La synthèse de ces actionneurs par électropolymérisation nécessite plusieurs étapes successives qui augmentent les problèmes de reproductibilité. La synthèse du RIP, l'étape de gonflement en EDOT, la polymérisation chimique dans FeCl_3 aq., le « prégonflement » dans la solution électrolytique, le montage de la cellule et l'électropolymérisation sont autant d'étapes multipliant les risques d'une différence de conditions de synthèse d'un échantillon à l'autre. Afin d'illustrer ce problème de reproductibilité, plusieurs chronopotentiométries pour une densité de charge de $2\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont reportées Figure 111.

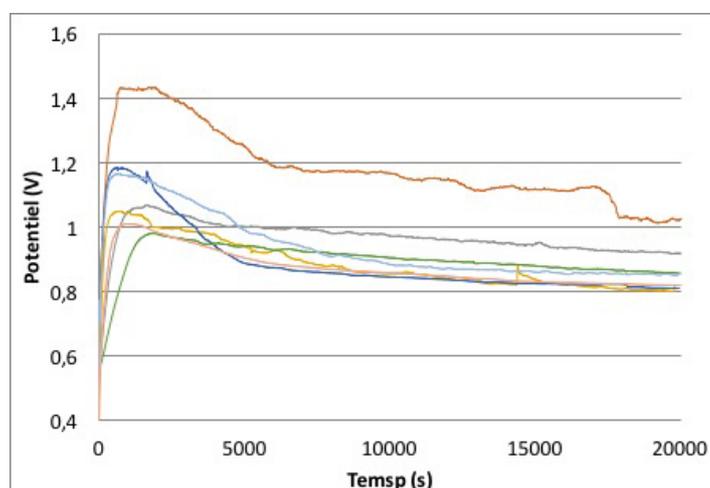


Figure 111 : Courbe de potentiel en fonction du temps pour des densité de charge de $2\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à l'électrosynthèse des électrodes de PEDOT.

Ces courbes représentent 7 électrosynthèses, toutes réalisées dans les mêmes conditions. Toutes les courbes de la Figure 111 ont globalement la même allure, à savoir une augmentation du potentiel suivi d'une diminution puis d'un plateau. Cependant, les pics de potentiel atteints sont tous différents, allant de 0,98V à 1,42V. Les valeurs du potentiel en fin d'électrosynthèse sont également différentes (de 0,8V à 1,1V). Cette différence de

comportement semble indiquer une différence de support (pourtant tous synthétisés dans les mêmes conditions) lors de l'électropolymérisation.

Malgré différentes précautions prises pour limiter les variations des conditions de synthèses et électrosynthèse, le problème de reproductibilité persiste à ce jour et des études sont en cours pour essayer de cibler la source de ces différences de performances entre deux échantillons à priori similaires.

V. Bilan et perspectives

Ces nouvelles électrodes électropolymérisées ont permis d'accomplir des déformations en flexion jamais atteintes pour un dispositif à base de PEDOT fonctionnant à l'air. Cependant, les résultats sont difficilement reproductibles comme mentionnés ci-dessus. En conséquence, si la synthèse de ces matériaux peut être optimisée, mieux comprise et maîtrisée, ce genre d'électrodes pourrait s'avérer très prometteur pour une utilisation en actionnement linéaire. Pour cette raison, les différents paramètres intervenants dans le modèle électromécanique ont été caractérisés pour les échantillons ayant présenté de bonnes déformations. Comme la plupart de ces paramètres ont été caractérisés précédemment, seul le module d'Young des électrodes est présenté dans la partie qui suit.

1. Caractérisations mécaniques

Les modules d'Young des électrodes synthétisées électrochimiquement ont été mesurés via des essais de traction sur les actionneurs pour les deux électrolytes EMITFSI et LiTFSI/CP. Les résultats sont reportés sur les graphiques Figure 112 (a) et (b) en fonction de la quantité de PEDOT.

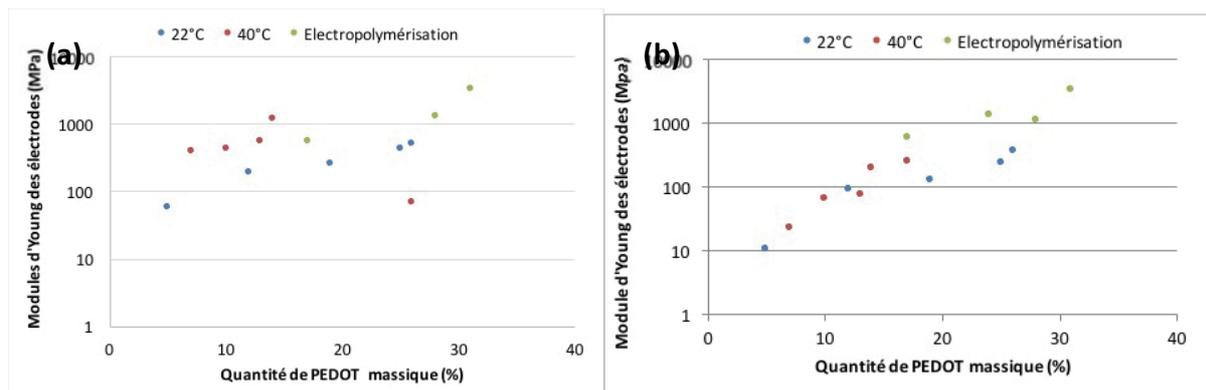
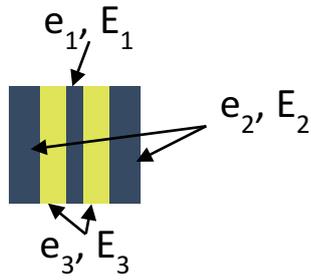


Figure 112 : Modules d'Young des électrodes de PEDOT pour les matériaux tricouches gonflés dans (a) EMITFSI et (b) LiTFSI/CP, dont le PCE a été synthétisé par voie chimique à 22°C, 40°C ou par électropolymérisation à 30°C, en fonction de la concentration en PEDOT présent dans le matériau.

Les valeurs des modules d'Young des électrodes augmentent avec la quantité de PEDOT. Les modules d'Young des électrodes ne semblent pas être impactés par la voie de synthèse mais uniquement par la quantité de PEDOT. En effet, les résultats obtenus après électropolymérisation s'inscrivent bien sur les courbes de tendance observée dans le cas de la polymérisation chimique. Ainsi l'électropolymérisation permet d'incorporer plus de PEDOT et par conséquent des modules plus élevés sont accessibles. D'autre part, l'effet de plastification par LiTFSI/CP observé pour les électrodes synthétisées chimiquement semble ici moindre. En effet, il a été montré précédemment que les électrodes électropolymérisées sont relativement compactes en comparaison avec celles obtenues chimiquement. Ainsi on peut raisonnablement supposer que le PEDOT est moins facilement plastifiées, car moins accessible au solvant, lorsqu'il est obtenu par voie électrochimique.

2. Simulation modèle

Le modèle électromécanique ayant servi pour la simulation de la déformation d'un actionneur linéaire de géométrie multibande est de nouveau utilisé, cette fois-ci en incluant les paramètres des électrodes électropolymérisées. De nouveaux couples d'électrodes peuvent donc être modélisés et les déformations théoriques de ces nouveaux actionneurs peuvent être calculées. Les couples sont identifiés par leur temps de polymérisation pour les polymérisations chimiques ou par la densité de charge consommée lors de l'électropolymérisation.



$$\varepsilon = \frac{q\alpha}{L \times l} \times \frac{E_1 - E_2}{e_1 \cdot E_1 + e_2 \cdot E_2 + e_3 \cdot E_3}$$

Figure 113 : Rappel : configuration d'un actionneur de multibandes et le modèle électromécanique correspondant.

Les paramètres intrinsèques des électrodes sont récapitulés dans le Tableau 2. Les valeurs α des électrodes obtenues électrochimiquement sont du même ordre de grandeur que celles obtenues chimiquement. Par conséquent, les valeurs moyennes des rapports α utilisées dans le chapitre précédent pour les actionneurs chimiques sont conservées pour chaque électrolyte, à savoir $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ et $-2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ pour LiTFSI/CP et EMITFSI respectivement. Les valeurs reportées dans le tableau 2 seront utilisées pour prédire les déformations.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des grandeurs intervenant dans le modèle électromécanique pour EMITFSI et LiTFSI/CP pour des actionneurs synthétisés chimiquement à 22°C ou 44°C ou électrochimiquement

	<i>EMITFSI</i>				<i>LiTFSI/CP</i>			
	Epaisseur électrode (μm)	Module électrode (Mpa)	Densité de charge (C/m3)	Alpha (m3/C)	Epaisseur électrode (μm)	Module électrode (Mpa)	Densité de charge (C/m3)	Alpha (m3/C)
1 C.cm⁻²	20	556	6,53+07	- 2.10⁻¹⁰	20	585	7,86E+07	1,210⁻⁹
2 C.cm⁻²	25	/	/		25	1364	7,95E+07	
3 C.cm⁻²	27	1190	9,72E+07		27	1015	1,02E+08	
4 C.cm⁻²	38	2184	7,19E+07		38	2214	5,89E+07	
4h 22°C	20	59	2,68E+07		20	11	1,64E+07	
8h 22°C	22	195	6,65E+07		22	92	5,25E+07	
12h 22°C	30	260	6,53E+07		30	132	5,86E+07	
16h 22°C	35	438	7,32E+07		35	235	6,78E+07	
20h 22°C	35	513	7,43E+07		35	368	7,48E+07	
30min 40°C	23	70	2,64E+07		23	23	3,03E+07	
1h 40°C	27	390	3,59E+07		27	67	4,32E+07	
1h30 40°C	30	441	5,53E+07		30	75	4,30E+07	
2h 40°C	32	557	6,10E+07		32	199	5,72E+07	
3h 40°C	40	1176	6,38E+07		40	254	4,38E+07	

Les calculs théoriques ont été réalisés en premier pour des actionneurs gonflés d'EMITFSI. Les valeurs théoriques de déformations en fonction des différents couples d'électrodes sont reportées dans le Tableau 3. La modélisation de la déformation en présence de LiTFSI/CP a également été réalisée et les valeurs théoriques sont reportées dans le Tableau 4. Concernant la lecture des tableaux, il est rappelé que l'électrode 1 désigne l'électrode interne (électrode de travail) et l'électrode 2, l'électrode externe (contre-

électrode). Les différentes combinaisons seront appelées actionneur « Electrode1/Electrode2 ».

