



HAL
open science

Vers l'industrialisation d'afficheurs électrochromes imprimés comme solution anti-contrefaçon

Romain Futsch

► **To cite this version:**

Romain Futsch. Vers l'industrialisation d'afficheurs électrochromes imprimés comme solution anti-contrefaçon. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0264 . tel-04288325

HAL Id: tel-04288325

<https://theses.hal.science/tel-04288325>

Submitted on 16 Nov 2023

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences Chimiques

Par Romain FUTSCH

**Vers l'industrialisation d'afficheurs électrochromes
imprimés comme solution anti-contrefaçon**

**Recherche de nouvelles couleurs, impression en feuille à feuille, en
rouleau à rouleau et analyse du cycle de vie des dispositifs
électrochromes construits à partir d'une architecture originale**

Sous la direction de : Aline Rougier
Encadrant industriel : Max Braha-Lonchant

Soutenue le 15 novembre 2021

Membres du jury :

M	MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche	ICMCB	Examineur et président du jury
Mme	BLAYO Anne	Enseignante-chercheuse	LGP2	Rapporteuse
M	AUBERT, Pierre-Henri	Professeur des universités	LPPI	Rapporteur
M	DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice	CEO	Piezotech	Examineur
M	DEPRES, Gaël	Manager R&D	Arjowiggins	Invité
M	BRAHA-LONCHANT, Max	Co-directeur	L&D	Encadrant industriel
Mme	ROUGIER, Aline	Directrice de recherche	ICMCB	Directrice de thèse

Remerciements

Dans un premier temps je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury ayant évalué ce travail, le président et examinateur Mario Maglione, les rapporteurs : Anne Blayo du LGP2 et Pierre-Henri Aubert du LPPI, Fabrice Domingues Dos Santos d'Arkema Piezotech en tant qu'examinateur, Gaël Deprès en tant qu'invité, Max Braha-Lonchant comme encadrant industriel et Aline Rougier en tant que directrice de thèse.

C'est donc tout naturellement que mes premiers remerciements vont vers ma directrice de thèse Aline Rougier pour sa disponibilité et la prise de recul possible sur l'ensemble des parties de cette thèse. Merci de m'avoir laissé une très grande liberté dans les décisions et directions de la thèse. Je pense que c'est grâce à cela qu'aujourd'hui j'ai pu développer des compétences dans beaucoup de domaines scientifiques et transverses et que ce travail est riche en de nombreux aspects.

Viens ensuite mes remerciements à l'ensemble de l'équipe de Luquet&Duranton et en particulier Max Braha-Lonchant. Merci pour ta disponibilité, ton écoute et également pour la liberté accordée dans les directions du projet tout en m'ouvrant la possibilité de découvrir d'autres domaines très différents de l'aspect scientifique initial notamment grâce à la participation au LOPEC ou encore en étant membre de l'association française de l'électronique imprimée (AFELIM).

Merci au dispositif CIFRE d'avoir financé en partie ces 3 années d'étude en me permettant d'appréhender à la fois les aspects académiques et industriels d'un projet de longue durée.

Un grand merci à toute l'équipe d'Arjowiggins France, en premier lieu Victor Thenot, mais également à Gaël Deprès, Blandine Joyard – Pitiot, Antoine, Guillaume, Cédric et Jean-Marie pour l'accueil, leurs aides et conseils pour l'ensemble des travaux que ça soit à travers le projet européen Supersmart, et maintenant sur Smartees 2 mais aussi sur l'analyse de cycle de vie.

Ce fût également un plaisir de travailler avec tous les membres du projet Supersmart notamment VTT (Liisa Hakola, Elina Jansson et Tuomas Happonen), Coatema ainsi que les deux encadrants du projet Gerhard Domann et Fabrice Domingues Dos Santos. Merci également au consortium européen EIT RawMaterials pour l'organisation du bootcamp « Talk Nerdy To Me » en Juillet 2019 à Goslar (Allemagne).

Le Chapitre 5 n'aurait pu voir le jour sans la très bonne collaboration avec l'équipe CyVi à l'ISM, mes pensées vont donc naturellement vers Edis Glogic et Guido Sonnemann. Merci de m'avoir fait découvrir cet outil qu'est l'analyse du cycle de vie et grâce aux réflexions très constructives que nous avons pu avoir sur comment inclure la démarche environnementale au processus de fabrication d'un objet. Je tiens également à remercier la start-up grenobloise Gulplug pour le prêt de l'outil de mesure de consommation électrique Save-it-yourself indispensable à notre étude (https://www.youtube.com/watch?v=NhdHGt4zR1w&ab_channel=GULPLUG).

En ce qui concerne la deuxième partie du Chapitre 3 qui concerne le jet d'encre, je tiens à remercier Marie-Pascale Stempin de la plateforme CANOE avec qui ce fût super d'échanger et de collaborer sur de nombreuses idées.

A l'ICMCB, mes pensées vont aux différents services collectifs : Sonia Buffière pour le MEB, Eric Lebraud et Stanislas Pechev pour la DRX, Mathieu Duttine pour le Mössbauer, Christine Labrugère pour le XPS.

Je tiens également à remercier Eric Cloutet au LCPO pour la synthèse et formulation du PEDOT:PS:TFSI

Merci à la Japan Society For the Promotion of Science (JSPS) d'avoir sélectionné ma candidature afin de pouvoir travailler sur le gasochromisme avec Chih-Wei Hu à l'AIST (Nagoya), en espérant maintenant pouvoir partir avant la fin du mois de mars 2022 pour profiter de ces 2 mois pour découvrir une autre façon de travailler ainsi qu'une nouvelle technologie.

Pendant ces 3 années, j'ai eu la chance de participer à de nombreuses formations enrichissantes organisées par la CIFRE et l'université de Bordeaux. Je pense notamment à Ma Thèse en 180 secondes (https://www.youtube.com/watch?v=bLI_RbJIJ48&t=85s&ab_channel=Universit%C3%A9deBordeaux), la formation en intelligence technologique de l'EDSC, le séminaire de sensibilisation à l'entrepreneuriat, l'hackathon organisé par le Pépité Entrepreneuriat Campus Aquitaine en juillet 2021 ainsi que l'école d'été sur l'électronique organique en 2019.

Je souhaite également adresser une pensée à toute l'équipe de Solliance (Pays-Bas) et FlexEnable (Angleterre). Ces deux premières expériences en recherche et développement dans des milieux académiques et industriels, m'ont confortées dans le choix de poursuivre mes études en thèse et m'ont permis d'apprendre énormément aussi bien humainement que scientifiquement.

Merci à l'ICMCB, notamment le groupe 1 pour son accueil. Ainsi je souhaite remercier l'ensemble des membres permanents, les stagiaires, doctorant(e)s, post-doc du groupe 1 parmi lesquels : Shian, Aurélie, Ben, Giuseppe, Laurianne, Maneesha, Shub, Christopher ainsi que l'équipe électrochrome : Thomas, Mazine, Brandon, Ambreen, Issam, Harena, Giljoo, Khawla. Merci également aux autres personnes côtoyées au labo avec qui j'ai pensé de très bons moments : Simon GG, Djaja, Typhon, Béa, Nico, Erwan, Anthony, Elen, Baptiste, Fan, J-c, Thomas, Valentina...

Mes pensées vont aux personnes avec qui nous avons partagé un temps au laboratoire relativement court mais pour qui je garde un très bon souvenir et j'aurai aimé travailler bien plus : Delphin et Jon. Sans oublier évidemment la Team au Thé, Laura et Elise, avec qui on aurait fait un bureau magnifique, Martin et Hugo pour toutes ces discussions autour d'un café à parler de tout et de rien mais aussi à brainstormer et enfin Cyril avec qui je l'espère que nous allons pouvoir continuer le développement de la technologie.

Un très grand merci à Olivier, Simon et Cyril pour avoir relu une grande partie de ma thèse ce qui a été d'une aide très précieuse.

Je souhaiterai remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer et à leur manière, font la personne que je suis actuellement que ça soit durant mon enfance, la prépa, l'école d'ingénieur, en Erasmus ou pendant la thèse. Ainsi grosses pensées notamment pour ceux qui me donnent la patate, les Gillous : Bregeman, Caillou, Charlene, Cyril, Dams, Mimie, Jumbee, Charbi, Loulou, Manuel, Maumau, Paulo, Simon, El Narco et Toto et à tous les membres de la Table Parfaite : Amauryta, Charlou, Lisou Chou, Mimiche, Gui², Kitkat, Rousse, Brazilgirl, Ma, Manon, Marine, Meli Melo, Cou, Pau, Paupau, Bierrick et Prez ainsi qu'à mes amis d'enfance avec qui je suis encore en contact : Joanna, Romane et Thomas.

Encore une autre pensée à mes amis côtoyés sur Bordeaux avec entre autre : François, Marie, Léo, Mika, Elise et bien sûr à Broguetta pour décompresser en bonne et due forme.

Je souhaiterai également adresser un grand remerciement à ma famille pour m'avoir toujours soutenu, aidé financièrement et moralement dans mes études et dans la vie en général. Merci Maman et Papa, merci Nicolas, Mamy et Papy mais également tous mes oncles, tantes et cousins ainsi que ma belle-famille.

Enfin mes dernières pensées vont évidemment à Lucile, merci pour tout !

Je dédicace ce travail à toutes les chimères que nous essayons d'attraper sans cesse : les tigres pourpres.

Glossaire

AE : Afficheur Electrochrome

ACV : Analyse du Cycle de Vie

BP : Bleu de Prusse

CA : Chronoampérométrie

CE : Contre-électrode

CV : Voltampérométrie Cyclique

DE : Dispositif Electrochrome

ECS : Electrode au Calomel Saturé

EI : Electronique Imprimée

EmimTFSI : 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

ET : Electrode de Travail

Hybride : mélange de composants de natures différentes (coexistence d'espèces organiques et inorganiques).

ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ISM : Institut des Sciences Moléculaires

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain

LCPO : Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

LI : Liquide Ionique

LiTFSI:EmimTFSI ; Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide:1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

LCD : Liquid Crystal Display, dispositif d'affichage à cristaux liquides

NaTFSI:EmimTFSI ; Sodium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide:1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

NFC : Near-Field Communication, communication en champ proche

OLED : Diode Electroluminescente Organique

OPV : Photovoltaïque Organique

PEDOT:PSS : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT):poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS)

PEDOT:PSTFSI : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(4-styrène-trifluorométhyl(bissulfonylimide))

PEPS : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

RFID : Radio Frequency Identification

R2R : Roll-to-Roll équivalent de rouleau à rouleau

S2S : Sheet-to-Sheet équivalent de feuille à feuille

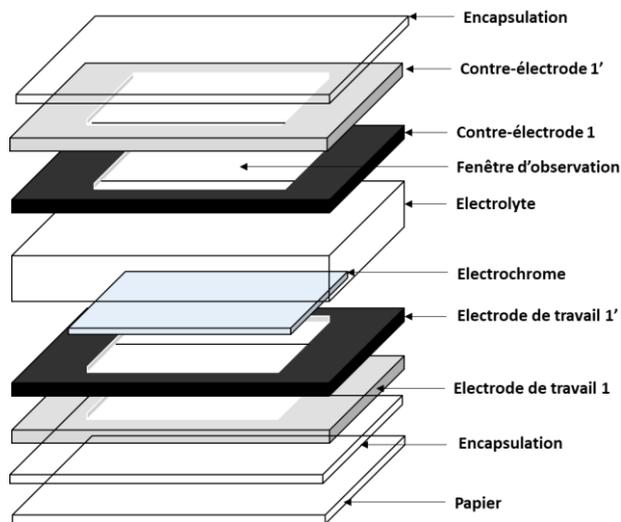
SCI/SCE : Specular Component Included/Excluded, réflexion optique incluse ou exclue

Supersmart : Scale-Up of Printed Electronics Recyclable Smart Materials

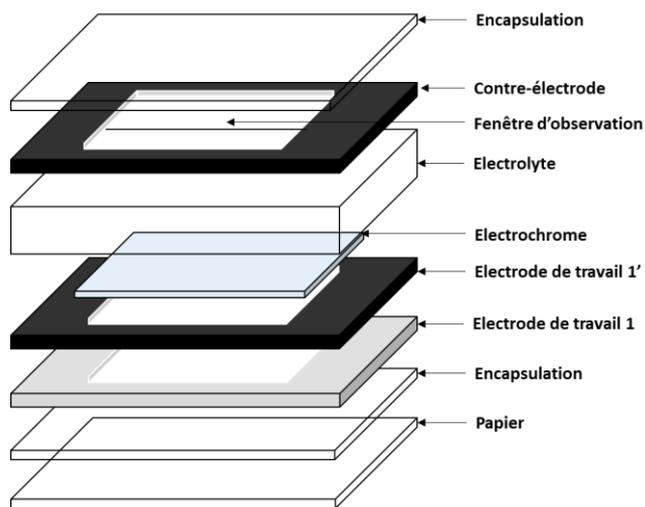
TCO: Transparent Conductive Oxide, oxyde transparent conducteur

UV oxé : UV 2-oxépanone

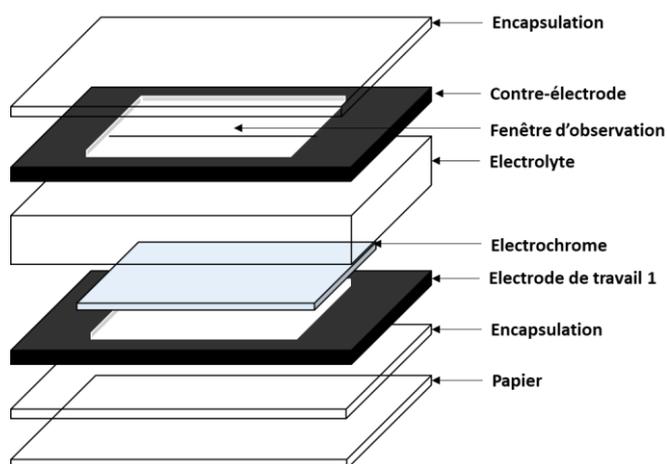
Architecture A1



Architecture A2



Architecture A3



Dispositif électrochrome (DE) = Afficheur électrochrome (AE) + Puce NFC/Redresseur + Antenne NFC (Near-Field Communication)

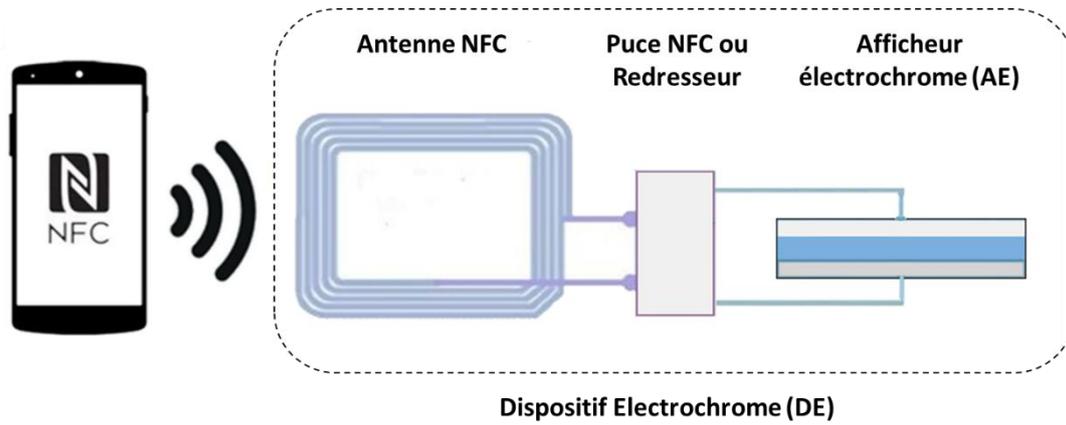


Table des matières

Glossaire.....	7
Table des matières	10
Introduction	15
I. L'électrochromisme, une technologie pour des applications variées.....	16
II. Développement récent de l'électrochromisme	16
III. Contexte de l'étude	18
III. A. L'électronique imprimée	18
III. B. La contrefaçon dans l'Union Européenne et présentation du projet précédent.....	19
III. C. Supersmart, projet européen pour l'électronique imprimée	21
III. D. Dispositif anti-contrefaçon basé sur l'électrochromisme.....	22
III. E. Cahier des charges pour la solution anti-contrefaçon	24
IV. Plan de thèse	25
Références.....	26
Chapitre 1 : Etat de l'art de l'électrochromisme : des matériaux à leurs caractérisations, de leur mise en forme jusqu'aux processus de fabrication d'afficheurs électrochromes à grande échelle	29
I. Histoire de l'électrochromisme	30
II. Les matériaux utilisés en électrochromisme	31
II. A. Matériaux utilisés comme couche électrochrome	31
II. A. 1. Les matériaux organiques.....	31
II. A. 2. Les hexacyanometallates, complexes métalliques et matériaux inorganiques	37
II. A. 3. Les matériaux hybrides.....	41
II. B. Matériaux utilisés comme électrolyte	42
II. B. 1. Les liquides ioniques	42
II. B. 2. Les solvants eutectiques profonds.....	43
II. B. 3. Les électrolyte solides polymères	44
II. B. 4. Les électrolytes solides inorganiques.....	44
II. B. 5. Les gels, électrolytes semi-solides et électrolytes composites	45
II. C. Les matériaux utilisés comme électrode	48
II. C. 1. Préambule.....	48
II. C. 2. Face d'observation.....	49
II. C. 3. Les différents types d'électrodes	49
II. D. Substrats	57
II. E. Résumé des matériaux utilisés en électrochromisme et socle du projet	57
III. Techniques de dépôt des matériaux, fabrication des afficheurs électrochromes grâce à l'électronique imprimée : du laboratoire à l'industrialisation des afficheurs électrochromes.....	59
III. A. Dépôt en voie liquide ou semi-liquide à l'échelle du laboratoire	60
III. A. 1. Le bar-coating	60
III. A. 2. Le spin-coating.....	61
III. A. 3. Le dip-coating	61

III. A. 4. Le coulage utilisant un espaceur adhésif	62
III. B. Dépôt à l'échelle industrielle et techniques de l'électronique imprimée.....	62
III. B. 1. Les techniques de dépôt	62
III. B. 2. Résumé des techniques de dépôt.....	68
IV. Caractérisation des matériaux et afficheurs électrochromes.....	69
IV. A. Principe électrochimique	69
IV. B. Principales notions de caractérisation	70
IV. B. 1. Critères de mérite des matériaux électrochromes	71
IV. B. 2. Mesures électrochimiques	71
IV. B. 3. Mesures optiques	73
IV. B. 4. Efficacité optique.....	78
IV. C. Durée de vie des matériaux et afficheurs électrochromes.....	78
V. Architectures possibles pour les afficheurs électrochromes	79
V. A. Architecture verticale.....	79
V. B. Architecture coplanaire.....	80
V. C. Transport de charges au sein des deux architectures	80
V. D. Combinaison de transistors et d'afficheurs électrochromes	82
VI. Conclusion du chapitre	83
Références.....	85
Chapitre 2 : Couche électrochrome hybride et ouverture à la compréhension des mécanismes de changement de couleur	103
I. Introduction.....	104
II. Contexte de l'étude	104
II. A. Approche du changement de couleur des polymères conjugués étudiés dans la littérature	104
II. B. Approche du changement de couleur des polymères conjugués étudiés au cours de cette thèse.....	105
II. C. Etude du PEDOT:PSS.....	105
II. C. 1. Choix de la formulation de l'encre de PEDOT:PSS	105
II. C. 2. Afficheurs électrochromes fabriqués au laboratoire	106
III. Hybride PEDOT:PSS - Oxydes inorganiques sans propriétés électrochromes.....	108
III. A. Analyses et nomenclatures des pigments utilisés	108
III. A. 1. Nature chimique des pigments.....	108
III. A. 2. Analyse au microscope optique à balayage	109
III. A. 3. Granulométrie des pigments	111
III. A. 4. Explication sur l'origine de la couleur et toxicité des pigments.....	112
III. B. Réponses électrochimiques des pigments sous forme de films	112
III. C. Préparation des encres hybrides PEDOT:PSS - poudres inorganiques.....	114
III. D. Caractérisations physico-chimiques des films unitaires.....	115
III. D. 1. Morphologie.....	115
III. D. 2. Caractéristiques des films.....	116
III. D. 3. Diffractogrammes des films hybrides	117
III. D. 4. Réponses électrochimiques et caractérisation de la chromaticité des couches seules.....	117
III. D. 5. Fabrication d'afficheurs électrochromes à partir d'encres hybrides	120

IV.	Hybride PEDOT:PSS - Oxydes inorganiques avec propriétés électrochromes	122
IV. A.	Intérêt de l'hybride	123
IV. B.	Synthèse en voie polyol du V_2O_5 et préparation de l'encre	123
IV. C.	Caractérisations physico-chimiques	124
IV. C. 1.	Caractéristiques des films déposés.....	124
IV. C. 2.	Performances électrochimiques et caractérisations colorimétriques	127
IV. C. 3.	Effet mémoire.....	129
IV. C. 4.	Vieillessement du film hybride	130
V.	Mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS et des hybrides associés	132
V. A.	Ouverture à la compréhension du mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS.....	132
V. B.	Hybride PEDOT:PSS – Oxydes non électrochromes.....	136
V. C.	Hybride PEDOT:PSS – V_2O_5	139
V. C. 1.	Estimation du pourcentage massique de V_2O_5 au sein de l'hybride.....	139
V. C. 2.	Phases et comportement électrochimique de V_2O_5	140
V. C. 3.	Cyclage dans plusieurs électrolytes	141
V. C. 3.	Analyses en diffraction des rayons X	143
V. C. 4.	Analyses en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	150
V. C. 5.	Mécanisme proposé	153
VI.	Conclusion du chapitre	154
	Références.....	156
	Chapitre 3 : Fabrication d'afficheurs électrochromes entièrement imprimés – Etude de l'architecture et de l'intégration des matériaux	161
I.	Introduction.....	162
II.	Architecture verticale développée en sérigraphie.....	162
II. A.	Choix du diélectrique pour la couche électrolytique	163
II. B.	Viscosité et rhéologie des encres utilisées	164
II. C.	Présentation des différentes architectures verticales	165
III. C. 1.	Afficheurs électrochromes fabriqués en se basant sur les résultats pré-thèse	165
III. C. 2.	Afficheurs électrochromes verticaux à architecture simplifiée	166
III.	Une nouvelle architecture pour les afficheurs électrochromes	168
III. A.	Préambule	168
III. A. 1.	Présentation de l'architecture	169
III. A. 2.	Matériaux pour cette nouvelle architecture.....	170
III. B.	Caractéristiques des architectures	170
III. B. 1.	Architecture B	170
III. B. 2.	Architecture A.....	171
III. C.	Amélioration de la nouvelle architecture	172
III. C. 1.	Influence de la couche de carbone	172
III. C. 2.	Etude de l'électrolyte pour la nouvelle architecture	176
III. C. 3.	Modification de la couleur du matériau électrochrome.....	179
III. C. 4.	Impact de l'encapsulation	181
III. C. 5.	Utilisation de nanofils d'argent.....	183

IV.	Architecture coplanaire développée en jet d'encre	186
IV. A.	Préambule.....	186
IV. A. 1.	Essais avec une architecture verticale.....	186
IV. A. 2.	Choix de l'encre et limite d'espacement entre électrodes.....	187
IV. B.	Architecture coplanaire.....	188
IV. B. 1.	Construction des afficheurs.....	188
IV. B. 2.	Processus de fabrication.....	188
IV. B. 3.	Caractérisations électrochromes.....	189
IV. B. 4.	Impression de formes variées.....	191
V.	Conclusion du chapitre	194
	Références.....	196
	Chapitre 4 : Fabrication de dispositifs électrochromes en feuille à feuille et en rouleau à rouleau	199
I.	Introduction.....	200
II.	Réalisation d'un démonstrateur tout imprimé en sérigraphie : fabrication feuille à feuille	201
II. A.	Présentation du DE.....	201
II. B.	Processus de fabrication en feuille à feuille, S2S.....	202
II. C.	Caractéristique et pose de la puce NFC en S2S.....	204
II. C. 1.	Choix de la puce NFC.....	204
II. C. 2.	Pose de la puce en pick-and-place.....	205
II. D.	Caractérisations des DEs fabriqués en S2S.....	205
II. D. 1.	Rendement.....	205
II. D. 2.	Comparaison des performances des DEs pour une pose de la puce à petite échelle et dans un procédé industriel.....	206
II. D. 3.	Caractéristiques des dispositifs	207
II. D. 4.	Temps de commutation.....	208
III.	Réalisation d'un démonstrateur tout imprimé: fabrication en rouleau à rouleau, R2R	210
III. A.	Processus de fabrication en R2R	210
III. B.	Pose de la puce NFC en R2R	213
III. C.	Caractérisation des DEs fabriqués en R2R	214
III. C. 1.	Rendement	214
III. C. 2.	Comparaison de la pose de la puce en S2S et R2R et performances	214
III. C. 3.	Performances et temps de commutation	215
IV.	Etude des coûts énergétiques et monétaires de fabrication et du temps nécessaire à la fabrication des dispositifs..	219
V.	Conclusion du chapitre	222
	Références.....	224
	Chapitre 5 : Analyse du cycle de vie des dispositifs électrochromes.....	225
I.	Introduction au chapitre.....	226
I. A.	Définition de l'analyse du cycle de vie.....	226
I. B.	Bibliographie concernant l'analyse du cycle de vie appliquée à l'électronique imprimée et électrochromisme	227
II.	Etude réalisée	227
II. A.	Contexte	227
II. B.	Estimations	229

II. C. Caractéristiques étudiées	230
II. D. Résultats.....	230
III. Discussions des résultats	233
III. A. Impact du substrat	233
III. B. Impact de la technique de fabrication.....	235
III. C. Impact de l'utilisation d'une encre métallique de nature différente comme électrode	236
IV. Conclusion	238
Références.....	239
Conclusion générale	243
Références.....	248
Annexe A : Caractéristiques des substrats papiers HD et XD de l'entreprise Arjowiggins France.....	249
Annexe B : Autres mesures physico-chimiques.....	251
I. Mesure 4 pointes.....	251
II. Mesure d'épaisseur	251
III. Diffractométrie des rayons X.....	252
IV. Paramètres hyperfins Mössbauer et état d'oxydation	253
Annexe C : Impact de l'oxyde de titane dans l'électrolyte pour la fabrication d'AE à l'échelle du laboratoire et impact sur une électrode métallique d'argent.....	254
I. Proportion massique de TiO ₂ dans l'électrolyte – Pour des afficheurs fabriqués en laboratoire.....	254
II. Impact du TiO ₂ dans l'électrolyte sur l'électrode d'argent	255
Références.....	257
Annexe D : Un mot sur le NFC et activation du changement de couleur de l'afficheur électrochrome grâce à la fonction NFC d'un smartphone.....	258
I. Différence entre RFID et NFC.....	258
II. Instruction changement de couleur	259
Référence	261
Annexe E: Données de l'ACV pour l'ensemble des étapes de fabrication des dispositifs électrochromes	262
Résumé (4000 caractères).....	266
Summary (4000 characters)	267
Résumé (1000 caractères).....	270
Summary (1000 characters)	270

Introduction

I. L'électrochromisme, une technologie pour des applications variées

Les économies d'énergie dans les secteurs du bâtiment et de l'affichage dynamique, deux domaines très différents, sont des enjeux capitaux dans la société actuelle. Avec le progrès technologique, notamment le développement de l'internet des objets (IoT), cette tendance va être amenée à s'accroître dans le futur. L'économie digitale [1] constituait un marché total de près de 6 millions d'emplois aux Etats-Unis en 2016 [2]. Or, comme souligné dans le rapport de l'OCDE en 2020, une augmentation du nombre de salariés travaillant dans l'économie digitale dans les années à venir est attendue, en particulier dans le contexte de la crise sanitaire mondiale liée au COVID-19 qui a accéléré et amplifié la transformation digitale [3].

Les matériaux électrochromes forment une large famille ayant la capacité de changer de couleur sous l'application d'un champ électrique. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont variées et dépendent de leurs natures chimiques. Aussi bien utilisés, de nos jours, dans les vitrages intelligents (smart windows) que dans l'affichage d'information, ces matériaux possèdent des applications diverses :

- Actuellement, il est estimé que 30-40 % de l'énergie mondiale est utilisée dans le secteur du bâtiment [4], avec des pertes d'énergie importantes au niveau des ouvertures vers l'extérieur (fenêtres entre autres). Une solution possible serait d'utiliser des vitrages « intelligents » électrochromes afin d'améliorer l'efficacité énergétique des constructions [5] qui dans certains cas, en fonction du climat et de l'orientation de l'édifice permettraient de réduire la demande énergétique totale du bâtiment de 60% [6]
- Dans le domaine de l'affichage dynamique, les matériaux électrochromes peuvent être utilisés pour réaliser des afficheurs à bas coût, flexibles, de faible consommation énergétique, intégrables facilement et n'émettant pas de lumière [7].

II. Développement récent de l'électrochromisme

De nos jours, plusieurs familles de matériaux peuvent être utilisées en électrochromisme : organiques (petites molécules, polymères), inorganiques (oxydes, hexacyanometallates, hydrures) ainsi que des matériaux hybrides mélangeant plusieurs familles précédemment citées. Nous reviendrons sur les types de matériaux utilisés en électrochromisme dans la partie bibliographique (**Chapitre 1**).

La preuve de concept de cette technologie a été réalisée en 1969 mais c'est seulement dans les années 1980 que les premiers grands travaux dans ce domaine ont vu le jour, comme l'atteste une première réunion de « The Electrochemical Society » en 1989, qui visait principalement la teinte des rétroviseurs par réaction d'oxydo-réduction. Produits par l'entreprise Gentex Corporation [8], ces rétroviseurs équipent de nos jours des millions de voitures dans le monde. Plus récemment, d'autres applications sont nées comme les vitrages électrochromes pour les hublots dans les avions ou bien les lunettes connectées permettant à l'utilisateur de contrôler la transmission de la lumière en quelques secondes [9]. Dans le domaine de la construction, cette invention permet d'améliorer l'efficacité énergétique d'un bâtiment tout en ayant l'effet d'un rideau [10].

Un autre domaine s'est beaucoup développé ces dernières années : les afficheurs électrochromes (AEs), nommés Electrochromic Display dans la littérature (ECD). Ces afficheurs permettent de retranscrire des informations sous formes numériques ou littérales. D'abord fabriqués grâce à des cristaux liquides (LCDs) tout comme les écrans (ordinateur, télévision...), les afficheurs basés sur la technologie électrochrome ont l'avantage d'avoir une faible consommation énergétique. En effet, les AEs n'ont besoin que de quelques mJ (en fonction de la surface active) pour changer de couleur mais aussi pour maintenir cette dernière [11]. Les AEs ont un coût de fabrication plus faible par rapport à d'autres technologies car architecturalement plus simples comparés aux écrans LCDs ou composés de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Enfin, l'affichage en électrochromisme est dit « passif » n'émettant pas de lumière contrairement aux afficheurs LCDs ou OLEDs. Cet aspect peut être un avantage dans une société confrontée à une exposition grandissante aux écrans émissifs de lumière artificielle, pouvant avoir un impact sur la santé et l'humeur des humains [12], mais peut s'avérer désavantageux de nuit car une lumière externe est obligatoire pour observer le changement de couleur.

Les applications ciblées par les AEs sont très différentes par rapport à celles des afficheurs LCD et OLED qui représentent la plus grosse part du marché des afficheurs. Les applications possibles pour les AEs sont les suivantes : les liseuses, les afficheurs de tout type ne nécessitant pas une information dynamique (étiquette électronique de magasin [13], panneau d'information, affichage d'horaire de bus/train [14]...).

En général, plusieurs paramètres sont pris en compte pour la caractérisation des afficheurs : la taille (pouces ou cm^2), la masse (g), la luminosité (cd/m^2), le contraste optique, l'angle de visibilité, la consommation énergétique (W/cm^2) [15] ainsi que le facteur de forme. Des entreprises comme Prelonic technologies [16], Rdot displays [17] ainsi qu'Ynvisible [18] (Rdot displays a été racheté depuis par Ynvisible [19]) produisent des AEs à très faible consommation d'énergie pour des applications diverses. Des projets européens regroupant universitaires et entreprises comme DecoChrom [20], ont vu le jour et ont permis l'accélération du développement de la technologie.

La **Figure 1** montre quelques exemples d'applications de la technologie électrochrome à la fois pour les vitrages intelligents et les afficheurs.

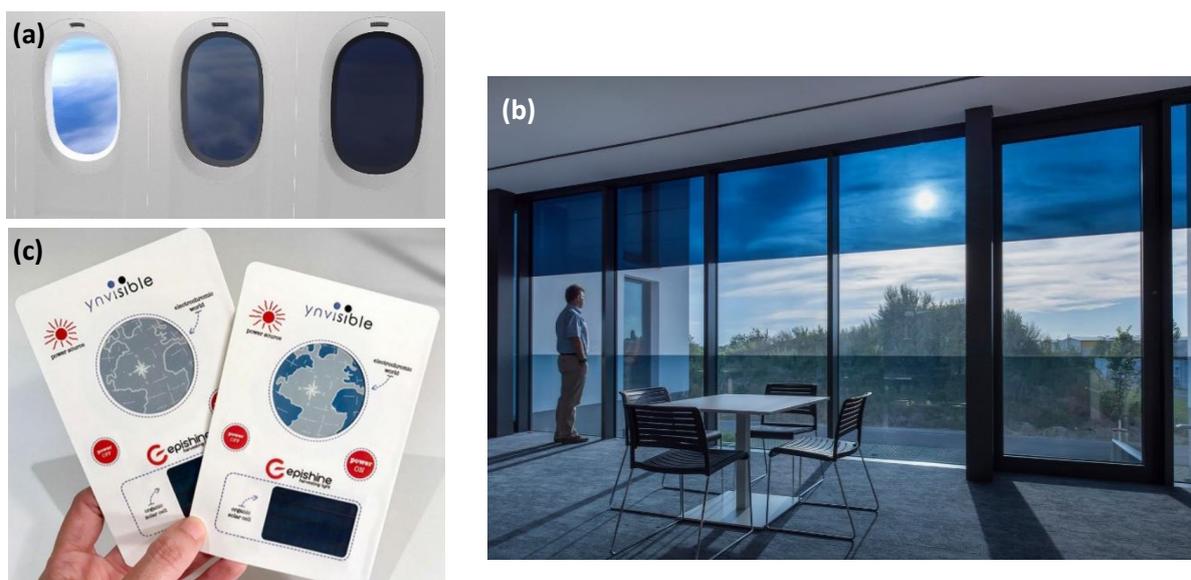


Figure 1. Exemple d'applications : (a) hublots intelligents dans le Boeing 777X commercialisés par l'entreprise Gentex ; (b) Technologie SageGlass développée par l'entreprise Saint-Gobain [17] ; (c) AE créé par l'entreprise Ynvisible pour l'affichage d'information.

Du point de vue de la consommation énergétique, paramètre souvent mentionné comme clé pour la technologie électrochrome, les AEs peuvent être comparés avec des afficheurs réfléchissants LCD car ces derniers n'ont pas besoin de rétroéclairage pour fonctionner (au contraire de la technologie LCD traditionnelle). Il est relativement difficile d'obtenir des informations concernant la consommation électrique des AEs, aussi bien du point de vue de l'utilisation énergétique que de l'énergie et des ressources nécessaires à la fabrication des afficheurs. Une étude réalisée par Ynvisible [21] compare l'énergie nécessaire au changement intégral d'image pour les technologies e-ink, les AEs et les LCDs réfléchissants. Ainsi, par changement un dispositif E-ink consommerait 7 à 8 mJ/cm². Un AE consommerait 1 mJ/cm² par changement de couleur avec une addition de 0,25 mJ/cm² au moins une fois par heure pour maintenir l'AE dans un état coloré alors qu'un afficheur LCD consommerait en continu 6 µW/cm². Ainsi il serait plus économique du point de vue de la consommation énergétique au cours de leur utilisation d'avoir un afficheur E-ink en dessous de 3 changements de couleur dans une journée, un AE de 4 à 600 changements et un afficheur LCD au-delà de 600 changements.

III. Contexte de l'étude

III. A. L'électronique imprimée

L'électronique imprimée (EI) (ou électronique organique) représente un ensemble de technologies pour lequel des circuits électroniques et dispositifs sont fabriqués par impression sur un substrat, le plus souvent flexible (papier, plastique...). Le terme « substrat » sera souvent employé dans l'ensemble de la thèse et doit être pris au sens « support », « base matérielle » sur laquelle seront déposés d'autres matériaux et non dans le sens électronique où le substrat est composé de silicium pur. Au contraire de circuits imprimés (PCB), les composants ne sont pas reportés sur un support mais directement réalisés en impression. En EI, la conception de circuits simples est privilégiée pour la fabrication de composants électroniques à grande échelle où les réductions de coûts sont visées [23]. L'EI permet donc la fabrication d'antennes RFID, de capteurs (température, choc, humidité...), de cellules solaires organiques, d'AEs, voire des écrans OLED entièrement imprimés, comme l'a démontré l'entreprise japonaise Joled en 2019 [24]. La **Figure 2** présente les différentes technologies pour l'affichage d'information en fonction de leur coût et leur niveau de complexité.

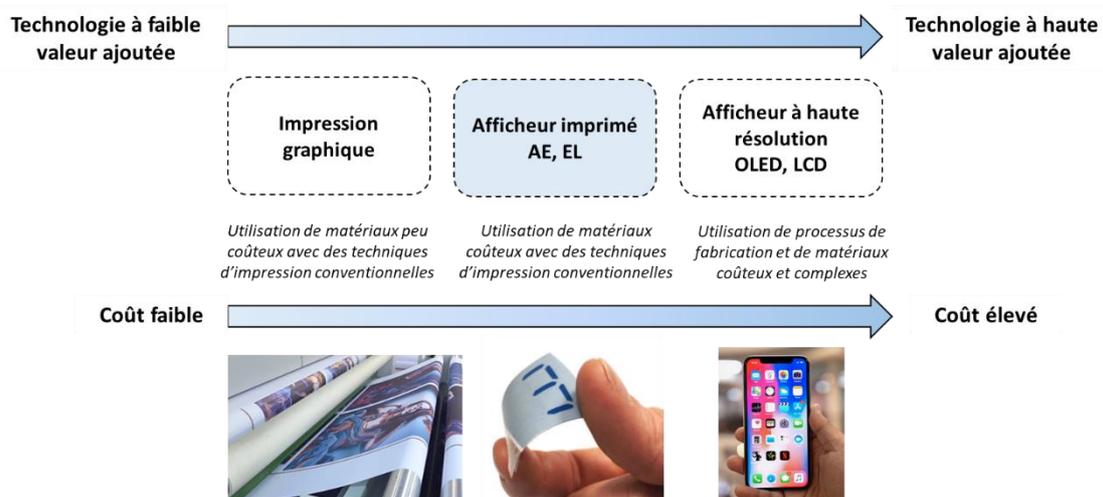


Figure 2. Schéma de comparaison entre les différentes technologies permettant de montrer de l'information visuelle. Une comparaison entre niveau de complexité technologique et du coût est mise en évidence.

III. B. La contrefaçon dans l'Union Européenne et présentation du projet précédent

D'après l'OCDE, à l'échelle internationale en 2016, la valeur des produits de contrefaçon importés s'est élevée à 509 milliards de dollars contre 461 milliards de dollars en 2013, soit une augmentation de 10% en 3 ans, représentant une part de 2,5% sur l'ensemble des échanges à l'échelle mondiale. En Europe, le marché de la contrefaçon atteint 6,8% des importations, en provenance de pays non-membres de l'Union Européenne (UE). Ces chiffres doivent être cependant rehaussés, car n'incluant pas les produits de contrefaçon échangés au sein de l'UE, ni les produits achetés sur internet [25]. Outre la perte économique pour les états et le manque à gagner pour les entreprises, ces produits peuvent s'avérer dangereux car ne respectant pas les normes de sécurité propres à l'UE. La **Figure 3** présente la part des produits contrefaits au sein de l'UE en 2016, les produits les plus contrefaits étant liés au secteur de l'habillement : les chaussures, les vêtements, les articles en cuir (respectivement 22%, 16% et 13%). Puis viennent les produits électroniques (12% des importations), les équipements médicaux (5%) ainsi que les parfums et produits cosmétiques (7%). Enfin les jouets (3%) et bijoux (2%) complètent la liste.

Il existe de nombreuses technologies visant à lutter contre la contrefaçon en ajoutant de la sécurité à un produit grâce à son conditionnement. En général trois niveaux de sécurité sont proposés : (i) les caractéristiques visibles, (ii) non visibles à l'œil nu et (iii) nécessitant des outils scientifiques/spécifiques. Dans la catégorie des technologies visibles, le code barre, le QR code, l'impression d'hologramme, ruban adhésif, de protection à l'ouverture sont en général les techniques les plus simples à reproduire et donc à falsifier. La seconde catégorie concerne principalement l'ajout de couches UV ou papier filigrané. La dernière catégorie concerne des tags chimiques ou biologiques ayant l'avantage de présenter un niveau fort de sécurité. Mais ces derniers sont coûteux et nécessitent des équipements spécifiques pour réaliser l'analyse [26].

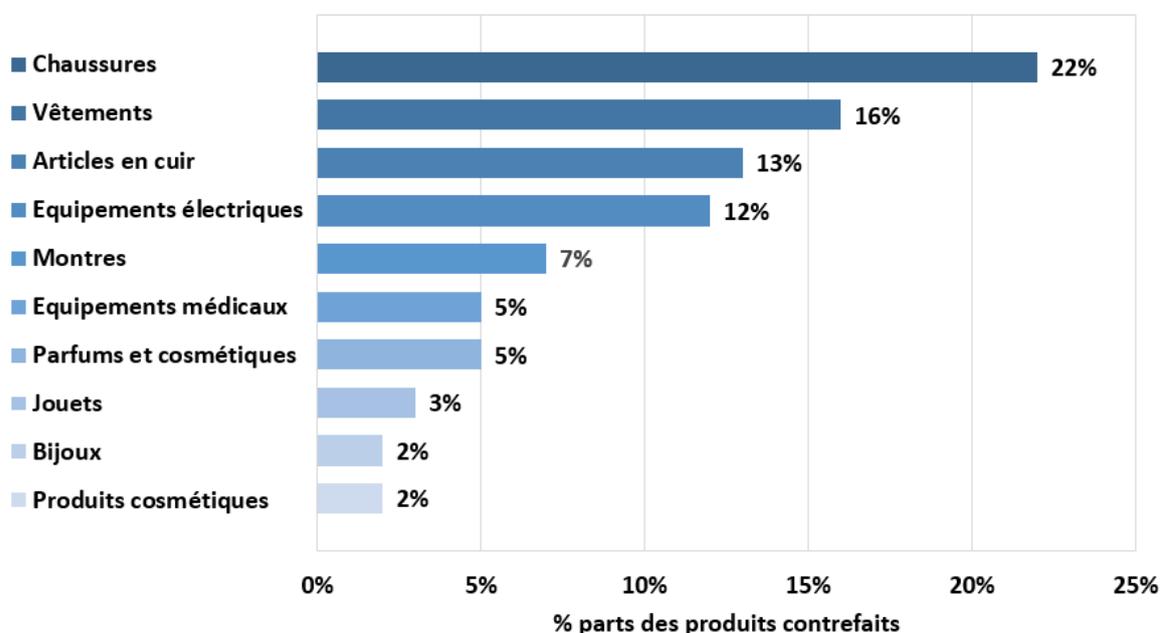


Figure 3. Part des produits contrefaits par catégorie dans l'Union Européenne en 2016 [21].

De ce constat et depuis 2011, l'entreprise Luquet&Duranton et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) développent un AE comme solution anti-contrefaçon qui prendrait la forme d'une étiquette adhésive sur le conditionnement d'un produit. Au cours de précédents travaux, le projet ANR-PEPS (électronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur) [27], un AE a pu être réalisé en laboratoire et relié à une antenne Wi-Fi afin d'activer le changement de couleur avec un téléphone portable par une application spécialement conçue pour lui permettre de communiquer avec l'antenne [28]. Le but était de créer une technologie difficilement falsifiable tout en étant visuelle et vérifiable par un grand nombre de personnes.

Les deux principaux acteurs de cette étude sont :

- L'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) : L'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux est une unité mixte de recherche avec pour tutelles le CNRS (UMR5026), l'Université de Bordeaux et Bordeaux INP. Fort de son expertise scientifique en chimie du solide, en science des matériaux et en sciences moléculaires, ses moyens techniques de synthèse, de mise en forme et de caractérisation des matériaux, l'ICMCB se concentre sur quatre domaines principaux : l'énergie, les matériaux fonctionnels, l'environnement et le développement durable ainsi que les nanomatériaux.
- Le groupe Luquet&Duranton (LD) : société ardéchoise basée à Annonay, fondée il y a plus de 120 ans et spécialisée dans la fabrication et la distribution de façonnés techniques dans les secteurs médicaux, administratifs et industriels. Le groupe possède 4 filiales : Luquet&Duranton, ADvalorem, LD médical et Cauchard.

Les résultats de cette collaboration, suite au projet PEPS, ont conduit à la réalisation d'un dispositif électrochrome (DE) de laboratoire visible sur la **Figure 4**. Cet écran de test est capable de changer de couleur du gris au bleu en 6 secondes grâce à une activation Wi-Fi.



Figure 4. Changement de couleur via une antenne Wi-Fi du dispositif anti-contrefaçon réalisé en 2016.

L'objet de cette thèse a été possible grâce à un nouveau partenariat entre les deux entités avec un financement CIFRE. Ce travail a pour objectif le développement industriel de la technologie sur un substrat papier avec comme idée principale de réaliser une solution anti-contrefaçon. Le projet européen Supersmart (Scale-Up of Printed Electronics Recyclable Smart Materials) présenté dans le paragraphe suivant, a également établi le cadre de cette thèse.

III. C. Supersmart, projet européen pour l'électronique imprimée

De 2018 à 2020, le projet européen Supersmart [29], a visé le développement industriel des encres piézoélectriques et électrochromes ainsi que leur application sur substrat papier. Le projet Supersmart, financé par l'EiT RawMaterials, coordonné par Arkema Piezotech et Fraunhofer Institut a réuni 10 acteurs de 5 pays différents spécialisés notamment dans la fabrication de papier technique, la synthèse de matériaux et leur mise en forme par impression dans le domaine de l'EI. Une partie du projet a concerné l'élaboration de matériaux et dispositifs piézoélectriques, c'est-à-dire des systèmes pouvant générer une réponse en courant avec une action mécanique. Quand bien même les technologies électrochromes et piézoélectriques ne sont pas entièrement similaires en terme de matériaux, de fonctionnalités et d'applications, elles utilisent des procédés de fabrication relativement proches sur substrat papier. Les dispositifs piézoélectriques sont amenés à être utilisés comme détecteur de choc tandis que les DEs sont destinés à la réalisation de dispositifs comme solution anti-contrefaçon.

Le **Tableau 1** résume l'ensemble des missions des différents acteurs du projet Supersmart en fonction de la technologie développée.

Entités	Domaine d'expertise	Rôle dans Supersmart
Arkema-Piezotech (FR) □	Fabrication de polymère fluoré piézoélectrique	Fabrication et formulation de polymère piézoélectrique à l'échelle industrielle
Arjowiggins (FR) □ □	Fabrication de papier technique	Fabrication de support papier pour l'EI et réalisation de démonstrateur fonctionnel
CEA (FR) □	Electronique imprimée, fabrication de dispositif	Réalisation de démonstrateur piézoélectrique fonctionnel
Coatema (DE) □ □	Equipementier pour l'impression sur grande surface	Mise en forme de dépôt sur support papier
FCT Uninova (PT) □	Centre de recherche spécialisé dans la mise en forme de couches minces d'oxydes	Travaux sur le ZTO en tant que redresseur
Fraunhofer-ISC (DE) □ □	Institut de recherche dans le domaine des silicates pour diverses applications	Travaux sur la couche barrière/encapsulation
Joanneum Research Materials (AU) □	Institut de recherche dans le domaine de l'EI sur support flexible	Développement du processus de « poling » du matériau piézoélectrique à grande échelle
Luquet-Duranton (FR) □	Façonneur technique pour l'administratif et le médical	Etude de marché et commercialisation des dispositifs anti-contrefaçon
Université de Bordeaux – ICMCB (FR) □	Centre de recherche spécialisé dans l'étude de la matière condensée	Travaux sur l'élaboration d'encres électrochromes, de prototypes labos ainsi que la caractérisation des AEs
VTT (FI) □ □	Institut spécialisé dans le développement de nouvelles technologies pour l'EI	Développement à l'échelle industrielle des processus de fabrication en R2R des technologies électrochromes et piézoélectriques

Tableau 1. Présentation des différents acteurs du projet européen Supersmart. Pour les acteurs marqués d'un carré orange (□), les travaux sont focalisés sur le détecteur de choc. Pour les acteurs marqués d'un carré bleu (□) les travaux sont focalisés sur le dispositif anti-contrefaçon.

Certains instituts sont donc spécialisés dans la fabrication de dispositif piézoélectrique, d'autres dans la fabrication des AEs. Dans notre cas, les travaux ont ainsi principalement été réalisés en collaboration avec Arjowiggins, Coatema, FCT Uninova et VTT.

La **Figure 5** présente les différentes thématiques et acteurs du projet européen. L'application principale se situe dans le domaine du « Papertronic », combinaison du support papier appliqué à l'électronique.

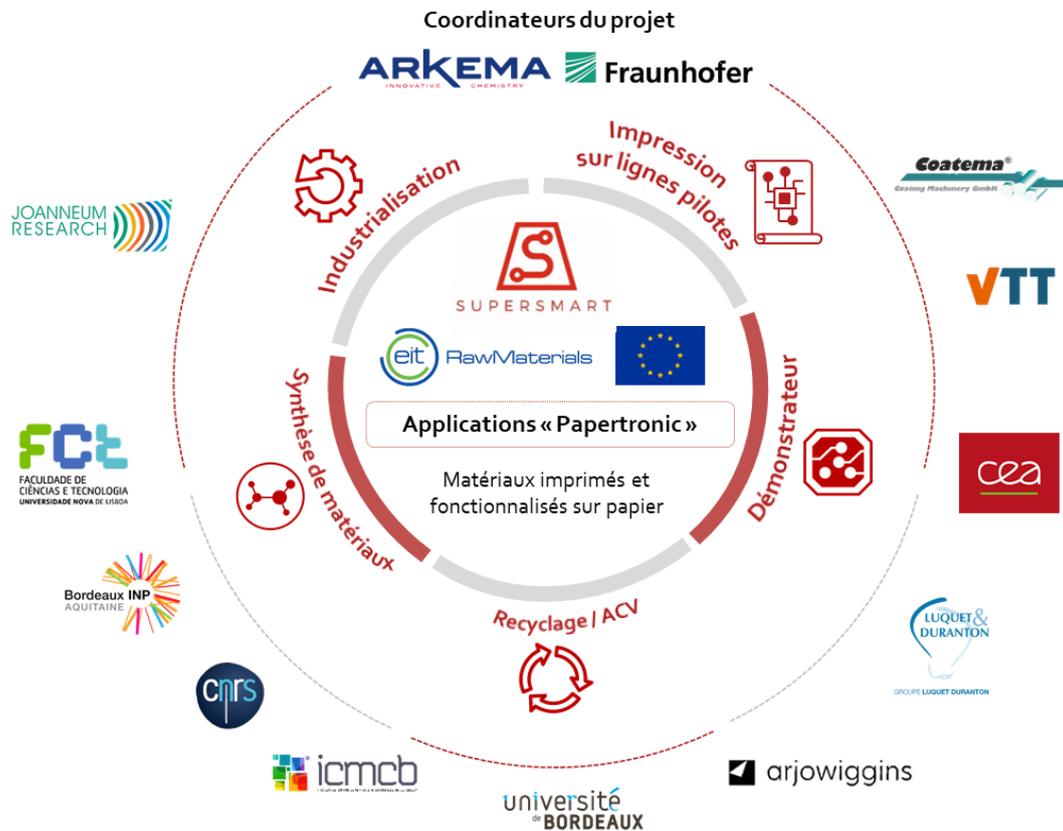


Figure 5. Présentation des domaines abordés associés aux différents acteurs pour le projet européen Supersmart.

III. D. Dispositif anti-contrefaçon basé sur l'électrochromisme

L'un des objectifs du projet Supersmart était de proposer un dispositif qui prendrait la forme d'une étiquette composée d'un AE relié à une antenne NFC (Near-Field Communication, communication en champ proche) et d'un redresseur ou d'une puce, permettant un changement de couleur réversible de l'afficheur directement avec un téléphone portable sans besoin d'aucun autre équipement spécifique. Ainsi si l'étiquette change de couleur, elle garantit l'authenticité du produit créant une relation de confiance entre l'acheteur et son fabricant. Cette solution anti-contrefaçon est simple, visuelle et accessible à tous car le changement de couleur est possible par n'importe quelle personne munie d'un téléphone portable équipé de la fonction NFC comme schématisé sur la **Figure 6**.

Dans l'ensemble de la thèse, nous distinguerons deux termes fréquemment utilisés : l'afficheur électrochrome (AE) et le dispositif électrochrome (DE). L'afficheur représente uniquement la partie qui change de couleur (et ainsi l'ensemble des couches permettant ce changement de couleur). Le DE prend en compte l'AE, la puce et l'antenne NFC comme il est possible de le voir sur la **Figure 6**. Le DE sera donc introduit à partir du **Chapitre 4** de cette thèse.

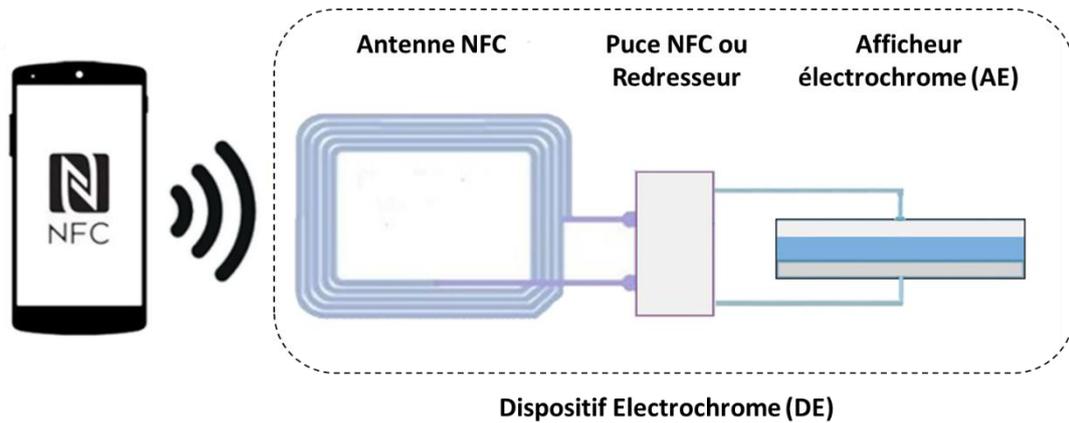


Figure 6. Schéma du dispositif électrochrome DE dont le changement de couleur est activé par la fonction NFC d'un téléphone portable.

Il est estimé que d'ici 2024, 1,6 milliard d'appareils embarqueraient la fonctionnalité NFC [30]. Ce moyen de communication est avantageux en plusieurs points : il permet d'avoir des tags passifs qui ne nécessitent ni énergie pour fonctionner ni couplage préalable, impératif notamment en Bluetooth et en Wi-Fi. Cette dernière technologie utilisée au cours du projet PEPS, permet un large débit de donnée (même si non utile dans notre cas) mais possède un prix assez conséquent pour un dispositif où un coût de fabrication faible est souhaité. D'un autre côté, le NFC est également très compétitif en terme de prix. Ses deux principaux défauts concernent la proximité de l'activation (quelques centimètres ou en contact) et son débit de donnée pouvant être un frein pour certaines applications comme le transfert de données d'un appareil à un autre. La **Figure 7** représente les différentes technologies de transmission de données en fonction de leurs débits et des distances possibles de communication.

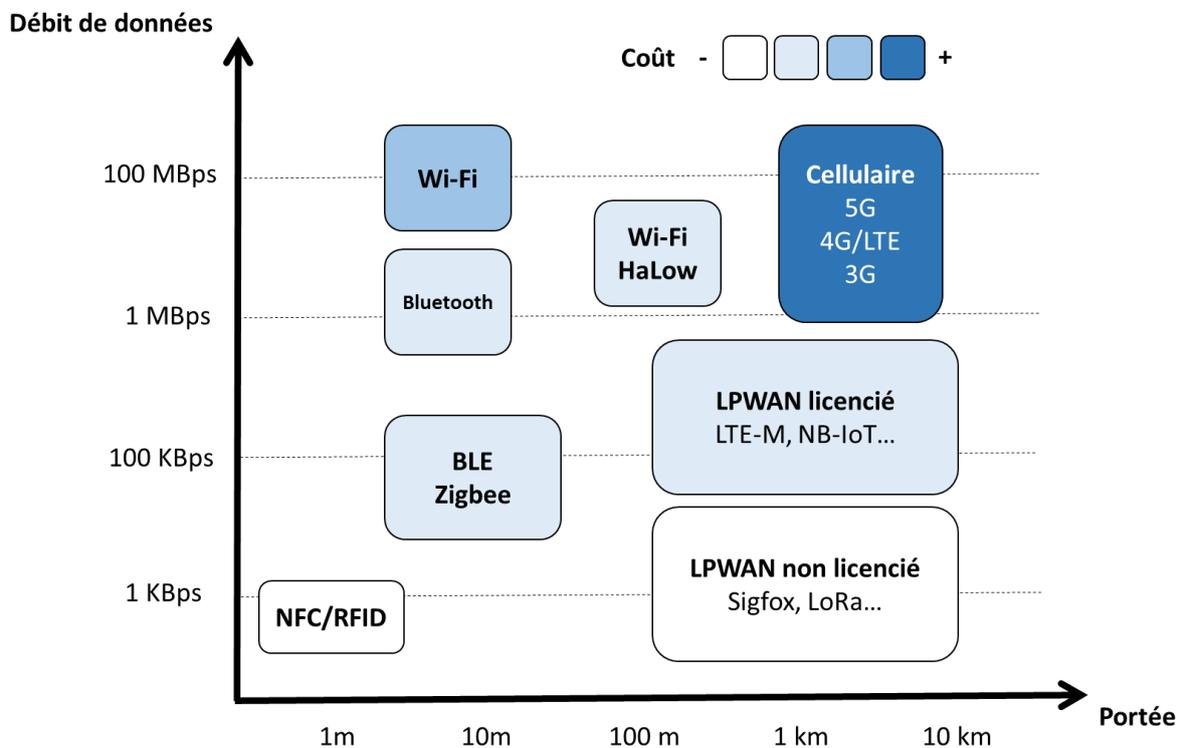


Figure 7. Catégorisation des différents modes de communication visant le transfert de données en fonction du débit et de la portée pouvant être atteinte ainsi que du coût technologique.

III. E. Cahier des charges pour la solution anti-contrefaçon

Au cours de ces travaux de thèse, différents objectifs furent mis en place pour encadrer le travail à l'échelle du laboratoire et industrielle. Plusieurs défis concernant l'industrialisation de la technologie ont dû être levés et seront explicités dans ce manuscrit. Les objectifs de la thèse sont les suivants :

- **Développement de la palette de couleurs des films électrochromes.** Lors des précédents travaux, un seul matériau électrochrome fut utilisé avec un unique changement de couleur possible (du bleu clair au bleu foncé). D'un point de vue marketing et pour plus d'applications, il est primordial de pouvoir moduler la couleur de l'afficheur et de l'adapter en fonction de la demande d'un client (dans une limite de deux à trois couleurs). Un changement de couleur entre deux couleurs distinctes permettra également d'avoir un meilleur contraste visuel et donc une meilleure observation du changement de couleur.
- **Impression de l'ensemble des parties de l'AE sur un unique substrat.** Les afficheurs réalisés au cours des précédents travaux étaient imprimés en deux fois sur deux substrats différents et non dans une succession de couches. Cette façon d'élaborer des afficheurs a l'avantage de simplifier la tâche à l'échelle du laboratoire mais se trouve très complexe à mettre en place à l'échelle industrielle.
- **Changement de couleur visible en quelques secondes.** Un changement de couleur plus rapide est attendu comparé à plus de 5 secondes sur le dernier démonstrateur en date visible en **Figure 4** et sur une surface plus importante. En effet cette surface était cantonnée à 1 cm² au cours des précédents travaux.
- **Changement de couleur de l'afficheur grâce à l'antenne NFC.** Au cours du précédent projet, le changement de couleur a été rendu possible grâce à une antenne Wi-Fi permettant la communication entre un téléphone via une application dédiée et l'antenne du dispositif. Il sera donc impératif de valider l'utilisation du NFC pour l'activation du changement de couleur de l'afficheur.
- **Impression d'AEs à grande échelle.** L'idée est d'ici d'imprimer les AEs en Roll-to-Roll (R2R) et en utilisant des techniques industrielles de l'EI (sérigraphie, flexographie, rotogravure...) contrairement à l'utilisation de techniques à petite échelle ou de laboratoire au début du projet.
- **Réalisation de DEs à bas coût.** L'objectif est de réaliser des dispositifs avec un coût de fabrication individuel de 0,03€ (défini arbitrairement avant le début de la thèse) en optimisant les matériaux et le processus utilisés. Nous allons voir à travers le manuscrit que ce coût est difficilement atteignable au vu de la complexité des matériaux utilisés.
- **Analyse du cycle de vie et recyclage du DE.** Définir l'impact environnemental des matériaux mis en œuvre ainsi que les coûts énergétiques des processus de fabrication utilisés. Une étude sur les possibilités de recyclage des dispositifs a également été menée.

IV. Plan de thèse

La thèse se présente en 5 chapitres :

- **Chapitre 1 : Etat de l'art de l'électrochromisme : des matériaux à leurs caractérisations, de leur mise en forme jusqu'aux processus de fabrication d'afficheurs électrochromes à grande échelle**
 - Cette partie visera à introduire l'électrochromisme dans son ensemble, historique de la technologie, présentation du principe de fonctionnement, le choix et la caractérisation des matériaux utilisés en électrochromisme dans la littérature et dans ce projet. Seront aussi présentées les techniques de mise en œuvre pour la fabrication d'afficheurs aussi bien au laboratoire qu'à plus grande échelle.
- **Chapitre 2 : Choix des matériaux pour l'amélioration des propriétés des couches électrochromes**
 - Ce chapitre visera à présenter les axes d'amélioration des propriétés électrochromes des couches unitaires et des afficheurs en se focalisant sur les matériaux. Le développement de la palette de couleurs sera étudié. Une ouverture à la compréhension des mécanismes de changement de couleur sera également décrite.
- **Chapitre 3 : Réalisation d'afficheurs électrochromes entièrement imprimés – Etude de l'architecture et de l'intégration des matériaux**
 - Dans ce chapitre, les différents processus de fabrication ainsi que le choix des matériaux seront détaillés. Deux architectures ont principalement été étudiées au cours de cette thèse : les architectures verticales et coplanaires.
- **Chapitre 4 : Fabrication de dispositifs électrochromes en feuille à feuille et en rouleau à rouleau**
 - Une fois que l'architecture de l'AE a été validée, la dernière partie de la fabrication concerne l'impression de l'antenne NFC et l'hybridation avec un ajout de la puce NFC, seule partie du dispositif qui n'est pas imprimée. Les processus de fabrication en S2S et R2R ainsi que les caractéristiques des afficheurs seront discutés. L'étude des coûts de réalisation des dispositifs a été faite en parallèle.
- **Chapitre 5 : Analyse du cycle de vie des dispositifs électrochromes**
 - Une dernière partie concerne l'analyse du cycle de vie des dispositifs électrochromes. Cette partie a été réalisée en collaboration avec l'ISM et Arjowiggins France. Elle vise à déterminer l'impact de la synthèse des matériaux et des processus de fabrication des AEs. Selon l'impact des différentes étapes de fabrication, des procédures d'optimisation d'architectures et de substitution de matériaux sont envisagées.

Références

- [1] OCDE, 'IoT measurement and applications', Oct. 2018, doi: <https://doi.org/10.1787/35209dbf-en>.
- [2] K. Barefoot, D. Curtis, W. Jolliff, J. R. Nicholson, and R. Omohundro, 'Defining and Measuring the Digital Economy', p. 25.
- [3] OCDE, 'OECD Digital Economy Outlook 2017'. 2017. [Online]. Available: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/9789264276284-en>
- [4] U. N. E. Programme, 'United Nations Environment Programme 2009 Annual Report', *UNT Digital Library*, Feb. 2010. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc25993/> (accessed Apr. 29, 2020).
- [5] C. G. Granqvist, '20 - Electrochromic glazing for energy efficient buildings', in *Nanotechnology in Eco-efficient Construction (Second Edition)*, F. Pacheco-Torgal, M. V. Diamanti, A. Nazari, C. G. Granqvist, A. Pruna, and S. Amirkhanian, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 467–501. doi: 10.1016/B978-0-08-102641-0.00020-7.
- [6] P. F. Tavares, A. R. Gaspar, A. G. Martins, and F. Frontini, 'Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates', *Energy Policy*, vol. 67, pp. 68–81, 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2013.07.038.
- [7] H. Müller, A. Colley, J. Häkkinä, W. Jensen, and M. Löchtfeld, 'Using electrochromic displays to display ambient information and notifications', in *Adjunct Proceedings of the 2019 ACM International Joint Conference on Pervasive and Ubiquitous Computing and Proceedings of the 2019 ACM International Symposium on Wearable Computers*, London, United Kingdom, Sep. 2019, pp. 1075–1078. doi: 10.1145/3341162.3344844.
- [8] 'Gentex'. <https://www.gentex.com> (accessed Apr. 07, 2020).
- [9] 'La clé du futur : transformer l'expérience consommateur par le biais de l'innovation', *EssilorLuxottica*. <https://www.essilorluxottica.com/fr/la-cle-du-futur-transformer-lexperience-consommateur-par-le-biais-de-linnovation> (accessed Apr. 08, 2021).
- [10] 'Switching Colors with Electricity', *American Scientist*, Feb. 06, 2017. <https://www.americanscientist.org/article/switching-colors-with-electricity> (accessed Apr. 07, 2020).
- [11] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [12] M.-O. Mattsson *et al.*, *Health Effects of Artificial Light*. 2012.
- [13] Y. Wang *et al.*, 'A multicolour bistable electronic shelf label based on intramolecular proton-coupled electron transfer', *Nature Materials*, vol. 18, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0471-8.
- [14] W. Jensen, A. Colley, J. Häkkinä, C. Pinheiro, and M. Löchtfeld, 'TransPrint: A Method for Fabricating Flexible Transparent Free-Form Displays', *Advances in Human-Computer Interaction*, vol. 2019, pp. 1–14, May 2019, doi: 10.1155/2019/1340182.
- [15] M. R. Fernández, E. Z. Casanova, and I. G. Alonso, 'Review of Display Technologies Focusing on Power Consumption', *Sustainability*, vol. 7, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2015, doi: 10.3390/su70810854.

- [16] 'prelonic technologies'. <http://www.prelonic.com/> (accessed Apr. 07, 2020).
- [17] 'Low-Power, Flexible, Eco-Friendly Displays from Rdot Displays', *Rdot Displays*. <https://rdotdisplays.com> (accessed Apr. 07, 2020).
- [18] 'ynvisible - printed electrochromic displays', *ynvisible*. <https://www.ynvisible.com> (accessed Apr. 07, 2020).
- [19] 'Evertiq - Ynvisible acquires electrochromic display company rdot'. <https://evertiq.com/design/48284> (accessed Jul. 06, 2020).
- [20] decochrom, 'Home', *DecoChrom*. <https://decochrom.com/> (accessed Apr. 07, 2020).
- [21] 'Energy Efficiency: Electrochromic Displays vs. E Ink vs. Reflective LCD | Ynvisible'. <https://www.ynvisible.com/news-inspiration/energy-efficiency-electrochromic-displays-e-ink-reflective-lcd> (accessed Apr. 08, 2021).
- [22] G. Chilaya, 'Cholesteric Liquid Crystals: Optics, Electro-optics, and Photo-optics', 2006, pp. 159–185. doi: 10.1007/0-387-21642-1_6.
- [23] M. A. M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger, and R. Anselmann, 'Printable electronics: flexibility for the future', *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 4, pp. 588–597, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200824428>.
- [24] L. Nouvelle, 'Le japonais Joled construit une usine d'assemblage d'écrans Oled fabriqués par impression - Electronique', Apr. 2019, Accessed: Jan. 14, 2021. [Online]. Available: <https://www.usinenouvelle.com/article/le-japonais-joled-construit-une-usine-d-assemblage-d-ecrans-oled-fabriques-par-impression.N828105>
- [25] OCDE and E. U. I. P. Office, 'Trends in Trade in Counterfeit and Pirated Goods'. 2019. [Online]. Available: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/g2g9f533-en>
- [26] D. Bansal, S. Malla, K. Gudala, and P. Tiwari, 'Anti-Counterfeit Technologies: A Pharmaceutical Industry Perspective', *Scientia pharmaceutica*, vol. 81, pp. 1–13, Mar. 2013, doi: 10.3797/scipharm.1202-03.
- [27] 'Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur', *Agence nationale de la recherche*. <https://anr.fr/Projet-ANR-10-RMNP-0002> (accessed Apr. 07, 2020).
- [28] A. Danine, 'Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur', Université de Bordeaux, 2014.
- [29] 'MOTIVATION & IMPACT', *Supersmart Project*. <https://supersmart-project.eu/> (accessed Aug. 19, 2019).
- [30] Bluebite, 'The State of NFC in 2020', *Medium*, Mar. 23, 2020. <https://bluebite.medium.com/the-state-of-nfc-in-2020-2a512e83774b> (accessed Mar. 31, 2021).

**Chapitre 1 : Etat de l'art de
l'électrochromisme : des
matériaux à leurs
caractérisations, de leur mise en
forme jusqu'aux processus de
fabrication d'afficheurs
électrochromes à grande échelle**

I. Histoire de l'électrochromisme

L'électrochromisme a vu le jour grâce aux travaux du Suisse J. Diesbach entre 1704 et 1706 qui travaillait comme confectionneur de peinture à Berlin. Au cours de la fabrication d'un lot de peinture, J. Diesbach fabriqua accidentellement un pigment bleu, qui à l'époque était compliqué à obtenir à grande échelle. Le Bleu de Prusse (BP) était né et fut le premier pigment synthétisé [1]. Nous pouvons donc considérer le Bleu de Prusse, utilisé dans un premier temps comme pigment dans de nombreuses peintures (par exemple : La Grande Vague de Kanagawa – Hokusai 1829-1833 ; La Nuit étoilée – Vincent Van Gogh 1889) comme le premier matériau électrochrome découvert. Cependant, ce n'est qu'en 1978 que les premiers travaux utilisant le bleu de Prusse en électrochromisme ont vu le jour avec les études réalisées par V. Neff [2] ainsi que celles de K. Itaya en 1982 [3] notamment grâce à la mise en forme du matériau en couche mince. En effet, le Bleu de Prusse, de formule $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, passe du bleu foncé à l'incolore par réduction de Fe (III) en Fe (II).

C'est à un autre matériau que sont souvent attribuées les premières découvertes en électrochromisme : l'oxyde de tungstène (WO_3). Dès 1815, le Suédois J. Berzelius observa le passage de la couleur jaune pâle au bleu foncé par réduction du WO_3 lorsqu'un flux d'hydrogène sec sur le WO_3 est appliqué [4]. Ce fut ensuite au tour du chimiste allemand F. Wöhler de s'y intéresser en 1824, au cours de ses travaux avec J. Berzelius, qui était d'ailleurs son directeur de thèse, par action du sodium métallique [5]. Il est également intéressant de noter que F. Wöhler fut le premier chimiste à avoir synthétisé l'urée, composé utilisé dans la fabrication de certains électrolytes (voir la partie II. B. 2.).

Une équipe formée des deux Allemands N. Kobosev et N. Nekrasson, en 1930, a continué à travailler sur la coloration électrochrome de WO_3 [6]. En 1951 c'est au tour de l'équipe de O. Brimm de s'y intéresser [7]. Puis, T. Kraus étudia les propriétés électrochimiques liées à la coloration de WO_3 sous forme de couche mince en 1953 [8] mais ce ne fut qu'en 1969, que S. Deb démontra les propriétés électrochromes des couches minces de WO_3 en appliquant un champ électrique d'une valeur de 10^4 V.cm^{-1} [9]. Deb est ainsi considéré comme le père de l'électrochromisme grâce à son article décrivant le mécanisme de changement de couleur au sein des couches minces de WO_3 [10]. Cependant le terme « électrochromisme » fut décrit pour la première fois 12 ans auparavant, en 1961 par l'Américain J. Platt, nom défini par analogie au changement de couleur par la température (thermochromisme) et par la lumière (photochromisme) [11]. Depuis cette date, de nombreuses avancées ont permis à l'électrochromisme de se développer grâce aux vitrages intelligents et aux afficheurs notamment.

Dans cette étude bibliographique, seront présentées les plus récentes activités dans le domaine de l'électrochromisme. Tout d'abord une présentation des principales familles de matériaux nécessaires à la fabrication des AEs: les matériaux électrochromes, les électrolytes ainsi que les matériaux d'électrodes. Il s'en suivra une étude de la mise en forme de ces matériaux pour la fabrication des AEs à grande échelle et leur caractérisation. Enfin, les architectures pouvant être envisagées pour la réalisation de dispositifs et les raisons du choix de certains matériaux par rapport à d'autres dans le cadre du projet européen Supersmart et de la thèse seront également détaillés.

II. Les matériaux utilisés en électrochromisme

II. A. Matériaux utilisés comme couche électrochrome

II. A. 1. Les matériaux organiques

II. A. 1. a. Les polymères conjugués conducteurs

Malgré les premières découvertes, effectuées au XIX^{ème} siècle par plusieurs scientifiques tels que F. Runge [12] C. Fritzsche [13], J. Lightfoot [14] et H. Letheby [15], qui mirent en lumière l'oxydation de l'aniline en milieu acide, formant ainsi la polyaniline ou noir d'aniline, l'intérêt pour les matériaux polymères conducteurs électrochromes démarra seulement un siècle plus tard [16]. A partir de 1963, l'équipe australienne menée par D. E. Weiss étudia le phénomène de conduction dans le polypyrrole dopé à l'iode préparé par pyrolyse et en publia une série de 3 articles [17], [18], [19]. Ce type de travaux avait démarré dès 1960, avec les travaux de A. Szent-Györgyi et I. Isenberg sur l'étude d'un complexe iode-pyrrole [20]. Cependant ce n'est qu'en 1977 grâce aux travaux sur le polyacétate que l'intérêt pour les polymères conjugués conducteurs pris son envol [21]. Les trois chimistes à l'origine de ces expériences ont été lauréats du prix Nobel en 2000 : A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa [22]. Ils découvrirent que certains polymères pouvaient conduire l'électricité grâce à la présence d'électrons π -conjugués délocalisés sur la chaîne carbonée (**Figure 1.1**).

Plusieurs axes de recherches physico-chimiques se sont alors greffés à cette découverte [23] :

- La synthèse et l'ingénierie de ces matériaux afin d'en contrôler les propriétés physico-chimiques (longueur de chaîne, influence des substituants reliés à la chaîne carbonée...).
- La formulation et leur mise en œuvre pour diverses applications.
- La compréhension des mécanismes de transport électrique de ces polymères.

De nos jours, ces matériaux sont étudiés dans de nombreux domaines notamment dans l'électronique imprimée (EI) et l'élaboration de dispositifs électroniques flexibles : afficheur LCD, OLED, panneau solaire organique (OPV), transistor organique à effet de champ (OFET), capteur [24], [25], [26].

De nombreux polymères conjugués existent, provenant de monomères présentant des fonctions aromatiques ou hétérocycliques, tels que : le pyrrole, le thiophène, le 3,4-(éthylènedioxy)thiophène l'aniline, le furane, le carbazole, l'azulène, l'indole... [28]. Seuls les poly(3,4-éthylènedioxythiophènes), polyanilines et polypyrroles seront présentés en détail car montrant le plus d'intérêt au vu du nombre d'études et de leurs propriétés physico-chimiques pour des applications électrochromes.

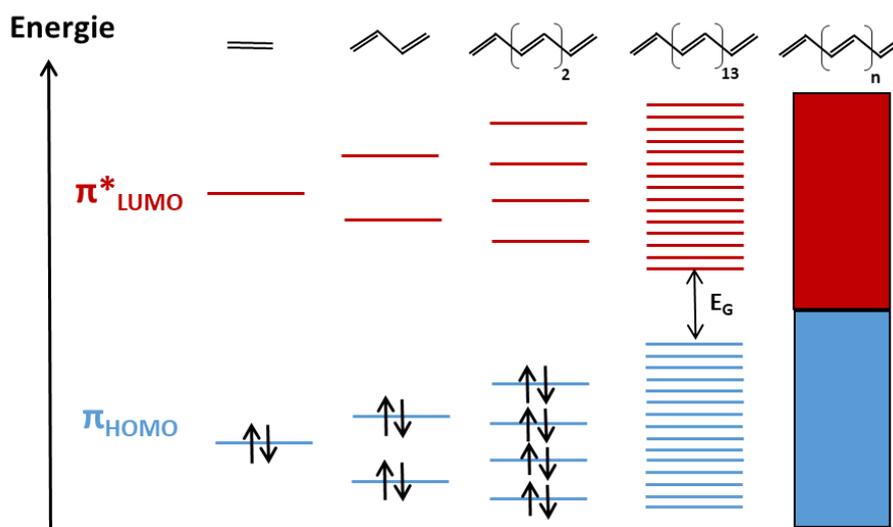


Figure 1.1. Diagramme d'énergie de la bande de valence (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) et la bande de conduction (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) en fonction du nombre d'électrons π -conjugués délocalisés sur la chaîne carbonée. E_G représente la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO, aussi appelée énergie de la bande interdite (band gap energy en anglais). Schéma inspiré et modifié de : M. Rehahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*, Chiu Z , 37 (1), 20, 2003 [27].

II. A. 1. a. i. Le poly(3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT), Le poly(3,4-éthylendioxythiophène):poly(styrènesulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) et le poly(3,4-propylendioxythiophène) (PProDOT)

Le poly(3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT) fait partie de la famille des polythiophènes, famille de polymères particulièrement intéressante en électrochimie pour leur facilité de synthèse ainsi que leur stabilité. L'énergie de la bande interdite du PEDOT est la plus faible dans la famille des poly(thiophènes) avec une énergie de 0,5 eV correspondant à un maximum d'absorption dans le rouge, ceci est rendu possible par la présence de deux atomes d'oxygène donateurs d'électrons adjacents au monomère thiophène [29] (**Figure 1.2 a**).

Le PEDOT est obtenu par polymérisation du monomère EDOT (3,4-éthylendioxythiophène). Le monomère est fabriqué par bromination du thiophène. L'action de polymérisation permet d'obtenir un matériau conducteur et pouvant être mis sous forme de couches minces transparentes susceptibles de remplacer par exemple l'électrode d'indium dopé à l'étain (ITO) (détaillé dans la partie II. C. 3. c. sur les électrodes) dans les cellules solaires organiques et pérovskites. Il peut également être utilisé dans les batteries rechargeables [30] ou comme protection contre la corrosion par exemple [31].

Principal matériau électrochrome étudié au cours de ce projet, le poly(3,4-éthylendioxythiophène):poly(styrènesulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) fait partie des polymères conducteurs les plus étudiés et disponibles à l'échelle industrielle [34], [35] notamment grâce à la gamme Orgacon™ commercialisée par l'entreprise flamande AGFA. Il résulte de la combinaison de deux polymères : le PEDOT chargé positivement et le PSS chargé négativement. Le PSS joue un rôle

important pour la formulation de l'encre grâce à sa solubilité dans l'eau et son pouvoir surfactant : il permet ainsi la processabilité de l'encre pour diverses techniques de dépôt nécessitant des encres aux rhéologies variées (flexographie [36], sérigraphie [37], jet d'encre [38], slot-die [39]...). Nous reviendrons sur les avantages, inconvénients et contraintes de chaque technique de dépôt plus tard dans la bibliographie (voir partie III.). Le PSS est cependant isolant à l'inverse du PEDOT. Les ions PSS⁻ sont présents en excès dans les formulations ayant pour conséquence d'inhiber la conduction des charges entre les zones cristallines de PEDOT. Ainsi, sans pré- ou post-traitement, le PEDOT:PSS disponible commercialement possède une conductivité comprise entre 0,1 et 1 S.cm⁻¹ [40]. Cette conductivité n'est cependant pas suffisante pour remplacer les électrodes transparentes traditionnellement utilisées (ITO, FTO voir partie II.C) qui présentent des conductivités supérieures à 4000 S.cm⁻¹. Toutefois cette conductivité peut être améliorée et atteindre plus de 1000 S.cm⁻¹ grâce à un post-traitement au méthanol [41], et même jusqu'à 1 million S.cm⁻¹ par modification chimique avec du graphène [42]. L'ajout de liquide ionique est également une voie d'amélioration qui pourrait nous être utile car ce type de matériau est déjà utilisé sous forme d'électrolyte dans notre étude [43]. Différents post-traitements ont été essayés depuis, notamment l'ajout de dopant dans le PEDOT:PSS est une voie non négligeable dans l'amélioration de sa conductivité [44]. A ce jour, les mécanismes et origines de l'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT:PSS restent encore flous mais il est supposé qu'une séparation de phase grâce au solvant polaire réduise les interactions coulombiennes entre le PEDOT et le PSS. Il se peut qu'une réorientation des chaînes de polymères ait également lieu en fonction des traitements utilisés [45]. Malgré ses nombreux points positifs, le point noir du PEDOT:PSS concerne sa stabilité : en effet ce mélange de polymères peut souffrir de facteurs environnementaux comme l'humidité, le pH ou la température [46].

La structure polymère et cristalline du PEDOT:PSS est présentée sur la **Figure 1.2 c et d**, adaptée de l'étude de J. Rivnay [47]. Les particules colloïdales de PEDOT après agitation et sonication possèdent une taille variant de 5 à 30 nm. Les domaines riches en PSS possèdent une taille variant de 5 à 15 nm [48].

En électrochromisme, le PEDOT:PSS grâce à une réaction d'oxydoréduction, change de couleur de l'incolore au bleu clair voire du bleu clair au bleu foncé selon la réaction (1.1) dans un milieu électrolytique dont le cation sera noté M⁺ et l'anion A⁻ :



L'épaisseur de la couche ainsi que le potentiel électrique appliqué auront un impact sur le changement de couleur. Ce dernier est induit par une diminution réversible de la densité d'électrons libres dans la structure du PEDOT:PSS, compensée par les ions apportés par l'électrolyte.

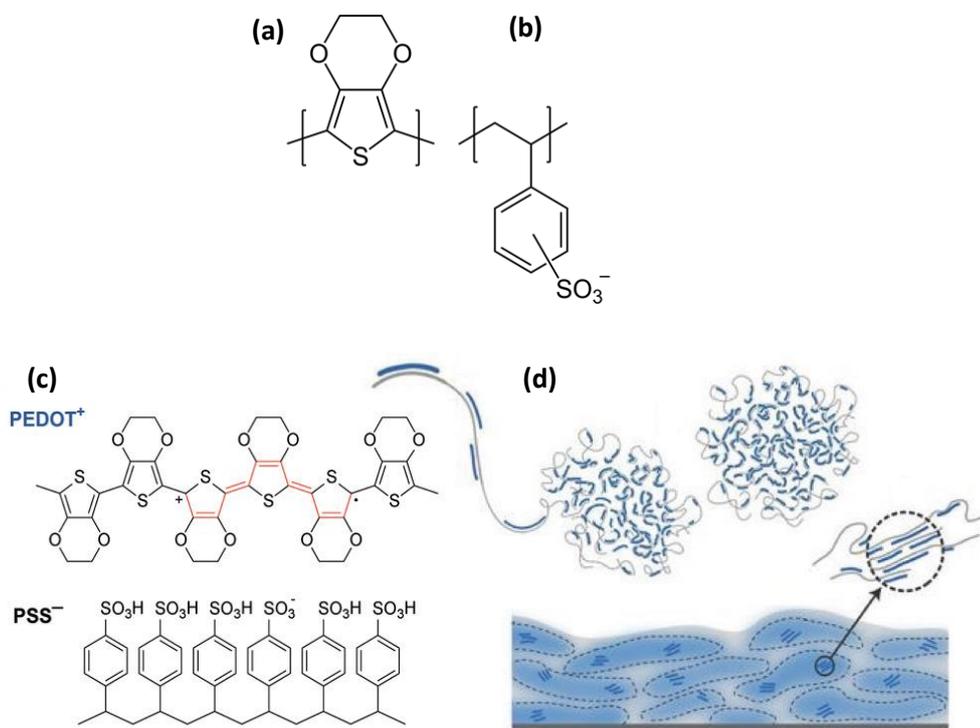


Figure 1.2. Structure chimique du (a) PEDOT, (b) du PSS, (c) du PEDOT:PSS en solution aqueuse formant un gel colloïdal et (d) les domaines riches en PSS (gris), les domaines riches en PEDOT:PSS avec un zoom sur une structure cristalline. L'excès de PSS enveloppe les parties cristallines de PEDOT, la structure ainsi formée consiste en un gel colloïdal en suspension. Le PEDOT:PSS forme un complexe polyionique.

Les mécanismes de transports ioniques au sein du PEDOT:PSS ont été largement moins étudiés que les mécanismes de transports électroniques ; cependant il est possible de déterminer la mobilité ionique au sein du PEDOT:PSS grâce à ses propriétés électrochromes. En effet, E. Stavrinidou a montré une relation entre l'intensité de la lumière transmise à travers la couche entre l'état oxydé et l'état réduit ainsi que la mesure de la mobilité ionique dans un dispositif particulier où la réduction du PEDOT:PSS se fait linéairement selon une longueur L [49]. La mobilité des cations de différentes natures a été déterminée comme H^+ ($3,9 \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), K^+ ($1,4 \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), Na^+ ($9,3 \pm 0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $C_5H_{14}NO^+$ ($4,5 \pm 0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces valeurs sont proches ou supérieures aux mobilités de ces mêmes cations soumises à un champ électrique, mesurées dans l'eau, traduisant bien la conductivité ionique de ces composés dans le PEDOT:PSS.

Le 3,4-propylenedioxythiophène (ProDOT) (**Figure 1.3**) est également utilisé dans de nombreuses recherches académiques pour ses propriétés électrochromes, notamment sa large variété de couleurs en le mélangeant avec d'autres monomères [50], [51]. Il peut également être déposé sous forme d'une couche mince d'une centaine de nanomètres sur une couche de PEDOT:PSS afin de créer une architecture double couche permettant d'améliorer le contraste optique d'un facteur 2 [52].

Cependant le PProDOT au contraire du PEDOT, est solide à température ambiante et n'est pas soluble dans l'eau, ainsi un complexe PProDOT:PSS est difficilement préparable, inhibant grandement l'utilisation de ce matériau à grande échelle pour l'EI [48]. Toutefois une étude réalisée par B. Sikder a démontré qu'en utilisant une solution acide ($\text{pH} = 2$) et une sonication importante, une solution de PProDOT:PSS peut être formulée ouvrant la voie à une fabrication d'AEs à grande échelle utilisant ce matériau [53].

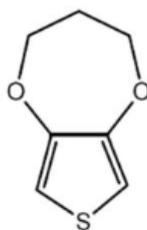


Figure 1.3. Structure chimique du ProDOT, unité de base de la construction du PolyProDOT (PProDOT).

II. A. 1. a. ii. La polyaniline

Premier polymère conjugué ayant montré des propriétés électrochromes, la polyaniline (PANI) est toujours étudiée notamment pour ses bonnes propriétés de conductivité [54] et sa capacité à être modifiée par voie redox ou dopage acide-base, offrant une grande liberté de processabilité et de performance du polymère [55].

La PANI présente l'avantage d'être polyélectrochromique avec 4 couleurs distinctes : jaune, vert, bleu foncé et noir [56] (**Figure 1.4**). Le mécanisme électrochimique de la polyaniline est décrit comme une oxydation en deux étapes, avec un cation radicalaire comme état intermédiaire [57]. Un film de polyaniline est généralement obtenu par électropolymérisation [58] mais des techniques d'impression comme le jet d'encre sont également envisageables [59]. La PANI peut également être obtenue sur support PET/ITO par une combinaison de techniques de voltampérométrie cyclique et galvanostatique. En fonction du potentiel, le film peut aller du transparent ($E = -0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$), au bleu ($E = +1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$) en passant par du jaune ($E = +0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$) et du vert ($E = +0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$) offrant de nombreuses combinaisons de couleurs pour les AEs [60].

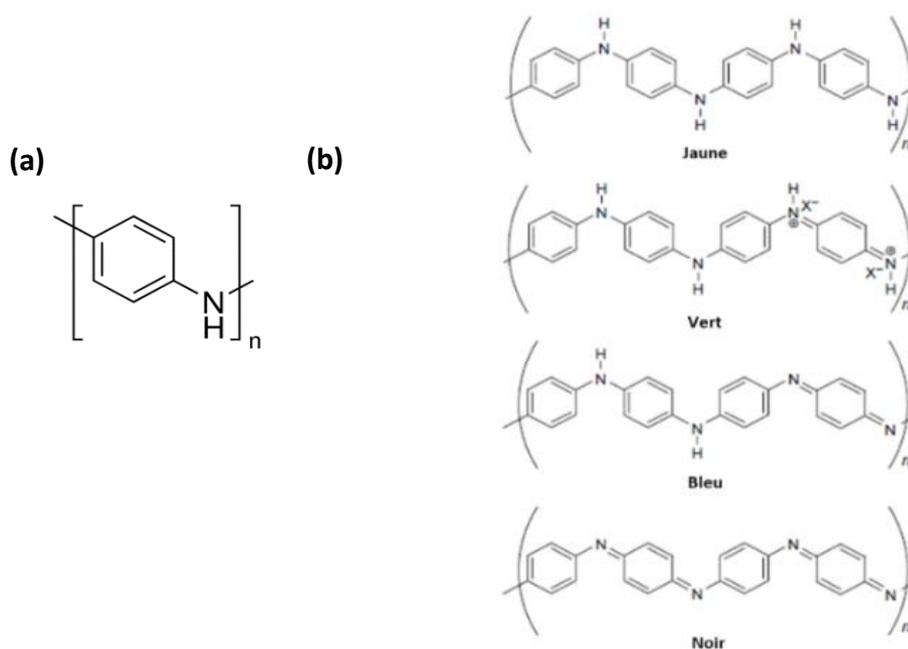


Figure 1.4. (a) Structure chimique de la polyaniline et (b) Différentes formes adoptées par la polyaniline au cours d'une réaction électrochimique entraînant une modification de sa couleur [28].

II. A. 1. a. iii. Le polypyrrole

Etudié dès 1983 par l'équipe d'A. Diaz [61], le polypyrrole (PPy) a bénéficié de nombreux travaux aussi bien pour comprendre son mécanisme électrochimique que pour la modification de la structure par ajout de dopant [62]. Le mécanisme de changement de couleur passe par la formation d'un polaron puis d'un bipolaron en fonction du potentiel appliqué [63] (**Figure 1.5**).

Comme pour le ProDOT, ce polymère offre une large palette de couleurs par combinaison avec d'autres monomères [64], [65] mais souffre d'un processus de fabrication complexe à grande échelle. La méthode standard de dépôt est l'électropolymérisation [66].

Une belle avancée technique a été observée pour les polymères conjugués conducteurs en électrochromisme notamment pour les nombreuses couleurs pouvant être obtenues, la facilité de leur préparation et leur coût modéré. Cependant ces matériaux peuvent souffrir de problèmes de stabilité et d'une mauvaise processabilité à grande échelle, freinant l'industrialisation de cette technologie.

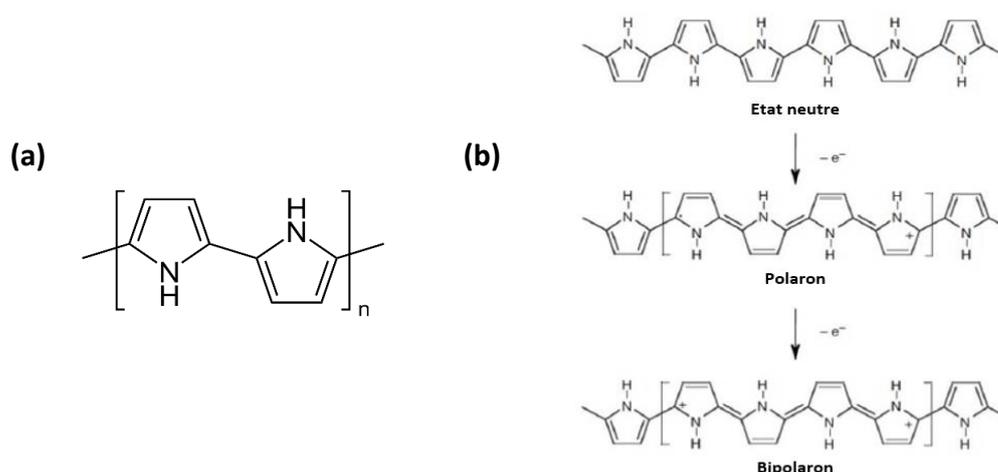


Figure 1.5. (a) Monomère de répétition formant le PPy et (b) Mécanisme d'oxydation du PPy. Les formations de polarons et bipolarons induisent le changement de couleur du matériau [63].

II. A. 1. b. Les viologènes

Les premiers travaux montrant les propriétés électrochromes du viologène ont débuté dès 1933 avec l'étude de L. Michaelis et E. S. Hillin, mettant en lumière la couleur violette du 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridine (méthyle viologène) à l'état réduit [67]. La structure chimique de la famille des viologènes est visible sur la **Figure 1.6**.

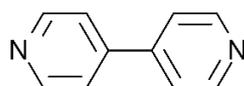


Figure 1.6. Représentation chimique du 4,4'-bipyridine dont les dérivés forment la famille des viologènes.

Cette famille de molécules, principalement utilisée en temps qu'herbicide sous le nom de paraquat, a bénéficié de nombreuses recherches durant les vingt dernières années pour améliorer ses propriétés électrochromes. Elle présente certains avantages comme son coût de synthèse et la simplicité à modifier les groupes chimiques attachés à la fonction principale impactant ainsi les propriétés optiques [68], [69]. Elle peut être incorporée à un polymère [70], à la surface d'une électrode [71] ou dans l'électrolyte d'un AE pour former un système tout-en-un (incorporation de l'électrochrome dans l'électrolyte) [72], [73]. Les viologènes présentent cependant une faible conductivité et stabilité lorsque cyclés électrochimiquement. Le plus gros point noir de cette famille de molécules est sa forte toxicité causée par la capacité de la molécule à former des radicaux libres stables [74], [75]. La **Figure 1.7** montre les différentes structures adoptées par le viologène ainsi que la couleur associée.

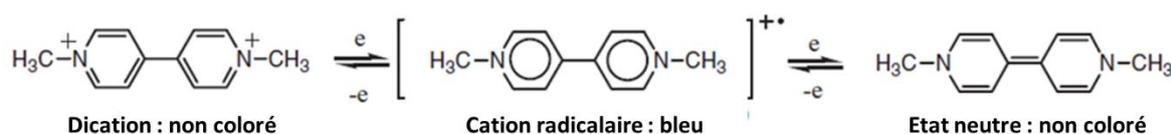
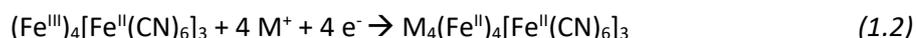


Figure 1.7. Représentation chimique et coloration du méthyle viologène au cours d'une réaction d'oxydoréduction [29].

II. A. 2. Les hexacyanometallates, complexes métalliques et matériaux inorganiques

II. A. 2. a. Les hexacyanometallates

Plus ancien matériau électrochrome et utilisé également en tant que pigment, le Bleu de Prusse (BP) fait partie de la famille des hexacyanometallates dû à sa composition $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Il reste le matériau de la famille des hexacyanometallates le plus étudié au moment de l'écriture de cette thèse [76]. La réaction (1.2) décrit la réduction du BP induisant son changement de couleur.



Le BP peut être utilisé avec une contre-électrode de type oxyde ($\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$) [77] mais il peut également jouer le rôle d'une contre-électrode dans des AEs à base de WO_3 [76].

D'autres éléments de cette famille de matériaux possèdent des propriétés électrochromes et suivent la même réaction chimique de changement de couleur (1.2) : le violet de ruthénium [78] (substitution du Fe^{II} par Ru^{II} $\text{Fe}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$), l'hexacyanometallate de nickel [28] (substitution du Fe^{II} par Ni^{II} $\text{Fe}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]_3$), l'hexacyanometallate de cuivre [79] (substitution du Fe^{II} par Cu^{II} $\text{Fe}_4[\text{Cu}(\text{CN})_6]_3$) pour n'en citer que quelques-uns.

La plupart de ces matériaux sous forme de couches minces sont obtenus par électroréduction, déposées en couche par couche (layer-by-layer) [80].

II. A. 2. b. Le phtalocyanine métallique

Les porphyrines sont les molécules responsables de la couleur dans la famille des phtalocyanines métalliques. Elles prennent la forme d'un hétérocycle complètement aromatique (**Figure 1.8**).

Outre son rôle important dans le métabolisme respiratoire, impliquée notamment dans le transport du dioxygène dans le sang, cette famille de molécules est également utilisée en tant que pigment comme c'est le cas pour le phtalocyanine.

Les phtalocyanines métalliques possèdent de nombreuses applications incluant la catalyse, les capteurs ou les cristaux liquides. L'ion métallique peut se positionner de deux façons différentes : soit au centre de la molécule de phtalocyanine soit en sandwich entre deux molécules de phtalocyanines [81]. Le composé le plus étudié dans cette famille de complexes métalliques est le lutécium bis(phtalocyanine) ($\text{Lu}(\text{Pc})_2$) qui est électrochromique [82], c'est-à-dire qu'il peut changer de couleur plus de deux fois grâce à une oxydation ou une réduction plus intense. Les films obtenus avec ce matériau présentent une très grande stabilité, lorsque cyclés électrochimiquement (fait de passer un nombre de fois important de l'état oxydé à l'état réduit ou inversement) en présence de petits anions comme Cl^- . En revanche des anions plus grands ont pour conséquence de désintégrer le film [83]. Cette famille de molécules présente également un effet mémoire, c'est-à-dire que les films peuvent rester dans un état stable induit grâce à la différence de potentiel électrique sans apport d'énergie extérieure. L'effet mémoire sera souvent discuté dans ce manuscrit. D'autres métaux rares peuvent être utilisés au centre de la structure phtalocyanine [84] ainsi que des métaux de transition (Cu, Zn, Fe...) [28]. Les couches minces électrochromes sont formées par des techniques d'évaporation sous vide, via la méthode de Langmuir-Blodgett ou encore à partir d'une solution [85].

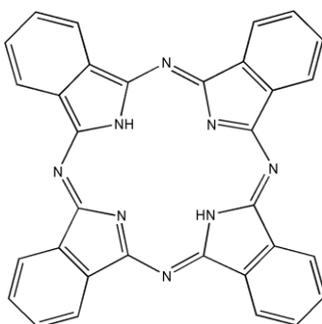


Figure 1.8. Représentation chimique du phtalocyanine, représentant des molécules porphyrines [75].

II. A. 2. c. Les oxydes et hydroxydes métalliques

La famille des oxydes représente une des plus grandes familles de matériaux électrochromes étudiée à ce jour et utilisée dans des applications de type vitrage intelligent notamment car les films de cette famille de matériaux commutent pour la plupart d'un état incolore et transparent à un état coloré (bleached to colored state). La littérature la plus importante concernant ce sujet se trouve dans le « Handbook of Inorganic Electrochromic Materials » publié par C-G. Granqvist en 1995 [8]. Ces oxydes ont l'avantage de pouvoir être déposés en couches minces sur de larges surfaces et possèdent une

grande stabilité électrochimique. Ils se classent en deux grandes catégories, les oxydes à coloration cathodique (i.e. colorés à l'état réduit) et à coloration anodique (i.e. colorés à l'état oxydé). Les conditions de dépôt de ces matériaux représentent souvent un point faible notamment sur des substrats flexibles (papier, plastique) car ils peuvent nécessiter des températures de recuit en général supérieures à 300°C [86]. De plus les techniques de dépôt utilisées sont pour la plupart incompatibles avec les méthodes d'impression. En effet, les méthodes de dépôt mentionnées dans la littérature sont la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique ou encore le sol-gel.

L'équation (1.3) décrit la réaction d'intercalation au sein des oxydes, responsable du changement de couleur avec un changement de valence du métal de transition :



M_yO_z représente l'oxyde électrochrome avec M un métal de transition (par exemple : W, V, Nb, Ni, Ti...) R^+ représente ici un cation de type H^+ , Li^+ , Na^+ etc., se trouvant dans le milieu électrolytique.

II. A. 2. c. i. L'oxyde de tungstène

L'oxyde de tungstène (WO_3) a été le premier et est actuellement le principal matériau étudié en électrochromisme au sein de la famille des oxydes métalliques. Il possède une durée de vie longue sur des milliers de cycles, une réponse en changement de couleur rapide et une efficacité de changement de couleur de 50 cm^2/C (plus ce nombre est important plus le contraste optique est grand entre les états oxydés et réduits pour un faible nombre de charge sur une surface donnée) [87]. Le WO_3 , contrairement au Bleu de Prusse, commute du transparent au bleu foncé, selon l'équation (1.3) dans un milieu électrolytique. La réduction des ions W^{6+} en W^{5+} est responsable du changement de couleur.

Le WO_3 est généralement déposé selon les méthodes traditionnelles utilisées pour le dépôt d'oxyde mais peut également être formulé dans des solvants organiques pour être déposé en voie humide par bar-coater suivi d'un traitement UV, ouvrant une voie possible à l'utilisation de techniques communes à l'électronique organique pour le dépôt de couches minces [88].

Le potentiel électrique à appliquer pour observer un changement de couleur de WO_3 est largement dépendant du milieu électrolytique. Ce changement de couleur est réversible et rapide d'où son utilisation répandue dans notre domaine d'étude [89].

II. A. 2. c. ii. L'oxyde de vanadium

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), surtout utilisé en tant que catalyseur [90] et comme électrode positive dans les batteries lithium-ion [91] montre à la fois une coloration cathodique et anodique. Ce phénomène est rendu possible par l'intercalation/désintercalation de cations dans la structure orthorhombique initiale [92]. Il peut également servir de contre-électrode en combinaison avec un autre matériau inorganique comme WO_3 [93]. V_2O_5 peut être obtenu par synthèse polyol [94] ou en voie sol-gel [95]. Contrairement au WO_3 , V_2O_5 n'est pas incolore une fois déposé, ni même dans son état oxydé mais arbore une couleur orange. Comme pour les matériaux précédemment cités, les

méthodes physiques sont les plus utilisées afin d'obtenir V_2O_5 sous forme de couche mince [96]. Des techniques en voie liquide sont également envisageables : C. Costa et son groupe ont montré la possibilité de fabrication d'AE grâce à une formulation adaptée à la technique jet d'encre [97]. Cet oxyde est notamment étudié pour son effet mémoire [98]. Le mélange hybride PEDOT:PSS – V_2O_5 sera particulièrement étudié dans le **Chapitre 2**.

II. A. 2. c. iii. L'oxyde de niobium

Malgré la découverte des propriétés électrochromes du pentoxyde de niobium (Nb_2O_5) relativement tôt (en 1980) [99], Nb_2O_5 ne bénéficie pas de la même attention comparé aux oxydes précédemment cités. L'oxyde de niobium se présente comme un oxyde métallique, utilisé notamment pour ses propriétés de stockage d'énergie [100]. Comme WO_3 , Nb_2O_5 possède une bonne transparence mais une efficacité de changement de couleur plus faible ($20 \text{ cm}^2/\text{C}$) qui peut s'avérer utile lorsque utilisé en contre-électrode d'un autre matériau électrochrome dans un dispositif car ayant un impact chromatique faible [101].

Une étude a montré qu'un oxyde de niobium amorphe pouvait être utilisé et recuit à 150°C grâce à une lampe UV-Ozone ouvrant de nouvelles possibilités sur support flexible [86]. Les films obtenus par pulvérisation cathodique sont majoritairement étudiés pour ce matériau avec des recherches de complémentarité avec WO_3 afin d'améliorer la durabilité, l'efficacité de couleur et la modulation optique du dispositif final [102].

II. A. 2. c. iv. Autres oxydes de cette famille et résumé

D'autres oxydes présentent des propriétés électrochromes tels que l'oxyde de titane (TiO_2) [103] utilisé aussi en tant que couche d'injection (voir II. A. 3. Hybride), l'oxyde de nickel (NiO) [104] ainsi que des hydroxydes avec l'hydroxyde d'iridium ($Ir(OH)_3$) ou l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) et l'hydroxyde de cobalt ($Co(OH)_2$) comme principaux exemples [8], [105].

Le **Tableau 1.1** résume les différents oxydes utilisés en électrochromisme. Ces matériaux, au vu de leur mise en forme par voie physique, de certains éléments critiques (W, Nb) ou composés toxiques (NiO , V_2O_5) sont généralement utilisés pour des applications à forte valeur ajoutée telles que les vitrages intelligents mais rarement pour des AEs où la fabrication d'un grand nombre d'unités est recherchée.

Oxydes	Hydroxydes	Couleur état oxydé	Couleur état réduit
WO ₃		Incolore	Bleu foncé
Nb ₂ O ₅		Incolore	Bleu
V ₂ O ₅		Orange	Vert → Bleu
NiO		Marron	Incolore
	Ir(OH) ₃	Bleu foncé	Incolore
	Ni(OH) ₂	Marron	Incolore/Bleu pâle
	Co(OH) ₂	Bleu	Rose

Tableau 1.1. Exemples d'oxydes et hydroxydes utilisés sous forme de couches minces en électrochromisme avec le changement de couleur associé.

II. A. 2. d. Les hydrures métalliques

La famille des hydrures de formule MH_x avec M un composé métallique, possède également des propriétés électrochromes. Ce sont notamment des hydrures de terres rares (Y, Pa, La...) qui sont utilisés en électrochromisme [106]. Une transition vers l'état métallique est associée au changement de propriétés optiques. C'est l'yttrium en couche mince qui, en présence d'hydrogène, fut le premier matériau où le changement entre un état réfléchissant la lumière et un état transparent fut observé [107]. En effet, l'hydrure YH₂ possède un comportement métallique avec un effet miroir, alors qu'YH₃ possède un comportement isolant et transparent [108]. L'avantage de ce matériau concerne sa rapidité de commutation et est utilisé dans les miroirs commutables.