Tableau 3 : Simulation électromécanique des actionneurs multibandes utilisant EMITFSI comme électrolyte - déformation linéaire des actionneurs en fonction des conditions de synthèse des électrodes. En bleu les déformations négatives et en rouge les déformations positives.

		Electrode 2 - extérieure												
		4h 22°C	8h 22°C	12h 22°C	16h 22°C	20h 22°C	30' 40°C	1h 40°C	1h30 40°C	2h 40°C	3h 40°C	1C 30°C	3C 30°C	4C 30°C
Electrode 1 - intérieure	4h 22°C		0,33	0,31	0,33	0,34	0,05	0,40	0,38	0,38	0,34	0,58	0,44	0,35
	8h 22°C			0,21	0,49	0,57			0,55	0,65	0,77		0,96	0,87
	12h 22°C				0,41	0,52					0,90		1,09	1,08
	16h 22°C					0,16							0,94	1,17
	20h 22°C												0,80	1,11
	30' 40°C		0,32	0,32	0,35	0,37		0,42	0,40	0,41	0,38	0,62	0,49	0,40
	1h 40°C		-0,34	-0,18	0,05	0,11			0,06	0,16	0,36	0,20	0,42	0,48
	1h30 40°C													
	2h 40°C			-0,38	0,00	0,10				0,17	0,56		0,63	0,78
	3h 40°C			-0,61	-0,19	-0,07					0,51		0,55	0,81
	4h 40°C				-0,83	-0,72							-0,09	0,49
	1C 30°C		-0,82	-0,55	-0,16	-0,05			-0,17	0,00	0,38		0,43	0,58
	3C 30°C													0,63
	4C 30°C													

Tableau 4 : Simulation électromécanique des actionneurs multibandes utilisant LiTFSI/CP comme électrolyte - déformation linéaire des actionneurs en fonction des conditions de synthèse des électrodes. En bleu les déformations négatives et en rouge les déformations positives.

		Electrode 2															
		4h 22°C	8h 22°C	12h 22°C	16h 22°C	20h 22°C	30' 40°C	1h 40°C	1h30 40°C	2h 40°C	3h 40°C	1C 30°C	2C 30°C	3C 30°C	4C 30°C		
Electrode 1	4h 22°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	8h 22°C	1,25	-	-	-	0,40	0,95	-0,94	1,15	0,98	2,04	1,71	1,42	1,09	-		
	12h 22°C		-0,94	-	-		0,90	0,54	1,84	1,98	5,38	5,37	4,26	3,60	-		
	16h 22°C			-1,92	-				1,45			7,54	5,81	5,26	-		
	20h 22°C				-1,96								6,00	-	-		
	30' 40°C												4,71	-	-		
	1h 40°C															-	
	1h30 40°C																-
	2h 40°C																-
	3h 40°C																-
	1C 30°C																-
	2C 30°C																-
	3C 30°C																-
	4C 30°C																-

Pour les deux électrolytes, lorsque les électrodes 1 et 2 sont toutes deux électropolymérisées, le modèle prédit des déformations dans la même gamme mais pas supérieures à celles des combinaisons d'électrodes chimiques. Par contre il serait intéressant de combiner au sein d'un même actionneur, des électrodes obtenues chimiquement et par électropolymérisation. En effet, dans la plupart des cas les électrodes électropolymérisées ont un module d'Young beaucoup plus élevés que les électrodes chimiques. Ainsi, il sera

possible d'augmenter significativement la valeur du numérateur (E1-E2) de l'expression analytique du modèle mécanique, et donc la valeur ε de la déformation.

Avec EMITFSI comme électrolyte, la déformation la plus importante qui pourrait être obtenue grâce à l'électropolymérisation des électrodes est de 1,17% pour l'actionneur 16h-22°C/4C.cm⁻² (combinant une électrode obtenue chimiquement et une autre électrochimiquement). Pour rappel, les meilleures performances sont de 0,57% pour l'actionneur 8h/20h-22°C et 0,56% pour l'actionneur 1h30/3h-40°C. L'électropolymérisation permet de doubler cette performance et donc d'espérer une déformation linéaire de plus de 1% avec EMITFSI.

Pour l'électrolyte LiTFSI/CP, la déformation la plus importante pouvant être obtenue grâce à l'électropolymérisation des électrodes est de -7,54% pour l'actionneur 12h-22°C/2C.cm⁻² (combinant une électrode obtenue chimiquement et une autre électrochimiquement). Pour rappel, les meilleures performances sont de -3,2% pour l'actionneur 12h/20h-22°C et -2,41% pour l'actionneur 1h30/3h-40°C. L'élaboration des actionneurs par électropolymérisation permet donc d'espérer de meilleures déformations en actionnement linéaire également avec LiTFSI/CP comme électrolyte.

Comme démontré dans le Chapitre 3, l'électrode la plus rigide impose le sens de déformation. Dans la plupart des cas les électrodes électropolymérisées ont un module d'Young beaucoup plus élevés que les électrodes chimiques, c'est donc elles qui vont gouverner la déformation. Ce type d'électrodes permettrait donc de réaliser des déformations linéaires significatives à l'air libre.

VI. Conclusion

Ce dernier chapitre était consacré à la faisabilité d'obtenir des électrodes de PEDOT par électropolymérisation au sein du RIP. Cette étude a été réalisée sur des actionneurs se déformant en flexion car c'est le dispositif d'actionnement le mieux maîtrisé au laboratoire à ce jour. A partir de la synthèse d'une fine couche de PEDOT chimique, du PEDOT électrochimique a pu être synthétisé dans la membrane de PSE. Cette voie de synthèse permet de conserver l'architecture pseudo-tricouche des actionneurs chimiques. Cette

architecture a été confirmée par les analyses de MEB-EDX. Le PEDOT électrochimique est localisé à l'intérieur du RIP et non à sa surface et aucun court-circuit n'est présent dans le matériau. De plus, cette voie de synthèse a permis d'incorporer une quantité plus importante de PEDOT que par voie chimique, entraînant des déformations jamais obtenues auparavant pour des actionneurs à base de PEDOT fonctionnant à l'air (15% de déformation). Cependant, il sera nécessaire de réaliser des études complémentaires afin de résoudre le problème de reproductibilité constaté avec cette voie de synthèse.

La caractérisation des propriétés intrinsèques des électrodes synthétisées par voie électrochimique a été réalisée afin d'insérer les paramètres α et ρ dans le modèle électromécanique élaboré au cours de ce travail. Des déformations linéaires de l'ordre de 1,17% dans EMITFSI et -7,54% dans LiTFSI/CP pourraient potentiellement être obtenues d'après le modèle. Pour peu qu'on la maîtrise parfaitement, cette voie de synthèse est très prometteuse pour réaliser des actionneurs linéaires à base de PCE se déformant à l'air libre et présentant de grandes déformations.

- 1 A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, *Journal of the Chemical Society*, (14), 635-636, 1979.
- 2 K. Kanazawa, A.F Diaz, R.H Geiss, & G.B Street, *Journal of the Chemical Society*, (19), 854-855, 1979.
- 3 K.J Kim, P.V Chen, D.E Wiley, and A.G Fane. *J. Membr. sci*, 80 241, 1993.
- 4 W.R Bowen, R.S Kingdon & H.A Sabuni. *Journal of Membrane Science*, 40(2), 219-229, 1989.
- 5 E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chemistry* 1983, 149, 101.
- 6 Hara, S., Zama, T., Takashima, W. & Kaneto, K. Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide-doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain. *Synth. Met.* 156, 351–355 (2006).
- 7 R. Minato, G. Alici, S. McGovern, G. Spinks, Tri-layer conducting polymer actuators with variable dimensions, *Proceedings of SPIE, Electroact. Polymer Actuators and Devices*, 6524, (2007)
- 8 Hutchison, A. S., Lewis, T. W., Moulton, S. E., Spinks, G. M. & Wallace, G. G. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. *Synth. Met.* 113, 121–127 (2000).
- 9 Alici, G. & Huynh, N. N. Predicting force output of trilayer polymer actuators. *Sensors Actuators, A Phys.* 132, 616–625 (2006).
- 10 Careem, M. A., Vidanapathirana, K. P., Skaarup, S. & West, K. Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved. in *Solid State Ionics* 175, 725–728 (2004).
- 11 Careem, M. A., Vidanapathirana, K. P., Skaarup, S. & West, K. Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved. in *Solid State Ionics* 175, 725–728 (2004).
- 12 Fabre-Francke, I. et al. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene within an insulating nitrile butadiene rubber network: Application to electroreflective surfaces and devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 99, 109–115 (2012).
- 13 Temmer, R., Must, I., Kaasik, F., Aabloo, A. & Tamm, T. Combined chemical and electrochemical synthesis methods for metal-free polypyrrole actuators. *Sensors Actuators B Chem.* 166-167, 411–418 (2012).
- 14 Festin, N. Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. (Université de Cergy Pontoise, 2012).
- 15 Castagnola, V., Bayon, C., Descamps, E. & Bergaud, C. Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. *Synth. Met.* 189, 7–16 (2014).
- 16 Patra, S., Barai, K. & Munichandraiah, N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synth. Met.* 158, 430–435 (2008).
- 17 Lipomi, D. J., Chong, H., Vosgueritchian, M., Mei, J. & Bao, Z. Toward mechanically robust and intrinsically stretchable organic solar cells: Evolution of photovoltaic properties with tensile strain. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 107, 355–365 (2012).
- 18 Chung, J. Y., Nolte, A. J. & Stafford, C. M. Surface wrinkling: A versatile platform for measuring thin-film properties. *Adv. Mater.* 23, 349–368 (2011).
- 19 Tanguy, J. & Hoclet, M. Analysis of the redox mechanism of conducting polymers derived from impedance, cyclic voltammetry and electrochemical voltage spectroscopy. *Synth. Met.* 43, 2995–2999 (1991).
- 20 Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* 60, 702 (1983).