II. A. 3. Les matériaux hybrides

Un matériau hybride est constitué d'une composante inorganique et d'une composante organique (éléments inorganiques dans une encre polymère par exemple). Dans les hybrides, au moins un des deux matériaux est électrochrome, mais l'un d'eux peut uniquement servir de support ou permettre un changement de couleur [109]. Ainsi ces matériaux permettent de développer la palette de couleurs disponible pour un matériau électrochrome en jouant sur la complémentarité de couleur propre aux deux matériaux ainsi que sur leur couleur à l'état oxydé ou réduit. Il existe également des études où le matériau inorganique est utilisé comme couche injectrice de charge dans le matériau électrochrome, comme c'est le cas dans l'étude de Kim *et al.* où le TiO₂ est combiné avec le PEDOT:PSS afin de créer une hétérojonction pour améliorer l'interface avec l'électrolyte et ainsi diminuer le temps de commutation [110]. Les matériaux hybrides ont été utilisés dans notre étude, comme décrit au **Chapitre 2** car ils permettent de facilement changer la couleur du matériau électrochrome sans impacter le processus de fabrication ou les performances. De nouvelles fonctionnalités comme l'effet mémoire peuvent être apportées en fonction des matériaux utilisés.

II. B. Matériaux utilisés comme électrolyte

Un électrolyte a la capacité de conduire les ions mais pas les électrons. Il peut être sous forme liquide, solide, voire semi-solide selon les applications. Dans cette partie sera détaillée une liste non exhaustive des électrolytes majoritairement rencontrés dans la littérature pour des applications en électrochimie : batteries, piles à combustible et surtout dans notre cas, pour des systèmes électrochromes.

II. B. 1. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) se caractérisent comme des sels fondus [111], liquides en-dessous d'une certaine température, en fonction des définitions inférieure à 100°C mais parfois la température de fusion peut être bien inférieure à la température ambiante. Les premiers travaux ont eu lieu en 1888 par S. Gabriel et J. Weiner [112], qui utilisèrent le nitrate éthanolamine, liquide entre 52°C et 55°C. Ce n'est qu'en 1914 que P. Walden travailla avec des matériaux liquides à température ambiante [113]. Cette nouvelle classe de matériaux ne fut développée industriellement que 20 ans plus tard dans le domaine de la cellulose [114]. Le terme fut généralisé en 1943 par R. Barrer [115] sous le nom de « fondus ioniques ». Les liquides ioniques ont une large gamme d'applications en tant que solvant mais également en tant qu'électrolyte [116]. Les cations et anions peuvent être modifiés au sein du liquide ionique afin de moduler les propriétés physico-chimiques. D'autres avantages concernent leur stabilité en température ainsi que leur pression de vapeur très faible [117]. Cependant du fait de ce dernier point, il est parfois difficile d'obtenir un matériau pur à faible coût, car il devient difficile d'évaporer certaines espèces présentes dans le mélange [118].

Les liquides ioniques ont été principalement utilisés au cours de ce projet pour leur stabilité dans une large gamme de potentiels. Cet aspect est utile pour des matériaux avec des colorations nécessitant des plages de potentiels étendues, en particulier les oxydes étudiés au sein de notre groupe (comme le V_2O_5 par exemple) [119]. De plus les liquides ioniques disposent d'une conductivité ionique supérieure à celle des polymères électrolytes ($\sigma_i < 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante) même si cela dépend fortement des cations et anions constituant l'électrolyte [120]. De nombreux cations peuvent être choisis pour réaliser des liquides ioniques comme : le pyridinium, l'imidazolium, le pyrrolidinium, l'ammonium... A ce cation il faut ajouter un anion de nature organique ou inorganique : tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), triflate (CF_3SO_3^-), bis(trifluoromethanesulfonyl imide) ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) [121]. Un exemple de combinaison entre un cation et un anion formant un liquide ionique, le 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (EmimTFSI) est schématisé en **Figure 1.9**.

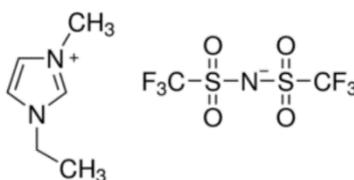


Figure 1.9. Structure chimique de EmimTFSI, exemple de liquide ionique.

De nombreux groupes de recherche utilisent les liquides ioniques en tant qu'électrolyte pour des travaux sur l'électrochromisme en raison des nombreuses qualités citées précédemment [122], [123], [124] ; les liquides ioniques peuvent être également employés pour la synthèse de matériaux électrochromes [125].

Cette famille de matériaux peut être utilisée à la fois comme électrolyte dans une cellule à 3 électrodes mais également dans l'élaboration d'AE en y incorporant un photopolymère ou thermodurcissable, comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [126]. Cette partie sera détaillée dans la partie II. B. 5 de ce chapitre.

II. B. 2. Les solvants eutectiques profonds

Sous-famille de la classe des liquides ioniques, les solvants eutectiques profonds (SEP), liquides à température ambiante comme les LIs, sont définis comme des mélanges de deux ou trois composés. Ce mélange peut former des liaisons hydrogène entre espèces et ainsi former un eutectique, c'est-à-dire que le mélange est liquide à une température de fusion minimale, se comportant comme un corps pur de ce point de vue [127].

L'équipe d'A. Abbott fut pionnière dans la découverte des SEPs en mélangeant du chlorure de choline à de l'urée [128], [129]. Ils remarquèrent qu'en combinant ces deux composés en proportion massique 1:2 (urée, $T_{\text{fusion}} = 133^{\circ}\text{C}$) en présence d'éthylène glycol et de glycérol, un eutectique ayant une température de fusion de 12°C pouvait être obtenu. Les SEPs peuvent être classifiés selon plusieurs types présentés dans le **Tableau 1.2**.

Type	Mélange eutectique
I	Sel quaternaire + Chlorure de métal
II	Sel quaternaire + Chlorure de métal hydraté
III	Sel quaternaire + Donneur de liaison hydrogène
IV	Chlorure de métal hydraté + Donneur de liaison hydrogène

Tableau 1.2. Les différents types de SEPs pouvant être obtenus en fonction du mélange eutectique choisi [130].

Malgré leur non-volatilité, utile au cours de processus industriels car ne dégageant pas de solvant toxique, les liquides ioniques sont tout de même composés de cations/anions potentiellement toxiques [131], [132]. Ainsi les solvants eutectiques profonds sont souvent cités comme étant moins dangereux pour l'homme et l'environnement comparés aux LIs. Cependant ces notions restent à relativiser en fonction de quels éléments sont utilisés pour former le SEP [133].

Comme pour les liquides ioniques, les SEPs peuvent servir à la synthèse de matériaux électrochromes (polymères conjugués comme le PEDOT [134] et oxydes métalliques comme le NiO [135]). Ils peuvent

aussi être utilisés en tant que milieu électrolytique dans une configuration en 3 électrodes [136] ou en dispositif complet [137]. Leurs propriétés varient en fonction de la composition du mélange, il est ainsi possible d'obtenir des conductivités supérieures à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [138]. Le développement des SEPs est relativement récent en électrochromisme, il est ainsi difficile de pointer les limites de leur utilisation pour le moment.

II. B. 3. Les électrolyte solides polymères

Les électrolytes solides polymères (ESP ; Solid Electrolyte Polymer (SPE)) tendent à se développer de plus en plus notamment dans le secteur des batteries grâce à la haute densité d'énergie pouvant être obtenue, une plage de stabilité en température plus élevée ainsi que pour des raisons de sécurité comparés à la technologie lithium-ion très répandue au cours des dernières décennies. Cette nouvelle génération de batterie, utilisant les ESPs, se nomme « batterie tout-solide ». Cependant l'industrialisation de cette technologie prometteuse est encore en cours et présente également certains inconvénients, notamment du point de vue du coût [139], [140].

Les électrolytes polymères sont souvent désignés sous l'appellation de membrane conductrice d'ions, ils présentent des conductivités ioniques inférieures à d'autres électrolytes ($\sigma_i < 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) à température ambiante. Ces matériaux sont formés comme des complexes entre un ion (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ...) et un matériau polymère. Le premier polymère utilisé dans ce domaine fut le PEO en 1973 [141] et la première membrane fut étudiée en 1979 en créant un complexe entre un sel de lithium et du polyéthylène glycol [142]. Il existe plusieurs familles d'électrolytes utilisant des polymères comme base de fabrication : les complexes polymères – sels plastiques, les électrolytes à base de gels polymères et les électrolytes polymères – composites [143]. Ces derniers types d'électrolytes seront détaillés dans la partie II. B. 5. De nombreux polymères peuvent être utilisés pour créer une membrane autre que le PEO : le PPO [144], le PVAc [145], le MEEP [146] etc. A ces matériaux polymères, des études ont montré que l'ajout de plastifiant, tel que le carbonate d'éthyle, le carbonate de propylène ou le polyéthylène glycol permettent d'augmenter la conductivité ionique jusqu'à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [147], [148].

Les sels utilisés comme conducteurs d'ions sont également nombreux : lithium perchlorate (LiClO_4), lithium triflate (LiCF_3SO_3), lithium tétrafluoroborate (LiBF_4), lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), potassium triflate (KCF_3SO_3), potassium tétrafluoroborate (KBF_4), potassium perchlorate (KClO_4), ammonium hexafluorophosphate (NH_4HCO_2) [143],[150], [151], [152], [153]. En électrochromisme, les électrolytes solides polymères sont utilisés pour la caractérisation de couches minces ou dans la fabrication d'AEs [154], [155].

II. B. 4. Les électrolytes solides inorganiques

Les électrolytes solides inorganiques ont de très bonnes propriétés mécaniques et possèdent des conductivités ioniques semblables aux électrolytes liquides à température ambiante ($\sigma_i > 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Ils peuvent être soit conducteurs de cations ou d'anions. Il existe plusieurs formes d'électrolytes solides (pérovskite, NASICON, structure de type garnet, électrolyte à base de sulfide...) [156]. Cependant,

hormis quelques recherches ponctuelles, utilisant le LiPON par exemple [157], il n'est pas commun d'utiliser ce genre d'électrolyte en électrochromisme, cette famille de matériaux est plus utilisée en tant que couche mince dans les piles à combustible et les batteries Li-ion.

II. B. 5. Les gels, électrolytes semi-solides et électrolytes composites

Les électrolytes gels, semi-solides et composites sont majoritairement utilisés dans l'élaboration d'AE. En fonction du polymère ajouté, le processus de polymérisation sera différent et correspondra à des performances et des procédés de fabrication différents. L'élaboration de ce type d'électrolyte peut se faire à la fois avec des liquides ioniques, des solvants eutectiques profonds ou encore des électrolytes polymères solides.

II. B. 5. a. Agent plastifiant

II. B. 5. a. i. Matériaux utilisés

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) peut être mélangé au liquide ionique [51] et à un électrolyte polymère [159], [160]. A l'échelle du laboratoire, le PMMA mélangé au liquide ionique permet d'obtenir un électrolyte semi-solide pour l'élaboration d'afficheurs [126]. La formulation obtenue, présentée de nombreuses fois dans la littérature, a l'avantage d'être transparente [161]. De plus, le mélange PMMA et LI possède une bonne conductivité ionique [162], [163]. Cependant plus la concentration de PMMA augmente, plus la conductivité ionique de la « membrane » électrolytique diminue passant d'une conductivité de 3,5 mS/cm à 0,3 mS/cm lorsque la proportion de PMMA passe respectivement de 0 %masse (%m) à 30 %m avec du 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BmimTFSI).

Le mélange liquide ionique/PMMA a été optimisé en fonction des performances et du processus de fabrication des AEs au cours de la thèse de S. Duluard. Il contient les proportions (en masse) suivantes : 60 %m de liquide ionique et 40 %m de PMMA dans du butanone. En parallèle du PMMA, d'autres thermodurcissables peuvent être utilisés pour la fabrication de dispositif : le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polyacrylonitrile (PAN), le polychlorure de vinyle (PVC) [164].

II. B. 5. a. ii. Processus de collage au solvant

La dissolution du PMMA dans du butanone est primordiale permettant le processus de collage au solvant [165]. Cette technique consiste à rajouter un solvant permettant de rendre plus ductiles les thermodurcissables de faible cristallinité afin de faciliter la liaison entre polymères et permettre le durcissement de l'électrolyte lorsqu'une pression y est appliquée. Le choix du solvant est primordial :

en fonction de sa volatilité, le durcissement se fait plus ou moins rapidement. La **Figure 1.10** schématise le processus de collage au solvant appliqué au cas du liquide ionique majoritairement utilisé au sein de notre équipe, le EmimTFSI.

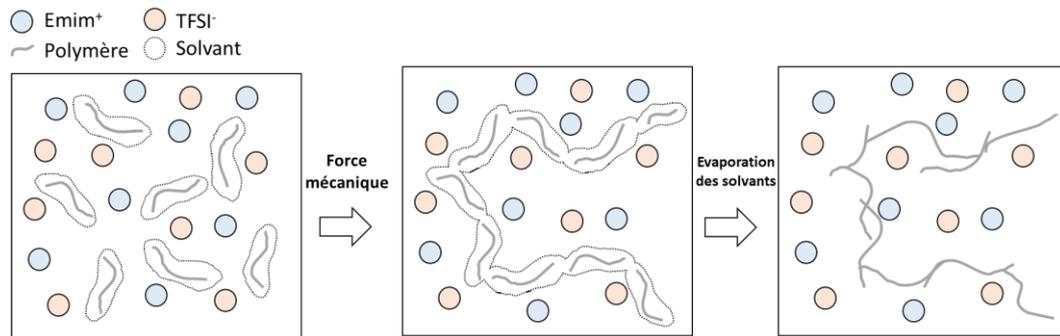


Figure 1.10. Schéma du processus de collage au solvant dans un mélange contenant du liquide ionique EmimTFSI et du PMMA dissout dans de la butanone.

C'est grâce à ce mécanisme qu'il est possible d'utiliser le mélange liquide ionique en présence de PMMA dissout dans de la butanone pour la fabrication d'AE. L'électrolyte agit comme une colle entre les deux parties composant l'afficheur. Cette technique de fabrication peut s'avérer utile pour la réalisation rapide d'afficheurs en laboratoire. Elle trouve une limite à plus grande échelle car un processus de lamination sans contrôle de la polymérisation est difficilement réalisable.

II. B. 5. b. Photopolymérisation

Le processus de photopolymérisation est primordial dans l'industrialisation de la technologie. En effet cette méthode de polymérisation permet d'obtenir un bon contrôle du durcissement de l'électrolyte tout en assurant une étape non thermique à la fabrication des AEs. De nombreux travaux ont montré la preuve de concept de fabrication d'AEs en utilisant une photopolymérisation de l'électrolyte [166], [167]. Il existe deux mécanismes permettant la photopolymérisation dépendant du type de photoinitiateurs et des monomères/oligomères réactifs. Les photoinitiateurs peuvent être radicalaires ou ioniques. Les deux mécanismes peuvent se résumer à la **Figure 1.11** correspondant à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel. L'exemple de EmimTFSI comme liquide ionique a été choisi pour illustrer la photopolymérisation dans notre cas.

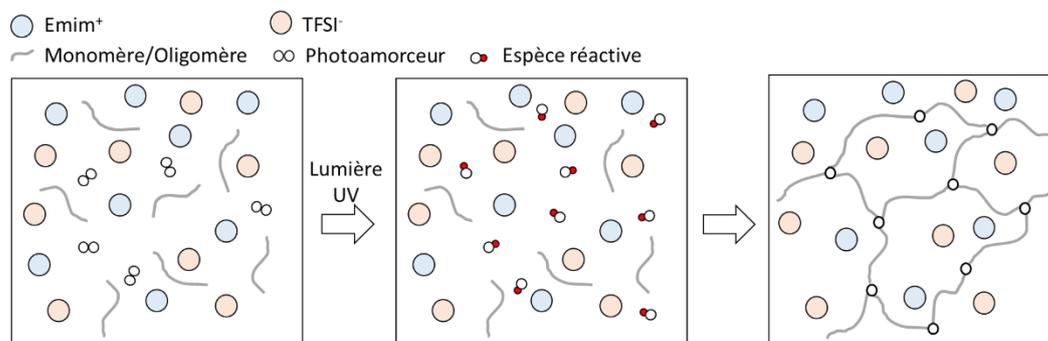


Figure 1.11. Schéma du processus de photopolymérisation au sein du liquide ionique.

II. B. 5. b. i. Photopolymérisation radicalaire

Cette photopolymérisation est la plus utilisée, elle fait intervenir des espèces de la famille des acrylates offrant ainsi un large choix possible de monomères et oligomères réactifs. Le choix des monomères/oligomères utilisés va dépendre des propriétés souhaitées, notamment en terme d'adhésion et de propriétés mécaniques. La photopolymérisation radicalaire permet une réaction rapide des espèces avec la lumière UV par formation des radicaux libres ayant une réactivité importante et permettant ainsi l'amorçage de la réaction chimique. Elle peut cependant souffrir de quelques défauts comme l'inhibition à l'oxygène ainsi qu'un arrêt de la polymérisation lorsque le film obtenu n'est plus exposé à une lumière UV [168].

II. B. 5. b. ii. Photopolymérisation ionique

Dans ce cas, les photoinitiateurs peuvent être de deux types : cationique ou anionique (relativement rare). Les espèces absorbent la lumière UV afin de générer des espèces ioniques susceptibles d'enclencher la réaction de polymérisation. Les principaux polymères utilisés sont des époxydes, des éthers vinyliques et des éthers propényles [169].

Les avantages de la photopolymérisation ionique en comparaison de la photopolymérisation radicalaire sont nombreux : pas d'inhibition à l'oxygène, peu sensible à l'eau, continuité de la polymérisation après exposition à la lumière [169]. La couche photopolymérisée possède de meilleures propriétés mécaniques et d'adhésion au substrat [170]. La photopolymérisation ionique est notamment utilisée dans des processus de photolithographie.

Cependant le coût des initiateurs ioniques est souvent un frein à leur utilisation expliquant le plus large emploi de la photopolymérisation radicalaire.

II. B. 5. c. Les électrolytes composites

Une méthode couramment employée dans l'élaboration d'électrolyte performant consiste à incorporer une nouvelle espèce au sein de l'électrolyte (liquide ionique, électrolyte solide polymère...) afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques [171] comme l'augmentation de la conductivité ionique et l'optimisation de l'interface électrolyte/électrode ou électrolyte/composé électrochrome [172]. Ces additifs sont ajoutés en faible pourcentage massique par rapport au composé électrolytique. Ils prennent souvent la forme d'un oxyde comme Al_2O_3 , SiO_2 ou MgO . Les propriétés du composite vont dépendre de la nature chimique de l'additif ainsi que de la taille des particules et de la quantité présente dans le mélange.

L'oxyde de titane (TiO_2) permet le blanchiment de l'électrolyte et ainsi de créer un fond blanc en fonction de l'architecture utilisée. Cet aspect peut s'avérer être un défi comme expliqué dans la partie V de l'étude bibliographique. A hauteur de 10 %m dans l'électrolyte il permet une bonne processabilité tout en gardant une bonne conductivité ionique de l'électrolyte [154], [173]. Des travaux au

laboratoire ont montré que l'ajout de TiO_2 dans un électrolyte à base de EmimTFSI et de PMMA a permis d'obtenir des valeurs de contraste optique au-dessus de 20 [109], ce qui correspond à un changement de couleur bien visible comme présenté dans la partie IV de ce chapitre. La proportion de TiO_2 nécessaire pour l'optimisation des performances des AEs à architecture simple est discutée en **Annexe C**.

Ces additifs peuvent également posséder des propriétés électrochromes comme c'est le cas pour le viologène, on parle alors de système tout-en-un (all-in-one system) [174]. Le grand avantage de cette technique est de limiter le nombre de couches nécessaires à la construction du dispositif car n'incluant potentiellement que deux électrodes et un mélange électrolyte/électrochrome. Tous les matériaux ne sont toutefois pas compatibles, en particulier les plus conducteurs pour cause de courts-circuits possibles entre les deux électrodes en fonction de l'architecture choisie pour les afficheurs.

II. C. Les matériaux utilisés comme électrode

II. C. 1. Préambule

Avant de lister les électrodes et leur intégration dans un système électrochrome, il est nécessaire de discuter de l'architecture adoptée pour la construction d'AEs. Ces travaux reposent sur le socle du projet PEPS présenté dans l'introduction, qui a permis la fabrication d'AE comme solution anti-contrefaçon. L'architecture développée (**Figure 1.12**) sert de référence pour ce projet.

Dans le but de minimiser le nombre de couches et afin de faciliter la fabrication d'AEs et de réduire leur coût, il est possible d'utiliser un matériau électrochrome conducteur comme électrode. Cette couche active a donc un double rôle comme expliqué dans la partie II. C. 3. e, « Matériau électrochrome utilisé en tant qu'électrode ». Cette preuve de concept a été démontrée au cours de la thèse réalisée à l'ICMCB par A. Danine. Ces travaux ont conduit à un brevet [175].

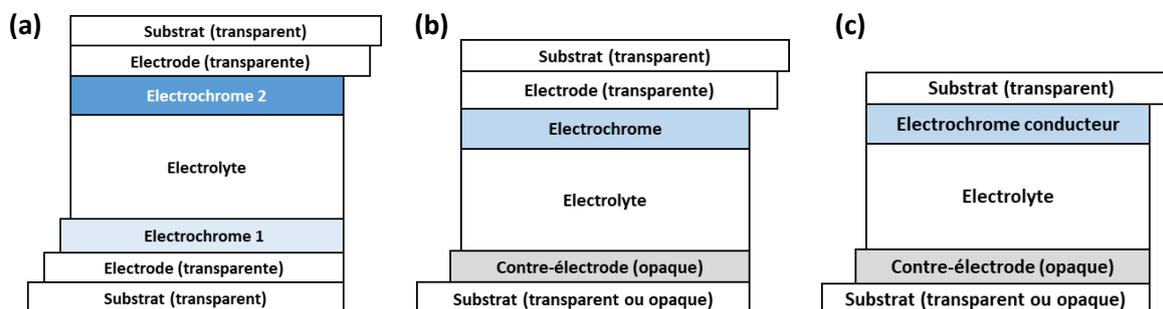


Figure 1.12. Objet du brevet « Dispositif électrochrome à quatre ou trois couches » n°EP296514 avec la simplification d'un dispositif basé sur 5 couches à un dispositif basé sur 3 couches actives (n'incluant pas les substrats). L'épaisseur de l'électrolyte sur le schéma s'explique par le fait que cette couche adopte une épaisseur bien plus importante que les autres comme il le sera explicité dans les prochains chapitres. (a) Représentation de la configuration standard des afficheurs électrochromes avec 5 couches (b) remplacement d'une des deux couches électrochromes et de l'électrode par une unique contre-électrode et (c) utilisation d'un matériau électrochrome conducteur en tant qu'électrode et couche électrochrome pour réduire le nombre de couches actives à 3.

II. C. 2. Face d'observation

Dans un AE, il y a deux faces d'observation, les faces recto et verso (**Figure 1.13**). Au moins une des deux faces d'observation du dispositif doit être transparente (**Figure 1.13 a et c**) pour pouvoir distinguer le changement de couleur du matériau électrochrome lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. L'autre face d'observation peut éventuellement être transparente, mais ceci dépendra de l'application visée. Ainsi à titre d'exemple, pour une vitre intelligente les deux côtés doivent être transparents pour laisser passer la lumière (**Figure 1.13 b**). A l'inverse pour un afficheur, une seule des deux faces doit obligatoirement être transparente. Cette problématique est courante dans le domaine opto-électronique où la lumière doit soit pénétrer dans le dispositif pour atteindre la couche active (PV) soit en sortir (OLED). Ainsi ces technologies peuvent être une source d'inspiration pour des applications en électrochromisme.

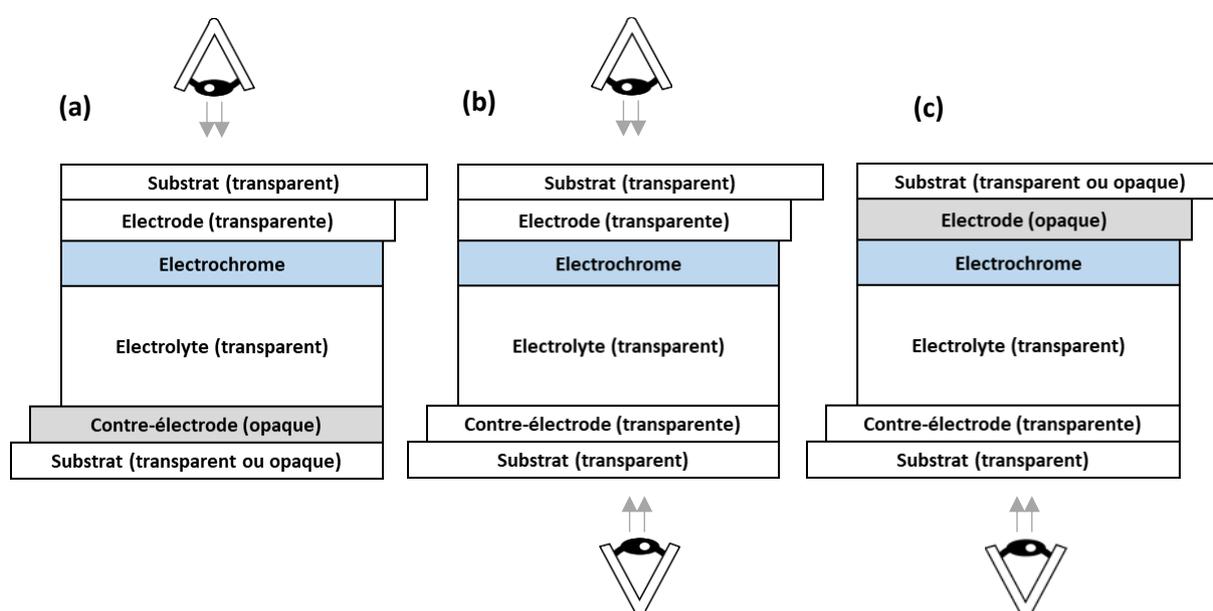


Figure 1.13. Différents types d'empilements verticaux pour l'élaboration d'AE avec l'indication dans quel sens il est possible d'observer le changement de couleur de la couche électrochrome. Toutes ces constructions sont valides pour l'élaboration d'afficheurs mais seule l'architecture (b) peut être envisagée pour une utilisation en vitrage intelligent.

II. C. 3. Les différents types d'électrodes

II. C. 3. a. Les électrodes métalliques

Les électrodes métalliques sont les plus conductrices et permettent donc un bon transport de charges du circuit extérieur à l'AE. Le potentiel électrochimique est un paramètre important à prendre en compte car il définit une fenêtre de stabilité pour le métal (**Figure 1.14**). Au-delà d'un certain potentiel, l'oxydation de l'électrode peut avoir deux impacts sur le système : (i) une dégradation visuelle de l'AE, (ii) une dégradation irréversible de l'électrode entraînant à terme un dysfonctionnement total de l'AE. La stabilité limitée des encres métalliques représente ainsi leur plus grand défaut pour des applications électrochimiques.

Oxydants forts			E° (V)
Au ³⁺	Au(s)		+1.498
Pt ²⁺	Pt(s)		+1.190
Ag ⁺	Ag(s)		+0.799
Cu ²⁺	Cu(s)		+0.337
H ⁺	H ₂ (g)		0.000
Ni ²⁺	Ni(s)		-0.250
Fe ²⁺	Fe(s)		-0.440
Zn ²⁺	Zn(s)		-0.762
Al ³⁺	Al(s)		-1.662
Li ⁺	Li(s)		-3.040
			Réducteurs forts

Figure 1.14. Echelle de force oxydante et réductrice en fonction du potentiel standard [176].

Ainsi le matériau utilisé comme électrode dépendra de sa conductivité, de son potentiel d'oxydo-réduction mais également de son coût et de sa facilité de formulation en encre pour des procédés industriels. Pour la caractérisation électrochimique de matériaux électrochromes sous forme de couches minces, en cellule trois électrodes, le platine (Pt) est privilégié pour sa conductivité et car inerte chimiquement. En dispositif et à plus grande échelle l'argent est le métal le plus commun en EI alliant à la fois une des meilleures conductivités électroniques, un prix correct en comparaison avec d'autres encres métalliques (or), une facilité pour la formulation et pour la mise en forme ne demandant qu'une étape de recuit. Cependant, l'argent possède également des défauts : sensibilité importante par rapport à l'environnement pouvant entraîner une oxydation irréversible, cours de l'argent fluctuant et demande mondiale en augmentation.

Le cuivre peut être envisagé comme électrode de substitution à l'argent. Les couches métalliques obtenues avec le cuivre possèdent une conductivité légèrement plus faible par rapport à celles obtenues avec de l'argent mais potentiellement les encres peuvent être deux à trois fois moins chères. Des preuves de concept ont déjà été réalisées sur des antennes RFID [177]. Cependant les encres à base de cuivre ont une durée de vie faible à cause de l'oxydation rapide de ce matériau. Plusieurs start-ups ont vu le jour récemment dans le développement d'encres stables à base de nanoparticules de cuivre (PrintCB, Copprint...) avec la présence d'un agent anti-oxydant et des conditions de frittage rapide (centaines de milliseconde) dans un milieu pauvre en oxygène qui peuvent cependant affecter les propriétés du substrat à cause de la température élevée à appliquer (supérieure à 250°C en fonction des formulations). Ainsi, si l'encre cuivre est utilisée, un aménagement spécial de la ligne de production doit être envisagé.

Deux types d'encres sont utilisés en EI, les encres contenant des microparticules et celles qui contiennent des nanoparticules. De plus en plus étudiées actuellement, les encres à base de nanoparticules présentent des avantages importants : diminution de la résistance du film obtenu et diminution de la température de frittage utile pour des applications en EI imprimée sur support flexible [178]. Ce type d'encre est adapté notamment pour des techniques d'impression qui demandent un seuil de taille de particule faible comme le jet d'encre (détaillé dans la partie III) mais également la flexographie où les épaisseurs de couches sont faibles (quelques microns). Des défauts sont toutefois

à noter : la toxicité quant à l'utilisation de produits contenant des nanoparticules peut être importante notamment pour ceux qui les manipulent [178], le prix élevé des encres comparés à celles contenant des microparticules et le traitement spécifique des déchets en contact avec les particules nanométriques. Ce point sera notamment discuté plus en détail dans le **Chapitre 5**.

II. C. 3. b. Les oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) sont définis comme des matériaux transparents tout en étant conducteurs électroniques. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sont les plus utilisés comme électrodes transparentes dans des applications opto-électroniques nécessitant au moins un côté transparent dans le visible voire dans l'infrarouge (avec une température de recuit supérieure à 700°C) ou dans l'ultraviolet [179].

Les couches de TCOs peuvent être déposées via des techniques d'évaporation et de pulvérisation cathodique, sur substrats rigides (verre, céramique...) mais également sur substrats flexibles (papier calque, PET...). Les propriétés physiques dépendent de la température ainsi que de la pression en oxygène appliquée lors du dépôt [180]. De nouvelles recherches pour obtenir des encres basées sur des oxydes transparents conducteurs, formulées à partir d'ITO, montrent de bonnes performances à l'échelle du laboratoire ($R_{\square} = 30 \Omega/\square$ pour résistance par carré) [181] en utilisant des techniques d'impression comme le jet d'encre [182] ou la sérigraphie [183]. Cependant la température nécessaire pour former une couche transparente et conductrice (pouvant atteindre 600°C) est un frein quant à l'utilisation de ces encres sur substrats flexibles tels que le papier ou le plastique.

D'autres TCOs peuvent être utilisés comme électrode transparente (l'oxyde de zinc dopé aluminium, l'oxyde d'étain dopé antimoine...) [184] cependant ils possèdent un rapport conductivité – transparence plus faible en comparaison avec l'ITO ou le FTO et donnent en général des couches plus rugueuses [185].

II. C. 3. c. Alternatives aux oxydes transparents conducteurs – Autres électrodes transparentes

De nombreuses recherches visant à remplacer les TCOs, en particulier l'ITO, ont vu le jour ces dernières années notamment pour des questions de criticité de l'indium, des problèmes de processabilité, leur fragilité mécanique et leur coût. La dépendance de sa production à quelques pays seulement, notamment la Chine, peut également causer des problèmes d'approvisionnement [186]. De plus le recyclage de l'indium reste de nos jours très coûteux avec un rendement faible [187].

II. C. 3. c. i. Les nanofils métalliques

Les nanofils métalliques, principalement les nanofils d'argent, depuis le commencement de leur étude dans la fin des années 1990, ont beaucoup été développés dans le domaine des OPVs. Les nanofils métalliques sous forme de films sont d'excellents candidats pour le remplacement de TCOs grâce à la facilité à les formuler en encre aqueuse et leur dépôt en voie humide utilisant les techniques traditionnelles d'impression de l'EI [188]. En utilisant les nanofils d'argent en tant qu'électrode, 80% à 90% de la lumière peut être transmise tout en ayant une résistance variant d'une dizaine à une centaine d' Ω/\square [189]. Cependant la transmittance est proportionnelle à la résistance, ainsi plus un film sera transparent dans le visible moins il sera conducteur. Ce principe s'applique à d'autres matériaux mis sous forme de films : le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofils de cuivre, avec toutefois une meilleure conductivité pour les nanofils d'argent pour une valeur de transmittance de 90% à 550 nm [190]. La conductivité au sein des nanofils d'argent se fait par percolation entre deux fils. La **Figure 1.15** montre une percolation physique des nanofils d'argent, cependant la conductivité peut également se faire avant percolation [191].

Bien que la recherche sur les nanofils d'argent soit la plus répandue, récemment les activités associées à la synthèse et mise en forme de nanofils de cuivre comme électrode transparente ont grandement augmenté [192]. En théorie, l'utilisation des nanofils de cuivre comblerait les problèmes associés à ceux des nanofils d'argent qui peuvent s'avérer nombreux : coût, migration de l'argent lorsqu'il est en contact avec un diélectrique [193] et stabilité en fonction de l'environnement [194]. Même si prometteurs les nanofils de cuivre sont encore en phase primaire de recherche et développement et peuvent également souffrir d'oxydation liée à l'utilisation de cuivre, comme c'est le cas pour les encres nanoparticulaires.

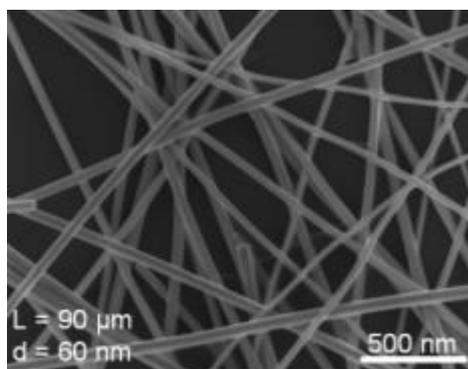


Figure 1.15. Image au microscope électronique à balayage des nanofils d'argent et principe de percolation de plusieurs nanofils d'argent [191].

II. C. 3. c. ii. Le graphène & les nanotubes de carbone

Le nombre d'études concernant le graphène et les nanotubes de carbone a rapidement augmenté au cours des dernières années [195]. Le graphène, isolé uniquement à partir de 2004 par A. Geim et K. Novoselov [196], est issu du graphite et consiste en un plan en deux dimensions formé de motifs hexagonaux (nid d'abeille) de carbone (**Figure 1.16 a**). Ce matériau possède de bonnes propriétés mécaniques tout en étant léger, ainsi qu'une bonne conduction électrique et thermique [197]. Le

graphène peut jouer le rôle d'une électrode transparente performante pour des applications opto-électroniques. Il souffre cependant d'une très faible stabilité, il est difficile de le fabriquer en grande quantité et son coût est un frein pour l'industrialisation de la technologie [198]. Plusieurs travaux utilisent le graphène comme électrode transparente pour des applications électrochromes : E. Polat d'abord par un dépôt successif de 80 à 210 couches de graphène sur une couche métallique [199] (on parle alors de n-graphène avec « n » le nombre de couches) et J. Kim et son équipe avec un assemblage de 4 couches de graphène [200] ont permis la fabrication d'AEs fonctionnels. Ces premiers résultats sont encourageants bien qu'une tension de 5 V doive être délivrée dans les deux cas pour faire changer de couleur les dispositifs réalisés.

Les nanotubes de carbone ont été les premiers étudiés dès 1952 grâce aux travaux des soviétiques L. Radushkevich et V. Lukyanovich sur des fibres de carbone d'un diamètre de 50 nm [201]. Plusieurs travaux ont suivi notamment sur la synthèse de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) [202], [203]. En 1992 les prédictions des propriétés électriques des nanotubes de carbone mono paroi (SWCNT) ont été réalisées [204] puis des méthodes de production des SWCNTs ont vu le jour grâce à D. Bethune au sein d'IBM [205] et S. Iijima à NEC [206] en utilisant des métaux de transition comme catalyseur. Les SWCNTs consistent en une couche de graphène enroulée sur elle-même (**Figure 1.16 b**). L'intérêt pour ce matériau porte sur son comportement électrique pouvant être à la fois métallique et semi-conducteur [207]. La qualité des nanotubes de carbone utilisés en tant que film conducteur transparent dépend de la quantité de défauts présents, leurs dimensions (longueur, largeur), de leur chiralité mais aussi de la méthode de fabrication des nanotubes. En effet, ce dernier point peut entraîner des variations de résistance électrique importantes.

Parmi les techniques possibles pour la fabrication de nanotubes de carbone, on peut citer : le dépôt en voie chimique, la fabrication à partir de monoxyde de carbone sous haute pression, l'ablation laser et enfin la décharge en arc électrique (arc discharge) [190]. La résistance du film augmente lorsque la transmittance augmente, un équilibre doit donc être trouvé entre performance électrique et transmittance comme pour les nanofils métalliques. Plus étudié en électrochromisme que son « homologue » graphène, les nanotubes de carbone peuvent être combinés avec un matériau électrochrome tel que le bleu de Prusse [208] ou le PANI [209] pour former des films électrochromes avec un changement de couleur rapide et stable sur plus de 500 cycles. Plusieurs couches de nanotubes ont été utilisées au sein de notre groupe comme électrode dans un AE en combinaison avec du PEDOT:PSS comme matériau électrochrome [210]. Il est tout de même important de souligner que pour avoir une conductivité suffisante, 10 dépôts ont été nécessaires donnant une couche relativement opaque. Le principal défaut des nanotubes de carbone concerne leur formulation, en particulier dans une solution aqueuse. Une voie développée vise à fonctionnaliser les nanotubes pour les rendre plus facilement solubles [211].

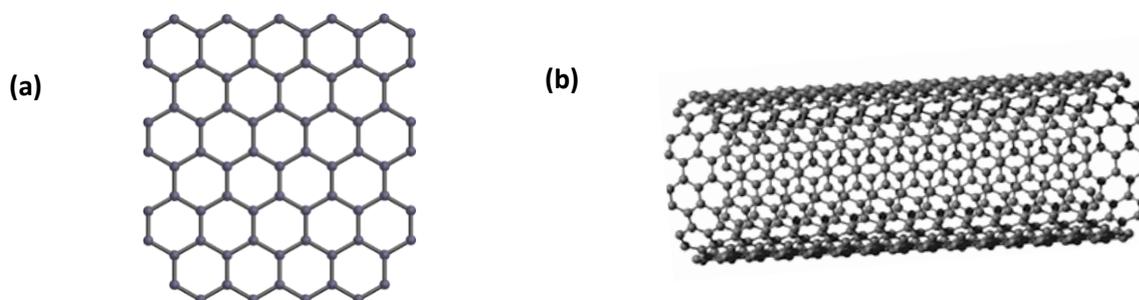


Figure 1.16. Schéma de la structure du (a) graphène et (b) de son enroulement pour former des nanotubes de carbone.

II. C. 3. c. iii. Les grilles métalliques

Une autre solution pour réaliser une électrode semi-transparente consiste à travailler non pas sur les matériaux utilisés mais sur leur mise en forme. En effet, il est possible en fonction de dimensions optimisées, de laisser passer une quantité de photons suffisante à l'observation du changement de couleur tout en ayant une conductivité seuil pour faire fonctionner des dispositifs opto-électroniques. Plus que les solutions d'électrodes transparentes proposées précédemment, les grilles métalliques demandent un travail de simulation [212]. Les grilles métalliques peuvent être à la fois la solution la plus économique et la plus efficace en ce qui concerne les électrodes transparentes.

Grâce à cette architecture, l'argent micro ou nanoparticulaire (matériau le plus utilisé pour l'élaboration de grilles) peut être employé pour élaborer des électrodes transparentes si la largeur des pistes est inférieure à $10\ \mu\text{m}$ [213].

Ces grilles métalliques peuvent prendre des formes géométriques différentes afin d'optimiser le chemin électrique : lignes, grilles, triangles, nids d'abeille (honeycomb) [214]. Il est important de jouer sur l'épaisseur des lignes et l'espacement entre les lignes pour obtenir le meilleur compromis entre conductivité et transmittance (**Figure 1.17**).

Dans le domaine de l'électrochromisme, plusieurs études ont montré la preuve de concept ainsi que les bonnes performances obtenues grâce à la formation de grille. Toutes ces techniques peuvent être compliquées à mettre en place pour l'EI à grande échelle comme l'impression électrohydrodynamique [215] ou l'électroplaçage [216]. Il est possible également de réaliser la grille grâce à des techniques de lithographie, de bonnes performances ont ainsi été obtenues en jet d'encre et en gravure off-set [214]. Cependant ce type de techniques, bien qu'utiles pour créer des grilles non visibles, a un coût relativement élevé en rapport avec leur processus de fabrication, freinant ainsi leur développement à grande échelle.

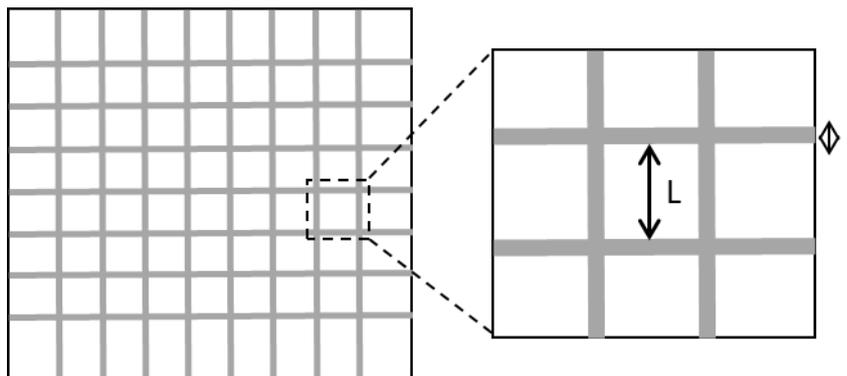


Figure 1.17. Exemple de motif basique pour les grilles métalliques avec zoom sur une maille et les dimensions à prendre en compte pour l'élaboration de l'électrode : L , la distance entre deux lignes métalliques et l , la largeur d'une ligne métallique.

II. C. 3. d. Les électrodes non transparentes à base de carbone

Le carbone est un matériau communément utilisé dans l'élaboration d'électrode pour des batteries lithium-ion [217] ou sodium-ion [218]. Le carbone est employé dans ce cas pour améliorer la conductivité du matériau actif et réduire les résistances électriques d'interface entre l'électrolyte et l'électrode [219]. Il permet également une protection contre les effets indésirables de l'UV sur certains matériaux, notamment le PVC [220]. Sous forme de film, la résistance peut être inférieure à $0,03 \Omega/\square$ en fonction de la composition de l'encre utilisée [221]. Il est souvent utilisé comme un mélange entre graphite et noir de carbone (CB) auquel est ajouté un solvant et des surfactants afin d'obtenir une encre pouvant être déposée via des techniques d'impression.

Le carbone peut être utilisé en électrochromisme en tant qu'électrode comme le montre l'étude de P. Andersson Ersman où l'emploi de carbone permet de supprimer les effets de front de réduction du PEDOT:PSS visible dans les transistors électrochromes [222]. Ce matériau peut être également utilisé en tant qu'électrode au vu de sa faible résistance comme nous le verrons dans le **Chapitre 3**. Le carbone peut être déposé par-dessus les électrodes métalliques afin d'éviter leur oxydation. Cependant la couleur sombre du carbone est un frein à l'utilisation de ce matériau en électrochromisme. En effet, il peut atténuer la visibilité du changement de couleur, notamment sur une architecture verticale si aucune modification de l'électrolyte n'est réalisée.

II. C. 3. e. Les matériaux polymères conducteurs

Comme indiqué lors du préambule de cette partie, les travaux réalisés au cours du projet PEPS par A. Danine ont montré que le PEDOT:PSS pouvait être employé d'électrode et électrochrome simultanément. Un AE avec uniquement 3 couches actives sur un substrat en papier a donc pu être réalisé. La PANI peut également remplir ce double rôle [223]. Il est à noter que malgré leur faible coût, les matériaux électrochromes sous forme d'électrodes possèdent une conductivité généralement plus faible comparé aux autres types de matériaux cités précédemment, ce qui explique pourquoi l'ajout d'une autre électrode est souvent privilégié. C'est également le cas dans le brevet d'A. Danine [175] où l'ajout d'une deuxième électrode, en l'occurrence l'ITO, permet de gagner en conductivité et donc d'avoir un changement de couleur plus rapide entre les états oxydés et réduits.

Une étude de 2016 de L. Gomes *et al.*, nous montre qu'il est possible d'utiliser du PEDOT:PSS modifié chimiquement avec du graphène et du DMSO sous la forme de grille [224]. Le polymère électrochrome est imprimé autant de fois que nécessaire pour atteindre une épaisseur et donc une conductivité équivalente à celle d'une couche métallique. La couche de PEDOT:PSS étant épaisse donc foncée, elle aura pour conséquence une absence de changement de couleur et joue ainsi uniquement le rôle de conducteur électronique. Grâce à cette technique il est possible d'avoir un réseau uniformément conducteur sur l'ensemble de l'afficheur tout en s'affranchissant de la plus faible stabilité électrochimique des électrodes métalliques. D'autres polymères peuvent être utilisés comme électrode, c'est le cas du poly(phénylène vinylène) (PPV) [225] ou du polypyrrole (PPY) [226]. Les matériaux polymères sont toutefois relativement sensibles à leur environnement, notamment la lumière UV qui est souvent utilisée pour des étapes de photopolymérisation dans les processus de fabrication en EI.

II. C. 3. f. Résumé des matériaux utilisés comme électrode transparente pour des applications en électronique imprimée

Le **Tableau 1.3** résume les différents matériaux présentés au cours de cette partie. Nous pouvons observer qu'à l'échelle industrielle actuellement uniquement les TCOs, les polymères conducteurs et les nanofils d'argent sont considérés comme viables. Le n-graphène, au vu de son prix, reste pour l'instant cantonné à des recherches en laboratoire en particulier car il est difficile à grande échelle d'obtenir un graphène monocouche. Les grilles métalliques possèdent un potentiel industriel important mais requièrent des processus de fabrication compliqués à mettre en place pour que ces grilles soient submicrométriques (lithographie, gravure...). Enfin, il est possible d'obtenir une faible résistance avec les nanotubes de carbone, bien que le dépôt d'un nombre de couches soit nécessaire. Cette solution pourrait trouver sa place dans les futures applications de l'EI à condition d'arriver à formuler correctement des encres imprimables pour des volumes importants.

Matériaux	TCO (e. g ITO)	Polymère conducteur	Nanofils d'argent	n-Graphène	Grilles métalliques	Nanotubes de carbone
Résistance carré (Ω/\square)	10 - 400	30 - 500 et +	1,5 - 70	500/n	<1	Pur >40 dopé <25
Transmittance (%)	75 - 90	75 - 90	82 - 94	$(0,97)^n \times 100$	>90%	90
Coût ($\$/m^2$)	40 - 200	>10	100	72k	Dépend du matériau	<200
Niveau technologique	Industriel	Industriel	Pilote/Industriel	Lab/Pilote	Lab/Pilote	Lab
Processus de dépôt	Voie physique	Impression	Impression	Voie physique	Lithographie/Impression/voie physique	Voie physique/Dépôt chimique

Tableau 1.3. Résumé des caractéristiques des électrodes transparentes les plus étudiées dans la littérature en EI.

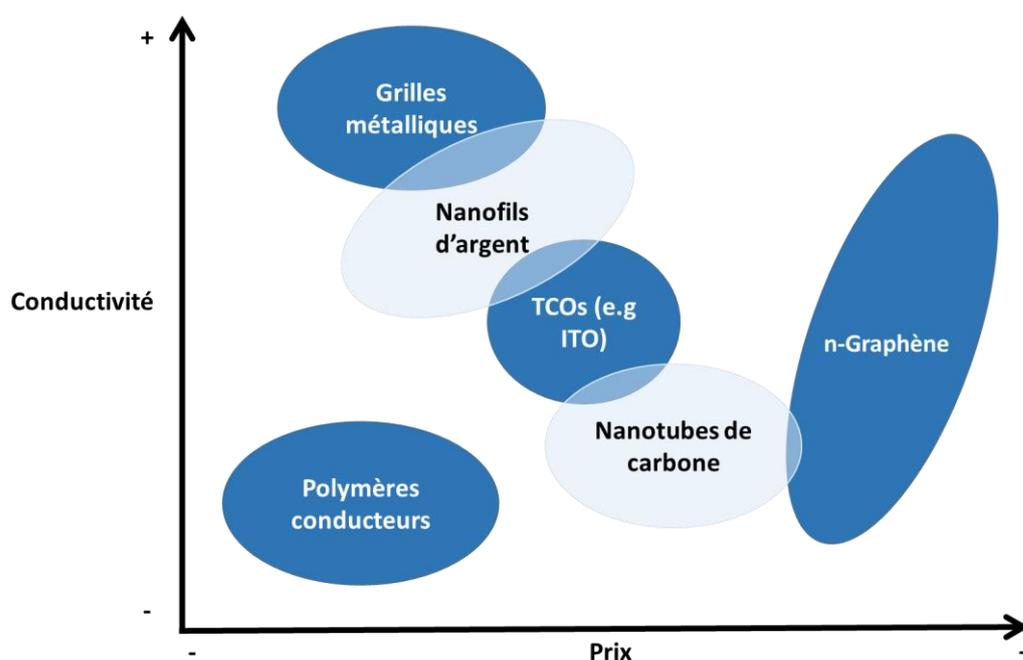


Figure 1.18. Comparaison de la conductivité des électrodes transparentes les plus étudiées dans la littérature en fonction de leur coût (matériaux et processabilité).

La **Figure 1.18** compare les différents matériaux utilisés en tant qu'électrode transparente en fonction de leur prix et de leur conductivité [227]. En rapport avec les données présentées dans le **Tableau 1.3**, l'ITO n'a pas encore trouvé son remplaçant idéal, cependant de nombreuses recherches sont mises en place afin d'améliorer la processabilité, les performances et de réduire les coûts des matériaux alternatifs. Les grilles métalliques ainsi que les nanofils d'argent représentent pour le moment les meilleures alternatives. Cependant en fonction de la différence de potentiel appliquée en particulier en électrochromisme, les nanofils et la grille métallique peuvent souffrir d'une oxydation à des tensions moindres en comparaison avec l'ITO (stable jusqu'à 1,6 V) ce qui peut avoir un impact sur l'utilisation des afficheurs à long terme.

II. D. Substrats

De nombreux substrats peuvent être utilisés en électrochromisme. Ils peuvent être rigides (verre) ou souples/flexibles (textile, plastique, papier). Sur un substrat en verre, le recuit est moins limité en température comparé aux substrats flexibles.

L'ensemble du projet vise à développer les AEs sur support papier pour plusieurs raisons :

- Les encres peuvent être déposées sous forme de couches avec des épaisseurs variables grâce à des techniques traditionnelles d'impression.
- Le papier technique utilisé n'est pas limitant pour le recuit (thermique, UV...) des couches.
- Impression possible en rouleau à rouleau (R2R).
- Le papier peut être recyclé et a un impact plus faible que le plastique dans l'analyse du cycle de vie (**Chapitre 5**).

Le papier employé au cours de ce projet provient de la gamme Powercoat™ produit par la société Arjowiggins. C'est un papier technique, traité thermiquement pour résister plusieurs minutes à plus de 150°C. Il existe deux types de papier dans cette gamme : XD et HD. Le papier XD représente le papier standard tandis que le HD est un papier plus fin avec une fine couche glacée permettant de faciliter l'impression d'encres. Les données techniques des deux papiers sont disponibles dans l'**Annexe A**.

II. E. Résumé des matériaux utilisés en électrochromisme et socle du projet

Ainsi comme nous avons pu le voir au cours de cette partie, de nombreuses combinaisons de matériaux sont possibles pour réaliser des AEs. Ces combinaisons dépendent grandement du but recherché : coût, facilité de mise en œuvre, investigation de nouvelles couleurs électrochromes, cinétique, application...

La **Figure 1.19** présente un exemple d'utilisation de l'ensemble des matériaux listés dans la partie II pour la construction d'un afficheur respectant le brevet « Dispositif électrochrome à quatre ou trois couches ». Cette structure et les matériaux la composant constituent le point de départ des travaux actuels.

Pour cette architecture, le substrat de base est du papier et le second substrat est composé de PET sur recouvert d'ITO (**Figure 1.19 a**) ou pas (**Figure 1.19 b**) comme indiqué dans la partie II. C. 3. e. Le matériau électrochrome est du PEDOT:PSS (Orgacon, EL-P5015, AGFA). L'électrolyte est un mélange entre du liquide ionique commercial (EmimTFSI, pur à 99,9%, Solvionic) et du PMMA dans les proportions massiques EmimTFSI:PMMA (60:40 %m). Du LiTFSI (pur à 99,9%) peut être ajouté au EmimTFSI dans plusieurs proportions notamment LiTFSI:EmimTFSI (1:3 %mol) et (1:9 %mol). Enfin l'argent joue le rôle de contre-électrode (Silver Electron, VFP ink).

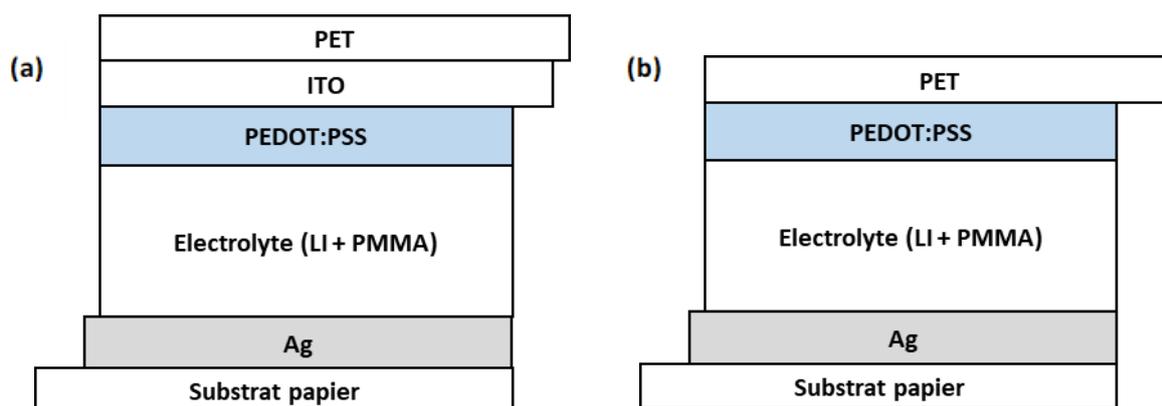


Figure 1.19. AEs à architecture verticale sur papier avec (a) 4 et (b) 3 couches actives avec les matériaux utilisés au cours du projet PEPS.

III. Techniques de dépôt des matériaux, fabrication des afficheurs électrochromes grâce à l'électronique imprimée : du laboratoire à l'industrialisation des afficheurs électrochromes

Dans le cadre de ce travail, dans le respect du cahier des charges du projet européen et défini pour la thèse, pour des raisons de coûts et d'applications, aucune technique utilisant un dépôt sous vide n'a été employée pour la fabrication des AEs. Dans ce même cadre de travail les processus de fabrication, à petite et grande échelle, n'utilisent aucun matériau ni solvant toxique.

Dans cette partie l'attention se focalisera sur la fabrication des AEs en distinguant le processus de fabrication aux niveaux du laboratoire et industriel. L'ensemble des dépôts se fera sur un unique support en papier, limitant ainsi l'utilisation de matériaux inorganiques en tant que couche électrochrome car demandant un recuit en température au-delà des limites de celle du papier utilisé qui peut résister quelques minutes à 150°C sans dégradation. Les matériaux inorganiques s'avèrent également plus difficiles à formuler en encre.

Les processus de fabrication en laboratoire sont généralement réalisés en feuille à feuille (sheet-to-sheet, S2S) impliquant un changement manuel de chaque substrat pour tous les dépôts souhaités. En effet, ce procédé de fabrication, bien qu'utile pour des petites quantités de matière et pour un faible nombre d'échantillons, se trouve limité avec l'augmentation de la taille du substrat d'une part et du temps nécessaire à la fabrication de plusieurs dispositifs d'autre part. Cette manière d'opérer est toutefois indispensable car elle permet de balayer de façon simple des conditions opératoires, des architectures et des matériaux afin de déterminer leur performance et leur compatibilité à la fabrication d'AEs.

Une fois l'architecture et les matériaux validés en laboratoire, il est nécessaire de valider des procédés de fabrication à grande échelle. Ils devront être compétitifs en terme de coût et adaptables au processus de fabrication en continu en R2R explicité plus loin.

L'électronique imprimée sera mentionnée tout au long de la thèse. Ce terme désigne un ensemble de technologies permettant l'impression intégrale de circuits électroniques sur un substrat réduisant ainsi le nombre d'étapes nécessaires à la fabrication d'un dispositif. L'EI n'est pas opposée à la fabrication conventionnelle d'appareillage électronique mais vise un autre marché : celui de produits à plus faible valeur marchande mais fabriqués en large quantité visant principalement des applications dans l'IoT.

III. A. Dépôt en voie liquide ou semi-liquide à l'échelle du laboratoire

Les méthodes de dépôt citées dans cette partie sont difficilement transposables aux techniques citées dans la partie III. B sur les techniques industrielles mais représentent une première approche dans la réalisation de films et la compréhension du processus de fabrication ou de phénomènes électrochimiques à petite échelle.

III. A. 1. Le bar-coating

Le bar-coater, une technique semi-automatique de laboratoire, permet le dépôt d'encre formulées de toutes rhéologies et viscosités sur de nombreux supports (plastique, papier, verre). L'épaisseur de la couche obtenue dépendra du support en question, de la viscosité de la solution ainsi que du diamètre de spire de la barre. La **Figure 1.20** montre les différents composants du bar-coater permettant la mise en forme de divers matériaux formulés.

Il permet notamment le dépôt de matériaux sur une longueur et une largeur importantes à l'échelle du laboratoire (feuille A4 voire plus) donc potentiellement sur plusieurs substrats en même temps. Le contrôle de l'épaisseur se fait facilement en ajustant le diamètre de spire de la barre pour une même formulation : les épaisseurs des films obtenues varient du submicrométriques à une dizaine de microns.

Cette technique s'apparente à la technique « Doctor Blade », utilisée au cours de la thèse d'A. Danine avec un meilleur ajustement de l'épaisseur grâce à l'utilisation des spires métalliques et un contrôle automatique de la vitesse de dépôt.

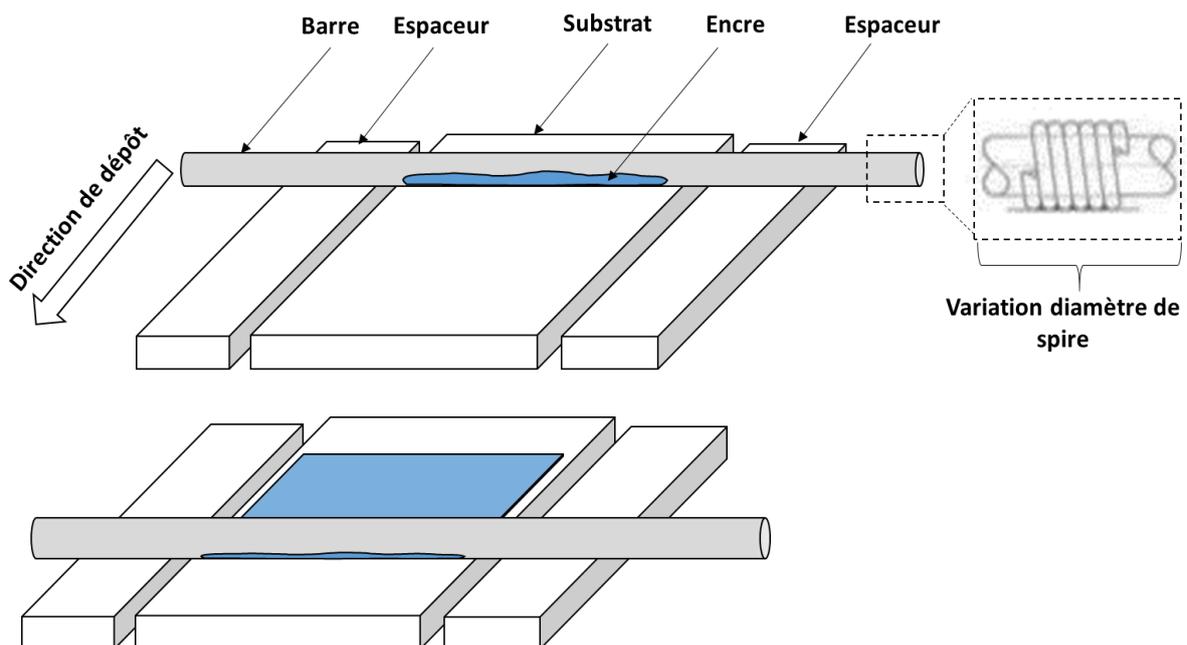


Figure 1.20. Schéma d'un dépôt réalisé grâce au bar-coater. Cette technique permet le dépôt de couches minces de différentes épaisseurs en fonction du diamètre de spire de la barre utilisée.

III. A. 2. Le spin-coating

Le spin-coating est utilisé en laboratoire pour le dépôt de couches minces en voie humide car simple à utiliser et versatile : en effet, cette technique utilise la force centrifuge pour former des couches avec des épaisseurs variant de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à plusieurs microns en fonction de l'accélération, de la vitesse de rotation, du substrat et de la formulation de l'encre. La **Figure 1.21** montre les différentes étapes de formation de la couche mince sur un substrat.

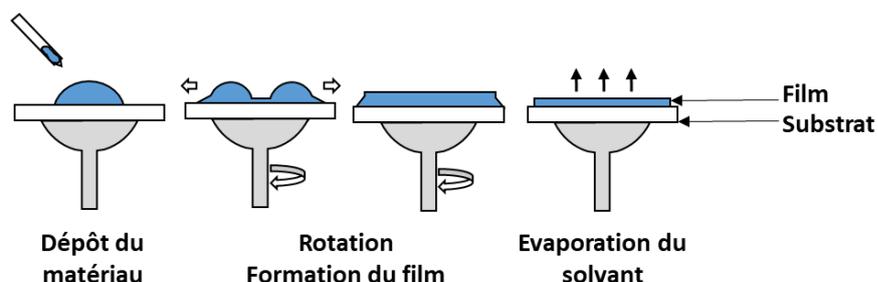


Figure 1.21. Schéma du spin-coating et ses différentes étapes permettant le dépôt de couches minces.

Cette technique est utile pour le dépôt de couches minces sur des substrats inférieurs à 10 cm². A plus grande échelle, l'épaisseur de la couche est moins uniforme ce qui rend cette technique difficilement transférable. De plus, si le substrat utilisé est souple (plastique, papier...), il devra être laminé sur un support rigide (verre, métal...) pour une bonne homogénéité et une prise de vide optimal surtout si la rotation est rapide.

III. A. 3. Le dip-coating

Le dip-coating, également mentionné dans la littérature pour la simplicité de dépôt de couches minces, joue sur la vitesse de retrait d'un substrat pour contrôler l'épaisseur d'un film (**Figure 1.22**). Cette technique demande néanmoins une quantité de matière plus importante que le spin-coating et le dépôt se fera sur les deux côtés du substrat ce qui peut être à la fois un avantage et un désavantage en fonction des applications. Une protection du substrat pour éviter un dépôt indésirable est également possible.

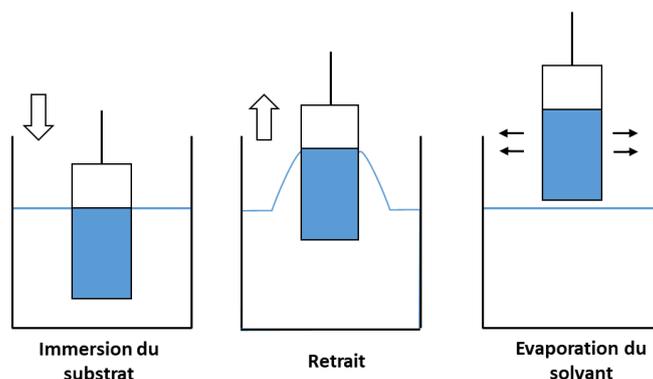


Figure 1.22. Schéma du dip-coating et ses différentes étapes permettant le dépôt de couches minces.

III. A. 4. Le coulage utilisant un espaceur adhésif

Une autre technique souvent citée dans la littérature notamment pour le dépôt et la mise en forme de l'électrolyte se nomme le coulage. Elle consiste à contenir l'électrolyte entre plusieurs rubans adhésifs d'une épaisseur de plus de 100 μm puis de polymériser la couche grâce à une lumière UV ou par action mécanique. Ce procédé est le plus simple de tous concernant le dépôt de l'électrolyte car il ne nécessite pas d'équipement spécifique et est donc plébiscité par certains revendeurs de kit de fabrication électrochrome [228]. La **Figure 1.23** présente ce procédé de mise en forme. Elle peut soit se faire avec une pipette pour plusieurs échantillons individuels ou en utilisant un coulage en bande grâce à une racle avec un excès d'électrolyte.

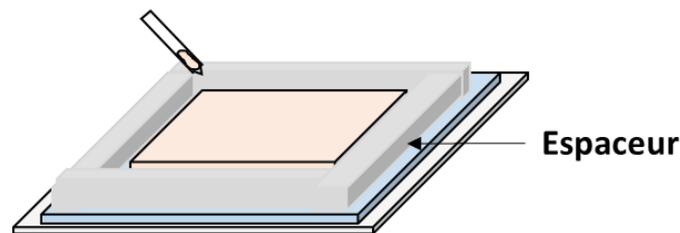


Figure 1.23. Exemple de coulage possible pour la fabrication de la couche électrolytique avec le dépôt de matière effectué avec une pipette.

III. B. Dépôt à l'échelle industrielle et techniques de l'électronique imprimée

III. B. 1. Les techniques de dépôt

A plus grande échelle, les techniques peuvent s'avérer un peu plus sophistiquées avec des formulations d'encre spécifiques à chaque procédé. Toutes les méthodes de dépôt possèdent des avantages et des inconvénients qui dépendent de l'application visée (résolution, épaisseur possible, motif etc...)

III. B. 1. a. La sérigraphie

Technique de dépôt historique dans de nombreux domaines (artistique, textile...), la sérigraphie est une des techniques les plus utilisées en EI. Elle nécessite l'utilisation d'un cadre en aluminium, sur lequel une toile composée de fils tendus est montée (**Figure 1.24**). Sur cet écran, une émulsion photosensible est utilisée pour réaliser un motif qui correspond au motif du film déposé sur le substrat. Ainsi l'encre transférée à travers la toile est directement déposée sur un substrat rigide ou souple. La viscosité de l'encre ainsi que le maillage des fils composant l'écran ont un impact sur l'épaisseur de la couche finale. En fonction de la quantité de solide contenue dans l'encre, il est possible de savoir quelle

épaisseur de film est obtenue une fois le film recuit (par voie thermique ou UV). La sérigraphie nécessite des encres aux propriétés rhéofluidifiantes, c'est-à-dire capables de s'écouler lorsqu'une contrainte leur est appliquée. En d'autres termes, la viscosité des matériaux diminue lorsque les forces de cisaillement augmentent permettant ainsi à l'encre de passer à travers l'écran de sérigraphie tout en évitant l'écoulement de l'encre une fois que la racle n'applique plus de pression [229]. Les sérigraphieuses sont généralement composées d'une contre-racle qui permet de répartir de façon homogène l'encre sur le maillage. Cette contre-racle n'est pas schématisée sur la **Figure 1.24**.

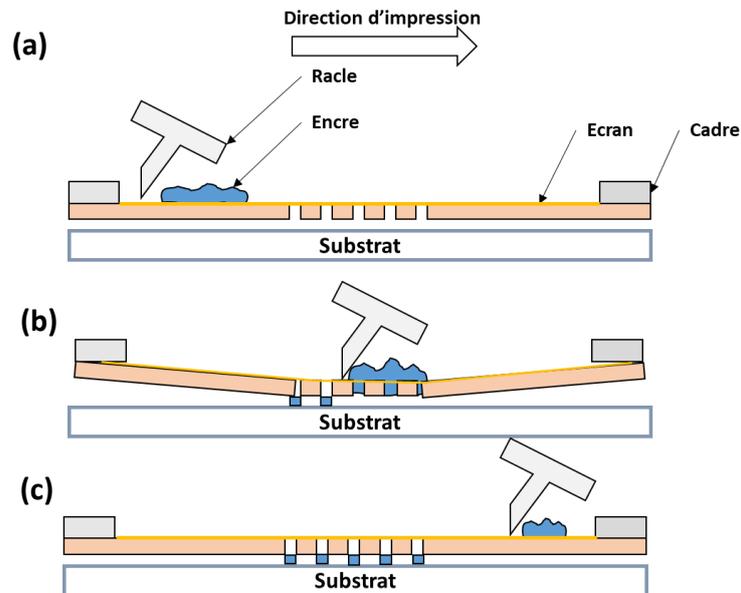


Figure 1.24. Schéma d'un dépôt réalisé en sérigraphie avec (a) le dépôt de l'encre sur l'écran de sérigraphie, (b) le passage de l'encre sur le motif de l'écran et transfert sur le substrat, (c) fin du dépôt, récupération de l'encre ou possibilité d'avoir une contre-racle ramenant l'encre au point de départ.

En plus d'avoir des propriétés rhéofluidifiantes, les encres de sérigraphie ont souvent une viscosité importante (0,1 – 50 Pa.s), au point d'être souvent appelées « pâte » (paste en anglais) [230]. Deux facteurs peuvent avoir un impact sur l'épaisseur du film déposé :

- Le nombre de lignes/cm (aussi exprimé en lignes/pouce) de l'écran laissant passer plus ou moins d'encre : un maillage serré laissera passer moins d'encre.
- La viscosité et le contenu solide de l'encre : plus ces deux paramètres sont élevés plus le film final après séchage sera épais.

Cette méthode est versatile, c'est ainsi que beaucoup de recherches universitaires et d'entreprises visent à développer des formulations d'encres adaptées à la sérigraphie. La faible résolution des motifs pouvant être obtenue et la difficulté à obtenir des films d'épaisseur submicrométriques représentent les points faibles de cette technique.

Contrairement à la sérigraphie linéaire, où l'utilisation d'une contre-racle pour ramener l'encre à son point de départ est essentielle à grande échelle, la sérigraphie rotative (**Figure 1.25**) permet une impression en continu donc potentiellement avec une cadence d'impression plus élevée et des épaisseurs déposées plus importantes.

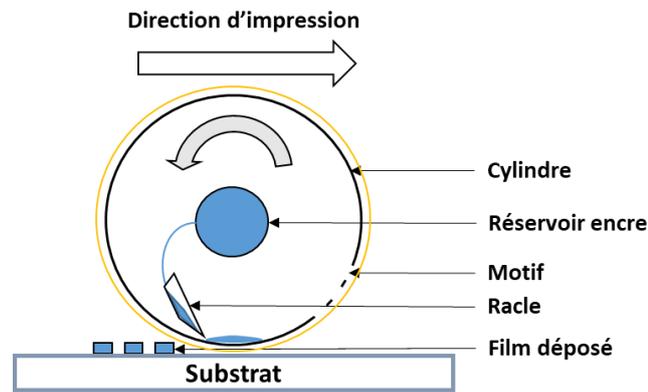


Figure 1.25. Schéma d'un dépôt réalisé en sérigraphie rotative et ses différents composants.

III. B. 1. b. Le jet d'encre

La technologie jet d'encre (inkjet) permet de déposer à la demande et avec une grande précision des gouttelettes de matériaux sur tout type de substrat. La **Figure 1.26** schématise la technique où une buse équipée d'électrodes, permet de contrôler le dépôt des gouttes. Cette technique demande, en général, des encres avec des formulations spécifiques possédant des surfactants permettant une éjection de l'encre tout en ayant une bonne adhésion au substrat. Les viscosités visées sont typiquement entre 0,001 à 0,03 Pa.s [231]. La taille des particules au sein de l'encre doit également être attentivement mesurée afin de ne pas boucher les buses d'éjection, c'est ainsi que pour des encres métalliques l'utilisation de nanoparticules est souvent choisie. Malgré le coût important des formulations d'encres, les quantités de matières déposées sont souvent faibles permettant de compenser la balance coût/matière par rapport à d'autres techniques de dépôt [232]. Le plus grand avantage de cette technologie est sa grande liberté dans le dépôt des couches obtenues ainsi qu'une bonne résolution sans modifier la couche par structuration après recuit. Chaque dépôt peut être personnalisé, idéal pour l'impression de séries uniques. De plus, le jet d'encre est une technique de dépôt sans contact, idéal pour ne pas impacter mécaniquement les couches précédentes pour une succession de couches verticales.

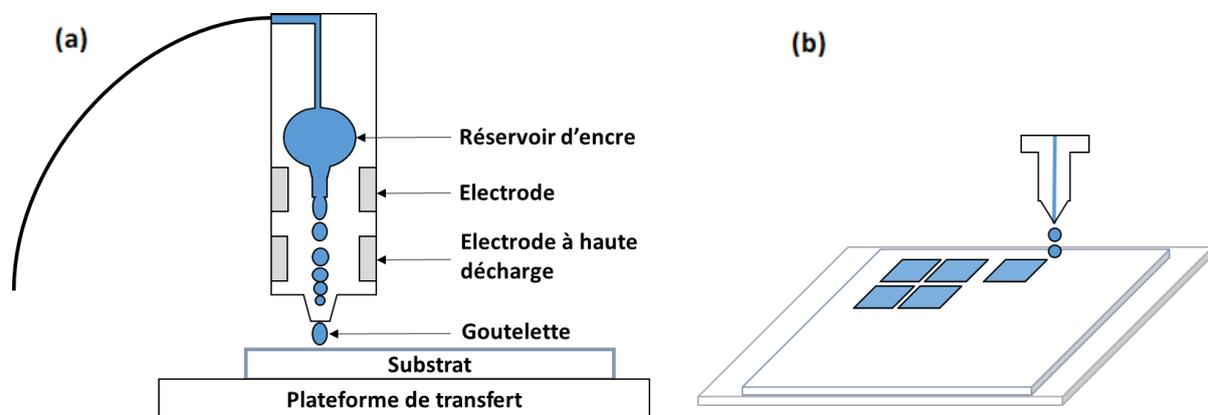


Figure 1.26. Schéma d'un dépôt réalisé en jet d'encre. (a) La tête d'impression munie d'électrodes afin de créer les gouttelettes permettant par accumulation de réaliser un film. (b) Le motif peut être contrôlé et réalisé sur l'ensemble de la surface du substrat.

III. B. 1. c. Le slot-die et knife coating

Les dépôts en slot-die et en coucheuse à couteau (knife coater) sont des procédés répandus pour la fabrication de couches minces en voie liquide sur tout type de substrat (**Figure 1.27**). Ce sont deux techniques relativement similaires en terme d'impression avec quelques différences en ce qui concerne le contrôle de l'épaisseur du film déposé. La viscosité des encres peut varier entre 0,1 et 30000 Pa.s, en fonction de l'épaisseur souhaitée, ce qui en fait la famille de techniques d'impression la plus versatile en terme de rhéologie d'encres.

Pour le slot-die, la quantité d'encre, contrôlée via une pompe, est injectée dans une tête d'impression avec une fente (**Figure 1.27.a.**). Il est possible de contrôler le débit du dépôt et ainsi l'épaisseur du film directement grâce à cette pompe. L'encre forme ensuite un ménisque sur le substrat puis un film en fonction de la cadence de production. La distance entre la tête d'impression et le substrat a également une importance sur la qualité du dépôt. Cette technique est répandue en EI car elle permet de déposer aisément de larges quantités d'encre en R2R tout en permettant une uniformité de l'épaisseur. La formulation des encres doit cependant être spécifique à cette technique et très souvent l'impression se fait en continu et sans motif spécifique. Cette limitation peut impliquer des étapes de mise en forme supplémentaires une fois le dépôt réalisé si une structuration est nécessaire (photolithographie, nettoyage mécanique de certaines couches...) [233].

Le knife coating ou blade coating est constitué d'une lame contrôlant la quantité de matière à déposer sur un substrat (**Figure 1.27.b.**). Comme pour le slot-die, la séparation entre la lame et le substrat a un rôle primordial pour le contrôle de l'épaisseur. D'autres ajustements peuvent être réalisés comme la vitesse de déplacement du substrat par rapport à la lame et la mouillabilité du substrat [234]. Plus simple à mettre en place que le slot-die, le réapprovisionnement en encre peut cependant être problématique. La possibilité d'obtenir un motif spécifique est autant problématique que pour le slot-die [235].

Dans les deux cas, l'impression sur de larges surfaces est préférable car le dépôt de forme complexe est difficilement possible à l'échelle industrielle.

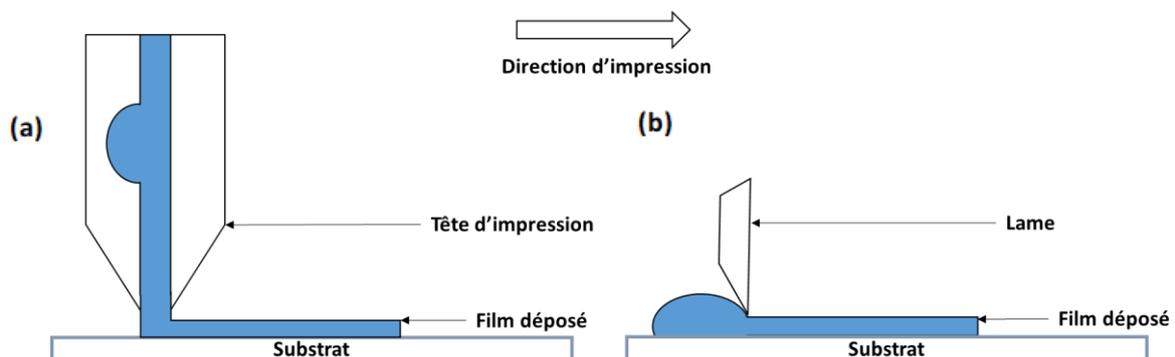


Figure 1.27. Schéma d'un dépôt réalisé (a) en slot-die et (b) en utilisant un knife coater.

III. B. 1. d. La flexographie et l'héliogravure

La flexographie est une technique de plus en plus répandue dans l'impression grâce à un procédé d'impression en continu. Elle est définie comme le transfert d'une encre à travers plusieurs rouleaux d'impressions dont un, le cylindre flexo, sur lequel un cliché contenant un motif en relief est adhésivé. Ce motif est couvert d'encre grâce au cylindre anilox qui est plongé dans le réservoir. L'encre est transférée ensuite directement sur un substrat monté sur un cylindre de contre-pression (**Figure 1.28**).

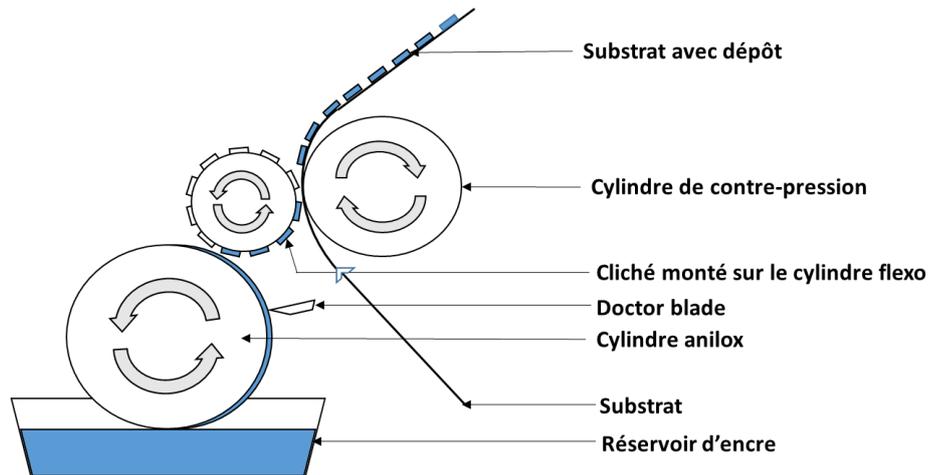


Figure 1.28. Schéma d'un dépôt réalisé en flexographie.

L'héliogravure (également nommée rotogravure) consiste en un procédé similaire à la flexographie excepté que pour ce processus de dépôt le motif imprimé au lieu d'être en relief est en creux. Une couche fine de cuivre est déposée sur le cylindre de gravure puis gravé par laser ou par voie électromécanique. Ainsi ce rouleau puise directement dans la réserve d'encre pour combler les creux et transférer le motif sur un substrat monté sur un rouleau de transfert (**Figure 1.29**).

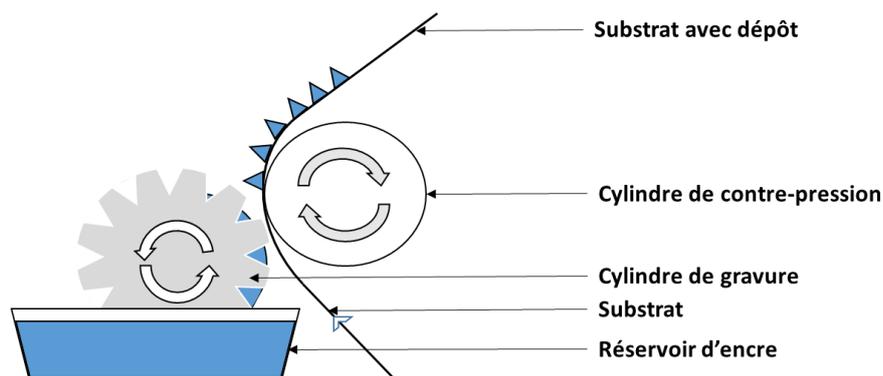


Figure 1.29. Schéma du procédé héliogravure.

Les deux techniques sont quasiment équivalentes. Une technique peut être privilégiée par rapport à l'autre en fonction des encres et substrats utilisés. L'héliogravure et la flexographie nécessitent des encres de type liquide (pour permettre un transfert de l'encre du réservoir jusqu'au substrat) avec des viscosités variant de 0,01 à 0,5 Pa.s.

III. B. 1. e. Le spray coating

Le spray coating consiste à déposer un film par vaporisation d'un liquide ou d'une poudre en aérosol. Le dépôt est contrôlé grâce au débit de gaz injecté dans la tête de dépôt (**Figure 1.30**). Il existe plusieurs types de spray coater (projection électrique ou thermique, plasma, ultrasonique...). Cette technique est surtout utilisée pour créer des revêtements permettant de fonctionnaliser la surface d'un matériau et ainsi de protéger contre la corrosion, de l'usure, de la réactivité avec l'environnement mais elle peut également être utilisée pour le dépôt de matériaux électrochromes [236]. Comme pour le jet d'encre, cette technique est sans contact, cependant elle permet le dépôt sur une large surface avec moins de précision. L'utilisation d'un masque modélisant le motif à déposer peut cependant être envisagée.

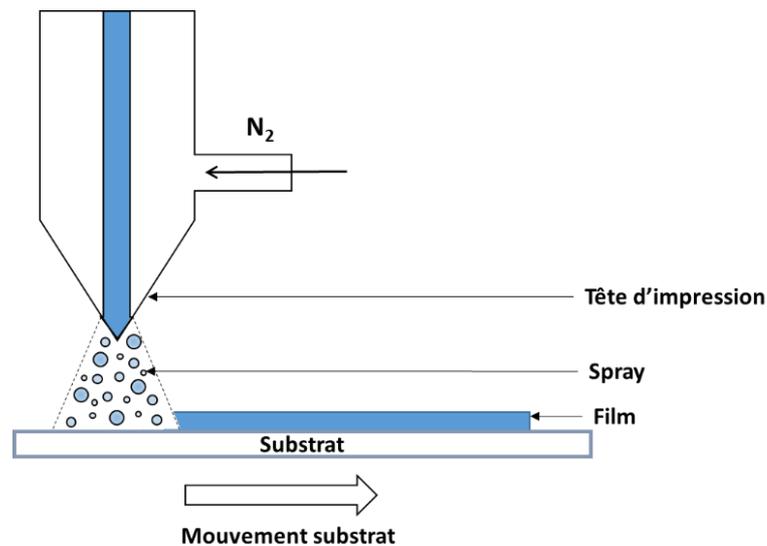


Figure 1.30. Schéma de dépôt d'une couche mince grâce au spray coating.

III. B. 1. f. Processus de fabrication en R2R

Une fois le processus de fabrication validé à l'échelle industrielle en S2S, c'est-à-dire chaque substrat imprimé séparément mais avec l'utilisation de techniques industrielles (sérigraphie, inkjet...), une nouvelle dimension de fabrication en EI peut être envisagée : le R2R. Cet ensemble de procédés de fabrication (et non une unique technique de dépôt à proprement parler) permet l'impression d'un grand nombre d'AEs sur un même et long substrat se présentant sous la forme d'une bobine. Ainsi un système R2R comprend, dans une même unité, l'ensemble des techniques de dépôt mais aussi tous les équipements (four, tunnel UV) permettant de recuire ou de photopolymériser les encres déposées pour former des couches minces. Ce sont donc souvent des unités complexes avec un coût de fabrication important et qui nécessitent des travaux d'optimisation aussi bien quant à la qualité des dépôts que dans la cadence d'impression (m/min) pouvant être appliquée. Cette technique, une fois l'ensemble des paramètres de fabrication compris et maîtrisés, permet de réduire le coût de fabrication des AEs imprimés et ainsi de les rendre compétitifs. Elle est souvent citée dans la fabrication de cellules solaires organiques [234] mais la fabrication d'AEs à cette échelle se développe également [237].

III. B. 2. Résumé des techniques de dépôt

Le **Tableau 1.4** résume l'ensemble des techniques industrielles utilisables en R2R et pour lesquelles il existe des preuves de concept en électrochromisme. En fonction de l'épaisseur et du motif souhaités, plusieurs techniques d'impression sont parfois combinées pour réaliser un dispositif complet. Les **Chapitres 3 et 4** se focalisent sur la fabrication des afficheurs et dispositifs électrochromes, les épaisseurs visées des différentes couches seront explicitées.

Technique de dépôt	Viscosité des encres (Pa.s) [238]	Avantages	Inconvénients	En électrochromisme
Sérigraphie	0,1 – 50	<ul style="list-style-type: none"> - Versatile - Facile d'utilisation - Liberté dans l'architecture 	<ul style="list-style-type: none"> - Encres rhéofluidiantes et à forte viscosité - Difficulté d'obtenir des films d'épaisseurs submicrométriques 	[228], [239], [240]
Jet d'encre	0,001 – 0,03	<ul style="list-style-type: none"> - Résolution - Peu d'encre nécessaire - Dépôt sans contact 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût - Transfert à grande échelle - Formulation spécifique 	[97], [241], [242],
Slot-die / Knife coater	0,001 – 40	<ul style="list-style-type: none"> - Impression à grande échelle en continu - Peu d'encre nécessaire - Large choix d'encre pouvant être déposée 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de déposer des formes complexes - Volume mort pouvant être important lors d'un changement d'encre 	[237]
Flexographie / Héliogravure	0,01 – 0,5	<ul style="list-style-type: none"> - Coût à grande échelle - Impression de formes complexes 	<ul style="list-style-type: none"> - Epaisseur faible (5 μm en une passe) 	[237]
Spray coating	/	<ul style="list-style-type: none"> - Dépôt sans contact - Couches déposées sur de grandes surfaces 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté à obtenir une épaisseur uniforme 	[243], [244]

Tableau 1.4. Récapitulatif des techniques d'impression, de leurs avantages, inconvénients et mise en œuvre en électrochromisme.

IV. Caractérisation des matériaux et afficheurs électrochromes

Cette section se concentre sur les principaux outils d'analyse des films, afficheurs et dispositifs électrochromes. D'autres techniques sont détaillées en **Annexe B**.

IV. A. Principe électrochimique

Au sein des matériaux électrochromes, le changement de couleur est associé à des réactions d'oxydo-réduction, avec Ox et Red les espèces oxydées et réduites respectivement, selon l'équation 1.4 :



Il existe deux types de matériaux électrochromes pouvant induire un changement de couleur : les matériaux à coloration anodique et ceux à coloration cathodique [8].

Pour les matériaux à coloration cathodique, la forme oxydée est l'état « décoloré » (bleached state) et la forme réduite l'état « coloré » (colored state). C'est l'inverse qui est observé pour les matériaux à coloration anodique. Ces notations d'états colorés/décolorés s'appliquent souvent dans la littérature pour un matériau passant de l'incolore à l'état coloré et est généralement appliqué au vitrage électrochrome. Pour des matériaux passant d'une couleur A à une couleur B, les termes d'état oxydé/réduit seront préférés.

Dans cette partie, quelques notions propres à ce domaine vont être définies. L'architecture et les matériaux utilisés se rapprochent du domaine des batteries, c'est pour cela que les DEs sont souvent qualifiés de « batteries optiques » [245].

La cellule 3 électrodes (**Figure 1.31**) est la principale méthode de caractérisation des matériaux électrochromes par voie électrochimique. Elle se compose d'un bécher transparent contenant l'électrolyte liquide et transparent, conducteur ionique, dans lequel sont plongés les 3 électrodes reliées à un potentiostat (BioLogic SP50, Seyssinet Pariset, France) pouvant faire varier le potentiel pour mesurer les variations en courant.

- Le matériau électrochrome déposé sous forme de couche mince sur un substrat correspond à l'électrode de travail. Une couche conductrice peut être déposée sur le substrat si la conductivité du matériau électrochrome n'est pas suffisante. En règle général un substrat transparent recouvert d'une couche d'oxyde transparent conducteur (ex : ITO) est utilisé.
- L'électrode de référence définit le potentiel électrique par rapport auquel d'autres potentiels électriques peuvent être mesurés. Cette électrode peut être de différentes natures chimiques : au calomel saturée (ECS), au chlorure d'argent ou encore au sulfate mercurieux. L'ECS est utilisée dans notre cas comme électrode de référence.
- La contre-électrode (nommée également électrode auxiliaire) est chimiquement inerte. Le platine (Pt) est communément utilisé.

La mesure dans une cellule 3 électrodes représente le cas idéal pour évaluer les propriétés électrochimiques et électrochromes. En pratique, sur les AEs, l'électrode de référence n'existe pas même si des architectures en présentant une existent [246]. Le platine ne pouvant être utilisé comme contre-électrode pour des raisons de viabilité économique dans un AE, il n'est pas rare d'observer une réactivité de la contre-électrode dans un dispositif complet en fonction du potentiel électrique nécessaire au changement de couleur de la couche électrochrome. Cette réaction peut dégrader de façon irréversible l'AE.

De plus, en cellule 3 électrodes le film électrochrome est en contact intégral avec l'électrolyte liquide. Cet aspect n'est pas réalisable dans un dispositif complet où un autre matériau doit être ajouté à l'électrolyte pour pouvoir former un électrolyte semi-solide.

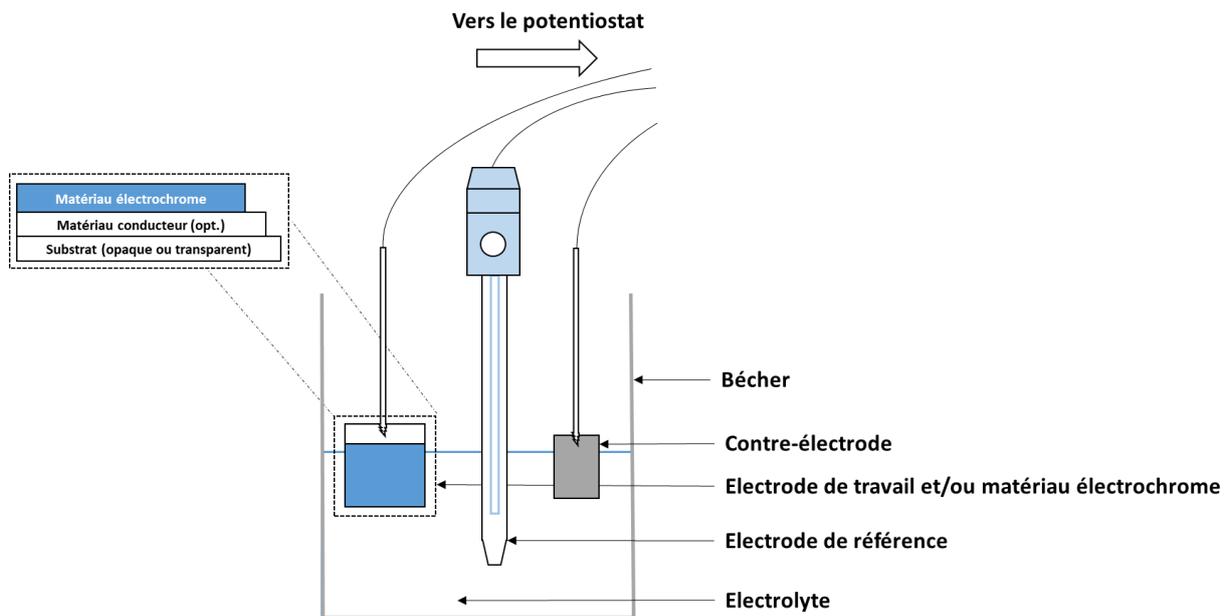


Figure 1.31. Ensemble des composants formant une cellule 3 électrodes.

IV. B. Principales notions de caractérisation

Selon la nature du matériau électrochrome, différents phénomènes peuvent être responsables du changement de couleur (intercalation, adsorption...) et la réponse électrochimique peut mettre en avant ces phénomènes mécanistiques. Ces notions électrochimiques doivent être couplées avec des mesures optiques afin de quantifier le changement de couleur. D'autres techniques peuvent être également utilisées pour caractériser les couches seules (épaisseur, mesure de résistance...). Avant de balayer l'ensemble de ces techniques et paramètres à prendre en compte, un point sur les critères de mérite est nécessaire.

IV. B. 1. Critères de mérite des matériaux électrochromes

Les critères de mérite pour les matériaux électrochromes sont les suivants :

- Un changement de couleur important et visible par l'œil humain entre l'état initial et l'état oxydé/réduit dépendant de la nature du matériau utilisé, c'est-à-dire à coloration cathodique ou anodique, traduit par le contraste optique. Certaines applications peuvent viser des changements de propriétés optiques dans l'infrarouge également.
- Changement de couleur rapide en fonction de la surface. Les attentes ne sont pas les mêmes pour un vitrage électrochrome de quelques m² par rapport à un afficheur de quelques cm².
- En fonction de l'application, réversibilité ou irréversibilité du changement de couleur. Le système peut être également maintenu dans un état coloré grâce à l'effet mémoire et revenir à son état initial grâce à l'application d'une différence de potentiel électrique. Cette notion sera étudiée dans le **Chapitre 2**.
- Tenue au cyclage : changement de couleur opérationnel pendant plusieurs dizaines/centaines/milliers de cycles sans dégradation des performances en fonction de l'application. Dans notre cas, plusieurs dizaines de cycles semblent suffisantes alors qu'une stabilité sur plusieurs milliers de cycle est attendue pour le vitrage intelligent.

IV. B. 2. Mesures électrochimiques

IV. B. 2. a. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est la technique électrochimique la plus communément utilisée pour caractériser les films et les AEs. Elle consiste en une réponse en courant (ou densité de courant) en fonction d'un balayage en tension (**Figure 1.32**).

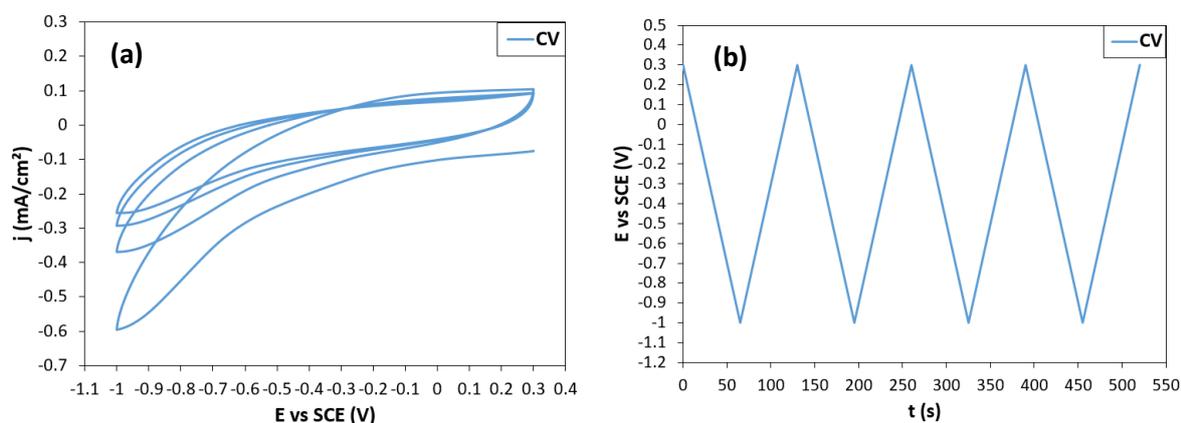


Figure 1.32. Exemple de CV. (a) Réponse en courant en fonction de la plage de différence de potentiel appliquée et (b) la plage de différence de potentiel balayée en fonction du temps de mesure.

Les bornes de potentiel entre lesquelles l'échantillon est cyclé dépendent des propriétés intrinsèques du matériau mais également de la stabilité de l'électrolyte. Lorsqu'un nouveau matériau est déposé sous forme de film, la plage de tension appliquée est large, dans la limite de stabilité de l'électrolyte. Ceci permet d'explorer l'ensemble des possibilités électrochromes mais aussi de définir le potentiel de changement de couleur en fonction de l'augmentation des densités de courant jusqu'à atteindre un potentiel seuil pour lequel le potentiel est suffisant pour induire une oxydation ou une réduction du film. Par convention, nous réalisons une CV qui correspond d'abord à un balayage cathodique (réduction du film) suivi d'un balayage anodique (oxydation du film) pour l'ensemble des matériaux présentés au cours de cette thèse.

IV. B. 2. b. Chronoampérométrie

La seconde technique la plus commune est la chronoampérométrie (CA) (**Figure 1.33**). Elle consiste en une mesure du courant (ou densité de courant) en fonction d'un potentiel appliqué pour un temps prédéfini.

La tension appliquée pour un temps donné dépend de la valeur de potentiel pour laquelle le changement de couleur est observé au cours de la CV. C'est pour cette raison que la CA est souvent réalisée après une première CV au cours de laquelle les bornes de potentiel sont déterminées. La CA permet, entre autre, de déterminer le temps de commutation du matériau électrochrome. Bien qu'étant un des points clefs concernant la caractérisation des matériaux électrochromes, ce paramètre n'a pas de définition standardisée. La procédure conventionnelle consiste à mesurer le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur de la transmission optique totale de coloration ou de décoloration. Cependant cette valeur est arbitraire, d'autres pourcentages peuvent être trouvés dans la littérature (95% par exemple) [247]. De plus la valeur de la transmittance n'est pas mesurable lorsque les films électrochromes sont opaques. Un deuxième moyen consiste donc à mesurer le temps nécessaire pour atteindre 90% (valeur arbitraire à nouveau) de perte de la densité de courant par rapport au maximum mesuré en oxydation et en réduction.

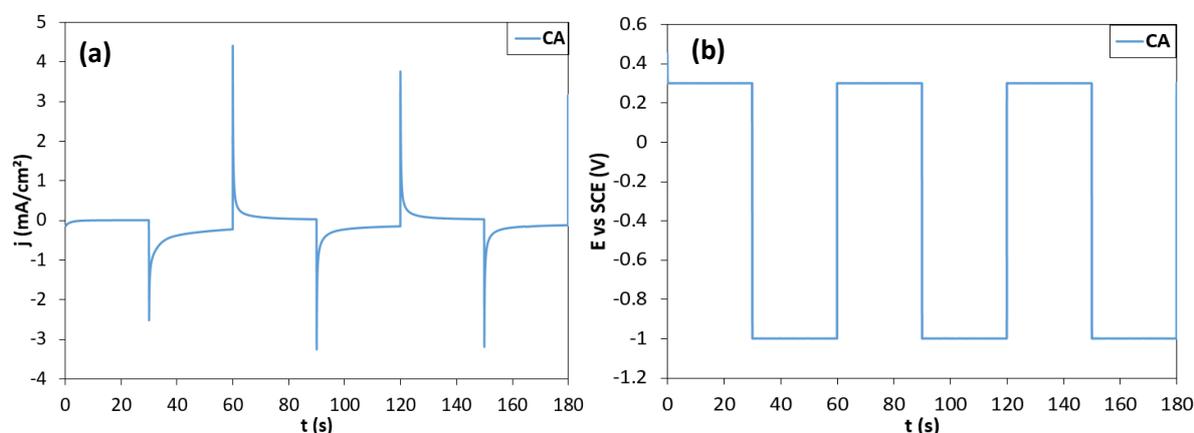


Figure 1.33. Exemple de CA. (a) Réponse en courant en fonction de la différence de potentiel appliquée pour un temps défini (ici 30 secondes). (b) La différence de potentiel appliquée en fonction du temps.

En 2018, un groupe de chercheurs en électrochromisme a publié une potentielle voie de standardisation de mesure du temps de commutation [248]. Dans ce cas, le temps appliqué aux afficheurs ou films électrochromes est le même pour la coloration en oxydation ou réduction et sera augmenté graduellement (1 s, 3 s, 5 s, 10 s...). Ce temps est ensuite relié à la mesure en transmittance de l'échantillon pour les deux états électrochromes (état décoloré/coloré). Le contraste optique est finalement relié aux différents pulses de temps appliqués. Il est ainsi possible de relier le contraste à n'importe quelle valeur de la différence de transmission maximale (63%, 90%, 95%). Cette méthode a été confirmée pour différentes classes de matériaux : oxydes, polymères, viologènes, hexacyanometallates. Dans notre cas, nous avons réalisé des mesures de paramètres colorimétriques (voire plus loin) à intervalle régulier (1 mesure/seconde) afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un contraste suffisamment important. Cette technique nous semble pertinente dans la fabrication d'afficheurs mais est plus difficile à mettre en œuvre pour une mesure en 3 électrodes.

IV. B. 2. c. Tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert (Open-Circuit Voltage, OCV) représente la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes du système électrochimique lorsque déconnecté de tout circuit extérieur. Cette valeur permet donc de connaître la différence de potentiel d'un système au repos avant tout cyclage et de définir s'il y a un court-circuit en fonction de la stabilité de la valeur mesurée. L'OCV permet également de déterminer le retour à une différence de potentiel stable entre les deux électrodes donc un état d'équilibre du système. En effet, une fois qu'un échantillon a été cyclé plusieurs fois, l'OCV peut être différente de la valeur initiale. En électrochromisme ceci peut se traduire par un effet mémoire du système. En effet, au contraire d'autres technologies d'affichage et en fonction des matériaux utilisés, il est possible de maintenir un afficheur dans une couleur sans intervention externe donc sans apport d'énergie. C'est le cas notamment de V_2O_5 et certains polymères π -conjugués [50].

IV. B. 3. Mesures optiques

IV. B. 3. a. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (ou UV-visible) permet de balayer une large plage de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (100 à 1400 nm) afin de déterminer l'absorbance ou la transmittance d'un matériau en fonction avec la valeur de la longueur d'onde absorbée ou transmise par l'échantillon (**Figure 1.34**).

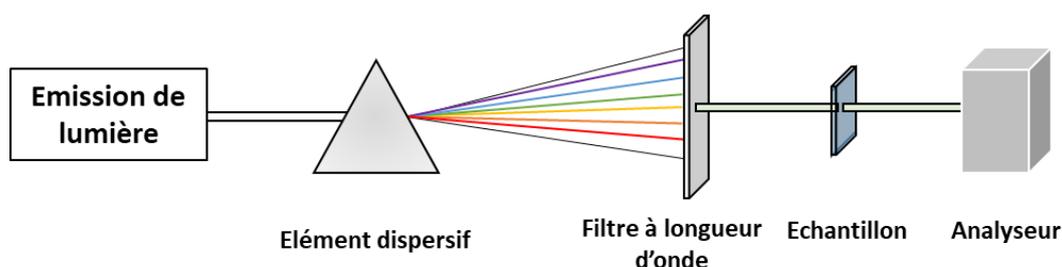


Figure 1.34. Schéma d'un spectromètre ultraviolet-visible avec la dispersion de la lumière et l'utilisation d'un filtre monochromatique.

IV. B. 3. b. Mesure du contraste optique par colorimétrie

IV. B. 3. b. i. Principe général de la colorimétrie

En électrochromisme, c'est souvent le rapport de transmittance entre un état décoloré et un état coloré d'un matériau électrochrome qui détermine le changement de couleur. Cet aspect est difficile à mettre en œuvre dans ce travail car le substrat utilisé est opaque et non transparent. Le contraste optique sera ainsi exprimé à partir des paramètres de chromaticité.

Le contraste optique est un des paramètres fondamentaux de l'électrochromisme car il permet de définir si effectivement un matériau est électrochrome ou non et si ce changement de couleur est distinguable par l'œil humain. Il est défini selon l'équation (1.5) :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{\text{red}}^* - L_{\text{ox}}^*)^2 + (a_{\text{red}}^* - a_{\text{ox}}^*)^2 + (b_{\text{red}}^* - b_{\text{ox}}^*)^2} \quad (1.5)$$

Dans cette formule, le contraste optique (ΔE^*) est déterminé selon les paramètres de chromaticité L^* , a^* et b^* . La commission internationale de l'éclairage (CIE) définit depuis la fin des années 1920, les systèmes colorimétriques en fonction de la lumière, l'éclairage, la couleur et les espaces de couleur. En 1976, elle a défini l'espace $L^*a^*b^*$ utilisé pour caractériser la couleur d'une surface [249]. Il comprend les 3 paramètres suivants :

- L^* correspond au paramètre de luminosité : du noir au blanc (0 à 100).
- a^* : couleur de l'axe vert – rouge.
- b^* : couleur de l'axe bleu – jaune.