- 21 Patra, S., Barai, K. & Munichandraiah, N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synth. Met.* 158, 430–435 (2008).
- 22 Temmer, R. et al. In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT–PPy composites. *Smart Mater. Struct.* 22, 104006 (2013).
- 23 Gerson, A., Wardell, J. L., Sim, R. A. & Rocco, A. M. Preparation, structure and electrochemistry of a polypyrrole hybrid film with. 52, 1899–1909 (2007).
- 24 Abrantes, L. M. & Correia, J. P. On the initiation and growth of polymer ® lms onto electrode surfaces. 44, 1–10 (1999).
- 25 Cho, M. S. et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals Characteristics of PEDOT / NBR / PEDOT Solid Actuator Depending on the NBR Polarity. 37–41 (2010). doi:10.1080/15421400701548449.
- 26 Okuzaki, H., Takagi, S., Hishiki, F. & Tanigawa, R. Sensors and Actuators B: Chemical Ionic liquid / polyurethane / PEDOT: PSS composites for electro-active polymer actuators. *Sensors Actuators B. Chem.* 194, 59–63 (2014).

Conclusion Générale et Perspectives

L'utilisation d'actionneurs dans le domaine de la robotique est de plus en plus étudiée afin de répondre à de nouveaux besoins. La communauté scientifique s'est alors tournée vers la recherche de matériaux légers, flexibles, robustes, capables de générer de grandes déformations sous de faibles tensions d'alimentation, proposant des propriétés mécaniques modulables, mais aussi des propriétés de capteur. Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce manuscrit ont eu pour but de concevoir et mettre en forme des actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pouvant répondre à aux besoins de la robotique, en particulier pour une application dans le domaine spatial. L'état de l'art du domaine des actionneurs à base de PCE a mis à jour certaines limitations majeures pouvant freiner le développement de ces actionneurs :

- La détérioration de l'actionneur en contact avec un environnement spatial
- La déformation linéaire difficilement réalisable en comparaison avec les déformations en flexion largement répandues
- Les déformations relativement élevées mais encore améliorables

En conséquence, notre projet de recherche a eu pour but de lever ces verrous scientifiques et techniques au travers de quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit a été consacré à l'explication du fonctionnement d'un actionneur EAP ionique à base de PEDOT sous la forme d'un pseudo-tricouche composé d'un RIP PEO/NBR. Ce premier chapitre a permis de regrouper les différentes informations nécessaires pour une bonne compréhension de la suite de ces travaux

Le deuxième chapitre de ce manuscrit a été consacré à l'étude de la compatibilité de ces actionneurs avec un environnement spatial. Pour cela, un lot d'actionneurs pseudo-tricouches à base de PEO/NBR/PEDOT et gonflés d'EMITFSI a été synthétisé. Dans un premier temps, ces échantillons ont été caractérisés selon certains critères du CNES. Ces caractérisations ont montré que les actionneurs ne présentaient pas de courant de fuite, qu'ils consommaient peu d'énergie (75mW) et qu'ils étaient stables thermiquement jusqu'à 285°C. De plus, grâce à son comportement de type condensateur, l'actionneur est capable de rester en position déformée sur 24h. La position résultante de l'actionneur après 24h est de 45 à 62% de sa déformation initiale. Un échauffement par effet Joule des matériaux a été observé lors d'un actionnement à des fréquences plus élevées (0,5Hz et 5Hz) et le rendement du dispositif a été calculé à partir de l'énergie électrique non stocké. Il est de $2,1 \cdot 10^{-2}\%$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du rendement pour ce type d'actionneur. La masse perdue (TLM) par les échantillons à haute température et sous vide a été mesurée et est de 2,6% alors que les critères du CNES exigent une TLM inférieure à 2%. Cependant les matériaux volatils condensés collectés (CVCM) sont inférieurs à 0,1% (critères requis par le CNES). Dans un second temps, ces échantillons ont été exposés à des variations de températures importantes (100 cycles de -25°C à 60°C) sous un vide très poussé de $2,4 \cdot 10^{-8}$ mbar ou à une dose de 210krad de radiations gamma. Des caractérisations mécaniques et fonctionnelles ont été réalisées sur les mêmes échantillons avant et après exposition à ces conditions hostiles afin de comparer les résultats. Les analyses mécaniques et thermo-mécaniques montrent que ces conditions particulières n'ont entraîné aucun changement significatif au niveau de la morphologie des matériaux. Les tests fonctionnels indiquent une diminution de 20 à 30% des performances des actionneurs. Cependant, cette diminution de performance ne semble pas être due aux conditions auxquelles les échantillons ont été exposés étant donné qu'un actionneur témoin non exposé à ces conditions enregistre également des baisses équivalentes de performances. Ces actionneurs restent néanmoins fonctionnels et sont donc de bons candidats pour une application dans le domaine spatial.

Cette étude pourrait être approfondie afin d'optimiser l'utilisation de ces actionneurs dans l'espace. La position de l'actionneur pourrait être rectifiée par des pulses de potentiels appliqués en boucle fermée. Ainsi, lorsque la position évolue et passe un seuil prédéfini, un

pulse de potentiel permettrait à l'actionneur de regagner sa position initiale. Cette utilisation de l'actionneur permettrait une économie d'énergie conséquente. Une expérience où l'actionneur serait dans un environnement froid et actionné à des fréquences élevées pourrait également être réalisée. Ainsi il serait possible d'observer si l'échauffement par effet Joule du matériau suffirait à réchauffer automatiquement l'actionneur, permettant son utilisation dans un environnement froid, voire très froid. En effet, pour des températures basses, la conductivité ionique chute et l'actionnement devient impossible. En ce qui concerne la TLM, un simple conditionnement en étuvage des actionneurs avant cette expérience devrait permettre de se situer sous les 2% requis par le CNES. De façon plus générale, il serait intéressant de comprendre d'où provient la perte de 20 à 30% des performances par des études de vieillissement naturel, étant donné que les conditions hostiles ne semblent pas être à l'origine de cette diminution de performances. Enfin, des tests d'actionnement pendant que les échantillons sont soumis à ces conditions hostiles pourraient être réalisés afin d'observer leur capacité à fonctionner en temps réel sous de telles conditions.

Le troisième chapitre de ce manuscrit aborde la problématique de l'actionnement linéaire. Une brève étude bibliographique a montré que différents systèmes ont été proposés pour réaliser un actionnement linéaire avec des PCE. Néanmoins, la majorité de ces systèmes fonctionnent en solution, ce qui rend impossible leur utilisation pour une application spatiale. Un modèle électromécanique a alors été développé afin de déterminer une géométrie autorisant un actionnement linéaire. Ce modèle exprime la déformation de l'actionneur en fonction des propriétés intrinsèques du matériau. Différentes géométries ont été envisagées et la géométrie retenue est une géométrie multicouche sous forme de bandes présentant des électrodes différentes. Afin de déterminer la combinaison d'électrodes optimale grâce au modèle, des actionneurs pseudo-tricouches ont été synthétisés selon différentes conditions. Ces actionneurs pseudo-tricouches présentaient donc tous des électrodes différentes. La caractérisation de ces matériaux a permis de calculer les paramètres intrinsèques α et ρ pour chaque électrode synthétisée. Le calcul de la déformation pour toutes ces combinaisons a été réalisé et les actionneurs les plus prometteurs ont été synthétisés sous forme de deux pseudo-tricouches asymétriques encollés. Une déformation de 0,55% a été observée, validant la géométrie et le concept

d'actionnement linéaire à l'air avec ce type de matériau. Enfin, il a été montré que l'assemblage de plusieurs fibres permettait d'additionner la force générée par le dispositif.

Cette étude pourrait être approfondie en synthétisant d'avantage d'actionneurs linéaires afin de mieux maîtriser les différentes étapes de synthèse. En effet, ce nouveau protocole de synthèse comporte plusieurs étapes délicates qui pourraient entraîner des défauts dans l'actionneur final. L'encollement des deux pseudo-tricouches pourrait également être amélioré en trouvant une colle ou une méthode d'encollement permettant une meilleure adhésion en présence de LiTFSI/CP mais également avec une colle conductrice améliorant le contact électrique des deux électrodes internes. Des reports de contacts permettant de minimiser la chute ohmique pourraient également être intégrés le long de l'actionneur. Enfin, il serait intéressant de multiplier les caractérisations et d'étudier l'influence de différents paramètres sur l'actionnement afin de mieux appréhender ce tout nouveau dispositif.

Le dernier chapitre de ce manuscrit avait pour but d'améliorer les performances des actionneurs pseudo-tricouches afin d'améliorer, à terme, les performances des actionneurs linéaires. Pour cela, la faisabilité de synthétiser le PEDOT dans le RIP par voie électrochimique a été étudiée. La difficulté principale de cette méthode d'élaboration résidait dans le fait que le RIP n'est pas un matériau poreux mais qu'il gonfle en présence de l'électrolyte, rendant impossible la métallisation de sa surface. Pour contourner cette difficulté, une fine couche de PEDOT a été synthétisée dans le RIP par voie chimique. Ainsi la surface est rendue conductrice pour permettre l'électropolymérisation dans le RIP. Les différents échantillons synthétisés ont montré que le PEDOT électropolymérisé est bien localisé dans l'épaisseur du RIP évitant tout problème de délamination. De plus, l'électropolymérisation a permis d'incorporer des quantités de PEDOT plus importantes que par voie chimique, sans créer de courts-circuits entre les deux électrodes. La stimulation électrique de cette dernière génération d'actionneurs a permis des déformations jamais obtenues pour des actionneurs en flexion à base de PEDOT (15% de différence de déformation). Enfin, ces nouvelles électrodes ont été caractérisées de façon à injecter les paramètres intrinsèques dans le modèle électromécanique. Le calcul de la déformation linéaire avec ces nouvelles électrodes prédit des déformations linéaires pouvant aller jusqu'à 7%. Cependant, la synthèse des électrodes par électropolymérisation n'étant pas

reproductible d'un échantillon à l'autre, les actionneurs linéaires à base de PEDOT électropolymérisé n'ont pas été réalisés.

A court terme il serait intéressant d'identifier la source de ce problème de reproductibilité. En effet, les étapes de synthèse étant très nombreuses, il est difficile d'identifier le ou les facteurs entraînant ces différences de performance. A plus long terme, une fois le problème de reproductibilité résolu, il serait important de réaliser des tests similaires à ceux du chapitre 2 afin d'évaluer la compatibilité d'un matériau dont les électrodes sont électropolymérisées avec un environnement spatial. Il serait également souhaitable de synthétiser des actionneurs linéaires dont une électrode de PEDOT est synthétisée par voie électrochimique et l'autre par voie chimique afin d'obtenir de grandes déformations.

A travers ces différentes études, la compréhension d'un dispositif pseudo-tricouche a été approfondie. L'étude systématique du rapport α et de la densité de charge ρ (paramètres intrinsèques) a permis de comprendre l'origine des performances améliorées dans le cas des actionneurs obtenus après électropolymérisation. Ce n'est pas une structuration différente qui conduirait à une valeur du rapport α supérieure, mais une densification des électrodes. Cette approche permettra pour les prochaines études une démarche plus rationnelle dans la synthèse des actionneurs, aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique, en flexion ou en linéaire aussi bien pour des applications dans le domaine spatial que biomédical..

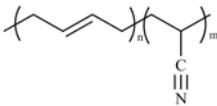
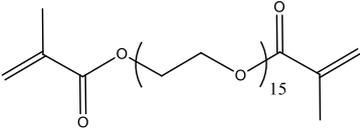
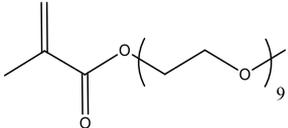
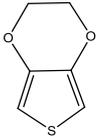
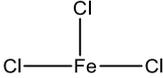
Annexes

I. Produits utilisés.....	182
1. Réactifs	182
2. Amorceurs et réticulants	183
3. Electrolytes.....	183
4. Solvants.....	184
II. Synthèse	184
1. Mécanisme de réticulation du NBR	184
2. Synthèse des actionneurs pseudo-tricouche	185
a. Synthèse de RIP PEO-NBR.....	185
b. Synthèse des semi-RIP conducteurs	186
Préparation de la solution de FeCl ₃ dans l'eau	186
Polymérisation de l'EDOT au sein des matrices hôtes	186
c. Synthèse de l'actionneur.....	186
III. Techniques de caractérisation	187
1. Techniques microscopiques.....	187
Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX.....	187
2. Techniques électrochimiques.....	187
a. Voltamétrie cyclique	187
b. Résistance électrique.....	188
3. Techniques mécaniques.....	188
Analyses mécanique dynamique (DMA)	188
I. Résultats complémentaires du Chapitre 1	189
Influence de la nature de l'électrolyte sur les performances de l'actionneur.....	189
II. Résultats complémentaires du Chapitre 3	191
1. Résultats sur les fibres creuses	191
2. Mesure du module d'Young en fonction de l'état d'oxydation du PEDOT et configuration du Bose ElectroForce®	194
3. Modélisation par élément fini d'un actionneur linéaire mutlibande	197
4. Configuration du capteur de force pour les actionneurs linéaires	198
5. Mise en parallèle de fibres	198

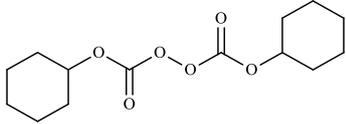
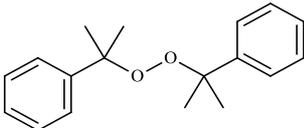
Partie expérimentale

I. Produits utilisés

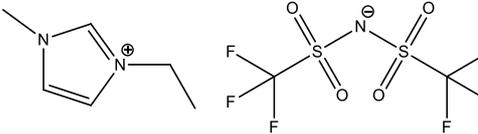
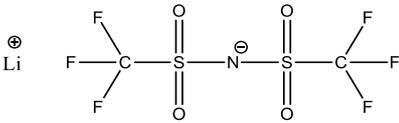
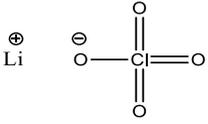
1. Réactifs

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
NBR : Caoutchouc Nitrile (Perbunan 4456F)		M _n = 80100	Lanxess
PEGDM : Poly(éthylène glycol) diméthacrylate		M _n = 750	Aldrich
PEGM : Poly(éthylène glycol) méthacrylate méthyl ether		M _n = 450	Aldrich
EDOT : 3,4- éthylènedioxythiophène		M = 164,20	Bayer (distillé)
FeCl₃ : Chlorure ferrique anhydre		M = 162,20	Acros/Merck

2. Amorceurs et réticulants

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
PCDH : Péroxydicarbonate de dicyclohexyle		M = 296	Groupe Arnaud
DCP : Peroxyde de dicumyle		M = 270,37	Aldrich

3. Electrolytes

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
EMITFSI : 1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis-trifluorométhylsulfonylimide		M = 391,3	Solvionic
LiTFSI : Bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium		M = 287,1	Aldrich
LiClO₄ : Perchlorate de lithium		M = 106,4	Aldrich

4. Solvants

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Densité</i>	<i>T_{éb} (°C)</i>	<i>M (g.mol⁻¹)</i>
<i>TCE : 1,1,2-Trichloroethane</i>	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,435	115	133,0
<i>CP : Carbonate de propylène</i>	C ₄ H ₆ O ₃	1,21	242	102,09
<i>MeOH : Méthanol</i>	CH ₃ OH	0,792	64,7	32,04

II. Synthèse

1. Mécanisme de réticulation du NBR

La réticulation du NBR (Fig-Annexe 1) se fait par voie radicalaire. Le DCP est activé à 160°C formant deux radicaux qui vont capter un proton du carbone voisin de la double liaison. Les radicaux ainsi formés vont s'assembler en formant un pont entre deux chaînes de poly(butadiène acrylonitrile).

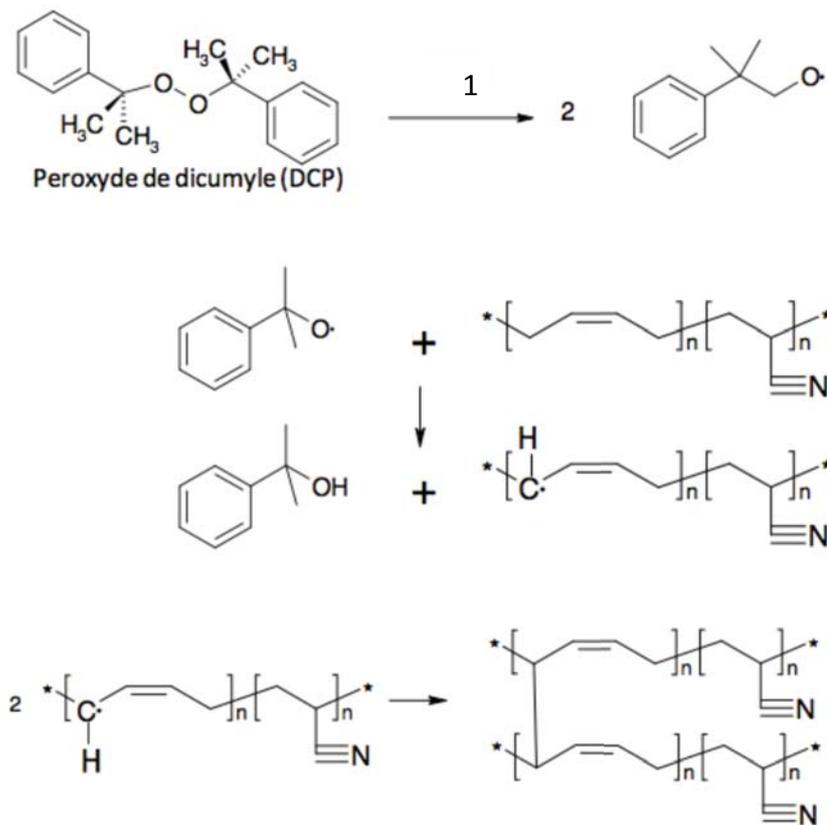


Fig-Annexe 1 : Mécanisme de réticulation radicalaire du NBR par le DCP

2. Synthèse des actionneurs pseudo-tricouche

a. Synthèse de RIP PEO-NBR

Dans ces travaux, tous les RIP PEO-NBR sont réalisés avec du NBR possédant 44% de groupements acrylonitrile et 2% de DCP. Les RIP sont synthétisés par voie in-situ séquentielle. Les proportions mentionnées entre parenthèses sont utilisées pour obtenir un film d'environ 10 cm × 10 cm. Le NBR (1g) est dissous dans le trichloroéthane (4g) pendant environ 16h afin d'obtenir une solution homogène de concentration massique de 20%. Les précurseurs du réseau PEO, le PEGM (1.125 g) et le PEGDM (0.375 g) sont ensuite ajoutés de telle sorte que le ratio PEGM-PEGDM soit de 75-25 et que le ratio PEO-NBR soit de 60-40. Le mélange est agité pendant environ 15 min afin d'obtenir une solution bien homogène. 3% en masse de PCDH (45 mg), par rapport à la masse du PEGM et PEGDM utilisés et 2% en masse de DCP (20 mg) par rapport à la masse de NBR, sont introduits dans le mélange. Le mélange est alors dégazé sous vide et sous agitation pendant environ 15 à 20 min, puis coulé entre deux plaques de verre séparées d'un joint en Téflon® de 250 µm d'épaisseur. Le programme thermique appliqué est de 3h à 50°C puis 1h à 80°C. Le moule est ensuite placé directement