La sphère de chromaticité définit les couleurs (**Figure 1.35 a**). Est également présenté sur la **Figure 1.35 b**, le repère L^* , C^* , h° utile pour déterminer la recherche de teintes spécifiques et pouvant s'avérer également utile en électrochromisme pour quantifier la distinction entre deux couleurs. Les **Figures 1.35 c et d** montrent une représentation en 3D des couleurs pouvant être obtenues en fonction des coordonnées de chromaticité dans le plan L^* , a^* , b^* .

Les indices de l'équation (1.5), correspondent à l'état rédox de l'échantillon : *ox* pour oxydé et *red* pour réduit. Grâce à cette formule, il est possible de quantifier la différence de couleur entre les deux états mais également d'avoir une valeur de comparaison commune à tous les échantillons. Nous pouvons ainsi déterminer quels impacts ont certains paramètres sur le changement de couleur.

IV. B. 3. b. ii. Conditions de mesures

Il existe d'autres espaces de représentations de la couleur, comme l'espace RVB (Rouge Vert Bleu, RGB en anglais) quantifiant les couleurs en fonction de la valeur des couleurs primitives. Ainsi lorsque les 3 paramètres (Rouge, Vert et Bleu) ont une valeur de 255 (maximum), du blanc est obtenu, pour la valeur de 0 (minimum), l'absence de couleur est observée. Cet espace sert de référence pour la calibration des écrans (télévision, ordinateur), des pages web et de l'impression (ISO - IEC 61966-2-1) [250]. Dans la littérature, il n'est pas clairement défini lequel des repères est le plus adapté pour la distinction de la couleur de certains objets [251], [252]. Ces considérations sont toutefois à nuancer dans notre cas où nous cherchons surtout à comparer deux teintes et non à définir une couleur spécifique. Dans cette thèse, les résultats sont exprimés en CIE L^* , a^* , b^* car pouvant être comparés aux données de la littérature et suffisamment précis pour l'électrochromisme.

La mesure en colorimétrie appliquée ici est une comparaison entre deux états, c'est pour cela qu'elle n'a aucune signification sans définition des conditions de mesure et sans avoir au moins deux échantillons (ou deux mesures d'un même échantillon pour des raisons de reproductibilité). Ainsi, la mesure de contraste optique se fait entre deux états différents ou entre une référence et un échantillon. Il est également important d'indiquer l'appareil et les conditions de mesures utilisées. La **Figure 1.36** indique le principe de fonctionnement d'un colorimètre qui permet de déterminer directement les paramètres L^* , a^* , b^* une fois l'appareil calibré sur une référence « blanche ». L'appareil effectue une mesure de réflectance sur une plage de longueur d'onde prédéfinie à un pas donné à partir de laquelle sont déduits les paramètres L^* , a^* , b^* .

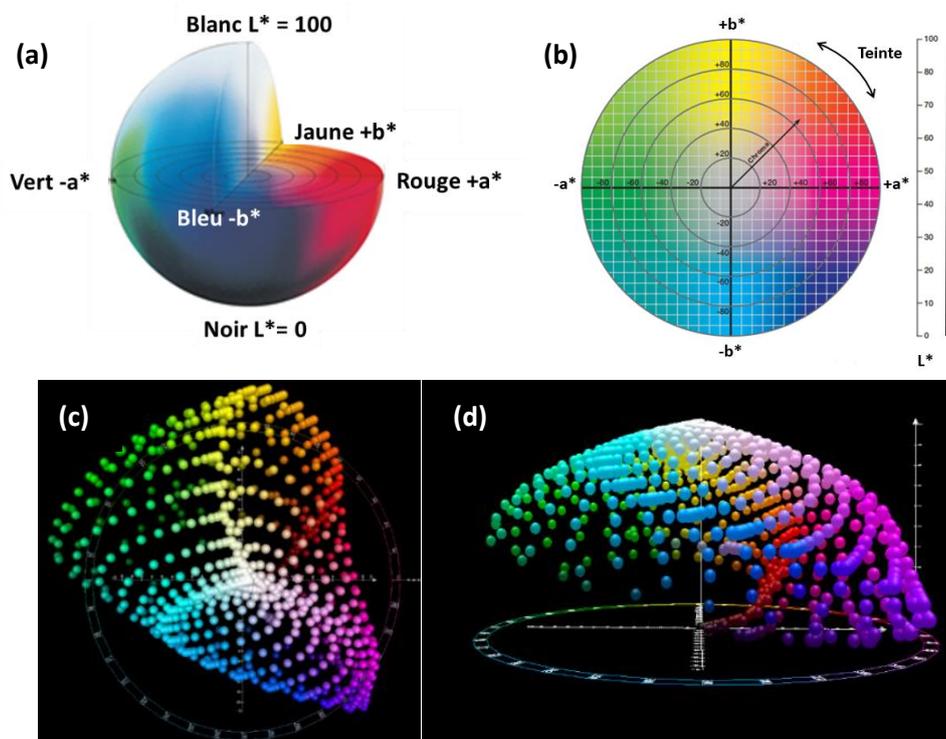


Figure 1.35. (a) Sphère de chromaticité avec les paramètres L^* , a^* et b^* ; (b) repère polaire des paramètres L^* , C^* , h° ; dans ce cas C^* représente la saturation et h° la teinte. (c) représentation de l'espace $L^*a^*b^*$ vue d'en haut et (d) vue de côté par Holger Everding — Travail personnel, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=38366969>.

Les paramètres à préciser pour comparer les échantillons entre eux sont les suivants :

- L'illuminant : plage de longueur d'onde balayée par l'appareil.
- L'observateur standard (angle de prise de vue) : sensibilité du capteur variant en fonction des conditions d'observation.
- L'ouverture de mesure : ouverture de l'appareil lorsqu'une mesure est effectuée. Cette notion est donc fonction de la surface de l'échantillon mesuré.
- La géométrie : paramètre de diffusion de la lumière et de son angle incident (θ° comme montré sur la **Figure 1.36**).
- La composante spéculaire : cette composante peut être incluse ou exclue (Specular Component Included/Excluded SCI/SCE). Une mesure en SCI donne les paramètres chromatiques indépendamment de l'état de surface du matériau, elle possède son utilité lorsque la mesure se fait sur des surfaces texturées (brillance, rugosité). Quant à la mesure en SCE, elle prend en compte l'état de surface, ainsi cette mesure se rapproche des couleurs observées par l'œil humain.

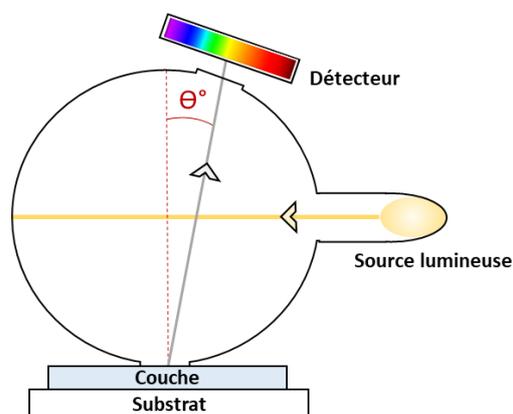


Figure 1.36. Principe de mesure d'un colorimètre avec sphère d'intégration sur un échantillon afin d'en déterminer les paramètres L^* , a^* , b^* .

Le **Tableau 1.5** résume les paramètres définis dans notre cas. Ils sont gardés constants sur l'ensemble des mesures des matériaux/AEs (sauf indications contraires).

Paramètre de mesure	Valeur	Commentaire
Source lumineuse	D65	Daylight 6500 K ; reproduit la lumière du soleil
Observateur standard	10°	Angle de mesure visible sur la Figure 1.36
Ouverture de mesure	8 mm	Ouverture de mesure plus faible (3 mm) pour des surfaces analysées plus petites ou des objets galbés
Géométrie	d/8	Lumière diffuse et angle 8°
Composante spéculaire	SCE	Ne prend pas en compte l'état de surface d'un objet et son apparence au contraire de SCI

Tableau 1.5. Tableau récapitulatif des différents paramètres de mesures utilisés pour la caractérisation des AEs.

L'appareil utilisé pour la caractérisation est un Konica Minolta CM-700d qui permet l'enregistrement de mesures de façon manuelle mais également la programmation de mesures via un logiciel. Cet appareil possède une bonne répétabilité entre deux mesures sur un même échantillon ($\Delta E^*_{ab} < 0,04$). La mesure L^* , a^* , b^* se fait par conversion des valeurs de transmittance, réflectance et absorbance, enregistrées sur la plage de longueurs d'onde [360 – 740] nm avec un intervalle entre chaque mesure de 10 nm.

IV. B. 3. b. iii. Différentiation de deux états colorés

En se basant sur l'équation 1.5, en mesurant pour un même échantillon les paramètres L^* , a^* , b^* entre l'état oxydé et réduit, une valeur sans unité peut être obtenue. En 2010, R. Choudhury a défini des seuils pour lesquels deux couleurs peuvent être distinguées à l'œil nu [253] (**Tableau 1.6**).

Valeur ΔE^* entre deux couleurs	Commentaire sur le changement de couleur
< 0,5	Non perceptible
2	Perceptible
< 5	Légèrement différente
< 10	Différente avec des similitudes (nuance)
> 10	Différente (couleurs différentes)

Tableau 1.6. Résumé des valeurs de contrastes optiques et perception par l'œil humain dans l'espace de couleur CIE Lab.

Plus le contraste est important plus la différence de couleur entre deux éléments est importante. Il est également essentiel de préciser les valeurs de L^* , a^* , b^* associées à la mesure afin de décrire la couleur réellement obtenue.

Les couleurs peuvent ensuite être retranscrites du réel au numérique (visible sur un écran d'ordinateur par exemple). Cette notion représente un défi pour de nombreuses personnes travaillant dans le domaine de la colorimétrie. Elle consiste soit à utiliser un convertisseur L^* , a^* , b^* en RGB soit à prendre une photo et d'en sortir les paramètres RGB grâce à une application telle que Photofiltre. Cette deuxième méthode a été privilégiée au cours de ces travaux car elle montre une couleur plus proche en général de la couleur perçue réellement par l'œil humain sur un objet réel.

La mesure par colorimétrie sera privilégiée au cours de ce travail car simulant la perception d'un œil humain. De plus, chaque mesure est réalisée en moins de 2 secondes ce qui est un grand avantage au vu du grand nombre d'échantillons testés. Enfin elle permet de réaliser un suivi cinétique rapide (1 mesure/seconde) afin d'évaluer la vitesse de changement de couleur directement en fonction du contraste obtenu. Ce point sera discuté plus en détail dans les **Chapitres 3 et 4**.

IV. B. 4. Efficacité optique

Un des critères de mérite les plus présents dans la littérature correspond à l'efficacité optique (CE) défini par les deux équations (1.6) et (1.7).

$$\Delta OD = \log \left(\frac{T_{\text{ox}}}{T_{\text{red}}} \right) \quad (1.6)$$

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (1.7)$$

La densité optique (ΔOD) est définie par l'équation (1.6) comme le logarithme du rapport de la transmittance à l'état oxydé (ou décoloré/transparent) et de la transmittance à l'état réduit (ou coloré) pour la coloration cathodique. Plus rarement, la transmittance peut être remplacée par la valeur de la réflectance entre les deux états. Dans la littérature, ΔOD est généralement mesurée au maximum de la sensibilité de l'œil humain correspondant à la valeur médiane du spectre optique ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

L'efficacité optique (CE ou η) définie par l'équation (1.7) exprimée en m^2/C , est déterminée par le rapport entre le maximum de la densité optique sur la densité de charges nécessaires au changement de couleur du matériau. Cette valeur permet de quantifier le changement de couleur d'un matériau ou d'un AE.

IV. C. Durée de vie des matériaux et afficheurs électrochromes

La durée de vie des matériaux et AEs est un des paramètres les plus importants pour déterminer les applications possibles pour cette technologie. Elle peut être caractérisée de différentes manières : par mesure optique (colorimétrique, transmittance, absorbance), par mesure électrochimique (dégradation de la réponse en courant), mesure de la variation de résistance du système complet évaluant ainsi la dégradation de l'électrolyte ou des interfaces électrodes/électrochromes ou électrolyte/électrochromes [254]. Toutes ces mesures se font sur un grand nombre de cycles ou dans des conditions de vieillissement accéléré.

Des recherches ont été effectuées sur l'encapsulation du système pour les AEs. La recherche de ces encapsulations n'est pas spécifique au système électrochrome, le cahier des charges est ainsi similaire à d'autres technologies opto-électroniques (cellules solaires, OLED...): protection anti-UV et transparente dans le visible, protection contre l'oxygène, résistance aux fortes variations de températures (températures négatives et positives) [29].

De nombreuses études quantifient souvent la durée de vie des matériaux électrochromes. Une durée de vie plus élevée est observée généralement pour les matériaux organiques par rapport aux inorganiques [255]. Peu d'études cependant, définissent celle des systèmes électrochromes (aussi bien pour les vitrages intelligents que pour les AEs) malgré l'importance capitale de ce paramètre dans la commercialisation de la technologie [256]. Ce sont en particulier des entreprises, comme Gentex et Sage Glass qui se sont intéressées à cette donnée [254], [257]. Les standards de durée de vie sont donc dépendants des applications visées.

V. Architectures possibles pour les afficheurs électrochromes

Deux architectures principales existent pour les AEs : l'architecture verticale et l'architecture latérale (aussi appelée coplanaire). Ces termes font référence à la position de la couche électrochrome par rapport à la contre-électrode séparée par l'électrolyte. Dans le cas des AEs complets le champ électrique varie entre les deux électrodes, le sens du courant dépend de la polarisation du potentiel électrique et contrairement à la caractérisation en 3 électrodes, l'architecture ne contient pas d'électrode de référence (sauf étude spécifique [246]). Ainsi les deux électrodes sont tour à tour le siège des réactions d'oxydation et de réduction en fonction de la polarité du courant électrique. La caractérisation de ces architectures et leur réalisation avec des outils d'impression seront discutées de façon plus détaillée dans le **Chapitre 3** de ce manuscrit.

V. A. Architecture verticale

L'architecture verticale est la plus simple à mettre en place à l'échelle du laboratoire et industrielle car elle ne nécessite aucune structuration des couches que ce soit avant ou après dépôt. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'elle a été la plus étudiée à l'ICMCB au cours de précédents projets [126], [175]. Cette architecture permet également un meilleur transport de charges comme il sera mentionné dans la partie V. C. Grâce à l'addition de PMMA (partie II. E. b.), il est possible d'élaborer un afficheur complet par assemblage du matériau électrochrome et de la contre-électrode, en utilisant l'électrolyte comme une colle maintenant en contact les deux parties de la structure (**Figure 1.37 a**). Ce type de construction peut également prendre le nom d'architecture « sandwich » (**Figure 1.37 b**).

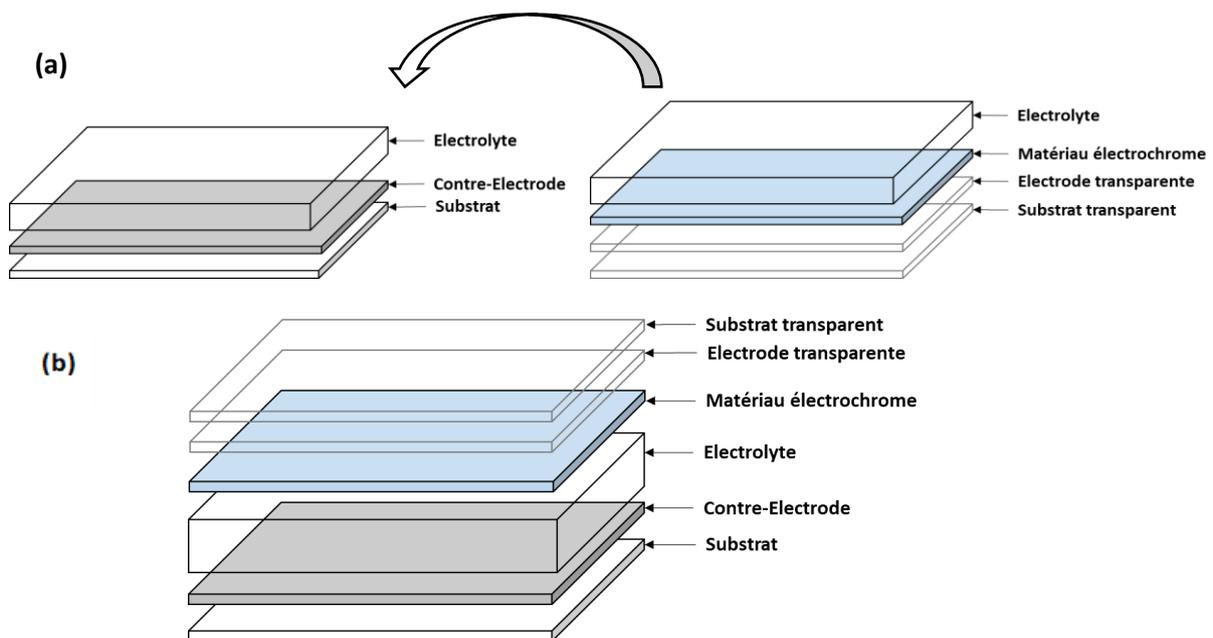


Figure 1.37. (a) Schéma de la fabrication d'AE vertical en utilisant un agent plastifiant dans l'électrolyte (PMMA et butanone) comme colle entre la contre-électrode et le matériau électrochrome et (b) AE vertical avec l'ensemble des couches le composant.

A l'échelle industrielle, l'utilisation d'agent plastifiant pour unifier les deux parties est compliquée à mettre en œuvre et nécessiterait une installation spécifique. Un photopolymère mélangé à l'électrolyte sera donc préféré et le dispositif est construit par succession d'impression des couches actives les unes sur les autres sur un support en papier. L'architecture finale prendra la forme de celle présentée en **Figure 1.37 b** avec un unique substrat sur lequel est déposé l'ensemble des couches.

V. B. Architecture coplanaire

L'architecture coplanaire également nommée horizontale ou latérale (voire interdigitated en anglais), présente sur un même plan les deux électrodes et le matériau électrochrome (**Figure 1.38**). Un seul substrat est donc nécessaire pour la fabrication du dispositif contrairement à l'architecture verticale où deux substrats sont généralement utilisés (au moins à l'échelle du laboratoire). Il est nécessaire dans la configuration coplanaire d'avoir un espacement entre ces deux composants qui est ensuite comblé par l'ajout de la couche électrolytique. Il est possible d'imaginer une méthode similaire de fabrication (PMMA dans l'électrolyte) à celle appliquée pour la construction verticale en laboratoire. L'électrolyte et/ou le substrat peuvent être transparents dans cette configuration. Pour une architecture coplanaire, le matériau électrochrome est directement déposé sur le substrat ce qui en général facilite le dépôt de la couche ainsi que sa qualité.

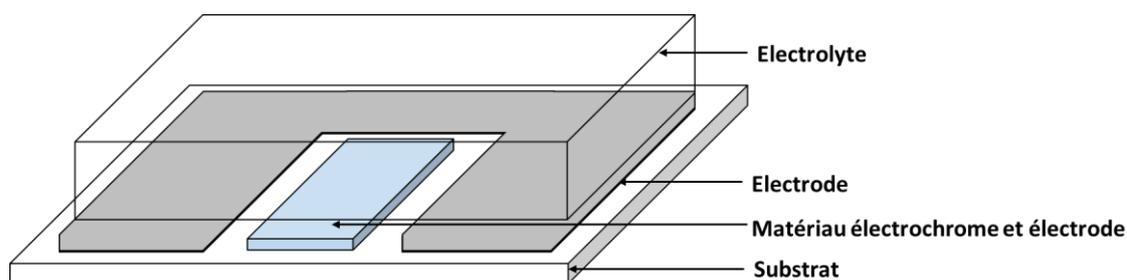


Figure 1.38. Les différents composants de l'architecture coplanaire.

V. C. Transport de charges au sein des deux architectures

Le mécanisme de transport de charges et la distance entre le matériau électrochrome et la contre-électrode sont primordiaux pour comprendre la cinétique de changement de couleur et ainsi obtenir un afficheur qui change de couleur le plus rapidement possible. La **Figure 1.39** présente les deux chemins de transport des ions/électrons au cours de l'oxydation et de la réduction du matériau électrochrome.

De manière générale, la distance entre la couche électrochrome et l'électrode est moindre pour une architecture verticale car ne dépendant que de l'épaisseur seuil pour laquelle l'électrolyte est suffisamment isolant entre les deux électrodes afin d'éviter les courts-circuits. Pour l'architecture coplanaire, la distance entre les deux électrodes est généralement plus importante dépendant soit de la résolution de la technique de dépôt soit de la structuration de l'électrode ou encore de l'ajout d'un espacement (spacer) complexifiant la structure. Le changement de couleur est plus lent pour

l'architecture coplanaire dû à la résistance latérale de l'électrolyte [258]. Les deux architectures présentent à la fois des avantages et des inconvénients (résumé dans le **Tableau 1.7**) ; elles sont toutes les deux utilisées à l'échelle industrielle pour la fabrication d'AEs [259], [260].

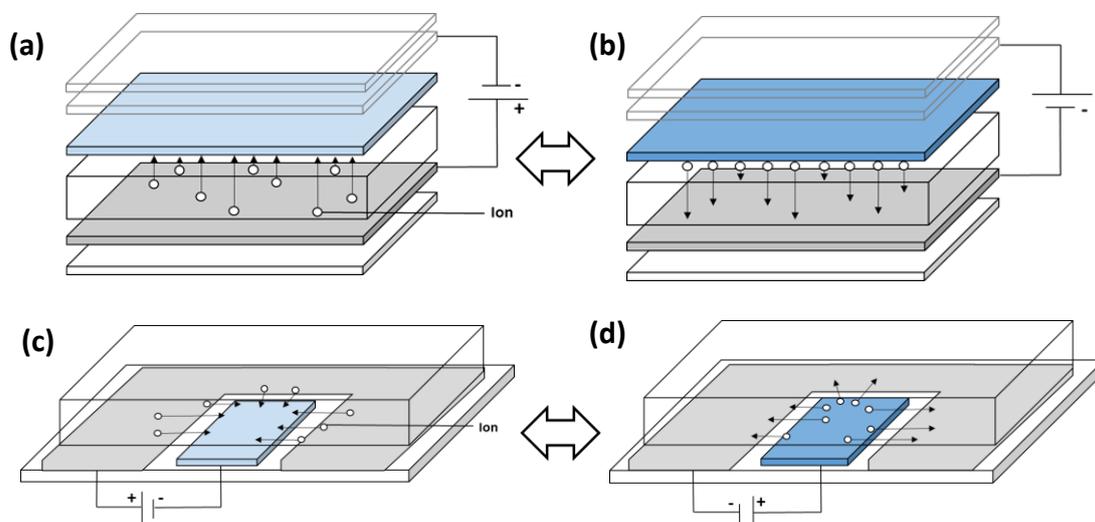


Figure 1.39. Schémas de circulation des ions permettant le changement de couleur réversible de l'AE vertical [(a), (b)] et coplanaire [(c), (d)] avec (a), (c) l'état oxydé du matériau électrochrome et (b), (d) l'état réduit résultant en un changement de couleur. La coloration est cathodique dans ce cas.

Structure	Avantages	Inconvénients
Verticale	<ul style="list-style-type: none"> - Distance entre les deux électrodes - Facilité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire - Réduction du risque de courts-circuits entre les deux électrodes 	<ul style="list-style-type: none"> - L'observation du changement de couleur peut être atténuée par les autres couches de l'empilement - Compatibilité d'impression des matériaux <ul style="list-style-type: none"> - Gestion des interfaces
Coplanaire	<ul style="list-style-type: none"> - Impression des matériaux directement sur le substrat - Nécessite moins d'étapes de fabrication 	<ul style="list-style-type: none"> - Distance entre l'électrode et le matériau électrochrome - Coloration non homogène causée par la plus grande distance entre électrode et matériau électrochrome, limitant la surface de l'AE

Tableau 1.7. Résumé des avantages et inconvénients des architectures verticales et coplanaire.

V. D. Combinaison de transistors et d'afficheurs électrochromes

Afin de pouvoir cantonner le changement de couleur à certaines parties de l'afficheur, et non sur toute sa surface (comme c'est le cas par exemple pour la méthode de fabrication TransPrint [228]), de nombreuses études optent pour la combinaison entre transistors (backplane) et AEs (frontplane) pour l'affichage dynamique. Un transistor est composé de trois électrodes (une source, un drain et une grille), d'un semi-conducteur et d'un isolant électrique. Il est défini comme un interrupteur électrique laissant passer ou non un courant entre deux bornes (source et drain), via une différence de potentiel entre la grille et une des deux électrodes. Cette technologie est indissociable de celle des afficheurs dynamiques de tout type de technologie (LCD, OLED...)

Ce type d'AE est compatible avec les techniques d'impression citées précédemment comme la sérigraphie [239] ou le jet d'encre [242]. Dans ce cas il est même possible d'utiliser des matériaux similaires à la construction de l'afficheur pour la construction du transistor. Ceci se révèle être un grand avantage en terme de processus de fabrication comme c'est par exemple le cas pour l'électrolyte photopolymérisé si sa capacité diélectrique est suffisante pour être utilisée dans un transistor [261] ou pour le matériau électrochrome en tant que semi-conducteur si sa capacité de transport de charges le permet. Pour l'électrochrome, cette condition est surtout remplie pour les polymères comme le polythiophène [262]. Il est également possible de combiner AE et transistor sur une même succession de couches. Cette structure n'est plus nommée transistor à effet de champ (FET) mais transistor électrochimique (ECT) (**Figure 1.40**). C'est ainsi que fonctionne la technologie proposée par Rdot display visant à développer des afficheurs à symboles segmentés [263].

Il est par exemple possible d'alimenter des AEs via des cellules solaires basées sur la technologie silicium [264] et plus récemment sur la technologie pérovskite [265]. Une batterie imprimée peut également être employée pour alimenter l'AE comme montré par la preuve de concept réalisée entre Ynvisible et l'entreprise Evonik [266]. Il est également possible d'imaginer la liaison des AEs à des capteurs d'humidité ou de température qui activeraient le changement de couleur une fois qu'une valeur seuil est dépassée.

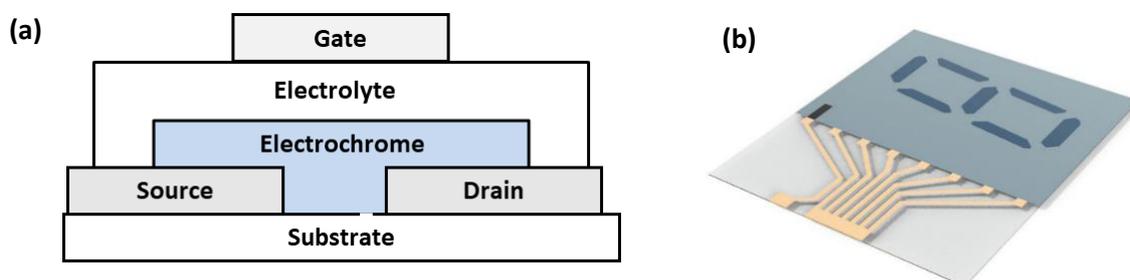


Figure 1.40. (a) Schéma d'un transistor électrochimique qui combiné avec d'autres transistors et un circuit électrique peut donner (b) un afficheur à symboles segmentés [239].

VI. Conclusion du chapitre

Le choix des matériaux pour la construction des afficheurs peut s'avérer très différent entre les afficheurs fabriqués en laboratoire à petite et grande échelles. Le résumé des matériaux utilisés au cours de ce projet se trouve dans le **Tableau 1.8**.

	A l'échelle du laboratoire	A l'échelle industrielle
Substrat	PET, Papier, Verre	Papier
Matériaux électrochromes	PEDOT:PSS, V ₂ O ₅ , WO ₃ , Nb ₂ O ₅ , méthyle viologène	PEDOT:PSS et PEDOT:PSS modifié (Chapitre 2 et 3)
Electrolyte	Liquide ionique (EmimTFSI ; LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)), PMMA, Photopolymère radicalaire	Liquide ionique (EmimTFSI ; LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)), Photopolymère radicalaire (Chapitre 3)
Electrode	ITO, nanofils d'argent, encre argent avec des tailles de particules nano- et micrométriques, platine	Encre argent avec des tailles de particules nano et micrométriques, noir de carbone, nanofils d'argent (Chapitre 3)

Tableau 1.8. Choix des matériaux utilisés au cours de cette thèse pour des AEs fabriqués en laboratoire à petite et grande échelles.

L'application définie dans le cadre de la thèse et par le cahier des charges du projet Supersmart limite l'utilisation de certains matériaux. En effet, il est important de rappeler, au vu de l'utilisation finale du produit sur du conditionnement ou de l'emballage que le coût de fabrication doit être relativement bas pour trouver un marché potentiel. Les matériaux potentiellement toxiques (V₂O₅, méthyle viologène...), utilisant des ressources rares (W, Nb, In...) ou des solvants dangereux ne devraient pas être privilégiés. Cependant ces matériaux présentent des propriétés électrochromes remarquables et peuvent être développés à l'échelle du laboratoire (**Chapitre 2**).

Les papiers utilisés font partie de la gamme Powercoat™ (XD ou HD) comme mentionné précédemment (**Annexe A**).

A grande échelle, le PEDOT:PSS semble être un des seuls matériaux actuellement disponibles à un prix compétitif pour permettre la fabrication des AEs en utilisant des techniques de l'EI. Commercialisé notamment par l'entreprise belge AGFA sous la marque Orgacon™, plusieurs formulations aqueuses à base de PEDOT:PSS existent pour l'ensemble des technologies d'impression. Le principal défaut du PEDOT:PSS concerne son changement de couleur limité à un changement de nuance entre du bleu clair/gris à du bleu foncé. C'est pourquoi des matériaux hybrides mélangeant le PEDOT:PSS avec des oxydes électrochromes et non électrochromes ont été étudiés (**Chapitre 2**).

L'électrolyte à base de liquide ionique, produit et distribué par l'entreprise Solvionic, est utile à la fois à l'échelle du laboratoire et industrielle. En effet, en fonction de son utilisation en tant que matériau seul il convient parfaitement à la caractérisation en cellule trois électrodes notamment grâce à sa conductivité ionique importante ($\sigma_i > 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et sa large fenêtre de stabilité (partie II. B. 1 de ce chapitre). Avec l'ajout de PMMA ou de photopolymère radicalaire, il peut permettre la fabrication d'AE

à l'échelle du laboratoire. Cependant, à l'échelle industrielle de nouvelles formulations ont dû être élaborées afin de permettre la fabrication d'afficheurs

L'ITO, bien qu'ayant d'excellentes propriétés opto-électroniques, ne sera pas employé à l'échelle industrielle à cause du processus de dépôt physique employé pour obtenir des couches minces. La recyclabilité et l'analyse du cycle de vie (ACV) des matériaux utilisés représentent deux autres critères importants dans notre étude (**Chapitre 5**). C'est ainsi que les supports en plastique sont évités, le papier étant préféré également pour des applications dans le conditionnement. L'utilisation du papier a cependant plusieurs limites comme une température de recuit des couches limitée à une centaine de degrés (°C) pendant quelques minutes. Le plus souvent, le papier utilisé comme substrat est opaque obligeant une construction de l'afficheur adaptée pour observer le changement de couleur. L'utilisation du papier n'est pas limitante pour la fabrication d'AE comme montré par le prototype développé au cours du projet PEPS et d'autres études plus récentes [267], [268]. Des alternatives à l'électrode d'ITO ont été étudiées au cours du projet en particulier les nanofils d'argent et les grilles métalliques.

L'argent en tant qu'électrode de travail/contre-électrode, fut sélectionné dès le projet PEPS [269]. Sa conductivité permet à la fois la fabrication de l'antenne et du dispositif. De plus, de nombreuses encres argent sont disponibles sur le marché pour toutes techniques de dépôt. Son défaut principal est sa faible résistance à l'oxydation ($E^\circ = +0,799 \text{ V}$) pouvant poser problème si le seuil de changement de couleur du matériau électrochrome nécessite un potentiel plus important comme c'est souvent le cas. De plus l'argent s'oxyde à l'air. Une alternative à l'argent consiste à utiliser du noir de carbone qui peut s'avérer utile pour atteindre des différences de potentiels plus importantes sans dégradation de l'électrode. Nous verrons dans le **Chapitre 3** comment ces deux matériaux sont utilisés pour la fabrication d'AEs ayant nécessité la conception d'une nouvelle architecture.

Le choix des matériaux pour ce projet est ainsi grandement hérité du projet PEPS (**Figure 1.19**) car utilisant des matériaux déjà adaptés à la problématique du projet Supersmart du point de vue des performances et de la processabilité.

Dans la suite du manuscrit, d'autres matériaux notamment hybrides ont été développés plus en amont pour améliorer les performances des films et AEs (contraste, durabilité, cinétique...) (**Chapitre 2**). Des travaux sur l'architecture ont été réalisés en employant des techniques de l'EI (**Chapitre 3**). Nous verrons également comment ces matériaux et architectures ont été implémentés à grande échelle (**Chapitre 4**) et quels sont les impacts environnementaux des DEs via une étude en ACV (**Chapitre 5**).

Références

- [1] J. E. Berger, 'Kern aller Fridrichsstädtchen Begebenheiten Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Handschriftenabteilung, Ms. Boruss'. 1730.
- [2] V. D. Neff, 'Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 6, p. 886, Jun. 1978, doi: 10.1149/1.2131575.
- [3] K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, 'Electrochemical preparation of a prussian blue analogue: iron-ruthenium cyanide', *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 13, pp. 3751–3752, 1982.
- [4] J. J. Berzelius, 'Ahandlingar i fysik', *Kemi och mineralogie*, vol. 4, pp. 293–307, 1815.
- [5] F. Wöhler, vol. F., *Ann. Phys*, no. 2, pp. 350–358, 1824.
- [6] N. Kobosev and N. Nekrassow, 'Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle', *Zeit. Für Elektrochem*, vol. 36, pp. 529–544, 1930.
- [7] O. Brimm, C. Brantley, J. H. Lorenz, and M. H. Jellinek, 'Sodium and potassium tungsten bronzes', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 5427–5432, 1951.
- [8] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- [9] S. K. Deb, 'A Novel Electrophotographic System', *Appl. Opt., AO*, vol. 8, no. 101, pp. 192–195, Jan. 1969, doi: 10.1364/AO.8.S1.000192.
- [10] S. K. Deb, 'Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide', *Philosophical Magazine*, vol. 27, no. 4, pp. 801–822, 1973.
- [11] J. R. Platt, 'Electrochromism, a Possible Change of Color Producible in Dyes by an Electric Field', *J. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 3, pp. 862–863, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1731686.
- [12] F. F. Runge, *Ann. Phys. Chem*, no. 31, p. 65, 1834.
- [13] C. Fritzsche, *Prakt. Chem.*, no. 28, p. 198, 1843.
- [14] J. Lightfoot, *Chem. News. J. Ind. Sci.*, no. 6, p. 287, 1862.
- [15] H. Letheby, 'XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline', *J. Chem. Soc.*, vol. 15, no. 0, pp. 161–163, Jan. 1862, doi: 10.1039/JS8621500161.
- [16] S. Rasmussen, 'The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins', *Substantia*, vol. 1, pp. 99–109, Oct. 2017, doi: 10.13128/substantia-30.
- [17] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, and D. E. Weiss, 'Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole', *Aust. J. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 1056–1075, 1963, doi: 10.1071/ch9631056.
- [18] B. A. Bolto and D. E. Weiss, 'Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential', *Aust. J. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 1076–1089, 1963, doi: 10.1071/ch9631076.
- [19] B. A. Bolto, R. McNeill, and D. E. Weiss, 'Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole', *Aust. J. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 1090–1103, 1963, doi: 10.1071/ch9631090.

- [20] A. Szent-Györgyi, and I. Isenberg, 'On the electron-donating properties of indoles', *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, no. 46, pp. 1334–1336, 1960.
- [21] C. K. Chiang *et al.*, 'Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [22] 'The Nobel Prize in Chemistry 2000', *NobelPrize.org*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> (accessed Apr. 07, 2020).
- [23] 'Évolution de la recherche', *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-electronique-tiaea/archive-1/polymeres-conjugues-et-polymeres-conducteurs-electroniques-e1862/evolution-de-la-recherche-e1862niv10001.html> (accessed Mar. 27, 2020).
- [24] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim, *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*. CRC Press, 2019.
- [25] R. K. Saini, A. K. Bajpai, and E. Jain, '13 - Advances in bionanocomposites for biomedical applications', in *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, N. G. Shimpi, Ed. Woodhead Publishing, 2018, pp. 379–399. doi: 10.1016/B978-0-08-100970-3.00013-4.
- [26] T. Tadesse, 'Application of Conjugated Organic Polymers for Photovoltaic's: Review', *J Phys Chem Biophys*, vol. 08, no. 01, 2018, doi: 10.4172/2161-0398.1000263.
- [27] M. Rehahn, 'Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse', *Chemie in unserer Zeit*, vol. 37, no. 1, pp. 18–30, Jan. 2003, doi: 10.1002/ciuz.200390000.
- [28] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, 'Electrochromism and Electrochromic Devices', p. 512.
- [29] R. J. Mortimer, 'Electrochromic Materials', *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, pp. 241–268, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsc1.062910-100344.
- [30] T. J. Simons, M. Salsamendi, P. C. Howlett, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and C. Pozo-Gonzalo, 'Rechargeable Zn/PEDOT Battery with an Imidazolium-Based Ionic Liquid as the Electrolyte', *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 12, pp. 2071–2078, Dec. 2015, doi: 10.1002/celc.201500278.
- [31] A. Merz and M. Rohwerder, 'The Protection Zone: A Long-Range Corrosion Protection Mechanism around Conducting Polymer Particles in Composite Coatings: Part II. PEDOT: PSS', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 12, p. C314, Jul. 2019, doi: 10.1149/2.0981912jes.
- [32] B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, 'PEDOT and its derivatives; past, present, and future', *Adv. Mater.*, vol. 7, pp. 481–494, Jan. 2000.
- [33] Y. Yang *et al.*, 'Vapor Phase Polymerization Deposition Conducting Polymer Nanocomposites on Porous Dielectric Surface as High Performance Electrode Materials', *Nano-Micro Letters*, vol. 5, pp. 40–46, Mar. 2013, doi: 10.1007/BF03353730.
- [34] G. Huseynova, Y. H. Kim, J.-H. Lee, and J. Lee, 'Rising advancements in the application of PEDOT:PSS as a prosperous transparent and flexible electrode material for solution-processed organic electronics', *Journal of Information Display*, vol. 0, no. 0, pp. 1–21, Dec. 2019, doi: 10.1080/15980316.2019.1707311.

- [35] K. Sun *et al.*, 'Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices', *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-2895-5.
- [36] D. Valtakari *et al.*, 'Flexographic printing of PEDOT:PSS on coated papers for printed functionality', *2414-6250*, vol. 2, pp. 7–13, Feb. 2013.
- [37] S. K. Sinha *et al.*, 'Screen-Printed PEDOT:PSS Electrodes on Commercial Finished Textiles for Electrocardiography', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 43, pp. 37524–37528, Nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09954.
- [38] A. Singh, S. Mandal, V. Singh, A. Garg, and M. Katiyar, 'Inkjet printed PEDOT:PSS for organic devices', Dec. 2011, vol. 8549. doi: 10.1117/12.928190.
- [39] A. C *et al.*, 'Slot-Die Coating of Double Polymer Layers for the Fabrication of Organic Light Emitting Diodes', *Micromachines (Basel)*, vol. 10, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.3390/mi10010053.
- [40] A. W. Lang *et al.*, 'Transparent Wood Smart Windows: Polymer Electrochromic Devices Based on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) Electrodes', *ChemSusChem*, vol. 11, no. 5, pp. 854–863, Mar. 2018, doi: 10.1002/cssc.201702026.
- [41] D. A. Mengistie, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C. W. Chu, 'Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells', *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 9662–9671, Oct. 2012, doi: 10.1039/C2EE22595F.
- [42] M. Hilal and J. I. Han, 'Improving the conductivity of PEDOT:PSS to nearly 1 million S/m with graphene on an ITO-glass substrate', *Synthetic Metals*, vol. 245, pp. 276–285, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.09.011.
- [43] A. de Izarra, S. Park, J. Lee, Y. Lansac, and Y. H. Jang, 'Ionic Liquid Designed for PEDOT:PSS Conductivity Enhancement', *Journal of the American Chemical Society*, Apr. 2018, doi: 10.1021/jacs.7b10306.
- [44] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, and J.-P. Simonato, 'Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review', *Progress in Materials Science*, vol. 108, p. 100616, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100616.
- [45] J. Ouyang, "'Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices', *Displays*, vol. 34, no. 5, pp. 423–436, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.displa.2013.08.007.
- [46] Y. Wen and J. Xu, 'Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 7, pp. 1121–1150, 2017, doi: 10.1002/pola.28482.
- [47] J. Rivnay *et al.*, 'Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers', *Nat Commun*, vol. 7, p. 11287, Apr. 2016, doi: 10.1038/ncomms11287.
- [48] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2010.
- [49] E. Stavrinidou *et al.*, 'Direct Measurement of Ion Mobility in a Conducting Polymer', *Advanced Materials*, vol. 25, no. 32, pp. 4488–4493, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201301240>.

- [50] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, 'Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices', *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 268–320, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900129a.
- [51] J. Padilla *et al.*, 'High contrast solid-state electrochromic devices from substituted 3,4-propylenedioxythiophenes using the dual conjugated polymer approach', *Synthetic Metals*, vol. 157, no. 6, pp. 261–268, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.synthmet.2007.03.003.
- [52] P. Tehrani, L.-O. Hennerdal, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, and M. Berggren, 'Improving the contrast of all-printed electrochromic polymer on paper displays', *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 13, p. 1799, 2009, doi: 10.1039/b820677e.
- [53] B. K. Sikder, 'A novel process for processing aqueous insoluble 3,4-propylenedioxythiophene', *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 7, pp. 2411–2419, 2018, doi: 10.1002/adv.21915.
- [54] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, 'Polyaniline: a new concept in conducting polymers', *Synthetic Metals*, vol. 18, no. 1, pp. 285–290, Feb. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90893-9.
- [55] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, 'Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers', *Synthetic Metals*, vol. 48, no. 1, pp. 91–97, Jun. 1992, doi: 10.1016/0379-6779(92)90053-L.
- [56] A. F. Diaz and J. A. Logan, 'Electroactive polyaniline films', *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 111, no. 1, pp. 111–114, Jul. 1980, doi: 10.1016/S0022-0728(80)80081-7.
- [57] A. Ray, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, 'Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites', *Synthetic Metals*, vol. 29, no. 1, pp. 151–156, Mar. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90290-7.
- [58] F. Rourke and J. A. Crayston, 'Cyclic voltammetry and morphology of polyaniline-coated electrodes containing [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ions', *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 89, no. 2, pp. 295–302, Jan. 1993, doi: 10.1039/FT9938900295.
- [59] M. Le Bail, 'Synthèse et formulation d'encres conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique', thesis, Bordeaux, 2015. Accessed: Aug. 20, 2019. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2015BORD0360>
- [60] K. Zhou, H. Wang, J. Jiu, J. Liu, H. Yan, and K. Suganuma, 'Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications', *Chemical Engineering Journal*, vol. 345, pp. 290–299, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.175.
- [61] E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Diaz, 'Spectroelectrochemical study of polypyrrole films', *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 149, no. 1, pp. 101–113, Jul. 1983, doi: 10.1016/S0022-0728(83)80561-0.
- [62] K. Yakushi, L. J. Lauchlan, G. B. Street, and J. L. Brédas, 'Optical study of poly- β , β' -dimethylpyrrole perchlorate: Evidence for bipolarons', *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 9, pp. 4133–4137, Nov. 1984, doi: 10.1063/1.448159.
- [63] A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, 'Optical properties of conducting polymers', *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 1, pp. 183–200, Jan. 1988, doi: 10.1021/cr00083a009.

- [64] V. V. Roznyatovskiy, N. V. Roznyatovskaya, H. Weyrauch, K. Pinkwart, J. Tübke, and J. L. Sessler, 'Naphthobipyrrole: versatile synthesis and electropolymerization', *J. Org. Chem.*, vol. 75, no. 24, pp. 8355–8362, Dec. 2010, doi: 10.1021/jo1016426.
- [65] T. Nishinaga, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [66] G. Street *et al.*, 'Characterization of Polypyrrole', *Journal de Physique Colloques*, vol. 44, no. C3, pp. C3-599-C3-606, 1983, doi: 10.1051/jphyscol:19833120.
- [67] L. Michaelis and E. S. Hill, 'The viologen indicator', *J Gen Physiol*, vol. 16, no. 6, pp. 859–873, Jul. 1933, doi: 10.1085/jgp.16.6.859.
- [68] K. W. Shah, S.-X. Wang, D. X. Y. Soo, and J. Xu, 'Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications', *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.3390/polym11111839.
- [69] J. Ding *et al.*, 'Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications', *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 41, pp. 23337–23360, Oct. 2019, doi: 10.1039/C9TA01724K.
- [70] H. C. Ko, M. Kang, B. Moon, and H. Lee, 'Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Incorporating a Pendant Viologen', *Advanced Materials*, vol. 16, no. 19, pp. 1712–1716, 2004, doi: 10.1002/adma.200400218.
- [71] N. Vlachopoulos *et al.*, 'Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores', *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 11, pp. 4065–4071, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.10.011.
- [72] S.-Y. Kao, C.-W. Kung, H.-W. Chen, C.-W. Hu, and K.-C. Ho, 'An electrochromic device based on all-in-one polymer gel through in-situ thermal polymerization', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 61–68, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.04.012.
- [73] H. C. Moon, C.-H. Kim, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, 'Multicolored, Low-Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6252–6260, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01307.
- [74] D. E. Moreland, 'Mechanisms of Action of Herbicides', *Annu. Rev. Plant. Physiol.*, vol. 31, no. 1, pp. 597–638, Jun. 1980, doi: 10.1146/annurev.pp.31.060180.003121.
- [75] 'Intoxication aigüe au paraquat: description d'un cas | Toxicologie clinique', *INSPQ*. <https://www.inspq.qc.ca/toxicologie-clinique/intoxication-aigue-au-paraquat-description-d-un-cas> (accessed Apr. 07, 2020).
- [76] D. R. Rosseinsky and R. J. Mortimer, 'Electrochromic Materials Based on Prussian Blue and Other Metal Metallohexacyanates', in *Electrochromic Materials and Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 41–56. doi: 10.1002/9783527679850.ch2.
- [77] L. M. N. Assis, R. Leones, J. Kanicki, A. Pawlicka, and M. M. Silva, 'Prussian blue for electrochromic devices', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 777, pp. 33–39, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.05.007.
- [78] V. Jain *et al.*, 'High contrast solid state electrochromic devices based on Ruthenium Purple nanocomposites fabricated by layer-by-layer assembly', *Chem. Commun.*, no. 31, pp. 3663–3665, Jul. 2008, doi: 10.1039/B803915A.

- [79] A. P. Baioni, M. Vidotti, P. A. Fiorito, E. A. Ponzio, and S. I. Córdoba de Torresi, 'Synthesis and Characterization of Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles for Building Up Long-Term Stability Electrochromic Electrodes', *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6796–6800, Jun. 2007, doi: 10.1021/la070161h.
- [80] R. Cisternas *et al.*, 'Irreversible electrostatic deposition of Prussian blue from colloidal solutions', *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 2461–2468, Dec. 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1429-1.
- [81] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*. VCH, 1989.
- [82] K. Kadish, R. Guilard, and K. M. Smith, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials*. Elsevier, 2012.
- [83] F. A. Pizzarello and M. M. Nicholson, 'Kinetics of Color Reversal in Lutetium Diphthalocyanine Oxidation Products Formed with Different Anions', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 6, p. 1288, Jun. 1981, doi: 10.1149/1.2127608.
- [84] P. N. Moskalev, G. N. Shapkin, and A. N. Darovskikh, 'Synthesis and properties of electrochemically oxidized diphthalocyanines of rare earths and americium', *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, vol. 24, no. 2, pp. 340–346, 1979.
- [85] M. Cook and I. Chambrier, 'Phthalocyanine Thin Films: Deposition and Structural Studies', in *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials*, vol. 17, 2003, pp. 37–127. doi: 10.1016/B978-0-08-092391-8.50008-X.
- [86] J. He, L. You, D. T. Tran, and J. Mei, 'Low-Temperature Thermally Annealed Niobium Oxide Thin Films as a Minimally Color Changing Ion Storage Layer in Solution-Processed Polymer Electrochromic Devices', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 4, pp. 4169–4177, Jan. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b16154.
- [87] V. R. Buch, A. K. Chawla, and S. K. Rawal, 'Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques', *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 6, pp. 1429–1437, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.04.025.
- [88] A. Danine *et al.*, 'Room Temperature UV treated WO₃ thin films for electrochromic devices on paper substrate', *Electrochimica Acta*, vol. 129, pp. 113–119, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.028.
- [89] S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, and X. Jiang, 'Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties', *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 2, pp. 191–212, Jan. 2018, doi: 10.1039/C7TC04189F.
- [90] G. Bauer *et al.*, 'Vanadium and Vanadium Compounds', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2017, pp. 1–22. doi: 10.1002/14356007.a27_367.pub2.
- [91] J. Yao, Y. Li, R. C. Massé, E. Uchaker, and G. Cao, 'Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond', *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 205–259, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.10.014.
- [92] Y. Lu, L. Liu, D. Mandler, and P. S. Lee, 'High switching speed and coloration efficiency of titanium-doped vanadium oxide thin film electrochromic devices.', *J. Mater. Chem. C Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, vol. 1, no. 44, pp. 7380–7386, 2013.

- [93] S. F. Cogan, 'Electrochromic vanadium pentoxide', in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, Mar. 1990, vol. 10304, p. 103040K. doi: 10.1117/12.2283623.
- [94] I. Mjejri, M. Gaudon, G. Song, C. Labrugère, and A. Rougier, 'Crystallized V₂O₅ as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V₂O₃ Thick Film', *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 2721–2729, Jun. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00386.
- [95] E. A. Olivetti, J. H. Kim, D. R. Sadoway, A. Asatekin, and A. M. Mayes, 'Sol–Gel Synthesis of Vanadium Oxide within a Block Copolymer Matrix', *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 2828–2833, Jun. 2006, doi: 10.1021/cm060119s.
- [96] M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, and E. L. Ameziane, 'Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies', *Thin Solid Films*, vol. 405, no. 1–2, pp. 11–16, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01734-5.
- [97] C. Costa, C. Pinheiro, I. Henriques, and C. A. T. Laia, 'Electrochromic Properties of Inkjet Printed Vanadium Oxide Gel on Flexible Polyethylene Terephthalate/Indium Tin Oxide Electrodes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5266–5275, Oct. 2012, doi: 10.1021/am301213b.
- [98] W. Yong *et al.*, 'Effect of post-annealing on structural and electrochromic properties of Mo-doped V₂O₅ thin films', *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 77, no. 3, pp. 604–609, Mar. 2016, doi: 10.1007/s10971-015-3889-8.
- [99] B. Reichman and A. J. Bard, 'Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 1, p. 241, Jan. 1980, doi: 10.1149/1.2129628.
- [100] H. Ding, Z. Song, H. Zhang, H. Zhang, and X. Li, 'Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review', *Materials Today Nano*, vol. 11, p. 100082, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.mtnano.2020.100082.
- [101] A. Pawlicka, M. Atik, and M. A. Aegerter, 'Synthesis of multicolor Nb₂O₅ coatings for electrochromic devices', *Thin Solid Films*, vol. 301, no. 1, pp. 236–241, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09583-1.
- [102] C.-J. Tang *et al.*, 'An All-Solid-State Electrochromic Device Based on WO₃–Nb₂O₅ Composite Films Prepared by Fast-Alternating Bipolar-Pulsed Reactive Magnetron Sputtering', *Coatings*, vol. 9, p. 9, Dec. 2018, doi: 10.3390/coatings9010009.
- [103] M. Ottaviani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati, and M. Lazzari, 'The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes', *Solid State Ionics*, vol. 20, no. 3, pp. 197–202, May 1986, doi: 10.1016/0167-2738(86)90214-6.
- [104] M. Da Rocha, 'Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif', 2017.
- [105] Y.-H. Lee *et al.*, 'Color-switchable electrochromic Co(OH)₂/Ni(OH)₂ nanofilms with ultrafast kinetics for multifunctional smart windows', *Nano Energy*, vol. 72, p. 104720, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104720.
- [106] J.-M. Tarascon, 'Electrochromisme, principes et matériaux'. 2011 2010.
- [107] J. N. Huiberts *et al.*, 'Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties', *Nature*, vol. 380, no. 6571, Art. no. 6571, Mar. 1996, doi: 10.1038/380231a0.

- [108] P. H. Notten, 'Electrochromic metal hydrides', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 4, no. 1, pp. 5–10, Feb. 1999, doi: 10.1016/S1359-0286(99)80004-7.
- [109] D. Lévasséur, I. Mjejri, T. Rolland, and A. Rougier, 'Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices', *Polymers*, vol. 11, no. 1, p. 179, Jan. 2019, doi: 10.3390/polym11010179.
- [110] H. Kim, K. Kim, D. Choi, and C. S. Lee, 'Evaluation of a reliable electrochromic device based on PEDOT:PSS-TiO₂ heterostructure fabricated at low temperature', *Ionics*, vol. 23, no. 9, pp. 2465–2474, Sep. 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2192-9.
- [111] J. S. Wilkes, 'Molten Salts and Ionic Liquids—Are They Not the Same Thing?', *ECS Transactions*, 3 (35) 3-7 (2007) 10.1149/1.2798641, copyright The Electrochemical Society, 2007.
- [112] S. Gabriel and J. Weiner, 'Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 21, no. 2, pp. 2669–2679, Jul. 1888, doi: 10.1002/cber.18880210288.
- [113] P. Walden, 'Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts', *Bulletin of the Imperial Academy of Sciences*, vol. 1800, pp. 405–422, 1914.
- [114] C. Graenacher, 'Cellulose Solution', US patent 1943176, 1934 Accessed: Apr. 08, 2020. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/00/b2/49/c0a126b130b353/US1943176.pdf>
- [115] R. M. Barrer, 'The viscosity of pure liquids. II. Polymerised ionic melts', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 39, no. 0, pp. 59–67, 1943, doi: 10.1039/TF9433900059.
- [116] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, 'Applications of ionic liquids in the chemical industry', *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008, doi: 10.1039/B006677J.
- [117] K. Ghandi, 'A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications', *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 2014, Jan. 2014, doi: 10.4236/gsc.2014.41008.
- [118] J. Lemus, A. Eguizábal, and M. P. Pina, 'UV polymerization of room temperature ionic liquids for high temperature PEMs: Study of ionic moieties and crosslinking effects', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5416–5424, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.078.
- [119] S. V. Savilov, A. O. Artemova, A. S. Ivanov, Z. Shen, S. M. Aldoshin, and V. V. Lunin, 'Stability of a high-voltage ionic liquid with a substituted piperidinium cation and a TFSI anion, promising for electrochemical applications', *Mendeleev Communications*, vol. 26, no. 3, pp. 240–242, May 2016, doi: 10.1016/j.mencom.2016.05.006.
- [120] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, and W. Kunz, 'The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion', *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 5, pp. 1774–1778, May 2010, doi: 10.1021/je900793r.
- [121] K. Karuppasamy *et al.*, 'Ionic Liquid-Based Electrolytes for Energy Storage Devices: A Brief Review on Their Limits and Applications', *Polymers*, vol. 12, p. 918, Apr. 2020, doi: 10.3390/polym12040918.
- [122] A. Brazier *et al.*, 'Ionic liquids in electrochromic devices', *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 14, pp. 4792–4797, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.025.
- [123] W. Lu *et al.*, 'Use of ionic liquids for p1.conjugated polymer electrochemical devices', *Science*, vol. 297, no. 5583, pp. 983–987, Aug. 2002, doi: 10.1126/science.1072651.

- [124] A. S. Shaplov *et al.*, 'A first truly all-solid state organic electrochromic device based on polymeric ionic liquids', *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 24, pp. 3191–3193, Feb. 2014, doi: 10.1039/C3CC49876J.
- [125] S. Hassab and J. Padilla, 'Chapter 10 - Use of Ionic Liquids in Electrochromic Devices', in *Ionic Liquids in Separation Technology*, A. Pérez De Los Ríos and F. J. Hernández Fernández, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 301–333. doi: 10.1016/B978-0-444-63257-9.00010-9.
- [126] S. N. Duluard, 'Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices', thesis, Bordeaux 1, 2008. Accessed: Apr. 07, 2020. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2008BOR13678>
- [127] G. Wypych, *Handbook of solvents. Volume 2, Volume 2*, 3rd edition. 2019. Accessed: Apr. 08, 2020. [Online]. Available: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1892322>
- [128] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, 'Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids', *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 29, pp. 9142–9147, Jul. 2004, doi: 10.1021/ja048266j.
- [129] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, 'Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains', *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 19, pp. 2010–2011, Oct. 2001, doi: 10.1039/b106357j.
- [130] A. P. Abbott *et al.*, 'Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl₃·6H₂O and urea', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 19, pp. 9047–9055, Apr. 2014, doi: 10.1039/C4CP00057A.
- [131] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, and A. Rodríguez, 'Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 1, pp. 268–273, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.079.
- [132] M. Deetlefs and K. R. Seddon, 'Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations', *Green Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 17–30, 2010, doi: 10.1039/B915049H.
- [133] M. Hayyan *et al.*, 'Are deep eutectic solvents benign or toxic?', *Chemosphere*, vol. 90, no. 7, pp. 2193–2195, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.004.
- [134] K. P. Prathish, R. C. Carvalho, and C. M. A. Brett, 'Highly sensitive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes by electropolymerisation in deep eutectic solvents', *Electrochemistry Communications*, vol. 44, pp. 8–11, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.elecom.2014.03.026.
- [135] G. Cai *et al.*, 'One-step fabrication of nanostructured NiO films from deep eutectic solvent with enhanced electrochromic performance.', *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. Copyright (C) 2019 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 4286–4292, 2013, doi: 10.1039/c3ta01055d.
- [136] H. Cruz, N. Jordão, and L. C. Branco, 'Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices', *Green Chem.*, vol. 19, no. 7, pp. 1653–1658, Apr. 2017, doi: 10.1039/C7GC00347A.

- [137] R. Wang *et al.*, 'Semi-solid state electrochromic device based on deep eutectic solvent gel electrolyte and transparent Au modified FTO electrode', *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 328–335, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.052.
- [138] A. Al-Murshedi, H. Alesary, and R. Al-Hadrawi, 'Thermophysical properties in deep eutectic solvents with/without water', *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1294, p. 052041, Sep. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1294/5/052041.
- [139] 'Solid-State Lithium Ion Batteries - The Challenges'. <https://www.intertek.com/blog/2019-05-21-lion/> (accessed Apr. 06, 2020).
- [140] J. Kasemchainan and P. Bruce, 'All-Solid-State Batteries and their Remaining Challenges', *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 62, Apr. 2018, doi: 10.1595/205651318X696747.
- [141] D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, 'Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)', *Polymer*, vol. 14, no. 11, p. 589, Nov. 1973, doi: 10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [142] M. Armand, 'Polymer solid electrolytes - an overview', *Solid State Ionics*, vol. 9–10, pp. 745–754, Dec. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [143] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, 'Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview.', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. Copyright (C) 2019 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 223001/1-223001/18, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/22/223001.
- [144] M. Armand, 'The history of polymer electrolytes', *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3, pp. 309–319, Aug. 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90419-7.
- [145] M. Ulaganathan, R. Nithya, and S. Rajendran, 'PVAc Based Polymer Blend Electrolytes for Lithium Batteries', *Polymers for Energy Storage and Conversion*, pp. 27–51, May 2013, doi: 10.1002/9781118734162.ch2.
- [146] S. G. Greenbaum, K. J. Adamić, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, and J. J. Fontanella, 'NMR, DSC and electrical conductivity studies of MEEP complexed with NaCF₃SO₃', *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 1042–1046, Sep. 1988, doi: 10.1016/0167-2738(88)90328-1.
- [147] J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Eds., *Polymer Electrolyte Reviews*. Springer Netherlands, 1989. Accessed: Apr. 08, 2020. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9781851663484>
- [148] Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, and T. Kudo, 'Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF₃SO₃ complex low molecular weight poly(ethylene glycol)', *J Mater Sci*, vol. 22, no. 5, pp. 1845–1849, May 1987, doi: 10.1007/BF01132415.
- [149] H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, 'Thermal stability of LiPF₆ salt and L1.ion battery electrolytes containing LiPF₆', *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 573–579, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
- [150] P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, and A. Magistris, 'New materials for polymer electrolytes', *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1, pp. 81–86, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00335-0.

- [151] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, and M. Sanesi, 'Ionic conduction and thermal properties of poly (ethylene oxide)-lithium tetrafluoroborate films', *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 1009–1013, Sep. 1988, doi: 10.1016/0167-2738(88)90321-9.
- [152] W. Zhang, Y. Liu, and Z. Guo, 'Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering', *Science Advances*, vol. 5, no. 5, p. eaav7412, May 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav7412.
- [153] V. Moniha, M. Alagar, S. Selvasekarapandian, B. Sundaresan, and R. Hemalatha, 'Development and Characterization of Bio-Polymer Electrolyte iota-carrageenan with Ammonium Salt for: Electrochemical Application', *Materials Today: Proceedings*, vol. 8, pp. 449–455, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.02.135.
- [154] A. C. L. Marques, C. A. P. Baptista, and J. Araujo, 'Electrolyte Solution, Printing Method Thereof and Resulting Solid Electrolyte'
- [155] A. Ngamaroonchote and C. Chotsuwan, 'Performance and reliability of cellulose acetate-based gel electrolyte for electrochromic devices', *J Appl Electrochem*, vol. 46, no. 5, pp. 575–582, May 2016, doi: 10.1007/s10800-016-0918-4.
- [156] X. Yao *et al.*, 'All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science', *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 1, p. 018802, Jan. 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/1/018802.
- [157] S. J. Yoo, J. W. Lim, and Y.-E. Sung, 'Improved electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte protective layer', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 4, pp. 477–484, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2005.04.033.
- [158] Q. Tang *et al.*, '1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-doped high ionic conductivity gel electrolytes with reduced anodic reaction potentials for electrochromic devices', *Materials & Design*, vol. 118, pp. 279–285, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.01.033.
- [159] G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, 'Kinetics and stability of the lithium electrode in poly(methylmethacrylate)-based gel electrolytes', *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 8, pp. 991–997, Jun. 1995, doi: 10.1016/0013-4686(94)00345-2.
- [160] S. Sekhon, 'Solvent effect on gel electrolytes containing lithium salts', *Solid State Ionics*, vol. 136–137, no. 1–2, pp. 1189–1192, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00584-1.
- [161] V. K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P. S. Lee, and X. Lu, 'Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications', *Advanced Materials*, vol. 24, no. 30, pp. 4071–4096, 2012, doi: 10.1002/adma.201200213.
- [162] A. Solov'ev, A. Zakharov, S. Rabotkin, and N. Kovsharov, 'Electrochromic Device with Polymer Electrolyte', *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, May 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4569-3.
- [163] S. Årman, 'Electrochromic materials for display applications: An introduction', *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 4, Jul. 2001.
- [164] Y. Baskakova, O. Yarmolenko, and O. Efimov, 'Polymer gel electrolytes for lithium batteries', *Russian Chemical Reviews - RUSS CHEM REV-ENGL TR*, vol. 81, pp. 367–380, Apr. 2012, doi: 10.1070/RC2012v081n04ABEH004210.

- [165] S. Ebnesajjad, Ed., 'Chapter 9 - Solvent Cementing of Plastics', in *Adhesives Technology Handbook (Second Edition)*, Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2009, pp. 209–229. doi: 10.1016/B978-0-8155-1533-3.50012-8.
- [166] H. W. Heuer and R. Wehrmann, 'UV-stabilized electrochromic assembly based on poly (3,4-ethylenedioxy-thiophene) derivatives', DE19824126A1, Dec. 02, 1999 Accessed: Apr. 14, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/DE19824126A1/en>
- [167] U. Posset *et al.*, 'Electrochromic element with improved electrolyte layer', WO2016150921A1, Sep. 29, 2016 Accessed: Apr. 14, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/WO2016150921A1/en>
- [168] J. P. Fouassier and J. Lalevée, 'Photochemical Production of Interpenetrating Polymer Networks; Simultaneous Initiation of Radical and Cationic Polymerization Reactions', *Polymers*, vol. 6, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2014, doi: 10.3390/polym6102588.
- [169] J. Ortyl and R. Popielarz, 'New photoinitiators for cationic polymerization', *Polimery*, vol. T. 57, nr 7–8, pp. 510–517, 2012.
- [170] S. G. Joshi, B. Zaitsev, and I. E. Kuznetsova, 'Smart Materials and MEMS', pp. 228–235, Mar. 2001, doi: 10.1117/12.420862.
- [171] V. Marangon, Y. Tominaga, and J. Hassoun, 'An alternative composite polymer electrolyte for high performances lithium battery', *Journal of Power Sources*, vol. 449, p. 227508, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227508.
- [172] R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, and P. M. S. Monk, *Electrochromic Materials and Devices*. John Wiley & Sons, 2015.
- [173] J. Kawahara, P. A. Ersman, I. Engquist, and M. Berggren, 'Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays', *Organic Electronics*, vol. 13, no. 3, pp. 469–474, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.orgel.2011.12.007.
- [174] Alesanco, 'All-in-One Gel-Based Electrochromic Devices: Strengths and Recent Developments', *Materials* 2018, 11, 414; doi:10.3390/ma11030414, 2018.
- [175] A. Danine, C. Faure, G. Campet, and A. Rougier, 'Electrochromic device comprising three or four layers', EP2965148A1, Jan. 13, 2016 Accessed: Apr. 14, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/EP2965148A1/en>
- [176] 'CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology) CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2007. 2640 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0488-1.', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 1, pp. 382–382, Jan. 2008, doi: 10.1021/ja077011d.
- [177] Y. Kim, B. Lee, S. Yang, I. Byun, I. Jeong, and S. M. Cho, 'Use of Copper Ink for Fabricating Conductive Electrodes and RFID Antenna Tags by Screen Printing', *Current Applied Physics - CURR APPL PHYS*, vol. 12, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.cap.2011.08.003.
- [178] K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, and A. Chiolerio, 'Silver nanoparticle ink technology: state of the art', *Nanotechnol Sci Appl*, vol. 9, pp. 1–13, Jan. 2016, doi: 10.2147/NSA.S68080.

- [179] J. E. N. Swallow *et al.*, 'Self-Compensation in Transparent Conducting F-Doped SnO₂', *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 4, Art. no. 4, Jan. 2018, Accessed: Aug. 24, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.201701900>
- [180] H. Kim *et al.*, 'Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices', *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6451–6461, Nov. 1999, doi: 10.1063/1.371708.
- [181] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, and H. Cheng, 'Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing', *Langmuir*, vol. 29, no. 45, pp. 13836–13842, Nov. 2013, doi: 10.1021/la4033282.
- [182] S.-J. Hong, J.-W. Kim, J.-W. Lim, G.-S. Choi, and M. Isshiki, 'Characteristics of Printed Thin Films Using Indium Tin Oxide (ITO) Ink', *Materials Transactions*, vol. 51, no. 10, pp. 1905–1908, 2010, doi: 10.2320/matertrans.MAW201017.
- [183] J. Koo, S. Lee, S. Cho, and J. Chang, 'Effect of additives on the properties of printed ITO sensors', *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 71, no. 6, pp. 335–339, Sep. 2017, doi: 10.3938/jkps.71.335.
- [184] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. Paine, 'Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics', *MRS Bulletin*, vol. 32, Mar. 2007, doi: 10.1557/mrs2007.29.
- [185] T. Minami, 'Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications', *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1314–1321, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.082.
- [186] G. Pitron and H. Védrine, *La guerre des métaux rares: La face cachée de la transition énergétique et numérique*. Éditions Les Liens qui libèrent, 2018.
- [187] K. J. Schulz, J. H. DeYoung, R. R. Seal, and D. C. Bradley, *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Government Printing Office, 2018.
- [188] D. Bellet *et al.*, 'Transparent Electrodes Based on Silver Nanowire Networks: From Physical Considerations towards Device Integration', *Materials*, vol. 2017, May 2017, doi: 10.3390/ma10060570.
- [189] F. Başarır *et al.*, 'Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells', *Materials Today Chemistry*, vol. 3, pp. 60–72, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.mtchem.2017.02.001.
- [190] J. Sun and R. Wang, 'Carbon Nanotube Transparent Electrode', *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, May 2013, doi: 10.5772/51783.
- [191] M. Marus *et al.*, 'Effect of silver nanowire length in a broad range on optical and electrical properties as a transparent conductive film', 2017, Accessed: Jul. 15, 2021. [Online]. Available: <https://libeldoc.bsuir.by/handle/123456789/37084>
- [192] S. Zhao *et al.*, 'Advancements in Copper Nanowires: Synthesis, Purification, Assemblies, Surface Modification, and Applications', *Small*, vol. 14, no. 26, p. 1800047, 2018, doi: 10.1002/smll.201800047.

- [193] G. T. Kohman, H. W. Hermance, and G. H. Downes, 'Silver migration in electrical insulation', *The Bell System Technical Journal*, vol. 34, no. 6, pp. 1115–1147, Nov. 1955, doi: 10.1002/j.1538-7305.1955.tb03793.x.
- [194] H. Zhang *et al.*, 'High-efficiency extraction synthesis for high-purity copper nanowires and their applications in flexible transparent electrodes', *Nano Materials Science*, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.09.007.
- [195] *Carbon Nanotubes and Graphene*, 2nd ed. Amsterdam Boston Heidelberg: Elsevier, 2014.
- [196] A. K. Geim and K. S. Novoselov, 'The rise of graphene', *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [197] M. Sang, J. Shin, K. Kim, and K. J. Yu, 'Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications', *Nanomaterials (Basel)*, vol. 9, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030374.
- [198] koyalirie, 'Advantages and Disadvantages of Graphene | Formation | Bohatala.com', *Bohat ALA*, Sep. 05, 2019. <https://bohatala.com/advantages-and-disadvantages-of-graphene/> (accessed Apr. 15, 2020).
- [199] E. O. Polat, O. Balcı, and C. Kocabas, 'Graphene based flexible electrochromic devices', *Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2014, doi: 10.1038/srep06484.
- [200] J. Y. Kim *et al.*, 'Graphene Electrode Enabling Electrochromic Approaches for Daylight-Dimming Applications', *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 3944, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-22274-0.
- [201] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, 'The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst', *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, pp. 88–95, 1952.
- [202] L. J. E. Hofer, E. Sterling, and J. T. McCartney, 'Structure of Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel', *J. Phys. Chem.*, vol. 59, no. 11, pp. 1153–1155, Nov. 1955, doi: 10.1021/j150533a010.
- [203] M. L. Lieberman, C. R. Hills, and C. J. Miglionico, 'Growth of graphite filaments', *Carbon*, vol. 9, no. 5, pp. 633–635, Oct. 1971, doi: 10.1016/0008-6223(71)90085-6.
- [204] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, 'Are fullerene tubules metallic?', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 5, pp. 631–634, Feb. 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.631.
- [205] D. S. Bethune *et al.*, 'Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls', *Nature*, vol. 363, no. 6430, Art. no. 6430, Jun. 1993, doi: 10.1038/363605a0.
- [206] S. Iijima and T. Ichihashi, 'Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter', *Nature*, vol. 363, no. 6430, Art. no. 6430, Jun. 1993, doi: 10.1038/363603a0.
- [207] T. Ando, 'The electronic properties of graphene and carbon nanotubes', *NPG Asia Materials*, vol. 1, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2009, doi: 10.1038/asiamat.2009.1.
- [208] E. Nossol and A. J. G. Zarbin, 'Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 109, pp. 40–46, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2012.10.006.

- [209] K.-Y. Shen, C.-W. Hu, L.-C. Chang, and K.-C. Ho, 'A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 294–299, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.11.020.
- [210] M. Costalin, I. Mjejri, N. Penin, O. Viraphong, V. Shanov, and A. Rougier, 'Films of directionally oriented carbon nanotubes as counter electrodes for electrochromic devices', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 154, p. 110035, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jpics.2021.110035.
- [211] H.-Q. Wu, X.-W. Wei, M.-W. Shao, and J.-S. Gu, 'Synthesis of zinc oxide nanorods using carbon nanotubes as templates', *Journal of Crystal Growth*, vol. 265, no. 1, pp. 184–189, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.01.052.
- [212] L. Huang *et al.*, 'Coplanar-grid electrode design of HgI₂ detector by finite elements simulation', *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39, pp. 447–452, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.05.041.
- [213] Y. Jang, J. Kim, and D. Byun, 'Invisible metal-grid transparent electrode prepared by electrohydrodynamic (EHD) jet printing', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 15, p. 155103, Mar. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/15/155103.
- [214] H. B. Lee, W.-Y. Jin, M. M. Ovhal, N. Kumar, and J.-W. Kang, 'Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: a review', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 5, pp. 1087–1110, Jan. 2019, doi: 10.1039/C8TC04423F.
- [215] J. Lee *et al.*, 'Improved electrochromic device performance from silver grid on flexible transparent conducting electrode prepared by electrohydrodynamic jet printing', *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 48, pp. 12800–12806, Dec. 2017, doi: 10.1039/C7TC04840H.
- [216] S.-Q. Zhao *et al.*, 'Highly flexible electrochromic devices enabled by electroplated nickel grid electrodes and multifunctional hydrogels', *Opt. Express, OE*, vol. 27, no. 21, pp. 29547–29557, Oct. 2019, doi: 10.1364/OE.27.029547.
- [217] A. L. Dupasquier, P. B. Laxton, M. Oljaca, and A. Korchev, 'Electrodes and batteries containing different carbon black particles', WO2018232286A1, Dec. 20, 2018 Accessed: Apr. 15, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/WO2018232286A1/en>
- [218] R. Alcántara, J. M. Jiménez-Mateos, P. Lavela, and J. L. Tirado, 'Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries', *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 11, pp. 639–642, Nov. 2001, doi: 10.1016/S1388-2481(01)00244-2.
- [219] Y.-T. Pi *et al.*, 'Is the conductive agent useful in electrodes of graphitized activated carbon?', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 103, pp. 100708–100712, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6RA18246A.
- [220] G. Wypych, '11 - Principles of stabilization', in *PVC Degradation and Stabilization (Third Edition)*, G. Wypych, Ed. Boston: ChemTec Publishing, 2015, pp. 287–412. doi: 10.1016/B978-1-895198-85-0.50013-3.
- [221] C. O. Phillips, A. Al-Ahmadi, S.-J. Potts, T. Claypole, and D. Deganello, 'The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance', *Journal of Materials Science*, vol. 52, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1114-6.
- [222] P. Andersson Ersman, D. Nilsson, J. Kawahara, G. Gustafsson, and M. Berggren, 'Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors', *Organic Electronics*, vol. 14, no. 5, pp. 1276–1280, May 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2013.02.027.

- [223] H. Wang, J. Lin, and Z. X. Shen, 'Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion', *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 1, no. 3, pp. 225–255, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jsamd.2016.08.001.
- [224] L. Gomes, A. Branco, T. Moreira, F. Feliciano, C. Pinheiro, and C. Costa, 'Increasing the electrical conductivity of electrochromic PEDOT:PSS films – A comparative study', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 631–640, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.10.001.
- [225] A. Holt, J. Leger, and S. Cartera, 'Solid-state electrochromic devices based on poly (phenylene vinylene) polymers', *Applied Physics Letters*, vol. 86, Mar. 2005, doi: 10.1063/1.1883321.
- [226] J. Zhao *et al.*, 'Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials', *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 26, no. 3, pp. 237–242, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.05.015.
- [227] 'ITO-replacement transparent conductors enable foldable touch displays', *Touch Display Research, Inc.* https://touchdisplayresearch.com/?page_id=4787 (accessed Mar. 24, 2021).
- [228] W. Jensen, A. Colley, J. Häkkinen, C. Pinheiro, and M. Löchtfeld, 'TransPrint: A Method for Fabricating Flexible Transparent Free-Form Displays', *Advances in Human-Computer Interaction*, vol. 2019, pp. 1–14, May 2019, doi: 10.1155/2019/1340182.
- [229] D. Satas and A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook, Second Edition*. CRC Press, 2000.
- [230] B. Ill and A. Elshabini, *Ceramic interconnect technology handbook*. 2007, p. 443.
- [231] S. Magdassi and A. Kamyshny, *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*. John Wiley & Sons, 2017.
- [232] H. Kobayashi, '7 - Industrial production printers – Mimaki's Tx series', in *Digital Printing of Textiles*, H. Ujiie, Ed. Woodhead Publishing, 2006, pp. 98–122. doi: 10.1533/9781845691585.1.98.
- [233] J. Greener, G. Pearson, and M. Cakmak, *Roll-to-Roll Manufacturing: Process Elements and Recent Advances*. John Wiley & Sons, 2018.
- [234] F. C. Krebs, 'Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.12.012.
- [235] I. Howard *et al.*, 'Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications', *Advanced Materials*, vol. 31, Apr. 2019, doi: 10.1002/adma.201806702.
- [236] F. Hu *et al.*, 'Constructing spraying-processed complementary smart windows via electrochromic materials with hierarchical nanostructures', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 47, pp. 14855–14860, Dec. 2019, doi: 10.1039/C9TC04204K.
- [237] J. Jensen and F. C. Krebs, 'From the Bottom Up – Flexible Solid State Electrochromic Devices', *Adv. Mater.* 2014, DOI: 10.1002/adma.201402771, 2014.
- [238] T. Kolbusch, 'Production methods for large area printed electronics and beyond', p. 228, 2015.
- [239] X. Cao *et al.*, 'Fully Screen-Printed, Large-Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors', *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 9816–9822, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b05368.

- [240] S. Santiago, M. Aller, F. J. del Campo, and G. Guirado, 'Screen-printable Electrochromic Polymer Inks and Ion Gel Electrolytes for the Design of Low-power, Flexible Electrochromic Devices', *Electroanalysis*, vol. 31, no. 9, pp. 1664–1671, 2019, doi: 10.1002/elan.201900154.
- [241] G. Cai *et al.*, 'Inkjet-printed all solid-state electrochromic devices based on NiO/WO₃ nanoparticle complementary electrodes', *Nanoscale*, vol. 8, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5NR06995E.
- [242] R. Brooke, D. Evans, M. Diemel, P. Hojat Talemi, P. Murphy, and M. Fabretto, 'Inkjet printing and vapor phase polymerization: patterned conductive PEDOT for electronic applications', *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 20, pp. 3353–3358, May 2013, doi: 10.1039/C3TC30356J.
- [243] H.-S. Liu *et al.*, 'Controllable Electrochromic Polyamide Film and Device Produced by Facile Ultrasonic Spray-coating', *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, Art. no. 1, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11862-1.
- [244] M. De Keersmaecker, A. W. Lang, A. M. Österholm, and J. R. Reynolds, 'All Polymer Solution Processed Electrochromic Devices: A Future without Indium Tin Oxide?', *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31568–31579, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b10589.
- [245] K.-H. Heckner and A. Kraft, 'Similarities between electrochromic windows and thin film batteries', *Solid State Ionics*, vol. 152, pp. 899–905, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00446-0.
- [246] D. H. Martin, 'Electrochromic display having a stable reference electrode and method of operating same', EP0042893B1, Sep. 19, 1984 Accessed: Apr. 20, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/EP0042893B1/en>
- [247] S.-S. Sun and L. R. Dalton, *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2016.
- [248] S. Hassab *et al.*, 'A new standard method to calculate electrochromic switching time', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 54–60, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.04.031.
- [249] 'Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space | CIE'. <http://cie.co.at/publications/colorimetry-part-4-cie-1976-lab-colour-space-1> (accessed Apr. 16, 2020).
- [250] 14:00-17:00, 'IEC 61966-2-1/Amd 1:2003', ISO. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/58/35883.html> (accessed Nov. 18, 2020).
- [251] R. Ashraf *et al.*, 'Content Based Image Retrieval by Using Color Descriptor and Discrete Wavelet Transform', *J Med Syst*, vol. 42, no. 3, p. 44, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10916-017-0880-7.
- [252] D. Bora, A. Gupta, and F. Khan, 'Comparing the Performance of L*A*B* and HSV Color Spaces with Respect to Color Image Segmentation', Jun. 2015.
- [253] A. K. Roy Choudhury, '2 - Scales for communicating colours', in *Colour Measurement*, M. L. Gulrajani, Ed. Woodhead Publishing, 2010, pp. 19–e3. doi: 10.1533/9780857090195.1.19.
- [254] C. Moretti, V. Koncar, L. Koehl, and X. Tao, 'A Study on Electrical Performances and Lifetime of a Flexible Electrochromic Textile Device', *Autex Research Journal*, vol. 14, pp. 76–81, May 2014, doi: 10.2478/aut-2014-0003.
- [255] P. R. Somani and S. Radhakrishnan, 'Electrochromic materials and devices: present and future', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, no. 1, pp. 117–133, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00575-2.

- [256] H. Byker, 'Electrochromics and polymers', *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 2015–2022, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00418-2.
- [257] A. Rougier, D. Rauh, G. Nazri, E. S. E. T. Division, and E. S. S. Division, *Electrochromic Materials and Applications: Proceedings of the International Symposium*. The Electrochemical Society, 2003.
- [258] J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar, and J. H. Wagenknecht, 'Printed, flexible electrochromic displays using interdigitated electrodes', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 56, no. 3–4, pp. 395–418, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0927-0248(98)00144-5.
- [259] P. A. Ersman and M. Sandberg, 'Vertical electrochromic display', US9213210B2, Dec. 15, 2015 Accessed: Apr. 24, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US9213210B2/en>
- [260] I. M. M. Ferreira, C. B. D. Costa, E. M. C. Fortunato, R. F. de P. Martins, and I. D. da S. Henriques, 'Electrochromic device and method for producing same', US8773747B2, Jul. 08, 2014 Accessed: Apr. 24, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US8773747B2/en>
- [261] E. Said, P. Andersson, I. Engquist, X. Crispin, and M. Berggren, 'Electrochromic display cells driven by an electrolyte-gated organic field-effect transistor', *Organic Electronics*, vol. 10, no. 6, pp. 1195–1199, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2009.06.008.
- [262] C. B. Nielsen and I. McCulloch, 'Recent advances in transistor performance of polythiophenes', *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, pp. 2053–2069, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.003.
- [263] P. Andersson Ersman *et al.*, 'All-printed large-scale integrated circuits based on organic electrochemical transistors', *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, p. 5053, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13079-4.
- [264] L.-M. Huang, C.-W. Hu, L. chang-han, C.-Y. Hsu, C.-H. Chen, and K.-C. Ho, 'Photovoltaic electrochromic device for solar cell module and self-powered smart glass applications', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 154–159, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.03.036.
- [265] X. Xia *et al.*, 'Perovskite solar cell powered electrochromic batteries for smart windows', *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 6, pp. 588–595, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6MH00159A.
- [266] 'Ynvisible & Evonik Announce Collaboration in Printed Electronics | Ynvisible'. <https://www.ynvisible.com/news-inspiration/ynvisible-evonik-announce-collaboration-in-printed-electronics> (accessed Jan. 29, 2021).
- [267] R. Brooke, J. Edberg, X. Crispin, M. Berggren, I. Engquist, and M. P. Jonsson, 'Greyscale and Paper Electrochromic Polymer Displays by UV Patterning', *Polymers*, vol. 11, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2019, doi: 10.3390/polym11020267.
- [268] A. W. Lang, A. M. Österholm, and J. R. Reynolds, 'Paper-Based Electrochromic Devices Enabled by Nanocellulose-Coated Substrates', *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 39, p. 1903487, 2019, doi: 10.1002/adfm.201903487.
- [269] A. Danine, 'Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur', Université de Bordeaux, 2014.

Chapitre 2 : Couche électrochrome hybride et ouverture à la compréhension des mécanismes de changement de couleur

I. Introduction

Ce chapitre se focalise sur le choix des matériaux pour la formation de films et la fabrication d'AEs. Trois notions sont à spécifier : les performances électrochromes, la processabilité des matériaux et leur durabilité.

La notion de performance comprend deux aspects : le contraste optique et le temps nécessaire au changement de couleur (aussi appelé temps de commutation). L'idéal est d'obtenir un changement de couleur radical, par exemple le passage d'une couleur à une autre ou le passage d'un état incolore à coloré en un temps minimal (quelques secondes) pour une surface donnée. Le potentiel seuil nécessaire au changement de couleur est aussi une notion importante détaillée dans ce chapitre et sera largement dépendant des matériaux utilisés mais aussi de l'architecture de l'AE testée.

La processabilité désigne la facilité à mettre en forme des couches en se focalisant en particulier sur les techniques d'impression par voie liquide. La plupart des matériaux sont simples à mettre en forme à l'échelle du laboratoire mais cette étape se révèle plus compliquée à grande échelle. De plus, il est important de distinguer la caractérisation électrochimique des couches unitaires effectuée en 3 électrodes de celle d'un AE complet, pour lequel les performances ainsi que les réponses électrochimiques diffèrent fortement.

Enfin la durabilité définit le nombre de cycles pour lequel l'afficheur ou la couche électrochrome peut fonctionner (comprendre ici changer de couleur) sans dégradation des performances (diminution du contraste optique sur un grand nombre cycles, temps de commutation plus long). Certains matériaux électrochromes peuvent présenter un effet mémoire, ce qui peut être un avantage pour diverses applications comme nous le verrons au cours de ce chapitre.

II. Contexte de l'étude

II. A. Approche du changement de couleur des polymères conjugués étudiés dans la littérature

Comme décrit au **Chapitre 1**, le PEDOT:PSS est le principal matériau électrochrome utilisé au cours de ce travail notamment pour sa conductivité, son changement de couleur rapide ainsi que sa facilité de mise en forme. Cependant il souffre d'un changement de couleur relativement limité en fonction de l'épaisseur du film d'un état incolore au bleu clair voire du bleu clair au bleu foncé. Une épaisseur de film électrochrome plus importante donne une meilleure conductivité mais elle peut impacter le changement de couleur car la couche devient trop sombre. Un compromis entre épaisseur (et donc couleur) et conductivité doit donc être défini [1].

Pour remédier aux faibles possibilités de changement de couleur offertes par le PEDOT:PSS (du transparent/bleu clair au bleu/bleu foncé en fonction de l'épaisseur et de la concentration du film), de nombreuses études visent à synthétiser d'autres polymères comme le PProDOT, le PPY, la PANI ainsi que leur copolymérisation avec d'autres éléments (**Chapitre 1**). Il existe plusieurs axes de recherches

concernant la modification de la couleur de la couche électrochrome, l'idéal étant d'avoir une large palette de couleurs pour un unique matériau. Une liste complète de matériaux polymères π -conjugués est présentée dans l'étude de P. Beaujuge et J. Reynolds [2]. Ainsi de nombreuses couleurs peuvent être obtenues par modification chimique du polymère (modification du monomère, des substituants...) qui aura pour impact de changer la valeur énergétique des bandes HOMO et LUMO. Cette approche, bien qu'offrant de grandes possibilités électrochromes, nécessite d'avoir des connaissances et des équipements spécifiques à la synthèse de polymères et un temps consacré à la recherche et à la mise en forme de chaque polymère, procédure pouvant être longue et coûteuse [3].

II. B. Approche du changement de couleur des polymères conjugués étudiés au cours de cette thèse

En tenant compte de l'étude bibliographique et des éléments discutés au paragraphe précédent, il a été choisi au cours de ce projet de se focaliser sur une autre option : la réalisation de matériau électrochrome hybride polymère-inorganique, que nous nommerons matériaux hybrides par la suite.

Une solution développée à l'ICMCB consiste à mélanger des oxydes ayant des propriétés électrochromes ou non à une encre de PEDOT:PSS commerciale, pour garantir une processabilité quasi-identique au polymère originel tout en modifiant la couleur de façon simple et à faible coût.

L'élaboration de matériaux hybrides (polymère – inorganique) possède un avantage important comparé à d'autres techniques de modification de la couleur : elle permet avec une même encre et en fonction des caractéristiques physico-chimiques de la poudre oxyde de moduler facilement la couleur. Les oxydes étant ajoutés en faible quantité massique, les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de l'encre ne sont pas impactées de façon significative comme nous allons le voir au cours de cette partie. Cette méthode permet également l'élaboration de matériaux compatibles avec l'impression à grande échelle.

Enfin, nous tenterons de donner une ébauche des mécanismes de changement de couleur des hybrides.

II. C. Etude du PEDOT:PSS

II. C. 1. Choix de la formulation de l'encre de PEDOT:PSS

Les encres P5015 et Clevios™ Sv3 (**Figure 2.1 a et b**) présentent des valeurs de contraste optique similaires ($\Delta E^* = 25$) et une épaisseur de film de 700 nm avec un changement de couleur du bleu clair ($E = +1$ V) au bleu foncé ($E = -1$ V). Quant à l'encre Clevios™ Sv4, l'épaisseur du film est de 500 nm et son contraste optique atteint une valeur de 13, nettement inférieur aux autres encres dans les mêmes conditions et résultant en un changement de couleur moins contrasté. L'encre Sv4 présente une concentration initiale en PEDOT:PSS plus faible, il est donc important en électrochromisme d'utiliser

des encres avec une certaine concentration en PEDOT:PSS (> 3% m en solution). L'encre P5015 fut finalement choisie car un dépôt uniforme en bar-coater peut être obtenu sur PET. En effet un démouillage est observé pour l'encre Clevios™ sur PET lorsque aucun pré-traitement n'est appliqué.

L'encre P5015 possède un contenu solide environ égal à 5 %m, ce qui entraîne une résistance relativement faible pour un polymère ($R_{\square} = 500 \Omega/\square$) sur PET mais aussi une couleur sombre pouvant avoir un impact sur le changement de couleur pour des films d'une épaisseur de quelques microns. La concentration massique importante permet de pallier une augmentation de la résistance par ajout de poudre inorganique non conductrice lors de la réalisation de couches hybrides.

D'autres encres de la gamme Orgacon™ furent essayées au cours de ce travail. Ces encres ont cependant une concentration inférieure en contenu solide donc des conductivités électriques inférieures au P5015 mais elles peuvent toutefois s'avérer utile en fonction de l'architecture utilisée.

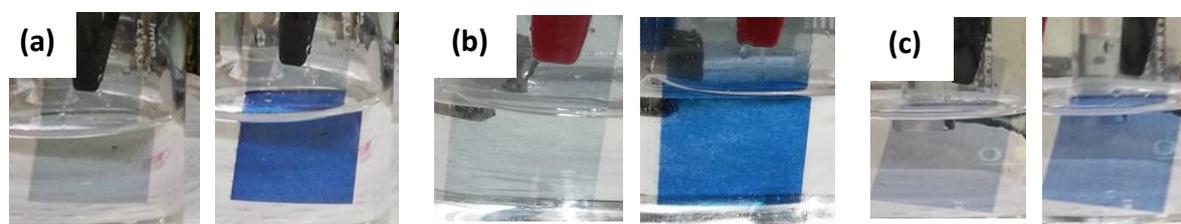


Figure 2.1. Photographie des états oxydés ($E = -1 \text{ V}$) et réduits ($E = +1 \text{ V}$) de différentes encres commerciales PEDOT:PSS sur un substrat en cellule 3 électrodes ; PET/ITO/PEDOT:PSS LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS avec (a) Orgacon™ EL-P 5015 (b) Clevios™ Sv3 et (c) Clevios™ Sv4. Toutes les encres sont déposées en sérigraphie à l'aide d'un masque avec un maillage de 200 lignes/pouce.

II. C. 2. Afficheurs électrochromes fabriqués au laboratoire

Les différentes encres de PEDOT:PSS modifiées par ajout d'oxydes, une fois le changement de couleur validé en 3 électrodes, ont été testées dans un afficheur complet. Bien que les afficheurs réalisés en laboratoire diffèrent sur beaucoup de points par rapport à ceux construits industriellement (architecture, matériaux utilisés, méthode de fabrication), ces derniers servent de référence quant à la mesure du changement de couleur et de sa cinétique.

L'architecture symétrique fut employée au laboratoire afin de caractériser les films électrochromes hybrides. Cette architecture (**Figure 2.2 a**) est constituée de deux parties identiques : deux substrats transparents, deux électrodes transparentes, deux couches électrochromes identiques dans ce cas et un électrolyte opaque.

L'opacité de l'électrolyte est un point indispensable à l'observation du changement de couleur dans cette configuration car elle permet de s'affranchir de l'influence de la couleur du matériau sous la couche active et d'avoir un fond blanc permettant un contraste plus élevé. L'opacité de l'électrolyte est possible par ajout de TiO_2 dans le mélange de liquide ionique et de PMMA. La proportion de PMMA dans le liquide ionique fut optimisée au cours de précédents travaux, notamment ceux de la thèse de S. Duluard [4]. La même préparation fut utilisée au cours de ces travaux : 60 %m de liquide ionique et 40 %m de PMMA. L'électrolyte LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) représente la formulation majoritairement

utilisée au cours de ce travail. Le pourcentage massique de TiO_2 a été optimisé (**Annexe C**), il correspond à l'ajout minimum d'oxyde pour avoir un effet blanchissant assez marqué afin de ne pas observer la deuxième couche électrochrome sans altérer la cinétique de changement de couleur. 10% de TiO_2 dans l'électrolyte semble être un bon compromis entre performances électrochromes et processabilité. La **Figure 2.2 b** montre l'assemblage manuel des deux parties qui constituent l'AE et la **Figure 2.2 c** correspond au schéma en 3D des AEs symétriques créés en laboratoire.

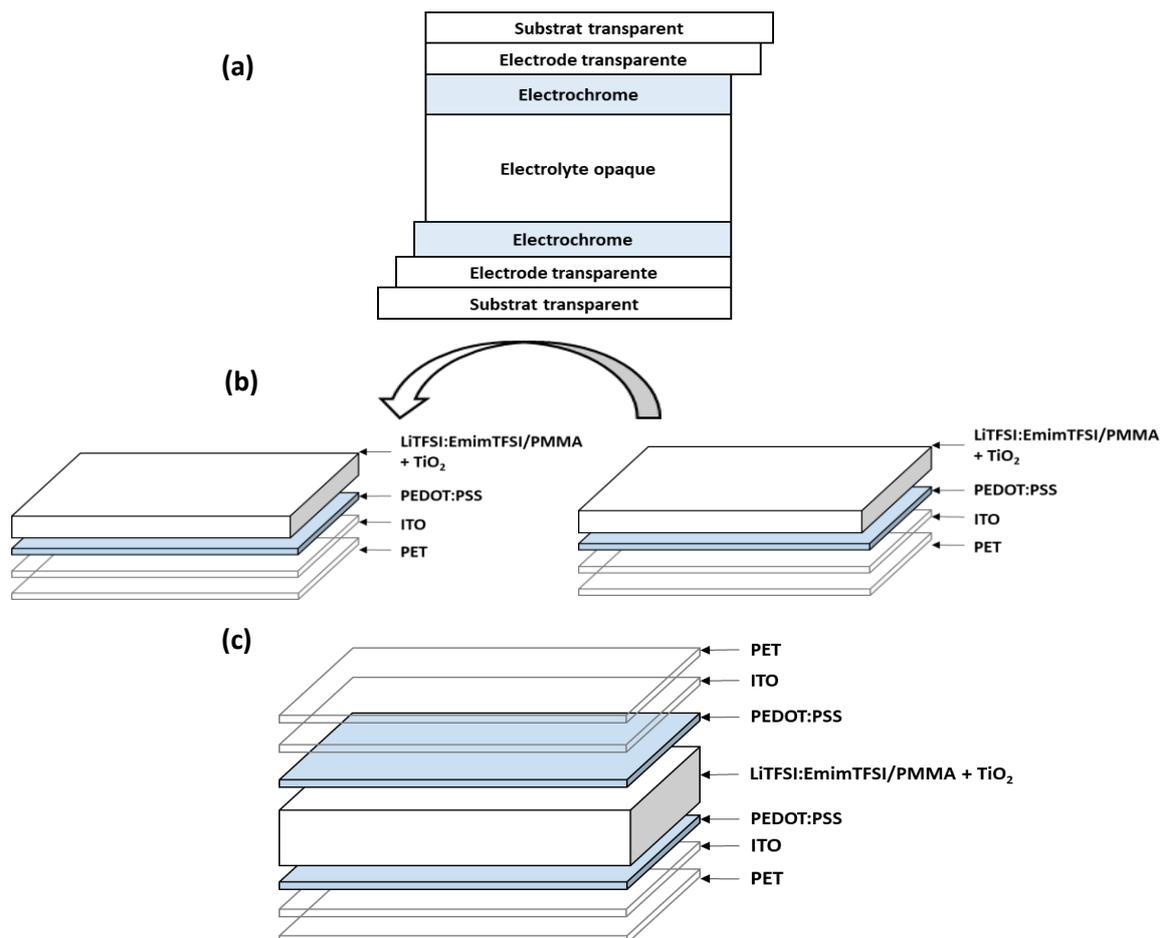


Figure 2.2. Réalisation d'un AE symétrique en laboratoire avec (a) schématisation de l'ensemble des couches et de leur fonction, (b) représentation de l'assemblage des deux parties de l'AE en utilisant l'électrolyte contenant du PMMA pour le processus de collage au solvant et (c) représentation de l'afficheur final avec l'ensemble des couches.

III. Hybride PEDOT:PSS - Oxydes inorganiques sans propriétés électrochromes

La preuve de concept d'AE intégrant comme couche active un hybride constitué d'un mélange PEDOT:PSS et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fut réalisée à l'échelle du laboratoire au cours des travaux de D. Levasseur. La composition 97,5 %m P5015 - 2,5 %m $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donna les meilleures performances [5]. Les pigments utilisés pour le mélange sont disponibles commercialement et distribués par l'entreprise Ogres de France. De nombreux pigments peuvent être ajoutés à l'encre de PEDOT:PSS comme nous allons le voir au cours de cette partie : ils prennent le nom de R110, Jaune d'Italie, J920, Rcinabre pour ceux que nous avons principalement étudiés.

En fonction de la nature chimique et la taille de particules composant les pigments, la proportion massique peut varier de quelques unités à une dizaine de pourcents massiques par rapport à l'encre formulée de PEDOT:PSS.

III. A. Analyses et nomenclatures des pigments utilisés

Les pigments utilisés au cours de ces expériences sont des pigments de synthèse qui imitent les pigments naturels plus coûteux à obtenir. Ces pigments sont connus depuis longtemps pour un ensemble d'applications (teinture, peinture...), leur composition peut cependant parfois changer par rapport aux pigments utilisés dans l'antiquité. Ainsi par exemple, le cinabre (ou vermillon) cité plus loin, composé historiquement de sulfure de mercure [6], possède désormais une composition qui se rapproche de la couleur d'origine mais sans composé aussi toxique que le mercure.

III. A. 1. Nature chimique des pigments

La détermination de la nature chimique des pigments est importante pour détecter s'il existe des éléments toxiques qui les composent. L'analyse a été effectuée en diffraction des rayons X (DRX) (**Figure 2.3**). Les mesures ont été réalisées grâce à un diffractomètre (Bruker D8 Discover) et les fichiers DRX ont été indexés grâce au logiciel EVA (Diffrac EVA, Bruker) comme dans tout le reste du manuscrit.

Les groupes d'espace utilisés sont les suivants :

- R110 : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Hematite, Rhombohédrique, groupe d'espace : R-3c 089-0599
- Rouge Cinabre: CaCO_3 , Rhombohédrique, groupe d'espace : R-3c 085-1108 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Hematite, Rhombohédrique, groupe d'espace : R-3c 089-0599.
- J920, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, Orthorhombique, groupe d'espace : Pbnm 081-0464
- Jaune d'Italie, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Monoclinique, groupe d'espace : I2/a, 006-0047

L'ensemble des oxydes présentés ici possèdent des formes cristallographiques variées et ceci même pour une couleur relativement similaire : rouge pour le R110 et le Rcinabre, jaune pour le J920 et le Jaune d'Italie.

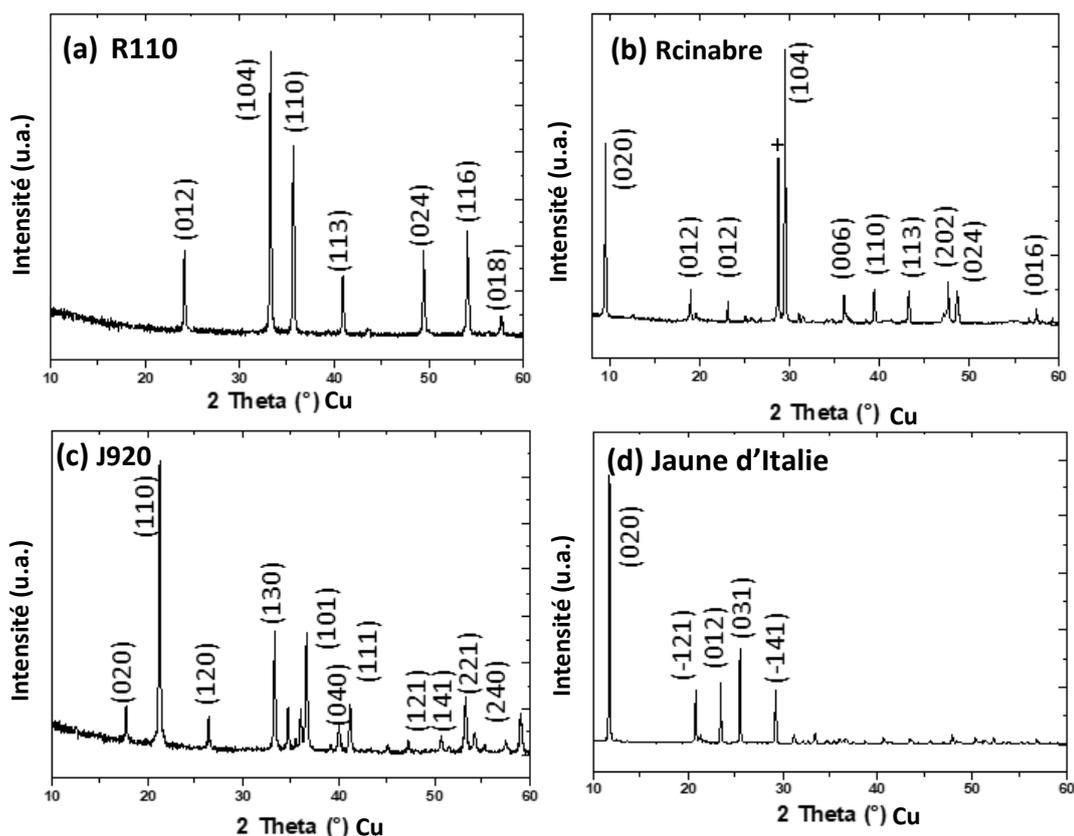


Figure 2.3. Diffractogramme des différents pigments inorganiques utilisés (a) R110, (b) Rcinabre, (c) J920 et (d) Jaune d'Italie. L'indication (+) montre les pics non indexés.

III. A. 2. Analyse au microscope optique à balayage

Les images au microscope électronique à balayage (MEB), de tous les pigments de cette étude sont visibles en **Figure 2.4**. Cette analyse a été réalisée sur les pigments R110 (**Figure 2.4 a**), Rcinabre (**Figure 2.4 b**), J920 (**Figure 2.4 c**) et Jaune d'Italie (**Figure 2.4 d**).

Grâce aux images MEB, nous pouvons déduire que les morphologies de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-FeO(OH)}$ correspondent bien à ce qui peut être trouvé dans la littérature [7]. Cependant, il est plus compliqué de conclure pour les pigments Jaune d'Italie et Rcinabre. En effet, le Rcinabre est un pigment azoïque (ou colorant azoïque), c'est-à-dire un pigment composé d'une fonction azo qui relie deux noyaux benzéniques. Ce pigment organique est mélangé à de l'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ainsi qu'à du carbonate de calcium (CaCO_3). Le Jaune d'Italie est composé de sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'oxyhydroxyde de fer ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) dont les aiguilles sont légèrement visibles (**Figure 2.4 d**).

Dans un souci de simplicité et car provenant d'un produit issu d'une entreprise extérieure, il est difficile de nommer les pigments selon leur nature chimique ou leur nom commercial. En effet, en l'absence d'appellation d'origine contrôlée rigoureuse, deux pigments peuvent avoir le même nom mais ne pas correspondre à la même couleur. Il s'avère alors judicieux de nommer ces pigments selon le « Colour Index International » [8], base de données de références colorimétriques. Le **Tableau 2.2** résume l'ensemble des données sur les oxydes et l'indice de couleur associé. Cet indice sera repris dans la suite de ce manuscrit afin de décrire les pigments utilisés.

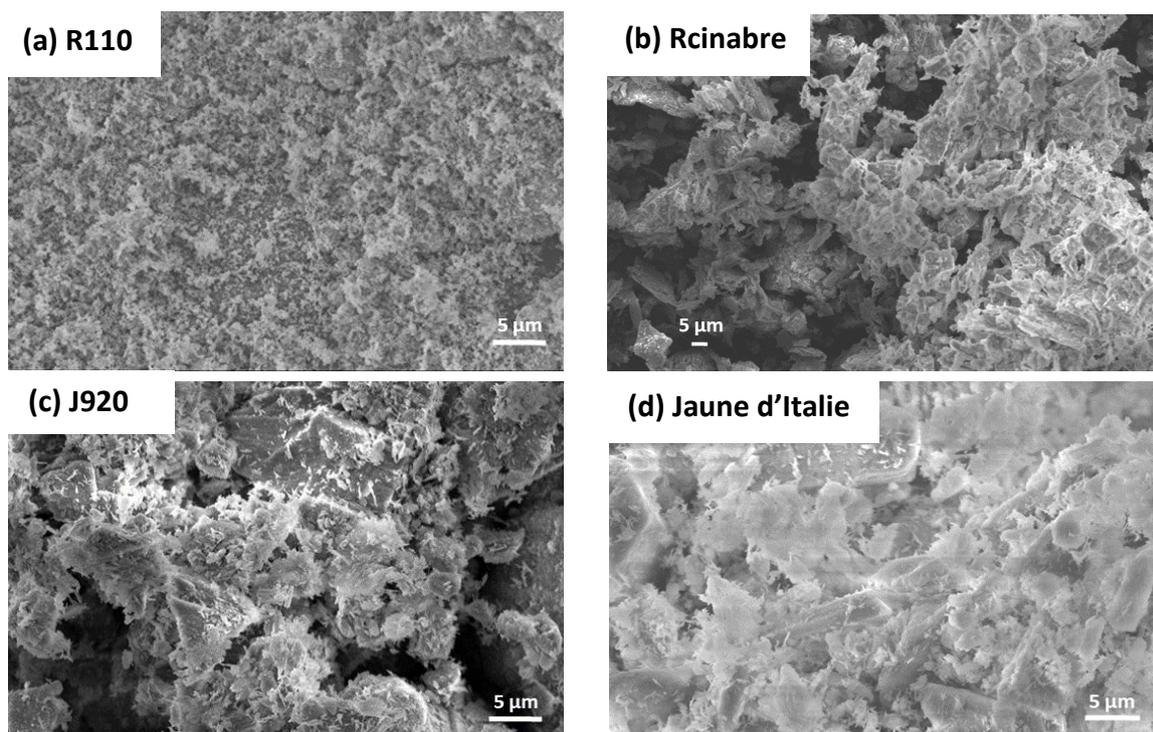


Figure 2.4. Images au microscope électronique à balayage (MEB) des pigments avant mélange avec l'encre P5015 avec (a) R110, (b) Rcinabre, (c) J920, (d) Jaune d'Italie.