à 160°C pendant 30 min. Enfin, les RIP sont démoulés et séchés sous vide à 50°C (10^{-2} mbar) pendant 2 jours. Les films obtenus sont souples, flexibles, transparents et légèrement teintés (jaune brun).

b. Synthèse des semi-RIP conducteurs

Préparation de la solution de FeCl₃ dans l'eau

Pour préparer 1L de solution, 243g de chlorure ferrique anhydre sont introduits dans une fiole jaugée d'un litre. Sous agitation, 500 mL d'eau distillée sont lentement incorporé car la réaction est exothermique. Après quelques minutes, de l'eau distillée est de nouveau ajouté jusqu'à atteindre le trait de jauge de de la fiole. La solution est agitée jusqu'à ce que la température revienne à l'ambiante, puis filtrée à l'aide d'un papier filtre pour éliminer les résidus non solubilisés. La solution obtenue est marron-orangée et conservée à température ambiante.

Polymérisation de l'EDOT au sein des matrices hôtes

Les matrices hôtes sont directement immergées dans l'EDOT liquide à température ambiante. Selon la taille du RIP, le temps d'immersion peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes, jusqu'à atteindre le taux de gonflement souhaité. Le film est laissé plusieurs minutes au repos afin de laisser le temps à l'EDOT de diffuser dans tout le volume de la matrice. Le film gonflé est ensuite plongé dans la solution de FeCl₃ dont la température est contrôlée (bain thermostatique ou étuve) pour que la polymérisation soit réalisée à température désirée. La durée de polymérisation dépend du taux de PEDOT souhaité dans l'échantillon. Après avoir essuyé sa surface et coupé ses bords, le film est lavé dans un bain de MeOH jusqu'à ce que le bain soit incolore, dans le but d'éliminer l'EDOT et le FeCl₃ restant.

c. Synthèse de l'actionneur

Les RIP conducteurs sont immergés dans un électrolyte à température ambiante pendant le temps nécessaire à l'obtention d'un échantillon saturé en solution. Ils sont ensuite utilisés tels quels comme actionneur.

III. Techniques de caractérisation

1. Techniques microscopiques

Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectroscopie dispersive en énergie (EDX) ont été utilisées afin de localiser et quantifier le polymère conducteur électronique dans la section du matériau. Les échantillons ont été cryofracturés dans l'azote liquide puis analysés à l'aide d'un MEB LEO S430 couplé à un EDX Bruker Quantax 123 eV.

2. Techniques électrochimiques

a. Voltamétrie cyclique

Afin d'étudier l'électroactivité des pseudo-tricouches chimiques pré-électropolymérisation, des voltamétries cycliques ont été réalisées à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une cellule électrochimique ronde. Ces caractérisations ont été effectuées en solution, en présence de trois électrodes (Fig-Annexe 2) : une électrode de travail (l'échantillon connecté par l'intermédiaire d'une bande de cuivre) une contre électrode (acier inoxydable) et une électrode de référence (Argent). Le contact entre l'échantillon et la bande de cuivre se fait à l'intérieur du bouchon de façon à n'avoir aucun contact entre le cuivre et la solution. Cinq cycles d'oxydoréduction ont été effectués entre -1 et +1 V dans une solution de LiTFSI/CP (1M) préalablement dégazée à l'argon pendant 15 minutes.

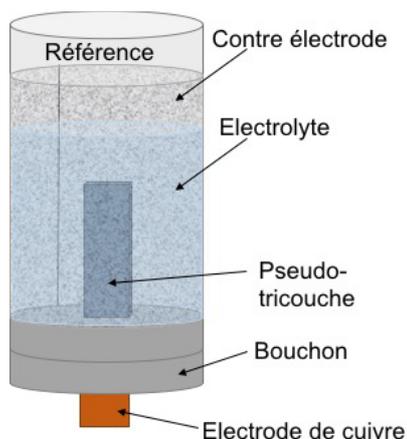


Fig-Annexe 2 : Schéma de montage de voltamétrie cyclique en 3 électrodes

b. Résistance électrique

Les mesures de résistance des échantillons conducteurs ont été effectuées en utilisant deux électrodes d'or reliées à un appareil KEITHLEY 197 Autoranging Microvolt DMM. Les électrodes sont séparées d'environ 1 cm pour les mesures de résistance de surface. En épaisseur, les électrodes sont logiquement distantes de l'épaisseur des échantillons.

3. Techniques mécaniques

Analyses mécanique dynamique (DMA)

L'analyse Mécanique Dynamique (DMA), est une technique où une petite déformation cyclique est appliquée à un échantillon. Le résultat permet de caractériser le matériau selon la contrainte, la température ou la fréquence. La DMA travaille en appliquant une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue (Fig-Annexe 3). L'échantillon peut être soumis par une contrainte ou une tension contrôlée. Le spectromètre mécanique soumet l'échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes. La réponse en contrainte est ensuite mesurée.

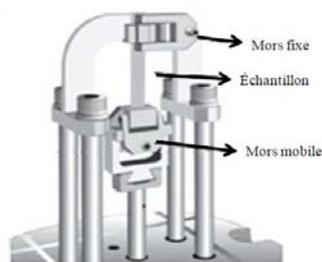


Fig-Annexe 3 : Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA

Le comportement viscoélastique en tension des échantillons a été étudié par une machine DMA Q800 de TA Instruments et du logiciel de traitement TA Universal Analysis. Les matériaux ont alors été pré-tendus (10^{-2} N pour 0,01 % de déformation) puis sollicités à 1 Hz de -10 °C à 150 °C à la vitesse de chauffe de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les dimensions des échantillons étudiés sont environ ($L \times l \times e$) : $10 \times 5 \times 0,25$ (mm), avec L la distance entre les mors fixes et mobiles.

Résultats complémentaire

I. Résultats complémentaires du Chapitre 1

Influence de la nature de l'électrolyte sur les performances de l'actionneur

La taille des ions utilisés pour le processus redox du PCE est un paramètre pouvant influencer sur sa déformation. D'autres paramètres peuvent également avoir une influence sur la déformation du PCE. Par exemple, la présence et la nature du solvant dans l'électrolyte peuvent jouer sur la solvation des ions et affecter le mécanisme de dopage-dédopage du PCE. Certains électrolytes ont donc été incorporés dans les semi-RIPCs et les performances de chacun lors de l'oxydation du PEDOT ont été comparées Fig-Annexe 4. Les différents électrolytes étudiés sont le sel de Bis(trifluorométhane)sulfonimide Lithium solubilisé à 1mol.L^{-1} dans le Carbonate de Propylène (LiTFSI/CP), le sel de Perchlorate de Lithium solubilisé à 1mol.L^{-1} dans le Carbonate de Propylène (LiClO₄/CP), les liquides ioniques 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (EMITFSI) et 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyle)imide (EMIFSI) ainsi que l'EMITFSI dilué à 1mol.L^{-1} dans le CP. Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante¹, constituant ainsi un électrolyte liquide sans solvant.

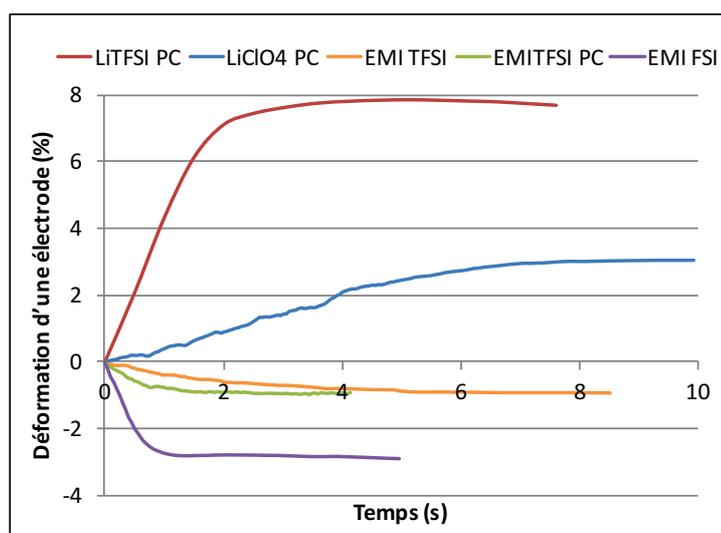


Fig-Annexe 4 : Pourcentage de déformation d'une électrode de PEDOT oxydée, d'un actionneur tricouche en fonction du temps pour différents électrolytes.

En fonction des différents électrolytes, les sens de déformation sont opposés. Les sels de lithium présentent une déformation positive à l'oxydation, soit une expansion de volume de l'électrode, indiquant qu'il s'agit d'un mécanisme d'anion mobile. Au contraire les liquides ioniques et l'EMITFSI/CP présentent une déformation négative à l'oxydation, traduisant une contraction de l'électrode et donc un mécanisme de cation mobile. De plus, l'amplitude de ces déformations est également influencée par la nature de l'électrolyte allant de 1% pour EMITFSI à 8% pour LiTFSI/CP.

Les vitesses de déformation semblent également impactées par la nature de l'électrolyte. Les vitesses de déformation déterminées en calculant la pente à l'origine des différentes courbes sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de la vitesse initiale de déformation d'actionneurs tricouches de PEDOT gonflés dans différents électrolytes.