Nom commercial du pigment	R110	Rouge cinabre	J920	Jaune d'Italie
Composition	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Pigment azoïque + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + CaCO_3	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	$\alpha\text{-FeO(OH)}$ + $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Indice international de colorimétrie	R101	R170	Y42	Y43
Apparence				
L*	39,1	43,5	69,6	69,7
a*	22,8	52,6	6,4	5,2
b*	21,8	25,2	53,6	48,4

Tableau 2.2. Résumé des données concernant les pigments utilisés.

III. A. 3. Granulométrie des pigments

La granulométrie des pigments possède une importance du point de vue du cahier des charges du projet européen car dans l'idéal aucune particule de taille inférieure à 100 nm ne devrait être utilisée (taille définie de façon arbitraire par les industriels mais cet aspect est lié soit à la réglementation des nanoparticules soit à la nanotoxicité). De ce fait, l'analyse par granulométrie (**Figure 2.5**) nous montre que l'ensemble des pigments utilisés possèdent des tailles de particules supérieures à 200 nm et qu'ils peuvent donc être employés pour la modification de la couleur de l'encre de PEDOT:PSS.

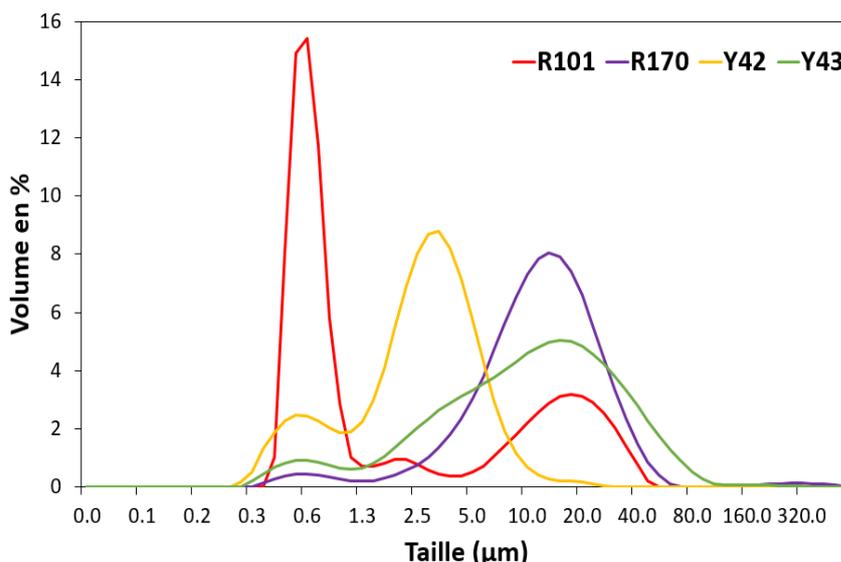


Figure 2.5. Taille des grains constituant les pigments R101, R170, Y42 et Y43.

Plus précisément, R101 possède une première distribution de taille entre 0,3 µm et 1,3 µm et une deuxième plus faible en volume entre 5 et 60 µm. Y42 possède également une première distribution entre 0,3 et 1,3 µm puis une plus importante en volume entre 1,3 µm et 10 µm. Enfin R170 et Y43 suivent la même tendance avec une légère distribution entre 0,3 µm et 1,3 µm puis entre 1,3 µm et 80 µm pour Y43 alors que cette deuxième distribution majoritaire se situe entre 2,5 µm et 60 µm pour R170.

La première courbe de distribution de α -FeO(OH) pur (Y42) est en accord avec les images MEB qui montrent de fines aiguilles de largeur inférieure à 100 nm. Une première distribution en volume pour l'Y43 de tailles similaires à Y42 peut confirmer la présence des fines aiguilles dans la poudre. De même la distribution volumique des particules à plus de 5 µm pour le R101 et le R170 peut être associée à la présence α -Fe₂O₃ dans le R170. Cependant elles représentent un faible pourcentage volumique par rapport aux autres particules submicrométriques.

III. A. 4. Explication sur l'origine de la couleur et toxicité des pigments

Malgré la composition chimique relativement similaire avec des composés ferreux dans l'ensemble des cas, les pigments R101 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et Y42 ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) diffèrent par leur couleur. La couleur peut être expliquée par les théories des orbitales moléculaires ou de champ des ligands. En effet, la bande d'absorption de l'oxy-hydroxyde de fer est positionnée à de plus faibles valeurs de longueurs d'onde par rapport à l'oxyde de fer car l'ion OH^- est un ligand plus fort que l'ion O^{2-} , résultant en une force de liaison plus importante pour $\alpha\text{-FeO(OH)}$ par rapport à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9]. D'un autre côté, la toxicité de ces pigments fut évaluée par différentes études sur les animaux. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-FeO(OH)}$ peuvent être utilisés comme colorant alimentaire résultant en une ingestion d'une partie des oxydes sous forme de microparticules. L'ingestion et la distribution dans l'ensemble du corps de rats, des oxydes et oxy-hydroxydes de fer est relativement faible : de 0,01 % à 2,3 % pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de 1,5 % à 2,4 % pour l' $\alpha\text{-FeO(OH)}$ par rapport à la masse totale ingérée. Il est cependant difficile d'établir un bilan complet de toxicologie car certaines données sont manquantes [10]. De par ces observations et pour leur utilisation dans des AEs, nous pouvons estimer que l'utilisation de ces pigments est relativement sans danger.

III. B. Réponses électrochimiques des pigments sous forme de films

Afin de vérifier si les pigments présentent des propriétés électrochimiques, voire électrochromes, il était important de les caractériser sous forme de couche unitaire. Les formulations ont été préparées en mélangeant 10 %m des oxydes (R101 et Y42) avec 90 %m d'éthanol et déposées sur un substrat en verre/ITO à l'aide d'un bar-coater (K control, RK Print Coat Instruments, Erichsen, UK) avec différents diamètres de spires de la barre (mm) : 0,08 ; 0,15 ; 0,31 ; 0,51 ; 0,64 ; 0,76 ; 1 ; 1,27. Après agitation avec un barreau aimanté pendant 30 minutes et bain ultrasonique pendant 15 minutes, la solution a été déposée à l'aide de la barre 0,31 mm. Les voltampérogrammes (**Figure 2.6**) des pigments en cellule 3 électrodes Verre/ITO/Pigments/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS possèdent un comportement résistif en réduction similaire à l'ITO. En oxydation le résultat est cependant moins clair avec une réponse différente pour tous les pigments qui s'éloigne de la réponse obtenue pour l'ITO.

Le **Tableau 2.3** résume les valeurs de L^* , a^* , b^* mesurées au cours de la CV. Un ΔE^* de 1,4 est obtenu pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et ΔE^* de 1 pour $\alpha\text{-FeO(OH)}$. L'absence de variation significative des paramètres de chromaticité prouve le caractère non électrochrome des pigments utilisés, en accord avec ce qui a déjà été référencé dans la littérature [11].

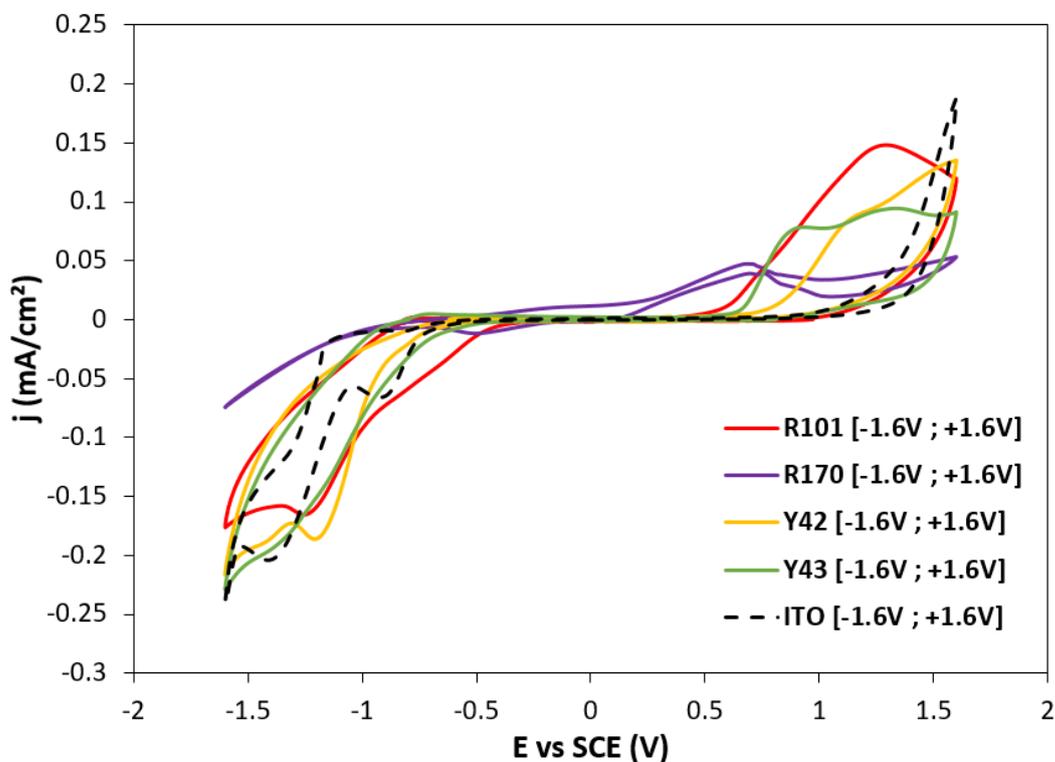


Figure 2.6. Voltampérogrammes des différents pigments utilisés pour modifier la couleur du matériau électrochrome. Cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Pigment/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. Mesures CV, E : [-1,6 V ; +1,6 V] 20 mV/s ; représentation du 2^{ème} cycle.

Formule oxyde (Index de colorimétrie)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (R101)		$\alpha\text{-FeO(OH)}$ (Y42)	
	-1,6 V	+1,6 V	-1,6 V	+1,6 V
E (V)	-1,6 V	+1,6 V	-1,6 V	+1,6 V
L*	28,3	27,4	52,6	52,7
a*	28,8	28,9	13,6	14,5
b*	24,9	26,0	55,9	56,3
ΔE^*	1,4		1,0	

Tableau 2.3. Comparatif des valeurs L*, a*, b* pour l'oxyde de fer et l'oxy-hydroxyde de fer au cours de mesures en 3 électrodes. Cellule électrochimique : Verre/ITO/Pigment/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. CV réalisée dans les mêmes conditions que présentées sur la **Figure 2.6** : Mesures CV, E : [-1,6 V ; +1,6 V] 20 mV/s.

III. C. Préparation des encres hybrides PEDOT:PSS - poudres inorganiques

La **Figure 2.7** résume les différentes étapes de préparation des encres électrochromes. Le pigment et l'encre de PEDOT:PSS sont d'abord mélangés manuellement (**Figure 2.7 a**), puis passés au tricylindre (**Figure 2.7 b**) avant d'obtenir une couleur uniforme dans toute l'encre (**Figure 2.7 c**). La couleur initiale est ainsi modifiée avec cette technique (**Figure 2.7 d**).

Il est important également de mélanger de façon homogène l'encre plusieurs heures avant son emploi afin d'éviter la formation d'agglomérats de PEDOT:PSS sur le substrat (recommandations fournisseur). Les proportions massiques des pigments ajoutés dans l'encre de PEDOT:PSS dépendent fortement de leur nature, leur taille de particules et de leur pouvoir colorant.

L'objectif est d'obtenir une encre de couleur différente au PEDOT:PSS initial (proportion massique du pigment suffisante) tout en conservant un changement de couleur entre deux états lorsqu'une différence de potentiel est appliquée (limite massique de pigment à ajouter). En outre la limite haute en ce qui concerne la proportion massique de pigment peut aussi être définie par une augmentation importante de la résistance carré du PEDOT:PSS qui n'est pas souhaitable pour des questions de cinétique de changement de couleur.

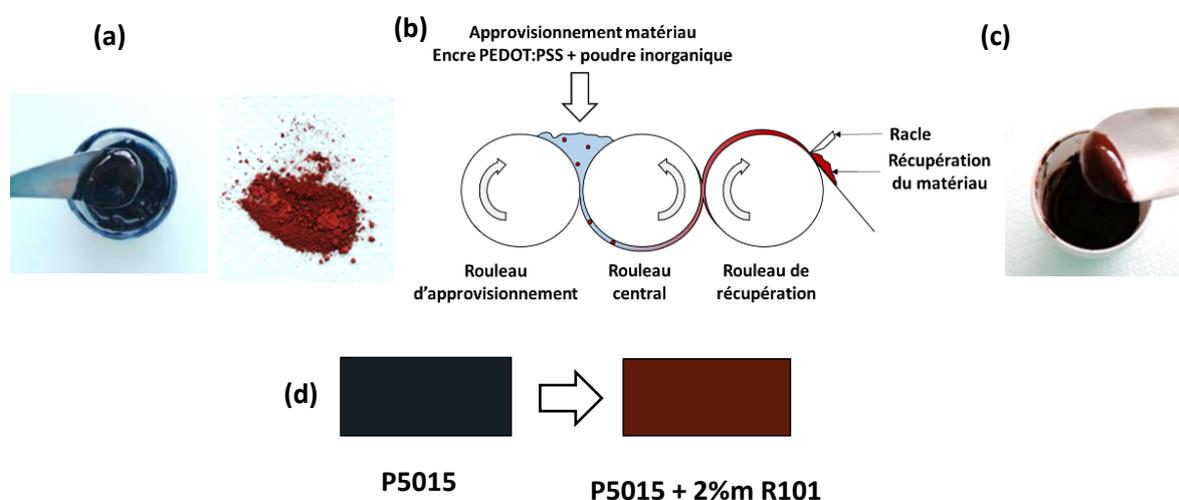


Figure 2.7. Représentation des différentes étapes nécessaires à la préparation des encres électrochromes hybrides par dispersion des oxydes dans l'encre polymère avec (a) le mélange des oxydes dans l'encre PEDOT:PSS (ici R101), (b) passage de l'encre hybride au tricylindre. (c) Apparence de l'encre P5015 avant dépôt et (d) apparence de l'encre hybride P5015 + 2% R101.

III. D. Caractérisations physico-chimiques des films unitaires

III. D. 1. Morphologie

La **Figure 2.8** présente la morphologie des dépôts réalisés à partir des encres hybrides PEDOT:PSS – pigments sur substrat papier. Les images MEB permettent d'évaluer la bonne dispersion des pigments au sein de l'encre de PEDOT:PSS.

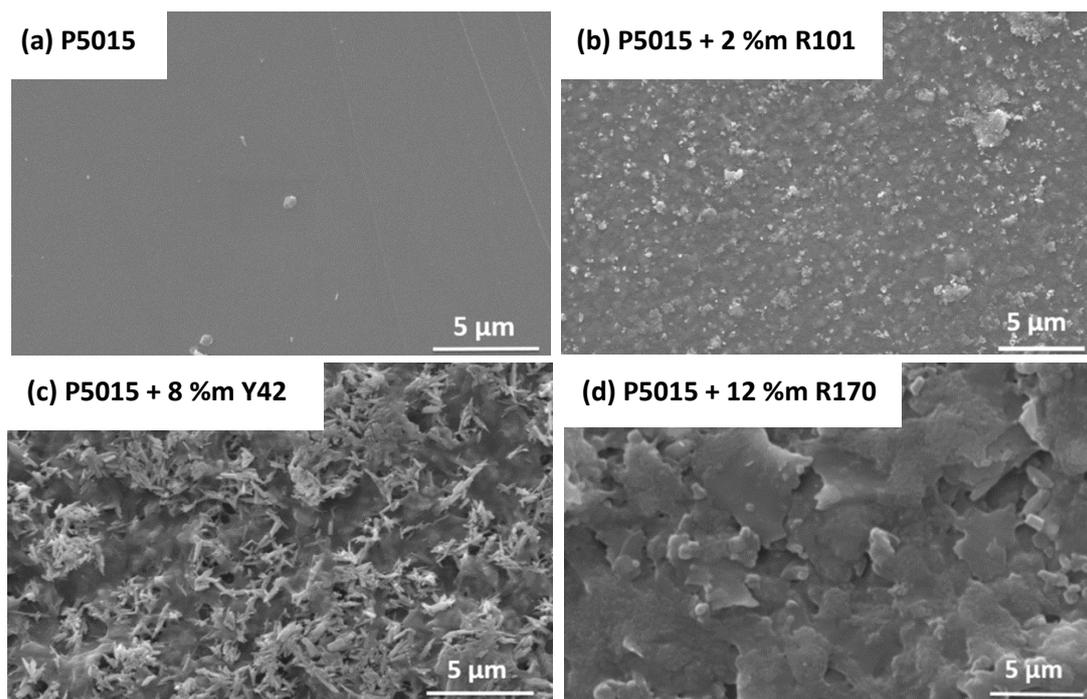


Figure 2.8. Images au MEB de la surface des différents films obtenus par sérigraphie sur substrat papier. (a) PEDOT:PSS, (b) PEDOT:PSS + 2 %m R101, (c) PEDOT:PSS + 8 %m Y42 et (d) PEDOT:PSS + 12 %m R170.

D'après les images MEB, les pigments semblent répartis de façon homogène dans l'encre de PEDOT:PSS. La morphologie du PEDOT:PSS pur est uniforme (**Figure 2.8 a**). Pour le film avec 2 %m R101 (**Figure 2.8 b**), le pigment modifie la morphologie du film avec des grains visibles. Une augmentation de la rugosité (voire de l'épaisseur) est attendue en particulier pour le PEDOT:PSS + 8 %m Y43 (**Figure 2.8 c**) et le PEDOT:PSS + 12 %m R170 (**Figure 2.8 d**) pour lesquels l'aspect diffère totalement du PEDOT:PSS. Les pourcentages massiques de pigments ajoutés à l'encre de PEDOT:PSS ont été choisis en rapport avec les réponses électrochromes et les meilleurs contrastes obtenus pour les différentes formulations. Les investigations concernant le pourcentage massique à ajouter ne seront pas discutées ici, nous pouvons tout de même souligner que ce pourcentage est fortement dépendant de la nature chimique de l'oxyde ainsi que de la taille et la forme des particules. Ainsi seul 2 %m R101 sont nécessaires alors qu'il faut 12 %m de R170 pour induire le changement de couleur du PEDOT:PSS à l'état initial, tout en permettant un changement de couleur par voie électrochimique. Le pourcentage massique est intimement lié au pouvoir colorant de l'espèce : il est en général plus important pour les pigments organiques que pour les pigments minéraux, ce qui n'explique pas la plus forte proportion de R170 nécessaire à ajouter à l'encre de PEDOT:PSS par rapport au R101 et Y42.

III. D. 2. Caractéristiques des films

Les films purs et hybrides ont été préparés sur plusieurs substrats : PET, PET/ITO, papiers HD230 et XD125. Le PET correspond au support de base, il permet la mesure de l'épaisseur et de la rugosité des films. Ces mesures sont difficilement réalisables sur un support papier (HD230 et XD125) à cause de l'ondulation naturelle du substrat sur plusieurs centimètres. Les dépôts sur PET/ITO permettent d'observer l'influence d'une couche conductrice en dessous du PEDOT:PSS pour pallier l'augmentation de la résistance de l'ajout d'oxydes dans le polymère conducteur. Les encres de PEDOT:PSS modifiées et déposées sur les deux types de papiers simulent le dépôt réel et le rendu visuel pouvant être attendu. Les caractérisations d'épaisseurs, de rugosités (données obtenues par profilométrie mécanique) et de résistances (4 pointes) pour chaque film sont regroupées dans le **Tableau 2.4**.

Formulation	P5015	P5015 + 2 %m R101	P5015 + 8 %m Y42	P5015 + 12 %m R170
Epaisseur - écran 200L (μm) sur PET	0,7	0,8	3,0	5,3
Rugosité, R_a^* (μm) sur PET	0,1	0,45	0,42	1,5
Résistance (Ω/\square) sur PET	100	100	170	900
Résistance (Ω/\square) sur Papier HD230 ou XD125	250	250	350	620

Tableau 2.4. Valeurs des épaisseurs, des rugosités et des résistances carrés pour tous les substrats et formulations pures et hybrides de PEDOT:PSS.

Ainsi en accord avec les clichés MEB, la rugosité sur substrat PET augmente en fonction de l'augmentation de la proportion massique de pigments dans l'encre hybride. L'augmentation de l'épaisseur et de la rugosité peut également dépendre de la distribution de taille du pigment ainsi que de sa nature chimique.

La résistance du film hybride augmente en fonction du pigment utilisé. Pour 2 %m R101, les valeurs de résistance obtenues sont les mêmes que pour le PEDOT:PSS non modifié. Il est ainsi possible d'avoir une modification de la couleur du film sans dégrader la conductivité du PEDOT:PSS. Sur papier (XD125 ou HD230) la résistance est plus importante que sur PET. Cette observation peut être expliquée par le fait que le papier soit plus absorbant, drainant une partie de l'encre, une résistance plus importante pouvant être liée à une épaisseur plus faible du film une fois celui-ci recuit.

Nous pouvons supposer que la proportion de pigment, reliée intrinsèquement à son pouvoir colorant et donc à sa nature physico-chimique est le paramètre primordial en ce qui concerne l'augmentation de la résistance des films. En effet plus la proportion massique de pigment dans le film est importante, plus la distance entre les zones cristallines formées par le PEDOT sera importante ayant donc un impact sur la conductivité électronique. Nous pouvons ainsi imaginer une détérioration de la structure semi-ordonnée du PEDOT:PSS lorsqu'un pigment est ajouté à l'encre.

III. D. 3. Diffractogrammes des films hybrides

Une fois les couches préparées et leurs propriétés mesurées sur PET/ITO, d'autres mesures en diffraction des rayons X ont été réalisées sur verre/ITO avec des films d'épaisseurs similaires à ceux présentés dans le **Tableau 2.4**. La **Figure 2.9** montre les diffractogrammes de P5015 et des hybrides P5015 + 2 %m R101, 8 %m Y42 et 12 %m R170, ils diffèrent de ceux obtenus lorsque la poudre seule a été analysée (**Figure 2.3**). Pour les mélanges hybrides, seul le diagramme du P5015 + 12 %m R170 montre les raies de diffraction du pigment seul. Il est cependant étrange de ne pas observer de pics de diffraction pour le pigment Y42 dans ce cas.

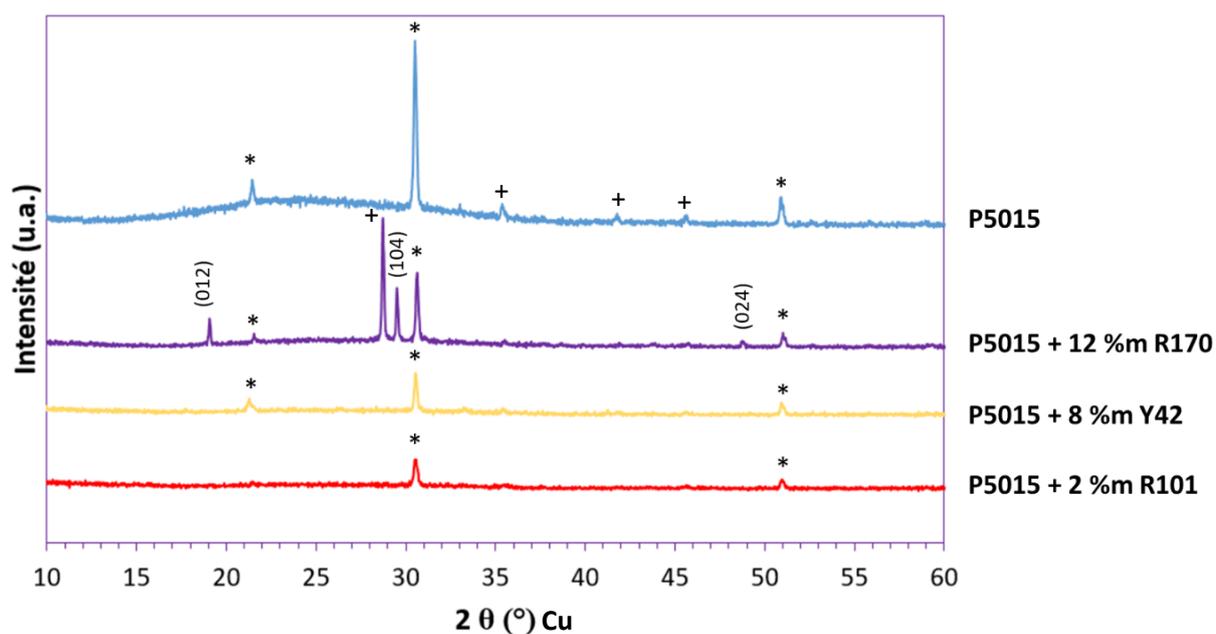


Figure 2.9. Diffractogrammes des rayons X des films de PEDOT:PSS modifiés avec les pigments. Les étoiles (*) représentent les pics caractéristiques de l'ITO. Le symbole (+) indique les pics non indexés. Mesure 40 minutes pour $2\theta = [8 ; 80]$.

III. D. 4. Réponses électrochimiques et caractérisation de la chromaticité des couches seules

Les films hybrides, sur un substrat PET/ITO, ont été caractérisés électrochimiquement en cellule 3 électrodes (PET/ITO/Film/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS) avec une différence de potentiel $E = [+0,3 \text{ V} ; -1 \text{ V}]$ suffisante pour observer un changement de couleur. La **Figure 2.10** montre les photos et les données colorimétriques pour l'ensemble des couches électrochromes. Ces données ont été obtenues lors d'un essai en CA : 30 secondes appliquées à chaque potentiel $E : [0,3 \text{ V} ; -1 \text{ V}]$ pendant 3 cycles. Le film PEDOT:PSS passe du transparent au bleu tandis que pour les films hybrides, il est possible de passer du rouge au bleu (2 %m R101), du jaune au vert (8 %m Y42) ou encore du rose au violet (12 %m R170). Des contrastes optiques supérieurs à 10 ont pu être obtenus pour tous les hybrides.

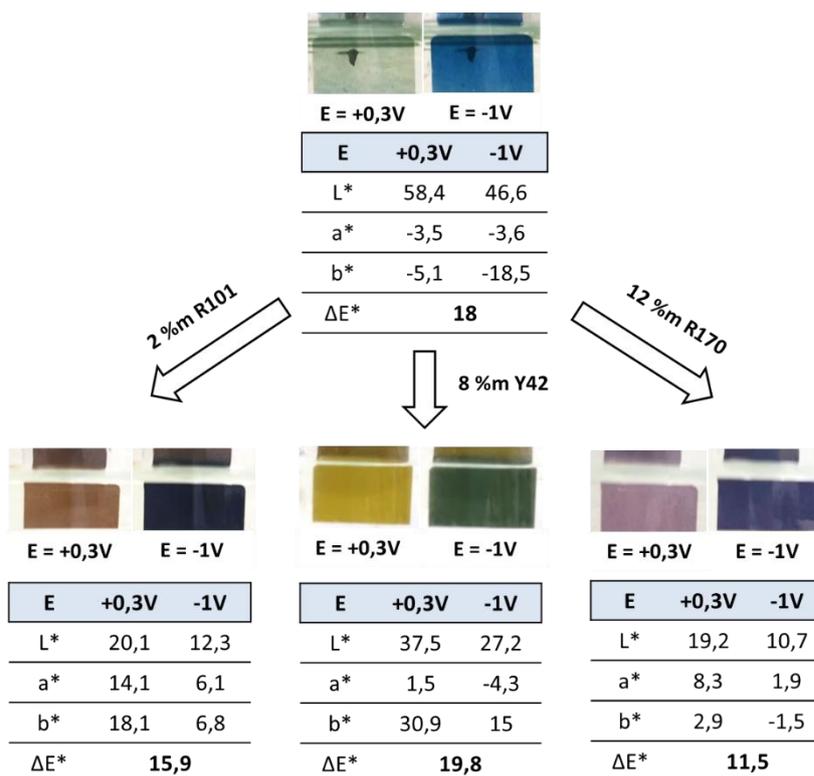


Figure 2.10. Aspects visuels, caractéristiques L^* , a^* , b^* et contrastes optiques entre l'état oxydé et l'état réduit pour les films hybrides. Echantillons cyclés en cellule 3 électrodes avec : PET/ITO/Films purs et hybrides/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS entre $E = +0,3$ V (état oxydé) et $E = -1$ V (état réduit) avec (a) P5015 (b) P5015 + 2%*m* R101 (c) P5015 + 8%*m* Y42 et (d) P5015 + 12%*m* R170.

Les courbes électrochimiques en CA et CV sont représentées en **Figure 2.11**. Ces courbes ont été normalisées en fonction de l'épaisseur et de la surface plongée dans l'électrolyte. La forme pseudo-rectangulaire de la CV traduit un comportement pseudo-capacitif des films de PEDOT:PSS bien connu dans la littérature (**Figure 2.11 a**). L'origine des propriétés capacitives du PEDOT:PSS, selon A. Volkov et son équipe, serait liée à la morphologie surfacique du PEDOT:PSS avec des domaines constitués de PEDOT, conducteurs de trous et des domaines de PSS, conducteur ionique, formant des doubles couches conductrices parallèles à l'interface [12]. Ainsi ce serait la diffusion du couple ion/électron qui expliquerait la forme de la CV, modèle pouvant être appliqué à d'autres matériaux (notamment les polymères conducteurs) dont la séparation des deux phases en question se produit à l'échelle nanométrique.

Le transport d'ions en surface des films électrochromes, influencé par la morphologie des films hybrides a un impact sur les comportements réduits et oxydés. Les films de PEDOT:PSS et PEDOT:PSS + 2 %*m* R101 montrent un comportement similaire, résultats pouvant être reliés à l'épaisseur du film et les résistances obtenues qui sont relativement proches pour les deux films. La rugosité, induite par les grains α -Fe₂O₃ n'a que peu d'impact sur le comportement électrochimique et ceci malgré une augmentation par un facteur 5 pour 2 %*m* R101 en comparaison avec le film pur. Lorsqu'une proportion de pigment plus importante est ajoutée dans le PEDOT:PSS comme pour 8 %*m* Y42 et 12 %*m* R170, l'équilibre entre les zones riches en PEDOT et les zones riches en PSS est modifié, impliquant une diminution du comportement capacitatif à épaisseur similaire, l'amplitude des densités de courant mesurées est donc bien plus faible.

Les CAs montrent des différences de comportement pour chaque film (**Figure 2.11 b**). A nouveau des densités de courant plus faibles sont obtenues pour les films hybrides 8 %m Y42 et 12 %m R170 en comparaison avec les films purs et 2 %m R101. Comme décrit dans la littérature [13], [14], nous observons une légère différence en ce qui concerne le temps de retour à une densité nulle sur les chronoampérogrammes entre l'état oxydé et l'état réduit du PEDOT:PSS sur la **Figure 2.11 c et d**. En effet, à l'état oxydé les cristaux de PEDOT sont présents à leur état le plus stable dopé $-p$ à $E = +0,3$ V. Cette stabilité est induite par les électrons donneurs du groupe dialcoyle (la structure est présentée dans le **Chapitre 1**). A l'état réduit ($E = -1$ V), le PEDOT est dé-dopé ce qui explique son changement de couleur mais qui induit également une conductivité électronique plus faible, donc un retour plus lent à une densité de courant nulle.

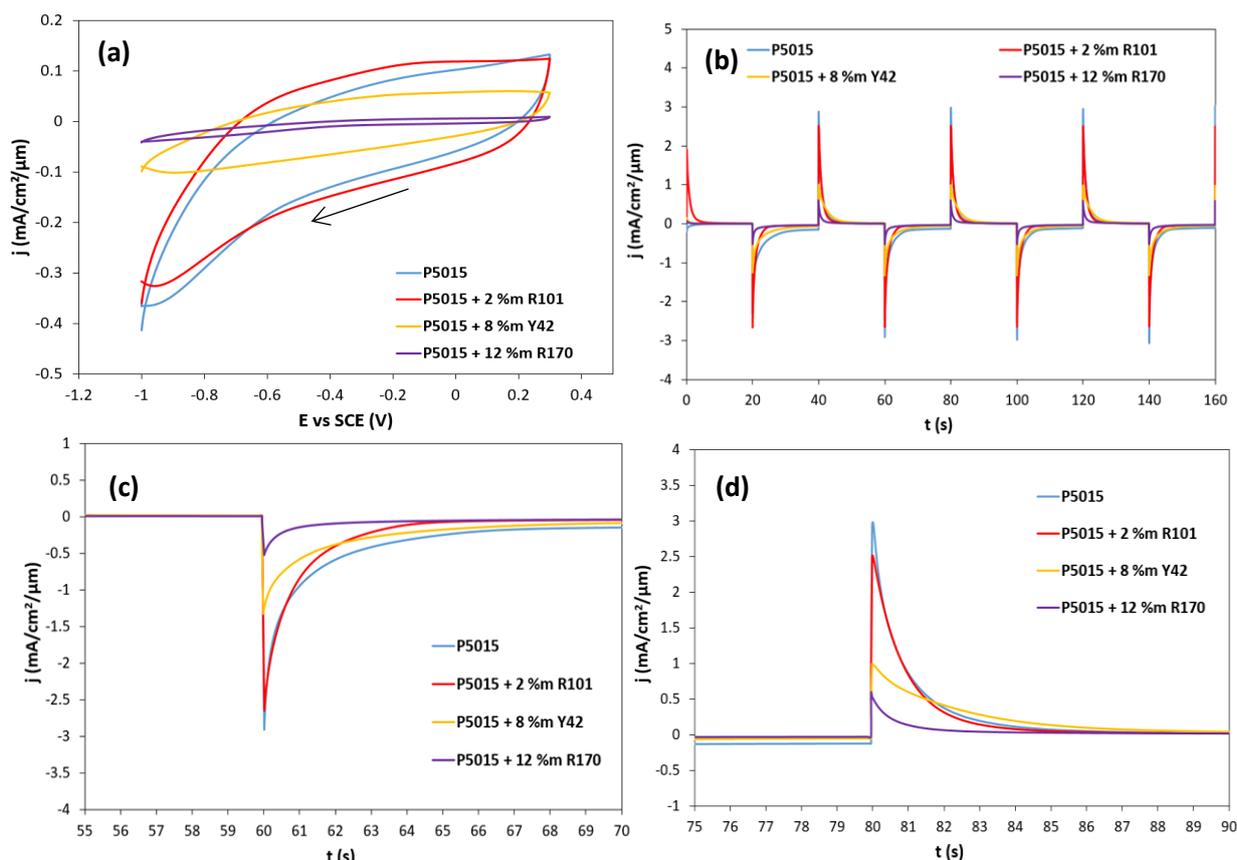


Figure 2.11. Mesures électrochimiques des différents films déposés sur PET/ITO testés en cellule 3 électrodes PET/ITO/Films purs et hybrides/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. (a) CV avec $E = [+0,3 \text{ V}; -1 \text{ V}]$ au cours du 3^{ème} cycle avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, (b) CA avec $E = [+0,3 \text{ V}; -1 \text{ V}]$ et changement de tension appliqué toutes les 20 secondes, (c) agrandissement sur l'état réduit $E = -1$ V, (d) agrandissement sur l'état oxydé $E = +0,3$ V.

Les évolutions de la densité de courant pour l'ensemble des films hybrides (**Figure 2.11 b, c et d**) suivent la courbe de Cottrell, qui stipule que lorsqu'un saut de potentiel est imposé à une électrode, la densité de courant décroît selon l'inverse de la racine carrée du temps. Avec ces courbes nous supposons donc que la réaction redox se fait uniquement par diffusion et perpendiculairement à la surface de l'électrode [15]. De la même façon que la proportion de pigment augmente la résistance du film, la densité de courant associée est également quasiment 3 fois plus faible pour 8 %m Y42 et 6 fois plus faible pour 12 %m R170. Le changement de couleur requiert un temps de commutation plus long. En effet, le temps de commutation est d'1 seconde pour les films P5015 et P5015 + 2 %m R101 alors que respectivement 3 et 4 secondes sont nécessaires pour P5015 + 8 %m Y42 et P5015 + 12 %m R170.

III. D. 5. Fabrication d'afficheurs électrochromes à partir d'encres hybrides

Une fois que les propriétés électrochromes ont été validées en cellule 3 électrodes, les AEs intégrant la couche de P5015 modifiée ont pu être mis en forme. Pour cela, le mélange 90 %m [60% de LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + 40 %m PMMA] + 10 %m TiO₂ est utilisé comme électrolyte (**Annexe C**). Les AEs ainsi réalisés sont flexibles, fabriqués à partir de substrats PET/ITO. Ils ont été cyclés entre -1,6 V et +1,6 V. Les ΔE^* sont supérieurs à 15 pour l'ensemble des films hybrides (**Tableau 2.5**) sont mesurés. Cependant les afficheurs sont plus sombres (dès l'état initial) que les films cyclés en 3 électrodes dû à la juxtaposition de l'électrochrome sur d'autres couches. De plus, la présence d'ITO en surface du PET peut également avoir un impact sur l'assombrissement de l'afficheur.

Couche électrochrome	P5015		P5015 + 2 %m R101		P5015 + 8 %m Y42		P5015 + 12 %m R170	
E (V)	+1,6 V	-1,6 V	+1,6 V	-1,6 V	+1,6 V	-1,6 V	+1,6 V	-1,6 V
Couleur associée								
Contraste optique (ΔE^*)	18,5		21,3		25,3		19,1	
L*	52,9	38,0	25,0	12,8	38,2	25,0	25,4	9,6
a*	-3,8	-2,7	13,0	2,6	3,2	-4,8	11,9	2,8
b*	-12,9	-24,0	11,9	-2,1	29,9	9,5	-5,0	-10,7

Tableau 2.5. Aspects visuels, caractéristiques L*, a*, b* et contrastes optiques entre l'état oxydé et l'état réduit pour les AEs fabriqués à partir de P5015 pur et des films hybrides. Configuration sandwich: PET/ITO/P5015 (+ x% pigments)/LiTFSI :EmimTFSI (1:9 %mol) + PMMA + 10 %m TiO₂/P5015 (+ x% pigments)/ITO/PET.

Les CAs et CVs des AEs sont représentées sur la **Figure 2.12**. La CV de l'AE fabriqué à base de P5015 + 12 %m R170 ressemble à celle de l'AE construit à partir de P5015 et ce malgré la plus forte proportion de pigments au sein du matériau électrochrome. Les AEs fabriqués avec le P5015 + 2 %m R101 et le P5015 + 8 %m Y42 montrent une signature électrochimique différente, phénomène déjà observé pour l'ajout de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'étude de D. Levasseur [5] mais dont l'origine reste encore inconnue. Ces réponses électrochimiques ne sont visibles ni pour les poudres seules, ni pour les films cyclés en 3 électrodes. Les AEs construits avec les hybrides R101 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et Y42 ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) induisent les mêmes pics de densités de courant avec un effet pseudo-capacitif plus important pour Y42. Nous pouvons supposer au préalable que le TiO₂ présent dans l'électrolyte pouvait avoir un impact sur la signature électrochimique, cependant la même signature est observée lorsque l'électrolyte sans TiO₂ est utilisé. Pour le pigment R170, nous pouvons suggérer que la quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est relativement faible au sein de ce mélange, expliquant que la signature relative au R101 n'est pas observable.

En ce qui concerne le temps nécessaire au changement de couleur de l'état oxydé à l'état réduit (et inversement), le P5015 et le P5015 + 2 %m R101 montrent des performances similaires avec un retour à une densité de courant nulle en moins de 2 secondes. Quant à P5015 + 8 %m Y42 et P5015 + 12 %m R170, le changement de couleur est plus long avec un temps moyen de 4,5 secondes pour P5015 + 12 %m R170 et de 7 secondes pour P5015 + 8 %m Y42. Cette augmentation du temps nécessaire au changement de couleur entre l'état oxydé et l'état réduit peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance électronique ($100 \Omega/\square$ pour P5015 et l'hybride P5015 + 2 %m R101 ; $190 \Omega/\square$ pour P5015 + 8 %m Y42 et enfin $900 \Omega/\square$ pour P5015 + 12 %m R170).

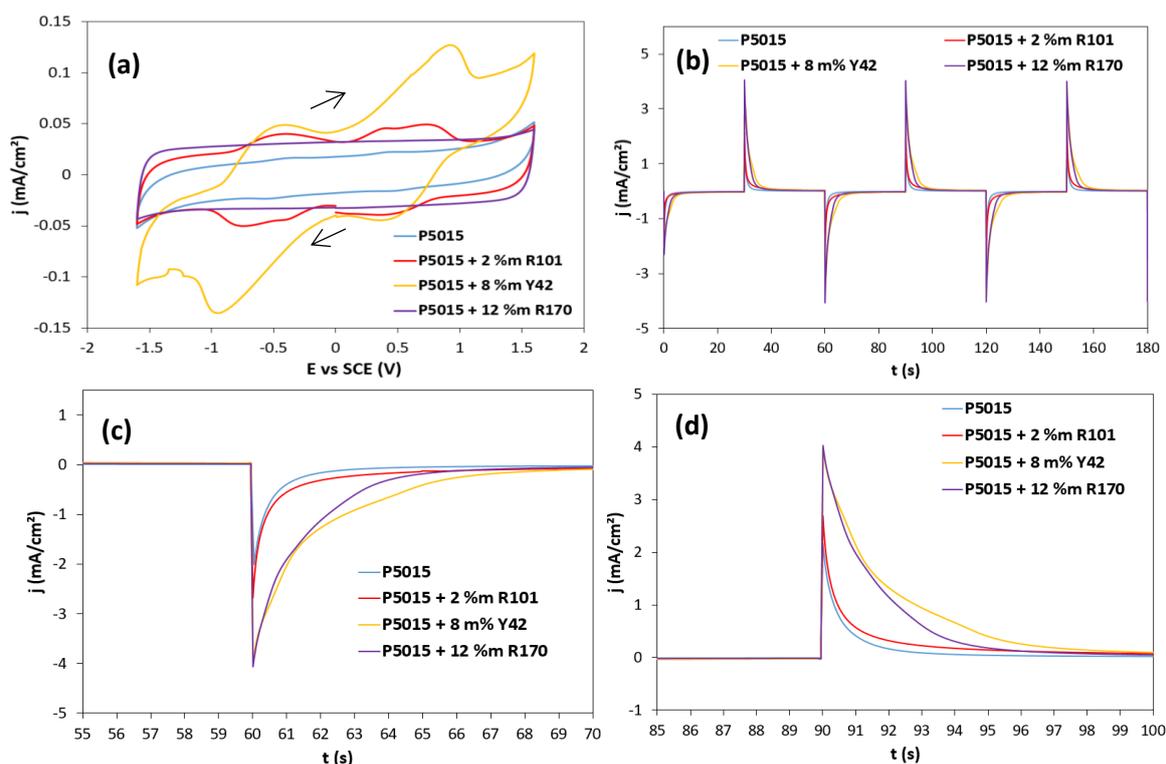


Figure 2.12. Mesures électrochimiques des afficheurs PET/ITO/P5015 (+ x% m pigments)/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + PMMA + 10 %m TiO₂/P5015 (+ x% m pigments)/ITO/PET avec (a) CV [-1,6 V ; +1,6 V] avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. (b) CA avec $E = [-1,6 \text{ V} ; +1,6 \text{ V}]$ et changement de tension appliqué toutes les 30 secondes, (c) agrandissement sur l'état réduit $E = -1,6 \text{ V}$, (d) agrandissement sur l'état oxydé $E = +1,6 \text{ V}$.

Ainsi par l'ajout de pigments (inorganiques ou organiques), nous avons pu montrer qu'il était possible de modifier la couleur initiale du PEDOT:PSS ainsi que sa couleur à l'état réduit, aussi bien sur des films unitaires que dans des AEs.

Grâce à l'utilisation des matériaux hybrides et l'optimisation du pourcentage massique des pigments ajoutés au PEDOT:PSS, il est possible d'obtenir une palette de couleurs pour les films électrochromes en partant d'un même matériau de base. Nous verrons ainsi dans le **Chapitre 3** que l'utilisation du P5015 + 2 %m R101 a également été démontrée dans un AE entièrement imprimé, ce qui représente ainsi un grand potentiel de modification de l'encre électrochrome à l'échelle industrielle.

IV. Hybride PEDOT:PSS - Oxydes inorganiques avec propriétés électrochromes

Une fois la preuve de concept validée avec les oxydes ne possédant pas de propriétés électrochromes, une nouvelle étape a consisté à mélanger des oxydes avec des propriétés électrochromes dans le PEDOT:PSS. Cet axe de recherche a permis de rédiger une publication [16] dont les principaux résultats seront décrits ici avec en plus une ouverture sur la compréhension du mécanisme de changement de couleur et de l'effet mémoire lorsque le V_2O_5 est mélangé à l'encre de PEDOT:PSS.

A l'ICMCB, plusieurs oxydes inorganiques sont étudiés comme l'oxyde de nickel (NiO), le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de tungstène (WO_3) ou encore l'oxyde de niobium (Nb_2O_5). Dans un premier temps, plusieurs oxydes ont été envisagés mais seul le V_2O_5 a été retenu. En effet WO_3 et Nb_2O_5 possèdent une coloration cathodique bleue similaire à celle du PEDOT:PSS, laissant suggérer une accentuation de la couleur bleue mais pas de nouvelles couleurs. Le NiO possède quant à lui une coloration anodique qui n'est pas idéale pour observer un changement de couleur en présence du PEDOT:PSS. Au contraire le V_2O_5 lorsque combiné avec du PEDOT:PSS, semble être un matériau pertinent pour avoir à la fois une coloration cathodique, film avec un paramètre L^* faible et b^* négatif à l'état réduit et une coloration anodique, film avec un paramètre L^* important et b^* positif. De plus grâce à sa couleur, jaune-orangé sous forme de poudre, nous pouvons nous attendre également à une coloration du film à l'état initial tel un pigment. La CV et les couleurs associées au V_2O_5 pour un potentiel $E = [-0,9 \text{ V} ; +1,9 \text{ V}]$ sont visibles en **Figure 2.13** [17]. Pour $E = +1,9 \text{ V}$, le film apparaît orange, puis lors du passage progressif vers des valeurs de potentiels négatives, le film adopte une couleur verte aux alentours de $E = 0 \text{ V}$. Enfin le film à partir de $E = -0,5 \text{ V}$ et jusqu'à $E = -0,9 \text{ V}$, arbore une couleur bleue, qui a tendance à devenir de plus en plus foncée avec l'augmentation en valeur absolue du potentiel électrique. La CV apparaît stable sur au moins une cinquantaine de cycles, sans dégradation des performances électrochromes et électrochimiques avec un changement de couleur réversible.

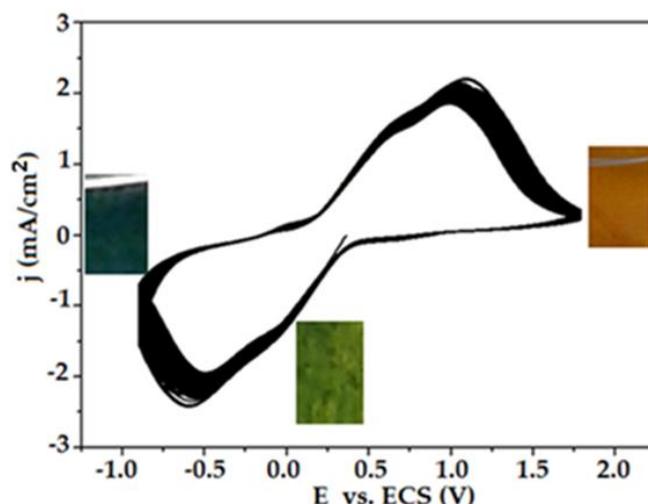


Figure 2.13. Voltampérométrie d'un film de quelques micromètres d'épaisseur de V_2O_5 déposé en bar-coater sur un substrat verre/ITO. Cellule 3 électrodes Verre/ITO/ V_2O_5 /LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Courbe et travaux réalisés par I. Mjejri *et al.* [17].

IV. A. Intérêt de l'hybride

A l'image des mélanges avec les poudres inorganiques non électrochromes, V_2O_5 une fois synthétisé par voie polyol, a été mélangé à une formulation commerciale de PEDOT:PSS (P5015) pour obtenir de nouvelles propriétés électrochromes : la modification de la couleur et l'effet mémoire propres au V_2O_5 [18]. L'effet mémoire peut durer de quelques minutes à plusieurs jours voire mois. La formulation de PEDOT:PSS utilisée ne montre pas de signe d'effet mémoire contrairement à V_2O_5 .

Le mélange avec l'encre de PEDOT:PSS permet de combler les limitations du V_2O_5 : conductivité électronique et ionique apportée par le PEDOT:PSS, meilleure processabilité dans un milieu aqueux résultant en une bonne adhésion du film sur tout type de substrat. Cette étude a pour but de combiner à la fois les avantages du matériau polymère et ceux de l'oxyde inorganique en électrochromisme.

De plus les hybrides polymères – inorganiques tout électrochrome ont été peu étudiés jusqu'à présent dans le domaine de l'électrochromisme ce qui ouvre une voie d'amélioration relativement vaste [19]. Le mélange PEDOT:PSS – V_2O_5 est déjà connu dans la littérature comme bon transporteur de trous pour des applications dans les LEDs [20], [21], dans les cellules solaires [22] ou encore en tant que fibres avec les propriétés d'un supercondensateur [23].

IV. B. Synthèse en voie polyol du V_2O_5 et préparation de l'encre

La préparation de la poudre de V_2O_5 par voie polyol permet d'obtenir des particules submicrométriques présentant une grande pureté, une cristallinité élevée pour une température de recuit de 500°C. Le vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) est mélangé à une solution d'éthylène glycol ($H_6C_2O_2$) suivant le protocole décrit par I. Mjejri [17].

V_2O_5 est mélangé à l'encre de P5015 de la même manière que les oxydes non électrochromes grâce au tricylindre (**Figure 2.7**). Les mélanges ont été uniquement étudiés en laboratoire. Les formulations ont été diluées avec de l'éthanol pour pouvoir être déposées en bar-coater, selon le ratio : 60 %m éthanol, 40 %m [X %m P5015 + Y %m V_2O_5]. Les formulations ont été déposées sur substrats verre/ITO et recuits à 130°C sur plaque chauffante pendant 10 minutes directement après le dépôt. Plusieurs pourcentages massiques (%m V_2O_5) ont été testés (**Tableau 2.6**) : 0 %m (PEDOT:PSS pur), 1 %m, 5 %m, 10 %m, 15 %m et 100 %m (V_2O_5 pur). Les pourcentages massiques seront toujours associés à la proportion massique de V_2O_5 dans l'encre formulée de PEDOT:PSS dans la suite de ce paragraphe (notée Y %m).

Les films déposés et séchés 5 minutes à 120°C ont des épaisseurs inférieures à 1 μm jusqu'à 5 %m, une épaisseur de 2,5 μm pour 10 %m et 15 %m, enfin une épaisseur d'au moins 5 μm est atteinte pour 100 %m avec la barre n°3. Nous pouvons voir qu'à partir de 1 %m la couleur est d'ores et déjà modifiée avec une diminution du paramètre L^* et un paramètre b^* positif. Pour 5 %m, le film arbore une couleur verdâtre intermédiaire entre la couleur initiale du PEDOT:PSS et celle du V_2O_5 . Enfin à partir de 10 %m une couleur proche de V_2O_5 est obtenue. Cette dernière est cependant légèrement atténuée à cause du polymère qui assombrit le film (diminution de l'ensemble des paramètres L^* , a^* et b^*) par rapport au film de V_2O_5 seul.

%m V ₂ O ₅	100 %m	15 %m	10 %m	5 %m	1 %m	0 %m
Rendu visuel						
Épaisseur (µm)	7,1	2,6	2,5	0,8	0,6	0,45
L*	67,5	56,3	56,7	55,2	62,0	75,4
a*	11,2	1,3	0,0	-1,9	-3,2	-4,0
b*	58,8	46,7	43,0	35,5	6,2	-1,7

Tableau 2.6. Rendu visuel des films hybrides PEDOT:PSS – V₂O₅ et valeurs des paramètres colorimétriques L*, a*, b* des films à l'état initial pour des films déposés en bar-coater avec la barre n°3 possédant un diamètre de spire 0,31 mm pour tous les dépôts.

IV. C. Caractérisations physico-chimiques

IV. C. 1. Caractéristiques des films déposés

Les épaisseurs de films ont été mesurées par profilométrie mécanique. L'évolution de l'épaisseur en fonction du numéro de barre pour les différentes compositions montrées sur la **Figure 2.14** nous indique une augmentation importante de l'épaisseur du film électrochrome en fonction de la proportion massique de V₂O₅ dans le PEDOT:PSS. Les mesures ont été réalisées à 4 endroits différents sur un même film, définissant l'erreur de mesure obtenue. Les films hybrides ont été déposés via bar-coater, en utilisant l'ensemble des barres disponibles pour permettre de constituer un abaque complet des épaisseurs en fonction de la concentration. Ainsi la barre n°1 a un diamètre de spire de 0,08 mm, la barre n°2, un diamètre de 15 mm, etc. (voir partie III. B pour plus de détails). A partir de cet abaque, une première observation peut être réalisée : il est plus simple de contrôler l'épaisseur de couches de l'hybride PEDOT:PSS – V₂O₅ (au moins jusqu'à 15 %m) que de contrôler l'épaisseur d'une couche de 100 %m V₂O₅. Cette dernière augmente très rapidement et est dépendante de la quantité d'encre appliquée sur la barre, ce qui en fait un processus de dépôt peu reproductible pour cette formulation.

Les images MEB des films ayant une épaisseur similaire ($e = 1,5 \mu\text{m}$) (**Figure 2.15**) nous montrent une augmentation de la rugosité des films lorsque la quantité massique de V₂O₅ dans le film augmente. A partir de 5 %m de V₂O₅ nous obtenons une surface homogène en V₂O₅ sur l'ensemble du film et à partir de 10 %m, l'image MEB obtenue est similaire à 100 %m. Lorsque la proportion de V₂O₅ augmente, les agglomérats de plusieurs microns (voir d'une dizaine de microns) entre particules se forment ce qui explique l'augmentation de la rugosité et de l'épaisseur des films. Comme attendu les particules de V₂O₅ sont nappées dans la couche de PEDOT:PSS qui s'avère être un grand avantage en terme d'adhésion sur des substrats verre/ITO où l'adhésion de la poudre de V₂O₅ sans formulation au préalable est pauvre. Une fois les 10 %m atteints, la formation d'agglomérats de V₂O₅ de plusieurs microns est visible, il faudrait donc en tenir sur la **Figure 2.14** (barres d'erreur). La taille de ces agglomérats semble hétérogène sur l'ensemble de la surface du film.

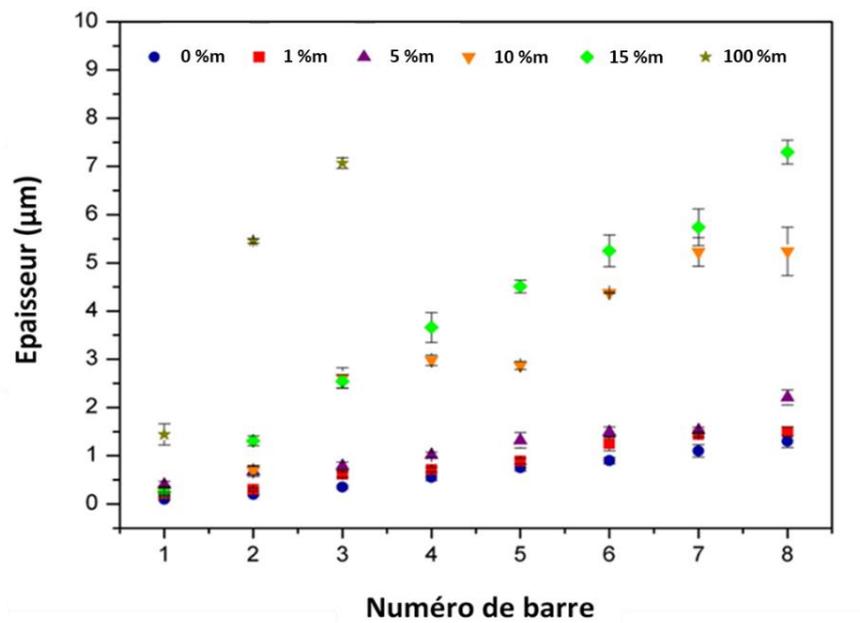


Figure 2.14. Evolution des épaisseurs (μm) des couches minces déposées en bar-coater entre l'ensemble des proportions (%m V₂O₅) et les différentes barres utilisées pour la mise en forme en couches minces des encres sur substrat Verre/ITO.

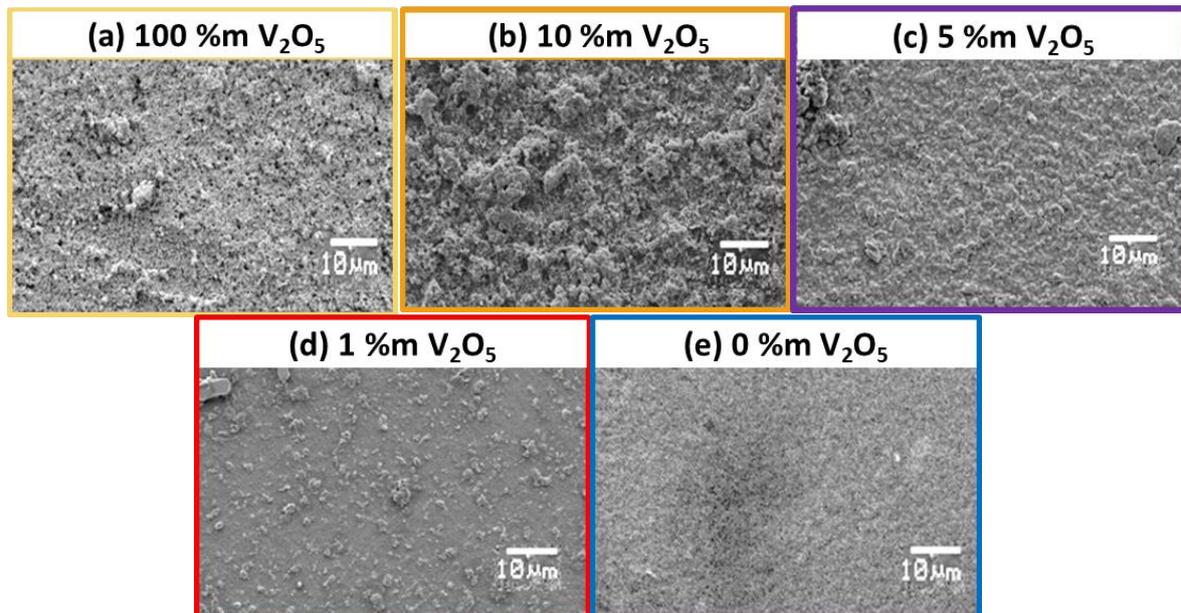


Figure 2.15. Images MEB des surfaces des films obtenus par bar-coater en fonction de la proportion de V₂O₅.

Enfin ces mêmes films ont été analysés en DRX (**Figure 2.16**). Le film de PEDOT:PSS apparaît totalement amorphe, seuls les pics correspondant à l'ITO sont visibles. L'ensemble des pics correspondant à 10 %m V_2O_5 concordent avec ceux obtenus pour 100 %m V_2O_5 . Seules les intensités des pics entre les films 10 %m et 100 %m diffèrent. En dessous de 10 %m de V_2O_5 certains pics ne sont pas ou moins visibles, en particulier le (200) et le (110). Aucune différence entre le film 100 %m V_2O_5 et la poudre n'a pu être observée en DRX [24]. Les fiches ICDDs utilisées pour indexer les diffractogrammes (avec le groupe d'espace associé à V_2O_5) sont les suivants :

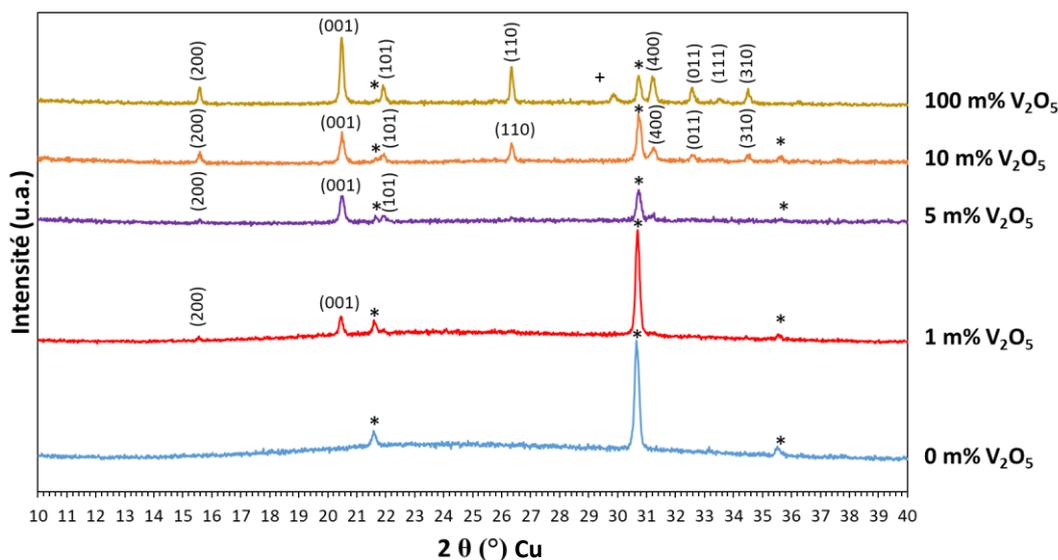


Figure 2.16. Diffractogrammes des rayons X des films de PEDOT:PSS – V_2O_5 sur verre/ITO avec différents pourcentages d'oxyde de vanadium. (*) Pics d'ITO. (+) Pics non indexés.

- ITO : In_2O_3 , groupe d'espace : 00-006-0416
- V_2O_5 : Pmmn (59) Orthorhombique, groupe d'espace : 00-041-1426

En comparaison avec les résultats cités ici, nous pouvons citer une expérience effectuée par M. Quintin et son équipe qui visait l'incorporation de molécules d'EDOT et leur polymérisation au sein du V_2O_5 pour la réalisation d'électrodes d'insertion dans le domaine des batteries [25]. Les échantillons ont été préparés par voie chimique. Dans cette étude, à partir d'un ratio massique EDOT/ V_2O_5 de 0,02, les diffractogrammes sont totalement impactés par la présence de PEDOT traduisant une interaction importante entre le polymère et l'oxyde qui résulte en une augmentation de la distance dans la matrice de V_2O_5 en fonction de l'intercalation de PEDOT. En effet, la distance (d-spacing) entre les feuillettes de V_2O_5 tend à augmenter d'une valeur initiale de 0,43 nm à 1,38 nm voire même jusqu'à 1,9 nm en fonction de la quantité de PEDOT incorporée, avec un maximum à 25 %m d'EDOT par rapport au V_2O_5 . Ce phénomène n'est aucunement observé ici, nous pouvons donc supposer que la structure du V_2O_5 n'est pas sensible à l'environnement du PEDOT:PSS. D'autres mesures en DRX seront présentées dans la partie V de ce chapitre.

IV. C. 2. Performances électrochimiques et caractérisations colorimétriques

Les propriétés électrochimiques de l'ensemble des films avec une épaisseur de 1,5 μm ont ensuite été caractérisées en cellule 3 électrodes, d'abord en CV (**Figure 2.17 a et b**) puis en CA (**Figure 2.17 c et d**). Sur les CV, une évolution du comportement de l'hybride PEDOT:PSS – V_2O_5 peut déjà être observée avec une augmentation de la densité de courant à partir de 0,1 %m de V_2O_5 et la présence d'un comportement faradique. A partir de 10 %m et de façon encore plus prononcée pour 15 %m, le comportement de l'hybride tend à se rapprocher de celui de V_2O_5 seul. Ce phénomène est également observable pour les CAs, que ce soit le changement de couleur en oxydation ou en réduction. En CA, la capacité (C en mC/cm^2) augmente progressivement au fur et à mesure que la proportion de V_2O_5 augmente, ce qui a pour conséquence une augmentation du temps nécessaire au changement de couleur. Cette tendance est conforme avec les données présentes dans la littérature où le temps de changement de couleur est plus important pour les oxydes que pour les polymères [26], en supposant un comportement proportionnel en fonction du pourcentage d'oxyde mélangé à l'encre de PEDOT:PSS.

L'augmentation de l'épaisseur du film pour une même barre en fonction de la proportion de V_2O_5 (**Figure 2.14**) a également un impact sur le changement de couleur et la vitesse de commutation. Dans les conditions testées (CA $E = -1 \text{ V}$; $E = +1,5 \text{ V}$ pendant 30 secondes avec une mesure après 3 cycles) nous pouvons observer un plateau pour des films ayant une épaisseur entre 2 et 4 μm avec $\Delta E^* > 25$ mesurés pour 5, 10 et 15 %m (**Figure 2.18**). Le contraste optique diminue ensuite progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur traduisant un changement de couleur moins intense pouvant provenir d'un temps de commutation plus long, pour lequel le système n'atteint donc pas son état d'équilibre dans les conditions établies. Nous pouvons supposer que par l'ajout d'oxyde en proportion relativement importante en masse (> 5 %m), la distance entre les zones riches en PEDOT conducteur est plus grande ayant pour conséquence une augmentation de la résistance du film (pur : Ω/\square à $\text{k}\Omega/\square$ pour l'hybride > 5 %m) qui n'est pas comblée par l'électrode d'ITO sur l'ensemble de l'épaisseur de film. Par ailleurs, la diffusion des ions lithium au sein du film de PEDOT:PSS est certainement impactée par l'augmentation de la proportion massique de V_2O_5 au sein de l'hybride.

La composition 10 %m de V_2O_5 semble être un bon compromis entre contraste optique et proportion massique de V_2O_5 car la composition 15 %m ne permet pas d'obtenir un contraste aussi élevé lorsque la CA est appliquée pendant 30 secondes. Une comparaison (**Tableau 2.7**) a ainsi été réalisée pour les films montrant les meilleures performances au cours de cette étude. Ainsi après 3 cycles en CA avec $E = +1,5 \text{ V}$ et $E = -1 \text{ V}$ pendant 30 secondes, le meilleur contraste optique est enregistré pour un film hybride avec une épaisseur de 3,7 μm et 10 %m V_2O_5 . Un contraste supérieur de 11 points par rapport à 100 %m V_2O_5 a donc pu être obtenu.

La réalisation d'un film hybride, entre un polymère conducteur et un oxyde, tous les deux électrochromes, semble être une voie prometteuse pour l'amélioration du contraste optique. Le système montre une meilleure réversibilité et un temps de changement de couleur plus rapide par rapport à l'oxyde seul pouvant s'expliquer par une meilleure conductivité de l'hybride par rapport au V_2O_5 seul. Cette modification ouvre également de nouvelles possibilités de coloration en comparaison avec le PEDOT:PSS seul.

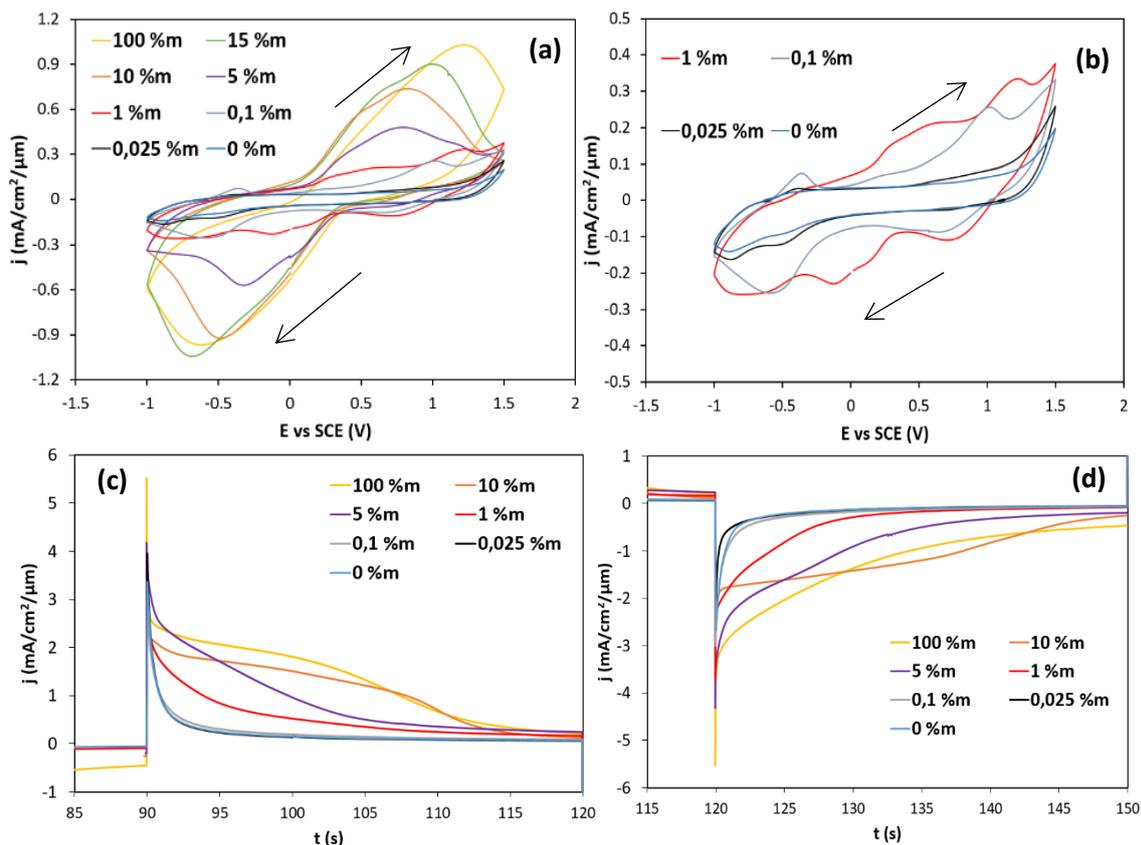


Figure 2.17. Mesures électrochimiques sur des films hybrides PEDOT:PSS – V₂O₅ de proportions variées en V₂O₅. L'épaisseur de l'ensemble des films est égale à 1,5 μm. Mesures réalisées en cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Film/ LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. (a) CV avec E = [-1 ; +1,5 V], représentation du 3^{ème} cycle, Vitesse de balayage 20 mV/s (b) CV avec E = [-1 ; +1,5 V], représentation du 3^{ème} cycle pour les faibles concentrations en V₂O₅ (< 1 %m), vitesse de balayage 20 mV/s (c) CA à l'état oxydé (E = +1,5 V pour t = 30 s) et (d) CA à l'état réduit (E = -1 V pour t = 30 s) ; les deux CAs représentent le 3^{ème} cycle de chaque film.

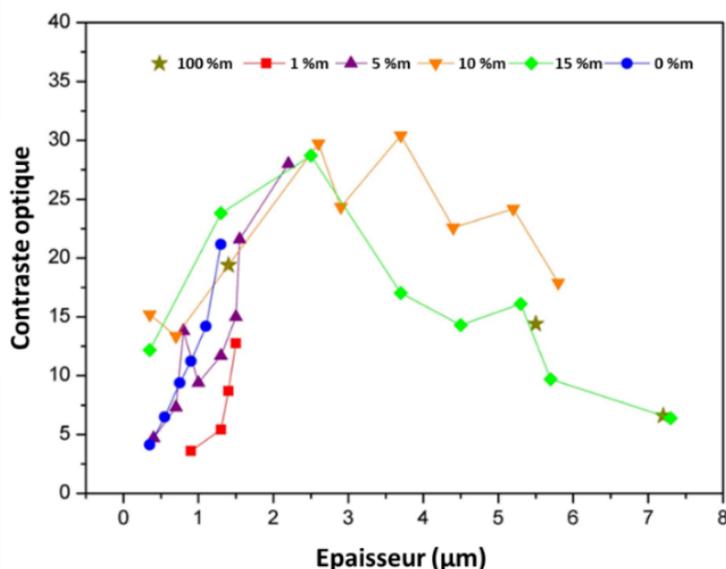


Figure 2.18. Variation du contraste optique entre l'état oxydé (E = 1,5 V) et l'état réduit (E = -1 V) pour l'ensemble des épaisseurs et des pourcentages massiques (en %m V₂O₅) PEDOT:PSS – V₂O₅. Mesures réalisées en 3 électrodes, Verre/ITO/Film/ LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. Contraste mesuré entre E = -1 V pour t = 30 s et E = +1,5 V pour t = 30 s ; mesure colorimétrique après 3 cycles.

	100 %m V ₂ O ₅		10 %m V ₂ O ₅		0 %m V ₂ O ₅	
R _□ (Ω/□) sur Verre/ITO	M Ω/□		10 kΩ/□		500 Ω/□	
E (V)	+1,5 V	-1 V	+1,5 V	-1 V	+1,5 V	-1 V
Couleur associée						
Épaisseur (μm)	1,4		3,7		1,3	
ΔE*	19,4		30,4		21,2	
L*	49,6	32,5	31,6	17,3	46,1	29,1
a*	2,5	-4,7	-6,9	-6,7	-4,4	-1,1
b*	50,7	18,8	27,9	1,0	-8,6	-20,6

Tableau 2.7. Rendu visuel des films 100 %m V₂O₅, 10% m V₂O₅ et 0 %m V₂O₅ avec les valeurs des paramètres colorimétriques L*, a*, b* entre l'état oxydé (E = +1,5 V) et l'état réduit (E = -1 V). Cyclage réalisé en cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Film/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. La mesure de colorimétrie a été réalisée en CA au 3^{ème} cycle après t = 25 secondes.

IV. C. 3. Effet mémoire

L'effet mémoire a été investigué dans le cas de l'hybride PEDOT:PSS – V₂O₅. Le **Tableau 2.8** présente 4 compositions différentes : le PEDOT:PSS, deux hybrides (2 %m et 10 %m de V₂O₅) et 100 %m V₂O₅. La couleur et les indices colorimétriques à l'état initial, à l'état réduit et 3 mois après y sont regroupés. Le contraste optique est déterminé entre l'état coloré (E = -1 V ou après 3 mois) et l'état initial ce qui explique les différences de valeurs en comparaison avec le **Tableau 2.7** où les mesures ont été réalisées après plusieurs cycles entre l'état oxydé (E = +1,5 V) et l'état réduit (E = -1 V).

Le PEDOT:PSS n'a pas d'effet mémoire sur le long terme. En effet, après 3 mois, l'état coloré obtenu est le même que le film d'origine (ΔE* = 2,1 entre la couleur du film à l'état initial et la couleur après trois mois). Ce retour à l'état initial peut varier en fonction de l'architecture utilisée en tant qu'afficheur comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit et également comme décrit dans la littérature [27].

A partir de 2 %m de V₂O₅, un effet mémoire est visible. La couleur a cependant bien changé entre E = -1 V et après 3 mois avec une perte de près de la moitié du contraste et un b* positif. Le film a un effet mémoire grâce au V₂O₅ et reste donc dans un état coloré avec un contraste supérieur à 15 en comparaison avec l'état initial.

Enfin pour l'hybride 10 %m V₂O₅, l'état coloré obtenu après 3 mois à l'air libre est encore visible avec un contraste de 38,1. Tant et si bien que le film atteint un état d'équilibre avec une couleur verte et non bleue pour E = -1V, l'hybride 10 %m V₂O₅ est un candidat idéal dans l'élaboration de film à effet mémoire pour de faibles consommations électriques.

Pour 100 %m V₂O₅, les résultats confirment les bonnes propriétés d'effet mémoire de ce matériau. En effet, les paramètres colorimétriques sont bien conservés après 3 mois.

#	100 %m V ₂ O ₅			10 %m V ₂ O ₅			2 %m V ₂ O ₅			0 %m V ₂ O ₅		
	Initial	E = -1 V	3 mois	Initial	E = -1 V	3 mois	Initial	E = -1 V	3 mois	Initial	E = -1 V	3 mois
Couleur associée												
Épaisseur (µm)	3,0			3,7			1,3			1,3		
ΔE*		75,8	74,4		57,0	38,1		29,0	16,9		25	2,1
L*	66,2	19,0	20,5	54,3	17,3	24,5	61,1	45,7	46,1	62,6	29,1	60,6
a*	8,6	-4,6	-5,9	0,5	-6,7	-8,5	-3,1	-4,1	-4,2	-5,6	-1,1	-5,6
b*	57,2	-0,7	0,3	43,7	1,0	21,7	8,5	-16,2	0,8	-7,7	-20,6	-8,4

Tableau 2.8. Rendu visuel des films hybrides PEDOT:PSS – V₂O₅ et valeurs des paramètres colorimétriques L*, a*, b* entre l'état initial, réduit (E = -1 V) et après 3 mois conservés dans une boîte à l'abri de l'air. Cyclage réalisé en cellule 3 électrodes, Verre/ITO/Film/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS.

Aucune certitude ne peut être évoquée quant à l'explication de l'effet mémoire pour le moment. Cependant nous pouvons supposer au vu de la couleur du film et l'augmentation de la capacité du film que les mécanismes électrochimiques de l'hybride 10%*m* V₂O₅ sont intimement liés au mécanisme de V₂O₅ comme nous le verrons dans la partie V. B de ce chapitre.

IV. C. 4. Vieillessement du film hybride

Dans le but d'évaluer l'étendue de l'effet mémoire des films électrochromes hybrides, un film électrochrome à 10%*m* en V₂O₅ ayant été cyclé pour la première fois en novembre 2019 a été conservé à l'abri de l'environnement extérieur (échantillon A). Le rendu visuel s'apparente à celui visible dans le **Tableau 2.8** (état après 3 mois, 10 %*m* V₂O₅). Une couleur verte initiale est donc obtenue avec une OCV de E = -0,4 V contrairement à un film « frais de dépôt » de couleur jaune-orangé pour lequel l'OCV oscille entre 0,5 V et 0,6 V à cette épaisseur. Ce film « vieilli » a été cyclé, à nouveau, en novembre 2020, soit un an après les premiers essais, en CV avec E = [-1 V ; +1,5 V] à 20 mV/s pendant 3 cycles. L'échantillon B correspond à un film de même épaisseur et possédant les mêmes caractéristiques. Il a cependant été déposé en novembre 2020, le cycle représente donc les performances initiales du film. La **Figure 2.19 a** présente deux comportements électrochimiques distincts malgré la même composition des deux films et une épaisseur de film similaire (e = 3,5 µm). Un pic d'oxydation pour l'échantillon A est observé pour E = 0,5V dans le sens de l'oxydation. Ce pic d'oxydation est décalé de l'ordre d'1 V par rapport à l'échantillon B. De plus, une densité de courant nulle est mesurée en CV pour E = +1,5 V se traduisant par une coloration orange de film (**Figure 2.19 b**) contrairement à l'échantillon B où une couleur ocre/brune est obtenue (**Figure 2.19 c**). Les colorations indiquées pour les échantillons A et B ont été obtenues dans le sens de la réduction (de E = +1,5 V à E = -1 V). L'échantillon B – Frais de dépôt montre un comportement plus résistif en comparaison avec l'échantillon A – Vieilli.

La couleur du film en réduction (E = -1 V) est relativement proche pour les deux échantillons, seul le paramètre L* est légèrement plus important pour l'échantillon B – Frais de dépôt. Les couleurs de l'échantillon B sont en accord avec les résultats montrés précédemment (**Tableau 2.7**) contrairement à l'échantillon A - Vieilli qui montre un comportement proche de 100 %*m* de V₂O₅ (**Figure 2.17**) mais où le potentiel appliqué pour atteindre l'état oxydé est plus faible de 0,4 V. La couleur orange pour un film hybride PEDOT:PSS – V₂O₅ n'a jamais été observée au cours de précédents essais.

Nous pouvons supposer que l'historique du film avec les premiers cycles et l'effet mémoire ont impacté l'échantillon en déplaçant l'équilibre du film vers un état stable d'une composition $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (selon la réaction $\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) où la valeur de x est inférieure à celle obtenue à $E = -1$ V. Une quantité non nulle de lithium serait encore présente dans le film avant d'être cyclé à nouveau. En comparaison, les films de PEDOT:PSS ne montrent aucune différence de comportement entre un échantillon frais de dépôt et un échantillon vieilli une année.

Ce résultat prometteur pour le film hybride ouvre la possibilité au pluri-électrochromisme (plusieurs couleurs pouvant être obtenues en fonction de la différence de potentiel appliquée) avec des conditions de dépôt adaptées à l'EI sur substrats flexibles. Plusieurs points sont cependant toujours à préciser : le comportement de ce nouveau film électrochrome n'a pas été étudié dans un afficheur complet. Se pose alors les questions de facilité de mise en œuvre du processus de fabrication pour une architecture imprimée, des performances associées ou encore du temps de commutation. Nous pouvons également souligner que la toxicité de V_2O_5 est avérée [28] ce qui ne facilite pas sa mise en place à l'échelle industrielle, en particulier lorsque des nanoparticules d'une centaine de nanomètres sont utilisées comme c'est le cas dans cette étude (tant et si bien que des agglomérats de plusieurs microns tendent à se former). Toutefois il serait intéressant de mesurer également la toxicité de V_2O_5 lorsque celui-ci est mélangé à la matrice polymère de PEDOT:PSS.

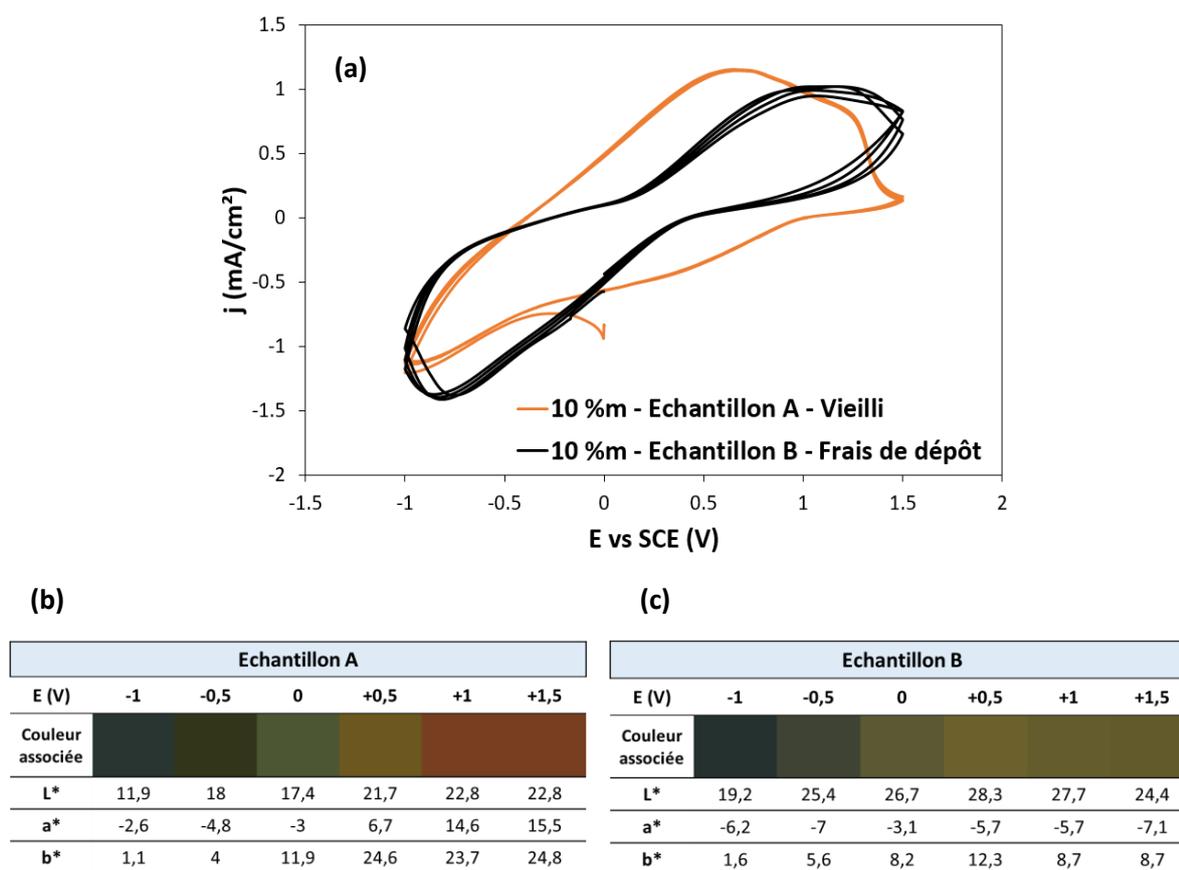


Figure 2.19. (a) CV avec $E = [-1 ; +1,5$ V] en cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Film/ LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. Vitesse de balayage de 20 mV/s. (b) Rendu colorimétrique observé au cours du cycle CV pour l'échantillon A. (c) Rendu colorimétrique observé au cours du cycle CV pour l'échantillon B. Les deux échantillons ont une épaisseur de 3,5 μm .

V. Mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS et des hybrides associés

Au cours des précédentes parties de ce chapitre, ont été en particulier présentés les résultats en 3 électrodes du changement de couleur des hybrides électrochromes étudiés. Dans cette dernière partie, nous allons tenter d'apporter quelques réponses au mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS ainsi que des hybrides formulés avec les oxydes non électrochromes d'une part et le V_2O_5 d'autre part. Ces études ont été réalisées avec des conditions propres à chaque matériau comme présenté dans la suite.

V. A. Ouverture à la compréhension du mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS

Aussi étonnant que cela puisse paraître, il n'existe à ce jour à notre connaissance aucune étude qui modélise clairement le mécanisme de changement de couleur du PEDOT:PSS en électrochromisme. Cela peut toutefois s'expliquer par la complexité de construire une simulation de la structure du mélange des deux polymères à l'échelle nanométrique et micrométrique. Nous avons évoqué dans la bibliographie que le changement de couleur était induit par une variation de densité de trous compensée par les ions présents dans l'électrolyte, la couleur est ainsi dépendante de l'état d'oxydation du PEDOT. Cet aspect ne nous informe cependant pas sur le mécanisme exact d'oxydation ou de réduction dans la structure complexe du PEDOT:PSS. L'estimation de la structure du PEDOT:PSS s'est considérablement affinée au fur et à mesure des années comme le montre M. Modarresi [29] et permet de mieux comprendre les mécanismes de transport électronique impliqués. Dans l'étude d'E. Hosseini qui se base sur des analyses de morphologie par spectroscopie et des simulations de modèles cristallins en 3D [30], il s'avère que le paramètre primordial pour contrôler la conductivité du PEDOT:PSS est l'abondance au sein de chaque zone de cristallinité d'empilements π - π ainsi que les distances entre deux chaînes de PEDOT semi-cristallin (**Figure 2.20**). En connaissant ce paramètre, plusieurs pistes peuvent ainsi être employées pour augmenter la conductivité du PEDOT:PSS : utilisation de solvant polaire, de sel, de liquide ionique ou traitements acides. Ces techniques peuvent plus ou moins améliorer la conductivité en fonction de quand elles sont employées : lors de la synthèse, lors de l'ajout d'additif ou bien lors de la mise en forme [31]. L'utilisation d'un contre-ion différent du PSS^- peut également jouer un rôle important comme montré dans la littérature par A. Elschner [32] et étudié plus loin en remplaçant le PSS par du poly(4-styrène-trifluorométhyl(bissulfonylimide) (PSTFSI).

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(4-styrène-trifluorométhyl(bissulfonylimide)) (PEDOT:PSTFSI) fut étudié au cours de ces travaux. Il a été synthétisé et formulé par l'équipe d'E. Cloutet du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) à la suite des travaux d'A. Glasser [33]. La synthèse et la formulation du polymère suivent les procédures décrites dans la littérature par A. Hofmann [34]. Ce polymère possède une structure physico-chimique différente du PEDOT:PSS car les polyanions de PSTFSI montrent une interactions différentes avec les chaînes de PEDOT (**Figure 2.21**). En général, un film pur de PEDOT:PSS possède une conductivité de 1 S/cm. Une conductivité

électronique pour PEDOT:PSTFSI supérieure d'un facteur 2 a été mesurée par rapport à un film d'une même épaisseur de PEDOT:PSS. Un autre avantage concerne la facilité de mise en œuvre du polymère par différentes techniques de l'EI en fonction de la concentration initiale de l'encre : doctor blade, sérigraphie, jet d'encre ou dépôt au pinceau.

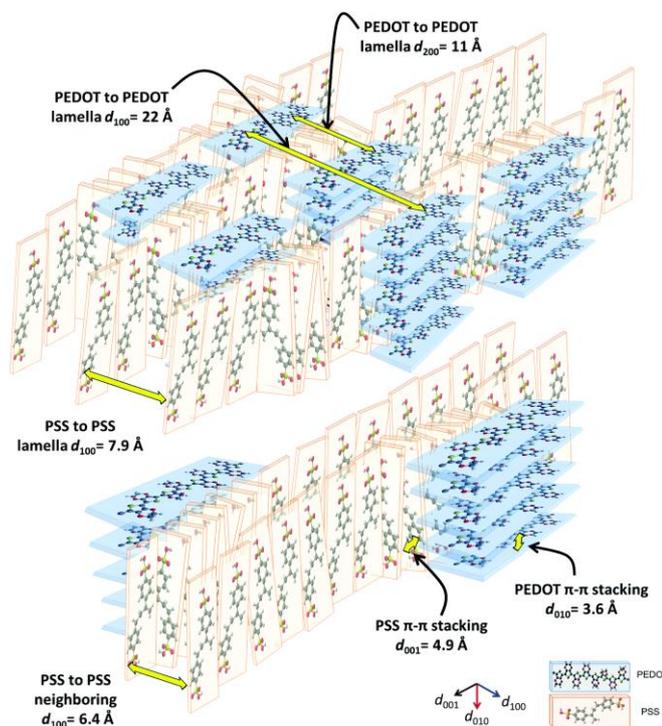


Figure 2.20. Schéma à l'échelle nanométrique de l'arrangement des zones riches en PEDOT (bleues) et les zones riches en PSS (orange) [34].

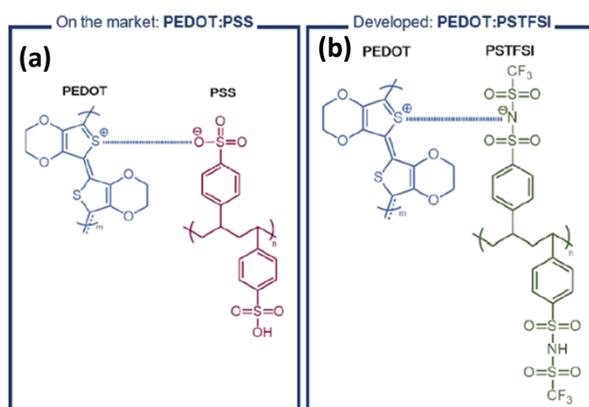


Figure 2.21. Interactions entre (a) les monomères de PEDOT et le PSS ; (b) les monomères de PEDOT et de PSTFSI.

Les films de PEDOT:PSTFSI ont été comparés à des films de PEDOT:PSS pour une même épaisseur (500 nm) en bar coater. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats verre/ITO afin de faciliter la prise de contact électrique dans une cellule 3 électrodes (Verre/ITO/Film électrochrome/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 % mol)/Pt vs ECS). Ces films ont montré des résultats prometteurs pour la fabrication d'AE avec une possibilité d'augmenter le contraste d'un facteur 1,5 et l'accélération du changement de couleur. Ces résultats ne seront pas présentés ici car les formulations nécessitent encore une optimisation en particulier pour la sérigraphie où des interactions entre l'encre et l'émulsion du masque ont induit des films non uniformes sur substrat papier (**Figure 2.22**). Différents surfactants pourraient être testés comme suggéré par A. Glasser dans son manuscrit de thèse [35].

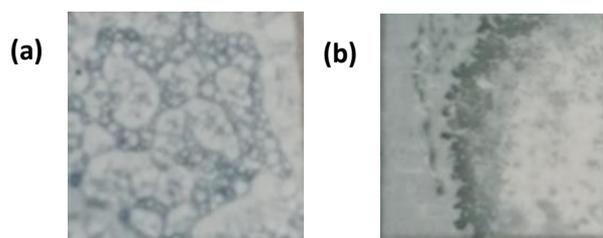


Figure 2.22. Aspect visuel du dépôt d'un micron de PEDOT:PSTFSI via sérigraphie sur (a) substrat papier et (b) sur l'électrolyte.

Néanmoins, la caractérisation du PEDOT:PSTFSI permet de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement du PEDOT:PSS. Pour ce faire, les caractéristiques électrochimiques ont été mesurées dans plusieurs milieux électrolytiques : EmimTFSI, LiTFSI:EmimTFSI (1:3 %mol) et LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol). Pour les films de PEDOT:PSS, des densités de courant similaires et importantes ($> 3 \text{ mA/cm}^2$) (**Figure 2.23 a et b**) sont mesurées dans tous les électrolytes, ainsi le changement de couleur est visible en CA pour $E = [0 ; -1 \text{ V}]$ peu importe l'électrolyte utilisé. Les contrastes mesurés sont supérieurs à 20 (**Figure 2.23 e**). Pour PEDOT:PSTFSI, seuls les deux électrolytes lithiés permettent d'observer un changement de couleur, tous les ions ne permettent donc pas le changement de couleur du film. En effet, sans ion lithium (EmimTFSI), les densités de courant mesurées sont quasiment nulles (**Figure 2.23 c et d**).

Par ailleurs, les contrastes optiques mesurés sont au-dessus de 25 avec les deux électrolytes lithiés alors que le contraste optique avec EmimTFSI est nul pour le PEDOT:PSTFSI (**Figure 23 f**). Ainsi seul l'ion Li^+ (peu importe sa concentration dans l'électrolyte) réagit avec le poly anion de PSTFSI $^-$ alors que les ions Emim^+ et Li^+ peuvent réagir avec le poly anion PSS^- . Cette observation pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique et la grande stabilité du PSTFSI $^-$ (grâce aux liaisons hydrogène).

Ainsi en faisant le parallèle avec le PEDOT:PSS, pour avoir un changement de couleur, il faut à la fois que les électrons puissent être échangés avec le poly cation PEDOT^+ mais également que le cation de l'électrolyte puisse réagir avec le poly anion PSS^- . Les deux réactions semblent se produire au même moment afin de permettre l'électroneutralité du film. La structure des deux poly ions est donc importante dans le mécanisme et la capacité de changement de couleur du film électrochrome.

Au vu des résultats présentés, en particulier en 3 électrodes où des contrastes supérieurs à 25 ont été obtenus, PEDOT:PSTFSI représente une ouverture pour l'amélioration des propriétés électrochromes des films et AEs.

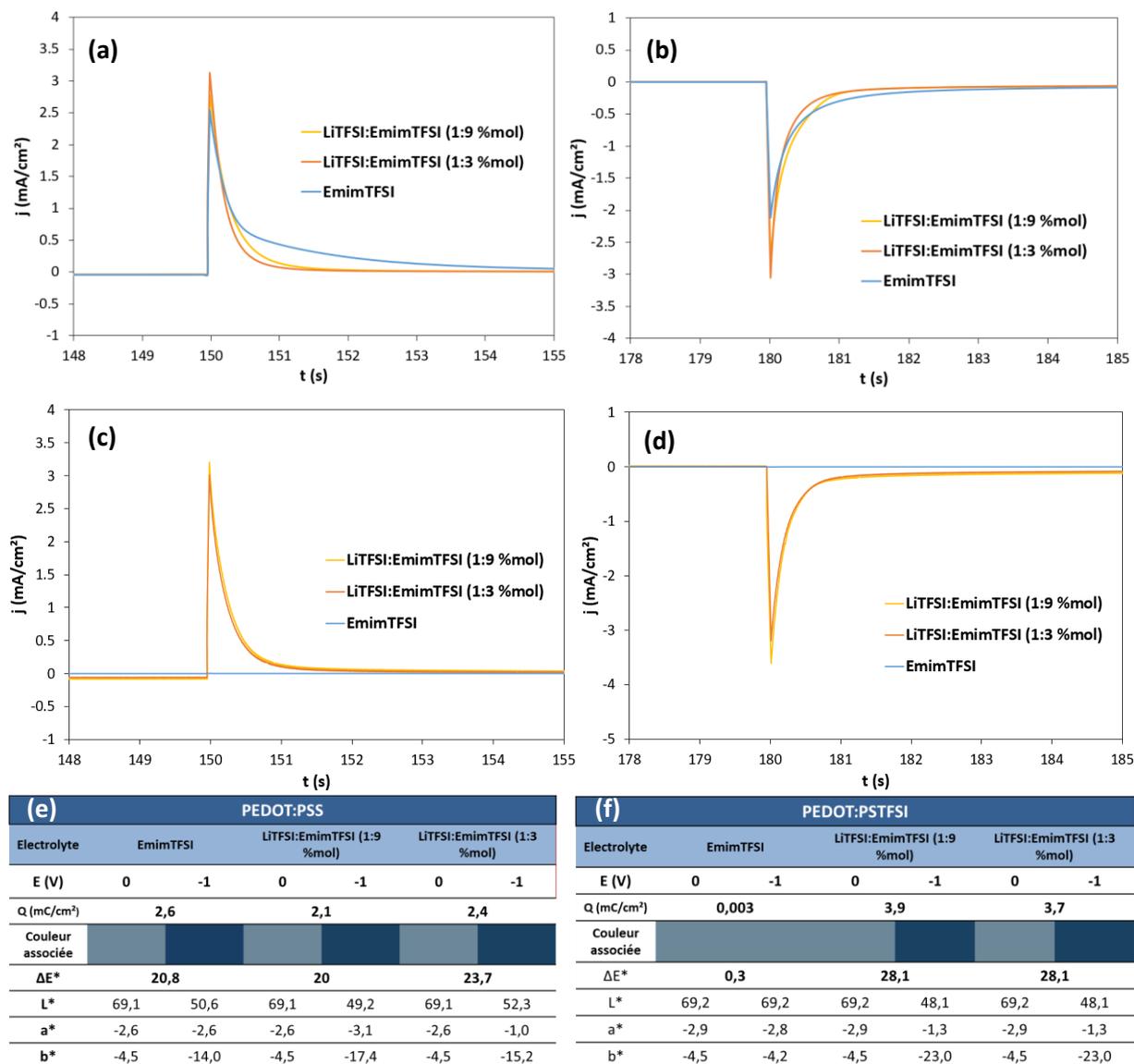


Figure 2.23. Mesures électrochimiques sur des films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSTFSI pour des épaisseurs de 500 nm. Mesures réalisées dans une cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Film électrochrome/Electrolyte/Pt vs ECS. EmimTFSI, LiTFSI:EmimTFSI (1 :9 %mol) et LiTFSI:EmimTFSI (1 :3 %mol) ont été employés comme électrolyte. (a) E = 0 V, état oxydé pour PEDOT:PSS, (b) E = -1 V, état réduit pour PEDOT:PSS, (c) E = 0 V, état oxydé pour PEDOT:PSTFSI, (d) E = -1 V, état réduit pour PEDOT:PSTFSI. (e) Mesures colorimétriques et rendus visuels entre l'état oxydé et réduit pour le PEDOT:PSS avec l'ensemble des électrolytes testés. (f) Mesures colorimétriques et rendus visuels entre l'état oxydé et réduit pour le PEDOT:PSTFSI avec l'ensemble des électrolytes testés.

V. B. Hybride PEDOT:PSS – Oxydes non électrochromes

La question de l'activité électrochrome des oxydes ferreux est largement étudiée et débattue dans la littérature comme le souligne l'étude sur la modification de la couleur du PEDOT:PSS avec $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5]. Ainsi pour reprendre la recherche bibliographique de D. Levasseur, selon C. Gutiérrez et B. Benden, FeO(OH) a montré des propriétés électrochromes en milieu lithié avec des pics d'absorption pouvant être reliés à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [36]. D'autres études antérieures n'ont pas permis de montrer l'activité électrochrome de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11], [37]. Enfin les travaux de M. Garcia ont souligné l'activité des films d'oxyde de fer dans certaines électrolytes, notamment LiOH qui modifie la morphologie du film [38], [39]. Dans cette dernière étude, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est synthétisé par voie sol-gel, alors qu'en milieu industriel (dont les pigments utilisés pour cette étude), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est préparé par thermolyse et précipitation en phase liquide [40]. Il en résulte une qualité de film pauvre avec une activité électrochimique se résumant à celle de l'ITO en réduction (**Figure 2.6**) [41]. Aucune activité électrochrome des oxydes seuls n'a été mesurée lors d'une CV pour $E = [-1,6 ; +1,6 \text{ V}]$, 20 mV/s dans LiTFSi:EmimTFSI (1:9 %mol).

La spectroscopie Mössbauer a été envisagée afin de déterminer l'environnement du fer au sein de l'hybride. Cette technique est basée sur l'absorption des rayons gamma par les noyaux atomiques dans un solide [42]. La spectroscopie Mössbauer a été intensément utilisée afin de déterminer les propriétés magnétiques et électroniques des complexes de coordination formés par le fer [43]. Dans cette étude, les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre de type Halder à accélération constante équipé d'une source radioactive de ^{57}Co (dans une matrice de rhodium) maintenue à température ambiante. Les échantillons ont été analysés sous forme de poudre (environ 100 mg) et sous forme de couches minces déposées sur lame de verre et papier. Le substrat papier a été préféré pour cette étude afin d'éviter une absorption des rayons gammas par le substrat verre. Ces mesures ont été réalisées à l'ICMCB par Mathieu Duttine. Plus de détails sur la spectroscopie Mössbauer, comme les paramètres hyperfins sont présentés dans l'**Annexe B**.

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe des pigments R101 et Y42, sous forme de poudres (**Figure 2.24 a et b**), présentent des signaux (sextuplets) dont les paramètres hyperfins affinés sont caractéristiques respectivement de l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de l'oxy-hydroxyde de fer $\alpha\text{-FeO(OH)}$ [44]. Ces deux pigments sont effectivement et respectivement constitués d'hématite et de goethite. Les valeurs de déplacement isomérique (δ), d'éclatement quadripolaire (Δ), de champ magnétique hyperfin (B_{hf}) ou de largeur à mi-hauteur des raies de résonance (Γ) sont résumées dans le **Tableau 2.9**. Les poudres formulées dans de l'éthanol et déposées sous forme de film épais de $5 \mu\text{m}$ sur substrat papier ont également été analysées (**Figure 2.24 c et d**). Le papier a ensuite été replié sur lui-même pour gagner en épaisseur et obtenir une meilleure analyse. Les films préparés à partir des pigments donnent les mêmes résultats que les pigments sous forme de poudre (**Figure 2.24 a et c**). Des mesures ont ensuite été réalisées sur un film de $2 \mu\text{m}$ de PEDOT:PSS + 2 %m R101 (**Figure 2.25 b**) et un film de $2 \mu\text{m}$ de PEDOT:PSS + 2 %m R101 cyclé en CA à $E = [0,3 ; -1 \text{ V}]$, 15 secondes à chaque cycle pendant 10 cycles (**Figure 2.25 c**). En plus du sextuplet caractéristique de l'hématite (R101), on observe un doublet quadripolaire centré à environ $0,23 \text{ mm/s}$. Ce signal a également été détecté pour un film de $2 \mu\text{m}$ ne

contenant que du PEDOT:PSS (**Figure 2.25 a**). La polymérisation du monomère d'EDOT pour former le PEDOT est possible à l'échelle industrielle grâce à un agent oxydant contenant un complexe de fer (III) comme par exemple le $\text{Fe}(\text{Tos})_3$ ou le FeCl_3 pour ne citer que ces deux exemples [14]. Cet agent oxydant est généralement lavé au cours de la préparation du PEDOT mais peut se trouver sous forme de traces dans l'encre [31]. Le signal bleu (**Figure 2.25**) pourrait donc correspondre à des résidus d'agent oxydant de type $[\text{CH}(\text{FeCl}_3)_{0,087}]$ dont les paramètres hyperfins $\delta = 0,23(6)$ mm/s et $\Delta = 0,24(6)$ mm/s [44] sont similaires à ceux reportés dans le **Tableau 2.9** (la notation entre parenthèse signifie + ou -). Pour le reste des valeurs, des différences mineures sont mesurées entre R101 (sur papier), P5015 + 2 %m R101 (sur papier, non cyclé) et P5015 + 2 %m R101 (sur papier, cyclé). Nous pouvons donc supposer que l'environnement de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'hybride n'est pas modifié par rapport à la poudre seule.

Nous pouvons nous demander quel est l'impact de la réversibilité du système compte tenu du temps nécessaire à l'analyse par Mössbauer qui augmente considérablement lorsque le PEDOT:PSS est analysé ($t > 150$ h). En effet le PEDOT:PSS + 2 %m R101 connaît un retour quasiment instantané à l'état d'équilibre une fois cyclé. Ainsi par cette analyse, nous n'avons pas d'information sur l'état du fer lorsque le film est coloré dans son état réduit. Cependant, nous pouvons supposer que si des interactions avec les éléments fers avaient eu lieu, le spectre du P5015 + 2 %m R101 après 10 cycles (**Figure 2.25 c**) aurait été légèrement différent de celui du film initial. Par exemple, une intercalation/désintercalation des ions lithium aurait résulté en un certain désordre et réarrangement structural qui se serait traduit par une augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies et, probablement, une modification du champ magnétique hyperfin (B_{hf}).