	Vitesse initiale (%.s⁻¹)
LiTFSI/CP (1M)	4,12
LiClO₄/CP (1M)	0,44
EMI TFSI	-0,43
EMITFSI/CP (1M)	-0,93
EMI FSI	-4,01

Les vitesses de déformations varient de 4,12 à 0,43 %.s⁻¹. Ces différences de vitesse de déformation sont probablement dues aux différences de tailles des ions (avec leur sphère de solvatation le cas échéant) mais également à la conductivité ionique dépendante de l'électrolyte choisi et du pourcentage d'incorporation de l'électrolyte dans la membrane. En effet, tous les électrolytes ne sont pas forcément compatibles avec le RIP PEO/NBR, certains même ne pénètrent pas ou très peu dans la matrice.

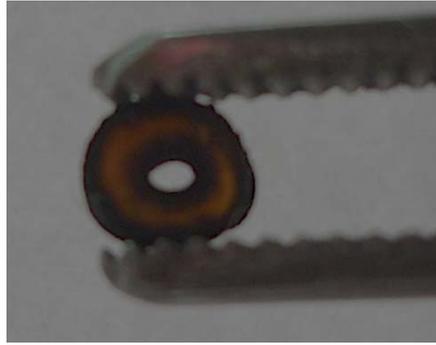
Au vue de cette étude, les électrolytes qui semblent le plus adapté pour une application actionneur sont LiTFSI/CP ou EMIFSI pour une configuration sans solvant.

Cependant EMIFSI est un liquide ionique très couteux et l'immersion des échantillons nécessitant un volume important d'électrolyte, l'EMITFSI moins couteux a été retenu pour ces travaux de thèse en remplacement d'EMIFSI.

II. Résultats complémentaires du Chapitre 3

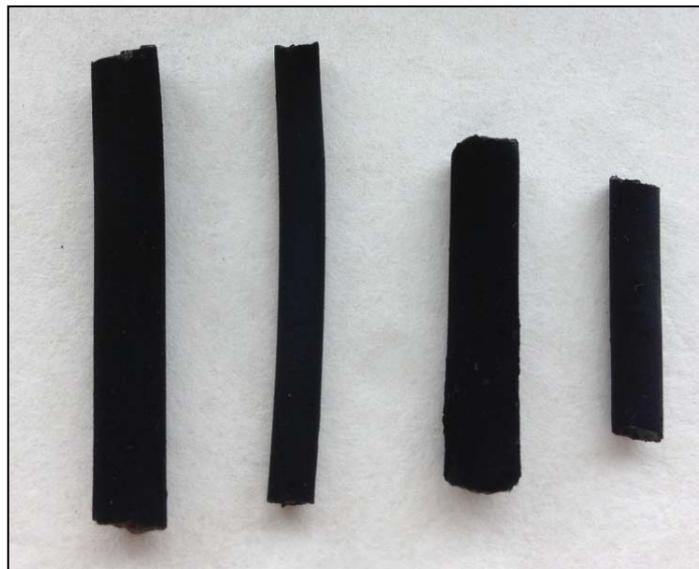
1. Résultats sur les fibres creuses

Des fibres creuses à base de PEO et de PEDOT avaient déjà été élaborées au laboratoire et avaient présenté des résultats encourageant². Cependant le PEO est un matériau qui ne présente pas de bonnes propriétés mécaniques. De nouvelles fibres creuses ont alors été synthétisées durant ces travaux de thèse sur la base des membranes RIP de PEO/NBR. Ainsi une solution identique à celle utilisée pour la synthèse des actionneurs pseudo-tricouches est coulée dans une seringue et une aiguille est insérée dans la solution au centre de la seringue afin de former le trou central de la fibre. En fonction de la taille de la seringue et du diamètre de l'aiguille utilisées, la fibre formée est plus ou moins longue avec des diamètres intérieur et extérieur plus ou moins grand. Le même programme thermique que pour les membranes PEO/NBR est appliqué, soit 50°C pendant 3h, 80°C pendant 1h puis 160°C pendant 30min. Les fibres sont ensuite démoulées par application d'une pression par le piston de la seringue. Après évaporation du solvant sous vide pendant 2 jours à 50°C, les fibres sont mises à gonfler dans l'EDOT. De par leur géométrie sphérique et leur épaisseur importante, le gonflement dans l'EDOT prend plusieurs jours. Un temps de repos de quelques jours après gonflement pour laisser l'EDOT diffuser dans tout le volume de la fibre est également nécessaire. Une immersion dans la solution aqueuse oxydante de FeCl₃ permet la polymérisation de l'EDOT et donc la formation des électrodes de PEDOT à l'extérieur et au centre de la fibre (Annexe 5). Après polymérisation de l'EDOT, les deux extrémités de la fibre sont coupées pour éviter tout court-circuit entre l'électrode interne et l'électrode externe et la fibre est lavée au MeOH.



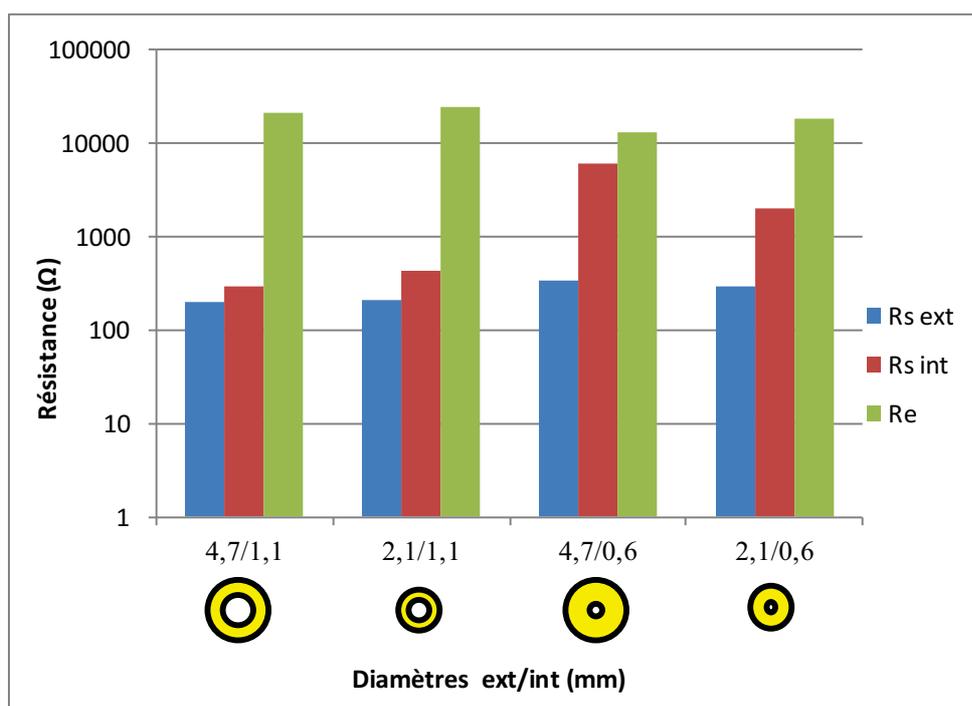
Annexe 5 : Coupe d'une fibre creuse de NBR/PEO et des électrodes de PEDOT au centre et autour de la fibre.

Différentes seringues et aiguilles ont été utilisées afin d'obtenir différentes géométries. Les diamètres extérieurs et intérieurs obtenus sont 4,7mm ou 2,1mm et 1,1mm ou 0,6mm respectivement (Annexe 6).



Annexe 6 : Schéma des coupes des fibres de différents diamètres extérieur et intérieur synthétisées et image des fibres correspondantes.

Une fois synthétisées, les fibres sont mises à gonfler dans l'électrolyte jusqu'à saturation. Les résistances en surface de l'électrode extérieure (R_s ext), de l'électrode intérieure (R_s int) et en épaisseur (R_e) ont été mesurées et sont reportées Annexe 7.



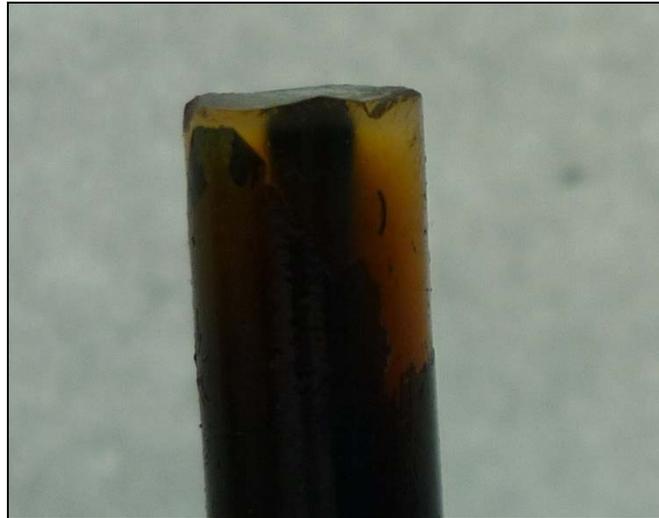
Annexe 7 : Résistance en surface extérieure, intérieure et en épaisseur des fibres creuses en fonction de leur diamètre extérieur/intérieur.

Les résistances en surface des électrodes extérieures sont de quelques centaines d'ohm pour toutes les fibres. Cela indique une synthèse correcte du PCE sur la surface de la fibre. Les résistances internes pour des diamètres internes de 1,1mm sont elles aussi de quelques centaines d'ohms. En revanche, pour les diamètres internes de 0,6mm, les Rs int sont de plusieurs milliers d'ohms. Lorsque le diamètre interne est trop étroit, la polymérisation de l'EDOT se fait donc difficilement dans le trou central de la fibre. Enfin, la résistance en épaisseur est de plusieurs dizaine de milliers d'ohm indiquant qu'il n'y a pas de court-circuit entre les deux électrodes et ce pour toutes les géométries de fibres.

Ces fibres ont ensuite été actionnées par l'application d'une différence de potentiel de $\pm 2V$ mais aucun mouvement n'a été observé.

La synthèse de fibres creuses est donc une synthèse longue à cause des différentes étapes de gonflement rendue plus difficile de par la géométrie cylindrique des fibres. De plus, il est difficile de faire varier la géométrie de la fibre obtenue. En effet, les moules utilisés ne permettent pas de diminuer considérablement les diamètres afin de minimiser l'épaisseur de la fibre (ce qui faciliterai les gonflements et la diffusion des ions lors du processus redox). De plus, la diminution du diamètre intérieur ne permet pas une bonne polymérisation de l'EDOT dans le trou central de la fibre pour former l'électrode interne.

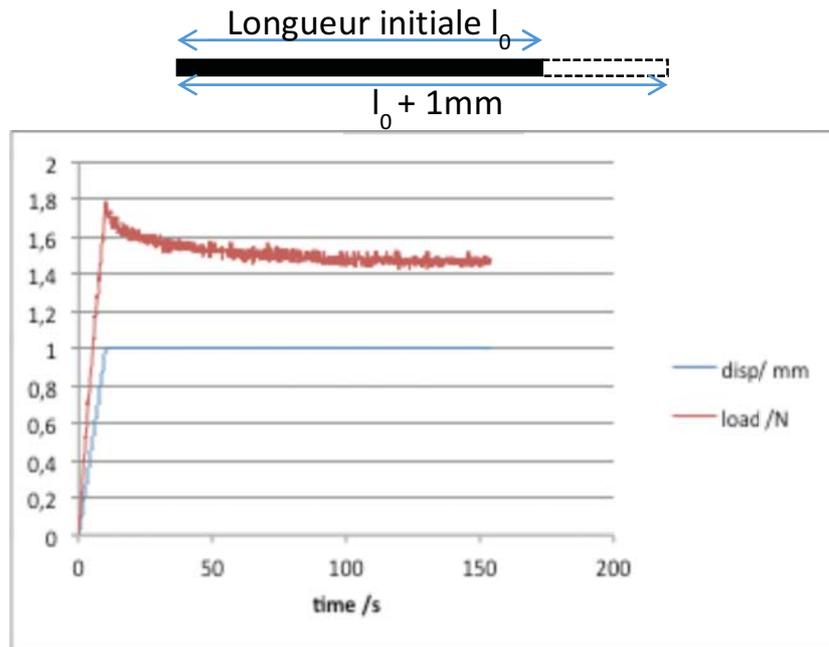
Enfin, la longueur des fibres est également limitée par cette méthode de synthèse car des fibres trop longues rendraient le démoulage quasi impossible par l'application d'une pression à une des extrémités de la fibre. Pour finir, certains problèmes de délamination du PEDOT (dû à une géométrie cylindrique) lors du gonflement dans l'électrolyte ont été observés (Annexe 8).



Annexe 8 : Délamination de la couche de PEDOT externe sur une fibre creuse gonflée d'électrolyte.

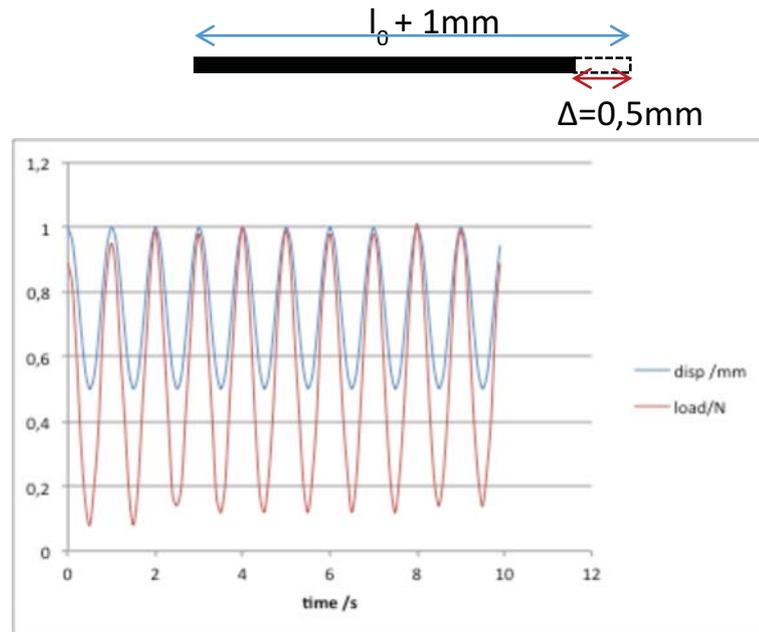
2. Mesure du module d'Young en fonction de l'état d'oxydation du PEDOT et configuration du Bose ElectroForce®

La mesure du module d'Young en fonction de l'état d'oxydation de l'échantillon a été réalisée sur un appareil Bose ElectroForce® 3100 Test Instrument. L'échantillon est placé entre les mors de l'appareil puis immergé en solution dans la cellule électrochimique à 3 électrode décrite au chapitre 3. Une CV est réalisée afin de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction adaptés à l'échantillon et également pour permettre à l'échantillon d'atteindre un certain équilibre de ses niveaux d'oxydation/réduction. L'échantillon est ensuite oxydé (ou réduit en fonction de l'état d'oxydation désiré) puis sa position entre les mors de l'appareil est ajustée de façon à ce qu'ils soient distants de $l_0=5\text{cm}$. L'échantillon est ensuite étiré de 1mm à une fréquence de 1Hz puis il est maintenu dans cette position pendant 5 minutes. La force résultante est enregistrée et les courbes de force et déplacement en fonction du temps sont reportées sur l'Annexe 9.



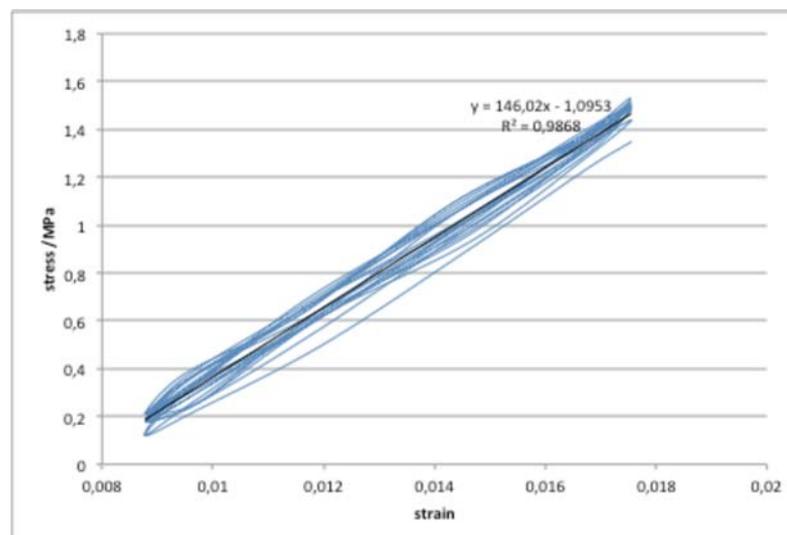
Annexe 9 : Schéma de l'actionneur étiré et courbe de force et déplacement en fonction du temps d'un actionneur pseudo-tri-couche (oxydé ou réduit).

La courbe de force augmente jusqu'à 1,8N lorsque le déplacement augmente. Lorsque le déplacement se stabilise à 1mm, la force diminue progressivement jusqu'à atteindre un plateau à 1,45N. Ce comportement traduit la relaxation de l'échantillon suite à son élongation. Une fois la relaxation stabilisée, une oscillation en déplacement est appliquée à l'échantillon à une fréquence de 1Hz sur 10 cycles. Cette oscillation correspond à une contraction de 0,5mm de l'échantillon puis à une élongation de 0,5mm de telle sorte que la longueur totale de l'échantillon ne dépasse jamais $l_0+1\text{mm}$. Le déplacement et la force résultante sont enregistrés et reporté Annexe 10.



Annexe 10 : Schéma de l'actionneur étiré et relâché et courbe de force et déplacement en fonction du temps d'un actionneur pseudo-tricouche (oxydé ou réduit) sollicité en déplacement à une fréquence de 1Hz.

A partir des courbes de force et de déplacement de l'Annexe 10, une courbe de contrainte en fonction de la déformation de l'actionneur peut être tracée. Pour cela, la force est divisée par la section de l'actionneur (en m^2) donnant la contrainte (en MPa) en fonction du temps. Le déplacement est divisé par la longueur totale de l'échantillon à tout instant donnant la déformation en fonction du temps. En traçant la contrainte en fonction du temps on obtient 20 courbes (10 cycles). La pente moyenne de ces 20 courbes correspond alors au module d'Young de l'échantillon.



Annexe 11 : Courbe de contrainte en fonction de la déformation d'un actionneur pseudo-tricouche oxydé ou réduit.

Cette expérience est reproduite à chaque changement d'état d'oxydation du matériau pour chaque matériau, donnant ainsi les modules d'Young en fonction des états d'oxydation de chaque type d'actionneurs.

3. Modélisation par élément fini d'un actionneur linéaire multibande

Le CNES a réalisé une modélisation par élément fini de l'actionneur 8h/20h gonflé d'EMITFSI afin d'estimer une déformation linéaire potentiellement atteignable avec un tel actionneur. Pour cela, la déformation par unité de charge est convertie en coefficient de dilatation thermique linéaire et la charge électrique en température (Tableau 6).

Tableau 6 : Equivalence des grandeurs intrinsèques des électrodes utilisées pour la modélisation.