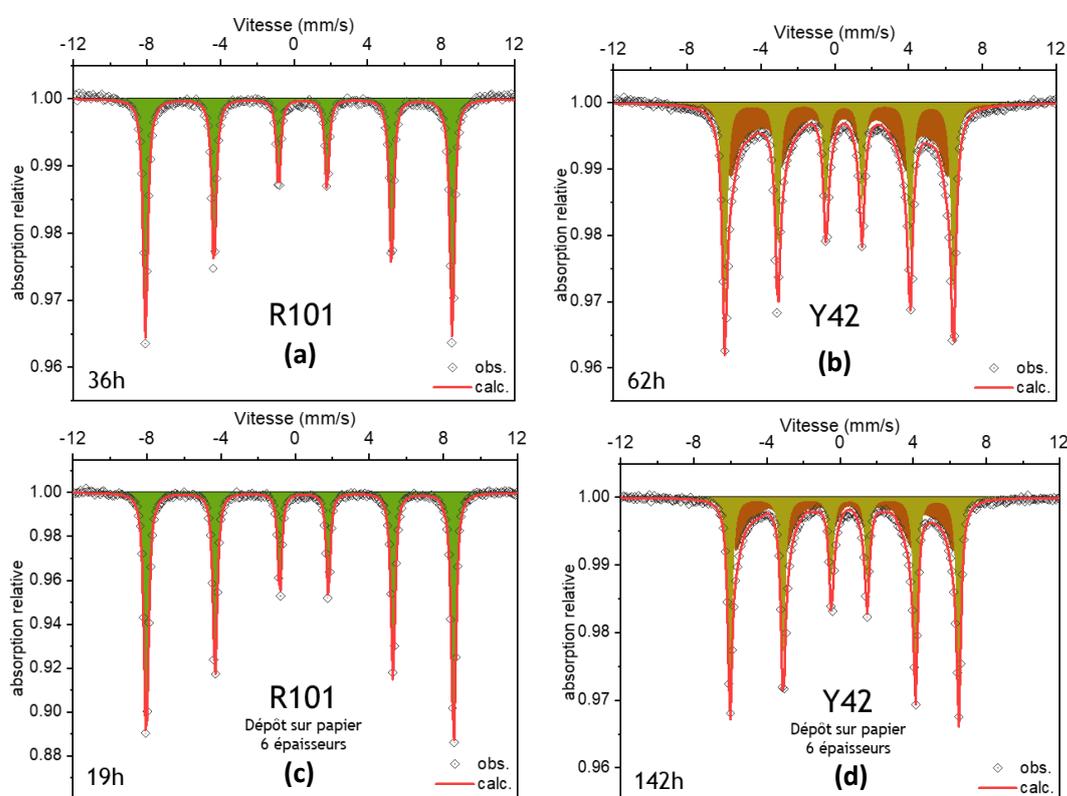


Figure 2.24. Spectres Mössbauer du ^{57}Fe (à température ambiante) avec (a) la poudre R101, (b) la poudre Y42 (c) un film d'une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$ formé à partir de R101 sur substrat papier et (d) un film d'une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$ formé à partir de Y42 sur substrat papier.

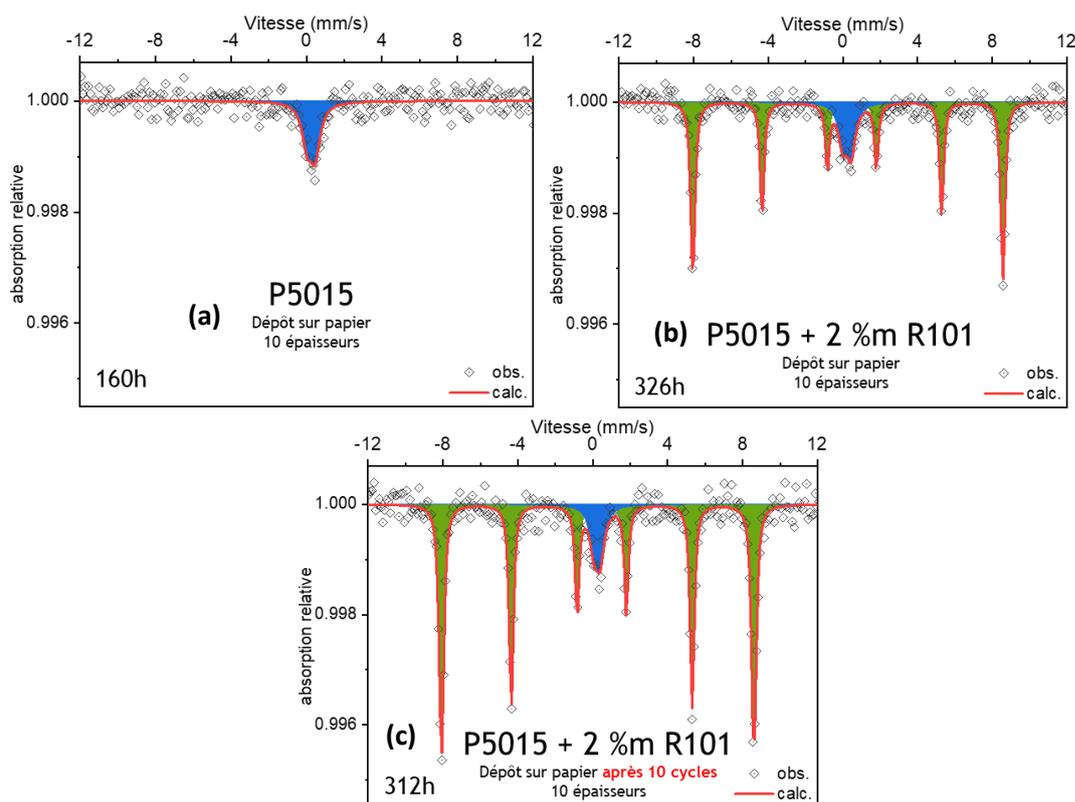


Figure 2.25. Spectres Mössbauer du ^{57}Fe à température ambiante (a) film de PEDOT:PSS, (b) un film de PEDOT:PSS + 2 %m R101 et (c) un film de PEDOT:PSS + 2 %m R101 cyclé en 3 électrodes, Verre/ITO/Film/ LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS.

Echantillon	Fig.	Infos pics	δ (mm/s)	Δ ou 2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Aire (%)
Y42 (poudre)	24 b	Sextuplet ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)	0,36(1)	-0,27(1)	38,4(1)	0,29(1)	43(3)
		Sextuplet (am. FeO(OH))	0,37(1)	-0,27(3)	34*	0,50(-)	57(3)
Y42 (sur papier)	24 d	Sextuplet ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)	0,37(1)	-0,27(1)	38,8(1)	0,27(1)	53(3)
		Sextuplet (am. FeO(OH))	0,37(1)	-0,26(2)	33*	0,50(-)	47(3)
R101 (poudre)	24 a	Sextuplet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,37(1)	-0,22(1)	51,7(1)	0,27(1)	100
R101 (sur papier)	24 c	Sextuplet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,37(1)	-0,22(1)	51,4(1)	0,25(1)	100
P5015	25 a	Doublet quadupolaire (Fe^{3+} dans FeCl_3)	0,24(3)	0,43(7)	-	0,64(5)	100
P5015 + 2 %m R101 (sur papier, non cyclé)	25 b	Doublet quadupolaire (Fe^{3+} dans FeCl_3)	0,22(5)	0,44(7)	-	0,57(5)	20(4)
		Sextuplet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,37(1)	-0,21(2)	51,5(6)	0,26(2)	80(4)
P5015 + 2 %m R101 (sur papier, cyclé)	25 c	Doublet quadupolaire (Fe^{3+} dans FeCl_3)	0,23(3)	0,32(5)	-	0,55(5)	13(4)
		Sextuplet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,37(1)	-0,22(2)	51,7(6)	0,28(2)	87(4)

Tableau 2.9. Paramètres hyperfins Mössbauer du ^{57}Fe (à T° ambiante) pour les différents échantillons.

Ainsi, le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ introduit dans l'encre de PEDOT:PSS n'a aucune activité électrochimique et électrochrome dans ce cas, en accord avec les résultats présentés dans la partie III de ce chapitre. Des résultats similaires (non montrés ici), ont été obtenus pour $\alpha\text{-FeO(OH)}$. Nous pouvons donc en conclure que les oxydes et oxy-hydroxydes de fer utilisés pour la modification de la couleur du PEDOT:PSS apportent uniquement un pouvoir colorant au film hybride et n'ont probablement pas d'interaction physico-chimique avec le mélange des deux polymères.

V. C. Hybride PEDOT:PSS – V_2O_5

Pour l'hybride PEDOT:PSS – V_2O_5 plusieurs techniques de caractérisation, en particulier les analyses DRX et XPS, ont été utilisées afin de permettre un début de compréhension du mécanisme de changement de couleur.

V. C. 1. Estimation du pourcentage massique de V_2O_5 au sein de l'hybride

L'encre P5015 utilisée possède d'après la documentation, une concentration en PEDOT:PSS que nous estimons être d'environ 5,0 %m. Le reste de la formulation est composé de deux espèces glycol et d'eau afin d'obtenir une pâte pouvant être déposée en sérigraphie. Nous pouvons donc supposer la masse réelle de V_2O_5 dans le film hybride une fois que celui-ci a été recuit. Le **Tableau 2.10** compare le ratio massique de V_2O_5 en comparaison avec le ratio massique de PEDOT:PSS, de PEDOT et de PSS. Nous supposons que la masse de PSS est en excès par rapport à la masse de PEDOT dans la formulation de l'encre avec un ratio de PSS à PEDOT de 2,5 comme visible dans la littérature [45]. Cet excès a tendance à former une fine couche riche en PSS hydrophile en surface qui permet de formuler l'encre en milieu aqueux, d'après le modèle proposé par U. Lang [46].

A partir de 5 %m dans la formulation, la masse de V_2O_5 est égale à celle du PEDOT:PSS. Le ratio massique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ augmente d'un facteur supérieur à 2 tous les 5 %m. Au vu du caractère électrochrome du V_2O_5 nous pouvons donc nous attendre à une prédominance de la présence massique du V_2O_5 dans le mécanisme de changement de couleur de l'hybride. Cette étude mécanistique a été réalisée principalement sur des films hybrides 10 %m de V_2O_5 avec une épaisseur de 3 μm . La comparaison a été réalisée sur des films composés à 100 %m de V_2O_5 et des films de PEDOT:PSS de 3 μm . Ce dernier film étant relativement foncé, le changement de couleur était difficilement observable mais restait mesurable avec un colorimètre.

%m V_2O_5	1	5	10	15
Ratio massique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT:PSS}$	0,20	1,05	2,22	3,53
Ratio massique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$	0,1	0,63	1,33	2,12
Ratio massique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PSS}$	0,1	0,42	0,89	1,41

Tableau 2.10. Ratio massique de V_2O_5 en rapport avec le PEDOT:PSS, le PEDOT et le PSS une fois le film déposé et recuit.

V. C. 2. Phases et comportement électrochimique de V_2O_5

Le but des mesures de capacités électrochimiques est de comprendre le mécanisme responsable du changement de couleur de l'hybride en se basant sur les mesures déjà réalisées sur V_2O_5 par A. Mauger [47]. La **Figure 2.26 a** représente la structure en feuillets de V_2O_5 , feuillets entre lesquels le lithium s'intercale lorsqu'une différence de potentiel suffisante est appliquée au film [48]. Sur la **Figure 2.26 b**, nous pouvons voir la réponse électrochimique de V_2O_5 ainsi que les phases associées en fonction du potentiel V (Li^+/Li). Ainsi nous pouvons associer le x correspondant au nombre de Li inséré dans $Li_xV_2O_5$ ($V_2O_5 + x Li^+ + xe^- \rightarrow Li_xV_2O_5$). Cette CV nous servira de référence pour en déduire les domaines de phases associés à la valeur de x . Le film analysé a cependant été obtenu par ablation laser pulsé et peut donc présenter un comportement différent vis-à-vis de l'intercalation du lithium dans la structure, au moins en ce qui concerne la valeur de x correspondant à chaque phase.

Un diagramme de phase de $Li_xV_2O_5$ en fonction de x (Li) est présenté sur la **Figure 2.26 c** [49]. A température ambiante plusieurs phases peuvent être obtenues en fonction de la quantité de lithium intercalé (x de Li_x) dans la structure de V_2O_5 : α ($x < 0,1$), ϵ ($0,35 < x < 0,7$), δ ($0,9 < x \leq 1$) [50]. Il existe également une coexistence de plusieurs domaines avec $\alpha+\epsilon$ ($0,1 \leq x \leq 0,35$) et $\epsilon+\delta$ ($0,7 \leq x \leq 0,9$). D'autres phases existent comme γ ($1 < x < 2$) qui se forme à plus haute température (environ $400^\circ C$) ou la phase ω pour des valeurs de x élevées ($x > 2$), entraînant une transformation irréversible de la structure [51]. Ces deux dernières phases ne seront pas mentionnées ici. Les phases α et ϵ - $Li_xV_2O_5$ ont une structure relativement proche de celle de V_2O_5 sans intercalation de lithium, avec cependant un léger plissement de la structure des feuillets. Pour la phase δ en revanche, il y a un plissement plus important des feuillets selon l'axe \vec{c} , ayant pour conséquence une augmentation du paramètre c .

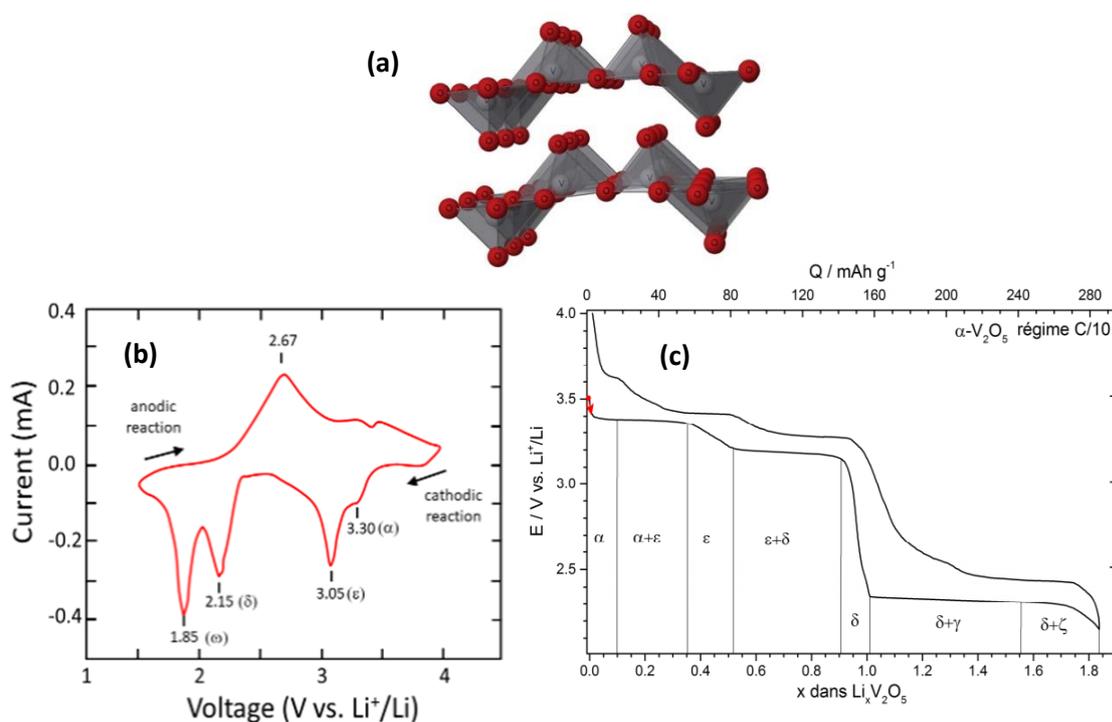


Figure 2.26. (a) Structure en feuillets du V_2O_5 (repris de [51]) (b) CV pour un film de V_2O_5 E (V vs Li^+/Li) 3,6V et 1,5 V indiquant la formation de phase $Li_xV_2O_5$ (repris de [50]) et (c) diagramme de phase de $Li_xV_2O_5$ avec l'évolution des phases en fonction de x (Li) (repris de [52]).

V. C. 3. Cyclage dans plusieurs électrolytes

Dans un premier temps, des mesures en CV ont été réalisées afin de quantifier le changement de couleur et les capacités électrochimiques pour les 3 compositions suivantes : PEDOT:PSS, 90 %m PEDOT:PSS + 10 %m V_2O_5 (abrégée 10 %m V_2O_5 par la suite) et 100 %m V_2O_5 . Les films ont été cyclés dans 3 électrolytes différents : EmimTFSI, LiTFSI:EmimTFSI (1:3 %mol) et LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

De plus, comme la mesure effectuée en CA sur PEDOT:PSS dans la partie V. A, la capacité mesurée est similaire pour l'ensemble des électrolytes ($Q = 20 \text{ mC/cm}^2$). A noter ici que les valeurs de contraste sont mesurées entre l'état initial (non cyclé) et l'état réduit à $E = -1 \text{ V}$, expliquant l'augmentation du contraste optique en comparaison à d'autres caractérisations en 3 électrodes où la mesure de contraste est effectuée entre l'état oxydé et réduit.

Pour 100 %m de V_2O_5 (**Tableau 2.11 b**), dans un électrolyte non lithié, la valeur de contraste entre l'état initial et l'état réduit est proche de 0 traduisant une absence de changement de couleur contrairement aux cyclages dans les électrolytes lithiés pour lesquels des valeurs proches de 70 sont obtenues. Ce résultat montre une différence d'états colorimétriques importante entre l'état initial et l'état réduit en CVs (contrairement aux valeurs en CA où le système n'a pas eu le temps d'atteindre son équilibre en 30 secondes, **Tableau 2.7**). Pour 10 %m V_2O_5 (**Tableau 2.11 c**), un changement de couleur est mesurable dans tous les électrolytes, il est cependant moins important pour EmimTFSI par rapport aux électrolytes lithiés. Cette dernière observation est à souligner pour la compréhension du mécanisme. En effet, à cause de la taille du cation Emim⁺ (0,5 nm [52]), la réaction électrochimique ne peut se faire qu'en surface du 100 %m V_2O_5 traduisant une capacité mesurée relativement faible pour cet électrolyte, d'où une absence de changement de couleur contrairement au PEDOT:PSS et 10 %m V_2O_5 . Ainsi pour 10 %m V_2O_5 , dans les électrolytes non lithiés, seul le PEDOT:PSS est responsable du changement de couleur, le V_2O_5 agit uniquement en tant que pigment comme c'était le cas pour les oxydes dans la partie précédente.

Pour les électrolytes lithiés, il est plus difficile d'explicitier la part de capacité en fonction des mécanismes capacitifs ou faradiques dans l'hybride 10 %m V_2O_5 . En effet comme nous avons pu le voir avec les CVs (**Figure 2.17**), le comportement de cet hybride tend à se rapprocher de plus en plus du comportement de l'oxyde pur en fonction de l'augmentation de la proportion massique. Au sein de l'hybride, la proportion massique de V_2O_5 est deux fois plus importante que celle du PEDOT:PSS (**Tableau 2.10**), nous pouvons supposer que les ions Li⁺ réagissent préférentiellement avec le V_2O_5 en particulier lorsque la proportion de lithium augmente dans l'électrolyte avec une nette augmentation de la capacité pour LiTFSI:EmimTFSI (1:3 %mol) mais qui ne se traduit toutefois pas par une augmentation du contraste optique.

(a) PEDOT:PSS (3 μm)						
Electrolyte	EmimTFSI		LiTFSI:EmimTFSI (1:9)		LiTFSI:EmimTFSI (1:3)	
E (V)	Initial	-1V	Initial	-1V	Initial	-1V
Q (mC/cm ²)	19,8		18,7		20,8	
Couleur associée						
ΔE^*	25,0		29,3		31,9	
L*	53,0	33,5	52,9	29,4	52,9	27,6
a*	-5,0	-2,0	-5,1	-0,9	-5,1	-0,6
b*	-9,2	-24,6	-8,2	-25,2	-8,2	-27,1

(b) 100 %m V₂O₅ (3 μm)						
Electrolyte	EmimTFSI		LiTFSI:EmimTFSI (1:9)		LiTFSI:EmimTFSI (1:3)	
E (V)	Initial	-1V	Initial	-1V	Initial	-1V
Q (mC/cm ²)	7,5		134,0		179,0	
Couleur associée						
ΔE^*	1,3		75,9		68,6	
L*	66,2	65,8	66,2	19,0	66,2	22,7
a*	8,6	8,5	8,6	-4,6	8,6	-7,6
b*	57,2	56,0	57,2	-0,7	57,2	6,7

(c) 90 %m PEDOT:PSS + 10 %m V₂O₅ (3 μm)						
Electrolyte	EmimTFSI		LiTFSI:EmimTFSI (1:9)		LiTFSI:EmimTFSI (1:3)	
E (V)	Initial	-1V	Initial	-1V	Initial	-1V
Q (mC/cm ²)	23,0		43,0		80,0	
Couleur associée						
ΔE^*	30,0		49,1		48,8	
L*	56,1	35,3	56,1	23,2	56,1	24,8
a*	3,2	-2,1	3,2	-6,1	3,2	-4,0
b*	39,7	18,8	39,7	4,5	39,7	3,0

Tableaux 2.11. Valeurs de capacité, de colorimétrie et de contraste optique entre l'état initial et E = -1 V pour (a) PEDOT:PSS, (b) 100 %m V₂O₅ et (c) 90 %m PEDOT:PSS + 10 %m V₂O₅.

V. C. 3. Analyses en diffraction des rayons X

L'analyse en DRX représente une technique utile afin de pouvoir relier le taux de lithium inséré dans V_2O_5 à la phase qui en résulte ($V_2O_5 + xLi^+ \rightarrow Li_xV_2O_5$) (**Figure 2.26**). Au cours de précédents travaux I. Mjejri observait un mécanisme d'amorphisation/recristallisation lorsque V_2O_5 était déposé sous forme de film « épais » en doctor blade (la valeur de l'épaisseur n'est cependant pas explicitée dans la publication) [17]. Il était donc intéressant de voir si nous pouvions obtenir les mêmes résultats et les comparer avec les films hybrides avec 10 %m de V_2O_5 . Les mesures ont été réalisées grâce à un diffractomètre (Bruker D8 Discover) pour des valeurs de 2θ comprises entre 8° et 40° , avec une acquisition lente d'une durée de 2h40. Un focus sur la zone de valeurs de 2θ comprises entre 15° et 32° a été réalisé, zone choisie comme étant représentative des changements cristallographiques au sein de la structure. Il est important de souligner également que ces mesures ont été rendues possibles grâce à l'effet mémoire des films hybrides et purs de V_2O_5 présenté précédemment (**Tableau 2.8**).

V. C. 3. a. Différence de comportement entre 10 %m V_2O_5 et 100 %m en CV et CA

Dans un premier temps, les DRX pour les films 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 ont été comparées pour l'état oxydé ($E = +1,5$ V) à l'état réduit ($E = -1$ V), à la fois en CV et en CA (**Figure 2.27**). Tous les films électrochromes analysés ont une épaisseur de 3 μm . Les mesures en CV ont été effectuées après 3 cycles $E = [-1$ V ; $+1,5$ V] avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. De la même manière, les films cyclés en CA ont d'abord été cyclés en CV avant d'appliquer un potentiel de $E = -1$ V ou $E = +1,5$ V jusqu'à atteindre une densité de courant nulle. Chaque film mesuré pour cette expérience a été utilisé une seule fois dans les conditions opératoires indiquées (**Figure 2.27**). La **Figure 2.27 a** montre les DRX des films cyclés en 3 électrodes après une CV tandis que la **Figure 2.27 b** montre les diffractogrammes des films cyclés en 3 électrodes après une CA.

Les diffractogrammes obtenus ont été indexés selon les fiches suivantes :

- ITO : In_2O_3 , groupe d'espace : 00-006-0416
- V_2O_5 : Pmmn (59) Orthorhombique, groupe d'espace : 00-041-1426
- $\xi\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: Orthorhombique, groupe d'espace : 00-034-1273
- $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: Orthorhombique, groupe d'espace : 00-034-1435

Pour un potentiel de $E = +1,5$ V en CV et en CA, des diffractogrammes similaires à l'état initial ont été enregistrés à la fois pour les films hybrides 10 %m V_2O_5 et les films 100 %m V_2O_5 . Ainsi à ce potentiel, le comportement cristallographique est inchangé en comparaison des films initiaux. La différence de méthode électrochimique (CA ou CV) n'a pas de conséquence sur la réversibilité complète des deux types de film analysés.

En revanche, au cours de la réduction ($E = -1$ V), des différences de comportement entre 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 sont observées entre CA et CV. En effet, en réduction ($E = -1$ V) pour la CV, 10 %m et 100 %m V_2O_5 montrent un décalage des pics (101) et (001) vers des plus petits angles avec une

apparition de la phase ϵ et de la phase δ pour 10 %m V_2O_5 . Cependant pour la CA, les diffractogrammes de rayons X entre 10 %m et 100 %m sont identiques avec la présence des phases ϵ et δ .

Les mesures en CV montrent de plus une intercalation plus limitée des ions lithium au sein de 100 %m par rapport à 10 %m pour $E = -1$ V. En effet, le pic correspondant à la phase δ observable pour des valeurs d'angle de $19,1^\circ$ n'est pas visible pour 100 %m signifiant que la valeur x dans $Li_xV_2O_5$ est probablement inférieure à 0,5 (**Figure 2.26**). De plus, les pics (200), (001) et (101) sont moins décalés et la phase ϵ à peine mesurable, donc potentiellement la valeur x est comprise entre 0,1 et 0,35 avec une tendance à se rapprocher de valeurs faibles. D'après les pics du diffractogramme, x (10 %m) semble plus important mais toujours compris entre 0,1 et 0,35. L'apparition du pic s'apparentant à la phase δ ne peut pas être expliqué à ce jour.

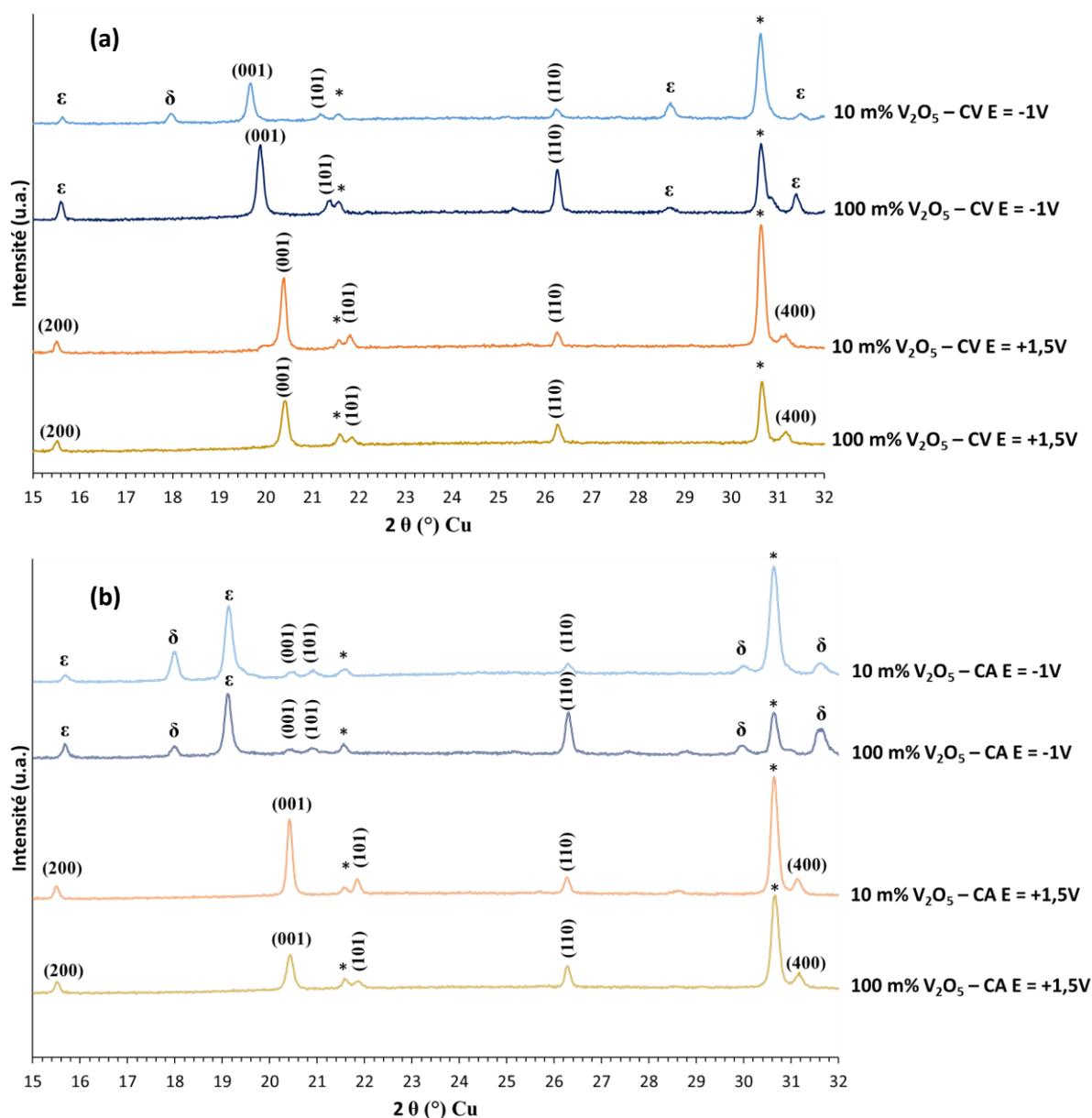


Figure 2.27. Evolution des diffractogrammes de rayons X avec (a) films cyclés en CV et (b) films cyclés en CA pour 90 %m PEDOT:PSS – 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 (3 μm) avec $E = +1,5$ V (oxydé) et $E = -1$ V (réduit). Films cyclés en cellule 3 électrodes Verre/ITO/films électrochromes/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS. (*) Pics ITO.

Nous pouvons donc nous attendre à un x inférieur pour $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (100 %m V_2O_5) par rapport à $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (10 %m V_2O_5) pour les films analysés en CV. Ainsi, il est supposé que la présence du PEDOT:PSS, grâce à sa conductivité ionique et électrique, favorise l'accès des électrons et des ions lithium aux grains de V_2O_5 .

Les mesures en CA traduisent un mécanisme d'intercalation/désintercalation des ions lithium pour les deux films, mécanismes bien connus de la littérature pour V_2O_5 [49]. Il est cependant plus difficile de trouver des points de comparaison concernant des systèmes hybrides polymères – V_2O_5 , notamment car le système étudié ici consiste en un mélange physique et non chimique. Comme nous avons pu le voir dans la partie IV, l'EDOT polymérisé au sein du V_2O_5 a un impact important sur la réponse cristallographique. D'autres études mélangeant du xérogel de V_2O_5 avec du poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) (PDMcT) et de la polyaniline (PANI) montrent également une intercalation du polymère au sein du V_2O_5 [53]. Il est ainsi intéressant d'observer que l'hybride 10 %m montre le même comportement que 100 %m de V_2O_5 traduisant une certaine inertie chimique entre le PEDOT:PSS et les agglomérats de V_2O_5 .

Afin d'explicitier les phénomènes liés au mécanisme de changement de couleur au sein de l'hybride, les mesures de CAs seront choisies. En effet, les CVs correspondent à des mesures dynamiques, ils ne permettent pas d'atteindre convenablement l'équilibre du système avec des différences notables des charges de lithium insérées entre l'hybride et le film pur de V_2O_5 . Par souci de reproductibilité et de précision il est donc plus intéressant de travailler en CA et les mesures en CVs doivent être considérées avec précaution, car le système n'est pas nécessairement à son équilibre au moment de la mesure.

V. C. 3. b. Taux de lithium inséré en fonction du potentiel

Nous nous sommes alors posés la question de l'influence de la différence de potentiel électrique appliquée en CA sur le temps nécessaire au retour à une densité de courant nulle. Ce temps est intrinsèquement lié au potentiel appliqué : plus le potentiel appliqué est proche de -1 V, plus le temps nécessaire au retour à une densité nulle est faible. Les films électrochromes, à usage unique, ont été cyclés de la même manière que dans partie V. C. 3. b. Les diffractogrammes ont été indexés de la même manière et en utilisant les mêmes fiches que sur la **Figure 2.27**. Plusieurs potentiels ont été choisis ($E = 0$ V ; -0,2 V ; -0,4 V ; -0,8 V ; -1 V) pour 10 %m et 100 %m (**Figure 2.28**). L'OCV équivaut à +0,5 V pour 10 %m et 100 %m V_2O_5 à l'état initial.

Cette fois des différences de comportement entre 10 %m et 100 %m V_2O_5 sont à souligner. Pour 10 %m (**Figure 2.28 a**) un changement progressif vers de nouvelles phases est observé entre l'état initial et l'état réduit du film obtenu à partir de $E = -0,6$ V où la coexistence des trois phases est visible. Le pic maximum pour (001) est atteint pour un angle de $20,42^\circ$ (état initial) ; $19,52^\circ$ ($E = 0$ V) ; $19,45^\circ$ ($E = -0,2$ V) ; $19,40^\circ$ ($E = -0,4$ V) ; $19,39^\circ$ ($E = -0,6$ V) avant de coexister avec la phase ϵ ($E = -0,6$ V) puis de disparaître au profit de la phase ϵ pour un angle de $19,15^\circ$ ($E = -0,8$ V et $E = -1$ V). Le pic caractéristique de la phase δ est également visible à partir de $E = -0,2$ V à $19,1^\circ$ et deux autres pics caractéristiques présents aux angles $26,3^\circ$ et $29,9^\circ$ à partir de $E = -0,6$ V.

Pour 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.28 b**), hormis une légère différence pour $E = 0$ V et $E = -0,2$ V avec la présence du pic (001) à $19,39^\circ$, tous les diffractogrammes sont similaires avec une coexistence des

phases ϵ et δ donc un x compris entre 0,55 et 0,9. Ce résultat n'est pas conforme avec les observations préalablement visibles où à un potentiel électrique donné, une phase ou une coexistence de phase étaient observées (**Figure 2.26**) mais pourrait s'expliquer par la non homogénéité des films et la coexistence de plusieurs phases. Ces résultats sont en accord avec la couleur finale du film lorsque la densité de courant mesurée pour une CA devient nulle (**Tableau 2.11**). Observer le changement de phase pour V_2O_5 même à des potentiels relativement faibles ($E = 0$ V, $E = -0,2$ V...) n'a pas été cité dans la littérature et ne peut pas être expliqué pour le moment. La technique de dépôt (bar-coater) ainsi que l'épaisseur du film (3 μ m) peuvent sûrement avoir un impact et des études plus approfondies nous semblent primordiales pour comprendre ce mécanisme.

L'hypothèse principale émise dans cette étude concerne la réactivité des ions lithium de LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) qui réagissent principalement avec le V_2O_5 ce qui implique un mécanisme électrochimique et électrochrome. Le PEDOT:PSS sert probablement de « support » afin de permettre une meilleure conductivité ionique et électrique mais n'intervient pas dans le mécanisme de changement de couleur.

Ainsi le taux de lithium inséré dans la structure peut être évalué grâce au nombre d'électrons échangés (NEE) lors de la réaction (2.1) selon l'équation (2.2) :



$$NEE = \frac{Q \times M}{F \times \rho \times e \times d} \quad (2.2)$$

Le NEE correspond également à la quantité x de lithium insérée dans $Li_xV_2O_5$. Dans la formule (2.2), Q (C/cm^2) correspond à la capacité mesurée en CA, M (g/mol) la masse molaire de V_2O_5 (181,88 g/mol), F la constante de Faraday (96485 C/mol), ρ la masse volumique de V_2O_5 (3,36 g/cm³), e (cm) l'épaisseur et d , la densité du film. Cette dernière valeur ne peut être mesurée, elle est donc définie arbitrairement : 0,4 pour 10 %m V_2O_5 et 0,75 pour 100 %m V_2O_5 en accord avec les valeurs de x dans Li_x pour obtenir les phases correspondantes à celles présentées en **Figure 2.26**.

Nous pouvons observer que pour 10 %m V_2O_5 , une augmentation progressive de la densité de courant mesurée et donc de la capacité du film est visible en fonction du potentiel appliqué (**Figure 2.28 c**). Ainsi nous pouvons nous attendre pour le film hybride à une augmentation du nombre d'électrons échangés selon la formule (2.2) en supposant que les autres éléments restent constants d'un film à un autre (épaisseur, densité du film...). En revanche pour 100 %m (**Figure 2.28 d**), un changement drastique de comportement électrochimique est observé à partir de $E = -1$ V. Cet aspect pourrait être explicité par l'augmentation de la résistance du film 100 %m V_2O_5 par rapport au film 10 %m.

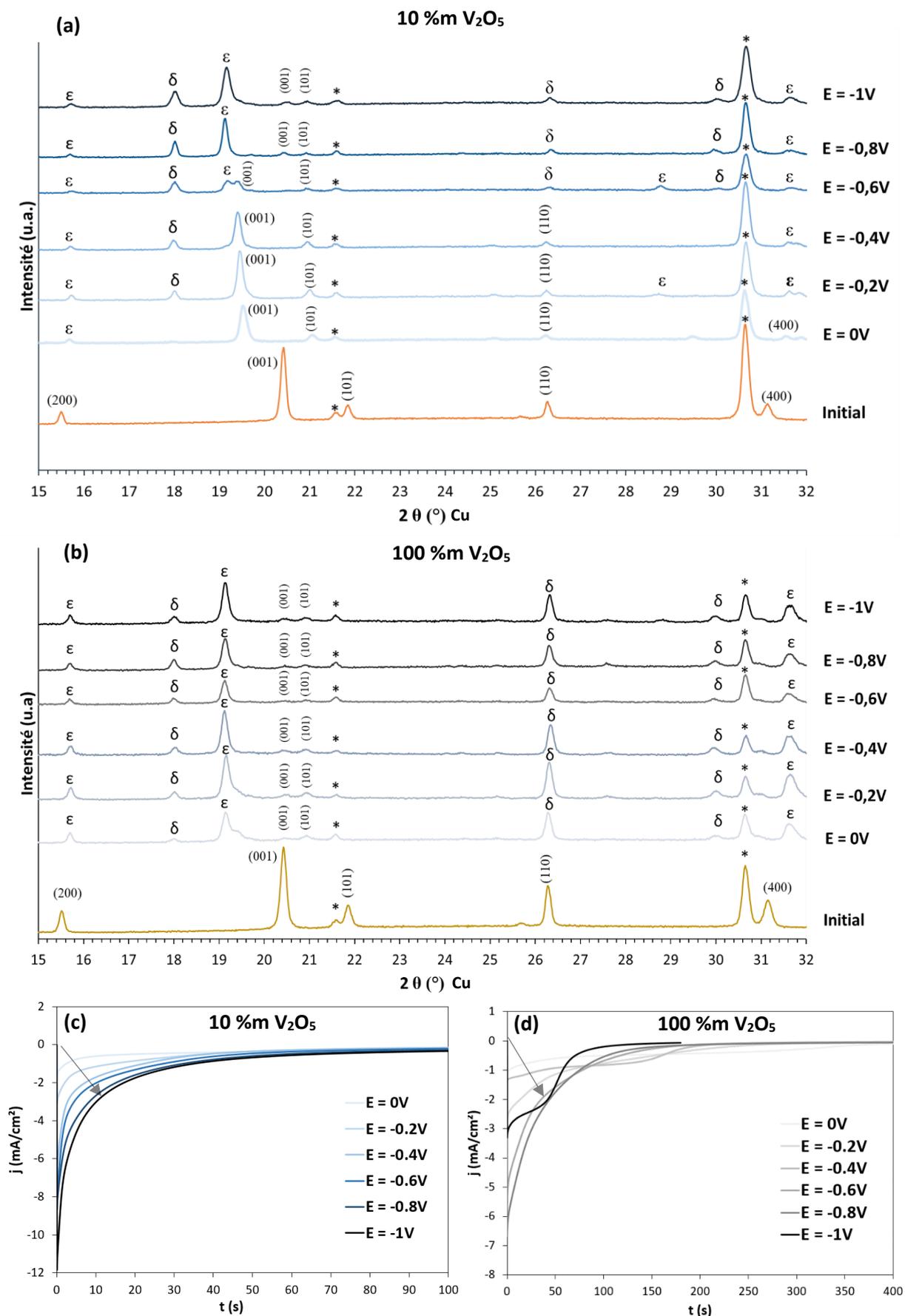


Figure 2.28. Diffractogrammes obtenus en CA à différents potentiels pour (a) les films hybrides 10 %m V₂O₅ et (b) les films 100 %m V₂O₅. (c) CAs pour les films hybrides 10 %m V₂O₅ et (d) CAs pour les films 100 %m V₂O₅. Films cyclés en cellule 3 électrodes Verre/ITO/Film électrochrome/ LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS.

Au vu des diffractogrammes obtenus, nous pouvons estimer que la valeur de NEE est comprise entre 0,7 et 0,9 pour 100 %m de V_2O_5 correspondant à une coexistence des phases $\epsilon+\delta$ peu importe la valeur de potentiel appliquée (**Tableau 2.12**). Pour 10 %m de V_2O_5 , plusieurs phases sont obtenues en fonction du potentiel électrique appliqué : $\alpha+\epsilon$, ϵ , et $\epsilon+\delta$ (**Tableau 2.13**).

De plus, la similitude des diffractogrammes de l'hybride 10 %m et 100 %m à $E = -1$ V laisse supposer une valeur de x de Li_x proche pour 10 %m et 100 %, permettant une estimation de la densité des films (0,4 pour 10 %m V_2O_5 et 0,75 pour 100 %m V_2O_5). En accord avec l'équation (2.2), les valeurs de x dans Li_x sont regroupées dans les **Tableaux 2.12 et 2.13**. De légères différences de colorimétrie sont toutefois à noter avec un film allant d'une valeur de L^* plus faible et un paramètre b^* allant vers des valeurs négatives pour 10 %m V_2O_5 lorsque le potentiel négatif augmente. Une valeur de colorimétrie quasi constante est obtenue pour 100 %m V_2O_5 (les différences de L^* , a^* , b^* ne donnent pas des couleurs différentes) ce qui est en accord avec les diffractogrammes obtenus.

E (V)	Initial	0	-0,2	-0,4	-0,6	-0,8	-1
Q (mC/cm ²)		63,6	72,0	91,4	112	146	171
x (Li _x)		0,3	0,34	0,43	0,52	0,68	0,8
Couleur							
L*	56,1	25,1	22,1	20,8	21,2	20,5	19,9
a*	3,2	-4,6	-4,8	-5,2	-5,5	-4,3	-2,4
b*	39,7	3,4	2,7	3,4	4,1	-1,7	-1,0
Phase(s) correspondante(s)	-	$\alpha+\epsilon$	ϵ	ϵ	ϵ	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$

Tableau 2.12. Capacités, nombre d'électrons échangés et couleurs associées aux films après cyclage pour l'hybride 90 %m PEDOT:PSS + 10 %m V_2O_5 . Cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Couche électrochrome/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS.

E (V)	Initial	0	-0,2	-0,4	-0,6	-0,8	-1
Q (mC/cm ²)		305	316	302	304	313	312
x (Li _x)		0,76	0,79	0,75	0,75	0,78	0,78
Couleur							
L*	66,2	16,4	16,0	15,8	15,5	15,2	15,0
a*	8,6	-4,5	-4,8	-4,9	-5,1	-5,5	-6,5
b*	57,2	-3,3	-3,2	-3,1	-3,2	-3,2	-3,3
Phases correspondantes	-	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$	$\epsilon+\delta$

Tableau 2.13. Capacités, nombre d'électrons échangés et couleurs associées aux films après cyclage pour le film 100 %m V_2O_5 . Cellule 3 électrodes : Verre/ITO/Couche électrochrome/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS.

L'efficacité optique et l'efficacité colorimétrique peuvent donc être déduites grâce aux mesures optiques (**Figure 2.29**) et les capacités mesurées à $E = -1$ V selon les formules :

$$\Delta OD = \log \frac{R(ox)}{R(red)} \quad (2.3)$$

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (2.4)$$

Avec ΔOD et CE (cm^2/C), les valeurs suivantes ont été obtenues : ΔOD (10 %m) = 0,86 et ΔOD (100 %m) = 1,01 et ainsi CE (10 %m) = 5,01 cm^2/C et CE (100 %m) = 3,24 cm^2/C à 550 nm. Les résultats obtenus sont bien meilleurs que ceux présentés dans notre publication (CE (10 %m) = 0,29 cm^2/C) [16], car les mesures d'efficacité optique se basent sur un système qui atteint un équilibre avec une densité de courant nulle. En effet, au cours de précédents travaux la CA était stoppée arbitrairement au bout de 30 secondes et les films étaient utilisés à plusieurs reprises. Dans la littérature cependant des valeurs d'efficacité optique bien plus importantes peuvent être trouvées comme 102,5 cm^2/C pour un film de V_2O_5 obtenu par pulvérisation cathodique sur PET/ITO [47]. Il est néanmoins difficile d'obtenir des valeurs comparatives avec notre étude car la méthode de préparation en voie liquide et une épaisseur de plusieurs microns sont relativement originales par rapport à la littérature trouvée.

Ainsi, malgré un contraste optique inférieur entre l'état initial et $E = -1$ V pour 10 %m V_2O_5 en comparaison avec 100 %m V_2O_5 , nous pouvons tout de même souligner une meilleure efficacité colorimétrique notamment grâce à une capacité en réduction quasiment 2 fois moins importante, se traduisant en un changement de couleur plus rapide, 20 secondes pour l'hybride 10 %m V_2O_5 contre 70 secondes pour 100 %m V_2O_5 à $E = -1$ V.

Il serait bien entendu intéressant d'investiguer l'apparition d'autres phases pour l'hybride 10 %m vieilli (partie IV. C. 4) et la concordance de ces nouvelles phases avec 100 %m de V_2O_5 ou bien si de nouveaux phénomènes sont observés.

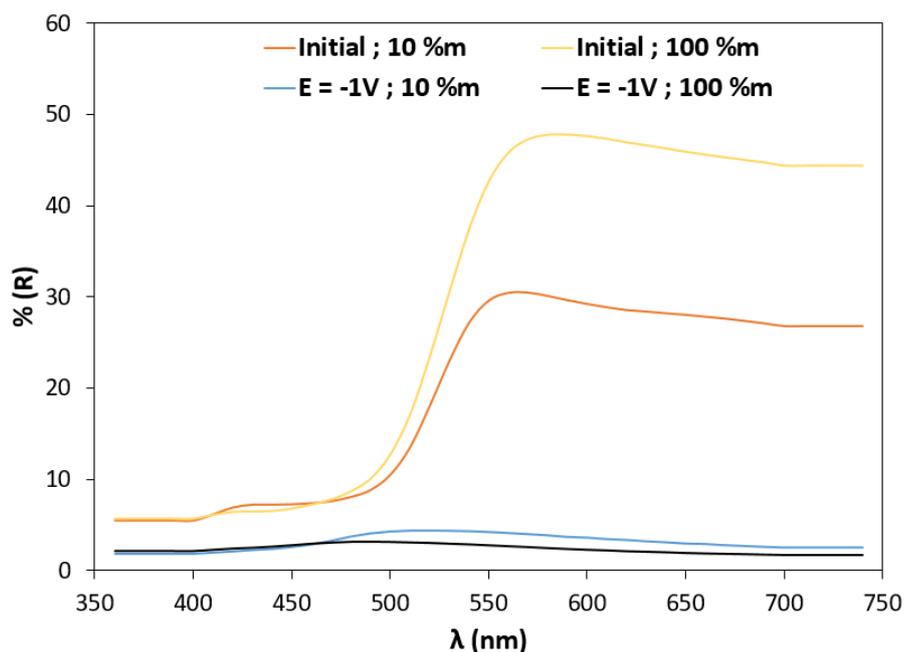


Figure 2.29. Comparaison des mesures de réflexion entre le film hybride 10 %m et 100 %m à l'état initial et à l'état réduit.

V. C. 4. Analyses en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Au cours d'une analyse en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), un échantillon est soumis aux rayons X, des photoélectrons sont émis et captés par un détecteur. Ces photoélectrons ont une énergie propre en fonction de chaque élément du tableau périodique. Il est ainsi possible de remonter à l'identification des atomes de la couche mince et l'environnement des éléments chimiques présents. Le but de ces analyses est de comparer les proportions d'éléments présents en surface du film pour l'hybride 10 %m et 100 %m de V_2O_5 à l'état oxydé (initial) et à l'état réduit.

Les mesures en XPS ont été effectuées par Christine Labrugère à PLACAMAT à l'aide d'un appareillage K-Alpha de ThermoFisher Scientific.

Un des problèmes majeurs au cours des mesures est la pollution par le liquide ionique au niveau des films lorsque les états réduits ($E = -1$ V) et oxydés ($E = +1,5$ V) ont été analysés. En effet, le liquide ionique utilisé pour cycliser le film (LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)) possède des éléments en commun avec PEDOT:PSS et V_2O_5 (C, S, O) complexifiant ainsi l'analyse. Le liquide ionique est difficilement nettoyable sur certains films électrochromes cyclés en 3 électrodes notamment pour les analyses effectuées sur 100 %m V_2O_5 . En effet, à cause des problèmes d'adhésion du film déposé en bar-coater, le nettoyage du liquide ionique avec du papier par absorption ou avec de l'éthanol détériore le film, pouvant le rendre inutilisable pour l'analyse XPS. La **Figure 2.30** montre les spectres XPS à l'état initial pour PEDOT:PSS, l'hybride 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 . Les différentes contributions O1s sont montrées pour PEDOT:PSS (**Figure 2.30 a**), pour 10 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 b**) et 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 c**). Les différentes contributions $V2p_{3/2}$ sont montrées pour PEDOT:PSS (**Figure 2.30 d**), pour 10 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 e**) et pour 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 f**). Sur la **Figure 2.30 a**, la signature de la O1s en double pic pour PEDOT:PSS (à 533,3 eV et 532,0 eV) est visible, identique à la littérature [54]. Lorsque 10 %m V_2O_5 est ajouté à l'encre de PEDOT:PSS, la contribution O1s de V_2O_5 est observable à 529,9 eV comme visible également sur 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 b et c**). La contribution O1s pour 10 %m semble être une combinaison entre la contribution O1s du PEDOT:PSS et du V_2O_5 . La contribution $V2p_{3/2}$ pour 10 %m est la même que pour 100 %m. Cette analyse démontre que l'environnement de l'oxygène de V_2O_5 ne semble pas être influencé par la présence de PEDOT:PSS, soulignant probablement une absence d'interaction chimique entre l'oxyde et le polymère.

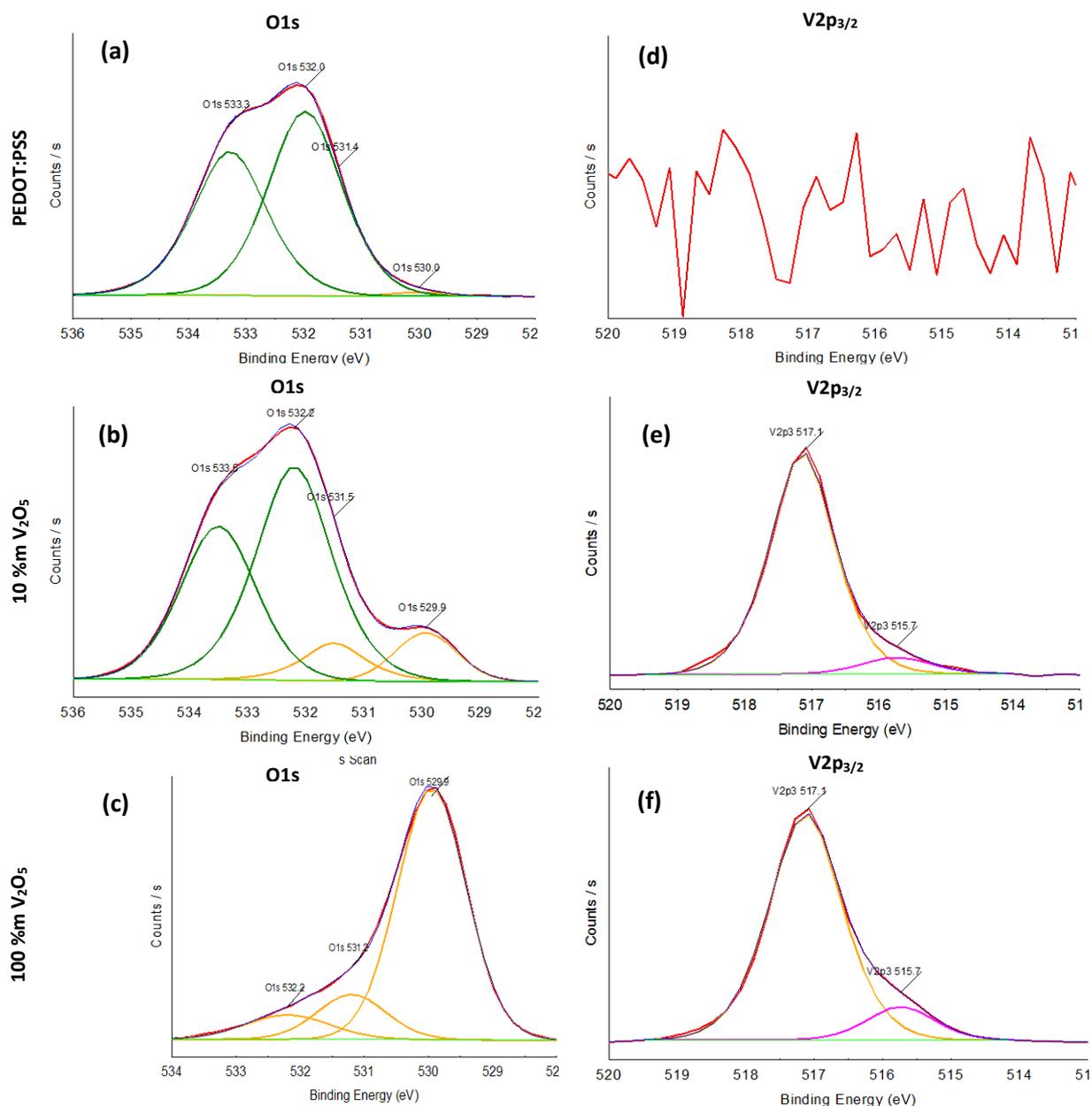


Figure 2.30. Spectres XPS de différents films d'épaisseurs 3 μm avec O1s pour (a) PEDOT:PSS, (b) 10 %m V_2O_5 , (c) 100 %m V_2O_5 , et $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ pour (d) PEDOT:PSS, (e) 10 %m V_2O_5 , (f) 100 %m V_2O_5 .

Logiquement, aucun signe de vanadium n'est retrouvé dans le PEDOT:PSS (**Figure 2.30 d**). Les deux signaux $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ à 517,1 eV et 515,7 eV, associés respectivement aux ions V^{5+} aux ions V^{4+} sont visibles pour 10 %m et 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.30 e et f**) soulignant la présence de V^{4+} dans la structure de V_2O_5 . Les largeurs à mi-hauteur sont respectivement de $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ (10 %m) = 1,14 ($\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 517,1 eV) et 1,3 ($\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 515,6 eV) ; $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ (100 %m) = 1,19 ($\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 517,1 eV) et 1,40 ($\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 515,6 eV). La différence entre les deux largeurs à mi-hauteur est donc relativement faible lorsque les spectres à 10 %m et 100 %m sont comparés, traduisant un comportement semblable entre 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 .

La **Figure 2.31** présente les spectres $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ pour les films 10% et 100 %m V_2O_5 après avoir été cyclés en CV à $E = -1$ V et $E = +1,5$ V (nouveau film à chaque mesure). Un comportement similaire des spectres est observable pour $E = +1,5$ V entre 10 %m V_2O_5 et 100 %m V_2O_5 (**Figure 2.31 a et c**) mais les spectres diffèrent pour $E = -1$ V (**Figure 2.31 b et d**).

Pour $E = -1$ V, le ratio atomique de V^{4+}/V^{5+} dans l'hybride atteint une valeur de 1,04 en comparaison avec l'état oxydé où ce même ratio est de 0,27. Cette augmentation dans le ratio s'explique par une intercalation des ions lithium dans la structure de V_2O_5 . Les largeurs à mi-hauteur sont respectivement de (10 %m) = 1,65 (V2p_{3/2} 517,4 eV) et 1,58 (V2p_{3/2} 516 eV).

Pour 100 %m V_2O_5 , à $E = -1$ V, le ratio atomique de V^{4+}/V^{5+} est uniquement de 0,36 alors que le ratio à $E = +1,5$ V est de 0,25. L'ensemble des valeurs est résumé sur la **Figure 2.31 e**.

La différence de comportement entre 10 %m et 100 %m peut s'expliquer encore une fois par l'application d'une CV et non d'une CA lorsque les films ont été cyclés. Comme nous avons pu le voir avec les spectres en DRX (**Figure 2.27**), les résultats entre 10 %m et 100 %m peuvent être différents en fonction de l'utilisation d'un potentiel dynamique et non statique car au cours de la CV, ni 10 %m V_2O_5 ni 100 %m V_2O_5 n'atteignent leur équilibre.

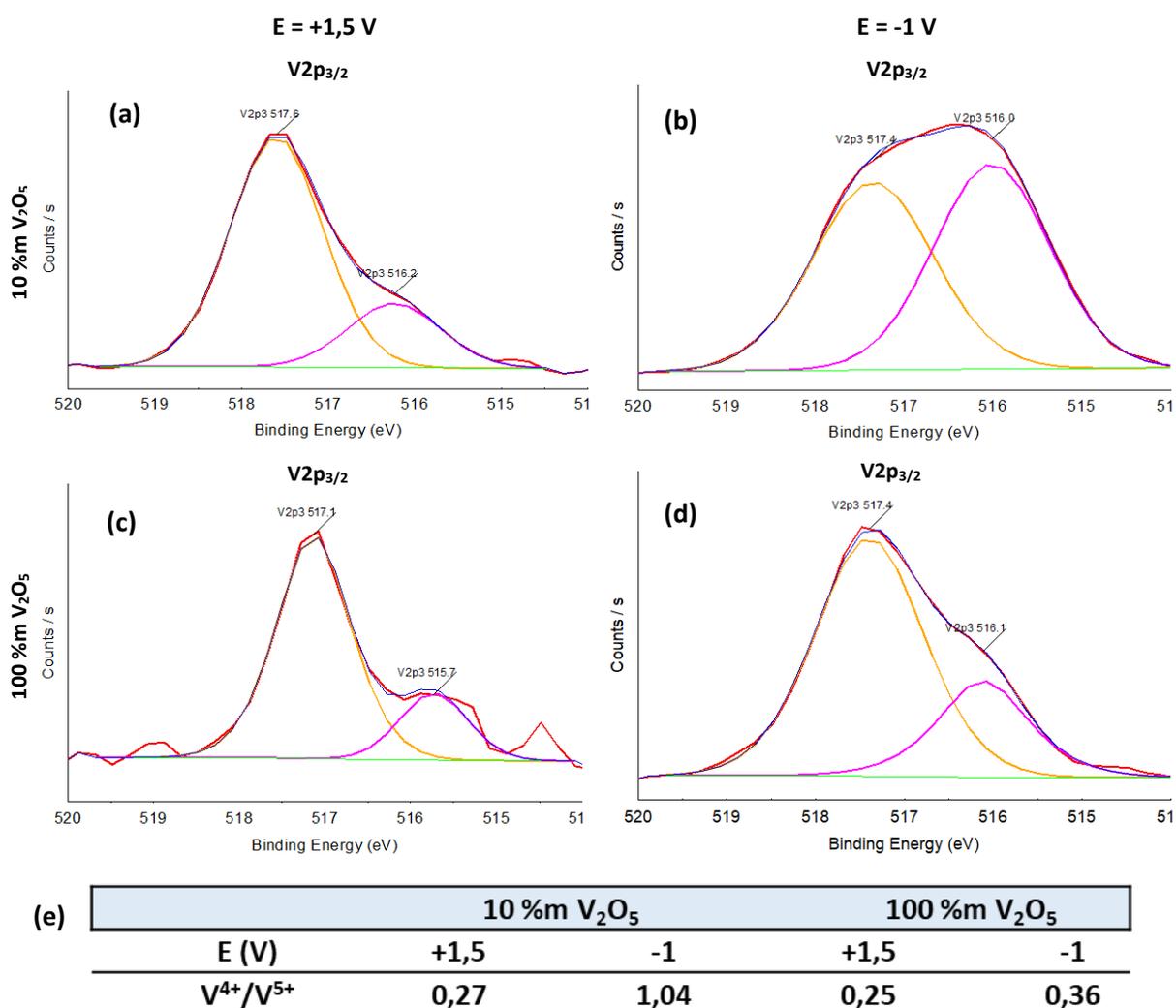


Figure 2.31. Spectres XPS V2p_{3/2} pour les films 10 %m et 100% V_2O_5 d'une épaisseur de 3 μ m à $E = +1,5$ V et $E = -1$ V en cellule 3 électrodes Verre/ITO/Film électrochrome/LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)/Pt vs ECS (a) 10 %m V_2O_5 $E = +1,5$ V, (b) 10 %m V_2O_5 $E = -1$ V, (c) 100 %m V_2O_5 $E = +1,5$ V et (d) 100 %m V_2O_5 $E = -1$ V. (e) Tableau récapitulatif des proportions V^{4+}/V^{5+} pour 10 %m et 100 %m V_2O_5 .

V. C. 5. Mécanisme proposé

Il semblerait donc que lorsqu'un électrolyte lithié est utilisé pour le changement de couleur du film, la réaction d'oxydo-réduction se fasse principalement au niveau du V_2O_5 pour 10 %m V_2O_5 . Les DRXs montrent une évolution structurale du V_2O_5 à mesure que le lithium est inséré (ou que le NEE augmente). La **Figure 2.32** montre la différence de tailles de particules de V_2O_5 (200 nm) et les zones semi-cristallines de PEDOT (10-20 nm) et PSS (5-15 nm). Ainsi nous pouvons nous attendre à une augmentation du désordre à cause de la taille des particules (> 100 nm) et agglomérats de V_2O_5 (plusieurs microns comme suggéré sur les clichés MEBs) lorsque ces derniers sont introduits dans l'encre de PEDOT:PSS. Le schéma (**Figure 2.32 a**) est inspiré de la publication de J. Rivnay [55].

En comparaison du PEDOT, les particules de V_2O_5 ainsi que les agglomérats ont des tailles bien supérieures à 100 nm, ils sont donc au moins 5 fois plus volumineux que les zones riches en PEDOT et celles riches en PSS. Plus la quantité de V_2O_5 dans l'encre de PEDOT:PSS augmente, plus le nombre de ces agglomérats semble élevé et réparti sur l'ensemble de la surface du film. La présence de V_2O_5 aura donc tendance à augmenter la distance entre les zones semi-cristallines riches en PEDOT, ce qui explique l'augmentation de la résistance du film. Un argument supplémentaire dans ce sens est la proportion de V_2O_5 en comparaison avec les particules de PEDOT:PSS où dès 5 %m de V_2O_5 dans le PEDOT:PSS, le ratio massique vaut environ 1.

Le PEDOT:PSS est toutefois actif au sein du film comme nous avons pu le voir lorsque l'électrolyte utilisé est du EmimTFSI et que l'intercalation de l'ion non lithié de l'électrolyte dans le V_2O_5 n'est pas possible. Cependant pour un électrolyte lithié, les ions lithium peuvent s'insérer dans le V_2O_5 , et il semblerait que l'oxyde soit le lieu de réaction favorisé. Ce résultat est confirmé par plusieurs aspects : (i) l'augmentation importante de la capacité du film, (ii) un comportement en DRX pour 10 %m similaire à 100 %m de V_2O_5 pour un potentiel de $E = -1$ V, (iii) un comportement électrochimique proche du V_2O_5 . Dans ce système cependant, le PEDOT:PSS, par sa présence, assombrit le film obtenu, ainsi le contraste est moins bon par rapport à l'état initial ($\Delta E^* = 49,1$ pour 10 %m V_2O_5 contre $\Delta E^* = 75,9$ pour 100 %m V_2O_5). Nous pouvons toutefois souligner que, bien que le contraste optique soit supérieur, la nuance de couleur n'est pas forcément visible par l'œil humain.

D'un autre côté, pour le film hybride 10 %m le changement de couleur apparaît plus rapidement (20 secondes), la mise en forme de l'oxyde dans l'encre polymère sous forme de couche mince est plus aisée, le système se montre plus facilement réversible sur un nombre important de cycles et l'effet mémoire est préservé. L'hybride 10 %m a donc beaucoup de points positifs et représente une amélioration majeure des performances électrochimiques en comparaison avec les films de PEDOT:PSS et de V_2O_5 pris individuellement.

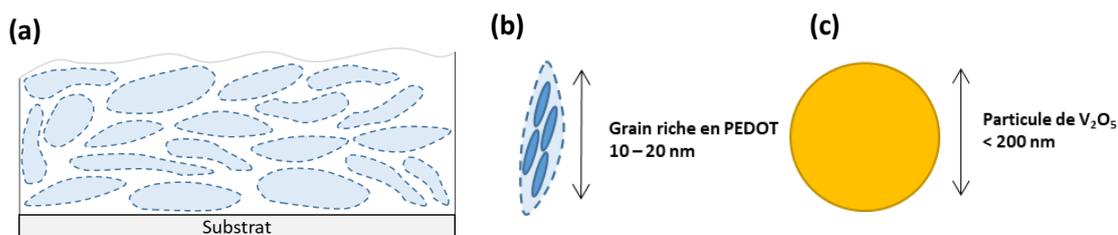


Figure 2.32. (a) Représentation schématisée du PEDOT:PSS avec en bleu les zones riches en PEDOT et en blanc les zones riches en PSS, (b) Taille d'une zone riche en semi-cristaux de PEDOT, (c) taille d'une particule de V_2O_5 pouvant donc être 10 fois plus grande que les zones cristallines de PEDOT.

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté plusieurs pistes d'amélioration des propriétés électrochromes des films de PEDOT:PSS, non pas par modification chimique comme il est souvent mentionné dans la littérature, mais grâce à l'ajout d'oxyde avec et sans propriétés électrochromes. Les oxydes de fer utilisés ont été incorporés en faibles quantités dans l'encre de PEDOT:PSS, ce qui a pour avantage une modification de la couleur à la fois à l'état initial mais également à l'état réduit. Ces pigments peuvent cependant avoir un impact négatif sur la vitesse de commutation du film à cause de l'augmentation de la résistance du film déposé. Une large palette de couleurs peut être étudiée à moindre effort en utilisant une encre commerciale ce qui représente un avantage en terme de processabilité et de coût. Les oxydes étudiés ici en particulier, à base de fer, semblent agir comme des pigments non impliqués dans le mécanisme électrochrome du PEDOT:PSS.

Les propriétés électrochromes d'un film hybride PEDOT:PSS – V_2O_5 ont également été présentées au cours de ce chapitre. Ce nouvel hybride a les avantages du PEDOT:PSS pour sa processabilité, la conductivité ionique et électronique et ceux de l'oxyde notamment en terme de contraste et d'effet mémoire [16]. L'hybride 90 %m PEDOT:PSS - 10 %m V_2O_5 a été choisi pour ses bonnes propriétés électrochromes avec une épaisseur de 3 μm . Ce pourcentage massique peut sans doute être optimisé entre 5 et 10 %m. Le film a également montré de nouvelles propriétés de couleurs une fois vieilli (film cyclé après 1 an) avec un comportement très proche du V_2O_5 . Ce phénomène est pour l'instant inexpliqué et nécessiterait une étude plus approfondie. Enfin une première intégration du mécanisme de coloration du film hybride a été proposée grâce à l'utilisation de plusieurs électrolytes avec et sans Li^+ .

Dans ce chapitre, quelques afficheurs ont été étudiés mais les travaux ont principalement concerné les films électrochromes et leurs comportements en 3 électrodes. Le **Chapitre 3** se concentrera sur la fabrication des AEs à l'échelle industrielle. Les essais réalisés avec le PEDOT:PSS + 2 %m R101 y seront présentés.

Le **Tableau 2.14** résume l'ensemble des résultats de ce chapitre.

Modification de la couleur du PEDOT:PSS	
Oxydes sans propriétés électrochromes	Oxyde avec propriétés électrochromes
<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de modifier la couleur du PEDOT:PSS aux états réduits et oxydés - Plusieurs pigments testés : R101, R170, Y42, Y43 - Proportions dépendantes de la nature physico chimique du pigment - Testés à la fois en 3 électrodes et en afficheurs - $\Delta E^* > 15$ à la fois en 3 électrodes et AEs 	<ul style="list-style-type: none"> - V_2O_5 testé pour sa coloration cathodique et anodique compatible avec le PEDOT:PSS - Hybride 10 %m en V_2O_5 avec 3 μm d'épaisseur semble donner les meilleures performances - Système réversible et effet mémoire possible - Hybride testé uniquement en 3 électrodes - $\Delta E^* > 40$ (état initial et état réduit) - CE (10 %m) = 5,01 cm^2/C
Mécanisme	
<ul style="list-style-type: none"> - Oxydes ($\alpha-Fe_2O_3$ et $\alpha-FeO(OH)$) agissant comme des pigments - Pas de réaction électrochimique entre les ions présents dans l'électrolyte et les oxydes 	<ul style="list-style-type: none"> - Pour un électrolyte non lithié, V_2O_5 agit comme un pigment au même titre que les oxydes sans propriétés électrochromes - Pour un électrolyte lithié, le changement de couleur est guidé par V_2O_5 pour lequel un mécanisme d'intercalation/désintercalation est observé. - PEDOT:PSS a peu d'impact structurellement sur les particules de V_2O_5 - PEDOT:PSS contribue à l'amélioration de la cinétique de changement de couleur du V_2O_5
Prochains travaux	
<ul style="list-style-type: none"> - Diversification de la palette de couleurs pour le PEDOT:PSS modifié avec oxyde non électrochrome 	<ul style="list-style-type: none"> - Compréhension du mécanisme de vieillissement des films hybrides - Fabrication d'AE avec l'hybride 10 %m V_2O_5

Tableau 2.14. Résumé du chapitre : modification de la couleur du PEDOT:PSS avec des oxydes avec et sans propriétés électrochromes ainsi que des hypothèses de mécanismes proposées.

Références

- [1] A. W. Lang *et al.*, 'Transparent Wood Smart Windows: Polymer Electrochromic Devices Based on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) Electrodes', *ChemSusChem*, vol. 11, no. 5, pp. 854–863, Mar. 2018, doi: 10.1002/cssc.201702026.
- [2] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, 'Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices', *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 268–320, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900129a.
- [3] X. Li, K. Perera, J. He, A. Gumyusenge, and J. Mei, 'Solution-processable electrochromic materials and devices: roadblocks and strategies towards large-scale applications', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 41, pp. 12761–12789, Oct. 2019, doi: 10.1039/C9TC02861G.
- [4] S. N. Duluard, 'Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices', thesis, Bordeaux 1, 2008. Accessed: Apr. 07, 2020. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2008BOR13678>
- [5] D. Levasseur, I. Mjejri, T. Rolland, and A. Rougier, 'Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices', *Polymers*, vol. 11, no. 1, p. 179, Jan. 2019, doi: 10.3390/polym11010179.
- [6] A. Jain, S. Sarsaiya, Q. Wu, J. Shi, and Y. Lu, 'New insights and rethinking of cinnabar for chemical and its pharmacological dynamics', *Bioengineered*, vol. 10, no. 1, pp. 353–364, Jan. 2019, doi: 10.1080/21655979.2019.1652491.
- [7] C. Gao, G. Zhang, T. Wang, and Q. Wang, 'Enhancing the tribological performance of PEEK exposed to water-lubrication by filling goethite (α -FeOOH) nanoparticles', *RSC Adv.*, vol. 6, May 2016, doi: 10.1039/C6RA06904E.
- [8] 'The Color of Art Pigment Database', *Art is Creation*. http://artiscreation.com/Color_index_names.html (accessed Nov. 17, 2020).
- [9] D. J. Kischkewitz, 'Establishing the causes of colouring in iron oxide pigments', *Inorganic pigments*, p. 5.
- [10] 'Safety and efficacy of iron oxide black, red and yellow for all animal species', *EFSA Journal*, vol. 14, no. 6, p. e04482, 2016, doi: 10.2903/j.efsa.2016.4482.
- [11] M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, and M. Atik, 'Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process', *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 8, no. 1, pp. 689–696, Feb. 1997, doi: 10.1007/BF02436924.
- [12] A. V. Volkov *et al.*, 'Understanding the Capacitance of PEDOT:PSS', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 28, p. 1700329, Jul. 2017, doi: 10.1002/adfm.201700329.
- [13] E. Stavrinidou *et al.*, 'Direct Measurement of Ion Mobility in a Conducting Polymer', *Advanced Materials*, vol. 25, no. 32, pp. 4488–4493, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201301240>.
- [14] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, and J.-P. Simonato, 'Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review', *Progress in Materials Science*, vol. 108, p. 100616, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100616.

- [15] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed., *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38, no. 12, pp. 1364–1365, Dec. 2002, doi: 10.1023/A:1021637209564.
- [16] R. Futsch, I. Mjejri, H. Rakotozafy, and A. Rougier, 'PEDOT:PSS-V2O5 Hybrid for Color Adjustment in Electrochromic Systems', *Front. Mater.*, vol. 7, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00078.
- [17] I. Mjejri, M. Gaudon, G. Song, C. Labrugère, and A. Rougier, 'Crystallized V2O5 as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V2O3 Thick Film', *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 2721–2729, Jun. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00386.
- [18] K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, 'Electrochromic properties of vanadium pentoxide thin films prepared by new wet process', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 7, pp. 802–804, Feb. 1992, doi: 10.1063/1.106523.
- [19] R. Silva, M. Sarmiento, R. Faez, R. Mortimer, and A. Ribeiro, 'Electrochromic Properties of Polyaniline-Based Hybrid Organic/Inorganic Materials', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 27, Oct. 2016, doi: 10.5935/0103-5053.20160068.
- [20] J. Kim, A. Kanwat, H.-M. Kim, and J. Jang, 'Solution processed polymer light emitting diode with vanadium-oxide doped PEDOT:PSS', *physica status solidi (a)*, vol. 212, no. 3, p. n/a-n/a.
- [21] J. S. Shin, T. Y. Kim, S. B. Heo, J.-A. Hong, Y. Park, and S. J. Kang, 'Improving the performance of quantum-dot light-emitting diodes via an organic–inorganic hybrid hole injection layer', *RSC Adv.*, vol. 11, no. 7, pp. 4168–4172, Jan. 2021, doi: 10.1039/D0RA10422A.
- [22] S. J. Lee, H. P. Kim, A. R. bin M. Yusoff, and J. Jang, 'Organic photovoltaic with PEDOT:PSS and V2O5 mixture as hole transport layer', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 238–243, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.009>.
- [23] Q. Xu, C. Lu, S. Sun, and K. Zhang, 'Electrochemical properties of PEDOT: PSS/V2O5 hybrid fiber based supercapacitors', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 129, pp. 234–241, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.01.007.
- [24] I. Mjejri, L. M. Manceri, M. Gaudon, A. Rougier, and F. Sediri, 'Nano-vanadium pentoxide films for electrochromic displays', *Solid State Ionics*, vol. 292, pp. 8–14, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.04.023>.
- [25] M. Quintin *et al.*, 'Organic-Inorganic Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/V2O5 and Polypyrrole/gamma-Fe2O3 Nano-Hybrids as Lithium Insertion Electrodes', 2005, pp. 115–146.
- [26] V. K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P. S. Lee, and X. Lu, 'Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications', *Advanced Materials*, vol. 24, no. 30, pp. 4071–4096, 2012, doi: 10.1002/adma.201200213.
- [27] M. De Keersmaecker, A. W. Lang, A. M. Österholm, and J. R. Reynolds, 'All Polymer Solution Processed Electrochromic Devices: A Future without Indium Tin Oxide?', *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31568–31579, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsaami.8b10589.
- [28] R. G. Cooper, 'Vanadium pentoxide inhalation', *Indian J Occup Environ Med*, vol. 11, no. 3, pp. 97–102, 2007, doi: 10.4103/0019-5278.38457.

- [29] M. Modarresi, J. F. Franco-Gonzalez, and I. Zozoulenko, 'Computational Microscopy Study of Granular Structure and pH Dependence of PEDOT:PSS', *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, Mar. 2019, doi: 10.1039/C8CP07141A.
- [30] E. Hosseini, V. O. Kollath, and K. Karan, 'The key mechanism of conductivity in PEDOT:PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment', *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 12, pp. 3982–3990, Mar. 2020, doi: 10.1039/C9TC06311K.
- [31] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim, *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*. CRC Press, 2019.
- [32] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2010.
- [33] A. Glasser, E. Cloutet, G. Hadziioannou, and H. Kellay, 'Tuning the rheology of polymer conducting inks for various deposition processes', *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 17, pp. 6936–6944, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01387.
- [34] A. I. Hofmann *et al.*, 'How To Choose Polyelectrolytes for Aqueous Dispersions of Conducting PEDOT Complexes', *Macromolecules*, vol. 50, no. 5, pp. 1959–1969, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.6b02504.
- [35] A. Glasser, 'Polymer Electronic Inks: Synthesis, Formulation and Processing', These de doctorat, Bordeaux, 2019. Accessed: Apr. 14, 2021. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2019BORD0381>
- [36] C. Gutiérrez and B. Beden, 'UV-Visible differential reflectance spectroscopy of the electrochromic oxide layer on iron in 0.1 M NaOH', *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 293, no. 1–2, pp. 253–259, Oct. 1990, doi: 10.1016/0022-0728(90)80067-G.
- [37] B. Orel, M. Maček, F. Švegl, and K. Kalcher, 'Electrochromism of iron oxide films prepared via the sol-gel route by the dip-coating technique', *Thin Solid Films*, vol. 246, no. 1, pp. 131–142, Jun. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90742-0.
- [38] M. A. Garcia-Lobato, A. I. Martinez, R. A. Zarate, and M. Castro-Roman, 'New Insight into the Electrochromic Properties of Iron Oxides', *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 11, p. 115801, Nov. 2010, doi: 10.1143/APEX.3.115801.
- [39] M. A. Garcia-Lobato, A. I. Martinez, D. L. Perry, M. Castro-Roman, R. A. Zarate, and L. Escobar-Alarcon, 'Elucidation of the electrochromic mechanism of nanostructured iron oxides films', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 751–758, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.10.017.
- [40] M. Müller *et al.*, 'Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts', *Dyes and Pigments*, vol. 120, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.04.026.
- [41] M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, 'Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, no. 2–3, pp. 403–407, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.10.030.

- [42] E. Murad, 'Chapter 2.1 - Mössbauer Spectroscopy', in *Developments in Clay Science*, vol. 5, F. Bergaya and G. Lagaly, Eds. Elsevier, 2013, pp. 11–24. doi: 10.1016/B978-0-08-098259-5.00003-2.
- [43] G. J. Long and F. Grandjean, 'Mössbauer Spectroscopy', in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14575-5.
- [44] S. Yamauchi, Y. Sakai, and T. Tominaga, 'Mössbauer Spectroscopic Studies of the Correlation between Molecular Structure and Sign of Quadrupole Splitting in Tris(β -diketonato)iron(III) Complexes Utilizing Paramagnetic Relaxation Effects', *BCSJ*, vol. 58, no. 2, pp. 442–446, Feb. 1985, doi: 10.1246/bcsj.58.442.
- [45] I. Song, N. Yeon Park, G. Seung Jeong, J. Hwan Kang, J. Hwa Seo, and J.-Y. Choi, 'Conductive channel formation for enhanced electrical conductivity of PEDOT:PSS with high work-function', *Applied Surface Science*, vol. 529, p. 147176, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147176.
- [46] U. Lang, E. Müller, N. Naujoks, and J. Dual, 'Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films', *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1215–1220, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801258>.
- [47] A. Mauger and C. M. Julien, 'V2O5 thin films for energy storage and conversion', *AIMS Materials Science*, vol. 5, no. 3, pp. 349–401, 2018, doi: 10.3934/matserci.2018.3.349.
- [48] S. Beke, 'A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010', *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 6, pp. 1761–1771, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.001.
- [49] M. S. Renard, 'Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe gamma'-V2O5 vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium', phdthesis, Université Paris-Est, 2017. Accessed: Jul. 06, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01799564>
- [50] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, and J. P. Doumerc, 'The LixV2O5 system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation', *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3, pp. 257–264, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90414-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90414-6).
- [51] Y. Yang, D. Kim, and P. Schmuki, 'Lithium-ion intercalation and electrochromism in ordered V2O5 nanoporous layers', *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 11, pp. 1198–1201, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.08.045.
- [52] D. Lee, G. Lee, and Y. Tak, 'Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery', *Nanotechnology*, vol. 29, no. 36, p. 36LT01, Jun. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aacd7f.
- [53] N.-G. Park *et al.*, 'Synthesis and electrochemical properties Of V₂O₅ intercalated with binary polymers', *Journal of Power Sources*, vol. 103, pp. 273–279, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00863-1.
- [54] K. L. Woon *et al.*, 'Work function modification of PEDOT:PSS by mixing with barium acetylacetonate', *RSC Advances*, vol. 10, pp. 17673–17680, May 2020, doi: 10.1039/D0RA02575E.
- [55] J. Rivnay *et al.*, 'Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers', *Nat Commun*, vol. 7, p. 11287, Apr. 2016, doi: 10.1038/ncomms11287.

**Chapitre 3 : Fabrication
d'afficheurs électrochromes
entièrement imprimés – Etude
de l'architecture et de
l'intégration des matériaux**

I. Introduction

Au cours du chapitre précédent, différentes possibilités pour modifier la couleur aux états initiaux/oxydés et réduits du PEDOT:PSS ont été présentées. Dans ce chapitre, nous discuterons de l'intégration des matériaux de l'afficheur à plus grande échelle en utilisant des techniques de l'EI comme le jet d'encre ou la sérigraphie. Une nouvelle architecture inédite pour la fabrication d'AE sera proposée.

Au cours du **Chapitre 1**, deux types de construction d'AEs ont été présentés : les architectures verticales et coplanaires. Toutes les deux possèdent des avantages et des inconvénients qui seront illustrés dans ce chapitre. L'architecture verticale élaborée en sérigraphie sera présentée dans un premier temps puis nous discuterons de l'architecture coplanaire construite grâce au jet d'encre.

Le moyen de fabrication des afficheurs en laboratoire présenté au cours du **Chapitre 2** et d'études précédentes au sein du groupe, utilisant un mélange de liquide ionique et de PMMA dans du butanone comme couche électrolytique ne peut malheureusement pas être employé à grande échelle. Plusieurs raisons peuvent être citées : (i) une difficulté à avoir un processus de fabrication reproductible avec une encre qui durcit par évaporation du solvant à l'air libre, (ii) la nécessité de réinventer des lignes de production pour permettre l'assemblage des deux parties de l'afficheur et enfin (iii) l'utilisation d'un unique substrat de type cellulosique est préférée dans ce travail.

II. Architecture verticale développée en sérigraphie

Comme déjà décrit dans le **Chapitre 1**, la sérigraphie est utilisée pour la fabrication des afficheurs ayant une architecture verticale car elle permet une grande versatilité dans l'épaisseur des couches. En effet, la quantité de matière déposée peut être optimisée par ajustement du nombre de lignes par centimètre des masques de sérigraphie. La **Figure 3.1 a** schématise l'architecture verticale développée et la **Figure 3.1 b** récapitule l'ensemble des matériaux qui constitue l'afficheur en plus des épaisseurs visées.

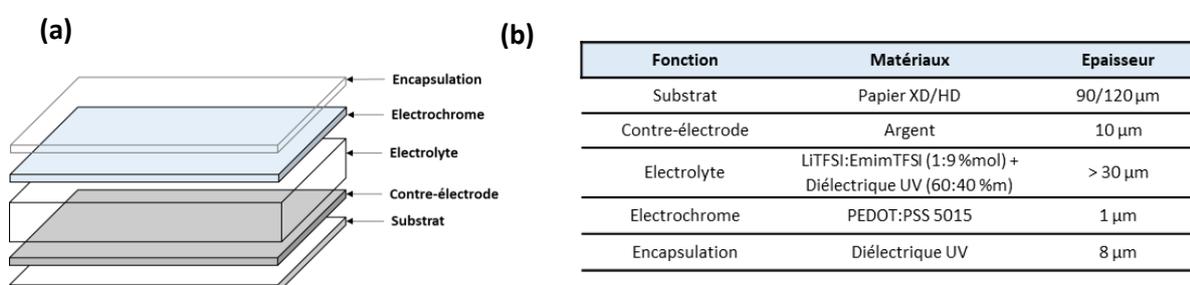


Figure 3.1. (a) Représentation simplifiée de l'architecture verticale sur un unique substrat et (b) le résumé de l'ensemble des couches, leur épaisseur et les matériaux utilisés. Cette configuration représente la configuration initiale.

II. A. Choix du diélectrique pour la couche électrolytique

Un des principaux problèmes rencontrés au cours de la fabrication de l'AE concerne l'étape de dépôt de la couche électrolytique. En effet, cette couche est composée de liquide ionique qui comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, ne contient pas ou peu de solvant (hormis des traces d'eau sous forme d'impureté). Ainsi le liquide ionique ne peut pas être solidifié naturellement après son dépôt. Il a donc été décidé d'ajouter une encre UV diélectrique au liquide ionique afin de solidifier la couche électrolytique en quelques secondes sous une lampe UV mercure. Le but était donc de trouver un couple liquide ionique – encre UV compatible, assurant une conductivité ionique suffisante pour activer le changement de couleur tout en solidifiant la couche électrolytique afin de pouvoir déposer une autre couche sur cette dernière. Plusieurs mélanges liquides ioniques – encres UV avec un ratio 60 %m liquide ionique et 40 %m UV diélectrique, ont été testés avec une lampe UV mercure de 50 W/cm². Malheureusement la plupart des couches électrolytiques ont eu une photopolymérisation incomplète avec ce ratio, résultant en une couche ayant une texture collante/gluante à cause d'une inhibition de la polymérisation par l'oxygène ou bien liée à une mauvaise interface entre le liquide ionique et l'oligomère UV [1]. Cet effet est fortement indésirable pour l'impression en R2R et peut avoir pour conséquence de coller la surface du substrat au support de dépôt [2]. Il est important de souligner que la plupart des encres UV photopolymérisables ayant un mécanisme radicalaire sont obtenues à partir de monomères contenant des fonctions acrylates. Les polymères ainsi formés possèdent entre autres de bonnes propriétés mécaniques, une transparence mais également une texture collante qui peut s'avérer être avantageuse pour certaines applications comme les adhésifs mais non désirée dans notre étude [3].

De plus un jaunissement de la couche électrolytique a souvent été observé notamment avec des photopolymères formés à base d'acrylate [4]. Ce jaunissement peut également être causée par les photoamorceurs présents dans l'encre ou bien par des radicaux libres. Ce phénomène peut être évité à condition de ne pas utiliser de lampe mercure UV, qui possède un spectre large en terme de longueurs d'onde activées et qui peut donc avoir comme des réactions indésirables en fonction du polymère [5]. La lampe UV mercure offre toutefois une polymérisation simplifiée en comparaison avec les lampes LEDs ayant un spectre d'émission à une longueur d'onde spécifique, qui sont fortement privilégiées pour des processus de fabrication en milieu industriel dans le but de diminuer la consommation électrique. La photopolymérisation incomplète rendant la couche gluante et le jaunissement limitent l'utilisation de certains photopolymères dans le processus de fabrication d'AE.

Le photopolymère utilisé au cours de ces travaux est un photopolymère composé de fonctions caprolactones qui forment un polyuréthane mais dont la composition exacte est inconnue. Ce photopolymère sera nommé UV Oxé dans la suite de cette thèse. L'UV Oxé mélangé au liquide ionique permet le dépôt d'une couche moins collante et ne jaunissant pas. La proportion entre le liquide ionique et le photopolymère UV sera discutée plus tard au cours de la fabrication des afficheurs.

II. B. Viscosité et rhéologie des encres utilisées

La **Figure 3.2** présente les mesures en rhéologie, viscosité en fonction du cisaillement, qui ont été effectuées sur les différentes encres formulées par nos soins : la couche électrochrome (**Figure 3.2 a**) et la couche électrolytique (**Figure 3.2 b**). Les oxydes ajoutés à l'encre de PEDOT:PSS peuvent avoir un impact sur la viscosité du mélange, en fonction de la nature du pigment, de sa taille et de sa quantité : les viscosités mesurées pour les hybrides P5015 + oxydes (sans propriétés électrochromes) sont légèrement plus faibles. Pour un cisaillement de 1 s^{-1} , la viscosité du PEDOT:PSS vaut 30000 mPa.s alors que celle-ci est de 26000, 28500 et 21500 mPa.s pour le 2 %m R101, 8 %m Y42 et 12 %m R170 respectivement. Cette observation n'a cependant pas d'impact sur le comportement rhéologique de l'encre : le comportement rhéofluidifiant est maintenu pour tous les pigments (non montré sur ces courbes).

L'UV Oxé possède un comportement rhéofluidifiant, une viscosité relativement faible pour une encre de sérigraphie mais suffisamment grande pour être déposée sans risque d'écoulement. Le liquide ionique diminue fortement la viscosité de l'encre UV Oxé : en effet le mélange liquide ionique/UV Oxé possède une viscosité à la limite de l'utilisation pour la sérigraphie (1 Pa.s à 1 s^{-1} alors que la limite basse en sérigraphie est de 0,1 Pa.s) avec comme conséquence des risques d'écoulement à travers les masques de sérigraphie notamment pour un nombre faible de lignes par centimètre. Ces masques sont utiles pour déposer des quantités importantes d'encre en une seule étape notamment utile pour l'électrolyte où des couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur sont visées.

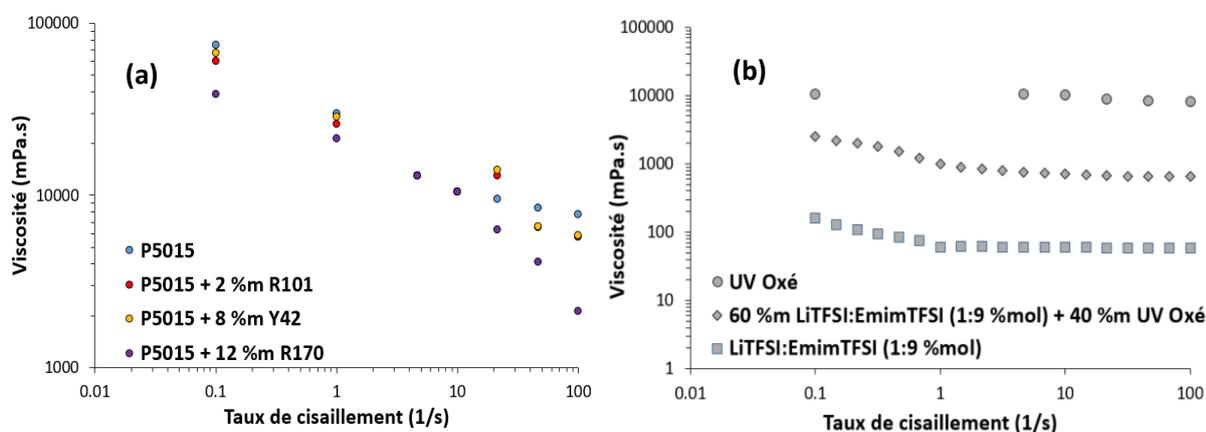


Figure 3.2. Variation de la viscosité de l'encre en fonction du taux de cisaillement pour (a) les encres électrochromes commerciales et modifiées avec des pigments et (b) l'électrolyte, l'encre UV photopolymérisable et le liquide ionique.

II. C. Présentation des différentes architectures verticales

III. C. 1. Afficheurs électrochromes fabriqués en se basant sur les résultats pré-thèse

La première architecture analysée au cours de cette thèse se base sur l'AE comprenant une diode activée via Wi-Fi développé au cours des travaux d'A. Danine [6]. Ces essais ont été réalisés avec l'entreprise Séribase. Contrairement aux travaux précédents pour lesquels l'afficheur était fabriqué par un mélange entre flexographie, doctor blade et assemblage manuel, toutes les couches de ces essais ont été sérigraphiées sur un support PET ayant subi un pré-traitement. La surface active équivaut à 3 cm². La **Figure 3.3** montre l'architecture, les couches utilisées ainsi que le contraste optique et le comportement électrochimique des premiers AEs imprimés.

Cette architecture présente de nombreux défauts : architecture uniquement viable grâce à l'utilisation de PET comme côté transparent, utilisation non concluante de l'oxyde d'étain dopé antimoine (ATO) qui agit comme électrode transparente sous forme d'encre ainsi qu'une architecture où l'électrode d'argent utilisée est visible comme fond atténuant la visibilité du changement de couleur (**Figure 3.3 c**). Le contraste optique obtenu est faible ($\Delta E^* = 2,5$). Plusieurs points ont donc dû être améliorés en se basant sur ces premiers essais : l'amélioration de l'architecture afin d'être adaptée au support papier, l'optimisation du dépôt de l'électrolyte afin de pouvoir déposer d'autres couches sur celui-ci.

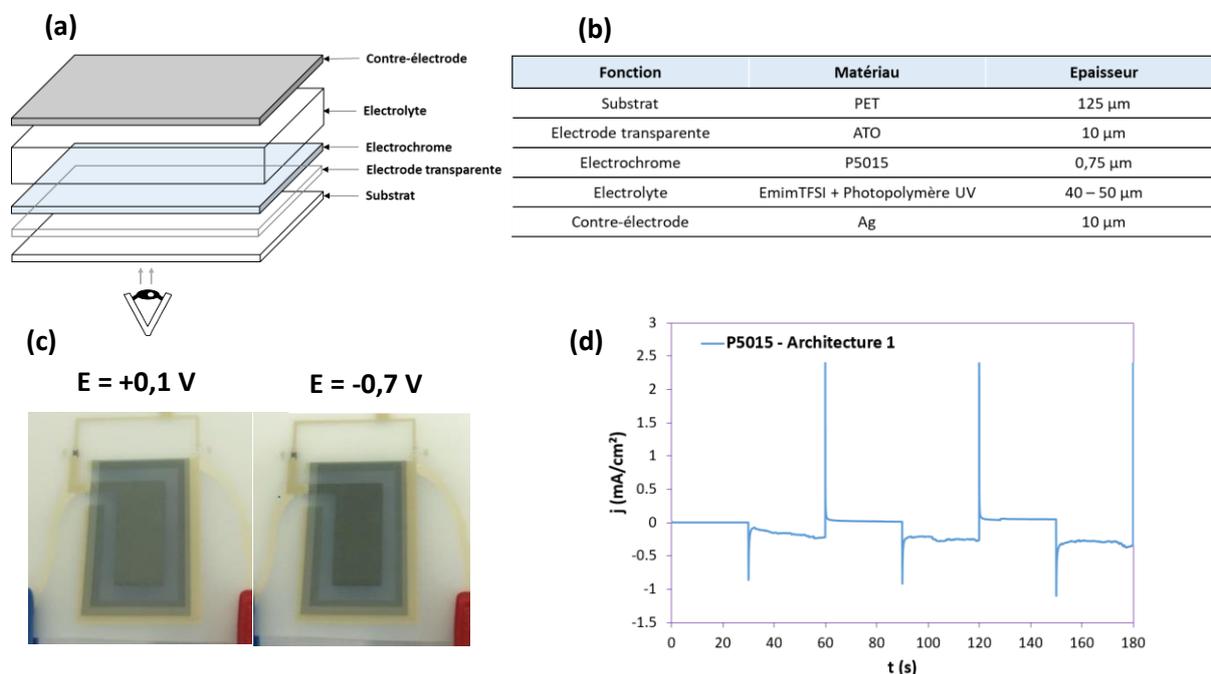


Figure 3.3. (a) Schéma de l'ensemble des couches de l'AE et sens d'observation du changement de couleur. (b) Tableau résumant l'ensemble des dépôts réalisés à partir du substrat PET avec toutes les couches et leurs épaisseurs respectives. (c) Photographies de l'AE à l'état initial ($E = +0,1 \text{ V}$) et à l'état réduit ($E = -0,7 \text{ V}$). (d) Densité de courant mesurée en CA $E = [+0,1 \text{ V}; -0,7 \text{ V}]$ avec $t = 30 \text{ s}$.

Comme il est possible de le voir (**Figure 3.3 d**) des courants de fuite (perte de courant et retour à une densité non nulle aux bornes des électrodes) sont enregistrés à l'état réduit ($E = -0,7 \text{ V}$). Ces courants de fuite sont principalement reliés à une mauvaise interface entre d'une part le P5015 et l'électrolyte et d'autre part la contre-électrode d'argent et l'électrolyte. Ces problèmes d'interface entraînent une photopolymérisation incomplète de l'électrolyte qui est déposé en une seule passe qui résulte en une couche rugueuse, collante au touché et qui se répand sur l'ensemble du substrat.

III. C. 2. Afficheurs électrochromes verticaux à architecture simplifiée

Dans un deuxième temps, une architecture simplifiée (en comparaison de celle présentée en partie III. C. 1.) a été étudiée. Ces afficheurs fabriqués en collaboration avec Arjowiggins dans le cadre du projet européen Supersmart avaient pour but de réaliser le dépôt de l'ensemble des couches, les caractériser et de maîtriser la polymérisation de l'électrolyte. La **Figure 3.4** regroupe l'architecture, les couches utilisées et l'aspect visuel, le comportement électrochimique ainsi que la différence de polymérisation entre deux polymères.

L'architecture de l'AE et le sens d'observation sont présentés sur la **Figure 3.4 a**. L'ensemble des AEs a été imprimé sur une feuille A4 en sérigraphie (**Figure 3.4 b**). Les différentes étapes de fabrication sont résumées sur la **Figure 3.4 c**.

Deux photopolymères ont été mélangés au liquide ionique pour former la couche électrolytique : le premier électrolyte est basé sur une photopolymérisation d'un acrylate (**Figure 3.4 d et e**) et un deuxième électrolyte est basé sur une photopolymérisation d'un oxépanone (ou caprolactone) : l'UV Oxé présenté dans les précédents paragraphes (**Figure 3.4 f**). Les proportions sont les suivantes : 60 %m LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) et 40 %m UV photopolymère. Sur la **Figure 3.4 f**, la couche de PEDOT:PSS déposée sur l'électrolyte est uniforme sur l'ensemble de l'électrolyte. Quant au PEDOT:PSS déposé sur l'électrolyte formé à base d'acrylate, la couche de PEDOT:PSS n'est cette fois-ci pas uniforme (**Figure 3.4 d**) et s'avère encore plus difficile à déposer lorsque la couche électrolytique est plus épaisse (2 passes pour la **Figure 3.4 d** et 3 passes pour la **Figure 3.4 e**). Chaque passe de sérigraphie forme environ $20 \mu\text{m}$ de film avec un masque de 120 L/cm . De plus un jaunissement de l'électrolyte est observé à la suite de la photopolymérisation UV. Ces défauts ne sont pas observés lorsque le photopolymère à base d'oxépanone est utilisé. Ainsi, l'UV Oxé a été choisi pour la construction de l'architecture verticale.

Les densités de courant obtenues sont relativement faibles à cause de la résistance importante du P5015 comme couche d'électrode ($R_{\square} = 500 \Omega/\square$) (**Figure 3.4 f**). Les courants de fuite proviennent d'une combinaison de la moins bonne conductivité de l'électrode et d'une interface PEDOT:PSS - électrolyte à optimiser. Les différences de densités de courant entre les papiers XD et HD peuvent s'expliquer par une absorbance légèrement plus faible pour le substrat HD par rapport au substrat XD pour les couches directement en contact avec le papier. Cependant cette différence reste relativement marginale. L'impression se faisant aussi bien sur les deux types de substrats, le substrat XD sera donc privilégié dans un premier temps en fabrication S2S pour des raisons économiques.

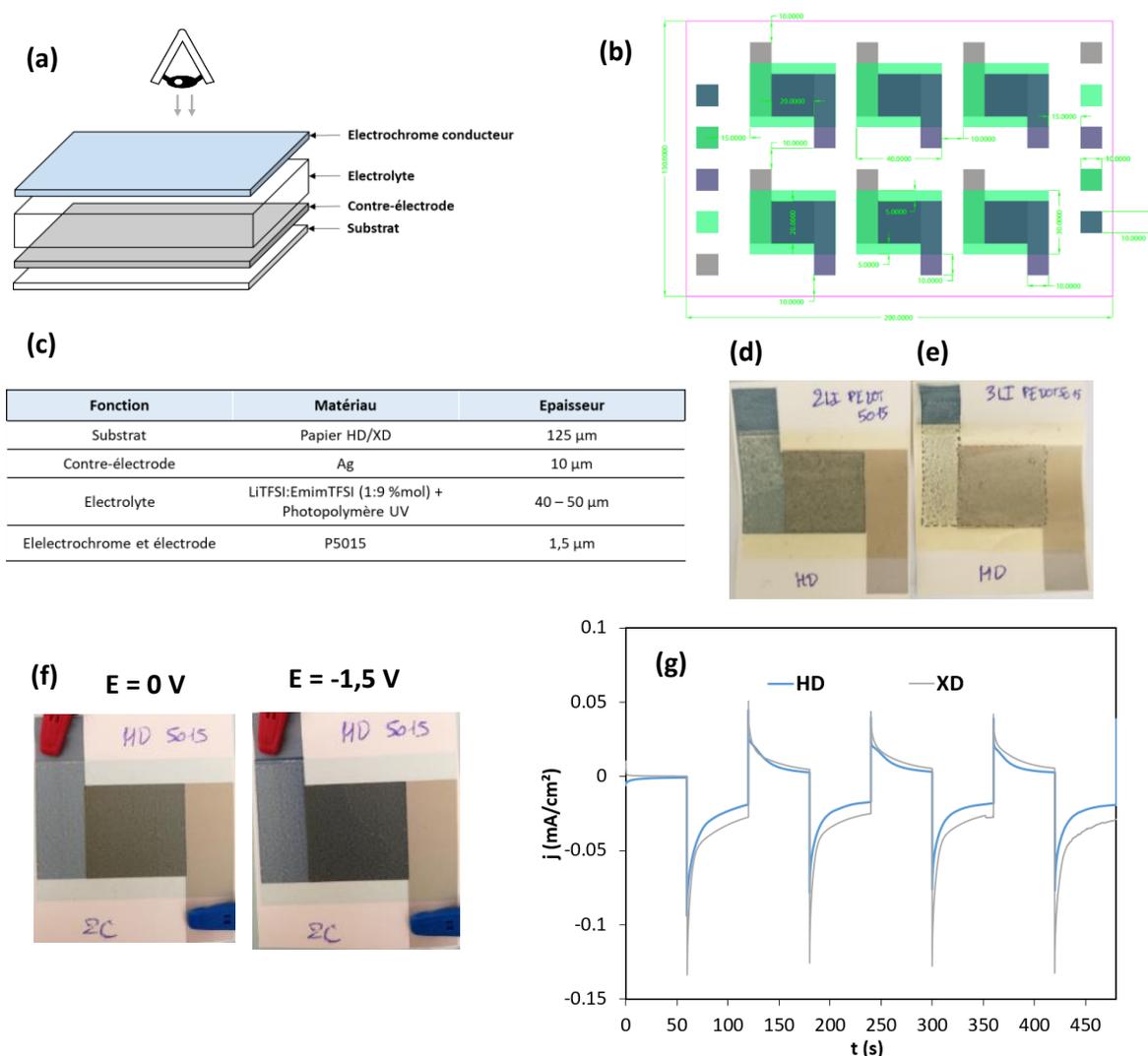


Figure 3.4. (a) Schéma de l'ensemble des couches de l'AE et sens d'observation du changement de couleur (b) Afficheurs imprimés et des couches seules (carrés à gauche et à droite de la feuille) sur une feuille A4. (c) Tableau résumant l'ordre de dépôt réalisé avec les couches déposées et leurs épaisseurs. (d) Aspects visuels de la couche de PEDOT:PSS sur un électrolyte photopolymérisé à base d'acrylate pour 2 couches et (e) pour 3 couches. (f) Photographies de l'AE à l'état initial ($E = 0 \text{ V}$) et à l'état réduit ($E = -1,5 \text{ V}$). (g) Densités de courant mesurées pour les afficheurs construits sur supports HD et XD en CA $E = [0 \text{ V} ; -1,5 \text{ V}]$ avec $t = 60 \text{ s}$ à chaque potentiel.

Le contraste maximum pour l'AE construit avec cette architecture (**Figure 3.4 a**) vaut $\Delta E^* = 6,5$. Ce contraste a été déterminé pour une différence de potentiel $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ avec $t = 60$ secondes à chaque potentiel. Cette faible valeur de contraste et le temps de commutation conséquent sont bien inférieurs par rapport aux valeurs obtenues au cours de la thèse d'A. Danine. Pour une configuration proche, était rapporté une valeur de contraste de 34 pour $E = [0 ; -0,7 \text{ V}]$ avec un temps d'oxydation et de réduction, de 4 et 5 secondes respectivement [7]. De plus cette différence de potentiel pour permettre le changement de couleur a un impact sur l'oxydation de l'argent. Les principaux problèmes de cette architecture sont les suivants : la couleur métallique de la contre-électrode d'argent qui atténue le changement de couleur de la couche électrochrome, une trop grande résistance électronique du PEDOT:PSS en tant qu'électrode, une prise de contact non idéale. De par ces constats, une nouvelle architecture a été conçue.

III. Une nouvelle architecture pour les afficheurs électrochromes

III. A. Préambule

Plusieurs essais ont été réalisés en vue d'éviter la couleur de l'électrode métallique sous la couche de PEDOT:PSS. Cet aspect impacte grandement le changement de couleur et sera discuté dans cette partie. Tout d'abord l'argent constitué de microparticules a été remplacé par des nanofils d'argent ou des grilles métalliques. Nous mentionnerons l'ajout de nanofils d'argent également dans la suite de ce chapitre (III. C. 5).

Pour les grilles métalliques, plusieurs maillages rectilignes ont été testés en variant la quantité de surface non imprimée sur un carré de 1 cm². Cette quantité d'espace non imprimée varie de 0% (correspondant à un carré rempli d'argent) à 95% d'espace libre. La **Figure 3.5** montre un AE construit avec une électrode d'argent sous forme de grille. L'électrode métallique a été déposée en sérigraphie ce qui explique la largeur (300 μm) des pistes formant les grilles. L'argent représente ici 5% de la surface au sein du carré. A notre connaissance il n'existe pas d'étude montrant la possibilité d'obtenir de bonnes propriétés opto-électroniques avec des grilles métalliques déposées en sérigraphie en électrochromisme, même si cela reste envisageable comme c'est le cas pour les cellules solaires organiques [8]. La plupart des études travaillant sur des grilles en électrochromisme utilise le jet d'encre (voir IV. B. 4. a) ou bien la grille est réalisée après dépôt via une étape de structuration (patterning) [9], [10].

Le changement de couleur sur cet afficheur débute au niveau de la superposition entre les grilles métalliques et le PEDOT:PSS car ce sont les chemins de conduction les plus simples. La couleur prend ainsi du temps (plusieurs secondes) à s'uniformiser sur les surfaces non remplies. De plus l'aspect grille est accentué pour le changement de couleur. Cela pourrait être intéressant pour mettre en valeur un motif particulier mais ne semble pas adapté visuellement à un AE en particulier car les problèmes d'oxydation liés à l'argent vont également apparaître pour cette configuration (la différence de potentiel appliquée à nouveau est plus élevée que le potentiel redox de l'argent).

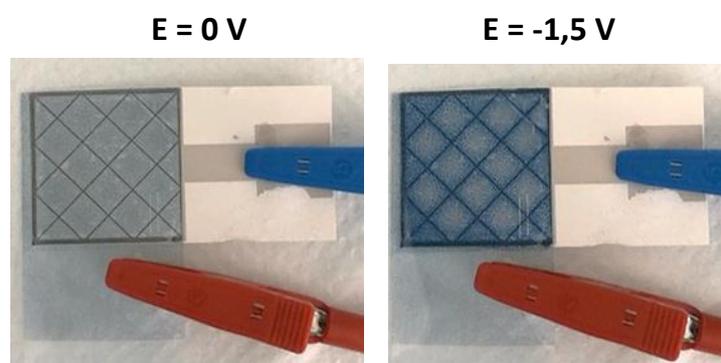


Figure 3.5. Aspects visuels aux premiers cycles des AE fabriqués à base d'une grille d'argent (95% d'espace libre) pour $E = 0$ V et $E = -1,5$ V. Afficheur construit selon : Papier/Ag/ 60 %m LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + 40 %m PMMA/P5015/PET.

III. A. 1. Présentation de l'architecture

La nouvelle architecture proposée fait l'objet d'une demande de brevet. Elle combine un mélange d'éléments propres à l'architecture verticale (superposition de l'ensemble des couches les unes sur les autres) et coplanaire (couche électrochrome directement déposée sur le substrat). La conception de cette architecture est venue du fait que comme présenté dans la partie III. C. 2, la couche électrochrome est superposée à la contre-électrode métallique qui par conséquent assombrit la couche de PEDOT:PSS aux états initiaux et réduits, rendant le changement de couleur plus difficile à observer. Le but est ici d'avoir le fond blanc du papier comme fond d'afficheur, en d'autres termes que la couche électrochrome ne soit superposée à aucune autre couche. Pour ce faire, les deux électrodes possèdent une ouverture, nommée « fenêtre d'observation ».

La **Figure 3.6** schématise cette nouvelle architecture. Cette dernière peut être déclinée en deux formats en fonction des matériaux utilisés et de l'opacité possible de l'électrolyte ou du substrat. Les conditions d'observation du changement de couleur sont mentionnées dans la légende. Pour plus de simplicité dans la suite de la thèse, nous nommerons l'architecture visible en **Figure 3.6 a**, architecture A et celle visible en **Figure 3.6 b**, architecture B. Bien que l'architecture B ait été « découverte » avant A, la dénomination architecture A pour la couche électrochrome déposée directement sur le substrat, et donc avant l'électrolyte, sera préférée car cette architecture sera la plus étudiée jusqu'à la fin du manuscrit.

Cette nouvelle architecture présente plusieurs avantages : utilisation d'un unique substrat pouvant être du papier, il n'est pas nécessaire d'avoir une électrode transparente ce qui peut s'avérer optimal pour l'impression de toutes les couches. Cette façon de construire l'afficheur peut être déclinée en de nombreuses formes.

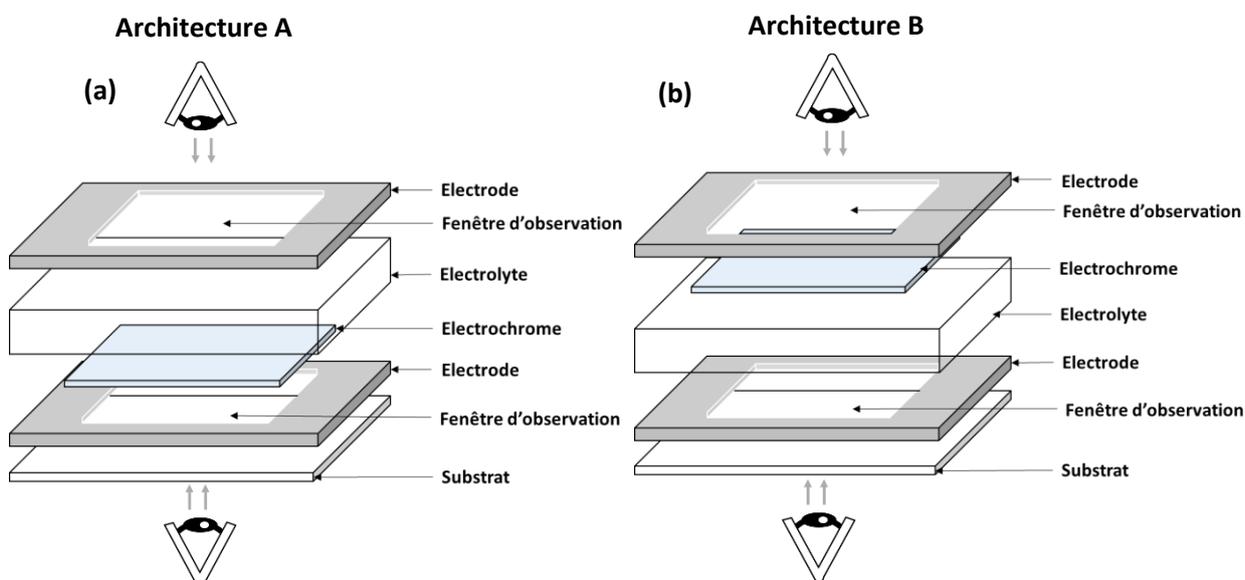


Figure 3.6. Schémas de la nouvelle architecture proposée pour les AEs avec deux possibilités pour le dépôt de la couche électrochrome (a) avant le dépôt de l'électrolyte et (b) après le dépôt de l'électrolyte. Pour (a) le changement de couleur peut être observé par le haut si l'électrolyte est transparent et par le bas si le substrat est transparent. Pour (b), le changement de couleur peut être observé par le bas si le substrat et l'électrolyte sont transparents.

III. A. 2. Matériaux pour cette nouvelle architecture

Les matériaux qui ont été utilisés au cours de ces travaux pour cette nouvelle architecture représentent le socle de l'amélioration de l'afficheur (**Tableau 3.3**). Dans ce cas, le processus de fabrication indiqué est relié à l'architecture A. En inversant l'étape Electrochrome/Electrolyte, nous obtenons le processus de fabrication de l'architecture B.

Fonction	Matériaux	Surface imprimée	Epaisseur	Résistance
Substrat	Papier XD/HD	/	90/120 μm	/
Electrode	Argent	4 cm^2	10 μm	$\text{m}\Omega/\square$
Electrode (opt. pour B)	Carbone	4 cm^2	8 μm	250 Ω/\square
Electrochrome	PEDOT:PSS	2,25 cm^2	1 μm	500 Ω/\square
Electrolyte	60 %m LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + 40 %m UV Oxé	9 cm^2	< 30 μm	$\text{M}\Omega/\square$
Electrode	Argent	4 cm^2	10 μm	$\text{m}\Omega/\square$

Tableau 3.1. Récapitulatif des matériaux et leurs caractéristiques pour la construction de la nouvelle architecture pour les AEs.

III. B. Caractéristiques des architectures

III. B. 1. Architecture B

La preuve de concept a premièrement été réalisée sur l'architecture B, pour laquelle le dépôt de la couche électrochrome est réalisé sur la couche électrolytique. Pour la première fois, les densités de courant sont stables avec des valeurs supérieures à 5 mA/cm^2 à la fois en oxydation ($E = 0 \text{ V}$) et en réduction ($E = -1,5 \text{ V}$) (**Figure 3.7 a**).

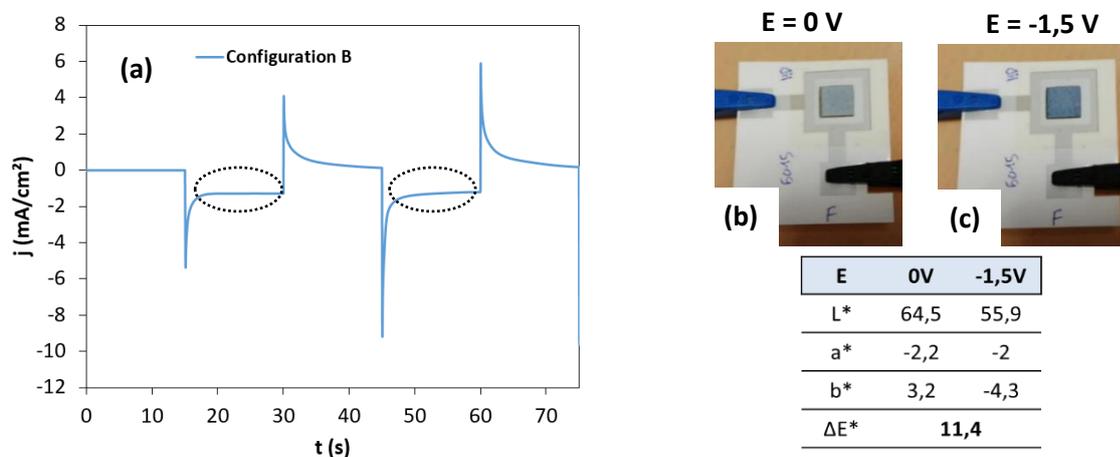


Figure 3.7. (a) Caractérisation de l'architecture B. CA avec $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ avec $t = 15$ secondes pendant 2 cycles. Les cercles indiquent les courants de fuite avec une densité de courant mesurée non nulle. Photographies de l'AE à (b) $E = 0 \text{ V}$ et (c) $E = -1,5 \text{ V}$. Le résumé des données de chromaticité entre les deux états est indiqué dans le tableau.

Enfin, grâce à cette architecture, seul l'électrolyte transparent est présent sous la couche de PEDOT:PSS, ainsi le changement de couleur pour une surface de 1 cm^2 est bien visible entre les deux états en moins de 5 secondes avec un contraste optique de 11,4 (**Figure 3.7 b et c**). Le PEDOT:PSS a cependant une qualité de dépôt relativement pauvre à cause de la rugosité importante de l'électrolyte et des courants de fuite sont induits par de mauvaises interfaces entre l'électrolyte et l'électrode d'une part et l'électrochrome d'une autre part.

III. B. 2. Architecture A

Afin de réaliser la preuve de concept de l'architecture A, une encre de carbone (mélange entre graphite et noir de carbone) a dû être employée sur la couche d'argent. Cette couche d'une épaisseur de $8 \mu\text{m}$ possède une résistance 1000 fois plus élevée en comparaison à l'argent, dont la valeur à l'état de couche seule atteint $25 \text{ m}\Omega/\square$. En contrepartie, il permet d'améliorer l'interface entre l'électrode et l'électrolyte résultant en une suppression des courants de fuite en comparaison avec l'architecture B (**Figure 3.8 a**). En premier lieu, l'utilisation du carbone a été pensée comme protection anti-corrosion de l'argent lorsqu'une différence de potentiel importante est appliquée.

Un contraste optique de 14,1 (vs 11,4 pour B) a été obtenu entre l'état oxydé à $E = 0 \text{ V}$ (**Figure 3.8 b**) et l'état réduit à $E = -1,5 \text{ V}$ (**Figure 3.8 c**) grâce à une meilleure qualité de dépôt du PEDOT:PSS sur une surface moins rugueuse (directement sur le substrat en papier) en comparaison avec un dépôt sur l'électrolyte.

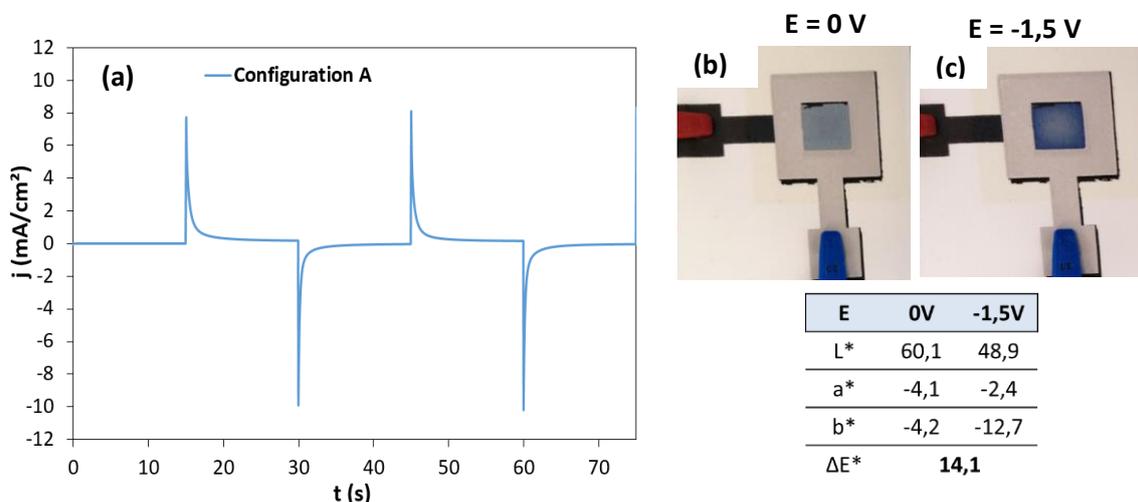


Figure 3.8. (a) Caractérisation de l'architecture A. CA avec $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ avec $t = 15$ seconds pendant 2 cycles. Photographies de l'AE à (b) $E = 0 \text{ V}$ et (c) $E = -1,5 \text{ V}$. Le résumé des données de chromaticité entre les deux états est résumé dans le tableau.

III. C. Amélioration de la nouvelle architecture

A ce stade une autre formulation de PEDOT:PSS a été utilisée et sauf indication contraire sera utilisée dans la suite de la thèse : le EL-P3165 (abrégé P3165) de l'entreprise AGFA. Cette formulation est moins concentrée en PEDOT:PSS, les couches ainsi déposées sont transparentes/légèrement bleutées à l'état initial en comparaison à une même épaisseur déposée avec le P5015. La différence des paramètres de chromaticité, à l'état initial du P3165 ($L^* = 74,5$; $a^* = -3,3$ et $b^* = 7,8$) et P5015 ($L^* = 60,1$, $a^* = -4,1$, $b^* = -4,2$) montre un paramètre L^* plus faible et un b^* négatif pour P5015.

Ainsi avec le P3165, une meilleure distinction des couleurs est possible entre l'état initial et l'état réduit grâce au changement de couleur du transparent au bleu, comme nous le verrons dans les prochains paragraphes.

III. C. 1. Influence de la couche de carbone

III. C. 1. a. Impact sur les caractéristiques

Pour l'architecture A (**Figure 3.9**), la couche de carbone a été déposée selon trois conditions : uniquement au niveau de la contre-électrode (courbe orange), uniquement au niveau de l'électrode de travail (courbe violette avec une densité de courant faible, quasiment nulle) et à la fois au niveau de l'électrode de travail et la contre-électrode (courbe bleue identique à la **Figure 3.8**).

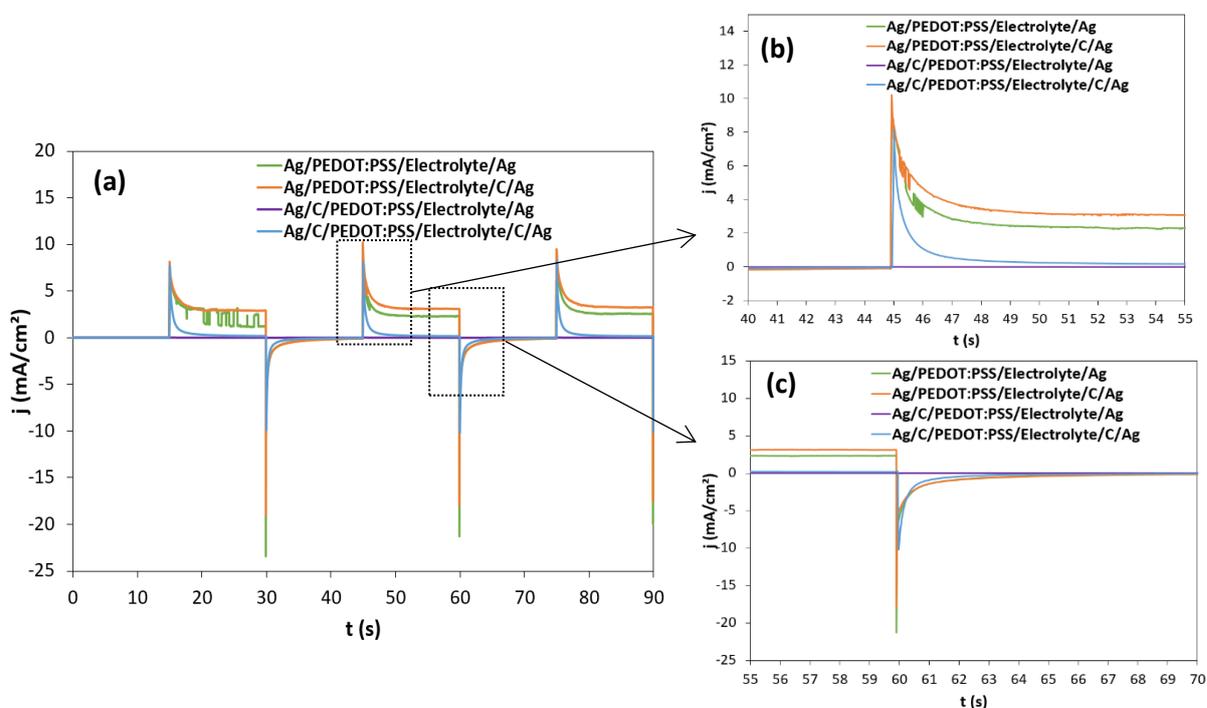


Figure 3.9. (a) Comparaison des performances en CA avec $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ pendant $t = 15$ secondes sur 3 cycles avec l'ajout de la couche de carbone à différents niveaux dans l'architecture. (b) Focus sur l'oxydation $E = 0 \text{ V}$. (c) Focus sur la réduction $E = -1,5 \text{ V}$.

Les 3 architectures sont visibles dans le **Glossaire**. L'architecture A, sans carbone a été utilisée comme référence (courbe verte). Tout d'abord, lorsque le carbone est uniquement utilisé au niveau de l'électrode de travail (ET), aucune valeur de densité de courant n'a pu être mesurée soulignant la nécessité d'avoir le carbone également au niveau de la contre-électrode (CE). Même si une densité de courant peut être mesurée sans carbone ou lorsque celui-ci est présent au niveau de la CE, aucun changement de couleur n'est observé. Des courants de fuite élevés sont également enregistrés soulignant les mauvaises interfaces liées probablement au dépôt de la CE sur l'électrolyte. De plus, du point de vue de la stabilité, l'argent peut être impacté par son environnement et par les ions présents dans l'électrolyte contrairement à l'électrode de carbone qui ne s'oxyde pas, ce dernier matériau offre donc plus de stabilité à l'AE [11]. Uniquement la configuration présentant à la fois une couche de carbone au niveau de l'ET et la CE semble donner des performances intéressantes, sans courant de fuite et un contraste optique supérieur à 14 associé à un changement de couleur rapide (quelques secondes). La qualité de l'interface entre l'ET et l'électrolyte (Electrolyte/PEDOT:PSS/Carbone) semble être prédominante afin d'améliorer la cinétique et la visibilité du changement de couleur. Toutefois cette interface est également largement dépendante de l'interface de la CE qui va permettre ou non le fonctionnement de l'afficheur.

III. C. 1. b. Impact sur l'oxydation de l'afficheur

La **Figure 3.10** présente quatre afficheurs avec des conditions de fabrications différentes. Deux sont construits selon l'architecture B (**Figure 3.10 a et b**), les deux autres sont construits selon l'architecture A (**Figure 3. 10 c et d**). Après 3 cycles en CA avec $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ pendant $t = 15$ secondes à chaque potentiel et un repos d'une semaine, l'afficheur sans électrode de carbone montre des signes importants d'oxydation de l'argent qui se diffuse dans l'électrolyte (**Figure 3.10 a**). Cet aspect brunâtre, est également visible pour l'architecture B avec une couche de carbone au niveau de l'électrode de travail (**Figure 3.10 b**). L'architecture A n'est pas épargnée par l'oxydation de l'argent car si le carbone est utilisé uniquement au niveau de la contre-électrode, l'oxydation est visible sur la piste d'argent (**Figure 3.10 c**). Enfin lorsqu'une couche de carbone est présente au niveau de l'électrode de travail et au niveau de la contre-électrode, aucun signe d'oxydation de l'argent n'est visible (**Figure 3.10 d**). L'oxydation de l'argent peut avoir un impact sur l'aspect visuel de l'afficheur mais également sur son fonctionnement à long terme. Pour l'AE où le carbone est à la fois utilisé sur l'électrode de travail et sur la contre-électrode, aucune dégradation n'est visible après plus d'une cinquantaine de cycles. Le carbone remplit ainsi correctement son rôle de protection contre la corrosion sur l'architecture A tout en assurant le bon fonctionnement de l'afficheur.

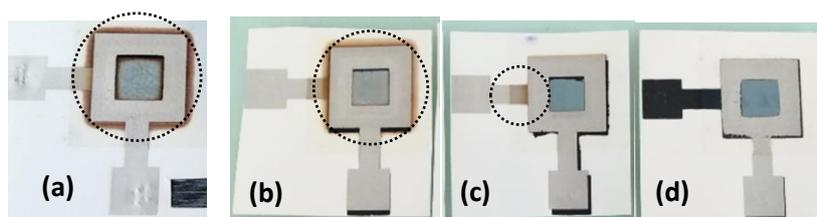


Figure 3.10. Aspect visuel des AE 2 semaines après avoir été testés en CA avec $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ pendant $t = 15$ secondes sur 3 cycles. Les cercles noirs indiquent l'oxydation de l'électrode. (a) Architecture B sans carbone, (b) architecture B avec carbone uniquement sur l'électrode de travail, (c) architecture A avec carbone sur la contre-électrode et (d) architecture A avec carbone sur l'électrode de travail et sur la contre-électrode.

III. C. 1. b. i. Afficheur fabriqué avec une seule électrode d'argent et sans électrode d'argent

Comme démontré dans la partie III. C. 4. a. i., pour un bon fonctionnement le carbone doit être présent à la fois à la contre-électrode et à l'électrode de travail. Les AEs étaient alors toujours fabriqués en présence d'argent sur les deux électrodes (A1). Nous allons voir dans la suite s'il est possible de réaliser des AEs en supprimant une couche d'argent au niveau de la contre-électrode (A2) voir sur les deux électrodes (A3). Les performances électrochimiques ainsi que l'aspect visuel des afficheurs ainsi fabriqués sont présentés sur la **Figure 3.11**. La forme des afficheurs a également été modifiée d'un carré initialement à un cercle, pour un meilleur rendu visuel et un changement de couleur sans effet de bord.

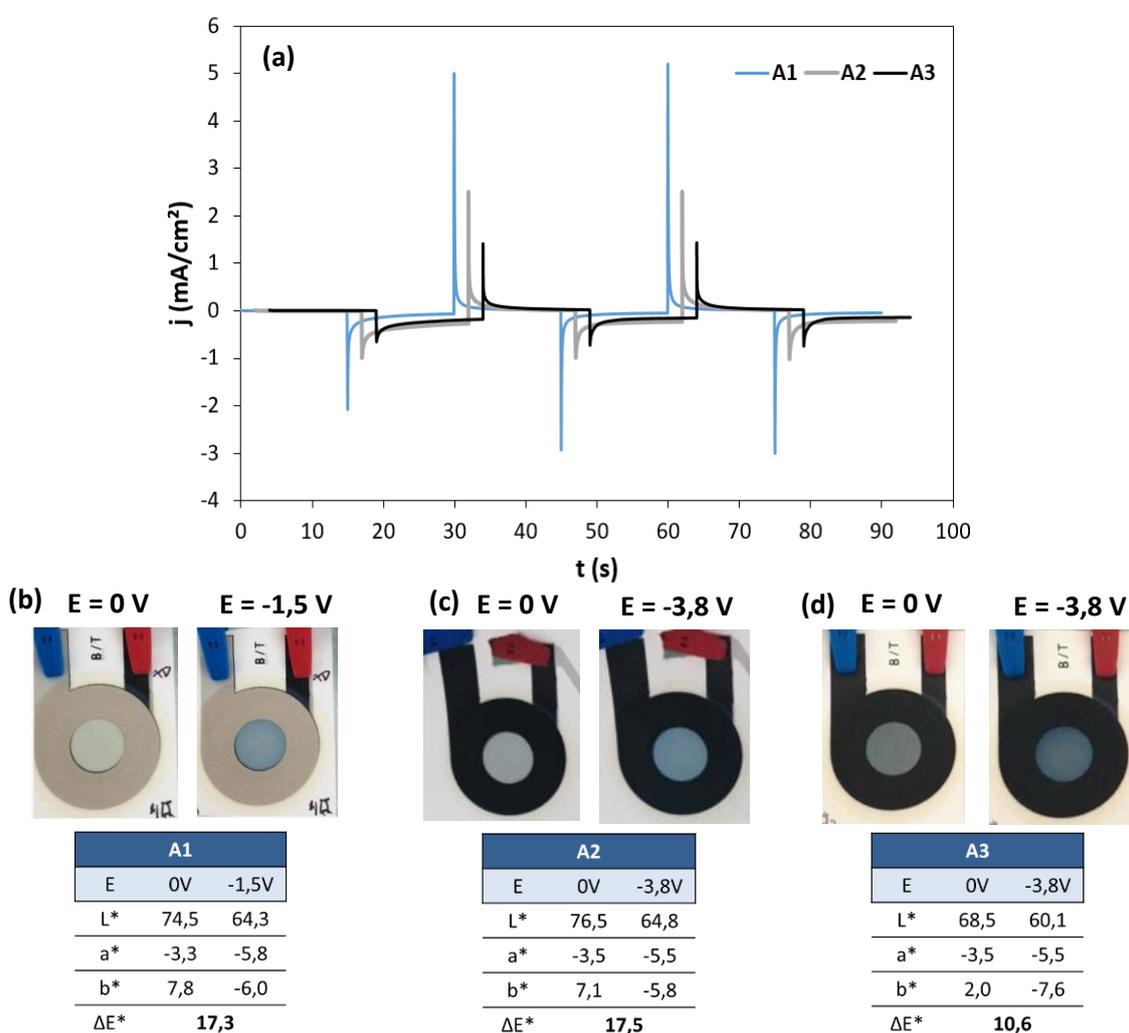


Figure 3.11. (a) CVs pour les trois différentes architectures A1, A2 et A3. L'afficheur A1 a été cyclé à $E = [0 ; -1,5 \text{ V}]$ pendant 15 secondes à chaque potentiel tandis que les afficheurs A2 et A3 ont été cyclés à $E = [0 ; -3,8 \text{ V}]$ pendant 15 secondes à chaque potentiel. Le temps de démarrage de chaque mesure est décalé pour faciliter la lisibilité du graphique. (b) Photographies de A1 à $E = 0 \text{ V}$ (gauche) et $E = -1,5 \text{ V}$ (droite). (c) Photographies de A2 à $E = 0 \text{ V}$ (gauche) et $E = -3,8 \text{ V}$ (droite). (d) Photographies de A3 à $E = 0 \text{ V}$ (gauche) et $E = -3,8 \text{ V}$ (droite) ainsi que les paramètres colorimétriques associés aux états initiaux et réduits pour toutes les configurations.

Les caractéristiques électrochimiques sont différentes pour les trois architectures. Des densités de courant plus élevées sont enregistrées pour A1 avec peu ou pas de courant de fuite. Cette densité de courant diminue lorsque la résistance de l'électrode augmente par exemple lorsque la contre-électrode n'est plus que constituée de carbone (A2) et encore davantage lorsqu'aucune électrode métallique n'est présente dans le système (A3). De plus les configurations A2 et A3, montrent des courants de fuite en particulier au cours de la réduction. Cette observation souligne l'importance de la conductivité des électrodes dans le système et donc des limites d'utilisation de l'encre carbone comme électrode seule. Il est important également de souligner que pour les systèmes A2 et A3, une différence de potentiel plus importante doit être appliquée, celle-ci s'élève à 3,8 V contrairement à 1,5 V pour la configuration A1. La plus faible conductivité du carbone est responsable de l'augmentation du potentiel à appliquer pour activer le changement de couleur du PEDOT:PSS.

Ces 3 configurations seront étudiées au cours de ce chapitre en fonction des résultats attendus : A1 pour de meilleures performances, A2 pour un état intermédiaire entre performance et simplification de l'architecture et A3 pour simplifier l'architecture pour caractériser certains paramètres de l'afficheur. Les 3 architectures sont résumées dans le **Glossaire**.

III. C. 1. b. ii. Fonctionnement des afficheurs pour les architectures A1, A2 et A3

Les afficheurs ont également été testés en présence d'une antenne et d'une puce pour observer si le changement de couleur pouvait se réaliser uniquement grâce à la fonctionnalité NFC d'un téléphone ou d'un lecteur dédié. La puce a été sélectionnée via le projet européen Supersmart et est supposée délivrer une tension de 3,8 V. Les trois architectures (A1, A2 et A3) ont été testées via le NFC d'un smartphone (Huawei P Smart 2019) en les ayant au préalable connectés à une antenne sur laquelle a été déposée une puce. Sur la **Figure 3.12**, la différence de potentiel délivrée à l'afficheur est possible pour les architectures A2 et A3 : en effet la valeur varie de 0 V approximativement à -3,8 V en une seconde.

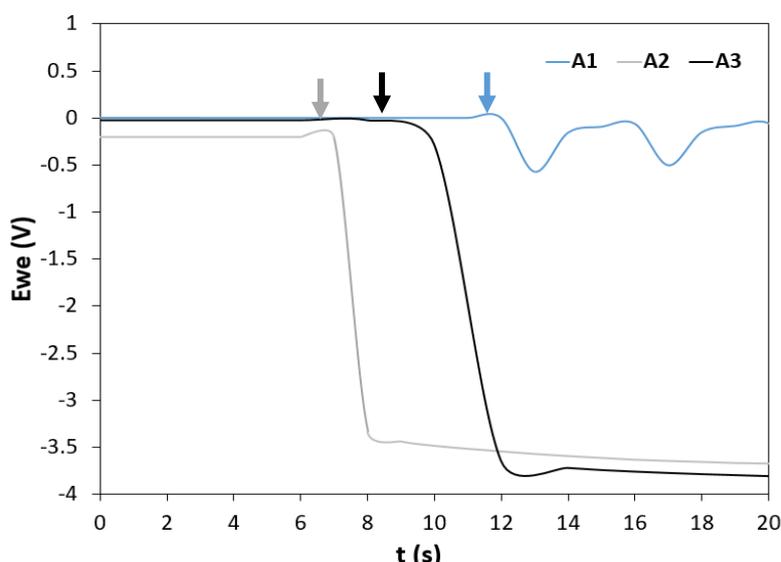


Figure 3.12. Différence de potentiel entre les deux électrodes pouvant être mesurée pour A1, A2 et A3. Les flèches indiquent le moment où la puce NFC a été détectée par le smartphone.

Cependant pour l'architecture A1, une différence de potentiel instable est délivrée avec une détection de la puce difficile voire impossible avec un smartphone. Cette observation est pour le moment inexpliquée. Il semblerait qu'une fois la puce détectée pour la première fois ou lorsque la différence de potentiel est appliquée manuellement grâce à un potentiostat initialement, la détection de la puce se fasse plus aisément avec un smartphone. Nous supposons qu'un potentiel seuil doit être atteint pour l'architecture A1 pour que la puce soit détectée. Toujours est-il que la puce choisie pour le projet peut délivrer une différence de potentiel bien en dessus du potentiel seuil pour la configuration A1.

Nous pouvons imaginer au cours de futurs essais, l'utilisation d'une autre paire antenne/puce pour des raisons de coût et pour délivrer une tension plus faible. Ainsi par cette observation et dans les conditions actuelles, la configuration A2 semble être la plus pertinente pour la construction d'AEs tout imprimés, reliés à une puce et une antenne NFC. Cette partie sera décrite de façon plus détaillée au cours du **Chapitre 4**.

III. C. 2. Etude de l'électrolyte pour la nouvelle architecture

Pour rappel, le dépôt incluant la photopolymérisation de l'électrolyte est l'étape la plus compliquée dans la fabrication des AEs. L'épaisseur de l'électrolyte a un rôle clef dans l'uniformité et la visibilité du changement de couleur. Dans cette partie, les proportions de liquides ioniques en fonction de l'encre UV Oxé sont également discutées. Les résultats présentés proviennent de l'utilisation des trois architectures (A1, A2 et A3).

III. C. 2. a. Variation d'épaisseur avec une composition similaire

Nous avons pu remarquer que l'épaisseur de l'électrolyte pouvait avoir un impact important à la fois sur les performances mais également sur le processus de fabrication. En effet, plus l'épaisseur visée est importante, plus il y aura d'étapes de fabrication nécessaires et inévitablement la couche de PEDOT:PSS sera exposée à une dose d'UV plus élevée, pouvant potentiellement la dégrader (pour l'architecture A). Une même proportion d'éléments actifs dans l'électrolyte a été maintenue pour cette étude comme présenté précédemment (**Tableau 3.1**), ainsi l'électrolyte est composé à 60 %m LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) et 40 %m UV Oxé. L'électrolyte a été déposé à l'aide d'un masque de sérigraphie de 90 L/cm. Ainsi pour une épaisseur de 30 μm , deux étapes de dépôt et photopolymérisation sont nécessaires (2 LI) alors que quatre sont nécessaires (4 LI) pour une épaisseur de 50 μm . Les deux afficheurs ont été encapsulés par le diélectrique UV Oxé au niveau du substrat et au sommet de l'afficheur (B/T).

La réponse électrochimique (**Figure 3.13 a**) montre des densités de courant 2 et 1,5 fois moins importantes aux états oxydés et réduits respectivement lorsque l'électrolyte possède une épaisseur de 30 μm au lieu de 50 μm . Le changement de couleur de l'afficheur 4 LI apparaît uniforme sur l'ensemble de la surface après 5 secondes à $E = -1,5 \text{ V}$ (**Figure 3.13 b et c**) alors qu'il débute de l'extérieur vers l'intérieur du cercle mais ne s'uniformise pas sur toute la surface électrochrome pour un électrolyte plus fin (30 μm), même après 15 secondes à $E = -1,5 \text{ V}$ (**Figure 3.13 d et e**).

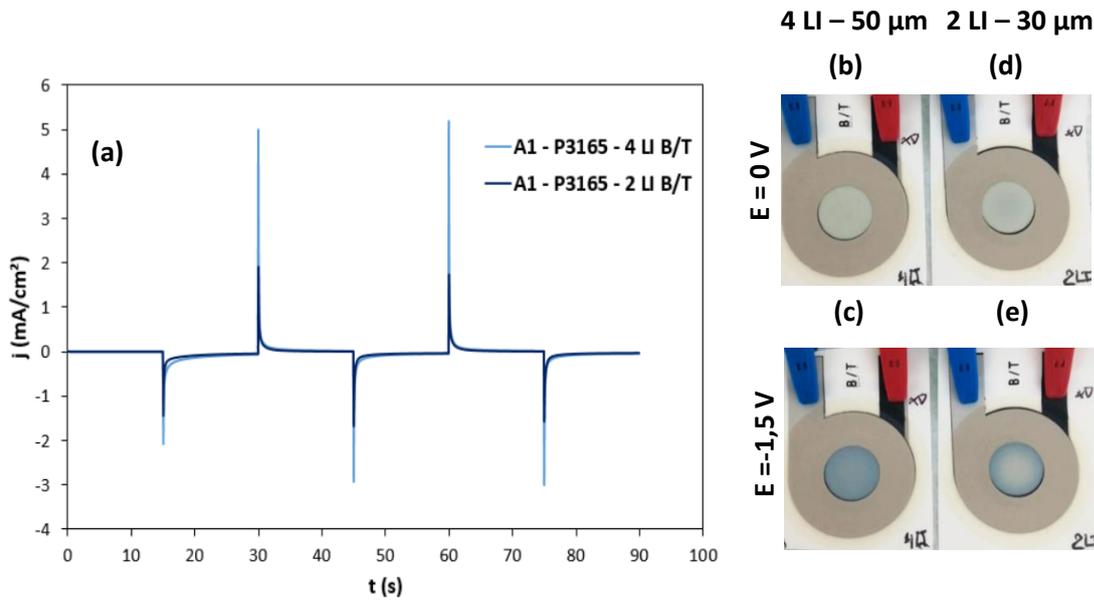


Figure 3.13. Impact de l'épaisseur de l'électrolyte sur l'uniformité du changement de couleur avec (a) CA avec $E = 0\text{ V}$ et $E = -1,5\text{ V}$, 3 cycles pour $t = 15$ secondes à chaque potentiel (b) l'état initial ($E = 0\text{ V}$) pour 4 dépôts d'électrolyte, (d) l'état initial ($E = 0\text{ V}$) pour 2 dépôts d'électrolyte (c) l'état réduit ($E = -1,5\text{ V}$) pour 4 dépôts d'électrolyte et (e) l'état réduit pour 2 dépôts d'électrolyte. Les AEs ont été photographiés après 15 secondes à un potentiel donné.

Lorsque la couche électrolyte est trop épaisse, le changement de couleur peut également être impacté notamment en présence d'une encapsulation et pour la configuration A2 où l'argent n'est pas présent au niveau de la contre-électrode comme nous le verrons dans le paragraphe III. C. 4. b.

L'épaisseur de l'électrolyte a donc un rôle primordial sur le contraste, la vitesse de changement de couleur ainsi que son uniformisation sur toute la surface active (**Figure 3.14**). En effet une épaisseur de l'électrolyte trop importante ($100\text{ }\mu\text{m}$) aura un impact sur la visibilité du changement de couleur avec un contraste mesuré uniquement de 10,6 (**Figure 3.14 b**) alors qu'une épaisseur trop faible ($30\text{ }\mu\text{m}$) ne permettra pas un changement de couleur uniforme. La fourchette d'épaisseur optimale est estimée être entre 40 et $90\text{ }\mu\text{m}$ d'après les masques utilisés pour cette formulation spécifique d'électrolyte.

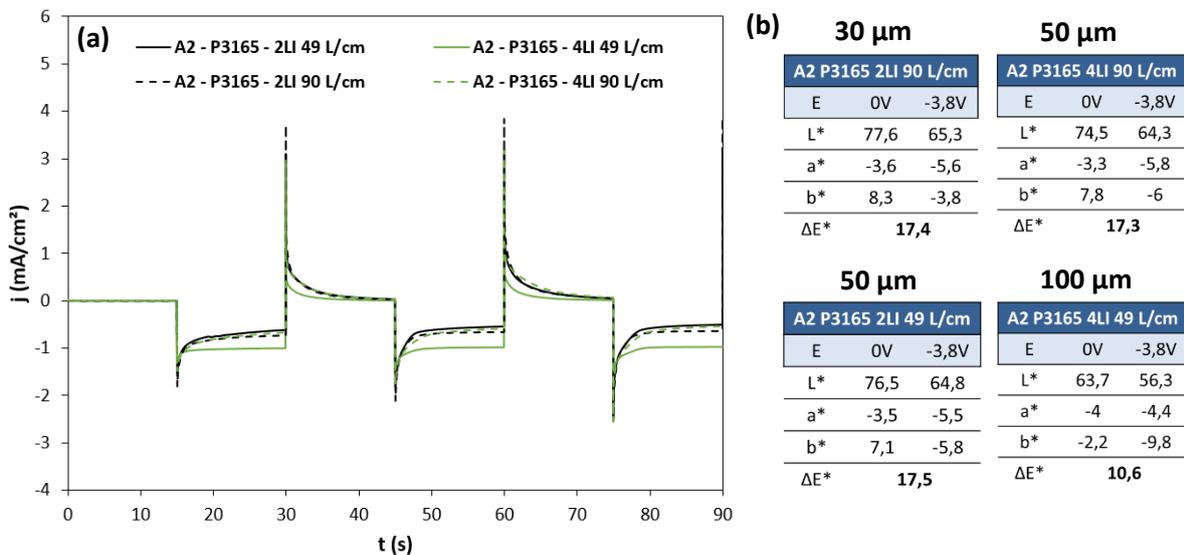


Figure 3.14. (a) CA des afficheurs A2 en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte avec $E = 0\text{ V}$ et $E = -3,8\text{ V}$, 3 cycles pour $t = 15$ secondes à chaque potentiel et (b) la mesure colorimétrique en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte.

III. C. 2. b. Gradient de concentration de l'électrolyte

Afin de faciliter le processus de fabrication des AEs, des variations de proportions massiques au sein de l'électrolyte ont été testées. En effet, de prime abord nous pouvons penser qu'une augmentation de la quantité de liquide ionique dans le mélange aurait un impact positif sur la conductivité ionique de l'électrolyte et donc diminuerait le temps de commutation. Cependant une augmentation de la proportion de liquide ionique a également un impact négatif sur le processus de fabrication. Premièrement, l'augmentation de la proportion de liquide ionique diminue la viscosité de l'encre, celle-ci a donc plus de mal à être déposée en quantité importante (pour former des couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur) en une passe notamment avec des ouvertures de maille plus larges (49 L/cm) pour lesquelles des écoulements incontrôlés sont attendus. Deuxièmement, plus la proportion de liquide ionique est élevée dans le mélange électrolytique, plus l'étape de photopolymérisation de la couche sera difficile et ainsi plus il sera compliqué de déposer une couche uniforme en impression sur l'électrolyte. Cet aspect pourrait avoir comme conséquence une mauvaise qualité d'interfaces entre les électrodes et la couche électrolytique.

De ce fait, et notamment pour améliorer la processabilité d'impression, des gradients de concentration de l'électrolyte ont été testés avec une configuration A3 (**Figure 3.15 a**), la couche de carbone est donc la seule électrode dans cette étude. Cette configuration a été choisie par soucis d'économie de matériau et non parce qu'elle offrait les meilleures performances. Nous pouvons nous attendre à ce qu'une augmentation des performances sur A3, augmente également les performances sur A1 et A2. Les proportions massiques suivantes (LI:UV %m) ont été testées :

- E1 : 60:40 (LI:UV %m)
- E2 : 20:80 (LI:UV %m)
- UV : 0:100 (LI:UV %m)

Ainsi si le gradient testé est E1/E2, cela signifie que la première couche électrolyte a une composition 60:40 (LI:UV %m) tandis que la deuxième a une composition 20:80 (LI:UV %m). L'ensemble des dépôts a été réalisé grâce à un masque de sérigraphie 49 L/cm.

La variation du contraste optique a été mesurée chaque seconde en comparant la valeur des paramètres L^* , a^* , b^* à un instant « t » aux valeurs à $t = 0$ (initial) (**Figure 3.15 b**). Des valeurs de contraste similaires sont enregistrées pour E1/E1 (Référence), E1/E2 ainsi que E1/E1/E2. En effet seule une légère différence de vitesse de changement de couleur d'une seconde peut être mesurée pour l'afficheur E1/E2 avant d'atteindre une valeur de contraste satisfaisante supérieure à 10 en 3 secondes. Cette couche électrolytique présente les mêmes caractéristiques électrochimiques en CA en comparaison avec E1/E1 et E1/E1/E2 (**Figure 3.15 c**). Ainsi il est possible de faciliter le processus de fabrication des afficheurs en combinant deux concentrations électrolytiques sans altérer les caractéristiques colorimétriques.

Les deux configurations E1/UV et E1/E1/UV permettent également un changement de couleur de l'AE. Ces configurations ont été testées afin de réduire une étape de fabrication en combinant la dernière couche de l'électrolyte à celle de l'encapsulation. Bien que ces afficheurs semblent fonctionner, les densités de courant mesurées sont au moins trois fois plus faibles ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ vs $1,5 \text{ mA/cm}^2$) à cause de la faible conductivité ionique de la couche UV Oxé. Le contraste optique est également deux fois moins important pour un même intervalle de temps de 15 secondes. De plus le retour à une couleur

initiale lorsque $E = 0 \text{ V}$ est appliqué semble long pour l'afficheur E1/UV, ce qui explique pourquoi celui obtient de meilleure performance après 3 cycles par rapport à E1/E1/UV avec un contraste maximum supérieur à 10. En effet ces afficheurs n'ont pas le temps de revenir totalement à leur état initial, au fur et à mesure des cycles ils ont donc tendance à se colorer de plus en plus par rapport à l'état initial.

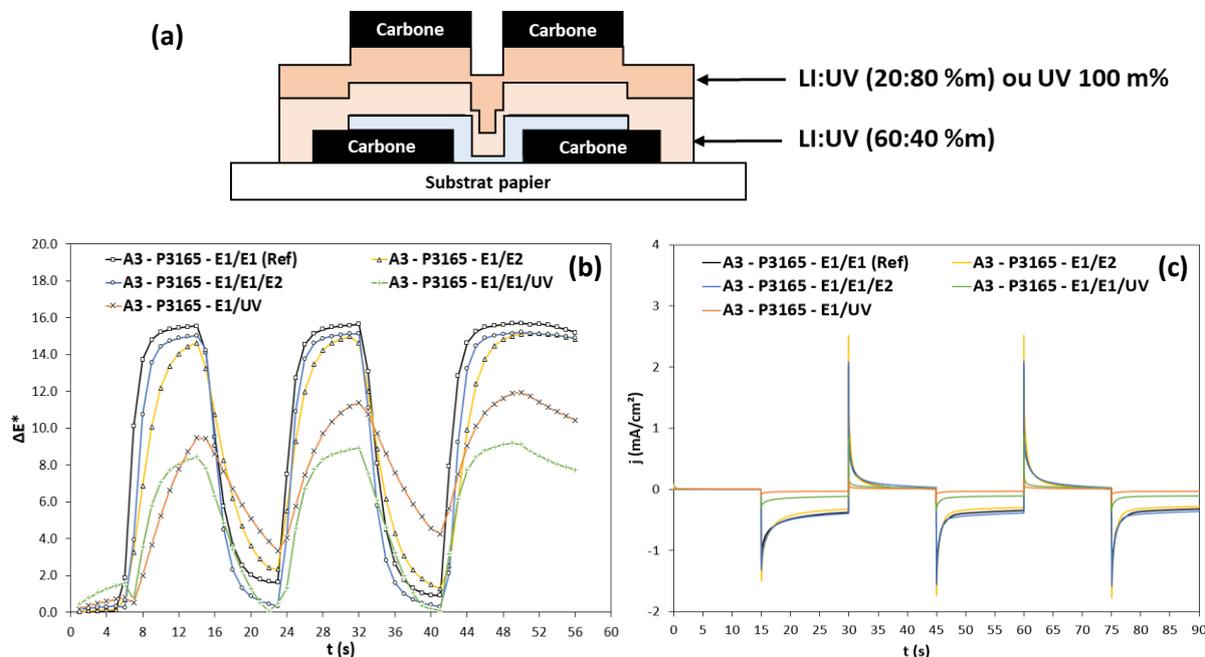


Figure 3.15. (a) Schéma de la configuration pour laquelle l'électrolyte est composé de gradients de concentration entre liquide ionique et photopolymère UV. La couche bleue représente le PEDOT:PSS. (b) Mesure du contraste optique chaque seconde en rapport avec l'état colorimétrique initial dans les mêmes conditions que (c) CA avec $E = 0 \text{ V}$ et $E = -3,8 \text{ V}$, 3 cycles pour $t = 15$ secondes à chaque potentiel.

Pour les configurations E1/UV et E1/E1/UV, l'aspect visuel de la surface électrochrome est plus sombre associé à des valeurs de L^* inférieures à 60 et des valeurs de b^* proche de 0 alors que la valeur de L^* est supérieure à 70 pour les 3 autres configurations (E1/E1, E1/E2 et E1/E1/E2) avec des valeurs de b^* proche de 5. Ainsi en plus d'avoir un contraste plus élevé le changement de couleur est plus rapide lorsqu'au moins une des couches qui compose l'électrolyte contient du liquide ionique (composition E1 et E2). Des afficheurs n'ayant que E2 comme composition de l'électrolyte ont également été réalisés. Cependant ces afficheurs, à cause d'une conductivité ionique insuffisante ne changeaient pas de couleur. La composition E1/E2 (compositions UV:LI %m (40:60)/(80:20)) pour l'électrolyte sera donc privilégiée dans la fabrication des afficheurs à grande échelle. Ce gradient sera utilisé lors des essais en S2S et R2R décrits dans le **Chapitre 4**.

III. C. 3. Modification de la couleur du matériau électrochrome

Dans le **Chapitre 2**, une solution originale pour modifier la couleur du matériau électrochrome a été montrée aussi bien sur des films électrochromes cyclés en 3 électrodes que sur des afficheurs fabriqués en laboratoire : l'ajout de pigment inorganique ne possédant pas de propriétés électrochromes comme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ou bien des pigments azoïques. Des encres basées sur la formulation P5015 et

P5015 + 2 %m R101 ont donc été préparées pour des dépôts en sérigraphie avec l'architecture A1 entièrement imprimée. L'encre P5015 a été choisie car elle possède une conductivité légèrement supérieure par rapport à P3165, permettant de pallier la résistance apportée par les oxydes. La **Figure 3.16** montre les densités de courant et l'aspect visuel associés au changement de couleur pour l'architecture A1 composée de P5015 et de P5015 + 2 %m R101, les deux couches électrochromes ont une épaisseur d'environ 1 μm .

Comme décrit dans le chapitre précédent, pour cette architecture P5015 + 2 %m R101 n'a pas d'impact négatif sur les densités de courant mesurées (**Figure 3.16 a**). Le rendu visuel du film obtenu et le changement de couleur possible entre l'état initial (rougeâtre) et l'état réduit (bleu foncé) pour cette encre est différent du P5015 qui se limite à une nuance de bleu (**Figure 3.16 b et c**). Le passage de l'état oxydé à réduit pour le film modifié P5015 + 2 %m R101 se fait en 4 secondes pour une surface 1 cm^2 , avec un changement de couleur progressif, phénomène également observé pour P5015. Même si le contraste optique obtenu est à peine plus faible pour l'hybride (16,4 pour P5015 et 15,6 pour P5015 + 2 %m R101) cela ne traduit pas entièrement le changement de couleur qui nous apparaît plus visible pour P5015 + 2 %m R101. Cette observation nous montre les limites quant à l'utilisation des paramètres L^* , a^* , b^* comme mesure de contraste et la difficulté de quantifier le changement de couleur. C'est pour cela que d'autres paramètres de chromaticité pourraient être envisagés (L^* , c^* , h^*).

La modification de l'encre de PEDOT:PSS n'est donc pas limitée à des essais en laboratoire : des afficheurs à l'échelle industrielle peuvent donc être imprimés grâce aux modifications de formulation. Cet aspect est un avantage important pour la personnalisation des AEs en fonction de la demande sans modifier la nature chimique du polymère conducteur électrochrome. Cette formulation est également compatible avec l'architecture A2 pour laquelle le changement de couleur est légèrement plus long mais le contraste optique est similaire pour une même surface. Les essais n'ont pas été réalisés sur l'architecture A3, nous pouvons toutefois nous attendre à des afficheurs fonctionnels même si nous pouvons nous attendre à un temps de commutation plus long. De futurs essais peuvent être envisagés afin de tester la validité de l'ensemble des encres présenté au cours du **Chapitre 2** y compris l'hybride PEDOT:PSS - V_2O_5 .

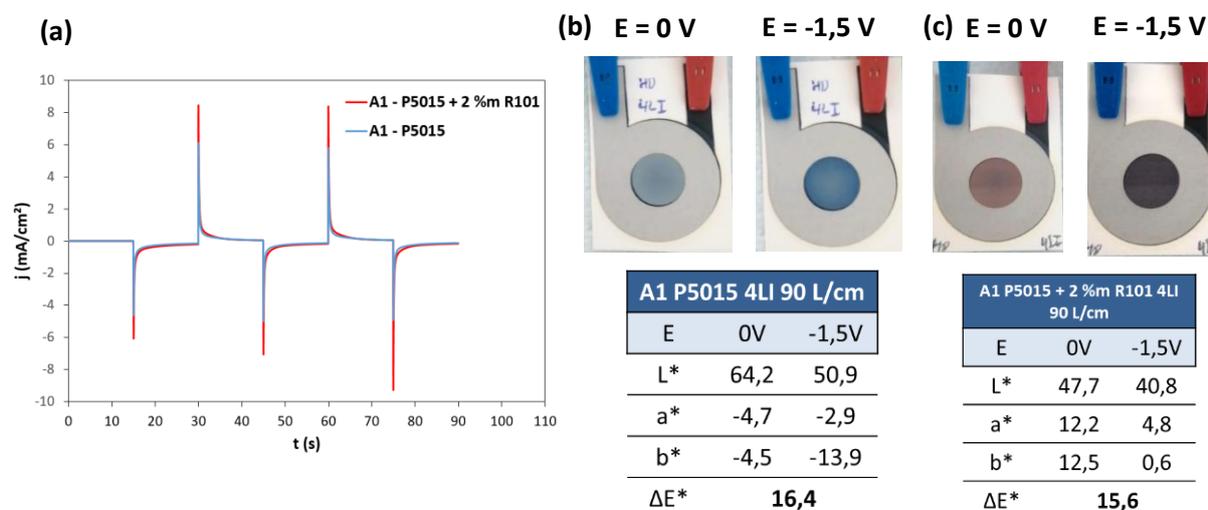


Figure 3.16. Comparaison de deux afficheurs A1 avec P5015 utilisé comme matériau électrochrome et P5015 modifié avec 2 %m R101. (a) CA avec $E = 0 \text{ V}$ et $E = -1,5 \text{ V}$, 3 cycles pour $t = 15$ secondes à chaque potentiel. (b) Aspect visuel de P5015 sans encapsulation et paramètres colorimètres entre l'état oxydé ($E = 0 \text{ V}$) et l'état réduit ($E = -1,5 \text{ V}$). (c) Aspect visuel de P5015 avec 2 %m R101 sans encapsulation et paramètres colorimétriques entre l'état oxydé ($E = 0 \text{ V}$) et l'état réduit ($E = -1,5 \text{ V}$).

III. C. 4. Impact de l'encapsulation

III. C. 4. a. Avantages de l'encapsulation

L'encapsulation (UV Oxé) possède un double rôle, elle permet d'une part la fabrication des AEs et d'autre part d'obtenir des performances électrochromes stables après plusieurs mois. Cette encapsulation est appliquée à la fois sur le substrat avant la fabrication de l'AE et en tant que dernière couche pour le protéger de l'environnement extérieur (humidité, UV...). Dans un premier temps, l'encapsulation permet d'empêcher l'écoulement de l'électrolyte au niveau du substrat papier sur lequel l'afficheur est imprimé ou d'un autre substrat (par transfert en R2R par exemple) car sa polymérisation ne peut pas être complète (film légèrement taquant après la polymérisation UV). Outre les questions de processus de fabrication, cette couche permet de protéger l'AE de son environnement. En effet, le PEDOT:PSS, dû à l'excès de PSS et sa formulation aqueuse, est hydrophile. L'humidité de l'air peut donc avoir un impact sur sa conductivité électronique et ionique [12]. Différents afficheurs ont été construits avec et sans encapsulation en se basant sur l'architecture A2 et du P5015 (sans ajout d'oxyde). Ils ont été cyclés entre 0 V et -3,8 V pendant 15 secondes initialement et 3 mois après leur fabrication, les paramètres colorimétriques sont regroupés sur la **Figure 3.17 a et b**. Entre ces deux événements, les afficheurs n'ont pas été testés et sont restés 3 mois à l'abri de la lumière. L'absence d'encapsulation entraîne une perte de plus de moitié du contraste de l'AE (17,6 vs 7,6) alors que pour l'afficheur encapsulé, le contraste optique est resté constant 3 mois après le premier essai (17,2 vs 16,7). Le mécanisme de dégradation du contraste optique n'est pour le moment pas connu et il est également important de souligner que cette étude a été réalisée sur un faible nombre d'afficheurs (inférieur à 10) car la plupart des afficheurs imprimés au cours de cette étude présentent une encapsulation. Il serait intéressant de réaliser une étude complète de la durée de vie des AEs en chambre climatique avec des conditions de vieillissement accéléré (température, humidité, grand nombre de cycles...) sur plus d'une cinquantaine d'échantillons afin de d'évaluer le mécanisme de dégradation et la durée de vie des AEs construits. Toutefois il nous semble important de souligner que cette encapsulation semble préserver les performances initiales des afficheurs pendant quelques mois dans les conditions normales d'utilisation visées par l'application d'une étiquette anti-contrefaçon.

Malgré les différentes étapes de photopolymérisation et ce notamment à cause du liquide ionique, l'électrolyte est en général toujours taquant, entraînant une tendance à l'écoulement et à la propagation du liquide ionique sur le substrat papier. Des annotations au stylo à billes ont été ajoutées sur la face verso des AEs (**Figure 3.17 c et d**). Après plusieurs jours lorsqu'aucune encapsulation n'est présente en tant que première couche de l'afficheur, l'écoulement de l'encre du stylo est visible et se répartit sur l'ensemble de la surface de l'AE (**Figure 3.17 c**). Lorsqu'une encapsulation a été déposée sur le substrat papier, celle-ci semble également aider à la non diffusion du liquide ionique au sein du substrat sur lequel est construit l'afficheur (**Figure 3.17 d**). La couche d'UV Oxé permet donc de limiter la migration d'espèce sur le substrat.

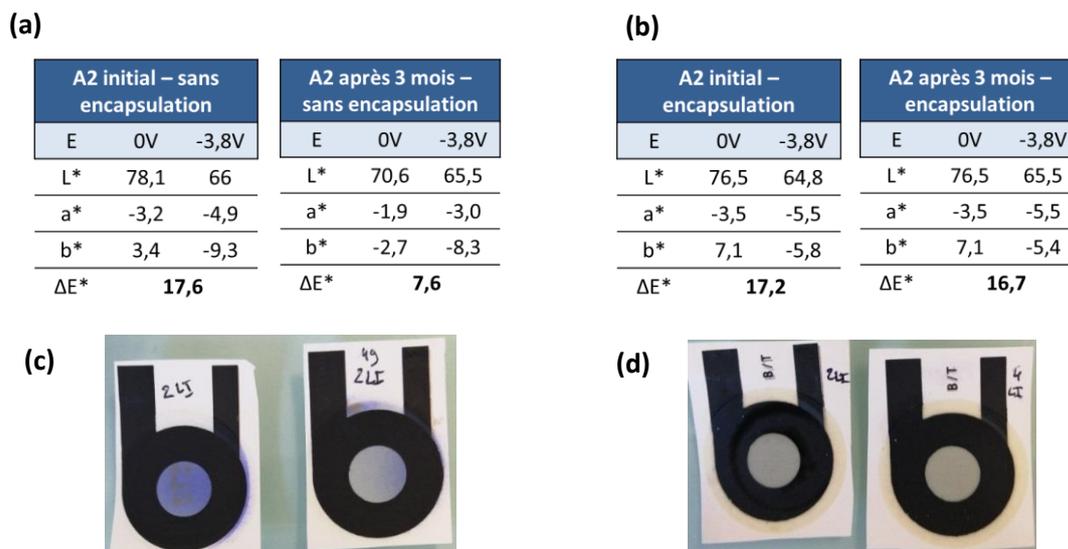


Figure 3.17. Impact de l'encapsulation avec (a) la variation des données colorimétriques entre (a) un afficheur A2 sans encapsulation et (b) un afficheur A2 avec encapsulation. Photographies d'afficheurs indépendants (non utilisés pour l'étude de vieillissement) avec (c) l'écoulement d'une encre au verso de la feuille pour deux AEs sans encapsulation et (d) comparaison avec deux AEs avec encapsulation.

III. C. 4. b. Inconvénient de l'encapsulation

L'ajout de l'encapsulation peut toutefois avoir un impact négatif sur le changement de couleur des films électrochromes en particulier lorsque celui-ci est un hybride formé de P5015 + 2 %m R101. Pour la configuration A1, c'est-à-dire pour la meilleure conductivité de la contre-électrode, l'encapsulation n'impacte pas le changement de couleur que ce soit pour un film P5015 ou un film hybride. Cependant, pour la configuration A2, des densités de courant moins importantes sont obtenues pour le film encapsulé (**Figure 3.18 a**) associé à un film qui nécessite plus de temps pour retourner à son état original lorsque $E = 0 \text{ V}$ est appliqué. De plus le contraste optique mesuré pour un afficheur non encapsulé (**Figure 3.18 b**) est plus important que lorsque l'afficheur est encapsulé (**Figure 3.18 c**) notamment car la répartition de la couleur sur l'ensemble de la surface est moins uniforme rappelant le résultat obtenu précédemment en lien avec l'épaisseur de l'électrolyte (**Figure 3.13**). Il est probable que la couche d'UV Oxé servant d'encapsulation, déposée directement sur l'électrolyte affecte cette dernière qui n'est pas polymérisée à 100% lorsque plusieurs couches sont déposées les unes à la suite des autres. Ainsi l'interface entre l'électrolyte et la contre-électrode de carbone est modifiée. La conductivité étant relativement limitée avec l'électrode de carbone, le transfert de charge se fait alors plus lentement. L'encapsulation apporte un lot d'avantages bien plus importants dans la durée et dans le processus de fabrication en comparaison avec le point négatif souligné qui concerne la réversibilité rapide du système pour la configuration A2. Il est important de préciser que ces avantages sont dépendants du système et de l'application visée. Ainsi pour des applications nécessitant un changement de couleur fréquent, la recherche d'une nouvelle encapsulation doit être envisagée.

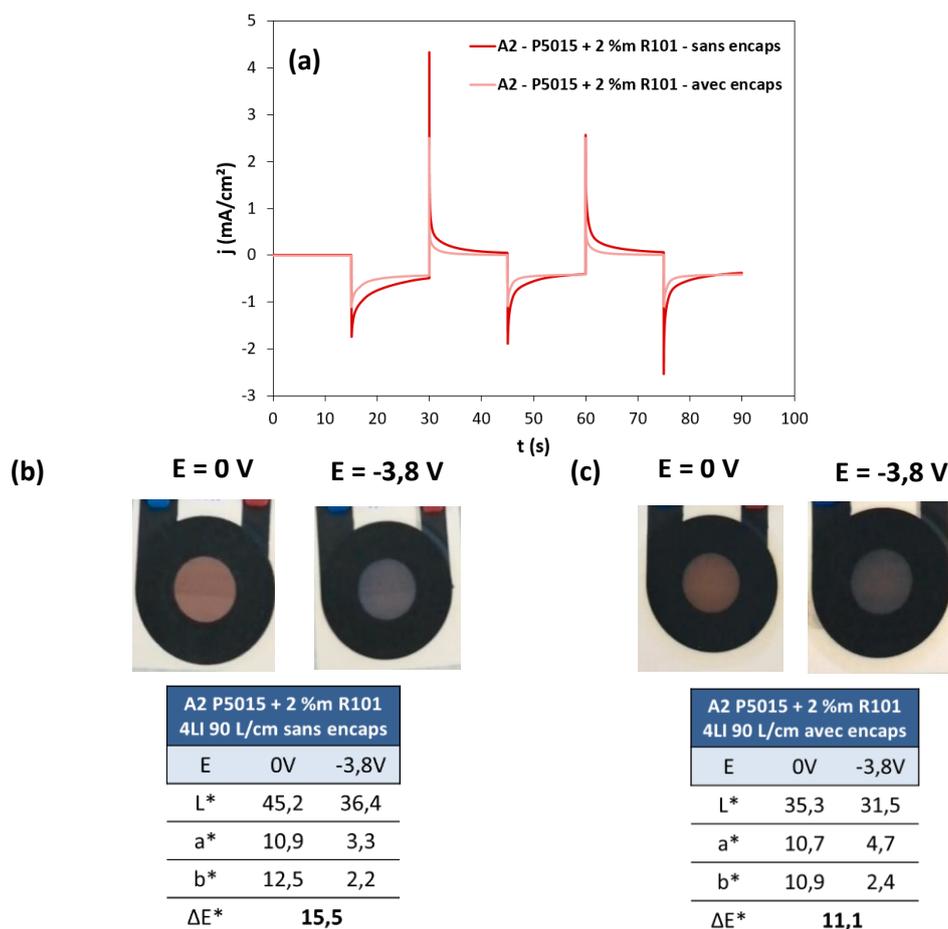


Figure 3.18. Comparaison de l'ajout d'une encapsulation pour la configuration A2 avec P5015 + 2 %m R101 comme couche active. (a) CA avec $E = 0\text{ V}$ et $E = -3,8\text{ V}$, 3 cycles pour $t = 15$ secondes à chaque potentiel. (b) Aspect visuel de P5015 sans encapsulation et paramètres colorimétriques entre l'état oxydé ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -1,5\text{ V}$). (c) Aspect visuel de P5015 avec 2 %m R101 et paramètres colorimétriques entre l'état oxydé ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -1,5\text{ V}$).

III. C. 5. Utilisation de nanofils d'argent

L'utilisation de nanofils d'argent en tant qu'électrode transparente est une alternative prometteuse à l'emploi d'autres électrodes transparentes en particulier en sérigraphie car des formulations existent déjà à l'échelle industrielle. Des couches de nanofils d'argent ont été testées en tant qu'électrode seule, précédemment à la conception de la nouvelle architecture, sans présenter le succès escompté (résultat non présenté ici). En effet, la résistance des couches déposées était supérieure à $100\ \Omega/\square$, les nanofils d'argent montraient un comportement relativement instable avec une dégradation rapide après plusieurs cyclages électrochimiques, même en respectant les bornes de stabilité de l'argent.

Les nanofils d'argent furent testés à nouveau dans l'architecture A2 (**Figure 3.19**). La couche à base de nanofils d'argent, a été déposée avant celle de PEDOT:PSS, en tant qu'ET, en tant que CE et à la fois en tant que CE et ET. La couche de nanofils d'argent possède la même surface que le PEDOT:PSS, le même motif a été utilisé pour ces deux couches (masque de sérigraphie 120 L/cm). La couche de nanofils d'argent possède donc une épaisseur une fois séchée de quelques microns.

L'électrolyte est composé de plusieurs concentrations en liquide ionique (voir partie III. C. 4. b. ii).

Plusieurs observations peuvent être faites sur l'intégration des nanofils d'argent :

- En tant que CE, la couche de nanofils d'argent a un impact négatif sur la colorimétrie et sur le changement de couleur avec une diminution du contraste de 5 points.
- Au cours du premier cycle donc du premier changement de couleur, l'afficheur construit sans nanofils d'argent possède le meilleur contraste au bout de 10 secondes avec une valeur de 17 atteinte en 4 secondes. Les AEs contenant des nanofils d'argent adoptent un contraste moins élevé avec une valeur maximale de 12 lorsque la couche de nanofils d'argent est utilisée en tant que CE. Les valeurs de contraste obtenues avec l'utilisation des nanofils d'argent en ET et ET + CE sont proches de la valeur obtenue en CE.
- En tant qu'ET, la couche de nanofils d'argent a un impact positif sur le contraste optique, le deuxième cycle permet d'atteindre un contraste proche de 25 alors que l'afficheur référence sans nanofils d'argent stagne à une valeur inférieure à 20 tout au long des 3 cycles étudiés. Enfin au cours du 3^{ème} et du dernier cycle une valeur palier de 29 est atteinte lorsque les nanofils d'argent sont utilisés uniquement en tant qu'ET. Comme souligné précédemment, en tant que contre-électrode, la couche de nanofils d'argent n'est pas tout à fait transparente, le changement de couleur est donc atténué.

La différence de couleur entre l'état initial et après 3 cycles est importante lorsque les nanofils d'argent sont utilisés en tant ET (**Figure 3.19 b**) par rapport à une architecture sans nanofils d'argent (**Figure 3.19 c**). Les nanofils d'argent montrent toutefois des signes d'oxydation (**Figure 3.19 d**) en comparaison avec un afficheur de référence (**Figure 3.19 e**). En effet, pour ces afficheurs, après avoir été cyclés 200 fois en continu, les nanofils d'argent apparaissent totalement brunis à cause du potentiel appliqué au système ($E = -3,8 \text{ V}$). Le changement de couleur peut toujours se voir légèrement ($\Delta E^* = 7,5$) même si celui-ci est bien inférieur à l'afficheur de référence pour lequel la valeur de contraste n'a pas évolué au cours du temps après 200 cycles ($\Delta E^* = 17,6$).

Cette étude démontre que des améliorations en terme de contraste optique peuvent directement être liées à l'électrode de travail sans modifier le PEDOT:PSS. Le potentiel appliqué pour activer le changement de couleur est toutefois un frein quant à l'utilisation de cette couche de nanofils d'argent sur le long terme à cause de son oxydation. Pour pallier cette limitation, des recherches sont menées à l'échelle laboratoire en encapsulant les nanofils d'argent par de l'oxyde de zinc déposé par atomic layer deposition [13] ou encore grâce au dépôt d'une couche de graphène [14].

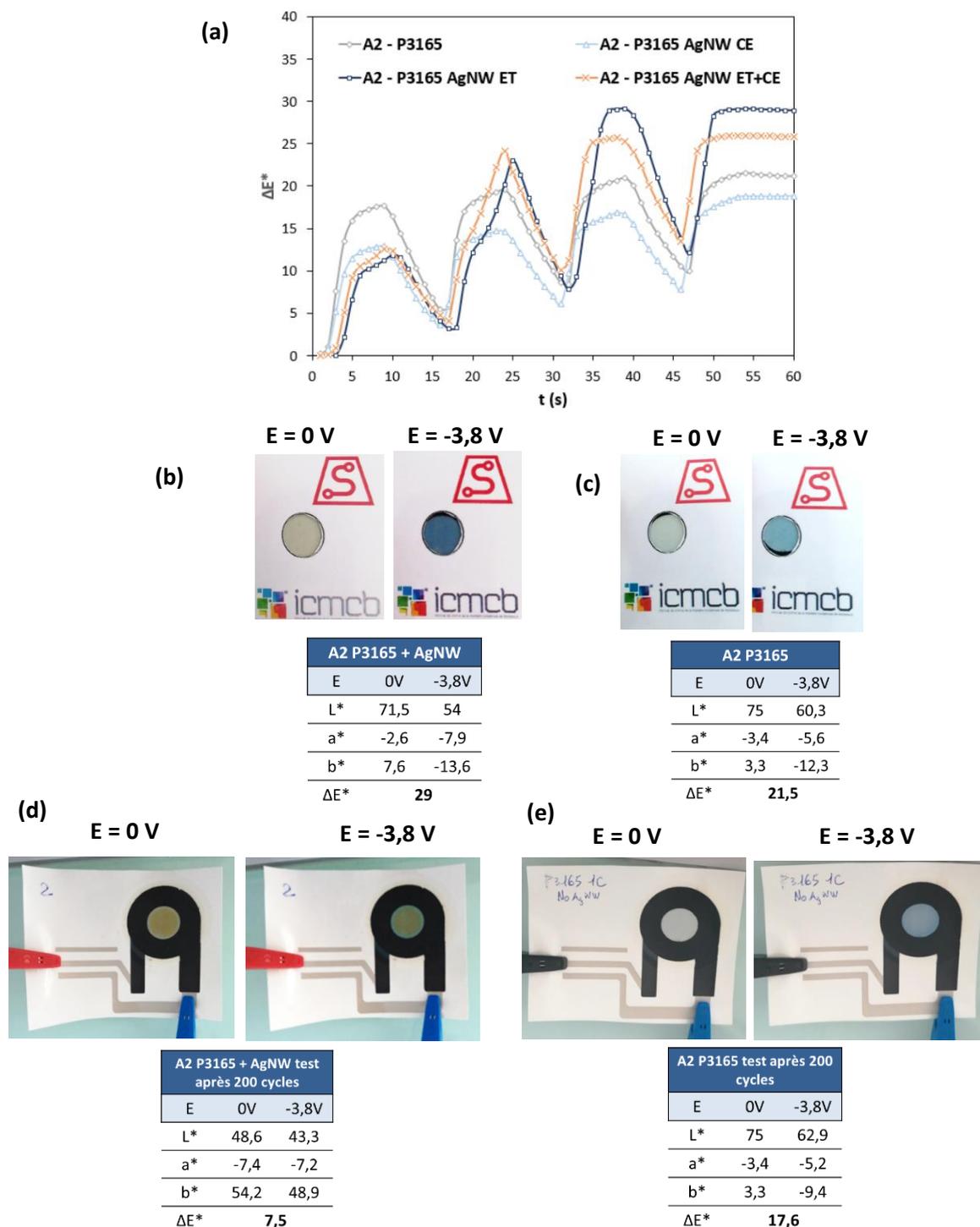


Figure 3.19. Intégration des nanofils d'argent à l'architecture A2. (a) Mesure du contraste optique chaque seconde en rapport avec l'état colorimétrique initial. Les afficheurs ont été testés en CA avec $E = 0\text{ V}$ et $E = -3,8\text{ V}$ pendant 10 secondes pour chaque potentiel. (b) Variation de la couleur entre l'état initial ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -3,8\text{ V}$) lorsque la couche de nanofils d'argent est présente à l'électrode de travail. (c) Variation de la couleur entre l'état initial ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -3,8\text{ V}$) pour la référence. Les photos et les mesures colorimétriques ont été réalisées après 3 cycles. (d) Variation de la couleur entre l'état initial ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -3,8\text{ V}$) lorsque la couche de nanofils d'argent est présente au niveau de l'électrode de travail après 200 cycles. (e) Variation de la couleur entre l'état initial ($E = 0\text{ V}$) et l'état réduit ($E = -3,8\text{ V}$) après 200 cycles pour la référence.

IV. Architecture coplanaire développée en jet d'encre

Le jet d'encre est une technique d'impression pertinente afin de permettre la création de motif singulier pour chaque dispositif tout en utilisant une faible quantité d'encre. En effet les gouttelettes, peuvent être déposées à la demande avec une résolution plus importante et des couches plus fines ($> 1 \mu\text{m}$) en comparaison avec la sérigraphie.

IV. A. Préambule

Avant de développer la configuration coplanaire, une architecture simple et verticale fut testée afin d'évaluer la compatibilité entre les couches déposées, la formulation des encres et leur compatibilité avec la technique jet d'encre, en particulier l'éjection en goutte à goutte. Les encres sont généralement spécialement formulées pour cette technique. L'encre d'argent contient ainsi des nanoparticules d'argent, permettant d'obtenir avec une épaisseur de quelques centaines de nanomètre, une résistance équivalente à des couches micrométriques en sérigraphie. Les essais en jet d'encre ont été réalisés par M-P. Stempin grâce à l'équipement Ceraprinter X-serie (Ceradrop, Limoges, France) à la plateforme CANOE (Pessac, France). La principale différence en terme de composition des encres est l'utilisation d'une encre UV acrylate (UV1410, Ceradrop) au lieu d'une encre UV Oxé pour l'encapsulation et la couche électrolytique. L'encre UV Oxé ne semble pas disponible à grande échelle pour cette technique de fabrication.

IV. A. 1. Essais avec une architecture verticale

L'afficheur a été conçu suivant une architecture relativement simple : une succession de couche sans structuration (**Figure 3.20 a et b**). L'impression d'AE avec une architecture verticale en jet d'encre a montré des résultats insatisfaisants : jaunissement important de l'électrolyte avec une difficulté à photopolymériser cette couche, couche de PEDOT:PSS relativement foncée, oxydation importante de l'argent (**Figure 3.20 c**). La couche d'électrolyte semble être thermosensible, le dépôt et recuit d'autres couches par-dessus l'électrolyte semble être la cause du jaunissement (30 minutes à 130°C) laissant supposer que l'encre acrylate n'est pas adaptée à ce type de système. Ainsi en utilisant les matériaux disponibles et l'architecture connue, les résultats n'ont pas été satisfaisants, un nouveau type d'architecture a été conçu pour profiter pleinement des avantages proposés par la technique jet d'encre.

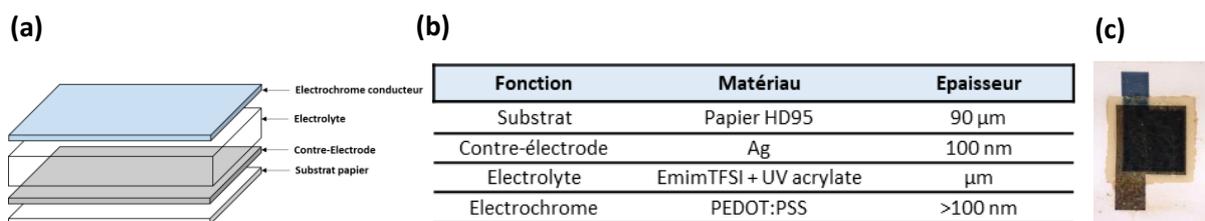


Figure 3.20. (a) Schéma de l'architecture développée. (b) Tableau résumant l'ensemble des dépôts réalisés avec toutes les couches et leurs épaisseurs respectives. (c) Résultat visuel de l'architecture verticale obtenue en jet d'encre.

IV. A. 2. Choix de l'encre et limite d'espacement entre électrodes

Contrairement à ce qui a pu être montré en sérigraphie en feuille à feuille où l'ensemble des encres utilisées pouvait facilement être déposé sur le substrat en papier, un pré-traitement est nécessaire pour le jet d'encre pour éviter le démoillage de l'encre de PEDOT:PSS (**Figure 3.21 a**). Un pré-traitement à l'UV ozone pendant 15 minutes a ainsi été nécessaire afin d'obtenir des films uniformes (**Figure 3.21 b**). Pour permettre l'éjection des gouttes de PEDOT:PSS des micropulses de 0,50 V toutes les 5 μs ont été employés, permettant d'obtenir des gouttes d'un diamètre de 40 à 50 μm . Le diamètre des gouttes correspondait à ce qui peut être trouvé dans la littérature, ce paramètre étant limité par la taille de l'embout de la buse [15]. Après recuit à 130°C pendant 30 minutes, plusieurs épaisseurs variables ont été réalisées lorsque plusieurs couches étaient déposées (**Figure 3.21 b**). La **Figure 3.21 c** montre la variation de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur pour les deux formulations d'encres testées. Une augmentation de l'épaisseur du film (i.e. nombre de couches) est associée à une résistance plus faible de la couche de PEDOT:PSS mais également à un assombrissement du film, ce qui peut avoir pour conséquence un changement de couleur moins ou non perceptible lorsque le film est utilisé pour des applications électrochromes. De part ces résultats, l'encre de PEDOT:PSS Orgacon IJ1005 (AGFA) fut sélectionnée car elle permet d'obtenir un film d'une résistance 2 fois moins importante par rapport à l'encre Polyink pour une couche unique. Enfin la distance entre deux dépôts distincts ne devant pas être en contact direct, est limitée par les gouttes satellites, problème récurrent lié à l'utilisation du jet d'encre [16]. La **Figure 3.21 d** présente la limite d'espacement entre deux lignes de PEDOT:PSS vue au microscope optique. Dans ce cas, la limite a été estimée être de 200 μm afin d'éviter d'éventuels courts-circuits.

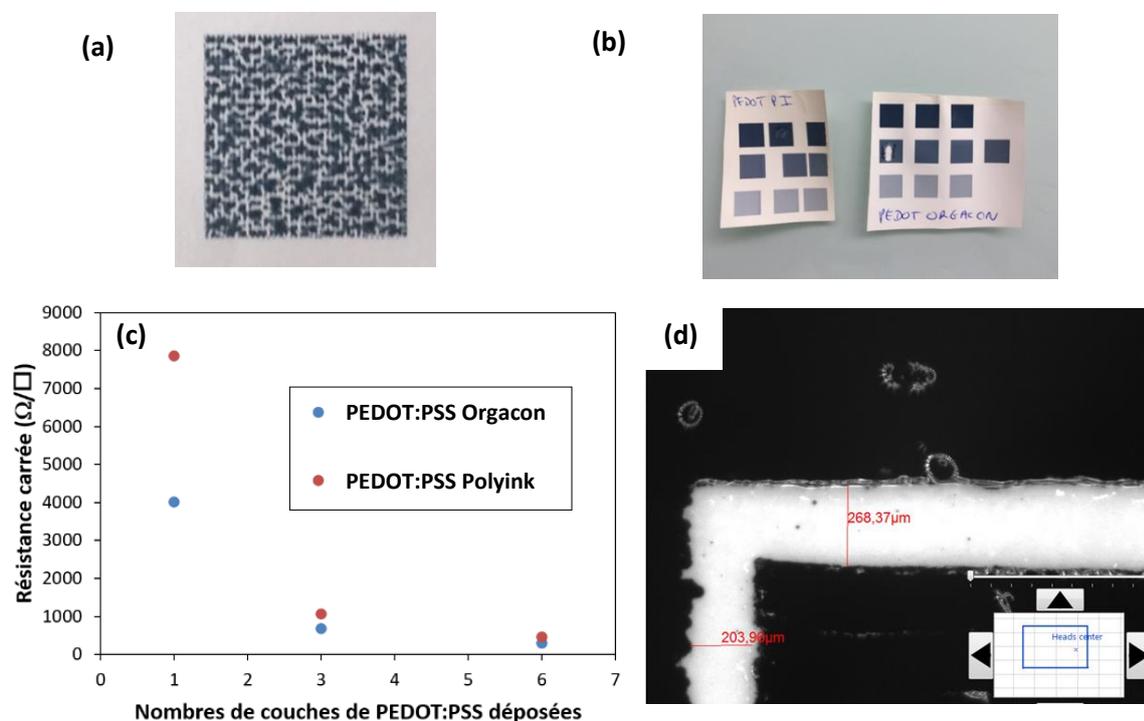


Figure 3.21. (a) Aspect visuel d'une couche de PEDOT:PSS sans pré-traitement du substrat. (b) Motif imprimé sur papier avec deux encres de PEDOT:PSS différentes. La ligne d'impression la plus basse montre les motifs à 1 couche puis 3 et 6 couches de PEDOT:PSS. (c) Mesure de la résistance carrée du film en fonction de l'épaisseur du film de PEDOT:PSS. (d) Limite d'espacement obtenue entre deux lignes en jet d'encre.

IV. B. Architecture coplanaire

IV. B. 1. Construction des afficheurs

Afin de pallier les problèmes liés à la photopolymérisation de l'électrolyte en particulier son jaunissement et le dépôt d'autres couches sur l'électrolyte, il a été décidé de réaliser l'impression et la photopolymérisation de cette couche en dernière étape. La **Figure 3.22** présente le motif coplanaire avec une vue du dessus et une vue de profil. La distance L entre les deux électrodes est limitée, comme indiqué précédemment, par la résolution de l'appareil et de potentielles gouttes satellites pouvant court-circuiter le système. Plusieurs distances entre les deux électrodes ont été testées au cours de la réalisation de ces afficheurs, les meilleures performances ont été enregistrées pour un L faible (200 μm). La forme carrée simple (**Figure 3.22 a**) a été imaginée afin de pouvoir caractériser facilement les AEs, en particulier les paramètres colorimétriques. L'avantage du jet d'encre en terme de résolution et la réalisation de motif complexe ne sont donc pas recherchés dans un premier temps.

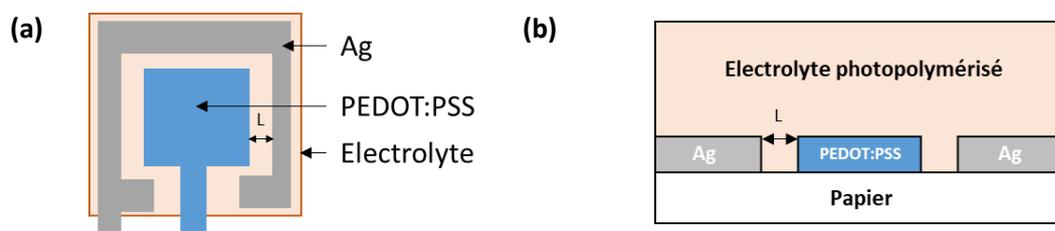


Figure 3.22. (a) Afficheur coplanaire vue du dessus. (b) Afficheur coplanaire vue de côté. Le paramètre L indique la distance entre les deux électrodes. Les dimensions réelles ne sont pas en accord avec celles présentées sur le schéma.

IV. B. 2. Processus de fabrication

Le processus de fabrication des AEs à architecture coplanaire est le suivant :

- 1) Pré-traitement UV-ozone du papier HD95
- 2) Dépôt du PEDOT:PSS avec un motif de 1 cm^2
- 3) Dépôt de l'électrode d'argent
- 4) Recuit des deux couches à 130°C pendant 30 minutes
- 5) Dépôt d'un cordon diélectrique à base d'encre photopolymère (2 couches)
- 6) Photopolymérisation ($\lambda = 395 \text{ nm}$) avec 100% de puissance pendant 5 secondes
- 7) Dépôt de l'électrolyte photopolymérisable LI:UV (60:40 %m) avec LI : LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) et UV : UV1410, encre acrylate (2 couches)
- 8) Photopolymérisation ($\lambda = 395 \text{ nm}$) avec 100% de puissance pendant 5 secondes.

Une seule étape est nécessaire pour le recuit des deux électrodes de PEDOT:PSS et d'argent. C'est un grand avantage en ce qui concerne le processus de fabrication associé à un gain de temps important en particulier si cette architecture coplanaire est considérée à plus grande échelle. Il est cependant impératif de déposer en premier la couche de PEDOT:PSS car celle-ci peut potentiellement se dissoudre dans l'électrode d'argent non recuit et causer des courts-circuits illustré sur l'image en

microscopie de la **Figure 3.23 a**. Une autre astuce a également été trouvée pour cette architecture à l'image de l'encapsulation pour l'architecture verticale qui empêche l'écoulement de l'électrolyte : le dépôt et la photopolymérisation de diélectrique UV photopolymérisable comme cordon autour de l'électrolyte, constituant l'étape 5 de fabrication de l'afficheur (**Figure 3.23 b**). Ce cordon n'a pas d'impact sur les performances électrochromes. L'influence de l'épaisseur de l'électrolyte a également été étudiée pour cette architecture (dans une moindre mesure par rapport à l'architecture verticale). Deux couches d'électrolyte s'avèrent suffisantes pour avoir un changement de couleur uniforme.

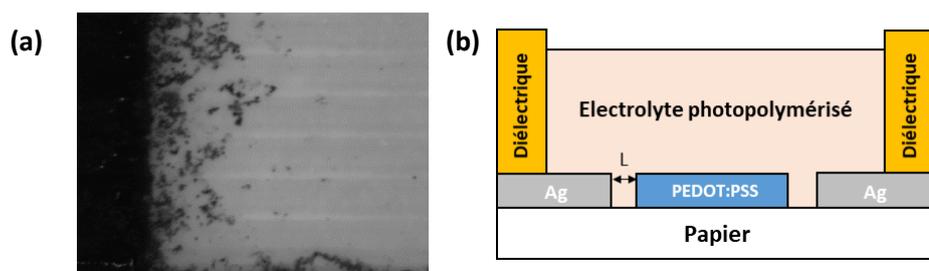


Figure 3.23. (a) Dissolution de la couche de PEDOT:PSS dans l'électrode d'argent non recuit si l'étape de dépôt du PEDOT:PSS est réalisée avant le dépôt de l'argent. (b) Représentation du cordon diélectrique contenant l'électrolyte.

IV. B. 3. Caractérisations électrochromes

IV. B. 3. a. Caractérisations initiales

Dans sa configuration la plus simple (**Figure 3.22 a**), les afficheurs construits selon une architecture coplanaire montrent des résultats encourageants pour des structures entièrement imprimées. La caractérisation électrochimique en CA (**Figure 3.24 a**) montre de faibles valeurs de densité de courant pouvant être associées à la faible conductivité du PEDOT:PSS monocouche (**Figure 3.24 a**) utilisé à la fois en tant qu'électrode et électrochrome. Le changement de couleur, limité par la distance entre les deux électrodes est plus lent par rapport à l'architecture verticale pour une surface similaire. Cet aspect est en accord avec la littérature [17]. Ce changement de couleur est également progressif provenant de la distance entre les deux électrodes et se répartissant ensuite sur l'ensemble de la surface en une dizaine de secondes. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la couleur n'est pas totalement uniforme sur cet afficheur avec un gradient du bleu au blanc visible à la fois à l'état oxydé ($E = 0 \text{ V}$) et à l'état réduit ($E = -1 \text{ V}$) (**Figure 3.24 b**). Ce phénomène sera discuté dans la prochaine partie et dans le **Chapitre 4**. Le contraste ΔE^* entre les deux états est supérieur à 10.

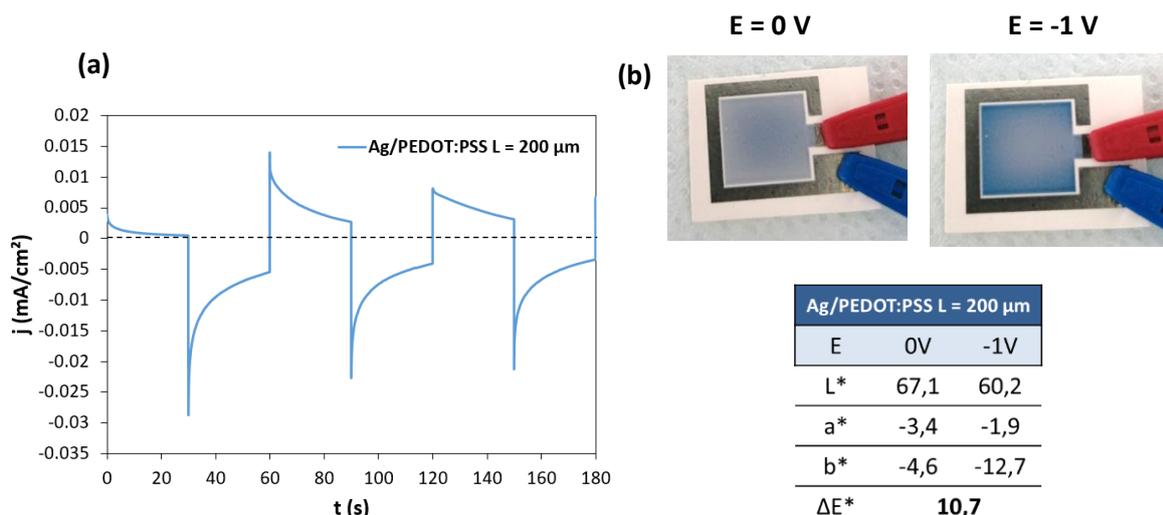


Figure 3.24. Caractérisation des afficheurs coplanaires avec $L = 200 \mu\text{m}$ entre les deux électrodes Ag et PEDOT:PSS. (a) CA avec $E = 0 \text{ V}$ et $E = -1 \text{ V}$ avec 3 cycles pour $t = 30$ secondes à chaque potentiel. (b) Photographies de l'afficheur lorsque $E = 0 \text{ V}$ et $E = -1 \text{ V}$ après 3 cycles ainsi que le contraste optique et paramètres colorimétriques.

IV. B. 3. b. Retour à l'état initial

Cette même configuration a ensuite été cyclée plus de 50 fois en CA (**Figure 3.25 a**). Aucune modification significative de la densité de courant n'a pu être mesurée. De plus le contraste optique entre l'état oxydé et l'état réduit reste inchangé au cours du temps avec une valeur supérieure à 10.

La **Figure 3.25 b** montre l'évolution de la valeur de l'OCV (noté E_{we} , pour potentiel à l'électrode de travail sur la figure) à la fin d'un cycle traduisant le retour à l'état d'équilibre du système sans appliquer de tension inverse tandis que la **Figure 3.25 c** montre l'évolution du ΔE^* associé. Pour les mêmes conditions de cyclage, le temps nécessaire pour revenir à une couleur proche de l'état initial s'avère lent pour les afficheurs coplanaires en comparaison avec l'architecture verticale pour laquelle l'OCV atteint une valeur supérieure à $E = -0,2 \text{ V}$ en 20 minutes. Après 1h au repos, l'OCV pour l'afficheur coplaire s'élève à $E = -0,6 \text{ V}$ se traduisant par une perte de contraste uniquement égale à 50% de la valeur maximale atteinte à $E = -1 \text{ V}$ (**Figure 3.25 c**). Cette observation peut à la fois être avantage et un inconvénient : en effet cela pourrait signifier que pour une architecture coplaire, la couleur peut être maintenue plus facilement et sans apport d'une énergie externe pendant un temps supérieur à 1h alors que cet aspect s'avère être un désavantage pour des applications pour lesquelles un retour rapide à la couleur initiale est attendu.

Elle met également en avant l'effet « rideau » (curtain) correspondant à une uniformisation de la couleur sur l'ensemble de la surface de l'AE lorsque le potentiel électrique est nivelé sur toute la surface active.

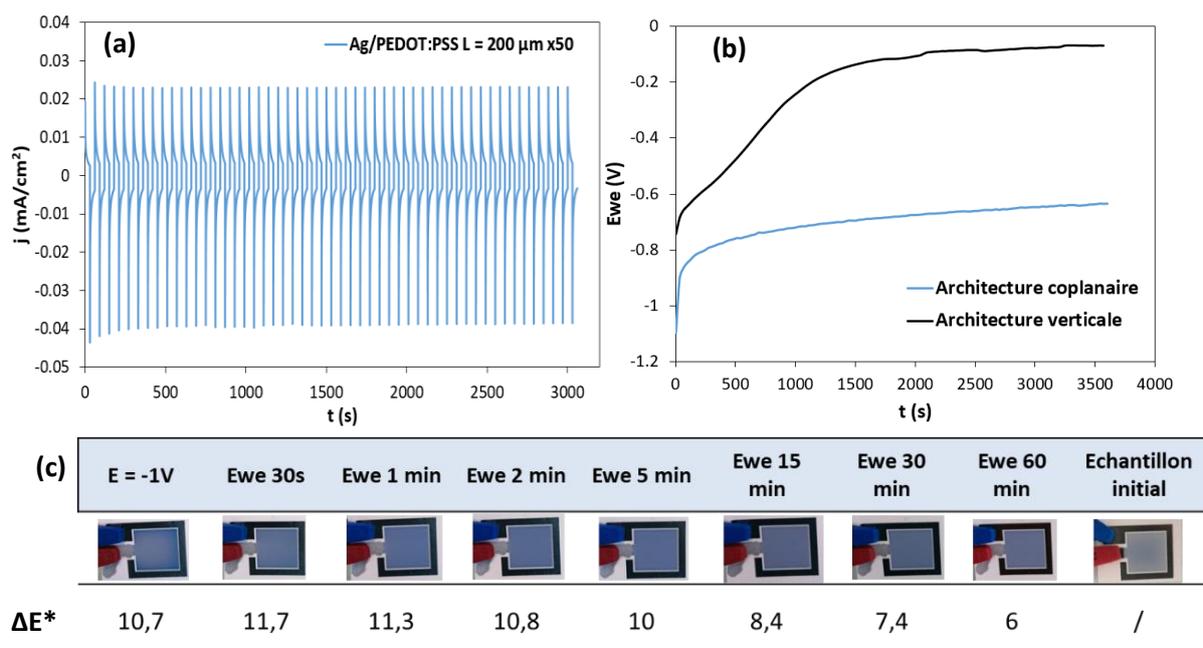


Figure 3.25. Etude du retour à la couleur des AEs coplanaires avec (a) CA avec $E = 0 \text{ V}$ et $E = -1 \text{ V}$ avec 50 cycles pour $t = 30$ secondes à chaque potentiel. (b) Mesure de la variation du potentiel électrique à l'électrode de travail et retour à la couleur initiale pendant 1 heure et comparaison avec un afficheur vertical et cyclé dans les mêmes conditions. (c) Variation de la couleur des AEs post CA. La variation du contraste optique a été calculé en comparaison avec les paramètres colorimétriques de l'afficheur au repos.

IV. B. 4. Impression de formes variées

Différents essais ont été effectués avec le jet d'encre afin d'une part d'améliorer le contraste des afficheurs réalisés et d'autre part de pallier le principal problème des AEs coplanaires : la faible conductivité du PEDOT:PSS monocouche ($R_{\text{carré}} = 4 \text{ k}\Omega/\square$) utilisé en tant qu'électrode.

IV. B. 4. a. Grille métallique

Une grille d'argent a été incorporée aux AEs coplanaires afin de permettre un meilleur chemin d'accès des charges vers le PEDOT:PSS et ainsi accélérer le changement de couleur (**Figure 3.26 a**). Deux cas ont été étudiés : le dépôt de la grille d'argent après le dépôt de la couche de PEDOT:PSS (**Figure 3.26 b**) et avant la couche électrochrome (**Figure 3.26 d**). Dans ces deux cas, une étape de recuit supplémentaire est nécessaire pour la grille d'argent. Les grilles d'argent permettent une meilleure uniformisation de la couleur au niveau de l'AE (**Figure 3.26 c et e**), cette uniformisation se produit en 10 secondes contre plus de 30 secondes pour l'afficheur de référence sans grille d'argent.

La présence de la grille d'argent sur le PEDOT:PSS, conduit à de plus fortes densités de courant à la fois en oxydation et en réduction (**Figure 3.26 f, g, h**), cependant les courants de fuite sont également plus importants. Cette dernière observation peut s'expliquer par une interface de moindre qualité entre l'argent et le PEDOT:PSS en raison d'une mauvaise mouillabilité de l'encre d'argent sur PEDOT:PSS peu

uniforme sur l'ensemble de la surface contrairement au cas où l'argent est déposé sous le PEDOT:PSS (**Figure 3.26 c et e**).

A nouveau et comme pour l'architecture verticale, l'augmentation de la conductivité au niveau de l'électrode de travail et donc du PEDOT:PSS semble être essentielle afin d'améliorer à la fois le contraste optique et la vitesse de changement de couleur des AEs.

Il est cependant important de souligner que les lignes constituant les grilles restent de tailles microscopiques (200 μm de largeur) les rendant visibles avant et après le changement de couleur.

IV. B. 4. b. Personnalisation

Il est possible de réaliser des formes variées et relativement différentes dont la coloration peut être induite sur une partie ou sur la totalité de la surface électrochrome. La **Figure 3.27** montre plusieurs AEs personnalisés avec des symboles sous forme de lettres.

En fonction du mode d'activation, il serait possible soit d'activer le changement de couleur sur l'ensemble des symboles (**Figure 3.27 a et b**) soit de changer la couleur uniquement d'un des deux symboles (**Figure 3.27 c et d**). Il est également intéressant de noter la faible dimension des surfaces électrochromes localisées proches d'un élément conducteur. La création d'un motif de ce type permet donc d'avoir une meilleure uniformisation de la couleur en comparaison avec les AEs présentés précédemment qui avaient avec une surface de motif de 1 cm^2 .

Dans le cas présent, l'AE utilise une quantité d'argent relativement importante (en comparaison avec la surface active) qui ne serait pas nécessaire dans une application réelle pour laquelle cette électrode pourrait servir uniquement de pistes électroniques qui viendraient entourer les symboles électrochromes.

Nous pouvons donc imaginer aisément la large ouverture apportée par la technique jet d'encre pour l'électrochromisme afin de fabriquer des AEs avec des motifs complexes et une activation possible de certains motifs uniquement.

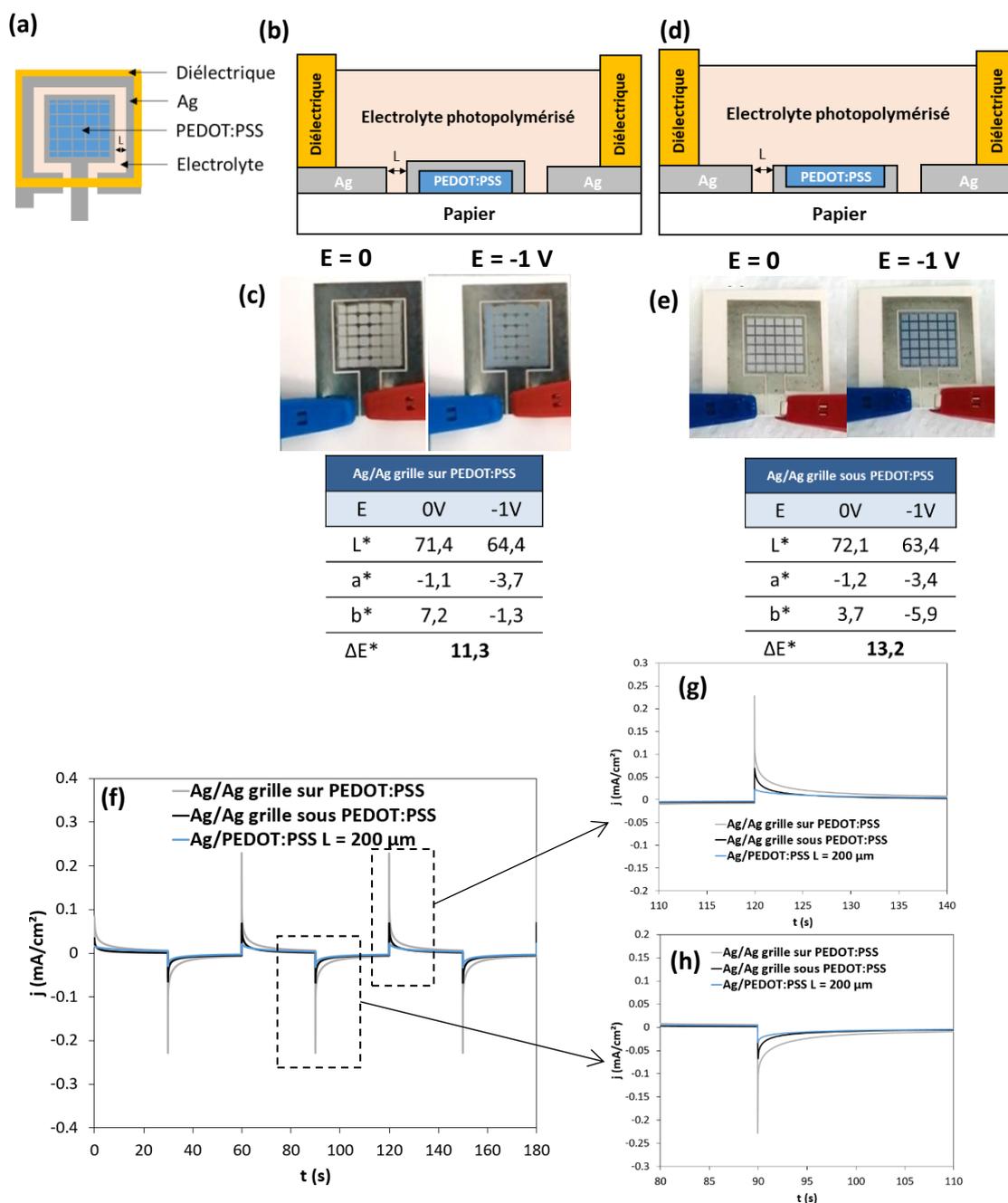


Figure 3.26. (a) Schéma de l'impression de grille d'argent avec (b) schéma de l'afficheur coplanaire avec la grille d'argent sur la couche de PEDOT:PSS (c) rendu visuel entre $E = 0\text{ V}$ et $E = -1\text{ V}$, valeurs des paramètres colorimétriques. (d) schéma de l'afficheur coplanaire avec la grille d'argent sous la couche de PEDOT:PSS. (e) Rendu visuel entre $E = 0\text{ V}$ et $E = -1\text{ V}$, valeurs des paramètres colorimétriques. (f) Comparaison des performances en CA avec $E = [0 ; -1,5\text{ V}]$ pendant $t = 15$ secondes pendant 3 cycles avec l'ajout de la couche de grille d'argent à différents niveaux dans l'architecture. (g) Focus sur l'oxydation $E = 0\text{ V}$. (h) Focus sur la réduction $E = -1\text{ V}$.



Figure 3.27. Prototype fabriqué en jet d'encre avec (a) l'état initial ($E = 0\text{ V}$). (b) Le changement de couleur sur l'ensemble de la surface électrochrome ($E = -1\text{ V}$). (c) Le changement de couleur sur une partie de la surface électrochrome ($E = -1\text{ V}$) et (d) sur l'autre partie de la surface électrochrome ($E = -1\text{ V}$).

V. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre deux constructions d'AEs ont été présentées : l'architecture verticale en sérigraphie et l'architecture coplanaire en jet d'encre. L'impression de la couche électrolytique a représenté un défi pour ces deux configurations et la sélection d'un photopolymère UV a dû être réalisée : l'encre UV Oxé pour l'architecture verticale et une encre UV acrylate pour l'architecture coplanaire.

Sur une architecture verticale les différentes couches sont imprimées les unes sur les autres et dans notre cas, la présence d'une contre-électrode en argent a un impact négatif sur la visibilité du changement de couleur. Une nouvelle architecture verticale a donc été imaginée et optimisée. L'impression de la couche électrochrome peut se faire à la fois directement sur le substrat papier et sur la couche électrolytique dans cette architecture. Les AEs ont donc pu être imprimés intégralement sur un unique substrat papier. Ces afficheurs ont pour l'instant une surface électrochrome de 1 cm^2 mais celle-ci sera amenée à évoluer en fonction des applications avec notamment l'impression de motifs plus complexes. Des contrastes supérieurs à 15 ont été obtenus avec un changement de couleur visible en 3 secondes. Une couche de $8 \text{ }\mu\text{m}$ de carbone sur l'argent permet d'empêcher l'oxydation de ce dernier tout en améliorant la qualité de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Un afficheur entièrement composé de couches organiques (sans électrode métallique) a pu être imprimé et a montré des premiers résultats prometteurs.

Plusieurs paramètres ont été étudiés sur cette nouvelle architecture en particulier pour l'électrolyte où une couche suffisamment épaisse ($40 - 80 \text{ }\mu\text{m}$) est nécessaire pour permettre un changement de couleur uniforme sur toute la surface active. Un électrolyte constitué de plusieurs couches contenant différentes proportions de liquide ionique et encre UV a été validé (E1/E2), correspondant à deux couches de composition LI:UV %m de 60:40 %m et 20:80 %m. Ce gradient de concentration de l'électrolyte a permis d'obtenir des performances proches d'une double épaisseur d'une composition similaire et améliore la qualité de l'interface entre électrode et l'électrolyte. L'encapsulation a montré un rôle essentiel pour conserver les performances et permettre de « contenir » le liquide ionique qui ne peut être photopolymérisé entièrement.