Déformation par unité de charge	↔	Coefficient de dilatation thermique linéaire
α_c/V (1/C)		α_T (1/K)
Densité de charge électrique	↔	Température
Q (C)		T (K)

Les valeurs des grandeurs utilisées pour la modélisation sont reportées dans le Tableau 7. Les largeur et hauteur sont fixé arbitrairement. Le module de cisaillement G est calculé d'après la formule $G=E/(2x(1-\nu))$ avec ν le coefficient de poisson défini à 0,4 (valeur type pour les polymères) pour toutes les couches excepté pour la couche de colle (valeur type de 0,5 pour le caoutchouc).

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des grandeurs utilisées pour la modélisation.

			E1	E2	E3	E4
Epaisseur		μm	25	35	140	200
largeur	b	mm	1	1		
hauteur	L	mm	3	3		
Volume	V	m^3	7,50E-11	1,05E-10		
Déformation par unité de charge	α_c	m^3/C	-2,80E-10	-2,80E-10		
	α_c/V	1/C	-3,73E+00	2,67E+00		
Module de Young	E	MPa	195	513	1,9	1,0
Module de Cisaillement	G	MPa	70	183	0,68	0,33
Coefficient de Poisson	ν	-	0,4	0,4	0,4	0,5
Coefficient de dilatation	α_T	1/K	-3,73E+00	2,67E+00	0	0

En identifiant toutes ces grandeurs caractéristiques de chaque couche dans le logiciel de modélisation, une déformation peut être prédite. Cette déformation théorique est de 0,67%. Pour rappel, la déformation prédite par le modèle électromécanique pour cette composition est de 0,57%. La modélisation par élément fini prévoit donc une déformation très proche de celle du modèle électromécanique.

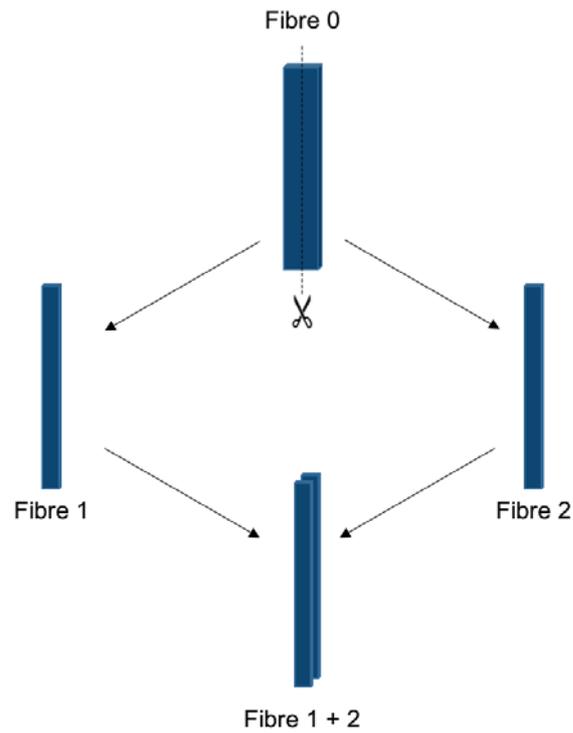
4. Configuration du capteur de force pour les actionneurs linéaires

Deux configurations du bras du capteur de force sont possibles. La première permet de mesurer la déformation de l'actionneur. Le bras du capteur de force est configuré de sorte qu'il soutienne son propre poids et le poids du montage expérimental mais qu'il n'oppose pas de résistance quand une force lui est appliquée. Ainsi lorsque l'actionneur se contracte ou s'allonge, le bras du capteur suit et enregistre le mouvement.

La seconde configuration du capteur permet de mesurer la force bloquante. Elle consiste à bloquer le bras dans une position, l'empêchant de suivre le mouvement de contraction et d'expansion de l'actionneur. Lorsque ce dernier se contracte, il tire sur le bras qui détecte alors une force plus importante que lorsque l'actionneur s'allonge.

5. Mise en parallèle de fibres

La mise en parallèle d'actionneur de façon à former un faisceau de fibre d'actionneur est un des objectifs de ce projet. Le but étant d'additionner les performances individuelles des échantillons. L'expérience de la mise en parallèle de deux fibres issues d'une même fibre avait été réalisée pour un actionneur 16h/20h gonflé dans LiTFSI/CP. Pour rappel, un schéma explicatif est reporté Annexe 12.



Annexe 12 : Schéma représentatif de la découpe d'un actionneur double-tricouche puis de la mise en parallèle des fibres résultantes.

La mise en parallèle de deux fibres issues d'une même fibre de départ a également été réalisée pour un actionneur 8h/20h gonflé dans LiTFSI/CP et est reporté Tableau 8.

Tableau 8 : Effet de la mise en parallèle des actionneurs 8h/20h gonflé dans LiTFSI/PC 1M de longueur 5cm. Les déformations sont mesurées avec une précontrainte de 0,1kPa par l'application d'une ddp de $\pm 2V$. La fibre 0 est la fibre initiale qui après découpe conduit à l'obtention des fibres 1 et 2.

	Largeur (cm)	Déformation (%)	Force (mN)
Fibre 0	0,5	0,18	35
Fibre 1	0,3	0,25	30
Fibre 2	0,2	0,17	19
Fibre (1+2)	0,2+0,3	0,14	51

Les résultats indiquent que la déformation obtenue aux différentes étapes de l'expérience ne varie pas beaucoup, allant de 0,18% pour la fibre 0 à 0,14% lorsque les fibres 1 et 2 sont mises en parallèle. En revanche, la force de la fibre 0 est de 35mN, celle des fibres 1 et 2 sont de 30mN et 19mN respectivement et lorsqu'elles sont mises en parallèle, une additivité des forces est observée (51mN). Ces résultats confirment ceux obtenus avec un actionneur 16h/20h gonflé dans LiTFSI/CP dans le Chapitre 3.

¹ Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–9 (2009).

² Plesse, C., Vidal, F., Teyssié, D. & Chevrot, C. Conducting polymer artificial muscle fibres: toward an open air linear actuation. *Chem. Commun.* **46**, 2910 (2010).

Résumé

Ces travaux de thèse s'intéressent à la conception et à la mise en forme d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques dans l'optique d'un actionnement linéaire à l'air pour une application spatiale. Actuellement, et alors que certaines problématiques récurrentes de légèreté, de flexibilité et de robustesse peuvent être résolues par ces actionneurs, des limitations restreignent encore leurs utilisations dans un environnement spatial pour une déformation linéaire.

En premier lieu, nos matériaux composés de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) poly (oxyde d'éthylène) (PEO), caoutchouc nitrile (NBR) et de polymère conducteur électronique (PCE) (poly (3,4-éthylènedioxythiophène)) (PEDOT) sont décrits et les différentes caractérisations mécaniques, microscopiques et électrochimiques traditionnelles sont expliquées. Des caractérisations plus spécifiques à un actionnement linéaire ont également été développées.

Une étude sur la compatibilité d'actionneurs à base de RIP NBR/PEO et de PEDOT avec un environnement spatial a été réalisée en partenariat avec le CNES. Les conditions auxquelles les échantillons ont été exposés pour simuler un environnement spatial sont des variations de températures importantes, un vide poussé et des radiations gamma. Cette étude a été réalisée sur des actionneurs classiques dont la synthèse et les méthodes de caractérisation sont maîtrisées.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la conception d'un actionneur basé sur les mêmes composants qu'un actionneur classique mais permettant une déformation linéaire. Pour cela, un modèle électromécanique a été élaboré en collaboration avec le Pr J. Madden (Vancouver, Canada). Ce modèle permet de déterminer une géométrie adaptée à un actionnement linéaire et d'en optimiser les performances. Un prototype d'actionneur linéaire a donc été synthétisé sur la base de ce modèle.

Enfin, la dernière partie a été dédiée à une amélioration des performances de l'actionneur en modifiant la voie de synthèse du PCE. L'électropolymérisation permet en effet de contrôler le type de PCE déposé, sa morphologie ou encore sa quantité. Différents actionneurs à géométrie classique ont alors été réalisés avec du PEDOT électrochimique puis caractérisés. Ces actionneurs ont ensuite été considérés comme candidat potentiel pour constituer une ou plusieurs électrodes de l'actionneur linéaire.

Mots clés : *polymère électroactif, polymère conducteur, réseaux interpénétrés de polymères, actionneur, actionneur linéaire, électropolymérisation.*

Abstract

This PhD work deals with the conception and shaping of actuators based on electronic conductive polymers for a linear actuation in open air with an application in space field. Currently, while some recurrent problems of lightness, flexibility and robustness can be resolved by these actuators, limitations still restrict their use in a spatial field providing a linear motion.

First, our materials composed of interpenetrating polymer networks (IPN) poly (ethylene oxide) (PEO), nitrile butadiene rubber (NBR) and electronically conductive polymer (ECP) (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)) (PEDOT) are described and several mechanical, microscopic and electrochemical characterizations are explained. More particular characterizations have been developed for linear actuators.

A study about PEO/NBR/PEDOT based actuator compatibility with space environment have been carried out in partnership with CNES. Samples have been exposed to high temperature variations, a strong vacuum, and gamma radiations to simulate space conditions. This study has been carried out on usual actuator, whose synthesis and characterization technics are mastered.

Afterward, the conception of an actuator based on the same compounds as a usual actuator but with linear motion has been studied. To do so, an electromechanical model has been developed with the collaboration of Pr. J. Madden (Vancouver, Canada). This model allows us to determine an adapted geometry for linear motion and to optimize the actuator's performances. Thus, a prototype of linear actuator has been synthesized based on this model.

The last part was dedicated to the improvement of the actuator performances by changing the synthesis of the ECP. Electropolymerization allows us to control what type of ECP is deposited, the morphology or the amount. Several actuators with a usual geometry have been synthesized with electrochemical PEDOT and then they have been characterized. Afterward, those actuators have been used in the model to be part of the potential candidate for the making of a linear actuator.

Keywords: *electroactive polymer, conducting polymer, interpenetrating polymer network, actuator, linear actuator, electropolymerization.*