Enfin sur cette nouvelle architecture verticale, une couche électrochrome hybride P5015 + 2 %m R101 a été intégrée prouvant la faisabilité du changement de couleur d'un afficheur tout imprimé avec un PEDOT:PSS modifié. Cette solution ouvre la porte à de nombreuses personnalisations et applications pour les AEs. De plus, nous avons montré qu'une conductivité plus élevée de l'électrode de travail améliore le contraste optique des AEs, notamment en utilisant des nanofils d'argent. L'oxydation de ces derniers demeure cependant un problème sur le long terme à cause de la tension nécessaire au bon fonctionnement des AEs ($E = -1,5 \text{ V}$ pour les afficheurs A1 et $E = -3,8 \text{ V}$ pour les afficheurs A2 et A3).

En parallèle, des essais sur une architecture coplanaire ont également été menés. De bons résultats ont été obtenus grâce à la technique jet d'encre qui permet de personnaliser facilement les AEs. Des contrastes supérieurs à 10 ont pu être mesurés. Cependant ces afficheurs ont un temps de commutation plus faible (inhérent à l'architecture) et un temps de retour à la couleur initiale bien supérieur à l'architecture verticale à cause de la difficulté des charges à circuler d'une électrode à

l'autre. Cette technique peut toutefois être complémentaire à la sérigraphie pour personnaliser chaque impression.

Le **Tableau 3.2** regroupe les avantages et inconvénients des architectures verticales et coplanaires ainsi que des techniques utilisées : la sérigraphie et le jet d'encre.

Sérigraphie		Jet d'encre	
+	-	+	-
<ul style="list-style-type: none"> - Afficheurs pouvant être imprimés en grands nombres - Versatile - Réalisation rapide 	<ul style="list-style-type: none"> - Lent pour des impressions de petites séries - Nouveau masque nécessaire si changement d'architecture 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de quantités réduites de matériaux - Modification simple et rapide d'une architecture - Liberté dans la forme de l'afficheur 	<ul style="list-style-type: none"> - A ce stade, le temps d'impression d'un grand nombre d'afficheurs est plus long par rapport à la sérigraphie - Encres ayant des formulations spécifiques
Architecture verticale		Architecture coplaire	
+	-	+	-
<ul style="list-style-type: none"> - Changement de couleur rapide (t = 5 s) - Retour à l'état initial en 10 mins - Contraste > 15 	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité limitée de l'électrode de carbone - Conductivité limitée du PEDOT:PSS 	<ul style="list-style-type: none"> - Afficheur réalisé en moins d'étapes de fabrication par rapport à l'architecture verticale 	<ul style="list-style-type: none"> - Changement de couleur lent (> 10 s) - Retour à l'état initial lent (> 1h) - Contraste < 15
Prochains travaux			
<ul style="list-style-type: none"> - Amélioration de l'architecture afin de diminuer le nombre de couches - Ajout de plusieurs couches de matériaux électrochromes ou de motifs afin d'améliorer le contraste optique entre l'état oxydé et réduit. - Etude plus approfondie de l'électrode de travail - Compréhension de phénomènes électrochromes dans un afficheur 		<ul style="list-style-type: none"> - Essai en jet d'encre à plus grande échelle pour la personnalisation des afficheurs - Comparaison du temps et des coûts nécessaires à la fabrication d'AEs à grande échelle en comparaison avec la sérigraphie - Formulation d'encres à base d'oxydes - Antenne ou redresseur en jet d'encre ? 	

Tableau 3.2. Résumé des avantages et inconvénients des architectures verticales et coplanaires ainsi que des techniques de fabrication utilisées dans ce chapitre. Une ouverture sur les prochains travaux est également mentionnée.

Dans le **Chapitre 4**, les essais en S2S et R2R effectués sur l'architecture A2 optimisée et imprimée en sérigraphie seront présentés. L'étude se focalisera également sur l'impression de l'antenne, le dépôt de la puce NFC, les rendements et coûts de fabrication estimés ainsi que sur le changement de couleur des afficheurs grâce à la fonctionnalité NFC d'un téléphone portable.

Références

- [1] C. Gay and L. Leibler, 'Theory of Tackiness', *Physical Review Letters - PHYS REV LETT*, vol. 82, pp. 936–939, Feb. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.936.
- [2] J. W. Gibson Jr., 'Process for detackifying photopolymer flexographic printing plates', 4806506, Feb. 21, 1989 Accessed: Feb. 26, 2021. [Online]. Available: <https://www.freepatentsonline.com/4806506.html>
- [3] H. Lakrout, C. Creton, D. Ahn, and K. R. Shull, 'Influence of Molecular Features on the Tackiness of Acrylic Polymer Melts', *Macromolecules*, vol. 34, no. 21, pp. 7448–7458, Oct. 2001, doi: 10.1021/ma0020279.
- [4] V. Shukla, M. Bajpai, D. K. Singh, M. Singh, and R. Shukla, 'Review of basic chemistry of UV-curing technology', *Pigment & Resin Technology*, vol. 33, pp. 272–279, Oct. 2004, doi: 10.1108/03699420410560461.
- [5] K. G. de C. Monsores, A. O. da Silva, S. de S. A. Oliveira, J. G. P. Rodrigues, and R. P. Weber, 'Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA)', *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3713–3718, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.023.
- [6] A. Danine *et al.*, 'Toward Simplified Electrochromic Devices Using Silver as Counter Electrode Material', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 37, pp. 34030–34038, Sep. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b12380.
- [7] A. Danine, 'Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur', Université de Bordeaux, 2014.
- [8] J.-S. Yu *et al.*, 'Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes', *Nanoscale*, vol. 4, pp. 6032–40, Aug. 2012, doi: 10.1039/c2nr31508d.
- [9] P. Andersson Ersman, J. Kawahara, and M. Berggren, 'Printed passive matrix addressed electrochromic displays', *Organic Electronics*, vol. 14, no. 12, pp. 3371–3378, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2013.10.008.
- [10] Y. Jang, J. Kim, and D. Byun, 'Invisible metal-grid transparent electrode prepared by electrohydrodynamic (EHD) jet printing', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 15, p. 155103, Mar. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/15/155103.
- [11] F. F. Franco, L. Manjakkal, and R. Dahiya, 'Screen-Printed Flexible Carbon versus Silver Electrodes for Electrochemical Sensors', in *2020 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS)*, Aug. 2020, pp. 1–4. doi: 10.1109/FLEPS49123.2020.9239549.
- [12] Y. Wen and J. Xu, 'Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 7, pp. 1121–1150, 2017, doi: 10.1002/pola.28482.
- [13] M. Göbelt *et al.*, 'Encapsulation of silver nanowire networks by atomic layer deposition for indium-free transparent electrodes', *Nano Energy*, vol. 16, pp. 196–206, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.06.027.

- [14] Y. Li, W. Shu, H. Hu, J. Zhang, and L. Yang, 'High Conductivity and Stability of Welded Silver Nanowires Transparent Films Encapsulated by a Graphene Layer', in *2019 20th International Conference on Electronic Conditionnement Technology(ICEPT)*, Aug. 2019, pp. 1–4. doi: 10.1109/ICEPT47577.2019.245764.
- [15] J. Stringer and B. Derby, 'Limits to feature size and resolution in ink jet printing', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 5, pp. 913–918, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.016.
- [16] F.-G. Tseng, C.-J. Kim, and C.-M. Ho, 'A high-resolution high-frequency monolithic top-shooting microinjector free of satellite drops - Part I: Concept, design, and model', *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 11, pp. 427–436, Nov. 2002, doi: 10.1109/JMEMS.2002.802900.
- [17] R. Brooke *et al.*, 'Infrared electrochromic conducting polymer devices', *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, May 2017, doi: 10.1039/C7TC00257B.

Chapitre 4 : Fabrication de dispositifs électrochromes en feuille à feuille et en rouleau à rouleau

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié deux architectures, deux types de techniques d'impression pour la fabrication d'AEs : l'architecture verticale en sérigraphie et l'architecture coplanaire en jet d'encre. Les deux architectures ainsi que les deux techniques offrent à la fois des avantages et des inconvénients dans les performances et / ou la fabrication.

Dans ce chapitre nous nous focaliserons sur la fabrication de dispositifs électrochromes avec des afficheurs ayant une architecture verticale, réalisée en sérigraphie. Cette technique est la plus versatile en ce qui concerne l'épaisseur des couches déposées. De plus, le but du projet européen Supersmart fut de démontrer la faisabilité de fabrication des DEs en grande série. De ce point de vue, la sérigraphie est plus adaptée car elle permet d'imprimer rapidement un nombre important de motifs identiques sur une même surface.

Ce chapitre sera découpé en trois parties :

- La fabrication des AEs en feuille à feuille, S2S, en discutant du rendement et des performances associées.
- La fabrication des AEs en rouleau à rouleau, R2R, en discutant du rendement et des performances associées.
- L'étude des coûts associés à la fabrication des DEs.

A noter qu'il est important de distinguer l'AE du DE. En effet, le DE comprend l'AE, la puce et l'antenne NFC. Cette nomenclature sera utilisée tout au long de ce chapitre.

La **Figure 4.1** présente l'architecture A2 utilisée au cours de ce chapitre pour la fabrication des AEs à l'échelle industrielle à la fois en S2S et R2R.

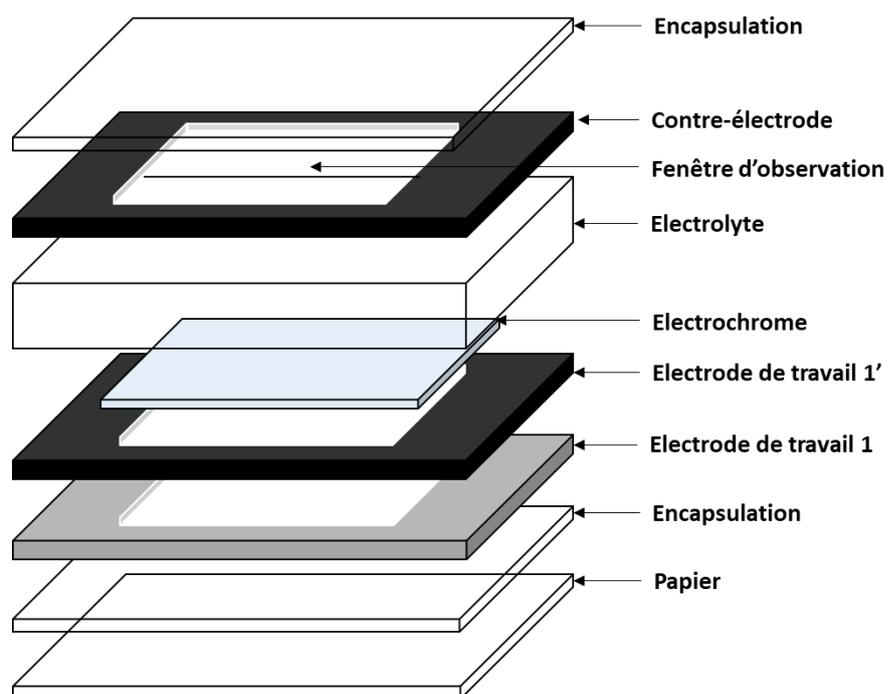


Figure 4.1. Description de la nouvelle architecture (A2) pour des AEs entièrement imprimés sur substrat papier.

II. Réalisation d'un démonstrateur tout imprimé en sérigraphie : fabrication feuille à feuille

II. A. Présentation du DE

Les travaux présentés au cours de ce chapitre s'inspirent des résultats du **Chapitre 3** qui se focalisait uniquement sur l'AE. Pour le DE, l'AE est directement relié à une antenne et une puce NFC (**Figure 4.2 a**). Dans sa totalité, le dispositif présente une surface de $86 \times 54 \text{ mm}^2$ (**Figure 4.2 b**) ainsi 9 dispositifs similaires peuvent être imprimés sur une feuille A4 (**Figure 4.2 c**). La conception et les caractéristiques de l'antenne NFC ont été simulées et mesurées après impression (**Figure 4.2 d**). L'énergie transférée du lecteur (portable avec fonction NFC) vers la puce NFC dépend de plusieurs paramètres : (i) la fréquence de résonance de l'antenne proche de celle de la norme NFC du lecteur (13,56 MHz), (ii) la distance entre le lecteur et l'antenne, (iii) les dimensions du lecteur et de l'antenne, (iv) la puissance du lecteur et enfin (v) l'orientation du lecteur en fonction de l'antenne. L'**Annexe D** introduit la fonctionnalité NFC et montre comment le changement de couleur s'opère avec un téléphone comme lecteur.

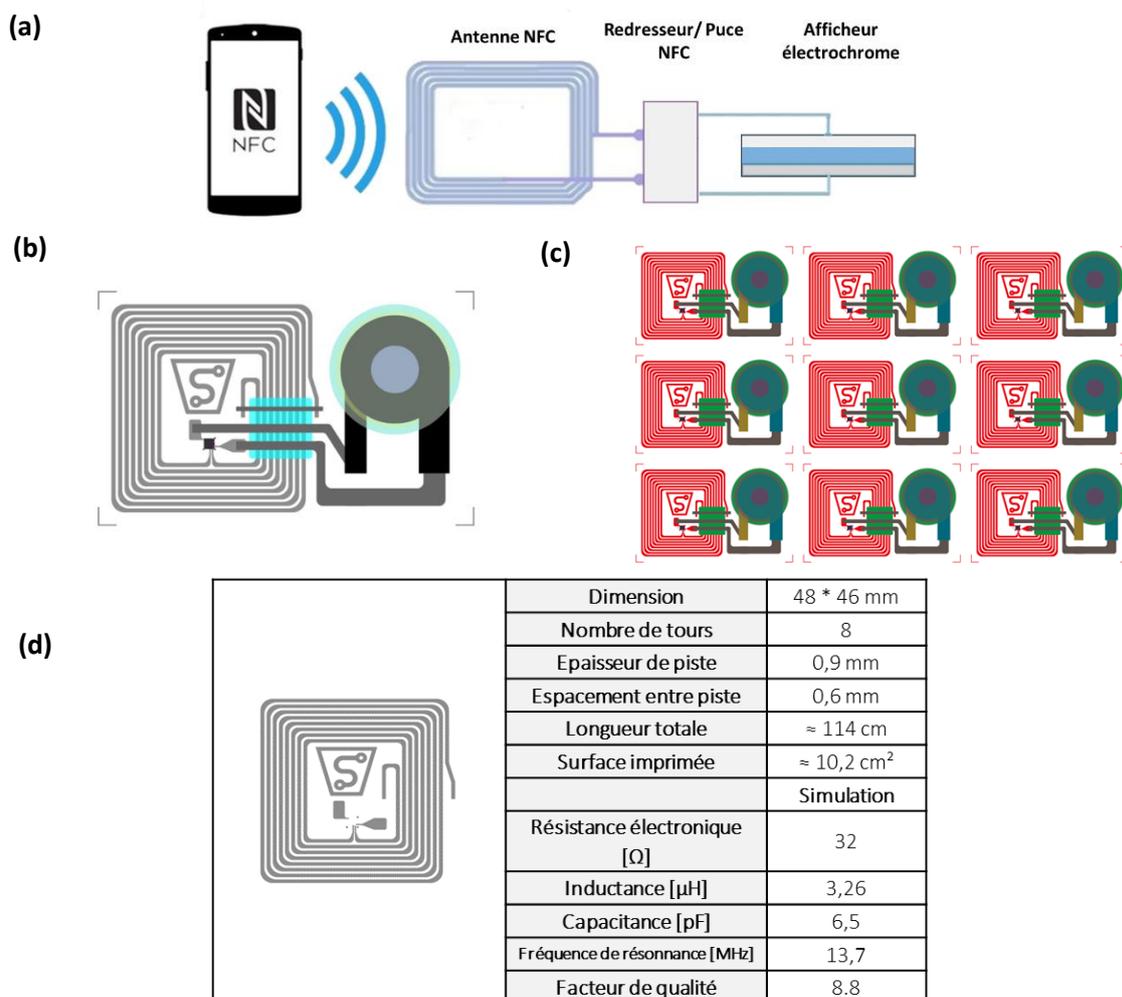


Figure 4.2. (a) Principe d'activation du DE avec un téléphone, (b) aspect visuel de l'AE qui possède une surface équivalente à une carte de crédit ($86 \times 54 \text{ mm}^2$), (c) nombre de DEs pouvant être imprimés simultanément sur une feuille A4 et (d) aspect et caractéristiques physiques de l'antenne NFC.

II. B. Processus de fabrication en feuille à feuille, S2S

Le processus de fabrication en S2S sur support XD suit l'ordre suivant :

- 1) Impression de l'antenne, du pont diélectrique et de l'encapsulation à Arjowiggins
- 2) Impression de l'AE à Arjowiggins
- 3) Pose de la puce en pick-and-place à VTT
- 4) Caractérisation à l'ICMCB

En ce qui concerne la partie 1) et 2), les **Tableaux 4.1 et 4.2** résument les matériaux utilisés ainsi que l'ordre de dépôt, les conditions opératoires en sérigraphie, les résistances carré mesurées, la surface et l'épaisseur des couches. Les matériaux et l'architecture de l'afficheur, ont été choisis en rapport avec les résultats présentés dans les **Chapitres 2 et 3**.

Fonction	Référence
Substrat	Powercoat XD
Encapsulation	Encre UV Oxé
Electrode de travail 1	Argent
Electrode de travail 1'	Carbone
Matériau électrochrome	PEDOT:PSS 3165
Electrolyte	LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + UV Oxé
	1 couche LI:UV (60:40 %m)
	1 couche LI:UV (20:80 %m)
Contre-électrode	Carbone
Encapsulation	Encre UV Oxé

Tableau 4.1. Liste des étapes de fabrication en S2S pour la fabrication de l'AE.

Fonction dispositif	Maillage écran	Nombre de couches	Conditions de séchage / polymérisation	Résistance carré	Épaisseur de film	Surface
Antenne Encre argent	77 L/cm	1	Etuve : 150°C – 30 mins	25 – 30 mΩ/□	9 – 12 μm	11,6 cm ²
Pont isolant + Encapsulation substrat Encre diélectrique	90 L/cm	2	UV mercure (1 lampe)	> MΩ / □	> 30 μm	9,1 cm ²
Pont conducteur + piste + électrode de travail 1 Encre argent	77 L/cm	1	Etuve : 150°C – 15 mins	30 – 50 mΩ/□	9 – 12 μm	7,4 cm ²
Electrode de travail 1' Encre carbone	90 L/cm	1	Etuve: 150°C – 15 mins	> 100 Ω/□	5 – 7 μm	3,7 cm ²
Couche électrochrome Encre électrochrome	120 L/cm	1 ou 2	Etuve : 120°C – 5 mins	> 500 Ω/□	0,5 – 1,5 μm	1,8 cm ²
Electrolyte Liquide ionique + diélectrique	49 L/cm	2	UV mercure (2 lampes)	> 100 kΩ/□	> 35 μm	5,7 cm ²
Contre-électrode Encre carbone	90 L/cm	1	Etuve : 150°C – 15 min	> 100 Ω/□	5 – 7 μm	5,1 cm ²
Encapsulation afficheur Encre diélectrique	90 L/cm	1	UV mercure (1 lampe)	> M Ω/□	> 15 μm	7,1 cm ²

Tableau 4.2. Résumé des différentes étapes de fabrication du DE pour le dépôt de l'antenne et de l'AE en sérigraphie en S2S.

L'architecture A2 pour les AEs fut sélectionnée pour la fabrication des dispositifs à grande échelle. L'architecture A1 montrait de meilleures performances avec un changement de couleur plus rapide pour une différence de potentiel électrique plus faible mais n'était pas compatible avec la puce NFC sélectionnée. En effet, avec l'architecture A1 et pour une raison inconnue à ce jour, la puce NFC n'était pas détectée. La différence de potentiel pouvait potentiellement être trop élevée pour l'argent malgré la présence de carbone mais cet argument n'explique pas pour quelle raison la puce NFC n'était pas détectée. Quant à l'architecture A3, le changement de couleur de l'afficheur demeurait plus lent que pour A2 pour une même surface et une même différence de potentiel. De plus, le nombre d'étapes nécessaire à la fabrication du dispositif n'est pas réduit car la couche d'argent est impérativement utilisée (pour sa conductivité électronique) afin d'imprimer l'antenne.

Au cours de ces essais, un paramètre non mentionné au cours du **Chapitre 3** fut testé : l'augmentation de l'épaisseur de la couche électrochrome. Ces essais avaient pour but d'obtenir une couche électrochrome avec une meilleure conductivité et un contraste optique plus important.

II. C. Caractéristique et pose de la puce NFC en S2S

II. C. 1. Choix de la puce NFC

La puce AMS AS39513 a été choisie pour sa disponibilité sur le marché et en rapport avec les attentes du projet européen. Les fonctionnalités de cette puce sont décrites dans le **Tableau 4.3**. Elle permet, entre autre, de délivrer un potentiel extérieur de 3,85V (V_{ext}) associé à un courant de 3 mA, lorsque qu'un lecteur RFID est reconnu par la puce. Ces valeurs sont suffisantes pour permettre le changement de couleur de l'AE. La fréquence de résonance de l'antenne pour permettre de délivrer ce potentiel doit être le plus proche de 13,56 MHz.

#	Caractéristiques
Standard NFC	ISO15693 + NFC Forum type 5
Dimensions (mm)	2,31*2,4*0,3
Mémoire	9 Kbit
ADC input	1 entrée – mesure de résistance ou de différence de potentiel
Tension alimentation	1,5 or 3V batterie (simple ou double)
Capteur interne	Température / -20 to 55°C
	Récupération énergétique (3 mA) d'un champ RF
	Horloge en temps réel
Autres fonctionnalités	Capacité de mémoire de 1020 évènements Faible consommation énergétique (1 an avec une batterie 30 mAh) Peut être reliée à un capteur externe
Coût	< 1€ pour une commande de 50.000

Tableau 4.3. Caractéristiques de la puce AMS AS39513.

II. C. 2 Pose de la puce en pick-and-place

La pose de la puce à l'échelle industrielle s'est faite en partenariat avec l'équipe de L. Hakola au VTT (Finlande) dans un processus en S2S. La **Figure 4.3 a** montre le processus de thermo-compression pour la pose de la puce en S2S. Sur la **Figure 4.3 b**, l'ensemble des DEs sur une feuille A4 est visible.

Les étapes pour la pose de la puce sont les suivantes :

- 1) Utilisation d'un adhésif conducteur isotrope à base d'une pâte conductrice époxy – argent pour la distribution des puces
- 2) Pick-and-place des puces sur les zones adhésives
- 3) Application locale d'une température de 230°C et d'une pression pendant 50 secondes pour coller la puce à l'antenne.

Le temps de pick-and-place est estimé à environ 10 minutes par feuille, ce qui équivaut à au moins 1 minute par DE. Cette étape est donc relativement lente à l'échelle d'un processus industriel.

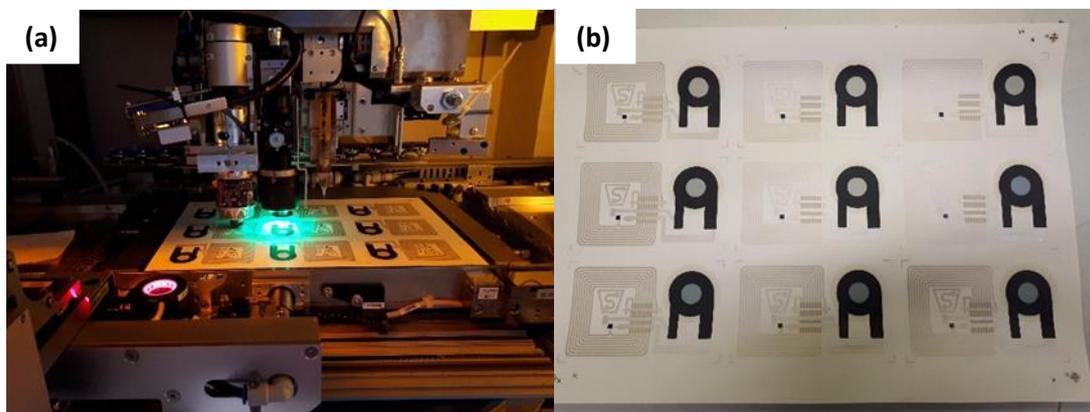


Figure 4.3. (a) Processus de thermo-compression utilisé pour chaque puce et (b) feuille comportant 9 dispositifs avec pose d'une puce NFC.

II. D. Caractérisations des DEs fabriqués en S2S

II. D. 1. Rendement

Au total 342 puces, sur 38 feuilles différentes, ont été posées en S2S pick-and-place. Le fonctionnement de chaque dispositif a été testé via la fonction NFC d'un téléphone portable. Est considéré comme fonctionnel, un dispositif changeant de couleur lorsqu'un lecteur NFC s'approche et détecte la puce (renvoi d'une notification de lecture de la puce sur le téléphone) et dont l'AE change de couleur.

Un rendement de 93,3%, équivalent à 23 défauts sur 342 puces a été obtenu en S2S. A noter que les défauts sont liés à la pose de la puce car pour les dispositifs considérés comme non fonctionnels, les afficheurs changent de couleur lorsqu'un potentiostat est utilisé pour appliquer la différence de potentiel entre les deux électrodes. La **Figure 4.4** présente la différence de comportement

électrochimique et électrochrome entre un dispositif non fonctionnel et un dispositif fonctionnel en NFC. Pour les AEs dans un dispositif non fonctionnel, aucune différence, dans les mesures électrochimiques (densité de courant, temps de changement de couleur) ni dans le contraste n'a été observée. Pour les deux mesures (dispositif fonctionnant et ne fonctionnant pas avec le NFC) un contraste optique de 19,8 a été mesuré.

Le rendement des AEs est proche de 100% (hors défaut d'impression pouvant être visible sur certains dispositifs). Les mesures électrochimiques et de changement de couleur sont similaires sur l'ensemble du batch de fabrication ce qui est un bon signe dans la validité du processus de fabrication de DEs à grande échelle.

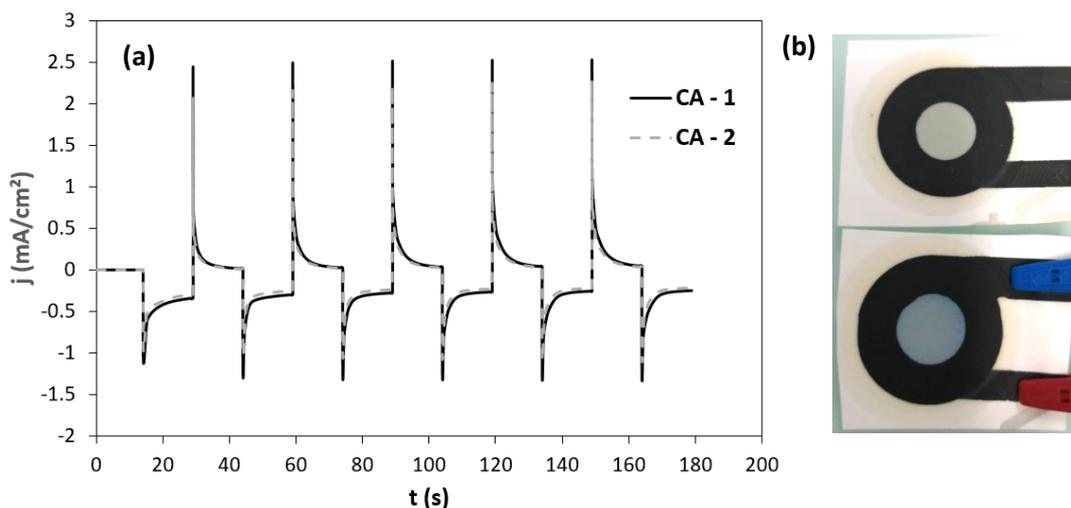


Figure 4.4. (a) CA comparative entre un AE d'un dispositif qui change de couleur avec le NFC (1) et un dispositif ne changeant pas de couleur avec le NFC (2). (b) Changement de couleur obtenu pour le dispositif cyclé à l'aide d'un potentiostat.

II. D. 2. Comparaison des performances des DEs pour une pose de la puce à petite échelle et dans un procédé industriel

Afin de tester la validité du processus de fabrication à l'échelle laboratoire, il est possible de poser une puce manuellement. Cette technique élaborée avec Arjowiggins, permet de valider une architecture avant une pose de puce à plus grande échelle. Cependant, le temps nécessaire pour chaque dispositif oscille entre 5 et 10 minutes (contre 1 minute à VTT) avec un taux d'erreur supérieur à 10%. Cette solution n'est donc pas adaptée. La **Figure 4.5** compare les performances obtenues pour la pose manuelle de la puce et avec un procédé automatisé. La détection de la puce et l'envoi d'une différence de potentiel de -3,8 V ainsi que le changement de couleur du dispositif sont similaires pour les deux poses de puce. La variation de différence de potentiel entre les deux électrodes se fait instantanément lorsque le portable détecte la puce NFC (**Figure 4.5 a**) entraînant ainsi un changement progressif de couleur pour l'ensemble des afficheurs caractérisés (**Figure 4.5 b**). Une fois que le portable est retiré, le contraste optique décroît progressivement au cours du temps. Les AEs construits avec deux couches de PEDOT:PSS possèdent un contraste légèrement plus élevé (+ 2 points en ΔE^*). Cette première étape nous montre la preuve de concept d'un tel dispositif activé par NFC et fabriqué en grande série.

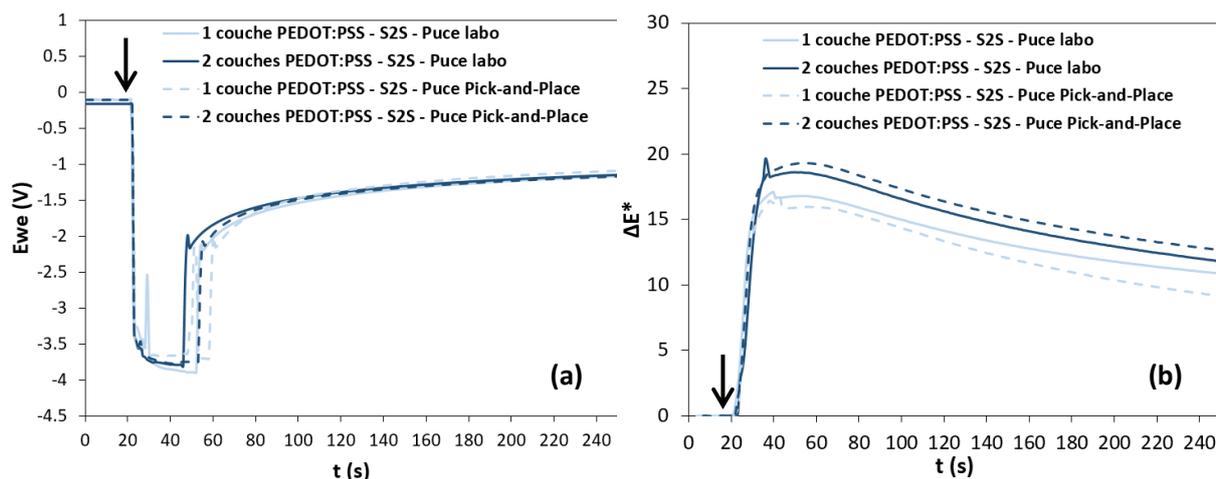


Figure 4.5. Comparaison de la détection de la puce et du changement de couleur pour 4 dispositifs, 2 dont la puce a été posée manuellement et 2 autres en processus S2S avec (a) la variation du potentiel appliquée aux bornes des électrodes et (b) la variation du contraste optique au cours du temps. La flèche indique le moment où la puce NFC a été détectée par le téléphone.

II. D. 3. Caractéristiques des dispositifs

En premier lieu, l'antenne imprimée a été caractérisée en comparaison avec les valeurs théoriques calculées lors de sa conception. Les résultats (**Tableau 4.4**) sont en lien avec ceux de la simulation. Quelques légères pertes concernant la fréquence de résonance sont à noter mais cela ne semble pas avoir d'impact sur la détection de la puce et le changement de couleur.

#	Simulation	Valeurs mesurées
Résistance électrique [Ω]	30.9	28.5
Inductance [μH]	3.15	3.18
Capacitance [pF]	8.5	10.8
Fréquence de résonance [MHz]	13.6	13.2
Facteur de qualité	8.7	9.5

Tableau 4.4. Performances de l'antenne imprimée mesurées en comparaison avec la simulation présentée sur la **Figure 4.2**.

Pour caractériser les afficheurs, ces derniers doivent être coupés pour pouvoir les connecter au potentiostat et ainsi mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes. Les résultats pour un dispositif possédant une seule couche de PEDOT:PSS (**Figure 4.6 a**) et un dispositif possédant deux couches de PEDOT:PSS (**Figure 4.6 b**) ont été obtenus grâce à une activation NFC. Visuellement, le dispositif avec deux couches de PEDOT:PSS ($< 2 \mu\text{m}$) donne un afficheur plus foncé (diminution du paramètre L^*) et dont la couleur tire vers le bleu (paramètre b^* qui diminue) (**Figure 4.6 a et b**). Le changement de couleur est cependant plus visible avec un contraste plus important par rapport au dispositif n'ayant qu'une couche de PEDOT:PSS ($500 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$). Les deux couches de PEDOT:PSS contribuent donc au changement de couleur qui tend vers une valeur de L^* plus faible et b^* plus négative.

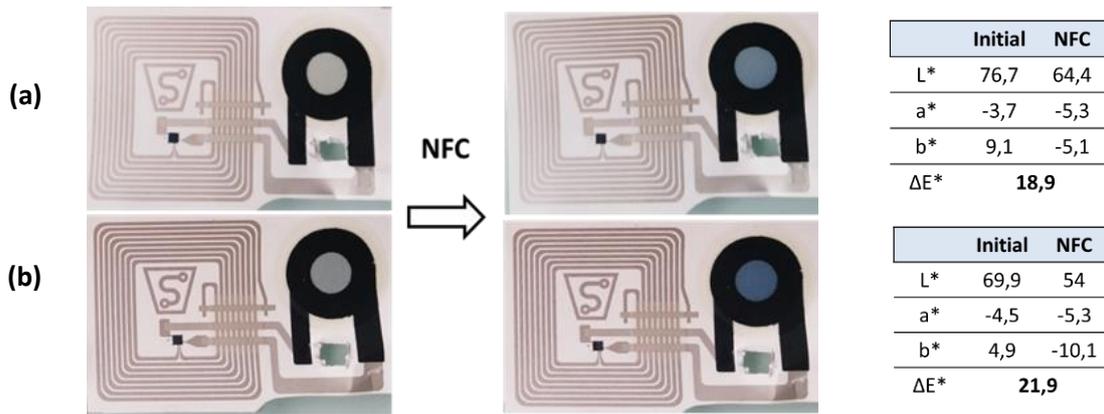


Figure 4.6. DE activé via la fonction NFC et les valeurs de L^* , a^* et b^* correspondantes avec (a) 1 couche de PEDOT:PSS et (b) 2 couches de PEDOT:PSS. Le NFC a été appliqué ici pendant 30 secondes avant de mesurer le changement de couleur.

II. D. 4. Temps de commutation

Le temps de commutation pour les deux dispositifs est similaire (**Figure 4.7 a**) et équivalent à 5 secondes pour les deux épaisseurs de PEDOT:PSS. Ce temps, comme défini dans la partie bibliographie, est mesuré entre le moment où la puce NFC est détectée et l'instant où la valeur de ΔE^* est supérieure à 10.

Le changement de couleur est mesuré sur la partie centrale de l'afficheur circulaire sur une surface de 8 mm². Dans l'architecture proposée, le changement de couleur est progressif, provenant des bords circulaires où se situent les interfaces électrodes – électrolyte. Ainsi ce changement de couleur relativement lent par rapport au cahier des charges peut être expliqué par la méthode de mesure car ces AEs subissent l'effet rideau (curtain effect) depuis les interfaces entre les couches électrodes/électrolyte/électrochrome et le centre de l'afficheur comme observé dans le **Chapitre 3** en rapport avec l'épaisseur de la couche électrolytique (**Figure 4.7 b et 7 c**) [1].

La combinaison de l'ensemble des graphiques et images de la **Figure 4.7** nous donne des informations sur le changement de couleur entre un PEDOT:PSS monocouche et double couche :

- Un contraste de 10 est obtenu en un temps similaire pour les deux conditions. Le contraste maximal obtenu est supérieur à 18 pour la double couche de PEDOT:PSS alors qu'il est légèrement inférieur pour la monocouche de PEDOT:PSS et atteint uniquement une valeur de 16.
- Malgré la diminution de la résistance du PEDOT:PSS lorsque son épaisseur augmente (500 Ω/\square pour 2 couches comparé à 800 Ω/\square pour 1 couche), le changement de couleur n'apparaît pas plus rapidement pour une double couche. Nous pouvons supposer que la vitesse de changement de couleur est limitée par l'architecture et/ou par l'électrolyte qui possède une conductivité ionique plus faible lorsque les deux couches (40:60) + (80:20) sont utilisées (UV:LI).
- L'effet rideau est visible une fois que le portable est retiré de l'antenne [2], [3]. La nouvelle architecture développée en est la cause car la couche de PEDOT:PSS est utilisée à la fois comme matériau électrochrome et comme conducteur électronique. Cette couche de PEDOT:PSS possède néanmoins une conductivité électronique plus faible par rapport à l'électrode de

carbone. Ainsi une diminution du potentiel électrique sur la surface électrochrome est supposée expliquer le changement de couleur progressif de l'extérieur vers le centre de l'afficheur. Lorsque la différence de potentiel n'est plus appliquée, le potentiel électrique tend à s'homogénéiser sur l'ensemble de la surface, entraînant une uniformisation de la couleur sur l'ensemble de la surface active.

- Les DEs fabriqués reviennent en 10 minutes à leur état initial.
- La première photo montre l'état initial avant activation par NFC. Entre deux photos, il existe un intervalle de temps de 2 secondes (Figures 4.7 b et c).

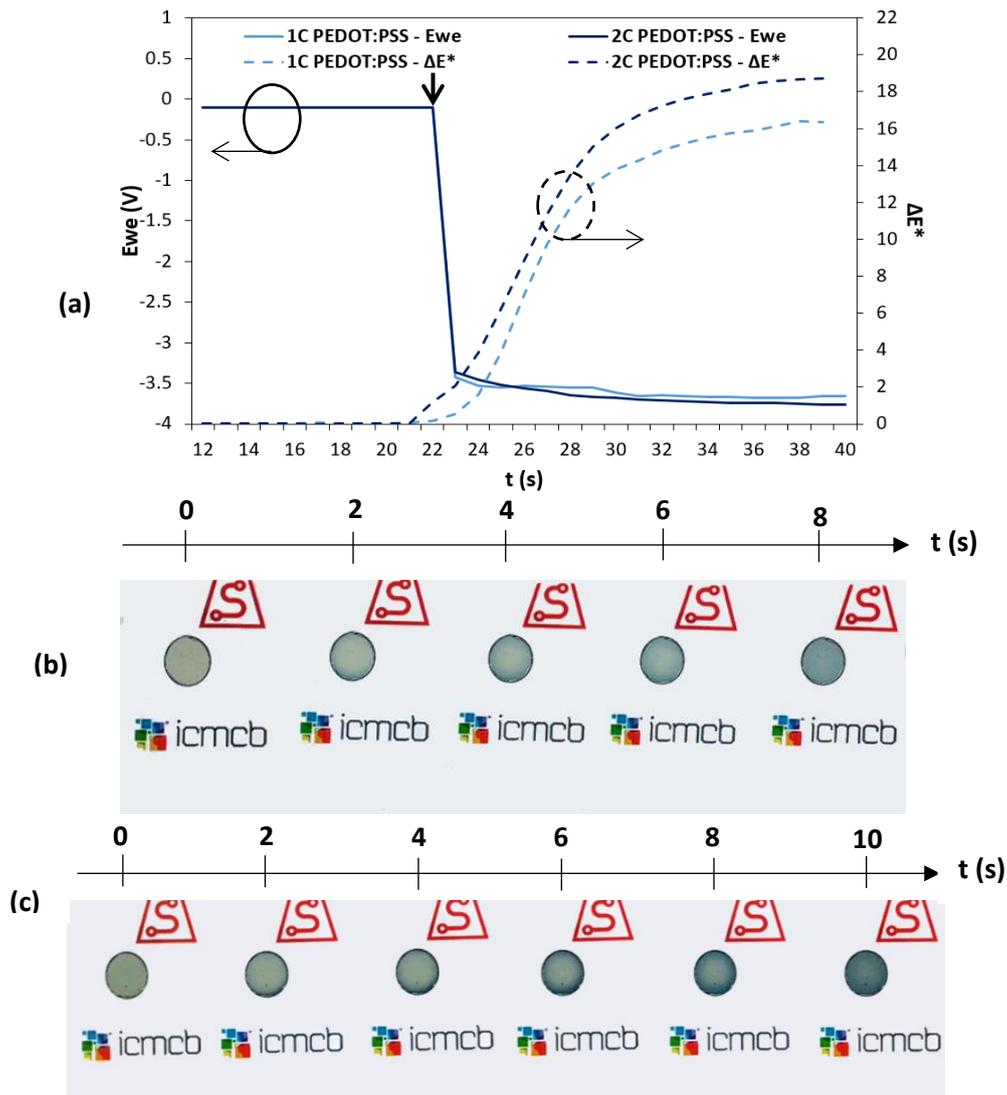


Figure 4.7. (a) Variation du contraste optique en fonction du temps et de la détection de la puce. La flèche indique la détection de la pose NFC par le smartphone. Le NFC a été appliqué pendant moins de 20 secondes. Un cache blanc a été ajouté sur le dispositif pour augmenter artificiellement le contraste visuel (b) Changement de couleur associé à une seule couche de PEDOT:PSS et (c) avec deux couches de PEDOT:PSS.

III. Réalisation d'un démonstrateur tout imprimé: fabrication en rouleau à rouleau, R2R

En parallèle des essais en S2S, des essais concernant la fabrication de DEs en rouleau à rouleau (R2R) sur support papier ont été réalisés. Les deux processus de fabrication ont été développés simultanément, ce qui explique quelques différences dans le processus de fabrication et les matériaux utilisés.

III. A. Processus de fabrication en R2R

Le processus de fabrication en R2R sur support HD95 (et non plus XD comme c'était le cas dans la partie S2S) suit l'ordre suivant :

- 1) Impression de l'antenne, du pont diélectrique et de l'encapsulation à VTT
- 2) Impression de l'AE à VTT
- 3) Pose de la puce en pick-and-place en R2R à VTT
- 4) Caractérisation à l'ICMCB

Les dépôts ont été réalisés grâce à une sérigraphie rotative avec des masques en inox Rotaplate® de la société SPGPrints (SPGPrints BV, Pays-Bas) pour tous les dépôts, excepté le masque 49 L/cm utilisé pour le dépôt de l'électrolyte (Gallus Ferd. Rüesch AG, Suisse).

En ce qui concerne la partie 1) et 2), les **Tableaux 4.5 et 4.6** résument les matériaux utilisés ainsi que l'ordre de dépôt, les conditions opératoires en sérigraphie rotative, la vitesse d'impression, la surface et l'épaisseur des films pour la réalisation des AEs et de l'antenne en R2R. Des références différentes en ce qui concerne les matériaux ont été utilisées. Nous considérons que ces différences n'ont peu ou pas d'impact sur les performances et le processus de fabrication hormis concernant deux références : l'encre de PEDOT:PSS dont la formulation a une concentration massique en PEDOT:PSS plus élevée ainsi que l'électrolyte dont la concentration en liquide ionique est plus faible (40:60) (LI:UV %m). Nous verrons quel est l'impact de ces deux changements dans la suite de cette partie. Ce PEDOT:PSS a été sélectionné car disponible et connu en processus de fabrication en R2R à VTT.

Pour l'électrolyte, le choix de deux électrolytes avec de préférence un électrolyte plus fin (correspondant à un masque possédant un nombre de lignes/cm plus important) a été sélectionné pour deux raisons : la viscosité de l'électrolyte relativement faible pour la sérigraphie rotative, avec un risque d'écoulement incontrôlé de l'encre et la difficulté à photopolymériser la couche électrolytique une fois déposée avec les lampes UV mercure disponibles à VTT. Deux épaisseurs d'électrolyte ont été testées : 80,5 µm obtenue à l'aide d'un masque 49 L/cm et 30,3 µm avec un masque 88 L/cm. Pour ces deux raisons, la proportion de liquide ionique dans l'électrolyte a été modifiée à VTT pour atteindre une valeur de 40:60 (LI:UV %m) contrairement à la proportion 60:40 (LI:UV %m) utilisée au cours des essais S2S. L'augmentation de la proportion d'encre diélectrique UV facilite de manière significative le processus de fabrication et la reproductibilité. Une diminution de la conductivité ionique est cependant attendue, ce qui peut avoir comme conséquence un temps de commutation plus long.

Fonction	Référence
Substrat	Powercoat HD-95
Encapsulation	Encre UV Oxé
Electrode de travail 1	Argent
Electrode de travail 1'	Carbone
<i>Matériau électrochrome</i>	<i>PEDOT:PSS</i>
<i>Electrolyte</i>	LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + UV Oxé 2 couches (40:60) (LI:UV %m)
Contre-électrode	Carbone
Encapsulation	Encre UV Oxé

Tableau 4.5. Liste des étapes de fabrication en R2R pour la fabrication de l'AE. Les deux matériaux écrits en italiques sont les principales différences par rapport à la fabrication en S2S.

Le résultat final des DEs fabriqués industriellement est visible sur la **Figure 4.8**. La production totale en R2R atteint 25 m pour l'électrolyte déposé avec un masque de 49 L/cm et 56 m avec un masque de 90 L/cm. Ceci représente approximativement 750 AEs pour le masque 49 L/cm et 1650 pour le masque 90 L/cm.

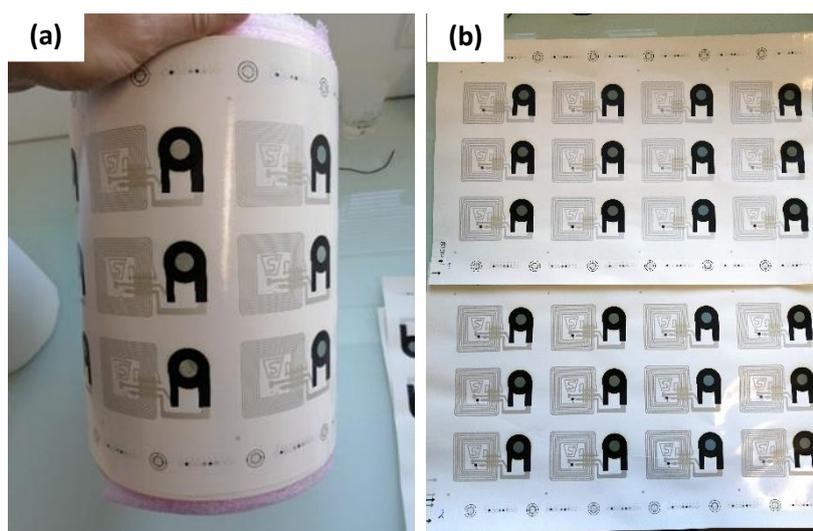


Figure 4.8. Rendu final des DEs imprimés avec (a) sous forme de rouleau et (b) coupés sous formes de feuilles avec 12 dispositifs par feuille.

Fonction dispositif	Maillage écran	Nombre de couches	Condition de séchage / polymérisation	Vitesse d'impression (m/min)	Epaisseur de film	Surface
Antenne Encre argent	88 L/cm	1	Etuve : 140°C – 3 mins	2	12,9 µm	11,6 cm ²
Pont isolant + Encapsulation substrat Encre diélectrique	90 L/cm + 49 L/cm 90 L/cm	3 (pont isolant) 1 encaps	UV mercure (Puissance : 50%)	4	65,6 µm 17,0 µm	9,1 cm ²
Pont conducteur + piste + electrode de travail 1 Encre argent	88 L/cm	1	Etuve : 140°C – 3 mins	2	14,3 µm	7,4 cm ²
Electrode de travail 1' Encre carbone	120 L/cm	1	Etuve : 140°C – 2,4 mins	3	3,6 µm	3,7 cm ²
Couche électrochrome Encre électrochrome	88 L/cm	1	Etuve : 140°C – 1,8 mins	2	1,0 µm	1,8 cm ²
Electrolyte Liquide ionique + diélectrique	88 L/cm 49 L/cm	2	UV mercure (Puissance : 50%) UV mercure (Puissance : 55%)	2	30,3 µm 80,5 µm	5,7 cm ²
Contre-électrode Encre carbone	90 L/cm	1	Etuve : 140°C – 2,4 mins	3	5,1 µm	5,1 cm ²
Encapsulation afficheur Encre diélectrique	90 L/cm	1	UV mercure (Puissance 50%)	4	17,8 µm	7,1 cm ²

Tableau 4.6. Résumé des différentes étapes de fabrication du DE pour le dépôt de l'antenne et de l'AE en sérigraphie rotative pour la fabrication en R2R.

III. B. Pose de la puce NFC en R2R

La pose de la puce en R2R est différente du processus utilisé en S2S. Durant cette étape, un robot Dima Elite Dispenser DR-65 (Nordson Dima BV, Pays Bas), a été utilisé pour disperser l'adhésif conducteur et non-conducteur (étapes 1 et 4).

Les étapes de fabrication sont les suivantes :

- 1) Utilisation d'un adhésif conducteur (Epotek H20E-PFC, FT polymer, France) isotrope à base d'une pâte conductrice époxy – argent pour la distribution des puces.
- 2) Pick-and-place des puces (Fuji machine pick-and-place)
- 3) Séchage en étuve (combinaison de chaleur par convection et infrarouge).
- 4) Utilisation d'un acrylique non conducteur comme colle (Dymax 9008, Dymax, EUA) afin d'améliorer la stabilité mécanique des puces.
- 5) Photopolymérisation UV (50 mW/cm²) à 365 nm pendant 1 minute.

Ce processus de fabrication à l'avantage d'être beaucoup plus rapide par rapport à la pose de la puce en S2S car l'étape de thermo-compression n'est pas nécessaire dans ce cas. Cependant l'étape de photopolymérisation a une conséquence importante sur l'aspect visuel des DEs (**Figure 4.9**). L'ensemble des afficheurs possédant une encapsulation présente un aspect visuel bruni avec un impact important sur le changement de couleur comme décrit par la suite dans la partie caractérisation.

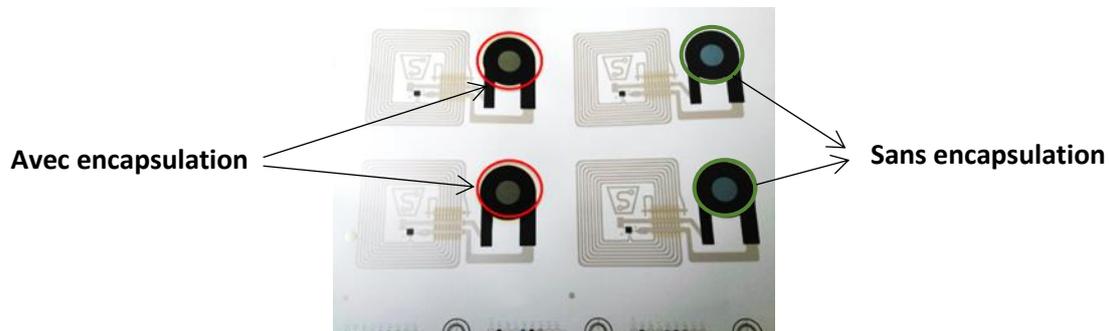


Figure 4.9. Aspect visuel des DEs entièrement imprimés en R2R après l'étape de pick-and-place. Les deux dispositifs sur la gauche possèdent la couche d'encapsulation finale contrairement aux deux dispositifs sur la droite qui possèdent uniquement l'encapsulation papier

Le brunissement de la couche, résulte d'une combinaison entre (i) la nature de la formulation de l'encre du matériau électrochrome, moins stable à l'environnement car plus concentrée en PEDOT:PSS, (ii) la nature de l'encre diélectrique utilisée pour l'électrolyte et l'encapsulation, (iii) un choc thermique et/ou UV. En effet, dans un tunnel, le support en papier peut subir un choc de température important causé par les lampes mercure qui chauffent le support roulant, combiné à une dose d'UV importante, des espèces peuvent migrer d'une couche à une autre causant des réactions parasites. Ce phénomène est sûrement lié à l'électrolyte utilisé. Il existe plusieurs méthodes pour éviter cette dégradation de la couche électrochrome : une exposition plus courte ou saccadée sous UV mais qui peut s'avérer problématique pour la couche acrylique liée à la puce NFC ou un PEDOT:PSS plus stable, comme c'est le cas de celui utilisé en S2S. Au cours du processus de fabrication des AEs, avant la pose de la puce, aucun brunissement de la couche n'a été observé. C'est donc uniquement l'étape de pick-and-place qui est critique actuellement en R2R.

III. C. Caractérisation des DEs fabriqués en R2R

III. C. 1. Rendement

Seuls les dispositifs avec l'électrolyte le plus fin (90 L/cm), conduisant aux meilleures performances ont été sélectionnés pour la pose de la puce (**Figure 4.11**). L'étude du rendement a été réalisée de la même manière que pour la fabrication en S2S. Dans ces conditions les rouleaux ont été découpés à intervalle régulier pour obtenir des feuilles avec un total de 12 dispositifs par feuille. Après le pick-and-place un total de 314 dispositifs étaient fonctionnels sur 324 ce qui représente un rendement de 96,9%. De la même manière que pour la fabrication en S2S, c'est l'étape de la pose de puce qui s'est révélée limitante car testés avec potentiostat, l'ensemble des afficheurs démontrait un changement de couleur lorsqu'une différence de potentiel était appliquée.

III. C. 2. Comparaison de la pose de la puce en S2S et R2R et performances

Comme discuté précédemment, c'est l'étape de pick-and-place qui est limitante actuellement dans la fabrication en R2R. De ce constat il est important de mesurer la réponse en potentiel de la puce NFC posée en R2R en rapport avec la puce posée en S2S. La **Figure 4.10** représente à la fois la réponse en potentiel au cours de la détection de la puce (**Figure 4.10 a**) et la variation de ΔE^* (**Figure 4.10 b**). Les deux puces bien que posées via des procédés différents, permettent d'émettre la même différence de potentiel et sont toutes les deux détectées rapidement (**Figure 4.10 a**). En revanche, en ce qui concerne l'augmentation du contraste en fonction du temps, la différence entre S2S et R2R est bien visible dû à la dégradation du PEDOT:PSS (**Figure 4.10 b**). Il faut ainsi plus de 30 secondes pour le dispositif R2R - sans encapsulation pour atteindre une valeur supérieure à 10, tandis que plus de 2 minutes sont nécessaires au dispositif dégradé R2R – encapsulation pour avoir une augmentation progressive mais faible du contraste ($\Delta E^* < 10$).

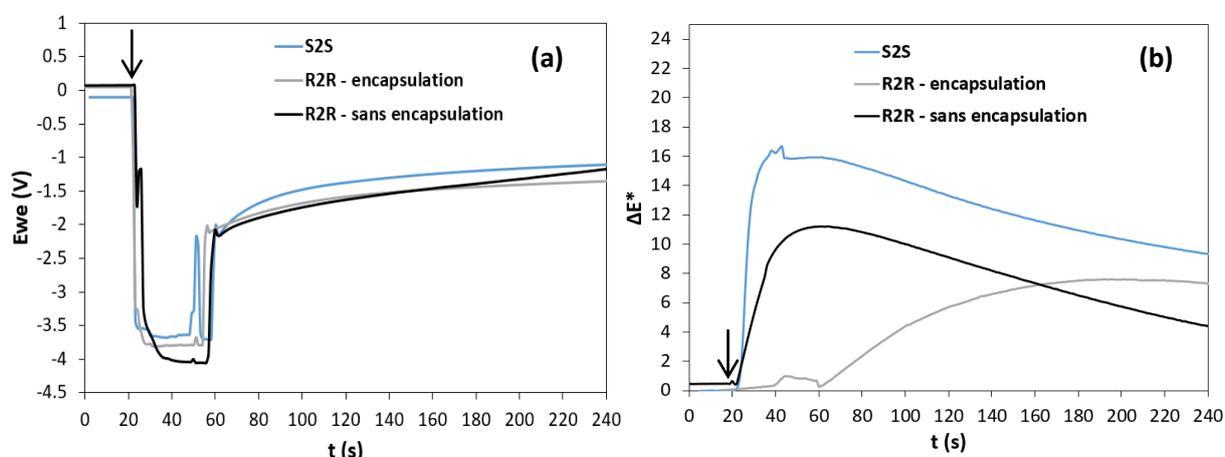


Figure 4.10. Comparaison de la détection de la puce et du changement de couleur pour 3 dispositifs, 1 dont la puce a été posée en laboratoire (**Figure 4.5**) et 2 autres en processus R2R avec une encapsulation ou non. (a) Variation du potentiel appliquée aux bornes des électrodes et (b) variation du contraste optique au cours du temps. La flèche indique le moment où la puce NFC a été détectée par le téléphone.

III. C. 3. Performances et temps de commutation

III. C. 3. a. Caractéristiques des dispositifs avant pose de la puce NFC

Les performances des DEs ont pu être testées initialement sans la pose de la puce NFC (et donc sans l'étape critique de fabrication). 4 types d'afficheurs furent testés (variation de l'épaisseur et présence ou non de l'encapsulation). Le **Figure 4.11** illustre la différence de couleur ainsi que les paramètres optiques entre les états initiaux et réduits des afficheurs dont le changement de couleur est obtenu via un potentiostat. Les résultats montrent que l'électrolyte le plus fin (2 x 88 L/cm) donne les meilleures performances d'un point de vue optique. L'ajout d'une encapsulation (**Figures 4.11 a et c**) donne une couche plus claire et moins bleutée initialement. L'électrolyte plus épais avec 49 L/cm (80,5 μm) (**Figures 4.11 a et b**) est plus opaque par rapport à l'électrolyte plus fin déposé avec un masque 88 L/cm (30,3 μm) (**Figure 4.11 c et d**) expliquant également l'aspect visuel et les mesures optiques des dispositifs ayant un électrolyte plus épais.

La **Figure 4.12** regroupe les CAs pour les différents AEs pour $E = [0 ; -3,8 \text{ V}]$ pendant 15 secondes à chaque potentiel. Les dispositifs ont un comportement relativement similaire à grande échelle par rapport aux essais en S2S. A l'état oxydé/initial ($E = 0 \text{ V}$), la présence d'une encapsulation entraîne des densités de courant plus faibles. Cependant un retour à une densité de courant nulle est plus rapidement atteint pour les dispositifs encapsulés (**Figure 4.12 b**). Le même constat est établi à l'état réduit avec également une réduction de la densité de courant pour l'électrolyte le plus épais avec encapsulation (**Figure 4.12 c**).

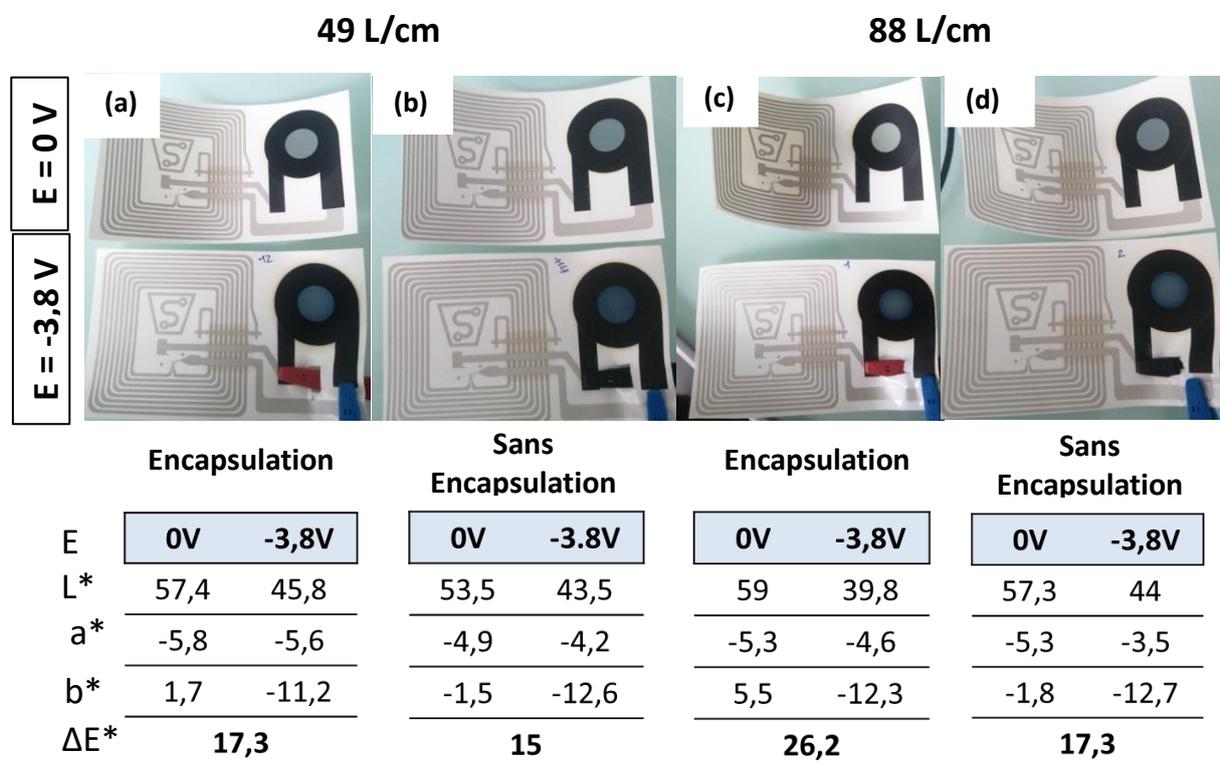


Figure 4.11. Photos des dispositifs fabriqués en R2R à l'état initial et à l'état réduit ; mesure des paramètres colorimétriques et valeur du contraste optique. Les conditions de fabrication sont (a) Electrolyte 49 L/cm avec encapsulation, (b) électrolyte 49 L/cm sans encapsulation, (c) électrolyte 88 L/cm avec encapsulation et (d) électrolyte 88 L/cm sans encapsulation.

En ce qui concerne le temps de commutation, les dispositifs avec l'électrolyte d'une épaisseur de 80,5 μm (49 L/cm) ont été choisis pour réaliser les mesures du temps de commutation. En effet, comme nous avons pu le voir au cours du **Chapitre 3**, l'épaisseur de l'électrolyte a un impact sur l'uniformité de la couleur au sein de l'AE. L'uniformité de la couleur sur l'ensemble de la surface du dispositif est primordiale pour la mesure du contraste, ce qui peut poser des problèmes pour l'électrolyte moins épais de 30,3 μm (88 L/cm). En effet pour cet électrolyte la partie centrale de l'afficheur reste plus claire comparée à l'ensemble du contour faussant les mesures visant à déterminer le temps nécessaire au changement de couleur (**Figure 4.12 c et d**). Pour cette raison il est également compliqué de mesurer la variation des paramètres optiques pour les dispositifs possédant une puce NFC car placer uniquement sur des afficheurs avec une épaisseur d'électrolyte de 30,3 μm ce qui explique également la lenteur du changement de couleur. Cet aspect n'est pas uniquement un problème de mesure mais traduit également une limitation dans l'utilisation du dispositif car une coloration inhomogène, pour une application réelle est insatisfaisante.

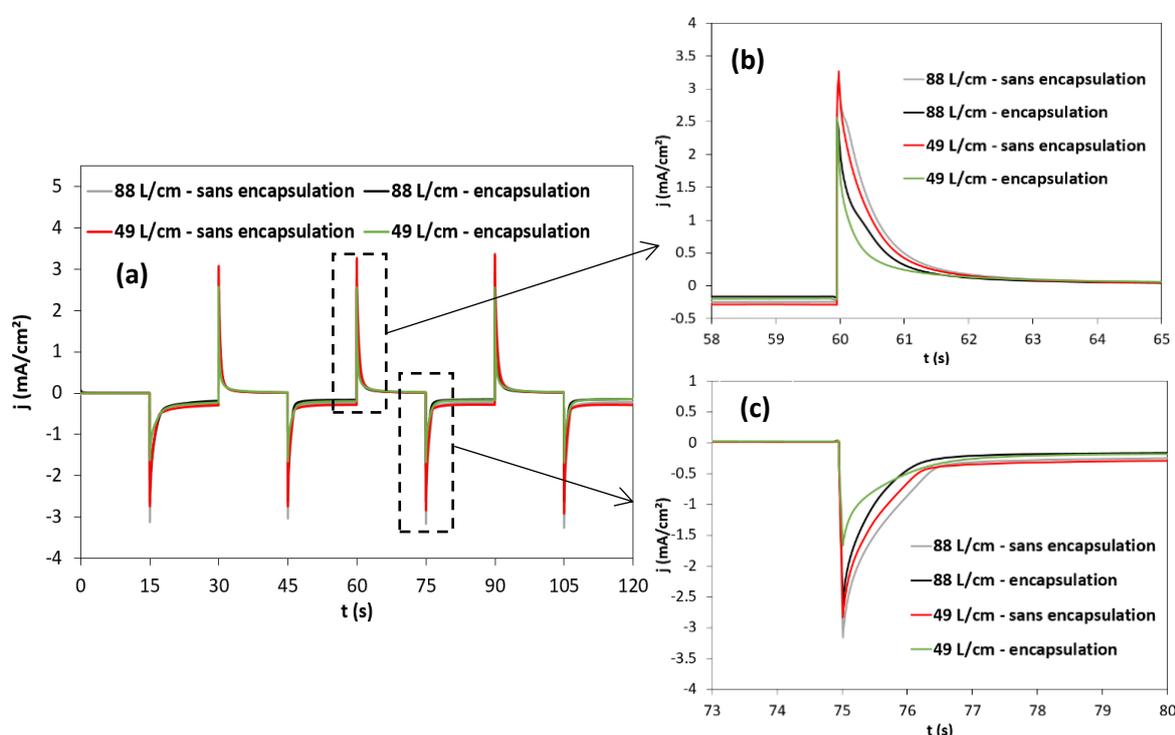


Figure 4.12. CA des dispositifs présentés en **Figure 4.11** avec (a) la variation de potentiel entre [0 ; -3,8 V] avec un changement de potentiel toutes les 15 secondes, (b) l'état oxydé ($E = 0$ V) et (c) l'état réduit ($E = -3,8$ V).

La **Figure 4.13** présente la variation du contraste optique d'un afficheur possédant un électrolyte d'une épaisseur de 80,5 μm en fonction du temps : de 0 à 30 secondes (**Figure 4.13 a**) et le retour à un contraste optique faible ou nul (retour à l'état initial) (**Figure 4.13 b**). Cette deuxième mesure permet de vérifier la bonne réversibilité du système. 6 secondes sont nécessaires pour atteindre un contraste optique supérieur à 10 au centre du dispositif lorsqu'une différence de potentiel est appliquée pour un électrolyte de 80,5 μm . Le retour à un état neutre pour cette architecture constituée de P5015 semble être légèrement plus rapide en présence d'une encapsulation. Ainsi après l'activation du changement de couleur par NFC, le système revient progressivement à son état d'équilibre avec une valeur de contraste optique entre la couleur à $t = 90$ s de 4 pour l'afficheur encapsulé et de 6 pour l'afficheur non encapsulé. Enfin un temps d'environ 1h est nécessaire pour atteindre totalement un retour à l'état initial.

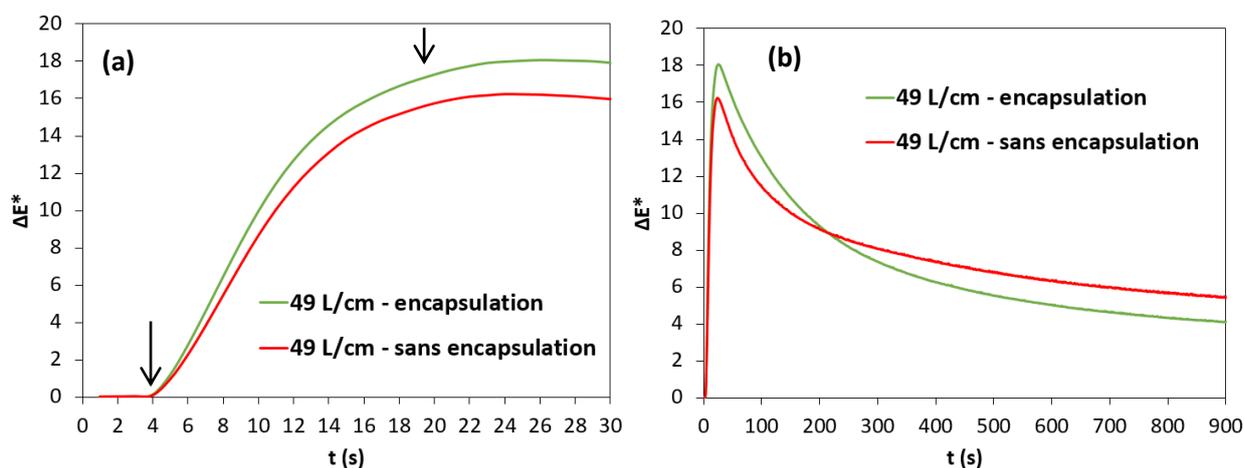


Figure 4.13. (a) Variation du contraste optique pour deux afficheurs avec un électrolyte de $80,5 \mu\text{m}$ (avec et sans encapsulation). Les deux flèches représentent l'intervalle de temps entre lequel la différence de potentiel aux bornes des deux électrodes est appliquée. (b) Même mesure sur un intervalle de temps de 900 secondes.

III. C. 3. b. Caractéristiques des dispositifs après la pose de la puce NFC

Comme expliqué dans la partie III. B, le processus lié à la pose de la puce a une conséquence importante sur l'aspect visuel des dispositifs possédant une encapsulation (3/4 des dispositifs fabriqués). La **Figure 4.14** présente la détection de la puce ainsi que la variation de différence de potentiel appliquée aux AEs ainsi que l'évolution du contraste optique pour les dispositifs fabriqués en S2S et R2R. La **Figure 4.14 b et c** présente respectivement un DE encapsulé et non-encapsulé, fabriqué en R2R.

Pour les dispositifs présentant une encapsulation en R2R, le changement de couleur est légèrement visible mais quasiment peu mesurable avec un contraste relativement faible et un temps de commutation long (**Figure 4.14 a et b**). De plus, l'épaisseur de l'électrolyte est trop faible ($30,3 \mu\text{m}$) pour avoir une couleur totalement uniforme. Le contraste est satisfaisant bien que le temps de commutation soit relativement long avec plus de 20 secondes nécessaires pour obtenir un contraste supérieur à 10.

Le temps de commutation et le contraste des dispositifs, influencés à la fois par les conditions et les choix de fabrication notamment concernant l'électrolyte, ne sont malheureusement pas aussi en adéquation avec les attentes du projet que les dispositifs fabriqués en S2S. Le contraste n'évolue quasiment pas au cours du temps lorsque la fonction NFC est appliquée pour le dispositif R2R avec encapsulation alors qu'il atteint difficilement une valeur de 10 au bout de plus d'environ 20 secondes. Pour rappel, seulement 6 secondes sont nécessaires pour atteindre cette même valeur de contraste avec les dispositifs fabriqués en S2S.

Ainsi ces essais en R2R, montrent des résultats prometteurs quant à la fabrication de DE entièrement imprimé (sauf la puce) sur un unique substrat en papier, sans formulation toxique ni matériaux rares. Le processus de fabrication souffre encore de quelques défauts pouvant être corrigés facilement en se basant sur l'étude qui a été réalisée en S2S.

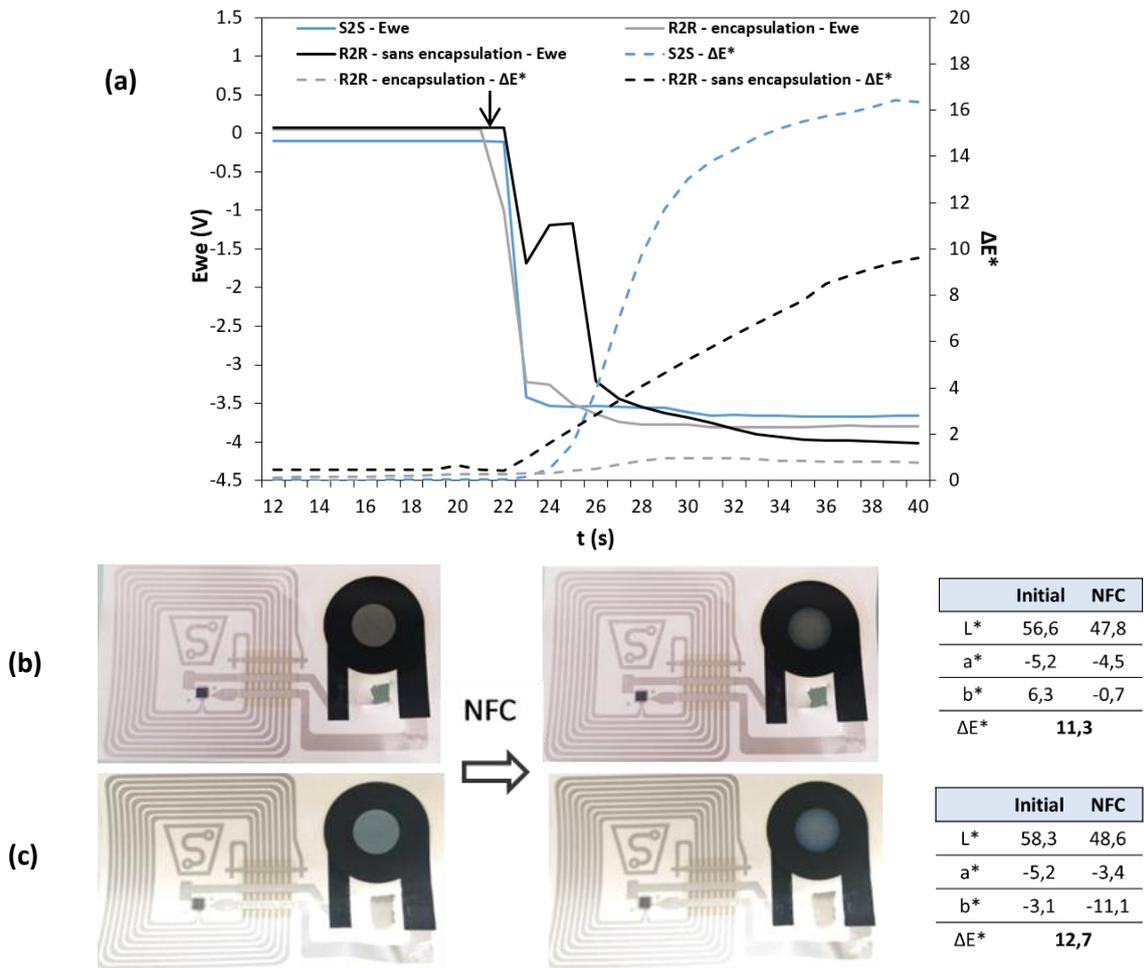


Figure 4.14. (a) Variation du contraste optique en fonction du temps et de la détection de la puce. La flèche indique ici la détection de la pose NFC par le smartphone. Le NFC a été appliqué pendant moins de 20 secondes. La comparaison se fait ici entre un dispositif fabriqué en S2S (bleu), un dispositif fabriqué en R2R sans encapsulation (noir) et un dispositif fabriqué en R2R avec encapsulation (gris). Tous les afficheurs possèdent un électrolyte d'environ 30 μm . Les DEs fabriqués en R2R et activés via NFC et les valeurs de L^* , a^* et b^* correspondent aux (b) dispositifs encapsulés et (c) aux dispositifs sans encapsulation. Le NFC a été appliqué pendant plus d'une minute sur ces dispositifs avant la mesure du changement de couleur.

IV. Etude des coûts énergétiques et monétaires de fabrication et du temps nécessaire à la fabrication des dispositifs

La thèse étant fortement liée à une volonté industrielle concernant le développement d'une technologie la notion de coût doit être incluse dans le cahier des charges du produit. Celle-ci prend en compte pour l'instant uniquement le coût des matériaux, l'utilisation d'énergie (électricité) ainsi que des frais annexes se rapportant à la fabrication en S2S et en R2R.

Le **Tableau 4.7** résume l'ensemble des coûts relatifs à l'impression de 1000 AEs et antennes (donc sans puce).

Etape	Matériaux utilisés	Volume imprimé (cm ³)	Masse de matériaux pour 1000 dispositifs (g)	Masse solvant pour nettoyage (g)	Solvant utilisé	Prix des matériaux (€/kg)	Prix des matériaux par dispositif (€/dispositif)	Contribution du prix pour un AE (%)	Contribution totale du prix pour un DE (%)
Fabrication du papier	Powercoat XD	20 display / SRA3+	/			1,2	0,0082	2,9%	0,6%
Antenne	Ag	11,6	100	200	EGDA	850	0,085	28,2%	5,5%
Pont isolant + Encapsulation	UV Oxé	9,1	50	200	EGDA	200	0,047	15,6%	3,0%
Pont conducteur + électrode de travail	Ag	7,4	75	200	EGDA	850	0,064	21,2%	4,1%
Electrode de travail	Carbone	3,7	40	200	EGDA	400	0,016	5,3%	1,0%
Electrochrome	PEDOT:PSS	1,8	15	6000	Eau	750	0,011	3,6%	0,7%
Electrolyte	60:40 (LI:UV %m)	5,7	50	200	EGDA	900	0,045	14,9%	2,9%
Contre-électrode	Carbone	5,1	50	200	EGDA	400	0,020	6,6%	1,3%
Encapsulation	UV Oxé	7,1	25	200	EGDA	200	0,005	1,7%	0,3%

Tableau 4.7. Résumé des coûts de fabrication d'un DE (sans puce) pour une fabrication de 1000 unités.

Quasiment la moitié du prix de l’afficheur est liée à l’utilisation d’une encre argent (49,4%). Cette dernière est pour le moment indispensable pour obtenir de faibles résistances électroniques pour l’antenne. De plus, l’encre d’argent est actuellement compétitive du point de vue coût/performance en EI. Une solution moins coûteuse consiste à utiliser une antenne basée sur de l’aluminium gravé qui possède également de meilleures performances grâce à l’utilisation d’une épaisseur plus importante de matériaux [4]. Une deuxième grande contribution provient de l’encre UV Oxé utilisée à la fois pour l’encapsulation/pont isolant et pour l’électrolyte. L’antenne couvre plus de 40% du coût de l’impression des DEs.

L’évaluation des consommations électriques des équipements à l’échelle industrielle a été possible grâce à l’utilisation de capteurs IoT, fournis par l’entreprise Gulplug (E-Cube-ZB35A0 capable de mesurer des variations de 0,5 à 35 A et E-Cube-ZB180A0 capable de mesurer des variations de 2,5 à 180 A). Ces capteurs permettent de mesurer le courant électrique utilisé pour chaque équipement (**Figure 4.15**). Cette mesure est ensuite transformée en Wh directement sur une plateforme dédiée [5].



Figure 4.15. Photos de l’installation des capteurs E-Cube ZB35A0 pour la lampe UV mercure (triphasée) directement sur le tableau électrique.

Etape	Durée de l’étape (h)	Consommation énergétique (kWh)
Fabrication du papier	24,3	7,9
Antenne	2,2	5,5
Pont isolant + encapsulation	2,7	8,4
Pont conducteur + électrode de travail	2,2	5,5
Electrode de travail	1,8	3,9
Electrochrome	1,8	3,9
Electrolyte	2,7	12,5
Contre-électrode	1,8	4,5
Encapsulation	1,8	4,7
Pick-and-place	18	n/a
Uniquement impression	17	48,8
Total	59,3	56,7 + n/a

Tableau 4.8. Temps de fabrication et consommations énergétiques des différentes étapes pour la fabrication de 1000 DEs en S2S.

Ces capteurs sont reliés à une valise relais permettant l'enregistrement des données et leur stockage sur un cloud. Chaque capteur peut ainsi être relié à un équipement afin d'estimer la consommation électrique de chaque étape du processus de fabrication. Il est également possible de noter avec précision les durées de chaque étape grâce à la mesure d'une variation de courant électrique lorsque certains équipements sont en fonctionnement. Le **Tableau 4.8** montre la durée et la consommation énergétique de chaque étape. Ces chiffres ont été mesurés pour 450 dispositifs et extrapolés à 1000 dispositifs fabriqués en S2S. La consommation énergétique n'a malheureusement pas pu être réalisée pour l'étape de pick-and-place mais nous pouvons estimer au vu du processus qu'elle ne doit pas être très différente des autres étapes de fabrication. 3 personnes et 60 h de travaux ont été nécessaires uniquement pour la partie fabrication du DE. Ces temps devraient diminuer grâce à l'impression en R2R et notamment une meilleure productivité pour le pick-and-place pour lequel 10 minutes étaient nécessaires pour chaque feuille contenant 9 DEs en S2S.

D'un point de vue énergétique, ce sont notamment les phases de fabrication liées à l'encre UV Oxé qui consomment le plus. En effet, au cours de ces étapes il est nécessaire d'utiliser des lampes UV mercure, 1 lampe pour le pont isolant et l'encapsulation, 2 lampes pour l'électrolyte ce qui explique les différences de valeurs entre ces trois étapes. Il est donc préférable, du point de vue de la consommation électrique, d'avoir des étapes de séchage en étuve pour des dépôts en EI même si en général ces étapes sont plus longues à épaisseur égale.

Le **Tableau 4.9** montre la contribution (%) et le prix (€/dispositif) estimés pour la réalisation de 1000 afficheurs en S2S.

Composants de fabrication	Prix (€/dispositif)	Contribution (%)
Matériaux - Impression	0,302	19,5
Nettoyage	0,056	3,6
Puce	1,190	76,8
Energie	0,002	0,1
Total	1,55	100

Tableau 4.9. Comparaison des différents coûts pour la fabrication des DEs et contribution totale en S2S.

Il est important de souligner que les calculs de coûts par dispositif ont été estimés en se basant sur la fabrication de 1000 dispositifs « uniquement » en S2S. Les valeurs estimées et mesurées sont donc à revoir à la hausse pour certains points et à la baisse pour d'autres. En effet, à l'échelle industrielle, nous pouvons supposer que les coûts de nettoyage, de matériaux, d'énergie et liés à la puce, peuvent être réduits grâce à une économie d'échelle lorsque le nombre de DEs imprimés augmente considérablement. Cependant nous ne prenons pas en compte dans ce calcul ni les marges à prendre pour les différents fabricants, ni la marge du revendeur final. Il est de ce fait impératif de diminuer les coûts à grande échelle pour espérer voir une application des DEs comme solution d'anti-contrefaçon.

La plus grande marge de manœuvre correspond à la substitution de la puce AMS AS39513 qui embarque de nombreuses fonctionnalités non utilisées dans le cas d'une étiquette intelligente. Cette dernière représente plus des trois quarts du prix de fabrication du dispositif anti-contrefaçon. Des puces avec moins de fonctionnalités existent sur le marché, une recherche devra donc être réalisée. Une autre solution envisagée consiste à imprimer un redresseur qui se base sur une diode fabriquée grâce à des oxydes métalliques semi-conducteurs. L'oxyde d'étain dopé au zinc (ZTO) a été étudié au cours du projet Supersmart, avec des dépôts réalisés en flexographie notamment par VTT en

partenariat avec l'université NOVA de Lisbonne. Cette solution prometteuse [6] est difficile à mettre en place à grande échelle notamment à cause d'un choix limité de solvants non toxiques pour la formulation de l'encre, la nécessité d'avoir de l'ITO et d'avoir une étape de gravure qui alourdit le processus de fabrication. De plus, les essais ont été réalisés sur du PET pré-traité au plasma afin d'améliorer l'adhésion du ZTO. Ainsi la preuve de concept reste à faire sur un substrat papier.

V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats concernant la fabrication industrielle des DEs en S2S et R2R. La sérigraphie a été principalement utilisée comme outil de fabrication. Ces travaux ont nécessité de nombreuses heures de préparation en amont pour définir les matériaux, les conditions de séchages des encres (thermique, UV), les épaisseurs idéales... Des essais concernant l'architecture et les composants des dispositifs (AE, puce NFC, antenne) ont également dû être réalisés. Le **Tableau 4.10** résume les points positifs et négatifs pouvant être tirés de la fabrication électrochrome en S2S et en R2R. L'optimisation des DEs passe nécessairement par des étapes en S2S pour lesquelles de nouveaux paramètres peuvent être implémentés plus facilement qu'en R2R.

A ce jour, la sérigraphie semble être la meilleure technique industrielle pour la fabrication de DEs notamment car elle permet une grande versatilité dans l'épaisseur des couches indispensables à la fabrication des afficheurs : quelques microns pour la couche électrochrome à une épaisseur de plus de 50 μm pour l'électrolyte. Cependant d'autres techniques de fabrication peuvent être envisagées pour certaines étapes. C'est notamment le cas de la flexographie qui permettrait d'augmenter la cadence de fabrication à une vitesse de 15 m/min au lieu des 5 m/min maximum dans ce cas.

D'autres techniques comme le slot-die ont été testés pour l'électrolyte (en partenariat avec l'entreprise Coatema) conduisant à la formation de couches rugueuses et non uniformes en épaisseur. De plus, le slot-die permet le dépôt d'encre sur de grandes surfaces sans possibilité de modifier directement la forme de la couche, ce qui représente un frein technique dans la fabrication si aucune étape de structuration (patterning) n'est souhaitée.

Le jet d'encre est également une autre option à fort potentiel car entièrement personnalisable contrairement à d'autres techniques pour lesquelles l'impression en série est obligatoire. Chaque feuille imprimée peut en effet être personnalisée facilement ce qui est impossible en sérigraphie et en flexographie. En effet pour ces deux techniques, le changement de masque/cliché est chronophage et représente des étapes critiques dans la fabrication (perte de matières, recalibrage, arrêt des machines de fabrication...). L'autre avantage du jet d'encre concerne sa faible consommation de matériaux. Des travaux à plus grande échelle sont néanmoins nécessaires pour valider l'architecture des AEs en jet d'encre et étudier leur coût. La fabrication d'AE multi-techniques semble intéressante afin de cumuler les avantages de l'ensemble de ces techniques d'impression mais peut s'avérer complexe à mettre en place notamment par la nécessité de maîtriser correctement l'ensemble des techniques envisagées.

Ces travaux ont permis la rédaction d'un article dans le journal International « Journal of Advanced Manufacturing Technology » [7].

S2S		
+	-	Pour aller plus loin
<ul style="list-style-type: none"> - Rendement (> 90%) - Contraste ($\Delta E^* > 20$) - Temps nécessaire au changement de couleur ($t < 6$ s) 	<ul style="list-style-type: none"> - Temps nécessaire à la fabrication de l'ensemble des dispositifs - Contraste pouvant être optimisé par ajout de motifs 	<ul style="list-style-type: none"> - Essais avec d'autres encres de PEDOT:PSS modifiées à l'aide de pigments et oxydes inorganiques électrochromes - Essais de nouvelles architectures réduisant le nombre d'étapes de fabrication - Nouvelle architecture pour augmenter le contraste optique et la vitesse de commutation
R2R		
+	-	Pour aller plus loin
<ul style="list-style-type: none"> - Rendement (> 90%) - Bonne performance avant la pose de la puce - Nombre élevé de dispositifs pour un essai 	<ul style="list-style-type: none"> - Formulation de PEDOT:PSS instable en combinaison avec l'encapsulation - Temps de commutation - Changement de couleur non uniforme sur l'ensemble de la surface du dispositif en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation des paramètres en S2S - Utilisation d'une formulation de PEDOT:PSS plus stable en température et moins sensible aux UV - Ajustement des proportions entre liquide ionique et encre UV

Tableau 4.10. Résumé des points positifs et négatifs des DEs fabriqués en S2S et R2R. Des idées d'amélioration des dispositifs sont également mentionnées.

Références

- [1] G. Liu, Y. Liu, M. Zhang, F. Pettersson, and M. Toivakka, 'Fabrication of All-Solid Organic Electrochromic Devices on Absorptive Paper Substrates Utilizing a Simplified Lateral Architecture', *Materials*, vol. 13, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13214839.
- [2] K. Ho, E. Singleton David, and C. Greenberg, 'The Influence of Terminal Effect on the Performance of Electrochromic Windows', 1990, doi: 10.1149/1.2086314.
- [3] A. Kraft, 'Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry', *ChemTexts*, vol. 5, Nov. 2018, doi: 10.1007/s40828-018-0076-x.
- [4] D. D. Deavours, K. Demarest, and A. Syed, 'Effects of Antenna Material on the Performance of UHF RFID Tags', in *2007 IEEE International Conference on RFID*, 2007, pp. 57–62. doi: 10.1109/RFID.2007.346150.
- [5] 'Save It Yourself: monitoring énergétique pour l'industrie', *GULPLUG*. <https://www.gulplug.fr/save-it-yourself/> (accessed Mar. 11, 2021).
- [6] Y. Son, J. Li, and R. Peterson, 'In Situ Chemical Modification of Schottky Barrier in Solution Processed Zinc Tin Oxide Diode', *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b05953.
- [7] L. Hakola *et al.*, 'Sustainable roll-to-roll manufactured multi-layer smart label', *Int J Adv Manuf Technol*, Aug. 2021, doi: 10.1007/s00170-021-07640-z.

Chapitre 5 : Analyse du cycle de vie des dispositifs électrochromes

I. Introduction au chapitre

I. A. Définition de l'analyse du cycle de vie

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode d'évaluation permettant de réaliser un bilan environnemental sur l'ensemble du cycle de vie d'un système (produit, procédé, service...) (**Figure 5.1 a**). Elle prend en compte différents aspects : l'extraction des matières premières, la synthèse des matériaux, la mise-en forme dans un processus de fabrication, l'utilisation de l'objet étudié et enfin sa fin de vie (valorisation, élimination ou stockage) (**Figure 5.1 b**) [1]. L'ACV permet de quantifier l'étape avec le plus fort impact environnemental et si des alternatives peuvent être trouvées. Nous pouvons ainsi imaginer plusieurs scénarios possibles avant la fabrication finale d'un produit à grande échelle en prenant par exemple la fin de vie d'un produit : d'un point de vue énergétique et environnemental, est-il plus favorable de jeter (destruction ou stockage) un produit et ainsi en fabriquer un nouveau ou de le recycler ? [2].

L'ACV est un outil multidisciplinaire utile et puissant d'un point de vue technique et sociétal [3]. Cet outil sera amené à être de plus en plus employé dans une optique de réduction de l'impact des hommes sur leur environnement lors de la conception ou l'amélioration d'un nouveau produit ou service [4]. Il est également intéressant de combiner certaines études sur l'ACV avec une analyse des coûts [5], la criticité des ressources [6], les risques géopolitiques d'approvisionnement [7]...

L'ACV se base sur les recommandations des ISO14040 et 14044 [8] qui fixent les standards et les principes. Les émissions et les conséquences de la fabrication des DEs sont évaluées selon 18 catégories d'impact qui prennent en compte entre autre l'utilisation de terrains/sols, l'eutrophisation des milieux, l'impact sur le réchauffement climatique, etc. Cette norme définit l'ACV selon 4 étapes : la définition du cahier des charges, l'analyse de l'inventaire, l'évaluation de l'impact et l'interprétation (**Figure 5.1 a**).

Ces travaux ont vu le jour dans le contexte du projet Supersmart et notamment grâce à la collaboration entre Arjowiggins France, l'ICMCB et l'ISM. A l'ISM les travaux ont été réalisés avec E. Glogic sous la direction de G. Sonnemann. Cette étude a pour but de fournir un inventaire des matériaux et des processus de fabrication au sein de l'EI tout en explicitant les deux applications développées dans Supersmart : les DEs et les capteurs piézoélectriques. Le travail effectué peut représenter un socle de référence pour l'amélioration de l'impact environnemental des DEs à l'avenir mais aussi pour l'EI où l'ACV n'a pas encore été étudiée dans sa globalité.

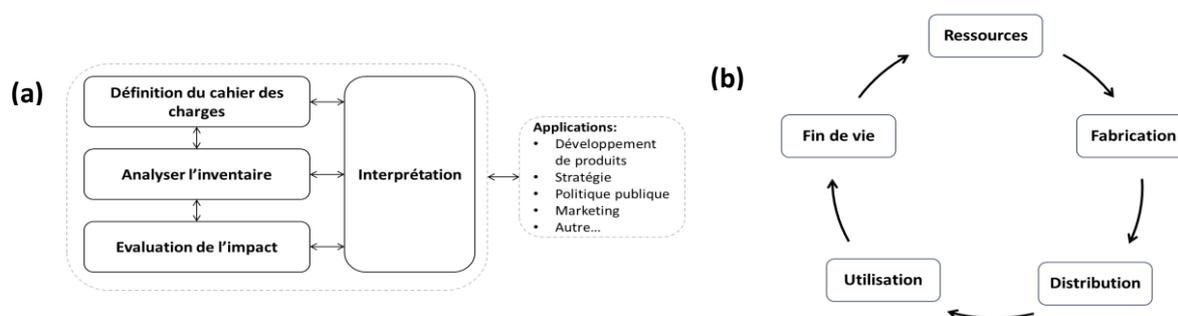


Figure 5.1. (a) Les 4 phases de l'analyse du cycle de vie et leurs applications et (b) ensemble des aspects dans la conception d'un système pour l'analyse du cycle de vie [1].

I. B. Bibliographie concernant l'analyse du cycle de vie appliquée à l'électronique imprimée et électrochromisme

L'EI, bien que vantée pour ses mérites économiques et d'efficacité de production, n'a que peu été étudiée en ce qui concerne son impact environnemental. La difficulté de cette approche réside dans le fait que les produits développés sont nouveaux, remplissant parfois de nouvelles fonctionnalités donc difficilement comparables avec les produits, méthodes ou services déjà existants. Afin de crédibiliser l'EI, il est important de la comparer avec des produits existants et fabriqués en circuit imprimé (PCB) par exemple, les capteurs de température ou de choc.

Pour l'instant, dans la littérature, l'étude de R. Kanth a permis de montrer la différence d'impact entre une antenne RFID réalisée sur PCB et imprimée [9]. Elle se focalise sur les quantités de matières nécessaires au processus de fabrication et les émissions engendrées dans l'environnement (air, océan...). L'étude montre que l'émission de gaz toxique pour une production d'un million d'unité est largement moins importante en ce qui concerne le CO_x, NO et SO_x pour l'EI en comparaison avec les PCBs. L'étude compare également les émissions toxiques pour des étiquettes fabriquées sur papier et sur plastique. Les émissions de matières organiques sont deux fois plus importantes pour le dispositif papier en comparaison avec celui sur plastique, elles sont cependant quatre fois moins importantes pour les matières inorganiques. En l'occurrence, en se focalisant uniquement sur le substrat sur lequel la fabrication est réalisée, le papier engendre quatre fois moins d'émissions organiques et dix fois moins d'émissions inorganiques par rapport au PVC, tout en ayant une fin de vie potentiellement à moindre impact, encourageant donc l'utilisation d'un substrat papier. Le recyclage du substrat ou d'autres composants n'a pas été considéré pour le moment [10].

La présente étude est donc relativement innovante et intéressante du point de vue de l'EI car elle permet d'évaluer l'impact à la fois des matériaux mais aussi de cette nouvelle façon de réaliser des objets connectés présents dans nos vies quotidiennes et dont la présence ne cesse d'augmenter au fil des années [11].

II. Etude réalisée

II. A. Contexte

En électrochromisme, plusieurs études ont été réalisées sur l'impact environnemental des vitrages intelligents [12], [13] mais aucune étude ne semble avoir été publiée sur les AEs. Les ACVs sont assez difficilement comparables les unes par rapport aux autres car propres à chaque système : en effet, il est important en ACV de comparer des produits remplissant une fonction similaire. Une des parties du projet européen Supersmart consistait à réaliser une ACV des DEs. Elle nous permet d'avoir une idée de l'impact environnemental de la fabrication des DEs (matériaux, procédé de fabrication, utilisation, fin de vie) sur papier et idéalement de la comparer avec d'autres technologies d'afficheur comme les LCDs, les OLEDs ou bien des solutions anti-contrefaçon, même si actuellement les DEs remplissent des

fonctionnalités émergentes dans le marché de l'anti-contrefaçon et de ce fait sont difficilement comparables à d'autres systèmes.

L'ACV se focalise sur l'ensemble des étapes de fabrication du DE (**Figure 5.2**). Ainsi elle prend en compte les étapes suivantes :

- La fabrication du substrat papier, sa mise en forme pour l'EI.
- L'extraction, la formulation sous forme d'encre et la mise en forme de l'ensemble des matériaux pour l'impression des différentes parties du DE (antenne et afficheur).
- La fabrication et le positionnement via pick-and-place de la puce NFC
- La fin de vie du dispositif : son recyclage potentiel ou une autre fin de vie (décharge ou incinération)

Cette nouvelle étude se base sur l'ensemble des étapes et l'architecture complète décrits dans le **Chapitre 4**, en particulier l'élaboration des DEs en S2S pour lesquels les mesures concernant les quantités de matière, de solvants de nettoyage et la consommation électrique du processus de fabrication ont été effectuées.

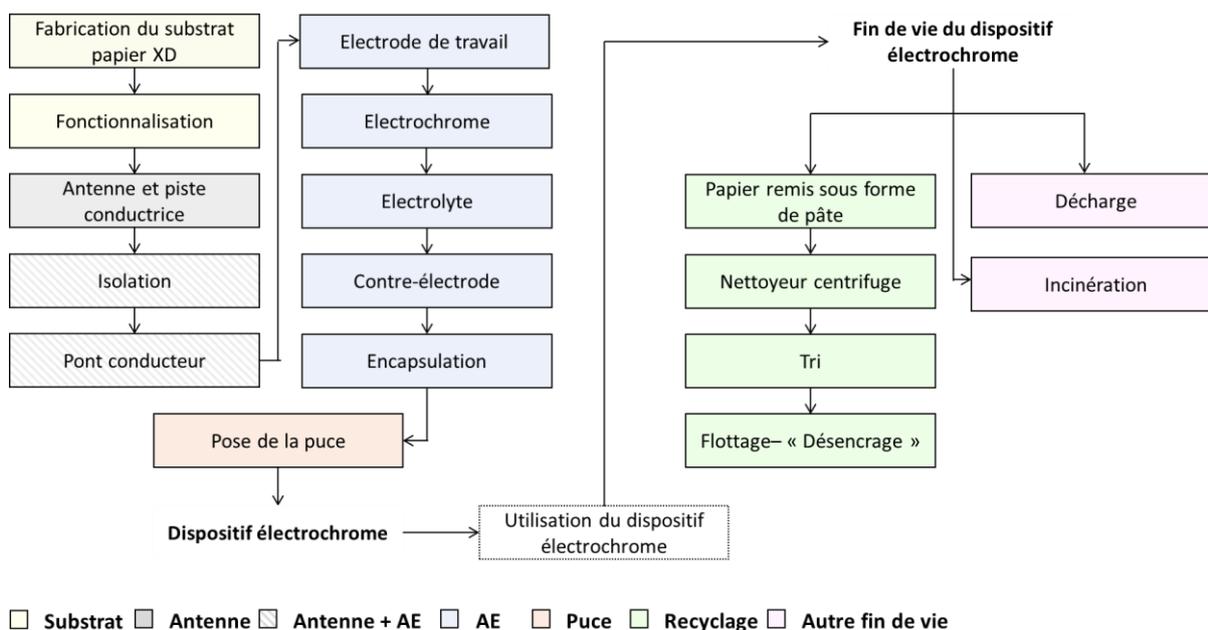


Figure 5.2. Ensemble des processus de fabrication du DE : de la fabrication du substrat papier, à la mise en forme des matériaux jusqu'à sa fin de vie.

II. B. Estimations

Pour pouvoir réaliser cette étude il a donc fallu prendre en compte intégralement les quatre étapes énoncées dans la partie précédente. Il est parfois compliqué d'obtenir des données en ce qui concerne certaines étapes notamment car les matériaux utilisés au cours de ce projet proviennent de sources extérieures. Les entreprises qui fabriquent les encres entre autres, par soucis de confidentialité ou par manque de données, n'ont malheureusement pas répondu aux demandes de partage de données énergétiques ou concernant les différents précurseurs et solvants utilisés pour la fabrication de leurs encres (**Tableau 5.1**).

Pour satisfaire ces étapes, des simulations ont été réalisées en se basant sur les méthodes de fabrication mentionnées dans les publications et utilisant la base de données Ecoinvent. Ces simulations peuvent être réalisées en se basant sur la littérature pour des éléments comme les encres d'argent [14], le noir de carbone/graphite [15], les liquides ioniques [16], [17], le PEDOT:PSS notamment grâce à son utilisation dans les cellules solaires organiques [18]. Il est en revanche plus compliqué de trouver des informations relatives à l'encre UV Oxé qui est utilisée à la fois dans l'électrolyte et comme encapsulation et diélectrique. En effet, sa composition exacte n'est pas connue, les estimations ont donc été réalisées sur des encres diélectriques basées sur des acrylates, disponibles dans les bases de données. L'ACV a été focalisée sur la fabrication et l'utilisation des ressources, la fabrication des DEs ainsi que leurs fins de vie. La distribution en tant que solution anti-contrefaçon n'a pas été considérée car les données ne sont pas disponibles. En effet, le concept technologique n'étant pas encore commercialisé, il est pour l'instant difficile d'estimer le transport et l'acheminement de ces dispositifs en France, en Europe ou à l'échelle internationale surtout que cet aspect dépend fortement du succès commercial du produit.

Enfin l'énergie nécessaire quant à l'utilisation des DEs est négligeable en théorie, car l'emploi d'un téléphone pendant quelques secondes est suffisante pour permettre le changement de couleur. Ainsi il a été estimé que la fonction NFC génère 50 mA pendant 15 à 20 secondes en prenant en compte l'ensemble des pertes pendant la transmission d'énergie. Sachant que ces dispositifs sont amenés à changer de couleur quelques dizaines de fois au cours de leur usage (données estimées en fonction de l'application), nous pouvons considérer que l'impact environnemental de l'utilisation des DEs est négligeable par rapport aux autres catégories d'impact étudiées et ne sera par conséquent, pas pris en compte dans cette étude.

Etape	Données estimées via les bases de données (Ecoinvent)	Données mesurées
Fabrication du substrat papier et fonctionnalisation		✓
Extractions/Synthèses et formulations des encres	✓	
Fabrication des AEs et antennes		✓
Fabrication et pose de la puce	✓	
Fin de vie du dispositif	✓	✓

Tableau 5.1. Récapitulatif des étapes considérées dans la fabrication, l'utilisation et la fin de vie des DEs ainsi que l'origine des données de l'étude

II. C. Caractéristiques étudiées

Afin d'établir le bilan environnemental des DEs, les masses et les dimensions d'un seul dispositif sont regroupées dans le **Tableau 5.2**. Les caractéristiques d'impression d'un AE relié à une antenne sont récapitulées dans le **Tableau 5.3**. L'architecture A2 fabriquée en sérigraphie a été étudiée pour l'ACV.

	Dispositif	Substrat (initial)	Puce	Encre imprimée
Masse (g)	0,761	0,580	0,600	0,175
Surface (mm ²)	4640	4640	1,66	6060
Volume (mm ³)	-	557	5,54	197

Tableau 5.2. Récapitulatif des masses, surfaces et volumes d'un DE.

	Surface imprimée (cm ²)	Épaisseur (µm)	Volume (mm ³)
Antenne	11,6	13,0	15,1
Isolation	7,10	20,0	14,2
Pistes conductrices	3,70	13,0	4,81
Encapsulation	9,10	17,0	15,5
Electrode de travail 1	3,70	10,5	3,89
Electrode de travail 1'	3,70	6,0	2,22
Electrochrome	1,80	10,0	0,18
Liquide Ionique	3,42	50,0	17,1
UV Oxé	2,28	50,0	11,4
Contre-électrode	5,10	10,5	5,36
Encapsulation finale	9,10	20,0	18,2

Tableau 5.3. Récapitulatif des surfaces, épaisseurs et volumes imprimés pour la construction d'un AE relié à une antenne.

II. D. Résultats

Le **Tableau 5.4** présente le taux d'enlèvement des composés/composants des fractions non constituées de papier dans un processus conventionnel de recyclage du papier. Il est ainsi possible de retirer au moins 40 %m de chaque composant présent dans le papier. L'UV Oxé et la puce NFC ont des taux d'enlèvement de 100 %m. Les encres d'argent, d'électrolyte et de PEDOT:PSS sont plus difficilement désancrables avec des techniques traditionnelles de recyclage du papier. Ainsi ces premiers résultats encourageants, nous montrent qu'il est possible de valoriser le substrat papier dans une nouvelle pâte lorsque le dispositif a atteint sa fin de vie.

Composé/Composant	Taux d'enlèvement par tri (%m)	Taux d'enlèvement par flottage (%m)*	Taux d'enlèvement total (%m)
UV Oxé	100	-	100
Argent	5	36,3	40,0
Carbone	n/a	n/a	n/a
PEDOT:PSS	43,6	20,0	54,9
Electrolyte	17,2	39,1	49,5
Puce NFC	100	-	100

Tableau 5.4. Taux d'enlèvement total des fractions non constituées de papier dans un processus de recyclage. Le taux d'enlèvement par flottage est le taux d'enlèvement des matériaux non enlevé durant l'étape de tri (*).

Les pourcentages des contributions pour le substrat, la fabrication et la mise en forme des encres, la fabrication et le pick-and-place de la puce ainsi que la fin de vie des DEs pour 18 catégories d'impact mentionnées au préalable sont regroupés dans la **Figure 5.3**. Les données brutes ainsi que les fiches Ecoinvents utilisées pour construire ce graphique peuvent être trouvées en **Annexe E**.

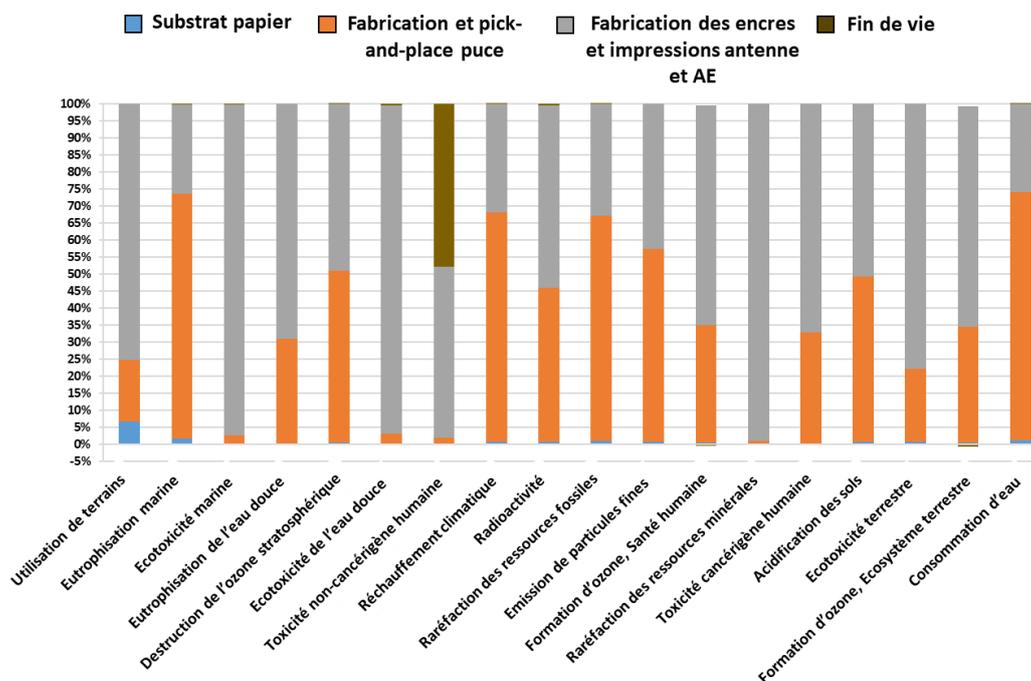


Figure 5.3. Pourcentages des contributions pour la fabrication des DEs et de leurs fins de vie en fonction des 18 catégories d'impact.

Deux parties ont en particulier un fort impact dans l'ACV : l'élaboration et la mise en forme des matériaux en tant que AE ainsi que la fabrication, suivie de la pose de la puce NFC. En effet, ces deux catégories représentent au moins 95% de l'ensemble de l'impact dans 17 des 18 catégories étudiées. Le substrat papier ainsi que la fin de vie ont peu d'impact sur l'ensemble des catégories. Sans connaissance exacte concernant la puce NFC fabriquée, il se peut que ces données soient sous évaluées. Nous avons supposé ici que la pose de puce, est une étape nécessitant peu d'énergie car étant relativement rapide et que peu d'adhésifs conducteurs et non conducteurs sont employés pour le pick-and-place au vu de la taille de la puce (5,54 mm²). Ainsi le principal facteur impactant de ce composant concerne la fabrication de la puce.

La **Figure 5.4** regroupe les pourcentages des contributions en se focalisant uniquement sur la partie imprimée du DE donc sans compter la fabrication et la pose de la puce NFC (résultats complets en **Annexe E**). Nous avons considéré que seule de l'énergie électrique était employée pour l'impression des encres. Les équipements suivants ont été utilisés : sérigraphie avec une pompe pour créer un vide, étuve chauffée à 150°C, tunnel avec 1 ou 2 lampes en fonction des étapes et un équipement d'insolation pour sécher les masques de sérigraphie. La consommation électrique a été mesurée grâce aux capteurs E-Cube ZB35AO et ZB180AO, reliés à une E-Case, connectée à un cloud pour la collecte de données, de l'entreprise Gulplug (Gulplug, France).

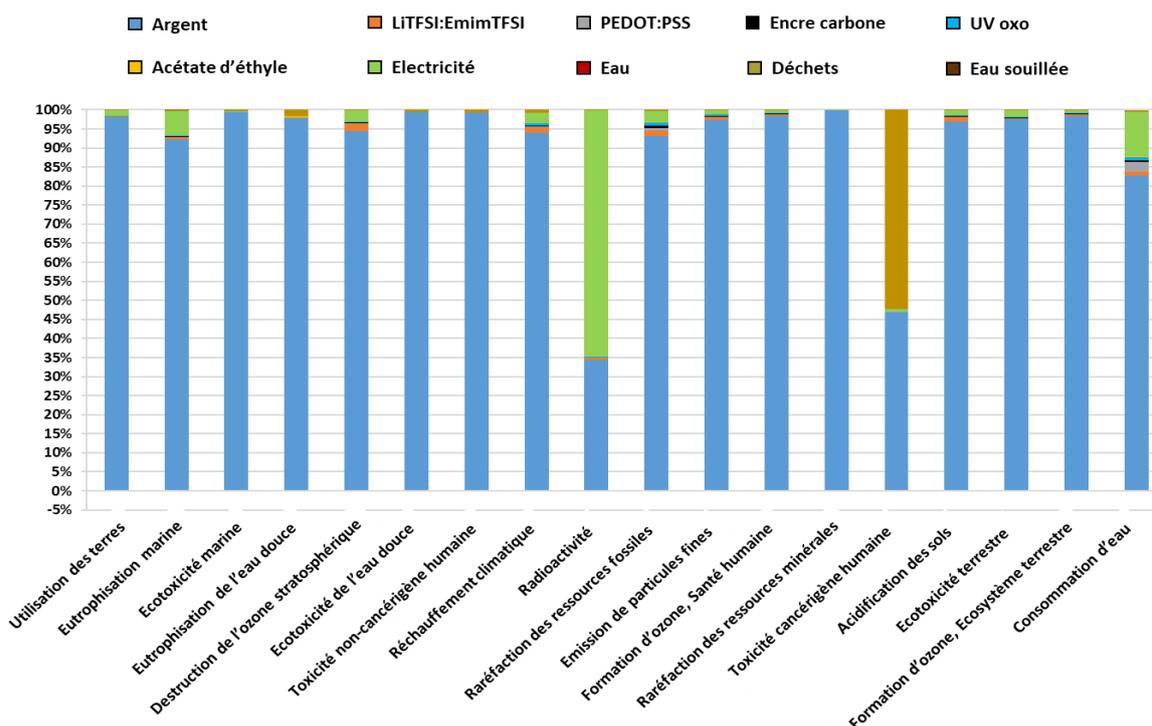


Figure 5.4. Pourcentages des contributions pour l'impression de l'afficheur et de l'antenne.

L'acétate d'éthyle et l'eau sont utilisés comme solvant de nettoyage des masques de sérigraphie après le dépôt des couches fonctionnelles. Les solvants de nettoyage sont collectés et traités à la fin de la fabrication. Les déchets représentent les consommables nécessaires à la fabrication des dispositifs (papiers de nettoyage et gants principalement).

L'impression de l'antenne et de l'AE pèsent pour plus de 50% de l'impact global du dispositif pour 14 des 18 catégories. Cette étape de fabrication prend également en compte la fabrication des matériaux, qui représente l'étape critique de conception du point de vue environnemental (**Figure 5.4**). La fin de vie des dispositifs représente 50% de l'impact dans la catégorie « Toxicité non-cancérogène humaine ».

Ainsi nous pouvons en conclure que l'utilisation et surtout la fabrication de l'encre d'argent engendrent les plus gros impacts sur l'ACV. Dans 15 des 18 catégories, au moins 90% des contributions sont dues à l'utilisation de l'encre argent. Ce nombre descend à 80% pour la consommation d'eau, à 45% pour la toxicité cancérogène humaine et à quasiment 35% pour la radioactivité. Cette dernière est principalement induite par l'utilisation d'électricité française, produite principalement par l'énergie nucléaire (70,6% en 2020 [19]), engendrant une certaine radioactivité. Les déchets de fabrication

engendrés par la fabrication des dispositifs représentent au moins 50% de l'impact de la catégorie toxicité cancérigène humaine. La fabrication et l'utilisation des autres matériaux pour l'AE ont en comparaison de l'argent une faible contribution car ils représentent dans l'ensemble moins de 5% des impacts. De part cette analyse, du point de vue des matériaux c'est l'utilisation de l'argent sous forme d'encre métallique qui a le plus d'impact sur la fabrication des DEs, vient ensuite en deuxième position la fabrication de la puce NFC. Enfin la fin de vie des dispositifs a une influence non négligeable sur la toxicité non-cancérigène humaine.

III. Discussions des résultats

III. A. Impact du substrat

Le substrat en papier semble être prometteur afin de potentiellement recycler les DEs, cependant les composants électroniques et les encres utilisés peuvent affecter la composition des résidus solides et liquides et donc avoir une influence négative sur la valorisation des déchets ou le coût du traitement [20], [21]. Le processus de recyclage du substrat papier montre des résultats encourageants (avec au moins 40 %m de désencrage au total) mais peut s'avérer compliqué à mettre en place à grande échelle car de nombreuses encres de natures différentes sont utilisées et que le taux d'enlèvement pour l'instant n'atteint pas 100 % (Tableau 5.4).

Au départ de ce projet, il a été décidé de travailler sur un substrat papier en raison de sa flexibilité, de sa processabilité en R2R mais également car ce substrat pouvait être recyclé ce qui permettait en théorie de réduire l'impact environnemental du DE. La Figure 5.5 montre la différence d'impact pour deux DEs avec la même architecture : un étant construit sur substrat PET (simulé via Ecoinvent), l'autre sur substrat papier (mesuré).

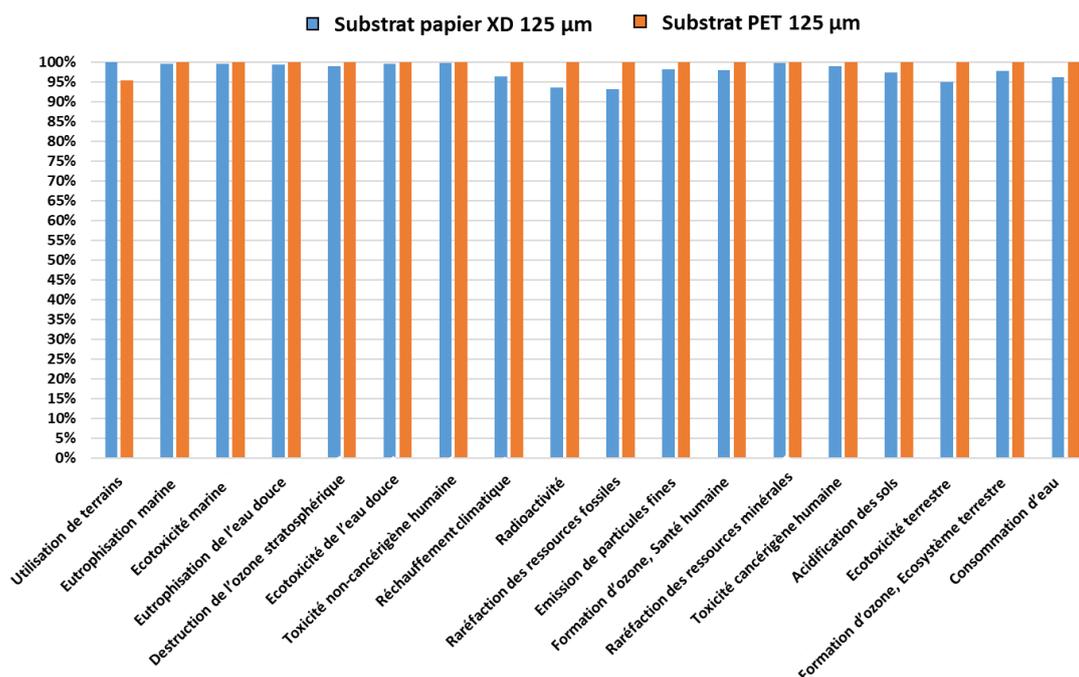


Figure 5.5. Pourcentages des contributions d'un DE construit sur papier en comparaison avec un même afficheur construit sur PET

Même si le substrat papier semble légèrement moins impactant environnementalement que le substrat plastique (environ 5% dans l'ensemble des catégories hormis l'utilisation des terrains), il s'avère que le substrat n'a que peu d'impact sur l'ensemble des catégories car comme nous l'avons vu au préalable c'est surtout l'encre métallique d'argent et la puce NFC qui sont les éléments les plus grands contributeurs de l'ACV.

Le substrat seul a donc été considéré, de sa fabrication jusqu'à sa fin de vie (cradle-to-gate). Deux scénarios de fin de vie pour le papier ont été pris en compte : non recyclé (enterré) ou recyclé. Le substrat PET servant de référence, est considéré comme non recyclable (**Figure 5.6**). Ainsi hormis dans la catégorie « Utilisation de terrains », le papier a un impact bien plus faible que le substrat plastique. L'étape de recyclage est une étape supplémentaire et donc de ce fait elle augmente l'impact du substrat dans certaines catégories (Eutrophisation marine, destruction de l'ozone stratosphérique...) mais permet de la réduire également dans d'autres (Ecotoxicité de l'eau douce, Toxicité non-cancérigène humaine...) voire même d'avoir une contribution négative dans deux catégories (Emission de particules fines et Formation d'ozone, écosystème terrestre). Cet aspect représente un point important pour l'utilisation du papier dans l'EI, alors que les substrats plastiques sont généralement privilégiés. Une étude visant à fabriquer de nouveaux DEs sur du papier recyclé semble également pertinente afin de savoir si les propriétés mécaniques et thermiques du papier original sont similaires.

Plusieurs points ont cependant été supposés au cours de cette étude : pour le moment la masse du dispositif équivaut à 0,761 g sur support papier alors qu'une masse de 1,195 g (épaisseur de 125 μm) a été considérée pour le substrat plastique. Ce gain de masse a un impact considérable sur l'ACV mais peut également apporter une capacité calorifique plus élevée si le dispositif est incinéré en fin de vie (non pris en compte dans ce cas). Nous avons également considéré que l'architecture et donc la quantité d'encre ainsi que les étapes de fabrication étaient similaires sur papier et sur PET. Cependant, le papier a un pouvoir absorbant qui augmente potentiellement la quantité d'encre à déposer sur le substrat pour une même épaisseur sur un support moins absorbant. En contrepartie un pré-traitement peut être nécessaire pour le dépôt sur plastique. Les différences sont relativement négligeables du point de vue de la fabrication du DE en fonction du substrat.

Enfin, la durée de vie du DE est relativement faible comme solution anti-contrefaçon, le substrat plastique peut s'avérer avantageux pour d'autres applications à durée de vie plus longue et où le dispositif n'est pas jeté à la fin de son utilisation (billet de banque, documents d'identités...) avec notamment des impacts environnementaux moindres pour le plastique en comparaison du papier [22].

Le DE a été estimé comme un déchet « papier » et non comme un déchet « électronique » au vu de la faible quantité d'encres en comparaison avec le papier. Cependant pour le moment il n'est pas clair que les objets fabriqués en EI soient jugés comme étant recyclables. En l'absence de standardisation de la production, de filières de recyclage et de législations concrètes car ces dispositifs représentent un nouveau produit, il est peu probable que ces déchets soient réellement recyclables actuellement.

Les déchets électroniques (electronic waste ou e-waste) sont estimés à plus de 53,6 millions de tonnes en 2019 [23]. Ce nombre devrait augmenter dans le futur. Fort de ce constat, des recherches récentes sont actuellement en cours pour rendre ces dispositifs biodégradables [24] en particulier les encres utilisées. Ainsi l'utilisation de papier biodégradable est un plus mais de nombreuses années sont encore nécessaires pour obtenir des encres performantes et biodégradables [25].

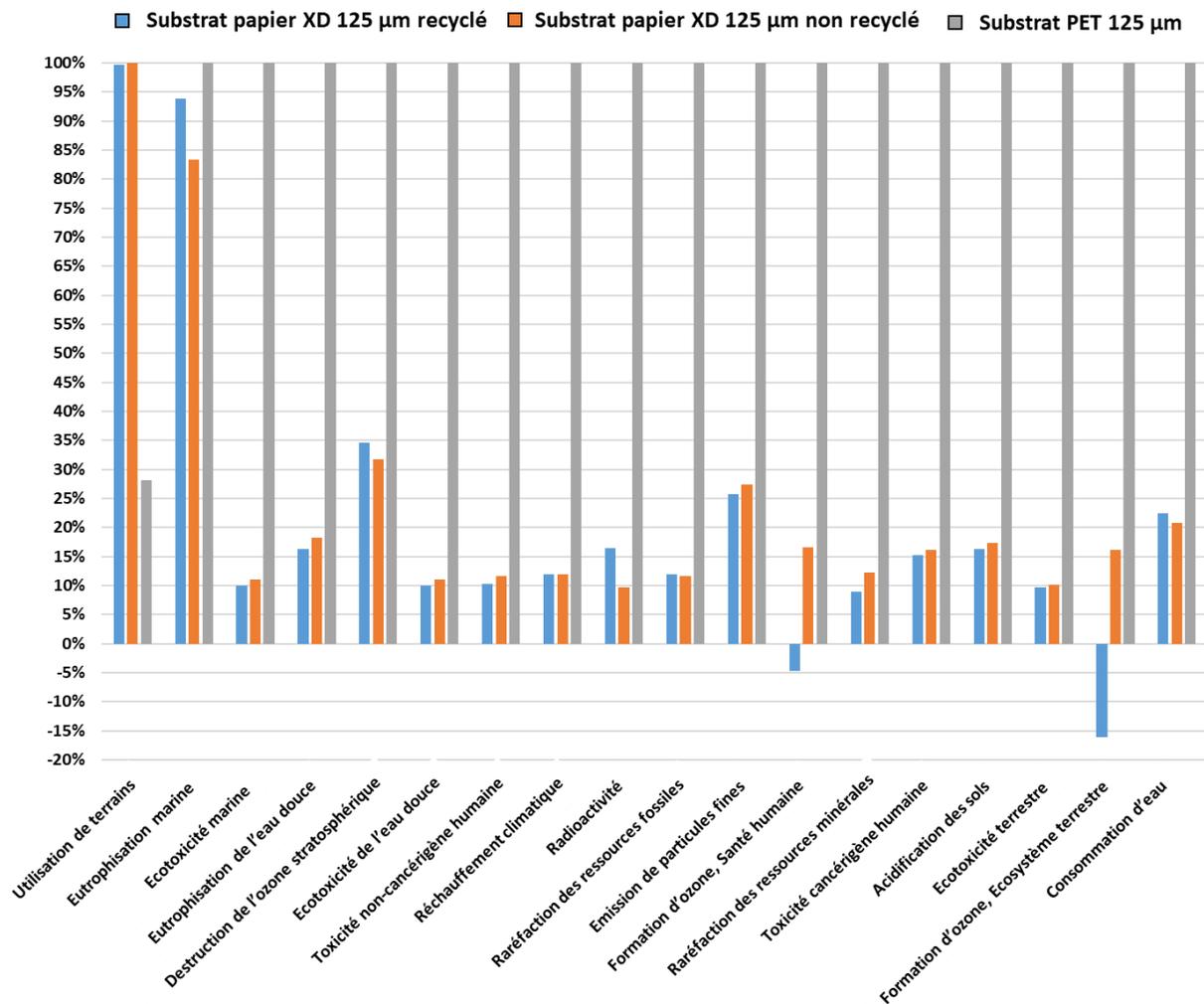


Figure 5.6. Comparaison des pourcentages de contributions des substrats papier XD recyclé, non recyclé et du PET.

III. B. Impact de la technique de fabrication

Au cours de cette étude, la sérigraphie a été employée pour la fabrication des dispositifs notamment pour la grande versatilité en terme de viscosité et de comportements rhéologiques des encres déposées. Cependant la sérigraphie utilise une quantité importante d'encres avec des épaisseurs de couches obtenues relativement élevées et au moins supérieures à quelques microns. L'utilisation de la flexographie comme moyen de production des DEs a été envisagée. Une preuve de concept concernant la fabrication d'AE a déjà été réalisée dans la littérature grâce à cette technique [26]. La **Figure 5.7** compare l'utilisation de la sérigraphie et de la flexographie. La sérigraphie a un impact bien plus grand dans l'ensemble des catégories. Plusieurs aspects privilégient l'usage de la flexographie : une cadence théorique de production trois fois plus importante (15 m/min contre 5 m/min pour la sérigraphie), l'impression de plusieurs couches simultanément, un séchage infrarouge de moins deux secondes est nécessaire en flexographie contre plusieurs minutes pour la sérigraphie à cause d'une quantité de solvant plus importante avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

Comme de plus faibles quantités de matières peuvent être déposées en une seule passe de flexographie, un matériau plus conducteur pour l'antenne et la contre-électrode doit être employé pour obtenir des conductivités similaires aux dépôts en sérigraphie : l'argent sous forme de

nanoparticules qui permet de diviser par trois la quantité d'encre utilisée pour un film ayant même conductivité que l'argent microparticulaire.

Ce résultat est prometteur pour la flexographie qui sera ainsi considérée à l'avenir pour l'impression des DEs soit en technique seule, soit combinée avec des étapes de sérigraphie pour les couches épaisses (électrolyte).

Le jet d'encre pourrait également être envisagé mais à ce jour nous manquons de données sur la cadence de production et les quantités d'encres à utiliser.

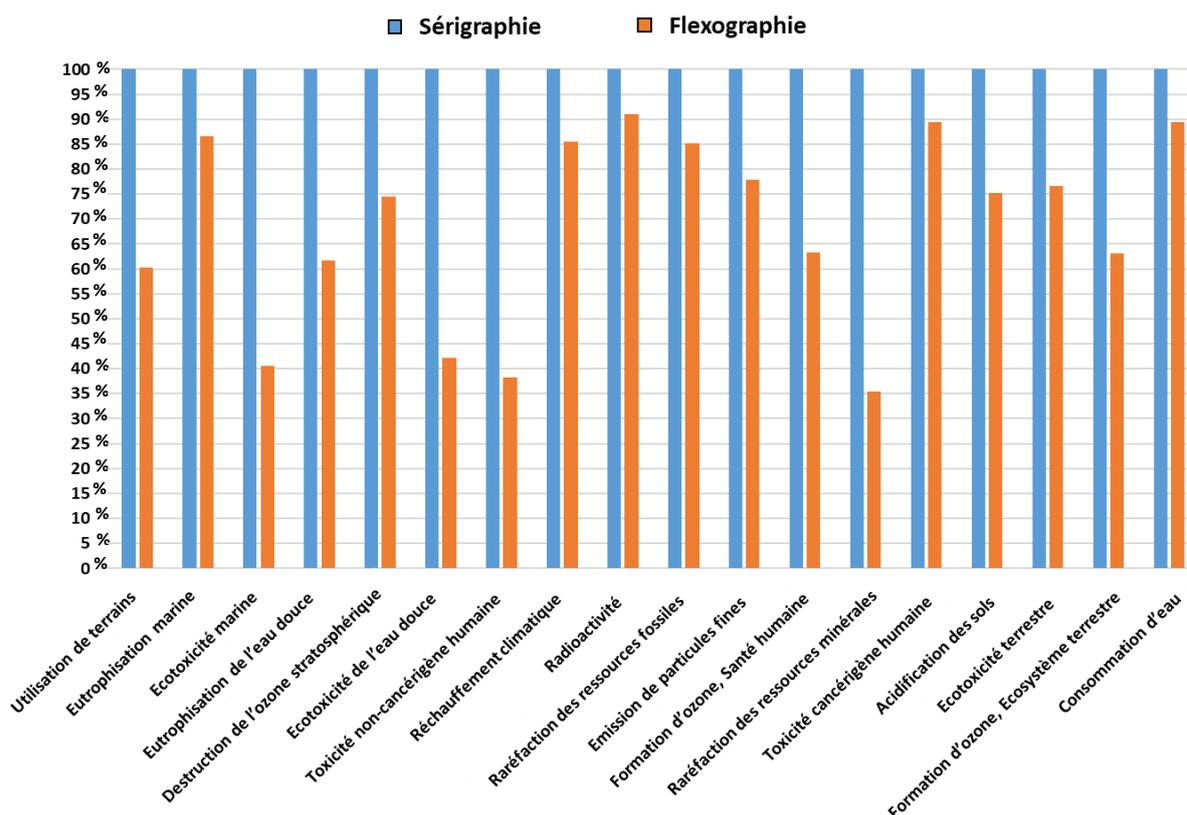


Figure 5.7. Proportion des catégories d'impacts en fonction de la technique de fabrication utilisée, sérigraphie et flexographie, pour la construction de DEs.

III. C. Impact de l'utilisation d'une encre métallique de nature différente comme électrode

Afin de réduire l'impact de l'argent microparticulaire sans réduire les performances des DEs deux solutions ont été envisagées : le cuivre et les nanoparticules d'argent.

Le cuivre en tant qu'électrode présente de nombreux avantages en comparaison avec l'argent : coût largement plus faible, conductivité légèrement moins importante mais proche de l'argent, voies de synthèses simples [27]. Cependant ce matériau souffre encore de problème en ce qui concerne la formulation de l'encre pour l'impression sur substrat flexible : oxydation rapide, température de recuit

de 250°C à atteindre... L'encre de cuivre a déjà été utilisée par Y. Kim pour la fabrication d'antenne RFID en sérigraphie [28] ainsi son utilisation en électronique imprimée est possible. P. Mahmud et son équipe ont montré qu'en terme d'émissions de CO₂, la production d'un kilogramme de cuivre équivalait à l'émission, dans une fourchette large, de 1 à 8,9 kg de CO₂ alors que la production d'1 kg d'argent équivalait à l'émission de plus de 60 kg de CO₂ [29]. Le cuivre semble donc être une solution prometteuse pour la diminution de l'impact des DEs si techniquement il est possible d'obtenir des films de cuivre de plusieurs microns avec des performances similaires à l'encre d'argent sans changer en profondeur le processus de fabrication. Ce point peut sembler compliqué car en fonction de la formulation choisie, le recuit doit s'effectuer en deux étapes dont une fois dans un milieu pauvre en oxygène.

Les nanoparticules d'argent ont également été envisagées car compatibles avec le processus de fabrication en flexographie : une conductivité similaire à l'encre d'argent microparticulaire peut être obtenue pour de l'argent nanoparticulaire avec des épaisseurs de couches plus faibles [30]. Une synthèse par voie physique (décharge en arc électrique) a été envisagée dans notre cas [31], avec un impact sur l'ACV relativement faible [32]. Ainsi grâce à une réduction du volume d'impression, d'une dizaine de micron actuellement à quelques microns pour l'encre nanoparticulaire, il est possible de réduire d'un facteur 5, la quantité d'encre utilisée pour obtenir les mêmes propriétés électroniques (35 mΩ/□) d'après les données fournisseurs comme Genesink qui peuvent proposer des encres avec des tailles de particules inférieures à 100 nm [33]. Même si la quantité d'encre utilisée est plus faible, réduisant ainsi largement l'impact de l'argent, d'autres préoccupations peuvent apparaître. C'est le cas notamment de la nanotoxicité qui dépend largement de la taille des nanoparticules utilisées. Les nanoparticules d'argent peuvent potentiellement représenter un danger important pour l'homme (accumulation dans les tissus, dans le foie...) et l'environnement (accumulation dans les eaux et organisme...) lors de leurs fabrications, leurs utilisations ou la fin de vie du produit [34]. La gestion des déchets de fabrication étant en contact avec des particules nanométriques est aussi à prendre en compte. A ce jour, nous manquons de recul et de données concernant l'usage de nanoparticules mais leurs utilisations nous exposent à de nouvelles formes de toxicité. Une étude complète en ACV de la fabrication, l'utilisation et de la fin de vie des encres microparticulaires en comparaison aux encres nanoparticulaires serait appréciable avant de promouvoir les avantages des encres nanoparticulaires sur les performances.

Un moyen de réduire l'impact consiste à diminuer l'utilisation d'argent. S'il était possible de réduire la taille de l'antenne (18 % de la surface du DE actuellement) ou bien d'éviter l'utilisation de l'encre argent dans l'AE en ayant une architecture tout organique (architecture A3 par exemple), des premières réductions de l'impact environnemental seraient mesurables. La suppression totale d'encre métallique dans le DE n'est pour l'instant pas envisageable à cause de la plus faible conductivité des encres organiques actuelles pour satisfaire une faible résistance d'antenne (30 Ω/□). Il serait toutefois intéressant de comparer des points de vues environnementaux et performances, les trois moyens qu'il existe de construire des antennes NFC : la fabrication additive en utilisant de l'argent (cette étude), les antennes en aluminium gravées et les antennes à base de fils de cuivre enroulés.

IV. Conclusion

L'analyse du cycle de vie réalisée sur les dispositifs électrochromes est un outil puissant et encore peu utilisé permettant de quantifier les étapes du processus de fabrication qui ont le plus d'impact et quelles alternatives peuvent être trouvées afin de réduire l'impact de chaque catégorie au cours de futurs ajustements et développement du produit. Au cours de ce chapitre, il a été montré que c'est notamment l'utilisation d'argent pour l'antenne et l'électrode, de la puce NFC et les déchets générés, qui pèsent pour plus de 95% sur l'ensemble des catégories. Grâce à cette étude de futures améliorations du DE sont à prévoir : réduction de la surface de l'antenne pour réduire la quantité d'encre argent, utilisation d'une autre puce ou d'un redresseur imprimé, alternative à l'argent microparticulaire comme conducteur électronique (cuivre, nanoparticules d'argent), changement de technique d'impression pour augmenter la cadence de production et réduire les quantités d'encres utilisées... A l'avenir il serait intéressant, outre de simuler ces changements, de mesurer théoriquement et concrètement l'impact de leurs implémentations sur des dispositifs lorsque des matériaux alternatifs sont utilisés. Le **Tableau 5.5** récapitule les travaux réalisés en ACV et ouvre de futures perspectives de recherches. De nombreux points sont encore à résoudre concernant la législation et les filières de recyclage des objets fabriqués via l'EI mais l'utilisation d'un substrat papier, même en ayant peu d'impact sur le DE, semble prometteur par rapport au plastique notamment pour sa valorisation en fin de vie. La description de cette étude ainsi que les principaux résultats ont été publiés dans le journal ACS Sustainable Chemistry & Engineering [35]. Une autre étude est en cours de réalisation afin de comparer la fabrication d'un AE avec une électrode transparente (ITO), déposée par voie physique en utilisant l'architecture actuelle de l'afficheur mais aussi de nouvelles architectures inédites. Cette nouvelle étude considère des volumes d'encres différents en fonction des constructions proposées. Elle a pour ambition de réaliser une ACV prédictive afin d'évaluer l'impact environnemental des AEs avant leurs conceptions réelles.

Analyse du cycle de vie des dispositifs électrochromes	
Etude réalisée	Pour aller plus loin
<ul style="list-style-type: none"> - Mesure de l'ensemble des impacts de la fabrication des matériaux, leurs usages - Mesure de la consommation électrique des appareils et de la quantité de solvants nécessaires au nettoyage - Etude sur la recyclabilité du papier et du désencrage - Comparaison théorique avec d'autres techniques de fabrication 	<ul style="list-style-type: none"> - Données mesurées sur la fabrication des matériaux et formulation des encres à l'échelle industrielle (et non fiches Ecoinvent) - Mesure des données pour la fabrication en R2R - Réalisation d'afficheurs en flexographie pour valider les données théoriques - Comparaison avec des matériaux alternatifs - Comparaison entre une architecture avec électrode transparente et la nouvelle architecture présentée au cours de ces travaux - Comparaison des AEs avec d'autres technologies d'affichage

Tableau 5.5. Récapitulatif de l'étude réalisée et les futurs travaux envisagés.

Références

- [1] I. V. Muralikrishna and V. Manickam, 'Chapter Five - Life Cycle Assessment', in *Environmental Management*, I. V. Muralikrishna and V. Manickam, Eds. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 57–75. doi: 10.1016/B978-0-12-811989-1.00005-1.
- [2] J. Nakatani, 'Life Cycle Inventory Analysis of Recycling: Mathematical and Graphical Frameworks', 2014, doi: 10.3390/SU6096158.
- [3] T. Walser, R. M. Bourqui, and C. Studer, 'Combination of life cycle assessment, risk assessment and human biomonitoring to improve regulatory decisions and policy making for chemicals', *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 65, pp. 156–163, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.eiar.2017.05.004.
- [4] C. J. Meinrenken *et al.*, 'Carbon emissions embodied in product value chains and the role of Life Cycle Assessment in curbing them', *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-62030-x.
- [5] G. Norris, 'Integrating life cycle cost analysis and LCA', *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 6, pp. 118–120, Mar. 2001, doi: 10.1007/BF02977849.
- [6] G. Sonnemann, E. D. Gemechu, N. Adibi, V. De Bruille, and C. Bulle, 'From a critical review to a conceptual framework for integrating the criticality of resources into Life Cycle Sustainability Assessment', *Journal of Cleaner Production*, vol. 94, pp. 20–34, May 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.01.082.
- [7] E. D. Gemechu, G. Sonnemann, and S. B. Young, 'Geopolitical-related supply risk assessment as a complement to environmental impact assessment: the case of electric vehicles', *Int J Life Cycle Assess*, vol. 22, no. 1, pp. 31–39, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11367-015-0917-4.
- [8] 14:00-17:00, 'ISO 14044:2006', ISO. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/84/38498.html> (accessed Mar. 25, 2021).
- [9] R. K. Kanth, Q. Wan, L. Pasi, T. Aulis, L.-R. Zheng, and T. Hannu, 'Investigation and Evaluation of Life Cycle Assessment of Printed Electronics and its Environmental Impacts Analysis', 2010.
- [10] L.-R. Zheng, H. Tenhunen, and Z. Zou, 'Life Cycle Assessment (LCA) for Printed Electronics', in *Smart Electronic Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, 2018, pp. 243–267. doi: 10.1002/9783527691685.ch10.
- [11] E. EBR, 'Prediction 2021: Technology Trends that will drive IoT growth', *The European Business Review*, Feb. 06, 2021. <https://www.europeanbusinessreview.com/prediction-2021-technology-trends-that-will-drive-iot-growth/> (accessed May 11, 2021).
- [12] E. Syrrakou, S. Papaefthimiou, and P. Yianoulis, 'Environmental assessment of electrochromic glazing production', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, pp. 205–240, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.03.005.
- [13] U. Posset and M. Harsch, 'Life Cycle Analysis (LCA) of Electrochromic Smart Windows', 2015, pp. 545–570. doi: 10.1002/9783527679850.ch18.

- [14] Y.-S. Lee and T.-W. Hong, 'Environmental Life Cycle Assessments on Nano-silver Inks by Wet Chemical Reduction Process', *Clean Technology*, vol. 21, pp. 85–89, Jun. 2015, doi: 10.7464/ksct.2015.21.2.085.
- [15] D. Rasutis, A. E. Landis, H. Colvin, T. P. Seager, and Arizona State University, 'Comparative Life Cycle Assessment of Conventional and Guayule Automobile Tires', in *ASU Electronic Theses and Dissertations*, Arizona State University, 2014. Accessed: Apr. 15, 2021. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/2286/R.I.25182>
- [16] 张先林, 刘东, 杨志勇, 林刚, and 李伟峰, 'Method for preparing bis(trifluoromethanesulfonyl)imide metal salt', CN101456832A, Jun. 17, 2009 Accessed: Jun. 30, 2020. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/CN101456832A/en>
- [17] V. G. Maciel, D. J. Wales, M. Seferin, C. M. L. Ugaya, and V. Sans, 'State-of-the-art and limitations in the life cycle assessment of ionic liquids', *Journal of Cleaner Production*, vol. 217, pp. 844–858, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.133.
- [18] M. Tsang, 'Cycle de vie de systèmes photovoltaïques organiques 3ème génération : élaboration d'un cadre pour étudier les avantages et les risques des technologies émergentes', These de doctorat, Bordeaux, 2016. Accessed: Apr. 15, 2021. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2016BORD0331>
- [19] 'Le nucléaire en chiffres', *EDF France*, 2021. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (accessed May 17, 2021).
- [20] L. Erdmann, *Einfluss von RFID-Tags auf die Abfallentsorgung*, Datum des Herunterladens: 08.09.2009. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, 2009.
- [21] H. R. Schindler, N. Schmalbein, V. Steltenkamp, J. Cave, B. Wens, and A. Anhalt, 'SMART TRASH: Study on RFID tags and the recycling industry', Jul. 2012, Accessed: Apr. 29, 2021. [Online]. Available: https://www.rand.org/pubs/technical_reports/TR1283.html
- [22] C. Luján-Ornelas, U. Mancebo del C. Sternenfels, and L. P. Güereca, 'Life cycle assessment of Mexican polymer and high-durability cotton paper banknotes', *Science of The Total Environment*, vol. 630, pp. 409–421, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.177.
- [23] 'Printed Electronics to Deal with Electronic Waste'. <https://www.amtonline.org/article/printed-electronics-to-deal-with-electronic-waste> (accessed May 18, 2021).
- [24] 'Flexible, organic and biodegradable', *Printed Electronics World*, May 11, 2017. <https://www.printedelectronicsworld.com/articles/11003/flexible-organic-and-biodegradable> (accessed May 18, 2021).
- [25] M. Atreya, K. Dikshit, G. Marinick, J. Nielson, C. Bruns, and G. L. Whiting, 'Poly(lactic acid)-Based Ink for Biodegradable Printed Electronics With Conductivity Enhanced through Solvent Aging', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 20, pp. 23494–23501, May 2020, doi: 10.1021/acsami.0c05196.
- [26] J. Jensen and F. C. Krebs, 'From the Bottom Up – Flexible Solid State Electrochromic Devices', *Adv. Mater.* 2014, DOI: 10.1002/adma.201402771, 2014.

- [27] V. A. K, V. K. R. R, P. S. Karthik, and S. P. Singh, 'Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics', *RSC Adv.*, vol. 5, no. 79, pp. 63985–64030, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5RA08205F.
- [28] Y. Kim, B. Lee, S. Yang, I. Byun, I. Jeong, and S. M. Cho, 'Use of copper ink for fabricating conductive electrodes and RFID antenna tags by screen printing', *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 2, pp. 473–478, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.cap.2011.08.003.
- [29] S. H. Farjana, N. Huda, and M. A. P. Mahmud, 'Life cycle analysis of copper-gold-lead-silver-zinc beneficiation process', *Science of The Total Environment*, vol. 659, pp. 41–52, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.318.
- [30] X. Long, C. Du, B. Hu, and M. Li, 'Comparison of sintered silver micro and nano particles: from microstructure to property', Dec. 2018, pp. 1–4. doi: 10.1109/EMAP.2018.8660953.
- [31] I. J. Fernandes *et al.*, 'Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes', *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Jun. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65698-3.
- [32] L. Pourzahedi and M. J. Eckelman, 'Comparative life cycle assessment of silver nanoparticle synthesis routes', *Environ. Sci.: Nano*, vol. 2, no. 4, pp. 361–369, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5EN00075K.
- [33] 'Conductive ink for printed electronics: IOT, display and more', *GenesInk*. <https://www.genesink.com/> (accessed May 19, 2021).
- [34] P. Hoet *et al.*, 'Nanosilver: Safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance', *Materials Today*, vol. 18, pp. 122–123, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2015.02.014.
- [35] E. Glogic *et al.*, 'Development of Eco-Efficient Smart Electronics for Anticounterfeiting and Shock Detection Based on Printable Inks', *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Aug. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c02348.

Conclusion générale

L'objectif principal de la thèse consistait à fabriquer à l'échelle industrielle des dispositifs électrochromes sur support papier comme solution anti-contrefaçon. Les dispositifs électrochromes sont constitués d'un afficheur électrochrome, d'une puce et d'une antenne NFC (communication en champ proche). Ainsi grâce à ce dispositif il serait possible d'activer le changement de couleur directement grâce à un téléphone muni de la fonctionnalité NFC (**Figure 1**). Le but de ce travail visait également à améliorer la gamme de couleur des afficheurs électrochromes développés précédemment qui pouvaient passer du transparent à l'état oxydé au bleu à l'état réduit grâce à l'utilisation de PEDOT:PSS.

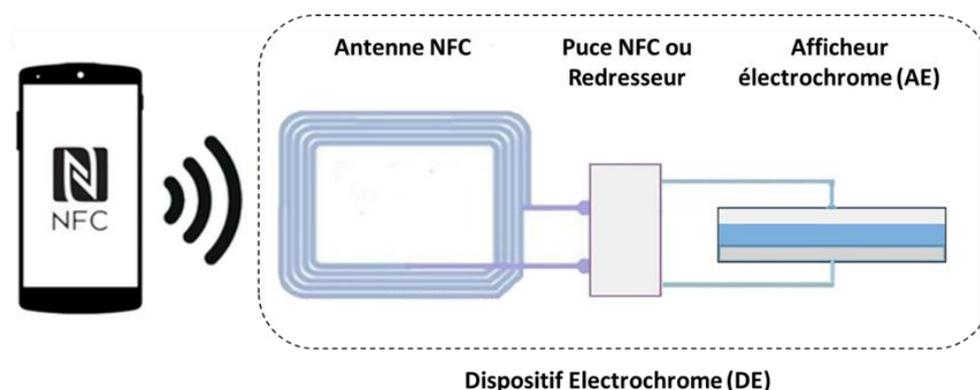


Figure 1. Schéma représentatif du dispositif électrochrome DE développé au cours de cette thèse et composé d'un afficheur électrochrome AE, d'une puce et d'une antenne NFC.

Au cours de ces trois années d'études, grâce aux différents partenariats à l'échelle locale (CANOE, ISM, LCPO), nationale (Arjowiggins) et internationale (VTT, projet Supersmart), de nombreuses avancées ont été réalisées concernant la fabrication des afficheurs électrochromes à grande échelle. Ces travaux ont été accomplis de manières linéaires et empiriques, toutes les parties sont liées entre elles (**Figure 2**) : de l'étude bibliographique (**Chapitre 1**), à l'élaboration de nouveaux matériaux électrochromes hybrides à l'échelle du laboratoire et de la compréhension des mécanismes associés au changement de couleur (**Chapitre 2**). Puis l'utilisation de ces matériaux dans un afficheur électrochrome imprimé grâce à des techniques de l'électronique imprimée et l'optimisation d'une nouvelle architecture (**Chapitre 3**). Est venue ensuite l'élaboration des dispositifs électrochromes à l'échelle industrielle ainsi que l'étude du coût de fabrication (**Chapitre 4**). Enfin l'analyse du cycle de vie a permis d'identifier les points d'amélioration des dispositifs électrochromes en ce qui concerne l'environnement afin de promouvoir la recherche de solutions plus pérennes pour les futurs développements (**Chapitre 5**).

Dans le **Chapitre 2**, nous avons dans un premier temps montré une manière originale de modifier la couleur des afficheurs électrochromes grâce à l'ajout d'oxydes ne présentant pas de propriétés électrochromes à l'encre commerciale de PEDOT:PSS. En fonction des oxydes sélectionnés (à base de fer, de cuivre...) et de leurs proportions, fortement dépendantes de leurs natures physico-chimiques, il est possible à la fois de modifier la couleur initiale (état oxydé) de la couche électrochrome et sa couleur à l'état réduit. Les hybrides PEDOT:PSS avec des oxydes non électrochromes ont été intégrés dans des afficheurs. Des contrastes supérieurs à 20 ont pu être mesurés pour des changements de couleur visibles en moins de 5 secondes.

Par ailleurs, des études sur l'hybride PEDOT:PSS – V_2O_5 ont également été menées, notamment en ce qui concerne la proportion d'oxyde électrochrome au sein de l'encre polymère ainsi que l'épaisseur de

la couche hybride. Ce matériau hybride présente à la fois les avantages du PEDOT:PSS en terme de processabilité, de conductivité électronique et ionique et ceux du V_2O_5 pour les contrastes obtenus ($\Delta E^* = 57,0$ entre l'état initial et l'état réduit à $E = -1$ V avec un film de $3 \mu\text{m}$). Le film hybride 10 %m V_2O_5 montre un effet mémoire significatif avec un maintien du film dans un état coloré, trois mois après avoir été cyclé pour la première fois. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication en 2020 [1]. Les résultats préliminaires sur la compréhension des mécanismes des films hybrides avec des oxydes sans propriétés électrochromes et des films hybrides construits avec V_2O_5 ont été présentés. La nature de l'électrolyte ainsi que la manière de cycliser le film (CV ou CA) peuvent avoir une importance sur le mécanisme de changement de couleur.

Au cours du **Chapitre 3**, une nouvelle architecture pour la fabrication d'AEs entièrement imprimés a été présentée. Une demande de brevet a été effectuée pour cette invention (FR2009101). Plusieurs paramètres ont été optimisés pour cette architecture : l'ordre de dépôt de la couche électrochrome (avant ou après l'électrolyte), l'ajout de carbone en vue d'avoir de meilleures performances, l'optimisation de l'épaisseur de l'électrolyte, l'implémentation du PEDOT:PSS + 2 %m R101, l'impact de l'encapsulation, etc. Des contrastes supérieurs à 15 ont été obtenus pour un changement de couleur visible en moins de 5 secondes sur une surface de 1 cm^2 .

La construction d'afficheur électrochrome coplanaire grâce à la technique jet d'encre a également conduit des résultats prometteurs. Cette technique numérique peut s'avérer utile pour faciliter la construction et la modification de la taille et formes des afficheurs tout en utilisant un volume d'encre relativement faible.

Dans le **Chapitre 4**, l'élaboration de DEs à l'échelle industrielle en feuille à feuille et rouleau à rouleau a été décrite. L'utilisation d'un téléphone et de la fonction NFC permet de délivrer instantanément une différence de potentiel. Ainsi le changement de couleur de l'afficheur électrochrome à l'aide d'un téléphone portable, sans installation préalable et spécifique, a été démontré. La fabrication en R2R a montré quelques défauts de fabrication, notamment l'étape limitante de pick-and-place de la puce NFC qui a dégradé la couche électrochrome. Ce problème visuel devrait être résolu en changeant la formulation de l'encre de PEDOT:PSS utilisée. La fabrication des dispositifs en R2R a donné lieu à une publication dans le journal *Advanced Manufacturing Technology* [2].

Enfin dans le **Chapitre 5**, une analyse du cycle de vie a été réalisée sur l'ensemble des étapes nécessaires à la fabrication des dispositifs électrochromes en feuille à feuille. Grâce à ces travaux, nous avons montré que l'argent et la fabrication de la puce NFC, impactent le plus d'un point de vue environnemental la fabrication des dispositifs. De nouvelles alternatives sont envisagées comme l'utilisation de techniques de fabrication nécessitant moins de volumes d'encres comme la flexographie ou l'emploi de l'encre cuivre. Par ailleurs l'utilisation d'un substrat papier pouvant être recyclé à la fin de vie du dispositif, semble bénéfique en comparaison d'un substrat plastique. L'analyse du cycle de vie est un outil prometteur à l'avenir pour envisager d'autres architectures ou d'implémenter de nouveaux matériaux dans la fabrication de dispositifs électrochromes. L'analyse du cycle de vie a donné lieu à une publication dans le journal *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [3] et peut servir de référence à d'autres travaux qui se focalisent sur l'analyse du cycle de vie d'objets fabriqués en électronique imprimée. Une autre étude est également en cours de réalisation et vise la comparaison de l'architecture développée au cours de cette thèse à des afficheurs conventionnels composés de couches d'oxydes conducteurs transparents, en particulier l'ITO déposées par voie physique.

Le démonstrateur anti-contrefaçon réalisé au cours de ce projet a reçu le prix du jury pour la catégorie « Best Publicly Funded Project Demonstrator » lors de l'édition 2021 de la compétition organisée par l'OE-A (Organic and Printed Electronics Association) [4].

Grâce au projet européen Smartees 2 (2021 – 2022), la fabrication d'afficheur en flexographie sera testée à l'avenir. Le but est d'étudier la faisabilité du dépôt de l'électrolyte dont l'épaisseur sera relativement limitée par cette technique à une dizaine de microns par couche (contre plusieurs dizaines en sérigraphie). Pour les futurs développements l'attention se focalisera sur la recherche d'autres couleurs en utilisant toutes les formulations d'hybrides dans des afficheurs électrochromes imprimées ou encore l'optimisation de l'architecture brevetée au cours de cette thèse. De nouvelles puces NFC moins chères et des alternatives à l'encre d'argent sont envisagées. Des optimisations de conductivité par des pré ou post-traitements appliqués au PEDOT:PSS pourraient également améliorer la vitesse de commutation qui est encore un facteur limitant à ce jour.

Dans un avenir proche, une recherche de marché sera effectuée afin de définir l'application la plus adaptée pour cette technologie. Dans un second temps, un projet de maturation technique sera élaborée dans le but d'améliorer les valeurs de contrastes, augmenter la vitesse de commutation et diminuer les coûts de fabrication en vue d'élever le niveau de maturité technologique de l'électrochromisme pour des afficheurs, qui a atteint au cours de ces travaux un niveau industriel

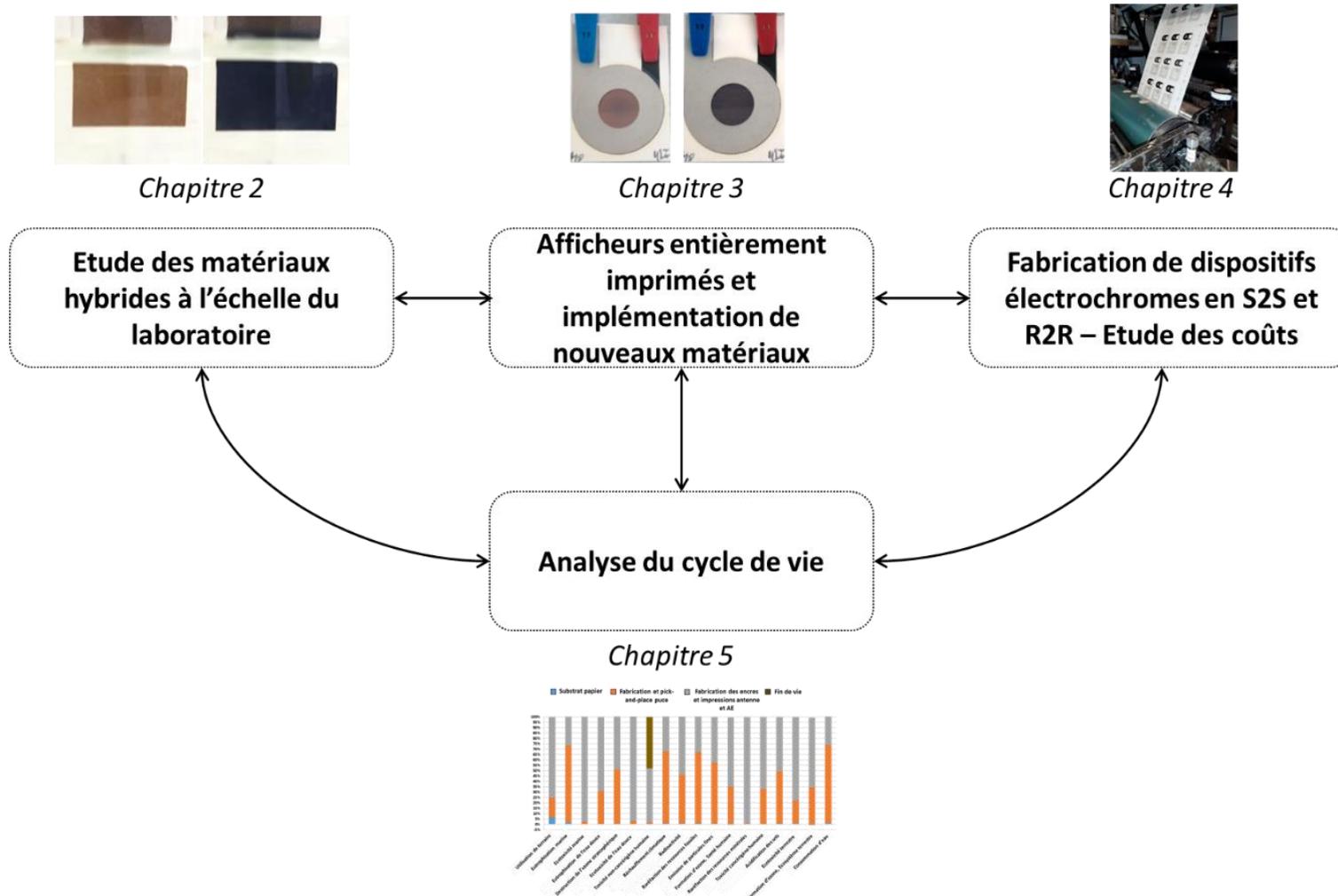


Figure 2. Résumé de la thèse et de l'interconnexion entre les chapitres.

Références

- [1] R. Futsch, I. Mjejri, H. Rakotozafy, and A. Rougier, 'PEDOT:PSS-V2O5 Hybrid for Color Adjustment in Electrochromic Systems', *Front. Mater.*, vol. 7, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00078.
- [2] L. Hakola, E. Jansson, R. Futsch, T. Happonen, V. Thenot, G. Depres, A. Rougier, and M. Smolander, 'Sustainable roll-to-roll manufactured multi-layer smart label', *Int J Adv Manuf Technol*, Aug. 2021, doi: 10.1007/s00170-021-07640-z.
- [3] E. Glogic, R. Futsch, V. Thenot, A. Iglesias, B. Joyard-Pitiot, G. Depres, A. Rougier, and G. Sonnemann, 'Development of Eco-Efficient Smart Electronics for Anticounterfeiting and Shock Detection Based on Printable Inks', *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Aug. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c02348.
- [4] 'Fraunhofer ISC & partner: SUPERSMART Anti Counterfeiting Label'. <https://oea.org:443/en/viewer/-/v2article/render/63422445> (accessed Apr. 30, 2021).

Annexe A : Caractéristiques des substrats papiers HD et XD de l'entreprise Arjowiggins France

POWERCOAT XD PAPER						
CHARACTERISTICS	APPARATUS	STANDARDS		125g	200g	
Basis Weight g/m ²	Sartorius L2200 Balance	NF EN ISO 536- RNE PC.110- RNE PC.111		129	202	
Thickness µm	M120	NF EN ISO 20534- PC.90 ISO 534- PC.91/PC.101		128	204	
Bulk cm ³ /g				0.99	1.01	
Smoothness Ra [nm]	Bekk (s)			136	80	
	Profilometer Ra (nm)			1500	2000	
Porosity ml/min	Bendtsen L&W	NF Q 03-076-COFRAC PC.390 ISO 5636/3-COFRAC PC.391		2	35	
Tear mN	Tear tester 60-220	NF EN 21974- RNE PC.60		MD	576	871
				CD	604	932
Tear Index mN.m ² /g				MD	4	4
				CD	5	5
Tensile	Tensile tester MTC-100	NF EN ISO 1924- COFRAC PC.20- COFRAC PC.21	Force N	MD	134	88
				CD	70	48
			Elongation mm	MD	3.230	2.935
				CD	7.577	5.897
Stiffness Nmm	Stiffness tester Frank	ISO 2493		MD	1.498	4.044
				CD	0.964	2.371
Burst kPa	Bursting tester EC05	NF Q 03-053- RNE PC0.40 ISO 2758-RNE PC0.41		386	489	
Burst Index kPa.m ² /g				3	2	
Brightness	Color Touch CTHA 2045	NF Q 03-039- RNE PC.200 ISO 2470- RNE PC.201		82.6	82.4	
Yellowing after curing (ΔE)	Color Touch CTHA 2045	Internal method	5 minutes at 180°C	2.8	2.6	
Moisture Content %	Oven Gallenkamp Kern Balance	NF EN 20 287-PC.40 ISO 287-PC.41		Wet weight	8.11	12.64
				Dry weight	7.72	12.12
				Moisture content	4.81	4.11
Shrinkage %	Unrestrained at 200°C / 5 min			MD	-0.36	-0.35
				CD	-0.71	-0.70
	Reconditioned at 23°C / 50%RH			MD	-0.10	-0.07
				CD	-0.19	-0.14

Figure A.1. Caractéristiques techniques du papier Powercoat XD.

POWERCOAT PAPER						
CHARACTERISTICS	APPARATUS	STANDARDS		VALUE OF 230 µm	VALUE OF 95 µm	
Basis Weight g/m ²	Sartorius L2200 Balance	NF EN ISO 536- RNE PC.110- RNE PC.111		219	97.4	
Thickness µm	M20	NF EN ISO 20534- PC.90 ISO 534- PC.91/PC.101		222	89	
Bulk cm ³ /g				1.02	0.92	
Smoothness Ra [nm]	AFM			< 20	< 20	
Porosity ml/mln	Bendtsen L&W	NF Q 03-076-COFRAC PC.390 ISO 5636/3-COFRAC PC.391		Not Measurable	Not Measurable	
Tear mN	Tear tester 60-220	NF EN 21974- RNE PC.60		MD	1049	396
Tear Index mN.m ² /g				CD	1311	486
Tensile	Tensile tester MTC-100	NF EN ISO 1924- COFRAC PC.20- COFRAC PC.21	Force N	MD	198	88
				CD	109	48
			Elongation mm	MD	4.989	4.785
				CD	13.05	14.56
Modulus Gpa	DMA	50°C		MD	4.30	2.26
		125°C		MD	3.78	1.80
		200°C		MD	3.15	1.41
Stiffness Nmm	Stiffness tester Frank	ISO 2493		MD	2.859	0.533
				CD	5.669	0.662
Burst kPa	Bursting tester EC05	NF Q 03-053- RNE PC0.40 ISO 2758-RNE PC0.41		578		217
Burst Index kPa.m ² /g				3		2
Brightness	Color Touch CTHA 2045	NF Q 03-039- RNE PC.200 ISO 2470- RNE PC.201		80.6	78.1	
Yellowing after curing (ΔE)	Color Touch CTHA 2045	Internal method		5 minutes at 180°C	1.2	1.3
				5 minutes at 200°C	3	4.2
Moisture Content %	Oven Gallenkamp Kern Balance	NF EN 20 287-PC.40 ISO 287-PC.41		Wet weight	2.13	0.97
				Dry weight	2.04	0.92
				Moisture content	4.07	5.50
Shrinkage %	Unrestrained at 200°C / 5 min			MD	-0.44	-0.46
				CD	-0.83	-0.89
	Reconditioned at 23°C / 50%RH			MD	-0.08	-0.14
				CD	-0.13	-0.17
Dielectric Permittivity	Internal method		at 900 MHz		3.3	3.3
Dielectric Loss (tan δ)			at 2,45 GHz		0.12	0.12

Figure A.2. Caractéristiques techniques du papier Powercoat HD.

Annexe B : Autres mesures physico-chimiques

I. Mesure 4 pointes

La mesure 4 pointes permet de déterminer aisément la résistance d'un échantillon grâce à l'application d'un courant entre deux pointes (A et D) et la mesure du potentiel électrique entre deux autres pointes (B et C) situées dans l'espace où le courant est appliqué comme le montre la **Figure B.1**.

Ainsi grâce à cette technique nous pouvons déterminer la résistance R (Ω) selon la loi d'Ohm, en fonction de la tension U (V) et de l'intensité I (A).

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{B.1})$$

Et en déterminant, la résistance par carré ou résistance carré R_{\square} (Ω/\square) s'applique pour les couches minces et peut s'écrire selon (B.2) si les pointes sont à égales distances :

$$R_{\square} = R \times \frac{\pi}{\ln(2)} \quad (\text{B.2})$$

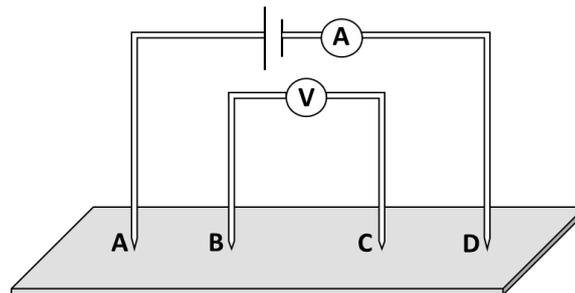


Figure B.1. Schématisation de la mesure 4 pointes pour la détermination de la résistance d'une couche mince.

II. Mesure d'épaisseur

La profilométrie, optique ou mécanique toutes les deux visibles en **Figure B.2**, permet de mesurer l'épaisseur et la rugosité d'une couche mince sur un support. La profilométrie mécanique (**Figure B.2.a**) permet grâce à un stylet piézoélectrique de parcourir la surface d'un échantillon et par l'intermédiaire d'une marche de déterminer l'épaisseur d'une couche mince. Quant à la profilométrie optique (**Figure B.2.b**), elle utilise le phénomène d'interférence optique permettant de quantifier la différence de chemin optique entre une couche mince et le support sur laquelle elle a été déposée.

Pour obtenir une mesure viable, la couche doit être déposée sur un substrat ayant une rugosité faible à l'échelle de la mesure. La profilométrie peut ainsi s'avérer difficile sur les papiers utilisés pour ce projet car naturellement vallonnés, même si localement la rugosité est faible.

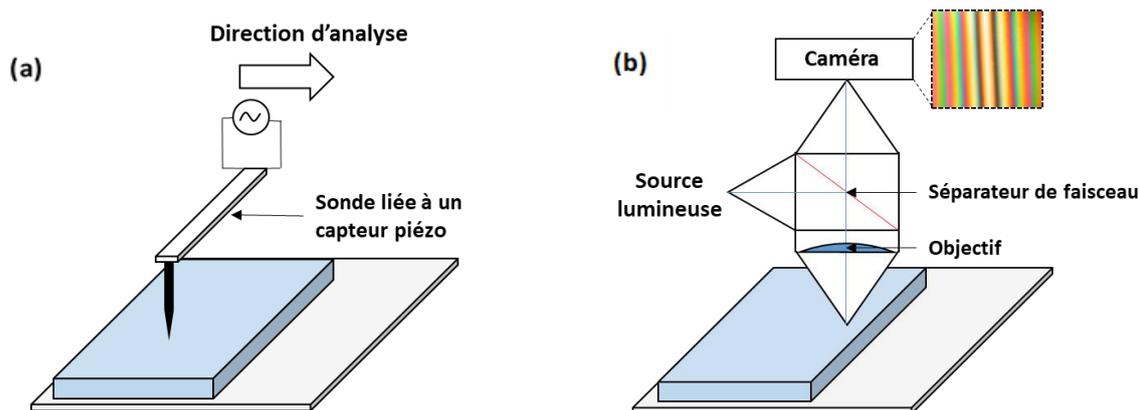


Figure B.2. Les différents types de profilométrie avec (a) la profilométrie mécanique et (b) la profilométrie optique.

III. Diffractométrie des rayons X

Deux techniques d'analyse physico-chimiques ont principalement été étudiées pour comprendre les mécanismes de certains matériaux électrochromes. La diffractométrie des rayons X (DRX) a ainsi beaucoup été employée pour l'analyse de film hybride, où la détection d'éléments inorganiques au sein de la matrice polymère est souhaitée (**Chapitre 2**). Par souci de simplicité et pour démarrer la compréhension des phénomènes, ces mesures ont principalement été réalisées sur couches électrochromes seules.

La DRX est une technique d'analyse utilisée pour connaître la nature et les phases cristallines d'un matériau. Comme illustrée (**Figure B.3 a**), elle se compose, outre de l'échantillon analysé d'une source aux rayons X et d'un capteur pivotant de manière synchronisée pour garder un angle θ° constant entre les rayons incidents et de sorties. Lorsque le demi-angle de déviation θ° est respecté, il en résulte des pics de diffraction caractéristique des éléments chimiques. Ces pics sont obtenus grâce à l'équation de Bragg :

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{B.3})$$

Avec d , la distance entre deux plans cristallographiques, θ l'angle de déviation, λ la longueur d'onde du rayon X et n l'ordre de diffraction (nombre entier) (**Figure B.3 b**).

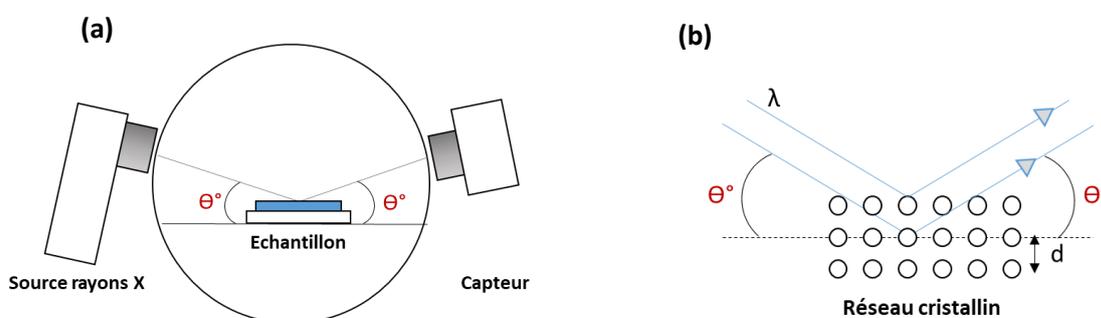


Figure B.3. (a) Schéma représentatif du fonctionnement de la diffractométrie des rayons X et (b) représentation du réseau cristallin d'un matériau analysé et paramètres pour la loi de Bragg.

IV. Paramètres hyperfins Mössbauer et état d'oxydation

Plusieurs paramètres hyperfins sont pris en compte lorsque la spectroscopie Mössbauer est utilisée :

- **δ (mm/s)** : déplacement isomérique (référence : feuille de fer alpha à température ambiante). Ce paramètre dépend fortement de la densité électronique au noyau. Il donne des informations quant au degré d'oxydation du fer (proche de 0,3 mm/s pour Fe^{3+} et de 1 mm/s pour Fe^{2+}), à la coordinence de l'ion (plus la coordinence est grande plus le déplacement isomérique est grand) et à la covalence (ou l'ionité) de la liaison métal - ligand (plus la liaison Fe-O est covalente plus est δ petit).
- **Δ (mm/s)** : éclatement quadripolaire. Ce paramètre dépend du gradient de champ électrique produit par les ligands (et dans une moindre mesure par les premiers voisins cationiques) au noyau de fer. Il donne des informations quant à la distorsion du site du fer et la distribution des charges à autour de ce dernier. La valeur de ce paramètre est d'autant plus grande que la distorsion du site est importante et/ou que la répartition des cations voisins est inhomogène.
- **B_{hf} (T)** : champ magnétique hyperfin (en T). Il traduit l'existence d'un ordre magnétique (ferro- ou ferri-magnétique, par exemple) au sein du matériau analysé. Cet ordre magnétique entraîne la levée totale de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau de fer. Le spectre observé est alors un sextuplet. La valeur de ce paramètre permet bien souvent d'identifier les composés magnétiques détectés (par exemple, 51,5 T pour l'hématite, 33,1 T pour le fer métallique, 46 et 49 T pour les deux sextuplets caractéristiques de la magnétite).
- **Γ (mm/s)** : largeur à mi-hauteur des raies de résonance. Si cette dernière est significativement supérieure à la largeur expérimentale (0,25 mm/s obtenue pour un composé-référence, en l'occurrence $\alpha\text{-Fe}^0$), elle traduit l'existence d'un certain désordre autour des atomes de fer et/ou d'une distribution d'environnements légèrement différents pour ces derniers.

Le diagramme présenté en **Figure B.4** est couramment utilisé en spectroscopie Mössbauer afin de catégoriser l'état d'oxydation du fer en prenant en compte l'évolution de l'éclatement quadripolaire en fonction du déplacement isomérique.

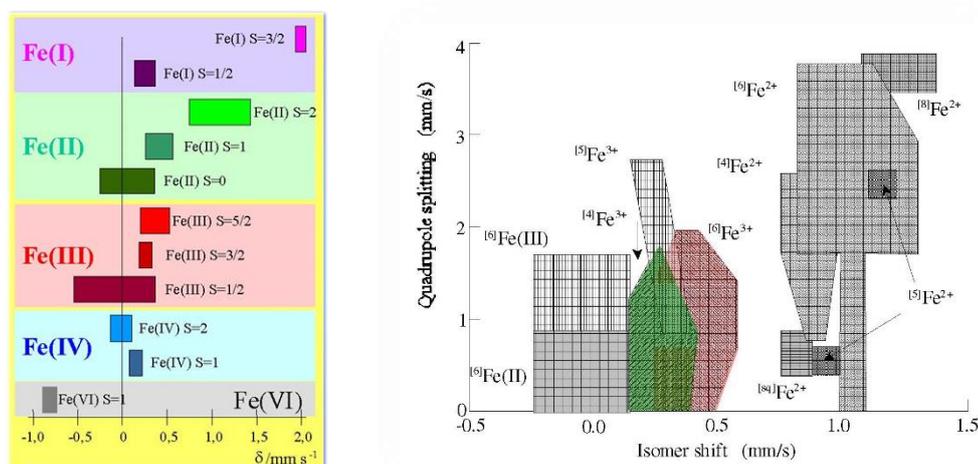


Figure B.4. Etat d'oxydation des éléments fer en fonction du déplacement isomérique, de l'éclatement quadripolaire et de leurs spins.

Annexe C : Impact de l'oxyde de titane dans l'électrolyte pour la fabrication d'AE à l'échelle du laboratoire et impact sur une électrode métallique d'argent

I. Proportion massique de TiO₂ dans l'électrolyte – Pour des afficheurs fabriqués en laboratoire

Les afficheurs ont été réalisés sur des substrats verres/ITO (de l'entreprise SOLEMS) et suivant la fabrication présentée sur la **Figure 2** du **Chapitre 2**. La couche de 800 nm de PEDOT:PSS a été déposée par bar-coater en se basant sur les résultats obtenus par D. Levasseur [1] où les meilleurs contrastes optiques entre les états oxydés et réduits étaient obtenus à cette épaisseur. Les couches électrolytiques déposées possèdent une épaisseur de 40 μm , la teneur en TiO₂ fut ajustée afin d'obtenir le meilleur contraste sans impacter ni la cinétique, ni la fabrication des AEs.

Pourcentage %m TiO ₂ dans l'électrolyte	1 %m		3 %m		5 %m		10 %m	
E (V)	+1,6	-1,6	+1,6	-1,6	+1,6	-1,6	+1,6	-1,6
Couleur associée								
ΔE^*	15,7		16,5		19,7		32,7	
L*	46,6	33,4	54,4	41,4	58,7	43,3	79,6	51,3
a*	-3,4	-2,8	-3,7	-3,5	-3,7	-3,7	0	-2,0
b*	-8,7	-17,2	-8,8	-18,9	-8,2	-20,5	2,9	-13,4

Tableau C.1. Impact de l'ajout d'oxyde de titane dans l'électrolyte sur le contraste optique des afficheurs. Electrolyte utilisé : 60 %m LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) + 40 %m PMMA. Architecture : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Electrolyte/PEDOT:PSS/ITO/Verre. Afficheurs testés en CA avec E = [-1,6 V ; +1,6 V] pendant 30 secondes à chaque potentiel.

Nous pouvons observer, grâce aux mesures des paramètres L*, a*, b* (**Tableau C.1**), une nette augmentation du paramètre de luminosité lorsque 10 %m de TiO₂ est ajouté dans l'électrolyte. Dans ces conditions, la valeur du contraste optique peut être multipliée par 2 en multipliant par 10 la proportion de TiO₂. Cette augmentation de la proportion de TiO₂ n'a aucun impact sur le comportement électrochimique, en particulier la vitesse de commutation en oxydation et en réduction (**Figure C.1**). Au-delà de 10 %m d'oxyde de titane, aucune différence du paramètre L* n'a pu être observée mais l'homogénéité du film déposé est cependant moins bonne. Certaines parties de l'afficheur ne changent pas de couleur ce qui peut poser des problèmes de reproductibilité des résultats. 10 %m semble donc être un bon compromis entre processus de fabrication et contraste optique des AEs réalisés en laboratoire.

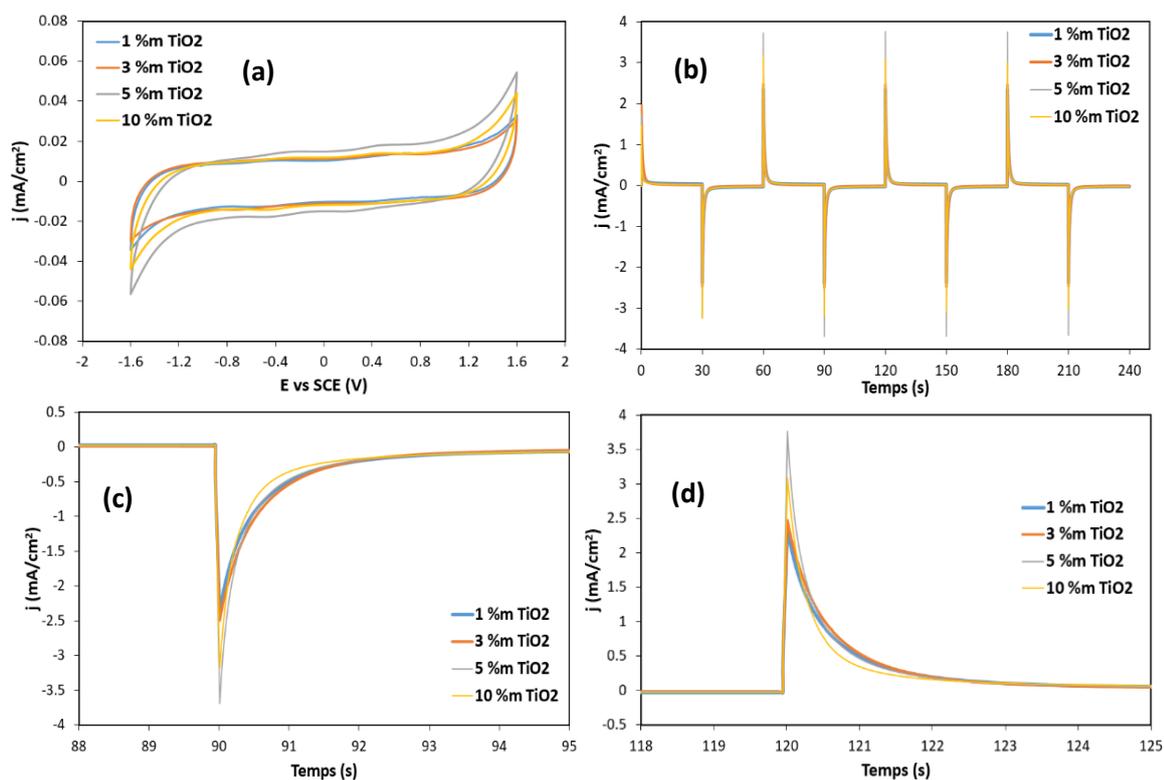


Figure C.1. Comportement en CV avec $E = [-1,6 \text{ V} ; +1,6 \text{ V}]$ et 20 mV/s (a) et CA $E = [-1,6 \text{ V} ; +1,6 \text{ V}]$ $t = 30 \text{ s}$ à chaque potentiel (b) des AEs en fonction du pourcentage massique de TiO_2 dans l'électrolyte. Focus sur la réduction (c) ($E = -1,6 \text{ V}$) et sur l'oxydation (d) ($E = +1,6 \text{ V}$). Architecture : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Electrolyte/PEDOT:PSS/ITO/Verre.

II. Impact du TiO_2 dans l'électrolyte sur l'électrode d'argent

Afin de vérifier que l'électrolyte n'impacte pas la couche conductrice d'argent, 5 %m de TiO_2 est mélangé à une solution électrolytique composée de 60 %m de LiTFSI:EmimTFSI (1:9 %mol) et 40 %m d'UV Oxé. La photopolymérisation se fait par radiation UV mercure 50 W/cm^2 sur un convoyeur d'une vitesse réglée sur 2 (Technigraf Aktriprint Mini / e). Le **Tableau C.2** résume les différents états colorés de l'argent à l'état initial, 1 semaine et 1 mois après dépôt d'une couche électrolytique d'une épaisseur de $40 \mu\text{m}$. Les films sont restés à l'air libre, sans protection, pendant cette période. Un changement progressif de la couleur de l'électrode d'argent entre l'instant initial et après 1 mois, surtout pour l'échantillon LiPh + 5% m TiO_2 sans PET.

Pour cette expérience, il serait préférable d'avoir une couleur identique entre le film à l'état initial et ce même film un mois plus tard (ΔE^* le plus faible possible) car le changement de couleur de la couche d'électrode aura également un impact sur le changement de couleur globale du système électrochrome et causerait une non reproductibilité des résultats en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que la couche de PET permet de limiter le changement de couleur entre l'état initial et l'état après un mois tandis que le TiO_2 a pour conséquence une dégradation plus importante de la couleur.

Etat	LiPh + 5 %m TiO ₂	LiPh	LiPh + 5 %m TiO ₂	LiPh
	Sans couche PET		Avec couche PET	
Couleur initiale de l'électrode d'Ag avant ajout de l'électrolyte				
Aspect initial après ajout de l'électrolyte				
1 semaine après ajout de l'électrolyte				
1 mois après ajout de l'électrolyte				
ΔE^* (Aspect initial – Après 1 mois)	13,9	5,3	3,0	1,4

Tableau C.2. Variation de la couleur au cours du temps pour un film de 10 μm d'argent sur substrat papier recouvert de liquide ionique avec et sans TiO₂ et avec et sans PET comme encapsulation. Echantillons restés à l'air.

Cette observation nous montre plusieurs choses importantes quant à l'architecture des AEs avec une électrode métallique. L'électrolyte (liquide ionique, UV oxé et TiO₂), favorise l'oxydation de l'argent. L'oxydation de l'argent en contact direct avec l'air, peut être atténuée grâce à un film barrière de PET (125 μm) ce qui nous souligne l'importance de l'encapsulation de l'afficheur.

Le **Tableau C.3** représente les états oxydés et réduits des afficheurs fabriqués en laboratoire avec et sans TiO₂ avec l'architecture suivante : Papier/Ag/60 %m LiTFSI:EmimTFSi (1:9 %mol) + 40 %m UV acrylate/P5015/ITO/PET. Les afficheurs ont été cyclés en CV [0 V ; -0,7 V ; 20 mV/s], 3 cycles puis en CA [0 V ; -0,7 V ; pour chaque potentiel] une fois fabriqués, une semaine et un mois après le premier cycle.

Etat	LiTFSI:EmimTFSi (1:9 %mol) + 5 %m TiO ₂	LiTFSI:EmimTFSi (1:9 %mol)
E (V)	0	-0,7
Initial		
ΔE^* (initial)	13,1	11,7
1 semaine		
ΔE^* (1 semaine)	10,4	9
1 mois		
ΔE^* (1 mois)	9,3	6,9

Tableau C.3. Couleurs et contraste optiques obtenus pour les afficheurs fabriqués à base de PEDOT:PSS avec et sans TiO₂. Afficheurs testés en CA avec E = [0 V ; -0,7 V] pendant 30 secondes à chaque potentiel. Les mêmes afficheurs ont été utilisés pour l'ensemble des mesures (initial, 1 semaine et 1 mois).

Une dégradation du changement de couleur, peut être observée sur ces afficheurs au cours du temps qui s'accompagne également par une diminution de la densité de courant obtenue. Cette perte peut être causée par l'oxydation de l'argent qui a pour conséquence un changement d'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le changement de couleur est également atténué à cause de la couleur initiale de l'afficheur qui se dégrade au cours du temps à cause de l'électrode métallique (**Tableau C.2**).

Dans les deux architectures, une perte importante du contraste est observée au bout d'un mois à l'air libre (30% pour l'électrolyte avec TiO₂ et 42% pour l'électrolyte sans TiO₂) ce qui est un inconvénient pour l'application développée car le contraste atteint une valeur inférieure à 10.

C'est de part ce constat en parallèle de la fabrication des afficheurs à grande échelle que le TiO₂ n'a pas été considéré pour la modification de l'électrolyte à l'échelle industrielle pour cette application malgré son utilisation au laboratoire, notamment sur support verre/ITO. L'ajout de TiO₂ dans l'électrolyte a déjà été mentionnée dans un des brevets de l'entreprise Ynvisible [2] et représente donc un autre argument de non-utilisation dans cette étude.

Références

- [1] D. Levasseur, I. Mjejri, T. Rolland, and A. Rougier, 'Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices', *Polymers*, vol. 11, no. 1, p. 179, Jan. 2019, doi: 10.3390/polym11010179.
- [2] A. C. L. Marques, C. A. P. Baptista, and J. Araújo, 'Electrolyte Solution, Printing Method Thereof and Resulting Solid Electrolyte', Jun. 27, 2013 Accessed: Apr. 14, 2020. [Online]. Available: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013095170>

Annexe D : Un mot sur le NFC et activation du changement de couleur de l'afficheur électrochrome grâce à la fonction NFC d'un smartphone

I. Différence entre RFID et NFC

Le Radio Frequency Identification (RFID) et Near-Field Communication (NFC) sont deux technologies qui reposent sur le même principe : la communication sans contact afin de mémoriser et communiquer des données. La **Figure D.1** résume les différences entre RFID et NFC [1]. Le NFC est un sous-ensemble de la technologie RFID permettant une communication et un échange d'information en peer-to-peer à faible distance (< 10 cm). La fréquence d'utilisation est définie à 13,56 MHz. La technologie possède son propre consortium international « NFC Forum » créé par Sony et NXP Semiconductors en 2004 afin de promouvoir son développement à l'échelle mondiale [2].

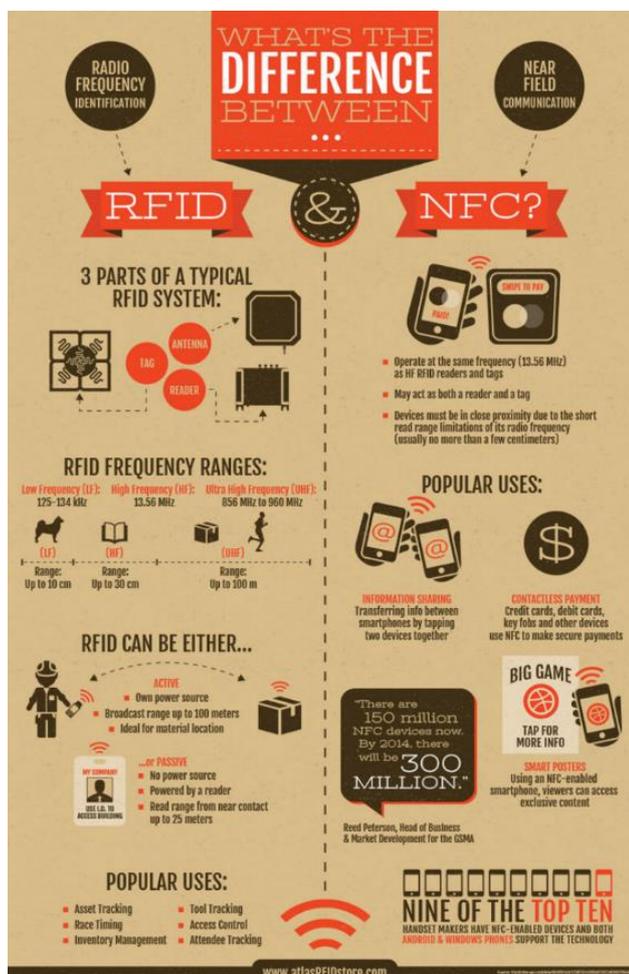


Figure D.1. Différences technologiques et applications pour le RFID et NFC [1].

Actuellement plus de 2 milliards de téléphones sont équipés de la fonction NFC avec un nombre croissant d'objets intelligents en circulation, ainsi qu'une progression de l'utilisation de cette fonctionnalité notamment comme moyen de paiement [3].

II. Instruction changement de couleur

Pour activer le changement de couleur des DEs avec un téléphone utilisé comme un lecteur de tag NFC.

1) Activer la fonction NFC de votre téléphone. Pour ce faire, aller dans les "Paramètres" et utiliser la barre de recherche, taper « NFC » ou « Sans fil et réseau ». Sur la plupart des téléphones, une nouvelle fenêtre pour activer le NFC vous sera proposée avec l'emplacement où le lecteur NFC est situé sur le téléphone (**Figure D.2**). Cette fonction est parfois directement accessible depuis le panneau de notifications.

- Attention certains téléphones n'ont pas cette fonction, il faut aller télécharger une application dédiée. Par exemple NFC Tools (**Figure D.3**).

- Les derniers modèles d'iPhone (à partir du 6) n'ont pas besoin d'activer la fonction manuellement. Cependant une application est nécessaire (à cause d'une détection de l'antenne compliquée) si on veut observer le changement de couleur d'après les premiers tests effectués.

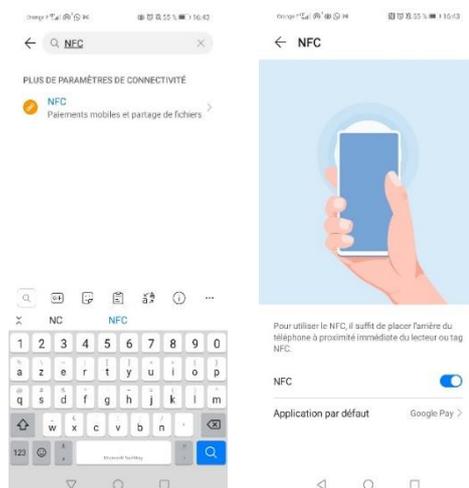


Figure D.2. Recherche et activation de la fonction NFC. Dans cet exemple l'antenne est sur la partie haute du dos du téléphone.



Figure D.3. Application disponible sur le Play Store de Google.

2) Coller le téléphone avec la fonction NFC activée sur l'étiquette au niveau de l'antenne (logo L&D / Arjowiggins) (**Figure D.4**).



Figure D.4. Emplacement de l'antenne pour lecture du tag NFC.

3) Attention les téléphones ont des antennes placées différemment: dos au milieu du téléphone, haut du téléphone, parfois il faut pencher le portable à 45° parfois il faut qu'il soit plan pour plus d'efficacité. Cette donnée est empirique et dépendra de votre téléphone. Le moyen de le découvrir est d'essayer plusieurs positions et d'attendre qu'une fenêtre pop-up, une vibration ou qu'un message s'affiche, signe que la puce NFC a été détectée. Le changement de couleur se fait en quelques secondes une fois la puce détectée.

En général un portable (lecteur) plan à l'afficheur détecte rapidement la puce (1 seconde) (**Figure D.5**).

Le changement de couleur apparaît au bout de quelques secondes (**Figure D.6**). Il est conseillé de rester au moins 3 secondes sur l'antenne pour bien voir le changement de couleur. Le changement de couleur est réversible et revient à son état initial au bout de 10 minutes dans la configuration de référence.



Figure D.5. Positionnement du téléphone sur l'antenne.



Figure D.6. Changement de couleur observé après activation par NFC.

Référence

- [1] 'RFID versus NFC: What's the difference between NFC and RFID?', *atlasRFIDstore*. <https://www.atlasrfidstore.com/rfid-insider/rfid-vs-nfc/> (accessed Sep. 03, 2021).
- [2] Evander Pierre, 'NFC Forum', *NFC Forum*. <https://nfc-forum.org/> (accessed Sep. 03, 2021).
- [3] Bluebite, 'The State of NFC in 2020', *Medium*, Mar. 23, 2020. <https://bluebite.medium.com/the-state-of-nfc-in-2020-2a512e83774b> (accessed Mar. 31, 2021).

Annexe E: Données de l'ACV pour l'ensemble des étapes de fabrication des dispositifs électrochromes

Production du papier Powercoat XD125		Référence: 1 kg de papier	
Contribution/Sortie	Données (Ecoinvent) – Fiche utilisée en anglais	Valeur	Unité
Contribution			
Pâte à papier	sulfate pulp production, from eucalyptus, bleached, U - RLA	0,815	kg
Enduit minéral (carbonate de carbone)	calcium carbonate, precipitated_RER_2019	0,291	kg
Additif (1% bronopol)	-	0,0305	kg
Additif (amidon d'ester 26%)	polyester-complexed starch biopolymer production	0,146	kg
Enduit minéral (ester acrylique 25%)	acrylic filler production - RER	0,0584	kg
Electricité	electricity production, medium voltage_ES	1,41	kWh
Gaz naturel	natural gas, high pressure, U - ES	0,33	m ³
Eau	tap water - Europe w/o Switzerland	39,1	kg
Sortie			
Eau usée	treatment of wastewater, average - Europe w/o Switzerland	0,0387	m ³

Tableau E.1. Inventaire et données Ecoinvent pour la production 1kg of Powercoat XD125.

Production afficheur électrochrome		Référence: 1 AE	
Contribution/Sortie	Données (Ecoinvent) – Fiche utilisée en anglais	Valeur	Unité
Contributions			
Encre d'argent	-	0,131	g
Encre de carbone	graphite, battery grade, U - GLO	0,00650	g
Encre de PEDOT:PSS	-	0,0150	g
Encre UV photopolymérisable	epoxy resin, U - RER	0,0950	g
LITFSI:EmimTFSI (1:9 %mol)	-	0,03	g
Acetate d'éthyle (nettoyage)	ethyl acetate, U - GLO	0,016	g
Acetate d'éthyle (formulation)	ethyl acetate, U - GLO	0,0544	g
Electricité	electricity, medium voltage, U - FR	0,0232	Wh
Eau	water, ultrapure, U - RER	0,0670	g
Sortie			
Déchets	average incineration residue, U – RoW	1,85	g
Eau usée	treatment of wastewater, average - Europe w/o Switzerland	1,12	g

Tableau E.2. Inventaire et données Ecoinvent pour l'impression d'un AE.

Fabrication d'un dispositif électrochrome (DE)		Référence: 1 DE	
Par composant	Valeur	Unité	
Antenne	3,24	Wh	
Isolant (2 couches) + Encapsulation	3,54	Wh	
Piste antenne – Electrode de travail	3,24	Wh	
Electrode de travail (2ème étape)	1,39	Wh	
Electrochrome	2,67	Wh	
Electrolyte (2 couches)	4,90	Wh	
Contre-électrode	2,79	Wh	
Encapsulation (1 couche)	1,46	Wh	
Activité			
Extraction de l'air	3,50	Wh	
Etuve	5,51	Wh	
Sérigraphie	2,83	Wh	
Lampe UV	7,52	Wh	
Compresseur d'air	4,24	Wh	

Tableau E.3. Consommation électrique pour la fabrication d'un DE par composant.

Fabrication et collage de la puce		Référence : 1 puce	
Contribution	Données (Ecoinvent) – Fiche utilisée en anglais	Valeur	Unité
Puce	wafer, fabricated, for integrated circuit, U - GLO	5,54	mm ²
Adhésif	market for acrylic binder, without water, in 34% solution state, U - RER	0,0035	g
Electricité	electricity, medium voltage, U - FR	0,00101	kWh

Tableau E.4. Inventaire et données Ecoinvent pour la fabrication et collage de la puce.

Recyclage DE		Référence : 1 DE	
Contribution/Sortie	Données (Ecoinvent) – Fiche utilisée en anglais	Valeur	Unité
Contributions			
Surfactant	non-ionic surfactant, U - GLO	0,000581	g
Eau	tap water - Europe w/o Switzerland	2,84	g
Electricité	electricity, medium voltage, U - FR	0,453	Wh
Gaz naturel	heat, district or industrial, natural gas - Europe w/o Switzerland	0,616	Wh
Sorties			
Boue de pâte utilisée dans la production de briques	excluded (cut-off)	0,0920	g
Déchet solide	process-specific burdens, sanitary landfill	0,0258	g
Boue de pâte utilisée en agriculture	treatment, sludge from pulp and paper production, landfarming - Europe w/o Switzerland	0,215	g
Pâte secondaire (produits non désirés)	deinked pulp, wet lap, U - GLO	0,387	g
Argent (vers le sol) de boue de pâte	emissions to agricultural soil	42,6	mg

Tableau E.5. Inventaire et données Ecoinvent pour le recyclage des DEs.

Catégories	Unité	Substrat papier	Fabrication et collage de la puce	Impression du DE	Fin de vie du DE	Total
Utilisation de terrains	m ² a crop eq	5,00E-04	1,35E-03	5,82E-03	-1,25E-06	7,67E-03
Eutrophisation marine	kg N eq	2,72E-07	1,18E-05	4,88E-06	2,32E-08	1,69E-05
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	7,79E-05	5,64E-03	0,214	3,57E-04	0,22
Eutrophisation de l'eau douce	kg P eq	4,27E-07	9,41E-05	2,23E-04	-2,99E-08	3,18E-04
Destruction de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	9,04E-10	9,54E-08	1,02E-07	5,89E-11	1,99E-07
Ecotoxicité de l'eau douce	kg 1,4-DCB	5,99E-05	4,30E-03	0,135	5,54E-04	0,14
Toxicité non-cancérogène humaine	kg 1,4-DCB	8,11E-04	7,52E-02	2,05	1,94	4,07
Réchauffement climatique	kg CO ₂ eq	1,27E-03	0,158	0,101	1,02E-05	0,261
Radioactivité	kBq Co-60 eq	2,80E-04	1,70E-02	2,07E-02	1,29E-04	3,82E-02
Raréfaction des ressources fossiles	kg oil eq	5,94E-04	4,02E-02	2,40E-02	1,08E-05	6,48E-02
Emission de particules fines	kg PM2.5 eq	3,66E-06	3,00E-04	2,47E-04	-1,26E-07	5,51E-04
Formation d'ozone, santé humaine	kg NO _x eq	3,67E-06	3,20E-04	6,28E-04	-3,08E-06	9,48E-04
Raréfaction des ressources minérales	kg Cu eq	5,27E-06	1,80E-04	1,99E-02	-9,54E-07	2,01E-02
Toxicité cancérigène humaine	kg 1,4-DCB	5,49E-05	7,13E-03	2,19E-02	-1,77E-06	2,91E-02
Acidification des sols	kg SO ₂ eq	5,39E-06	4,80E-04	5,53E-04	-1,91E-07	1,04E-03
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	3,94E-03	0,139	0,543	-1,10E-04	0,686
Formation d'ozone, écosystème terrestre	kg NO _x eq	3,75E-06	3,20E-04	6,37E-04	-4,94E-06	9,56E-04
Consommation d'eau	m ³	2,71E-05	1,86E-03	8,05E-04	1,55E-06	2,69E-03

Tableau E.6. Valeurs caractéristiques obtenues pour un DE et contribution de chaque étape de fabrication

Impact categories	Unité	Encre argent	LITFSI:EmimTFSI	Encre PEDOT:PSS	Encre carbone	Encre UV	Acétate d'éthyle	Electricité	Eau	Déchet solide	Eau usée	Total
Utilisation de terrains	m ² a crop eq	5,5E-03	1,1E-05	6,8E-07	3,6E-06	6,7E-06	8,1E-07	8,5E-05	4,9E-09	8,1E-06	3,1E-08	5,6E-03
Eutrophisation marine	kg N eq	4,0E-06	2,2E-08	2,7E-09	7,6E-09	1,2E-08	8,7E-10	2,8E-07	4,2E-10	4,6E-09	6,7E-09	4,3E-06
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	0,21	2,7E-05	3,1E-06	1,5E-05	3,4E-05	3,2E-06	2,2E-04	5,2E-09	8,2E-04	7,9E-08	0,21
Eutrophisation de l'eau douce	kg P eq	2,1E-04	2,3E-07	3,1E-08	1,3E-07	1,7E-07	1,7E-08	6,1E-07	3,0E-09	3,4E-06	1,3E-09	2,1E-04
Destruction de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	8,8E-08	1,9E-09	5,6E-11	9,5E-11	1,8E-10	1,9E-11	2,8E-09	1,6E-13	6,1E-11	1,6E-12	9,3E-08
Ecotoxicité de l'eau douce	kg 1,4-DCB	0,13	2,0E-05	2,3E-06	1,1E-05	2,7E-05	2,5E-06	1,8E-04	4,0E-09	5,9E-04	6,1E-08	0,13
Toxicité non-cancérogène humaine	kg 1,4-DCB	2,0	3,4E-04	4,2E-05	1,8E-04	3,5E-04	3,3E-05	1,4E-03	3,9E-08	1,4E-02	3,2E-06	2,0
Réchauffement climatique	kg CO ₂ eq	7,0E-02	1,0E-03	1,7E-04	2,2E-04	4,8E-04	4,5E-05	2,0E-03	4,9E-08	5,4E-04	5,6E-07	7,4E-02
Radioactivité	kBq Co-60 eq	7,0E-03	9,6E-05	7,1E-06	1,1E-05	3,2E-05	1,7E-06	1,3E-02	5,7E-09	2,1E-05	6,4E-08	2,0E-02
Raréfaction des ressources fossiles	kg oil eq	1,9E-02	3,2E-04	1,0E-04	1,2E-04	2,0E-04	2,4E-05	5,6E-04	8,0E-09	5,4E-05	1,2E-07	2,0E-02
Emission de particules fines	kg PM _{2,5} eq	2,2E-04	1,9E-06	1,9E-07	4,7E-07	7,2E-07	7,0E-08	2,3E-06	6,8E-11	3,0E-07	1,5E-09	2,3E-04
Formation d'ozone, santé humaine	kg NO _x eq	5,9E-04	2,8E-06	2,4E-07	6,5E-07	1,1E-06	1,2E-07	3,7E-06	1,0E-10	9,8E-07	2,1E-09	6,0E-04
Raréfaction des ressources minérales	kg Cu eq	2,0E-02	6,4E-06	2,3E-07	6,8E-07	1,6E-06	1,7E-07	1,7E-05	8,0E-10	1,4E-06	1,2E-08	2,0E-02
Toxicité cancérogène humaine	kg 1,4-DCB	6,9E-03	2,8E-05	5,6E-06	1,0E-05	1,6E-05	1,5E-06	8,9E-05	1,3E-08	7,7E-03	1,2E-07	1,5E-02
Acidification des sols	kg SO ₂ eq	4,8E-04	5,6E-06	3,9E-07	8,8E-07	1,5E-06	1,8E-07	5,6E-06	1,3E-10	8,1E-07	4,2E-09	5,0E-04
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	0,49	1,6E-03	1,0E-04	5,7E-04	1,5E-03	1,4E-04	8,3E-03	2,0E-07	4,5E-04	2,8E-06	51
Formation d'ozone, écosystème terrestre	kg NO _x eq	6,0E-04	2,8E-06	2,5E-07	7,3E-07	1,1E-06	1,3E-07	3,7E-06	1,1E-10	9,8E-07	2,1E-09	6,0E-04
Consommation d'eau	m ³	5,5E-04	7,7E-06	1,6E-05	2,8E-06	6,3E-06	6,8E-07	7,7E-05	8,3E-08	2,5E-06	-1,0E-06	6,6E-04

Tableau E.7. Valeurs caractéristiques obtenues pour un DE et contribution de chaque matériau nécessaire à sa fabrication

Titre : Vers l'industrialisation d'afficheurs électrochromes imprimés comme solution anti-contrefaçon

Résumé (4000 caractères)

L'électrochromisme est la capacité de certains matériaux à pouvoir moduler leurs propriétés optiques grâce à l'application d'une différence de potentiel électrique.

Un afficheur électrochrome est constitué de plusieurs couches successives de matériaux avec des fonctionnalités propres : électrode, électrolyte, électrochrome, encapsulation...

L'objectif principal de la thèse consiste à fabriquer à l'échelle industrielle des dispositifs électrochromes sur support papier comme solution anti-contrefaçon. Ces dispositifs sont constitués d'un afficheur électrochrome, d'une puce et d'une antenne NFC (communication en champ proche). Le but est d'activer le changement de couleur de l'afficheur en utilisant un téléphone muni de la fonctionnalité NFC.

La réflexion de recherche et développement est construite de manière linéaire et empirique : les différents aspects sont intimement liés entre eux. Les essais en laboratoire permettent d'élaborer de nouveaux matériaux et d'en comprendre les mécanismes. S'ensuit l'intégration de ces matériaux en utilisant des techniques de l'électronique imprimée. Ainsi en fonction des résultats, des ajustements de développement sont envisagés en laboratoire. Enfin l'analyse du cycle de vie permet de quantifier l'impact de la construction des dispositifs électrochromes et de réfléchir à des solutions viables environnementalement pour de futurs essais.

Le chapitre 1 évoque la bibliographie sur le sujet, les matériaux, les techniques de fabrication et de caractérisation.

Au cours du chapitre 2, des matériaux hybrides ont été élaborés en laboratoire en mélangeant d'une part des oxydes sans propriétés électrochromes ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$...) et d'autre part des oxydes aux propriétés électrochromes (V_2O_5), à une encre commerciale de PEDOT:PSS. Pour les oxydes sans propriétés électrochromes, différentes couleurs ont pu être obtenues avec des contrastes optiques supérieurs à 18,5 et un changement de couleur en moins de 5 secondes pour des afficheurs électrochromes. Pour l'hybride PEDOT:PSS - V_2O_5 , il a été démontré que 10 %m de V_2O_5 dans la formulation de PEDOT:PSS donne les meilleures propriétés électrochromes avec un contraste optique de 57 pour un film de 3 μm et un effet mémoire sur plusieurs mois. Le mécanisme de changement de couleur pour ces deux types d'hybride a également été étudié.

Dans le chapitre 3, les afficheurs électrochromes ont été élaborés via des techniques d'impression comme la sérigraphie et le jet d'encre pour une fabrication en feuille à feuille. Une nouvelle architecture a été montrée avec des valeurs de contrastes supérieures à 15 et un changement de couleur en moins de 5 secondes pour des systèmes entièrement imprimés. Le matériau hybride PEDOT:PSS + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a également été utilisé pour l'impression d'un afficheur avec des résultats prometteurs grâce au passage du rouge à l'état oxydé au bleu foncé à l'état réduit alors qu'initialement seul du bleu clair au bleu foncé avait été obtenu.

Au cours du chapitre 4, la fabrication des afficheurs électrochromes avec deux types de production, en feuille à feuille et en rouleau à rouleau, est présentée avec également l'impression de l'antenne en sérigraphie et la pose de la puce NFC en pick-and-place pour former les dispositifs électrochromes. Les caractéristiques et les rendements des deux cadences de production ont été étudiés. L'afficheur électrochrome peut changer de couleur en

5 secondes pour une surface de 1 cm² grâce à un téléphone portable. Une étude des coûts de fabrication a été menée.

Enfin dans le chapitre 5, l'analyse du cycle de vie montre que ce sont deux étapes qui ont le plus d'influence sur l'environnement au moment de l'élaboration des dispositifs électrochromes : l'utilisation d'argent et la fabrication des puces NFC. Ces deux étapes représentent plus de 90 % de l'impact environnemental dans les 18 catégories sélectionnées. Des alternatives ont été identifiées et pourront à l'avenir être expérimentées.

Mots clés : Electrochromisme, électronique imprimée, afficheurs

Title: Towards industrial development of printed electrochromic displays as anticounterfeiting solution

Summary (4000 characters)

Electrochromism is the capacity of some materials to change their optical properties based on an electrical potential difference. An electrochromic display is built thanks to several materials deposited as films and with various functionalities: electrode, electrolyte, electrochromic layer, encapsulation...

This Ph.D work aims to fabricate at the industrial level, paper-based electrochromic devices which can be used as an anticounterfeiting solution. An electrochromic device is composed of an electrochromic display, a chip and a NFC antenna (Near-Field Communication). Using this device, it is possible to activate the display color change directly using a smartphone with the NFC functionality.

Researches and developments thoughts are built in a linear and empirical way: all parts are linked together. Tests at the lab-scale enable to develop new materials and to understand the electrochromic mechanisms. This step is followed by the deposition of these materials using printed electronic techniques and large-scale manufacture. In accordance to the results, new developments could be considered at lab-scale. Finally, the life cycle assessment aims to understand the impact of the device fabrication and to choose new solutions for the future trials.

Chapter 1 focuses on the bibliography: materials, fabrications techniques, methods and characterizations are mentioned.

In the chapter 2, hybrids materials were developed in laboratory by mixing on one side oxides without any electrochromic properties (α -Fe₂O₃, α -FeO(OH)...) and on another side, oxide with electrochromic properties (V₂O₅) to a commercial ink of PEDOT:PSS. For oxides showing no electrochromic properties, several colors could be obtained showing optical contrast above 18.5 and a change of color observable in less than 5 seconds for electrochromic display. For

PEDOT:PSS – V₂O₅ hybrid, it was proven that the hybrid 10 wt% V₂O₅ has led to the best electrochromic properties with an optical contrast of 57 for a 3 μm thick film and a memory-effect over several months. The change of color mechanisms for the two hybrids has been studied.

In the chapter 3, electrochromic displays were manufactured thanks to printing techniques such as screen-printing and inkjet for a discontinuous fabrication in sheet-to-sheet. A new architecture for the electrochromic display has been optimized with optical contrasts above 15 for entirely printed systems with a color change observable in less than 5 seconds. The hybrid PEDOT:PSS + α-Fe₂O₃ was employed for printing a display with promising results thanks to the change from a red color to dark blue whereas, initially only a change from light blue to dark blue has been observed.

In the chapter 4, the electrochromic devices construction following two productions procedures, sheet-to-sheet and roll-to-roll, is described with the printing of the antenna using screen-printing and the pick-and-place of the NFC chip. Electrochromic performances and the two productions yield were studied. The color switch of the printed electrochromic display is visible in less than 5 seconds for 1 cm² surface when using a smartphone with the NFC function. A cost analysis was also carried out.

Eventually, in optimchapter 5, the life cycle analysis proves that two steps are detrimental for the environment when fabricating electrochromic devices the way it is done in this work: the use of silver (antenna and display) and manufacture of the NFC chips. These two steps represent more than 90% of the impact in the 18 selected categories. Alternative materials have been identified and could be experimented in the future.

Keywords : Electrochromism, printed electronics, displays

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Résumé (1000 caractères)

L'objectif principal de la thèse consiste à fabriquer des dispositifs électrochromes (changement de couleur grâce à une tension électrique) sur papier comme solution anti-contrefaçon. Ces travaux ont permis de démontrer une nouvelle manière de préparer des encres électrochromes hybrides ouvrant la possibilité d'obtenir une palette de couleur avec des contrastes supérieurs à 18 en partant d'une encre commerciale de PEDOT:PSS. Les mécanismes de coloration ont été étudiés. Pour les afficheurs, une nouvelle architecture avec un unique substrat sans électrode transparente a été employée et optimisée. La fabrication en sérigraphie a été possible à grande échelle en feuille à feuille et rouleau à rouleau. Les dispositifs électrochromes montrent des contrastes supérieurs à 20, un rendement de fabrication élevé (> 90 %) et un temps de commutation faible (< 5 s). Enfin une analyse du cycle de vie a été conduite sur l'ensemble du processus de fabrication des dispositifs électrochromes.

Mots clés : Electrochromisme, électronique imprimée, afficheurs

Summary (1000 characters)

The Ph.D main objective is to fabricate electrochromic devices (color change through an electrical potential difference) on paper as an anti-counterfeiting solution. In this work, a new way of preparing hybrid electrochromic inks was demonstrated, opening the possibility of obtaining a color palette with optical contrasts greater than 18 when mixing oxides with a commercial ink of PEDOT:PSS. The mechanisms associated with the color change have been investigated. For the display, a new architecture with a single substrate without transparent electrode has been employed and optimized. Manufacturing was possible on large scale in sheet-to-sheet and roll-to-roll using screen-printing. Electrochromic devices show contrasts greater than 20, high manufacturing efficiency (> 90 %) and low switching time (< 5 s). Eventually, a life cycle assessment of the entire electrochromic device manufacturing process has been carried out.

Keywords : Electrochromism, printed electronics, displays

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac