



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de micro-actionneurs tout-solides à base de polymères conducteurs électroniques et de polymères liquides ioniques

Frédéric Braz Ribeiro

► **To cite this version:**

Frédéric Braz Ribeiro. Synthèse et caractérisation de micro-actionneurs tout-solides à base de polymères conducteurs électroniques et de polymères liquides ioniques. Polymères. CY Cergy Paris Université, 2020. Français. NNT: . tel-04402211

HAL Id: tel-04402211

<https://hal.science/tel-04402211v1>

Submitted on 18 Jan 2024

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.

École doctorale sciences et ingénierie

De CY Cergy Paris Université

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur de CY Cergy Paris Université

Spécialité : chimie des polymères

Synthèse et caractérisation de micro-actionneurs *tout-solides* à base de polymères conducteurs électroniques et de polymères liquides ioniques

Présentée et soutenue publiquement par

Frédéric BRAZ RIBEIRO

Laboratoire de physicochimie des polymères et des interfaces, EA 2528

Soutenue le 20 juillet 2020 devant le jury composé de :

Dr. Esma ISMAILOVA	École des mines de Saint-Étienne	Rapporteur
Pr. David MECERREYES	University of the Basque Country (Spain)	Rapporteur
Pr. Éric DROCKENMULLER	Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
Pr. Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA	Université Paris - Diderot	Examineur
Dr. Alexander SHAPLOV	Luxembourg Institute of Science and Technology	Examineur
Pr. Éric CATTAN	Université Polytechnique des Hauts-de-France	Invité
Dr. Cédric PLESSE	CY Cergy Paris Université	Directeur de thèse
Pr. Frédéric VIDAL	CY Cergy Paris Université	Co-directeur de thèse
Dr. Giao T. M. NGUYEN	CY Cergy Paris Université	Co-encadrant

ABRÉVIATIONS	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE	6
PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I. LES POLYMERES ELECTRO-ACTIFS	14
II. LES POLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES	15
II.1. <i>Historique et généralités</i>	15
II.2. <i>Application des PCE aux actionneurs ioniques</i>	18
III. ÉTAT DE L'ART DES ACTIONNEURS A BASE DE PCE	21
III.1. <i>Actionneurs fonctionnant en solution</i>	21
III.2. <i>Actionneurs fonctionnant à l'air libre</i>	23
III.3. <i>Micro-dimensionnement des actionneurs à base de PCE</i>	25
IV. LES POLYMERES LIQUIDES IONIQUES.....	31
IV.1. <i>Définition et généralités</i>	31
IV.2. <i>Propriétés physico-chimiques des PLI</i>	33
IV.3. <i>Stratégies de synthèse</i>	37
IV.4. <i>Applications des polymères liquides ioniques</i>	42
V. CONCLUSIONS.....	47
PARTIE II : ACTIONNEURS TOUT-SOLIDES À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE LIQUIDE IONIQUE POLYIMIDE	50
I. INTRODUCTION.....	51
II. SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DE POLYMERES LIQUIDES IONIQUES.....	52
II.1. <i>Synthèse d'un polymère liquide ionique polyimide</i>	53
II.2. <i>Synthèse de PLI dérivés de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol)</i>	55
II.3. <i>Caractérisations thermomécaniques des PLI</i>	58
II.4. <i>Propriétés de conduction ionique des PLI</i>	60
III. ÉLABORATION D'ÉLECTRODES DE POLYMERE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE PAR POLYMERISATION EN PHASE VAPEUR.....	64
III.1. <i>Synthèse d'électrodes de polymère conducteur par polymérisation en phase vapeur</i>	65
IV. ÉLABORATION D'ACTIONNEURS TOUT-SOLIDES.....	77
IV.1. <i>Actionneurs à base de PLI polyimide / PPy + PLI Cx</i>	79
IV.2. <i>Actionneurs à base de PLI polyimide / PEDOT + PLI Cx</i>	80
V. DISCUSSIONS	81
VI. CONCLUSIONS.....	83
PARTIE III : SYNTHÈSE DE MEMBRANES CONDUCTRICES IONIQUES TOUT-SOLIDES À ARCHITECTURE SEMI-INTERPÉNÉTRÉE	87
I. INTRODUCTION.....	88
II. LES POLYMERES SUPPORT D'ÉLECTROLYTE	88
II.1. <i>Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP)</i>	90
II.2. <i>RIP à base de polymères liquides ioniques</i>	94
II.3. <i>Choix des partenaires</i>	96
III. SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DES SEMI-RIP POE – PLI Cx	97
III.1. <i>Cinétique de formation</i>	98
III.2. <i>Mesure de la fraction soluble des semi-RIP PEO / PLI Cx</i>	99
III.3. <i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</i>	101
III.4. <i>Propriétés mécaniques et thermomécaniques</i>	105
III.5. <i>Conductivité ionique des semi-RIP</i>	110
III.6. <i>Discussions et conclusion</i>	113
IV. ÉLABORATION DE COUCHES MINCES DE MEMBRANES SEMI-RIP	115
IV.1. <i>Élaboration par enduction centrifuge</i>	115
IV.2. <i>Microscopie par force atomique (AFM)</i>	117
V. CONCLUSIONS.....	119

PARTIE IV : ÉLABORATION DE MICRO-ACTIONNEURS TOUT-SOLIDES	122
I. INTRODUCTION.....	123
II. ÉLABORATION DE MICRO-ACTIONNEURS A BASE D'ELECTRODES DE PEDOT :PSS.....	124
<i>II.1. Optimisation de la conductivité électronique du PEDOT :PSS</i>	<i>126</i>
<i>II.2. Élaboration d'actionneurs ultrafins à base d'électrodes de PEDOT :PSS.....</i>	<i>143</i>
III. CONCLUSIONS	162
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	166
I. CONCLUSION GENERALE	167
II. PERSPECTIVES	171
BIBLIOGRAPHIE	174
ANNEXES.....	200
PARTIE EXPÉRIMENTALE	225

ABRÉVIATIONS

α	Rapport déformation / charge
$\Delta\varepsilon$ (%)	Différence de déformation
ε (%)	Déformation libre
σ (S/cm)	Conductivité ionique ou électronique
ρ (C/m ³)	Densité de charge volumique
AFM	Microscopie à force atomique
ATR	Réflectance totale atténuée
CA	Chronoampérométrie
CV	Voltampérométrie cyclique
ddp	Différence de potentiel
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
E (Pa)	Module d'Young
EAP	Polymère électroactif
EMITFSI	1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
Fe(OTs) ₃	Tosylate de fer (III)
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IPMC	Polymère composite métal-ion
LiTFSI	Lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
MEMS	Systèmes microélectromécaniques
NBR	Poly(butadiène – acrylonitrile)
PCDH	Peroxydicarbonate dicyclohexyl
PCE	Polymère conducteur électronique
PEDOT	Poly(3,4-éthylène dioxythiophène)
PEDOT :PSS	Poly(3,4-éthylène dioxythiophène) :poly(styrène sulfonate)
PEGM	Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate
PEGDM	Poly(éthylène glycol) méthyl éther diméthacrylate
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PLI	Polymère liquide ionique
PPy	Polypyrrole
PVdF	Polyfluorure de vinylidène
RIP	Réseau interpénétré de polymères
Semi-RIP	Réseau semi-interpénétré de polymères
VPP	Polymérisation en phase vapeur

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis le 19^{ème} siècle, les actionneurs ont joué un rôle majeur dans le développement de l'industrie et de l'automatisation et notamment dans les domaines de l'automobile, de l'électronique, de la robotique ou du spatial du fait de leur capacité à produire un travail mécanique à partir d'une énergie (électrique, chimique, thermique, etc.). Parmi ces actionneurs, peuvent être mentionnés les moteurs thermiques ou électriques, les pistons pneumatiques ou encore les actionneurs piézoélectriques. Ces technologies, bien qu'optimisées aujourd'hui, présentent cependant des limitations pour des applications émergentes telles que la robotique souple ou les MEMS (microsystèmes électromécaniques) notamment du fait de leur poids, du nombre de pièces important les constituant et de leur rigidité.

Les MEMS sont des systèmes intégrés multifonctionnels à l'échelle micrométrique, qui sont fabriqués *via* des techniques de micro-fabrication et qui combinent des éléments mécaniques couplés à des systèmes électroniques. Avec la progression des technologies de micro-fabrication, l'utilisation de microsystèmes s'est développée, tirant avantage de leur faible encombrement en plus d'une meilleure sensibilité et précision liées à la miniaturisation. Par ailleurs, du fait de leur faibles dimensions et poids, ils ne déprécient pas les efforts de réduction de poids et de consommation énergétique réalisés dans les domaines de l'automobile et de l'aviation notamment. Par conséquent, ces dispositifs sont de nos jours utilisés dans de nombreuses applications (aéronautique, satellites, automobile, ordinateurs, consoles de jeux vidéo, écrans, téléphones, appareils médicaux, etc.). Les MEMS peuvent être utilisés comme actionneurs ou capteurs (Figure 1), ces derniers étant des dispositifs capables de convertir des variables spécifiques (pression, contrainte, débit, chaleur, produits chimiques, éléments biologiques, etc.) en un signal mesurable.

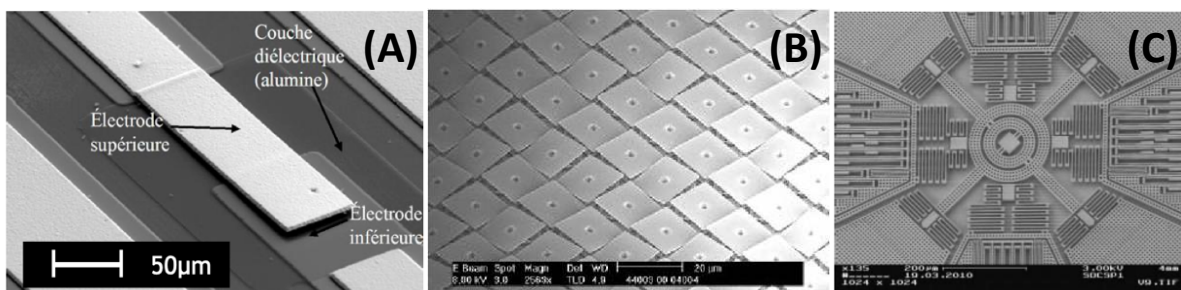


Figure 1 : Images MEB de différents dispositifs MEMS avec (A) commutateur RF (actionneur) [1] ; (B) micro-miroirs d'un vidéoprojecteur Texas Instrument (actionneurs) et (C) capteur gyroscopique [2]

Une demande actuelle des utilisateurs de systèmes électroniques est d'aller vers plus de finesse, légèreté et de robustesse, tout en proposant des systèmes mieux adaptés à leur environnement (milieux biologiques, spatial, etc.) et à leur usage quotidien. Pour répondre à ce besoin, un enjeu majeur des recherches actuelles est la transition vers une électronique et des microsystèmes souples. Les recherches et développements de composants électroniques compatibles avec des supports souples font actuellement émerger des produits

avec de nouvelles fonctionnalités et conduisent à créer de nouveaux marchés. Les domaines qui pourraient en bénéficier seraient ceux des écrans souples et tactiles, des cellules solaires organiques, des capteurs de pression flexibles, des batteries flexibles, des implants rétiniens, ou encore celui des textiles « intelligents » ou e-textiles.

Le début des années 90 a vu l'émergence de nouveaux matériaux polymères électriquement contrôlables, destinés à produire un travail mécanique. Contrairement aux technologies précédentes, ces polymères électro-actifs (EAP) présentent de nombreux avantages en termes de flexibilité, de légèreté et de miniaturisation. Par ailleurs, ils peuvent être configurés dans des formes complexes et leurs propriétés peuvent être adaptées à la demande. Ils offrent également la possibilité d'être miniaturisés, les rendant potentiellement attrayants pour le développement de MEMS souples pour l'électronique flexible (substrats souples, « soft robotic », biomédecine, microbiologie, etc.) bien qu'il n'existe, encore à ce jour, pas de dispositif à base de ces polymères qui possède une maturité suffisante permettant leur commercialisation. Les EAP ioniques, et plus précisément ceux à base de polymères conducteurs électroniques (PCE), représentent une sous-famille des EAP regroupant les dispositifs capables de se déformer sous l'action d'un potentiel électrique modéré ($< 5 \text{ V}$) dont la déformation est due à un mouvement d'ions provenant d'un électrolyte liquide. Ces systèmes polymères/électrolyte ont été largement considérés comme des précurseurs de muscles artificiels car ils sont capables de changer de forme et/ou de taille en réponse à une stimulation électrique (fonction actionneur) mais également de générer un signal électrique en réponse à des stimulations mécaniques (fonction capteur mécanique), mimant ainsi la proprioception des muscles biologiques [3].

L'architecture classique permettant à ces dispositifs de se déformer est généralement une architecture tricouche composée de deux couches de PCE de part et d'autre d'une membrane centrale gonflée par un électrolyte liquide et qui agit comme « réservoir d'ions » (Figure 2A). Lors de l'application d'une différence de potentiel, des processus opposés de dopage (oxydation) et dédopage (réduction) vont respectivement prendre part à l'anode et à la cathode, entraînant alors un déplacement des ions au sein du matériau afin d'assurer l'électro-neutralité. En conséquence, des changements de volume opposés vont avoir lieu dans les électrodes ce qui va conduire à un mouvement en flexion du dispositif (Figure 2B).

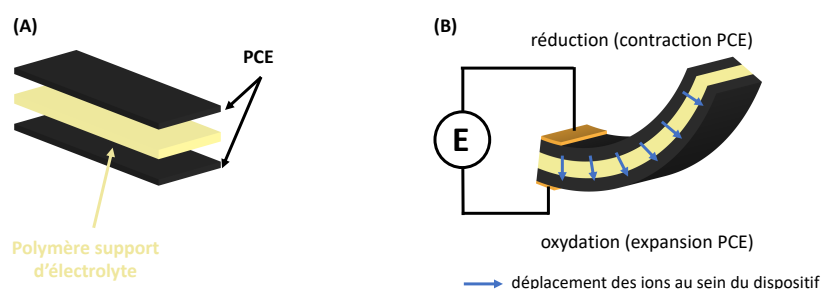


Figure 2 : (A) Représentation schématique et (B) principe de fonctionnement d'un actionneur tricouche à base de PCE et fonctionnant à l'air

Introduction générale

Dans des travaux précédents réalisés au laboratoire (thèse Ali Maziz puis Kätlin Rohtlaid), la synthèse et la caractérisation de micro-actionneurs à base de PCE sur des substrats souples avec une intégration complète des contacts électriques a pu être réalisée. Néanmoins, ces premiers exemples d'intégration de MEMS souples à base de polymères conducteurs présentent encore certaines limitations pour une utilisation commerciale. En particulier, l'étape d'incorporation de l'électrolyte liquide, généralement réalisée par gonflement à la fin du processus de fabrication peut s'avérer problématique et conduire à une délamination des dispositifs de leur substrat souple ainsi qu'à une altération des contacts électriques. De plus, la présence d'un électrolyte liquide peut présenter des risques de désorption conduisant potentiellement à la pollution des éléments environnants (peau de l'utilisateur, etc.) et/ou à une instabilité potentielle de leurs performances dans le temps.

Le développement d'EAP ioniques *tout-solides*, c'est-à-dire ne contenant pas de phase d'électrolyte liquide apparaît donc particulièrement intéressant et constitue l'objectif de cette thèse. Pour relever ce défi, ces travaux se sont orientés vers l'utilisation de polymères liquides ioniques (PLI). Les PLI sont une classe récente de polymères conducteurs ioniques. Dans le cas des PLI, contrairement aux liquides ioniques, un des deux centres ioniques (cation ou anion) est attaché au squelette du polymère. Par conséquent, leur utilisation permet d'envisager de fournir aux dispositifs électromécaniques une source d'ions mobiles, sans ajout de solvant ni de présence d'une phase liquide.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du projet ANR « Micro-TIP » (Microsystèmes incluant des Transducteurs à base de réseaux Interpénétrés de Polymères) dont l'objectif est de développer des micro-transducteurs à base de polymères conducteurs. À terme, le but est de proposer deux démonstrateurs qui prendront en compte les facultés d'actionnement et de détection de ces matériaux opérants sous air ou sous vide, en incluant l'électronique de commande et de traitement du signal. Le premier sera un micromanipulateur à retour d'efforts, incluant doigts et poignet, capable d'effectuer un travail mécanique tout en détectant les événements mécaniques associés (position du système, force générée, saisie et relâche d'un objet) (Figure 3A). Le deuxième sera appliqué à la caractérisation de la topologie microscopique d'une surface à l'aide de micro-capteurs souples et parallélisés (Figure 3B).

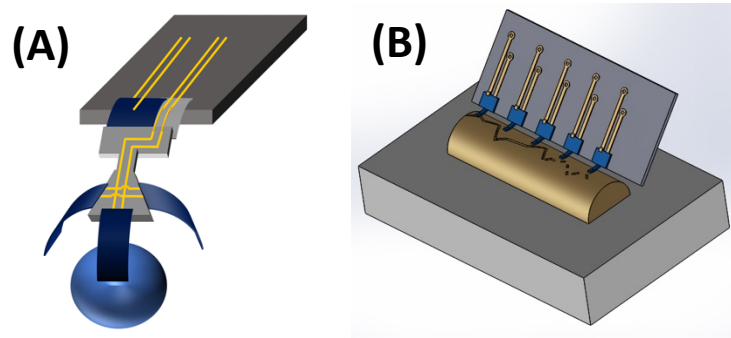


Figure 3 : Représentations schématiques de dispositifs à base d'EAP/PCE avec (A) un micromanipulateur à retour d'effort et (B) un dispositif de topographie de surface comprenant des micro-poutres en parallèle

Afin que la réalisation de ces démonstrateurs puisse aboutir, ce projet ANR est mené en collaboration avec trois partenaires. L'objectif du LPPI, *via* ces travaux de thèse, est d'arriver à l'élaboration d'actionneurs *tout-solides* tandis que l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN, Lille) est chargé de la micro-fabrication des démonstrateurs et le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles (LISV, Versailles) de l'intégration électronique, du retour de force et du traitement du signal.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera dédié à la présentation de l'état de l'art des domaines relatifs à ce travail. Une première partie sera consacrée aux actionneurs ioniques à base de polymères conducteurs électroniques, traitant de leur structure et propriétés, ainsi que de leur mécanisme d'actionnement. Le micro-dimensionnement de ces matériaux et leur utilisation dans des microsystèmes seront ensuite détaillés. La deuxième partie de ce chapitre décrira les propriétés physico-chimiques des polymères liquides ioniques puis les stratégies de synthèse qui sont usuellement utilisées. Enfin, différentes applications des PLI seront décrites, notamment leur usage dans des dispositifs électrochimiques *tout-solides*.

Le second chapitre présentera une étude réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le LPPI, l'équipe du Dr. Alexander Shaplov du Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST, Luxembourg) et celle du Pr. Éric Drockenmuller du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, Lyon). Ces deux équipes ont développé un PLI innovant à base de polyimide (PLI PI) qui a été ici utilisé comme membrane centrale dans l'élaboration d'actionneurs *tout-solides*. Des électrodes composites PCE + PLI ont été élaborées et optimisées puis, en assemblant manuellement celles-ci de part et d'autre du PLI PI, une preuve de concept de premiers actionneurs ioniques *tout-solides* sera démontrée.

Introduction générale

Le troisième chapitre sera consacré au développement d'une nouvelle famille de membranes centrales à base de PLI. Il décrira la synthèse de réseaux semi-interpénétrés de polymères, combinant un PLI linéaire de haute masse molaire et un réseau tridimensionnel d'un dérivé de poly(éthylène glycol). Les propriétés thermomécaniques, physico-chimiques et de conductivité ionique de ces matériaux seront caractérisées et l'effet de l'interpénétration des partenaires sur les propriétés résultantes sera discuté.

Le dernier chapitre décrira l'élaboration de micro-actionneurs *tout-solides*. La synthèse d'électrodes à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) (PEDOT :PSS) sera dans un premier temps optimisée afin d'augmenter leur conductivité électronique et leur électro-activité. Des actionneurs intégrant ces électrodes de PEDOT :PSS et la membrane précédemment développée dans le chapitre 3 seront ensuite élaborés selon une méthode d'empilement/polymérisation des couches puis micro-dimensionnés par LASER. Les propriétés d'actionnement (déformation, force, vitesse) de ces micro-actionneurs *tout-solides* et leur sensibilité en mode capteur seront ensuite décrites.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats de ces travaux et soulignera les perspectives associées à ceux-ci.

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les polymères électro-actifs

La transformation d'une énergie extérieure en travail mécanique est la fonction première d'un actionneur. Cette transformation est de nos jours parfaitement maîtrisée par l'utilisation des moteurs thermiques et électriques, d'actionneurs piézoélectriques et d'actionneurs à pistons pneumatiques. Ces systèmes, particulièrement efficaces pour de nombreuses applications, présentent cependant des limitations insurmontables du fait de leur nature rigide et/ou du nombre de pièces complexes les constituant. La réalisation de systèmes biomimétiques (c'est-à-dire mimant le monde du vivant) souples et flexibles reste et restera problématique à partir de ces technologies et leur miniaturisation a probablement déjà atteint ses limites.

Depuis le début des années 90, ont donc émergé différents polymères capables de se contracter ou de s'étirer réversiblement sous l'action d'un stimulus électrique : les polymères électroactifs (Electroactive Polymers ou EAP) [4]. Les EAP dans leur ensemble ont été qualifiés de précurseurs de « muscles artificiels » dès le début des années 90 du fait de leur souplesse, se rapprochant de celle des muscles biologiques. Par ailleurs, les EAP sont capables du comportement inverse, c'est-à-dire transformer une stimulation mécanique en signal électrique, rapprochant ces matériaux électro-actifs de la dualité de fonction actionneur/capteur, ou proprioception, propre aux muscles biologiques.

Les EAP ont été étudiés pour des applications dans des domaines aussi divers que l'haptique, la robotique, les outils médicaux et la récupération d'énergie.

En 2002, Bar – Cohen a développé une classification de ces polymères selon leur mécanisme de fonctionnement [5]. Ces matériaux se divisent en deux grandes familles :

- **Les EAP électroniques** : l'actionnement est provoqué par un champ électrique et plus précisément par des forces électrostatiques. Cette classe d'actionneurs inclut les polymères piézoélectriques [6], les polymères électrostrictifs [7] ou encore les élastomères diélectriques [8]. Ces matériaux présentent l'avantage de générer des forces relativement importantes et peuvent fonctionner à l'air libre ce qui en fait des candidats intéressants pour des applications en robotique. Cependant, ils nécessitent l'utilisation de tensions très importantes (> 1 kV) en raison des champs électriques nécessaires (jusqu'à 100 V/ μm), rendant leur utilisation délicate, voire dangereuse. Certaines solutions sont actuellement envisagées afin de diminuer les tensions appliquées telles que la diminution de l'épaisseur du matériau [9, 10] ou l'augmentation de sa constante diélectrique [11].
- **Les EAP ioniques** : le mécanisme de changement de volume du polymère est ici dû à des mouvements d'ions provenant d'un électrolyte, lors de l'application d'un faible potentiel électrique. Cette famille inclut les actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCE) [12-14], les

composites polymère ionique/métal (IPMC) [15], les actionneurs à base de nanotubes de carbone [16] et les gels électrolytiques [17] [18]. Depuis leur découverte, le domaine des actionneurs à base d'EAP ioniques ne cesse de progresser, leur faible tension d'activation (1 – 7 V) étant un avantage non négligeable pour de nombreuses applications.

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit se focalisent uniquement sur les actionneurs à base d'EAP ioniques et tout particulièrement ceux à base de PCE. L'état de l'art reporté ci-dessous se focalisera donc sur cette famille d'EAP.

II. Les polymères conducteurs électroniques

II.1. Historique et généralités

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) constituent une des familles les plus récentes de polymères et, comme leur nom l'indique, présentent la possibilité de conduire l'électricité.

Les propriétés électriques des PCE ont été prédites en 1962 par Pople et Walmsley [19] puis décrites expérimentalement en 1977 lorsque les groupes de Shirakawa et de McDiarmid / Heeger ont découvert, par sérendipité, que le polyacétylène voyait sa conductivité électrique passer de 10^{-5} S/cm à 10^{+3} S/cm après avoir été exposé à des vapeurs d'iode [20, 21]. Pour leurs travaux sur « *la découverte et le développement des polymères conducteurs* », Shirakawa, McDiarmid et Heeger ont reçu le prix Nobel de chimie en 2000.

À l'inverse des polymères isolants, qui présentent des liaisons covalentes fortes au sein desquelles les électrons sont fortement localisés limitant ainsi leur conductivité, les PCE possèdent nécessairement une structure π -conjuguée, c'est-à-dire, une alternance de simples (σ) et de doubles liaisons (π) le long de leur chaîne principale. Les propriétés de conduction de ces polymères π -conjugués peuvent alors être expliquées par leur structure électronique selon la théorie des bandes [22]. Le modèle de théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure 4). En effet, les matériaux isolants possèdent un gap énergétique large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons de la bande de valence (BV), remplie d'électrons à la bande de conduction (BC), ne contenant aucun électron. Les métaux n'ont quant à eux pas de gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies. Les semi-conducteurs ont en revanche un gap faible rendant non nulle la probabilité du passage d'électrons de la BV à la BC, conduisant à la création de charges électriques mobiles. Ce phénomène est appelé dopage.

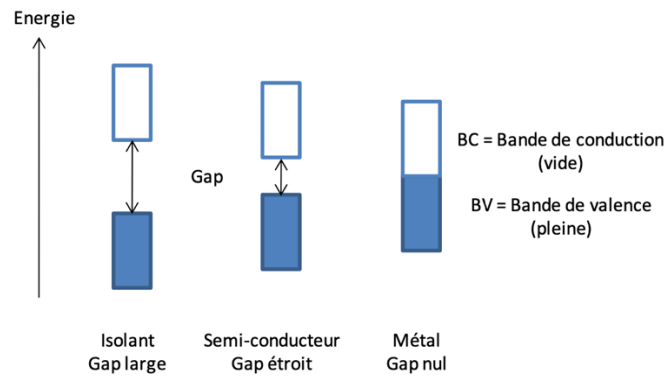


Figure 4 : Représentation via le modèle des bandes de différents matériaux : isolant, semi-conducteur et conducteur

La Figure 5 illustre cette structure de bandes en prenant pour exemple le polyacétylène. Pour une molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO ou *High Occupied Molecular Orbital*) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO ou *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) correspondent respectivement aux orbitales liante π et anti-liante π^* . L'augmentation du nombre de motifs de répétition (augmentation de la longueur de conjugaison) entraîne une augmentation du nombre des orbitales moléculaires de type π et π^* par combinaison linéaire et une diminution de l'écart entre ces orbitales. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires deviennent si proches en énergie les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique. Cette structure électronique de bande se rapproche de celle des semi-conducteurs classiques tels que le silicium, avec une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC). Cette propriété électronique a ainsi conduit à la qualification des polymères conjugués de semi-conducteurs organiques.

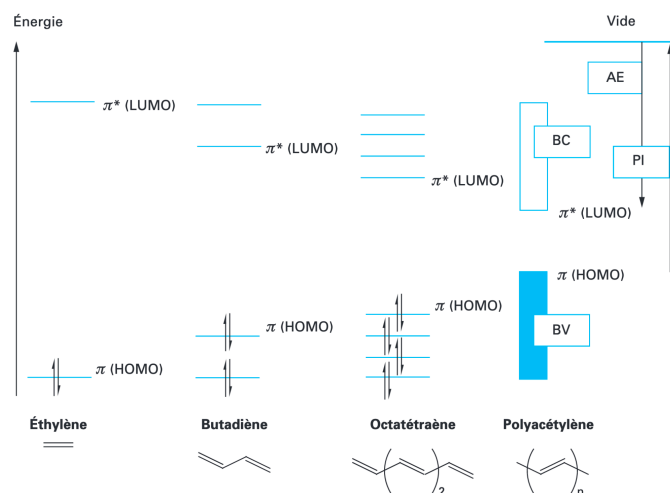


Figure 5 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement du nombre de motifs du polymère conjugué polyacétylène [22]

Les polymères conjugués peuvent alors devenir conducteurs électroniques si des charges sont injectées selon divers procédés, choisis en fonction de l'application visée :

- photo-absorption (cellules photovoltaïques)
- injection de porteurs de charge à l'interface électrode / PCE (transistors à effet de champs (OFET), diodes électroluminescentes (OLED))
- transfert de charge redox (chimique ou électrochimique) en présence d'un contre-ion (électrodes conductrices souples, blindage électromagnétique ou dispositifs redox)

À l'inverse des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des PCE est un processus réversible (passage des PCE d'un état dopé à un état dédopé, et inversement). Les PCE peuvent être dopés positivement (dopage p, défaut d'électrons) ou négativement (dopage n, excès d'électrons) et leur taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 à 30 % en moles, ce qui signifie qu'il est possible d'insérer un dopant toutes les dix voire trois unités de répétition. Ce sont ces porteurs de charge libres qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère.

Le plus souvent, les unités constitutives de la chaîne principale des PCE sont des cycles conjugués ou des hétérocycles aromatiques, plus stables que le polyacétylène qui est aujourd'hui limité au domaine académique. Parmi les PCE les plus développés on peut citer les dérivés de la polyaniline (PANI), du polypyrrole (PPy), du polythiophène (PTh) ou d'un de ses dérivés, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) (Figure 6).

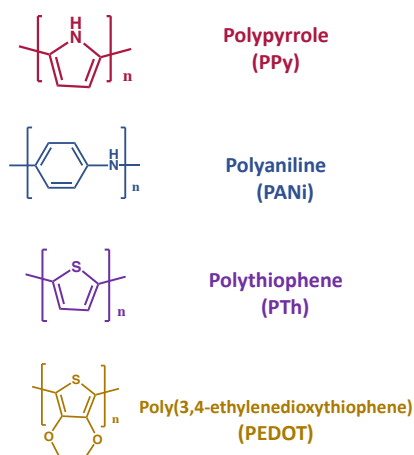


Figure 6 : Motifs de répétition des principaux polymères conducteurs électroniques

Ces polymères peuvent être élaborés par différentes voies de synthèse parmi lesquelles on en distingue principalement deux : la polymérisation par couplage oxydant (chimique ou électrochimique), et la polymérisation par réactions de couplage organométalliques catalysées ou non par un métal de transition tel que le palladium Pd (0) ou le nickel Ni (0). Du fait de leur structure rigide et de leur conjugaison, la plupart

des PCE sont insolubles ce qui rend leur mise en œuvre à partir d'une solution homogène impossible et constitue un frein à toute application industrielle. Plusieurs approches ont été développées afin de contourner cette limitation (ajout de substituants latéraux solubilisants [23], utilisation de contre-ions spécifiques selon le solvant utilisé [24], etc.) et dont l'une d'elle est le développement de dispersions aqueuses de polymères conducteurs. Parmi les dispersions commercialement disponibles, la plus connue et utilisée est certainement celle de PEDOT :PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate)) (Figure 7). Cette synthèse a été développée par Bayer AG [25] et est maintenant commercialisée par Heraeus® sous la marque Clevios™. Le PEDOT :PSS est obtenu *via* polymérisation oxydante de l'EDOT par le persulfate de sodium (oxydant) en milieu aqueux en présence de l'acide poly(styrène sulfonique). Le produit obtenu est alors une dispersion colloïdale de particules de PEDOT:PSS avec un cœur de PEDOT hydrophobe et chargé positivement (dopé) entouré d'une couronne en PSS hydrophile et chargée négativement [26]. Le PSS possède deux fonctions au sein de ce complexe : (i) il sert de contre-ion et contre balance donc les charges positives du PEDOT dopé, et (ii) il disperse et stabilise les particules de PEDOT dans l'eau ou d'autres solvants [27]. Sa nature colloïdale en fait un PCE facile à mettre en œuvre que cela soit par pulvérisation, enduction centrifuge, impression, etc. ce qui explique son succès commercial. De plus, celui-ci est biocompatible, stable chimiquement et possède une conductivité électronique intrinsèque (environ 1 S/cm) qui peut être modulée selon ses conditions de mise en œuvre, l'ajout de divers additifs ou des techniques de post-traitements [28-34].

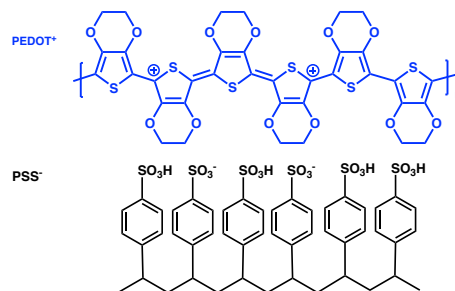


Figure 7 : Formule chimique du PEDOT:PSS

II.2. Application des PCE aux actionneurs ioniques

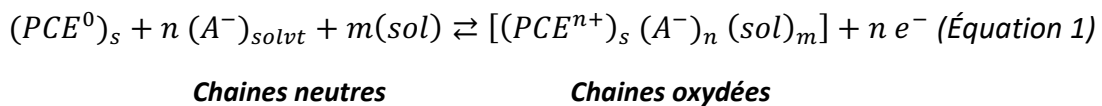
Les PCE trouvent aujourd'hui de nombreuses applications comme par exemple dans le domaine des dispositifs électrochimiques tels que les dispositifs électrochromes, les supercondensateurs et les actionneurs, ces derniers correspondant au cœur de ce travail. Ces applications reposent sur la possibilité de doper et dédoper réversiblement le PCE en présence d'un électrolyte. Seuls les mécanismes concernant un dopage p des PCE seront détaillés par la suite car celui-ci est le dopage le plus stable et le plus commun pour les PCE et sera par ailleurs celui utilisé dans ce travail. Le dopage n, consistant à obtenir un excès d'électrons,

est en effet peu stable sous atmosphère ambiante et il implique donc l'utilisation de ces matériaux sous une atmosphère inerte afin d'éviter qu'ils ne réagissent avec l'oxygène de l'air.

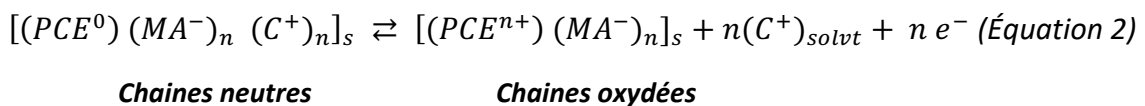
Au cours du dopage p / dédopage d'un PCE, de nombreux paramètres du PCE sont modifiés tels que la longueur de liaison C-C sur la chaîne de polymère [35] [36], l'angle entre deux unités de répétition adjacentes [37], et des changements d'interactions polymère – solvant [38] et inter-chaînes [39]. Simultanément, la génération de charges positives lors de l'oxydation (dopage p : forme oxydée) ou leur disparition lors de la réduction (dédopage : forme neutre) entraînent l'insertion ou l'expulsion de contre-ions, assurant l'électroneutralité du matériau. Cet échange d'ions, généralement réalisé avec un électrolyte adjacent, est considéré comme le principal phénomène responsable de la variation de volume du PCE [40-42]. C'est cette variation de volume, électrochimiquement contrôlable et qui dépend proportionnellement du taux de dopage (degré d'oxydation) du PCE, qui est mise à profit dans la réalisation d'actionneurs.

Lors de ce processus d'oxydo-réduction, deux mécanismes de mouvement d'ions sont possibles et sont résumés ci-dessous dans le cas d'un actionnement en solution [3] :

Mouvement d'anions : lors de l'oxydation, des charges positives sont créées le long des chaînes de PCE. Suite à cela, des anions, éventuellement solvatés, s'insèrent entre les chaînes de polymère menant ainsi à un gonflement du film de PCE. À l'inverse, lors de la réduction (dé-dopage), les charges positives disparaissent et les anions sont expulsés menant à une contraction du film de PCE (équation 1).



Mouvement de cations : si le PCE est dopé lors de sa synthèse avec un anion trop encombrant qui limite sa mobilité, c'est un mouvement de cations qui va assurer l'électroneutralité du film de PCE. Dans ce cas, des cations sont expulsés durant l'oxydation menant ainsi à une contraction du film de PCE et ceux-ci sont réinsérés lors de la réduction menant ainsi à son expansion (équation 2).



Dans ces équations, l'indice *s* représente l'état solide et l'indice *solv* les espèces solvatées. **PCE⁰** représente les chaînes de polymère neutre, **sol** les molécules de solvant, **A⁻** les anions mobiles, **C⁺** les cations mobiles et **MA⁻** les anions immobiles. Enfin, **PCEⁿ⁺** représente les chaînes de polymères oxydées et **e⁻** les électrons arrachés de celle-ci.

Selon l'électrolyte considéré, un de ces deux mécanismes - schématiquement décrits dans la Figure 8 - prévaut et assure l'électro-neutralité du système [43, 44].

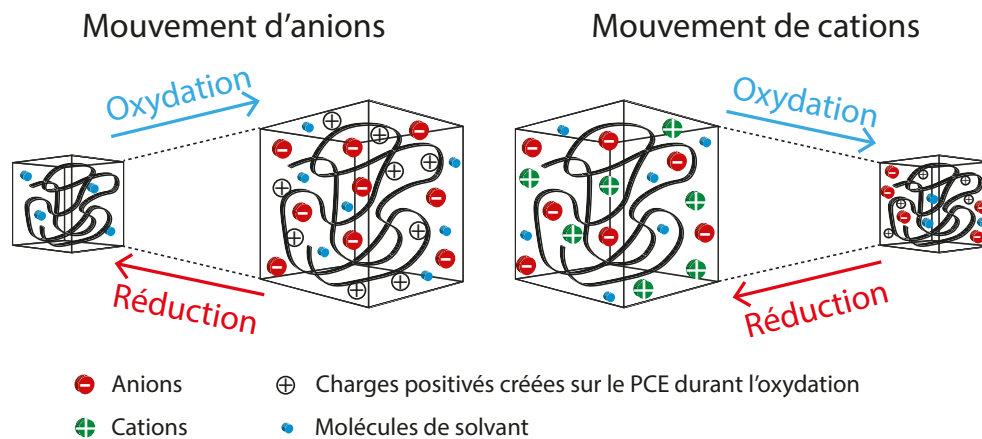


Figure 8 : Variation du volume d'un film de PCE durant le processus redox selon que le mécanisme soit un mouvement d'anion ou un mouvement de cations [45]

La prédominance d'un mécanisme par rapport à l'autre dépend principalement de la nature et de la taille des ions mis en jeu ainsi que de leur état de solvatation [46]. Typiquement, lorsqu'un anion mobile de petite taille est utilisé c'est le mouvement d'anions qui prédomine (c'est le cas lors de l'utilisation de ClO_4^- par exemple) [47-49]. À l'inverse, quand un anion plus volumineux est utilisé (pTfSO_3^- par exemple), c'est un mouvement de cations qui est observé [50]. Un cas particulier a lieu quand le cation et l'anion mis en jeu possèdent une taille et/ou une mobilité similaire. Dans ce cas, les deux mouvements d'ions ont lieu en même temps ou l'un à la suite de l'autre menant respectivement à une faible variation de volume ou à une variation de volume dans un sens puis dans l'autre [51]. Il est à noter qu'en plus du mécanisme d'actionnement mis en jeu, les ions interviennent également dans le degré et la vitesse d'expansion du PCE, au même titre que certains autres facteurs tels que la concentration ionique, la nature du solvant, l'épaisseur du PCE et la tension appliquée à ses bornes [52] [53].

L'amplitude de déformation d'un actionneur ionique est gouvernée à la fois par la densité de charge volumique ρ (C/m^3) des électrodes de PCE et à la fois par la taille des ions (potentiellement solvatés) impliqués dans le processus redox. La densité de charges volumiques correspond à la quantité de charges électriques (trous h^+ générés ou électrons e^- injectés) dans un volume donné d'électrode. Dans le cas d'une électrode de PCE, plus sa densité de charge volumique sera élevée et plus il y aura de charges ioniques qui viendront compenser les charges électriques créées sur les chaînes de PCE, ce qui mènera à une variation de volume d'autant plus élevée. D'un autre côté, plus la taille des ions mis en jeu sera importante et plus la

variation de volume de l'actionneur le sera également, mais potentiellement au détriment de la vitesse de réponse. Afin de mieux définir ce paramètre, Madden *et al.* [54] ont introduit en 2001 un terme empirique α (m^3/C), appelé rapport déformation / charge et qui quantifie la variation de volume élémentaire d'une électrode de PCE par charge électrique consommée. Ce terme caractérise donc le couplage électromécanique d'un PCE donné en présence d'un électrolyte donné.

Ces paramètres ρ et α sont directement reliés à la déformation ε d'un film de PCE *via* l'équation 3.

$$\alpha = \varepsilon / \rho \quad (\text{Équation 3})$$

III. État de l'art des actionneurs à base de PCE

Il existe dans la littérature un nombre important de publications regroupant différents types d'actionneurs fonctionnant dans une solution électrolytique ou à l'air et présentant des déformations linéaires ou en flexion. L'état de l'art sur les actionneurs à base de PCE décrit dans ce manuscrit se focalise essentiellement sur les actionneurs présentant une déformation en flexion, sujet central de ces travaux de thèse.

III.1. Actionneurs fonctionnant en solution

La preuve de concept des premiers actionneurs a été apportée par Baughman dans les années 1990 [14, 55, 56]. Afin de comprendre leurs propriétés, la forme la plus basique d'un actionneur a d'abord été étudiée, celle-ci consistant en un film autosupporté de polymère conducteur (polypyrrole) immergé dans une solution électrolytique (benzenesulfonate de sodium dans $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$) au sein d'une cellule électrochimique à trois électrodes [57]. Dans un tel dispositif, le film de PCE joue le rôle de l'électrode de travail et, lors des variations de son état d'oxydation, celui-ci intègre ou expulse des ions et des molécules de solvant menant ainsi à un mouvement linéaire.

Par la suite, les recherches menées dans ce domaine ont conduit au développement d'autres types d'actionneurs à base de PCE et ceux-ci peuvent désormais être classés selon le PCE utilisé, le milieu de fonctionnement (en solution ou à l'air libre), le nombre de couches (film autosupporté, bicouche, tricouche), le type de mouvement (linéaire, flexion) et leurs dimensions (macro-, micro-). En effet, suite à ce premier exemple de Baughman (film autosupporté de PCE en solution), différents actionneurs fonctionnant en solution ont vu le jour avec le développement de dispositifs bicouches (Figure 9A). Pour y parvenir, Otero et Pei & Inganäs en 1992 ont par exemple développé des dispositifs constitués d'un PCE (couche active) déposé par voie électrochimique sur un film de polymère passif dont les surfaces avaient préalablement été

pulvérisées par un métal [58] [59]. Le film de polymère est électro-mécaniquement inerte, son volume ne varie pas au cours des cycles d'oxydo-réduction. Ces dispositifs fonctionnent dans une configuration à trois électrodes dans laquelle la couche active de PCE joue le rôle d'électrode de travail. Dans ces dispositifs immergés dans une solution électrolytique, les variations de volume de la couche de PCE entraînent la génération de contraintes à l'interface PCE / substrat passif et conduisent à un mouvement macroscopique en flexion. Différentes interfaces ont été utilisés afin d'élaborer des dispositifs bicouches telles que PCE / métal [60] [61], PCE / polymère [62], PCE / papier [63] et, de manière générale, PCE / tout matériau flexible conducteur ou rendu conducteur afin de permettre le dépôt de la couche de PCE par électro-polymérisation.

Des dispositifs tricouches dans lesquels le PCE est électro-polymérisé de part et d'autre de la couche passive (PCE / couche passive / PCE) ont par la suite été développés et ont permis d'obtenir dans actionneurs fonctionnant dans des configurations à deux électrodes [64] (Figure 9B). Dans ce cas, chaque couche de PCE joue alternativement le rôle d'anode et de cathode (électrode de travail et contre-électrode). Lors de l'application d'une différence de potentiel entre les deux couches de PCE, les phénomènes électrochimiques qui y prennent part sont opposés et concomitants. Tandis qu'une électrode s'oxyde, l'autre se réduit, et *vice-versa*. De cette façon, une des deux couches de PCE augmente de volume tandis que la seconde diminue de volume menant ainsi à une déformation en flexion.

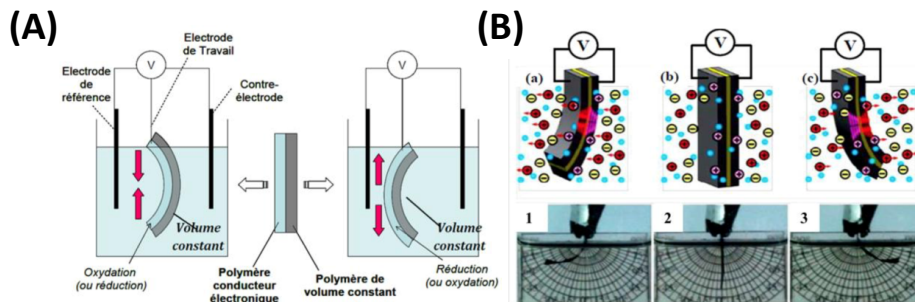


Figure 9 : (A) Actionneur bicouche dans un montage à trois électrodes fonctionnant en solution (B) Actionneur tricouche dans un montage à deux électrodes fonctionnant en solution [65]

Ces dispositifs ont néanmoins plusieurs limitations. La première étant que du fait des contraintes aux interfaces, une délamination du film de PCE est souvent observée menant ainsi à la destruction du dispositif [4]. De plus, ils ne peuvent fonctionner qu'en solution ce qui limite leur domaine d'utilisation [14]. Afin d'élargir celui-ci, de nombreuses équipes se sont donc tournés vers l'élaboration de systèmes tricouches capables de fonctionner à l'air libre.

III.2. Actionneurs fonctionnant à l'air libre

Le phénomène d'actionnement ayant intrinsèquement besoin d'ions pour fonctionner, il a fallu concevoir des moyens permettant de contenir des ions dans les dispositifs. Pour y parvenir, l'architecture tricouche a été conservée mais la membrane centrale (couche passive) a été remplacée par une membrane polymère capable de contenir l'électrolyte. Le mécanisme d'actionnement est alors le même que décrit précédemment, mis à part que l'échange d'ions entre les électrodes se fait directement avec l'électrolyte contenu dans la membrane centrale.

Le premier dispositif fonctionnant à l'air libre a été décrit par McDiarmid en 1994 [66]. Des films de polyaniline ont été déposés sur une bande de papier imbibé d'acide chlorhydrique, jouant ainsi le rôle de réservoir d'ions. Par la suite, en 1997, Lewis [67] et Sansinena [68] ont remplacé le papier par un gel électrolytique et utilisé le polypyrrole comme PCE. Des angles de courbures de l'ordre de 90° ont ainsi pu être atteints ce qui est comparable aux valeurs obtenues dans un milieu liquide pour les mêmes dispositifs [69]. Les gels de polymère présentent néanmoins de faibles propriétés mécaniques (faible module d'Young et faible résistance à la rupture) limitant ainsi l'utilisation de ces actionneurs pour de nombreuses applications. De plus, les électrodes étant simplement déposées sur le gel, d'importants phénomènes de délamination ont lieu, réduisant donc également leur durée de vie. Par ailleurs, selon l'électrolyte utilisé, une évaporation du solvant peut avoir lieu ce qui conduit à une dégradation des performances de ces dispositifs dans le temps.

Depuis les années 2000, des avancées considérables sur les performances des actionneurs fonctionnant à l'air ont été réalisés et dont certaines peuvent être mentionnées.

La première a été de remplacer le matériau support d'électrolyte de la membrane centrale. Le début des années 2000 a vu émerger l'utilisation de membranes poreuses en tant que réservoir d'ions. En effet, leur porosité leur permet non seulement de contenir une solution électrolytique mais permet également une meilleure adhésion du PCE, celui-ci s'ancrant dans les pores de la membrane. Le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) fait partie des membranes les plus courantes du fait de sa disponibilité commerciale et de sa stabilité électrochimique [70] [71]. Wallace *et al.* [72] [73] ont par exemple réalisé un actionneur tricouche en électro-polymérisant du polypyrrole (PPy) sur chacune des faces préalablement métallisées d'une membrane PVdF puis en imbibant celui-ci d'une solution électrolytique dans le carbonate de propylène. En 2007, Madden *et al.* [74] optimisent les paramètres de synthèse et élaborent des actionneurs tricouches à base de PPy capables de fonctionner pendant 120 000 et 32 000 cycles à des fréquences respectives de 3 et 1 Hz. Néanmoins, du fait de l'évaporation du solvant, une chute des performances a été observée au cours des cycles.

La seconde avancée a été l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte. Les liquides ioniques sont des sels qui présentent la particularité d'être liquide à une température inférieure à 100 °C et idéalement à température ambiante. En 2003, Wallace *et al.* [72] ont montré que les performances d'actionneurs (déformation, durée de vie, stabilité thermique) ayant pour membrane centrale du PVdF imbibé de liquide ionique, étaient considérablement améliorées comparé à leurs homologues gonflés avec un électrolyte organique.

Une troisième avancée a été l'élaboration de structures « pseudo-tricouches ». Dans de telles architectures, les couches de PCE ne sont pas simplement déposées sur la membrane centrale, mais interpénétrées de part et d'autre de celle-ci (Figure 10). Ces structures sont généralement obtenues par polymérisation oxydante en immergeant la membrane centrale gonflée du monomère de PCE (généralement l'EDOT) dans une solution oxydante, telle qu'une solution aqueuse de chlorure ferrique. La structure résultante, constituée d'un seul bloc, mime ainsi une architecture tricouche classique (deux électrodes de part et d'autre d'une membrane conductrice ionique) mais présente également plusieurs avantages. Tout d'abord, elle résout elle aussi *de facto* tout problème de délamination, les électrodes étant enchevêtrées dans la membrane centrale. Ce type d'architecture a été initialement décrite en 2002 par Vidal *et al.* [75] en interpénétrant du PEDOT au sein d'un réseau de polyméthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Bien que très peu utilisé dans le domaine des actionneurs jusqu'alors, le PEDOT était en revanche connu pour être un des PCE les plus stables à l'état dopé. Sur la base de ces travaux, différents systèmes ont été décrits, en particulier en modifiant la nature ou l'architecture de la membrane centrale, qu'elle soit sous la forme de réseau simple d'un élastomère de haute masse molaire comme le caoutchouc nitrile (NBR) [76-78], ou de réseaux interpénétrés de polymères PEO/X (avec X = polybutadiène, polytétrahydrofurane ou caoutchouc nitrile) [79, 80]. En utilisant un liquide ionique (l'éthyl-3-méthylimidazolium-bis-(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMImTFSI)), les actionneurs synthétisés ont pu produire 7.10^{+6} cycles d'actionnement à une fréquence de 10 Hz pour des potentiels appliqués de +/- 5 V. Le deuxième avantage de ce type d'architecture est que l'électrode n'est plus uniquement constituée de PCE mais d'un enchevêtrement PCE/réseau de polymère. En conséquence, en modifiant l'environnement macromoléculaire du PCE, par exemple la concentration de PCE interpénétré ou le choix des partenaires du réseau de polymère, il devient possible d'ajuster les propriétés électrochimiques et mécaniques des électrodes et donc la réponse électromécanique des actionneurs résultants [81] [82].

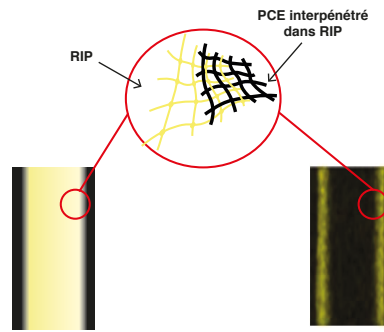


Figure 10 : Cartographie EDX d'un semi-RIP conducteur (élément soufre (S) en jaune, correspondant au PEDOT) selon [83]

En conclusion, les actionneurs à base de PCE présentent un nombre de caractéristiques les rendant particulièrement attractifs. Ceux-ci peuvent opérer en solution ou sous air, et les propriétés de chaque couche peuvent être ajustées selon l'application visée. Par ailleurs, le mécanisme mis en jeu étant redox, pour un taux d'oxydation donné, il y a stockage des charges ioniques au sein de la couche de PCE ce qui leur permet de maintenir une position constante lors de l'arrêt de l'application du potentiel appliqué, permettant ainsi une économie d'énergie. Cependant, certaines limitations les rendent inadéquats pour diverses utilisations. Par exemple, leur vitesse d'actionnement est limitée par la vitesse de diffusion des ions mobiles au sein de la membrane centrale et des électrodes lors de la commutation du potentiel appliqué ce qui en fait des dispositifs relativement lents (vitesse d'actionnement de l'ordre du Hertz) comparé aux EAP électroniques (qui atteignent plusieurs centaines de Hertz). De plus, ils nécessitent la présence interne d'un électrolyte liquide (ou doivent fonctionner immergés dans une solution d'électrolyte). Enfin, la conductivité électronique des électrodes de PCE étant bien inférieure à celle des métaux, cela entraîne dès lors une chute ohmique non négligeable lorsque la taille des dispositifs augmente. La section qui suit donne un aperçu de l'état de l'art du micro-dimensionnement des actionneurs à base de PCE et qui permet de contourner certaines de ces limitations.

III.3. Micro-dimensionnement des actionneurs à base de PCE

La génération à l'échelle micrométrique d'un travail mécanique représente un des potentiels d'application majeur pour les EAP, théoriquement compatible avec le développement de l'électronique flexible et le besoin grandissant de systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) souples. Bien que le micro-dimensionnement de tous les dispositifs à base de polymères électro-actifs (EAP ioniques et électroniques) soit envisageable, seulement deux familles ont été réellement étudiées : les actionneurs à base d'élastomères diélectriques, en particulier ceux développés par le groupe du Pr. Shea à l'EPFL [84-86], et ceux à base de PCE. Le micro-dimensionnement des actionneurs à base de PCE présente un intérêt particulier pour deux raisons.

Premièrement, leur faible tension électrique de fonctionnement ainsi que la biocompatibilité de certains PCE [87, 88] rend possible l'utilisation de liquides physiologiques comme électrolyte pour le processus redox et ils apparaissent donc comme des candidats idéaux pour le développement de dispositifs biomédicaux (muscles artificiels, valves artificielles, délivrance régulée de médicaments, etc.) [89]. Deuxièmement, le développement de micro-actionneurs permet de résoudre, au moins partiellement, les limitations classiques des actionneurs à base de PCE (vitesse d'actionnement et chute ohmique) du fait de la diminution de l'épaisseur et des dimensions latérales des dispositifs ce qui mène à des vitesses d'actionnement plus élevées [90].

III.3.1. Micro-actionneurs fonctionnant en solution

En 1991, l'équipe de Baughman a élaboré les premiers micro-actionneurs bicouches à base de PCE fonctionnant immergés dans un milieu électrolytique [91]. Peu de temps après, quelques équipes se sont distinguées dans la miniaturisation de tels systèmes. Par exemple, Smela *et al.* ont reporté en 1993 la fabrication d'un actionneur bicouche constitué de films d'or sur lesquelles a été électro-polymérisé du Py [60]. En 1995, les mêmes auteurs améliorent les propriétés d'actionnement et présentent des actionneurs pouvant se déformer à des amplitudes supérieures à 180° voire s'enrouler sur eux-mêmes [92]. Ils montrent également que leur position peut être contrôlée par le temps d'application d'un potentiel et/ou de l'intensité électrique [61]. Cette même équipe identifie alors des applications potentielles telles que l'auto-assemblage de structures rigides. La Figure 11 présente l'auto-assemblage d'un octaèdre grâce à des actionneurs bicouches Au / PPy [92]. Ceux-ci sont placés comme charnières et couplés à des éléments rigides formés à partir de résine benzocyclobutène (BCB). Cette séquence complexe de pliage a été réalisée en moins de 10 secondes.



Figure 11 : Structure octaédrique rigide en BCB utilisant des actionneurs bicouches PPy/Au comme éléments charnières et fonctionnant immergés dans un milieu électrolytique [92]

En 2000, ces mêmes auteurs ont présenté l'élaboration du premier micromanipulateur à base de polymères conducteurs (Figure 12) [93]. Plusieurs actionneurs contrôlés individuellement ont été combinés dans un seul dispositif afin de fabriquer une micro-pince composée d'un coude, d'un poignet et d'une main avec trois

doigts. Le bras mesure seulement $670\ \mu\text{m}$ de long et avec celui-ci, des billes de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre ont été attrapées, levées et déplacées sur une distance de $200 - 250\ \mu\text{m}$. Leur conception ainsi que leur capacité à fonctionner dans divers milieux électrolytiques (solutions salées, plasma sanguin, urine, milieu de culture cellulaire) a rendu ces dispositifs très attractifs pour des applications biomédicales.

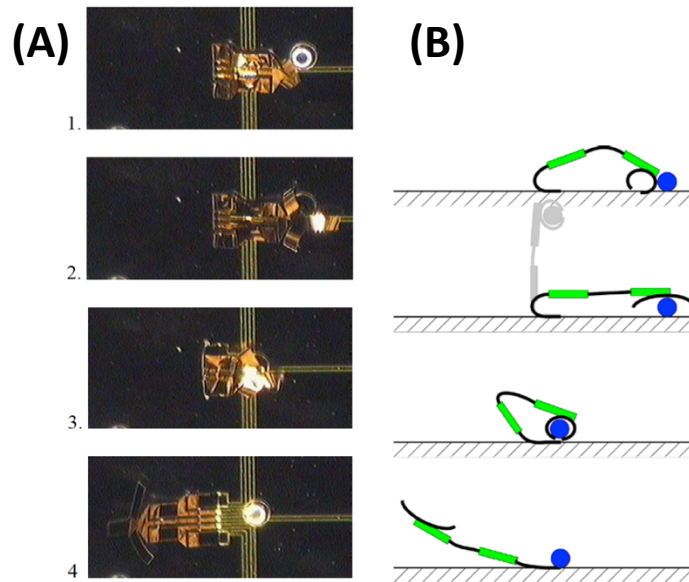


Figure 12 : Micromanipulateur manipulant une bille de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre (A) photos et (B) représentation schématique de la séquence de manipulation [93]

En 2002, Jager *et al.* ont détaillé la fabrication de microcavités pouvant être fermées grâce à des micro-actionneurs à base de PPy (Figure 13). Ici encore les micro-actionneurs sont utilisés comme charnières afin de manier une plaque rigide en BCB utilisée comme couvercle de la microcavité. Ces microcavités ont été élaborés dans le but d'étudier des cellules *mélanophores laevis* isolées dans chacune de celles-ci [94].

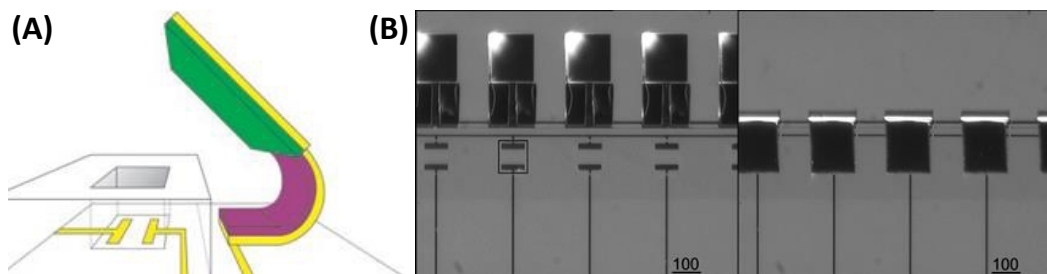


Figure 13 : (A) représentation schématique des micro-boîtes (B) quatre micro-boîtes à l'état ouvert et fermé [94]

Cependant, bien que micro-dimensionnés, les inconvénients de ces micro-actionneurs bicouches sont identiques à ceux des bicouches macroscopiques décrits plus haut : ils nécessitent d'être immergés dans un

milieu électrolytique et sont sujet à la délamination lors des déformations successives. Néanmoins, ces exemples démontrent qu'en adaptant les techniques de micro-fabrication et en les combinant (photolithographie, LASER, techniques de gravure, etc.) la réalisation de micro-actionneurs à base de polymères conducteurs est possible.

III.3.2. Micro-actionneurs fonctionnant à l'air libre

Afin d'ouvrir le champ d'applications des micro-actionneurs à base de PCE, des études se sont portées sur la réalisation de dispositifs pouvant fonctionner à l'air libre. Il aura fallu attendre 2009 pour qu'une première génération de micro-actionneurs tricouches voie le jour. Alici *et al.* ont reporté la micro-fabrication par ablation LASER d'un tricouche à base de PPy électro-polymérisé de part et d'autre d'une membrane de PVdF de 110 μm d'épaisseur préalablement pulvérisée d'or [95]. En raison de l'épaisseur importante du tricouche les déformations obtenues sont néanmoins relativement faibles. Afin d'améliorer les performances de ces micro-actionneurs, les auteurs ont donc cherché à réduire l'épaisseur de la membrane de PVdF et ont décrit, en 2012, la fabrication de micro-actionneurs tricouches de 50 μm d'épaisseur grâce à l'élaboration de la membrane PVdF par enduction centrifuge [96].

Une seconde voie d'élaboration de micro-actionneurs fonctionnant à l'air libre a été proposée par Khaldi *et al.* en 2011 suite à une collaboration entre le LPPI et l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, Lille) [97] [98]. Dans ce travail, les auteurs ont synthétisé une membrane centrale PEO / PTHF comme membrane support d'électrolyte et des électrodes de PEDOT ont été interpénétrées de part et d'autre de cette membrane par polymérisation chimique oxydante. La faible épaisseur du tricouche (10 μm) a permis de le micro-dimensionner par gravure ionique réactive (GIR) ce qui a, non seulement permis d'obtenir des micro-actionneurs de très faibles dimensions (183*83*10 μm^3) mais aussi d'envisager la fabrication collective de micro-poutres. Après micro-dimensionnement, ces actionneurs ont été gonflés en liquide ionique (épaisseur finale de 20 μm) et ont pu être actionnés à l'air libre et sous vide démontrant des amplitudes de déplacement de 950 μm , correspondant à une déformation de 1,1 %, pour des tensions appliquées de +/- 2 V (Figure 14).

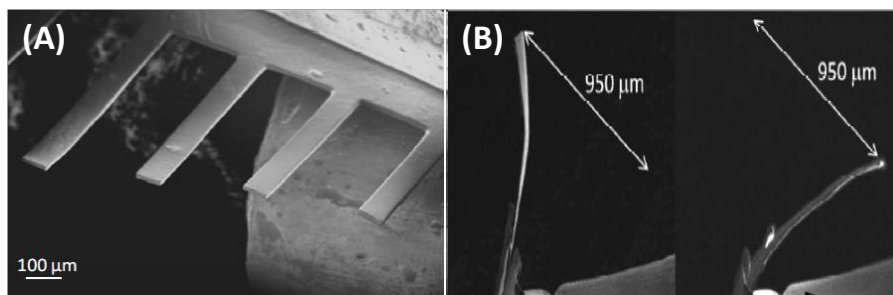


Figure 14 : (A) Poutres de micro-actionneurs PEDOT/PEO-PTHF gonflés en EMImTFSI (B) Image MEB d'un micro-actionneur (900*300*17 μm) opérant sous vide (10^{-4} Pa), $\Delta E = +/- 2\text{V}$ [98]

En 2014, Maziz *et al.* [90] [99] ont décrit la fabrication de micro-actionneurs en utilisant la même architecture tricouche que Khaldi mais en remplaçant la membrane centrale PEO / PTHF par un réseau interpénétré de PEO / NBR. L'utilisation de cette membrane centrale élaborée par enduction centrifuge a permis l'obtention d'actionneurs allant de 6 μm à 19 μm d'épaisseur. Après micro-dimensionnements par photolithographie et gravure ionique réactive, les auteurs ont démontré que la réduction de l'épaisseur du tricouche conduisait à une augmentation significative de la fréquence d'actionnement. Une fréquence d'actionnement de 930 Hz (fréquence de résonance des actionneurs) a pu ainsi être atteinte.

Bien que ces études aient démontrées la possibilité de réaliser des micro-actionneurs tricouches, l'élaboration d'un véritable microsystème passe par l'intégration des contacts électriques nécessaires à l'actionnement au cours du processus de micro-fabrication. Les premiers à avoir décrit l'intégration de ces contacts ont été Jager *et al.* en 2013 [100]. Ceux-ci ont utilisé une approche « bottom-up » et des techniques de gravure chimique afin d'incorporer des contacts électriques à des tricouches PPy / Au-PVdF / PPy. Les déformations obtenues ont néanmoins été faibles, de l'ordre de 0,01 % pour des tensions appliquées de +/- 1 V. De plus, le dimensionnement à l'échelle millimétrique de ces actionneurs a été réalisé manuellement ce qui rend impossible un dimensionnement plus faible et donc la fabrication de microstructures.

Une seconde avancée technologique a été réalisée quand Maziz *et al.* ont reporté une méthode de fabrication de micro-actionneurs sur un support flexible *via* une approche « top-down » [101] (Figure 15). Cette méthode est la première à décrire l'intégration d'un contact électrique sur des micro-actionneurs fonctionnant à l'air libre sans aucune manipulation manuelle, en utilisant seulement des techniques de microsystèmes. Pour cela, les actionneurs tricouches ont été élaborés *via* une technique d'empilement de couches, en déposant systématiquement une nouvelle couche au-dessus de la précédente. Cette élaboration est réalisée sur un substrat de résine SU-8 flexible sur lequel le contact électrique inférieur a préalablement été conçu en combinant des techniques de photolithographie et de gravure ionique réactive. À la fin du procédé, la libération des poutres des actionneurs a lieu en solubilisant une couche sacrificielle de PVA. Le contact électrique du dessus a cependant été réalisé manuellement en plaçant une pointe micrométrique en or sur le dessus des actionneurs. Les micro-actionneurs (650*100*10 μm) ont été stimulés électriquement avec des tensions de +/- 4 V et ont montré une déformation de l'ordre de 0,13 %. Ce travail a donc démontré le fonctionnement de micro-actionneurs semi-intégrés après avoir subis plusieurs étapes de micro-fabrication. Cependant, les déformations restent faibles et la connexion électrique du dessus doit se faire manuellement.

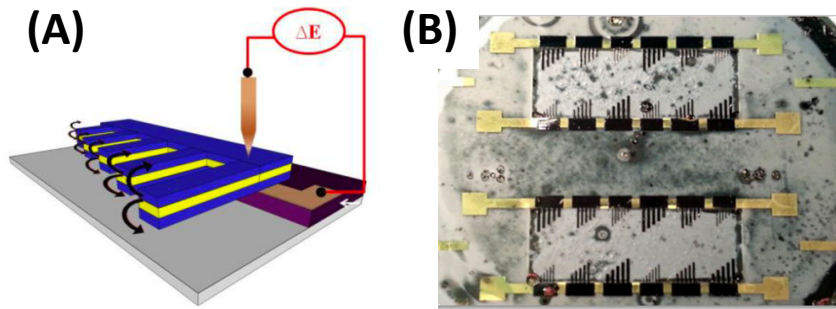


Figure 15 : (A) Représentation schématique de micro-actionneurs élaborés sur un substrat avec le contact électrique du dessous intégré et (B) Photographie des peignes de micro-actionneurs correspondants [101]

La fabrication et l'intégration complète des contacts électriques nécessaires à l'actionnement de micro-actionneurs sur un substrat flexible a été réalisée en 2019 durant les travaux de thèse de Kätlin Rohtlaid au LPPI et à l'IEMN (*travaux en cours de publication*). Les tricouches ont été élaborés sur un wafer de silicium puis micro-dimensionnés par photolithographie et gravures ionique réactive et enfin libérés de leur substrat en silicium. Différents dispositifs ont été réalisés allant du micro-peigne à une micro-membrane (Figure 16). Après gonflement en liquide ionique (EMITFSI), ces micro-actionneurs sous forme de micro-peignes ont montré une déformation de 0,66 % et développés une force de 105 μN . Plus important encore, pour la première fois sur des micro-actionneurs, les propriétés de capteurs ont été démontrées et une variation du potentiel en circuit ouvert de 0,35 mV pour une différence de déformation de 0,34 % a été mesurée.

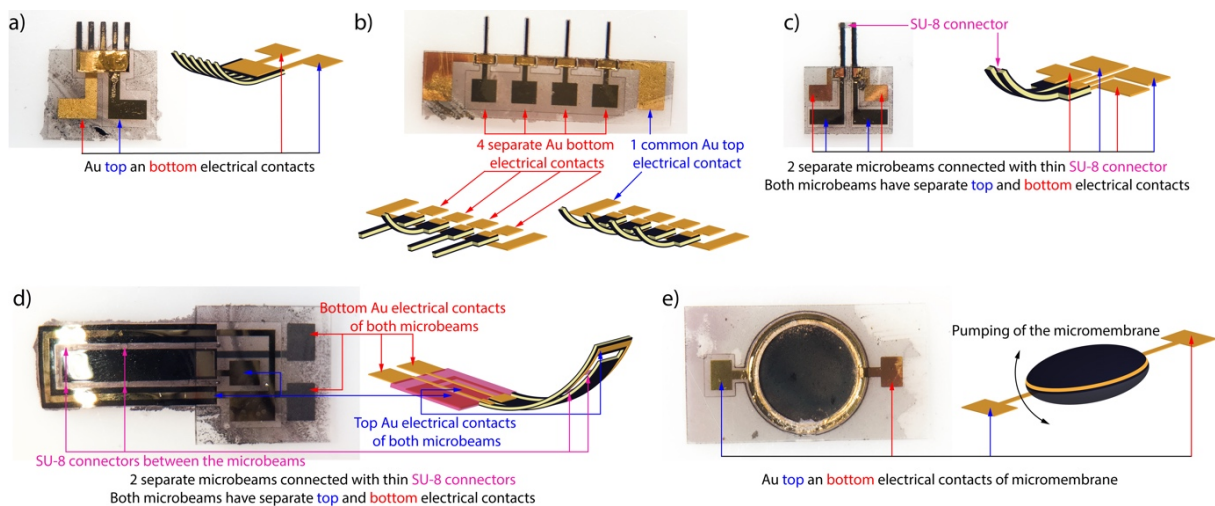


Figure 16 : Photographies et illustrations 3D de différentes configurations de micro-actionneurs avec les deux contacts électriques intégrés (a) micro-peigne ; (b) 4 micro-actionneurs pouvant être actionnés séparément ; (c) 2 micro-actionneurs reliés par une résine SU-8, avec contacts électriques séparés, l'un pouvant agir comme actionneur et le second comme capteur ; (d) une autre configuration de 2 micro-actionneurs indépendants reliés par une résine SU-8 et (e) micro-membrane

En conclusion, ce chapitre donne un aperçu de l'utilisation de polymères conducteurs électroniques au sein d'actionneurs ioniques. Les recherches menées dans ce domaine ont conduit au développement de différents types d'actionneurs pouvant être différenciés selon leur architecture, leur mouvement et leur environnement de travail. Par ailleurs, le développement des techniques de micro-fabrication a permis de micro-dimensionner ces dispositifs ce qui a mené au développement de dispositifs complexes et pouvant être adaptés selon l'application visée.

Cependant, les EAP à base de polymères conducteurs nécessitent, comme tous les EAP ioniques, la présence d'une phase conductrice ionique. Si les problèmes d'évaporation des électrolytes aqueux ont été résolus par l'utilisation de liquides ioniques, la présence d'une phase liquide présente néanmoins certaines limitations. En effet, la phase liquide peut présenter des risques de désorption conduisant potentiellement à la pollution des éléments environnants (contacts électriques, peau de l'utilisateur, etc.). De plus, l'incorporation d'un électrolyte liquide, généralement réalisée à la fin du processus de fabrication est potentiellement chronophage et souvent problématique aux échelles micrométriques du fait d'une dégradation des contacts électriques et / ou d'une délamination des poutres d'actionneurs de leur substrat. Par conséquent, il apparaît que cette incorporation exogène d'un électrolyte liquide exogène est une des dernières limitations de ces dispositifs pour une application concrète. Afin de contourner cette problématique, l'approche choisie dans ce travail a été de synthétiser une nouvelle matrice à base de polymère liquide ionique (PLI). En effet, les PLI permettent d'envisager de fournir au dispositif une source d'ions mobiles, sans ajout de solvant ni de présence d'une phase liquide. La section suivante donne un aperçu de cette classe de matériaux.

IV. Les polymères liquides ioniques

IV.1. Définition et généralités

Les liquides ioniques (LI), sont définis comme des sels organiques et/ou inorganiques qui ont un point de fusion inférieur à 100 °C. Leurs principales caractéristiques sont leur stabilité chimique, thermique, leur haute conductivité ionique et ils sont également non volatils et ininflammables [102] [103]. Les liquides ioniques ont dans un premier temps été utilisés en tant que solvant dans des procédés de chimie verte [104] [105] mais leur utilisation a été, au fil des années, étendue à un nombre croissant d'applications telles que la catalyse [106], l'électrochimie [107], la chimie analytique [108], l'énergie [109] ou encore les biotechnologies [110].

Ces quinze dernières années, les liquides ioniques ont été introduits en tant qu'éléments constitutifs de structures polymères, conduisant à une nouvelle classe de polyélectrolytes appelés polymères liquides ioniques (PLI) dont la Figure 17A présente schématiquement la structure. Les PLI suscitent un intérêt croissant (Figure 17B) du fait qu'ils combinent les propriétés inhérentes des liquides ioniques comme leur stabilité thermique et chimique ainsi que leur conductivité ionique, aux propriétés spécifiques des polymères telles que la formation de films et leur mise en forme.

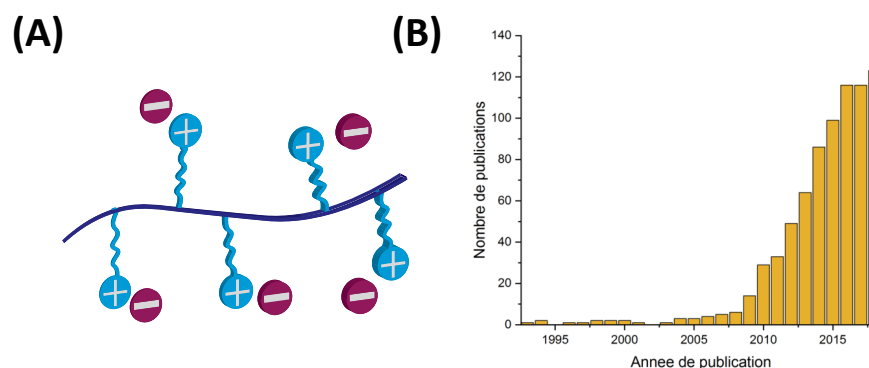


Figure 17 : (A) représentation schématique d'un PLI ; (B) nombre de publications sur les PLI en fonction de l'année (Web of Science, Janvier 2020)

Bien qu'il n'existe pas de définition précise des PLI, ce terme désigne généralement les polymères qui contiennent au moins un centre ionique lié de façon covalente à leur unité de répétition, et dont la paire d'ions formée avec ce centre ionique est similaire par sa composition à celle des liquides ioniques usuels. Les PLI peuvent être classés dans trois catégories différentes selon la nature de leur charge. Ils peuvent être cationiques (espèce cationique liée à la chaîne de polymère tandis que le contre-ion est un anion mobile), anioniques ou zwitterioniques. Dans ce dernier cas, la chaîne de polymère contient à la fois des espèces cationiques et des espèces anioniques.

Différentes structures chimiques typiques des LI et utilisées dans les PLI sont illustrées dans la Figure 18. Elles comprennent l'imidazolium **1**, le 1,2,3-triazolium **2**, le pyridinium **3**, le diallyldiméthylammonium **4**, le tétraalkylammonium **5** ou encore le phosphonium **6** pour ce qui est des PLI cationiques. Concernant les PLI anioniques, le perfluorosulfonyl imide **7**, le sulfate cyanide **8**, les sulfonates **9**, les phosphonates **10** et les carboxylates **11** sont les structures les plus courantes.

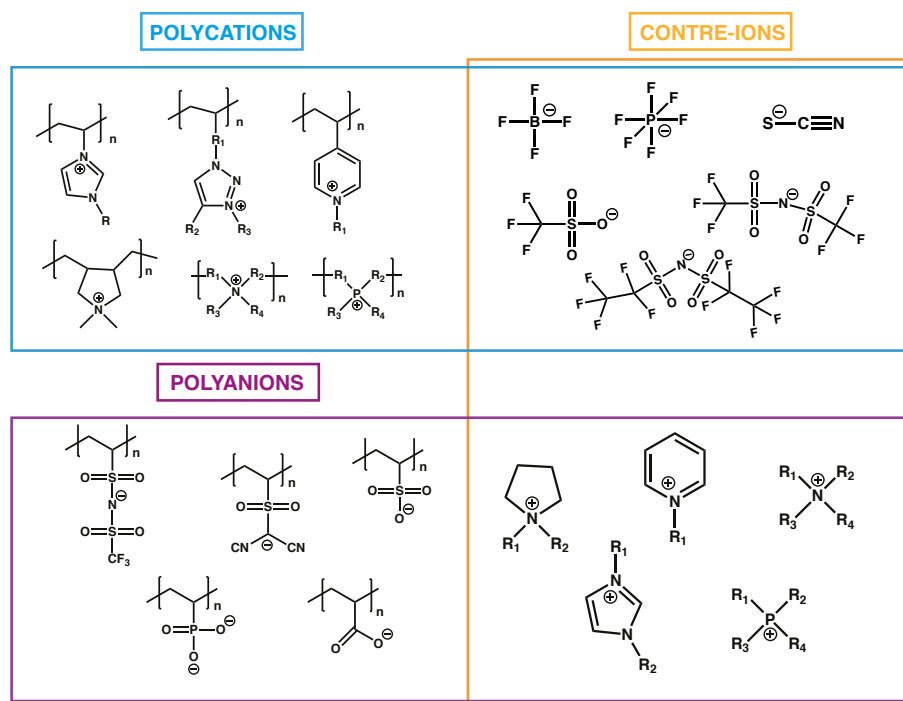


Figure 18 : Formules chimiques des structures les plus courantes de PLI

IV.2. Propriétés physico-chimiques des PLI

Les propriétés physico-chimiques des PLI sont influencées à la fois par la nature de la chaîne principale, des chaînes latérales et du couple ionique utilisé et seront décrites dans cette section.

IV.2.1. Solubilité des PLI

Via la nature de leur contre-ion, il est possible de contrôler la solubilité du PLI résultant. Cela a été particulièrement mis en évidence dans le cas des PLI cationiques. Il a en effet été démontré que, pour une même chaîne principale, les PLI pouvaient être solubilisés dans des solvants plus ou moins polaires selon le contre-ion mis en jeu. A titre d'exemple, lorsque le poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) possède un halogénure en tant que contre-ion, ce PLI est soluble dans l'eau mais lorsqu'il est substitué par du tétrafluoroborate ou de l'hexafluoroborate le PLI devient insoluble dans l'eau et soluble dans des solvants polaires aprotiques tels que l'acétone, le DMSO ou encore le DMF [111].

Plus généralement, il est également possible de modifier l'hydrophobicité d'un PLI en modifiant son contre-ion (Figure 19) [112].

La nature du contre-ion n'est cependant pas le seul paramètre qui peut influencer sur la solubilité des PLI. Salamone *et al.* ont en effet démontré que leur solubilité est également reliée à la longueur de la chaîne

substituante de l'unité imidazolium. Pour un même contre-ion (anion iodure), les auteurs ont montré que les PLI possédant des chaînes alkyles courtes (jusque n-propyl) sont solubles dans l'eau tandis que ceux ayant des chaînes plus longues (à partir de n-hexyl) sont complètement insolubles [113].

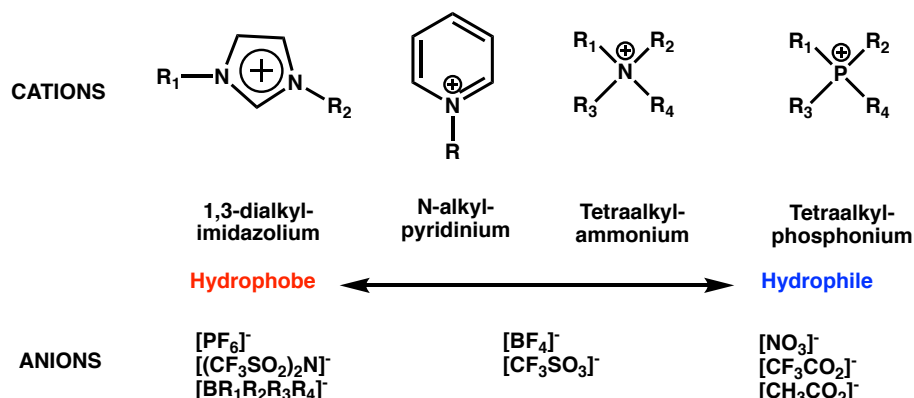


Figure 19 : Hydrophobicité d'un PLI en fonction de son contre-ion cationique ou anionique [112]

IV.2.2. Conductivité ionique

La conductivité ionique des PLI à l'état solide est sûrement la propriété qui a été la plus étudiée dans la littérature.

Les propriétés de conduction ionique des PLI sont généralement couplé au degré de liberté des chaînes de polymères [114]. Il apparaît donc que plus les chaînes d'un PLI sont rigides et moins le mouvement de ses contre-ions est facilité. Par conséquent, les propriétés mécaniques et celles de conductivité ionique d'un PLI sont souvent antagonistes et combiner les deux au sein d'un même matériau reste un défi. De manière générale, c'est la nature de la chaîne principale qui a surtout une influence sur les propriétés mécaniques des PLI. En effet, les PLI ayant pour chaîne principale des cycles aromatiques mènent plus facilement à des films de PLI autosupportés du fait de la rigidité de ces cycles. C'est notamment le cas des PLI à base de polybenzimidazole [115] [116], polyuréthanes [117] [118], polyimides [119] et de polyethers aromatiques à base de pyridinium [120]. Par ailleurs, la masse molaire d'un PLI a également une influence à la fois sur les propriétés mécaniques du matériau résultant et sur ses propriétés de conduction ionique, une chute de cette dernière étant observée du fait de la diminution de la mobilité des contre-ions avec l'augmentation de la masse molaire [121]. Par exemple, la conductivité ionique d'un PLI imidazolium, ayant pour contre-ion l'anion TFSI, chute de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à $3 \cdot 10^{-8}$ S/cm lorsque sa masse molaire augmente de 10^5 à 10^6 g/mol [122].

Bien qu'il soit compliqué d'établir une relation fiable entre la structure d'un PLI et sa conductivité ionique, quelques tendances ont été mises en évidence. La première, et probablement la plus étudiée, est la relation

inversement dépendante entre la température de transition vitreuse (T_g) d'un PLI et sa conductivité ionique (cette dernière augmentant avec la diminution de la T_g) puisqu'un mouvement segmentaire important des chaînes de polymère facilite le mouvement des contre-ions. Afin d'améliorer les conductivités ioniques des PLI, plusieurs équipes ont donc étudié les paramètres influençant leur T_g . Il a par exemple été montré que la nature du contre-ion mis en jeu influence la T_g du PLI résultant ce qui se répercute sur sa conductivité ionique. Ainsi, une étude a montré que la T_g du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) pouvait varier de 19 °C à 173 °C selon que le contre-ion était, respectivement, $(CN)_2N^-$ ou $CF_3SO_3^-$ faisant ainsi chuter la conductivité de $2,09 \cdot 10^{-6}$ S/cm à $1,27 \cdot 10^{-10}$ S/cm à 20 °C. Lorsque le contre-ion est un halogénure, la T_g du PLI atteint alors 235 °C [123] ce qui s'explique par les fortes interactions électrostatiques au sein de la paire d'ion correspondante. En effet, plus les charges du couple ionique mis en jeu sont délocalisées et plus la mobilité du contre-ion est importante ce qui augmente *de facto* la conductivité ionique du PLI. Une relation admise veut que le coefficient de diffusion des contre-ions augmente avec la diminution de leur taille et la dissociation des paires d'ions [124-126].

D'autres paramètres structurels influencent la T_g (et donc la conductivité ionique) des PLI dont, entre autres, (i) la nature chimique du monomère liquide ionique (MLI) [127] [128], (ii) la nature chimique et la longueur de l'espaceur entre la fonction polymérisable et l'espèce ionique [129], (iii) la nature chimique et la longueur d'une éventuelle chaîne latérale sur le porteur de charge du PLI et (iv) la formation d'un PLI linéaire ou d'un réseau [130].

Par exemple, l'ajout d'un motif espaceur entre la chaîne de polymère et la partie ionique a été démontré comme bénéfique. En effet, la présence de ces chaînes pendantes à extrémité ionique entraîne une diminution de la T_g du matériau résultant ce qui favorise la mobilité des ions et augmente donc la conductivité ionique [107, 129]. De plus, pour une même longueur de chaîne, les espaceurs polaires (motifs oxyde d'éthylène, par exemple) sont plus favorables à l'augmentation de la conductivité ionique des PLI que des espaceurs aliphatiques [131]. Par ailleurs, la formation d'un réseau de PLI mène systématiquement à une diminution de sa conductivité ionique du fait d'un degré de liberté des chaînes de polymère moins important.

Enfin, de manière générale, les polyanions possèdent une conductivité ionique plus élevée que les polycations [132]. Au sein des contre-ions cationiques, les motifs imidazoliums sont ceux qui montrent la plus haute conductivité ionique comparé aux pyrroliniums, pyrrolidiniums ou tetraalkylammoniums. Concernant les contre-ions anioniques, le bis(trifluorométhyl sulfonyle)imide (TFSI) est celui qui permet la conductivité ionique la plus élevée comparé aux tétrafluoroborates, sulfonates ou hexafluorophosphates [107].

La conductivité ionique moyenne des PLI décrits dans la littérature est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} S/cm et celle-ci peut chuter jusqu'à 10^{-10} S/cm voire moins pour les PLI présentant les conductivités ioniques les plus faibles.

Quelques rares exemples de PLI possédant des conductivités ioniques comprises entre 1.10^{-5} et 3.10^{-5} S/cm à 25 °C sont décrits dans la littérature [133-137], ce qui semble être une limite de ce qu'il est possible d'atteindre avec ces matériaux, du fait de leur caractère *tout-solide*. Cependant, au-delà de l'influence des différents facteurs physico-chimiques qui ont une incidence sur la conductivité ionique intrinsèque d'un PLI, des facteurs externes tels que la présence d'impuretés, d'oligomères, les techniques de mesure et la nature des électrodes utilisées peuvent également avoir une grande influence sur les valeurs mesurées expérimentalement ce qui peut rendre difficile la comparaison des valeurs de conductivités ioniques d'une étude à l'autre. Par exemple, Juger *et al.* [138] ont démontré l'influence de l'humidité relative sur les valeurs de conductivité ionique des PLI en montrant que la conductivité ionique du PLI considéré variait de $4,88.10^{-5}$ S/cm à $1,1.10^{-3}$ S/cm après 24 h d'exposition à une humidité relative de 54 %.

IV.2.3. Stabilité chimique et thermique

Plusieurs groupes ont étudiés l'utilisation de PLI comme membranes échangeuses d'anions dans les piles à combustible alcalines [139-142]. Dans cette optique, Ye et Elabd ont étudié la stabilité chimique de différents PLI cationiques (ammonium, phosphonium, pyridinium, imidazolium) ayant pour contre-ion un hydroxyde [143] [144]. Leurs recherches ont par exemple montré qu'à haute température (> 80 °C) ou à des concentrations alcalines élevées (> 1 mol/L), l'unité imidazolium subit une réaction de dégradation par ouverture de cycle dû à la nature hautement nucléophile de l'ion hydroxyde, tandis que le pyridinium subit une addition nucléophile de l'ion hydroxyde, suivit d'une oxydation ce qui mène également à sa dégradation. Parmi les cations non cycliques, l'ammonium présente une meilleure stabilité chimique que le phosphonium ou le sulfonium.

Selon les applications visées, la stabilité thermique des PLI doit également être prise en compte. Selon la nature de leur chaîne principale, les PLI peuvent subir des réactions de dépolymérisation, scission ou de dégradation thermique à des températures inférieures à la température de dégradation des espèces ioniques mises en jeu. Ce comportement est particulièrement mis en évidence dans le cas des PLI à base de poly(méthacrylates) [145]. Pour des applications à haute température, la présence d'atomes de fluor, de bore, ou de cycles aromatiques sur la chaîne principale des PLI doit alors être envisagée afin d'augmenter leur stabilité thermique. Néanmoins, la nature de la chaîne principale n'est pas le seul paramètre à prendre en compte puisque, pour une même chaîne principale, la nature du contre-ion a également une influence. Une étude a en effet montré que la température de dégradation de PLI cationiques (imidazolium, pyridinium et ammonium) varie de 280 à 420 °C selon que le contre-ion soit respectivement $C_{16}H_{34}PO_4^-$ ou $CF_3SO_3^-$. Les auteurs ont souligné le fait que la même tendance était observée pour les entités liquides ioniques [146].

IV.2.4. Stabilité électrochimique

Très peu d'études portent sur la stabilité électrochimique des PLI. Néanmoins, l'une d'elle a reporté une stabilité électrochimique entre les bornes 0 et + 5 V à 20 °C vs. Li^+/Li^0 d'un système ternaire comprenant un PLI ammonium ayant TFSI^- pour contre-ion, du LiTFSI et un liquide ionique ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) [147]. Une seconde étude, plus récente, a démontré une stabilité électrochimique entre les bornes + 2,5 et + 7 V vs. Li^+/Li^0 d'un PLI imidazolium ayant pour contre-ion le TFSI^- [148]. Il est probable et attendu que la stabilité électrochimique des PLI suive la même tendance que celle des liquides ioniques.

IV.3. Stratégies de synthèse

Afin de pouvoir utiliser les PLI dans divers domaines d'application, leur structure et leurs propriétés doivent pouvoir être contrôlées lors de leur synthèse. Pour cela, la synthèse de PLI repose sur trois stratégies principales et sont décrites plus en détail dans ce paragraphe : **(1)** la polymérisation en chaîne de monomères ioniques, **(2)** la polymérisation par étapes et **(3)** la modification chimique de polymères.

IV.3.1. Polymérisation en chaîne d'un précurseur liquide ionique

La voie de synthèse la plus courante pour synthétiser des PLI est la polymérisation en chaîne de monomères portant des groupements liquides ioniques. La popularité de cette stratégie réside dans le fait que la polymérisation radicalaire possède une grande tolérance aux impuretés, à l'humidité et à de potentiels groupes fonctionnels présents dans le milieu réactionnel. De plus, cette stratégie rend relativement aisé l'obtention de copolymères à base de monomères type liquides ioniques, qu'ils soient aléatoires, alternés ou à blocs. Le nombre de dérivés de PLI pouvant être synthétisés est par ailleurs énorme dû à toutes les combinaisons possibles entre différents cations, anions, chaînes principales de polymère et les différentes architectures. Par conséquent, toutes ces possibilités de combinaisons font des PLI des matériaux qu'il est possible de synthétiser en fonction des propriétés recherchées (mécaniques, ioniques, etc.).

Différentes fonctions polymérisables ont été étudiées dans le cas de la synthèse de PLI. On peut notamment citer les monomères vinyliques [127, 149-151], styréniques [152-154], et les (meth)acrylates et (meth)acrylamides [155-157]. La grande majorité de ces monomères ont été polymérisés par voie radicalaire classique. Néanmoins, il est à noter que certaines équipes ont synthétisé des PLI *via* des techniques de polymérisation contrôlée telles que l'ATRP [158] [159] ou la RAFT [157] [160]. Par ailleurs, la synthèse de PLI par ouverture de cycle (ROMP) a également déjà été décrite [161].

Parmi tous les types de PLI qui existent, ceux à base de vinylimidazoliums sont certainement ceux qui ont été le plus étudié. Salamone *et al.* [162] ont été les premiers à décrire, dans les années 1970, la synthèse de différents monomères liquides ioniques à base d'un motif vinylimidazolium substitué avec différentes tailles de chaînes alkyles. Par la suite, Ohno *et al.* ont synthétisé un grand nombre de PLI vinylimidazoliums à la fin des années 90 [121, 127, 128] [163] [164]. Il existe deux grandes voies afin de synthétiser des PLI à base de vinylimidazolium (Figure 20). La voie de synthèse **1** est celle qui a été développée par Ohno *et al.* [165]. Elle consiste à d'abord synthétiser divers monomères cationiques ayant pour contre-ion un halogénure, issus de la quaternisation du vinylimidazole par un halogénure d'alkyle, puis à échanger celui-ci par un contre-ion de type liquide ionique et enfin polymériser cette unité de répétition afin d'obtenir un PLI. La voie **2** est l'inverse de la première, le monomère cationique halogéné est d'abord polymérisé puis le contre-ion est échangé sur le polyélectrolyte halogéné afin d'obtenir un PLI [111]. Chacune de ces voies possède ses avantages et inconvénients. La voie **1** permet la synthèse, au choix, d'homopolymères ou de copolymères. Cependant, ce procédé implique la nécessité de trouver et de contrôler les conditions de purification du monomère et de polymérisation pour chaque nouveau contre-ion utilisé. De l'autre côté, la voie **2** est moins compliquée à mettre en œuvre puisque le contre-ion mis en jeu durant la polymérisation est tout le temps le même mais une attention particulière doit être portée sur la vérification de l'efficacité de l'échange du contre-ion (métathèse), rendue plus compliquée par l'utilisation d'un polymère.

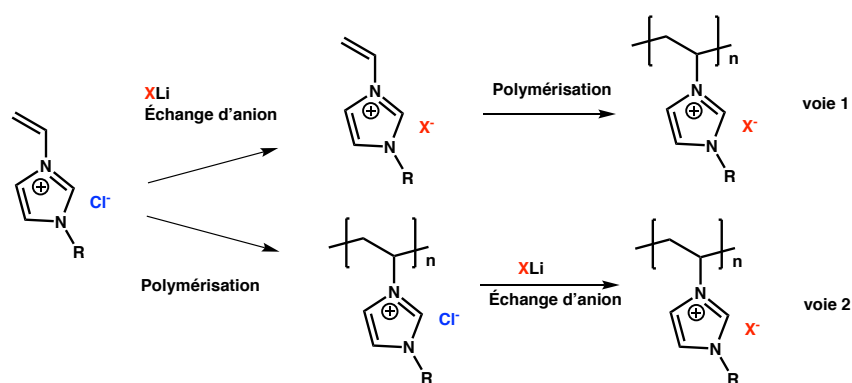


Figure 20 : Voies de synthèse de PLI imidazolium

La prédominance de la synthèse de PLI cationiques plutôt que de PLI anioniques dans la littérature repose sur le fait que les précurseurs nécessaires aux PLI anioniques sont peu disponibles commercialement ce qui implique de les synthétiser à façon, entraînant donc de longues séquences de synthèse [118, 166]. Seuls certains exemples de PLI anioniques sont reportés, ayant pour entité ionique sur leur chaîne principale des anions sulfonate ou carboxylates et pour contre-ion des cations alkylimidazolium ou tetraalkylammonium [166-168]. En 2009, Juger *et al.* [136] ont détaillé la synthèse d'un nouveau type de monomère liquide ionique anionique dont le PLI correspondant est, encore à ce jour, celui qui possède la conductivité ionique la plus élevée à température ambiante décrite dans la littérature, soit $6,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm (Figure 21).

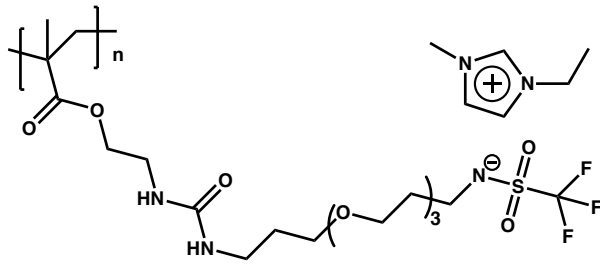


Figure 21 : Structure chimique du PLI anionique ayant une conductivité ionique de $6,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm à température ambiante [136]

La synthèse de copolymères est une stratégie intéressante pour obtenir des PLI avec des propriétés ajustées aux besoins. La Figure 22 représente les différents types de copolymères à base de PLI qu'il est possible d'obtenir. Par exemple, un monomère liquide ionique méthacrylate imidazolium a été copolymérisé de façon aléatoire avec de l'héxyl méthacrylate (HMA) [169] (Figure 22a). Les auteurs ont montré qu'en augmentant la proportion en HMA de 0 à 61 % en mole, la T_g du matériau résultant diminuait de 72 à 19 °C, augmentant ainsi sa conductivité ionique de $6,5 \cdot 10^{-6}$ à $7,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 100 °C. La copolymérisation permet également d'obtenir une chaîne de polymère avec des entités ioniques opposées (Figure 22b). Dans cet objectif, des monomères liquides ioniques acrylate imidazolium peuvent être polymérisés en présence de monomères liquides ioniques acrylate sulphonate. Enfin, le troisième type de copolymère implique une même structure du monomère liquide ionique mais un contre-ion différent, menant ainsi à un PLI ayant une chaîne principale uniforme mais différents contre-ions (Figure 22c).

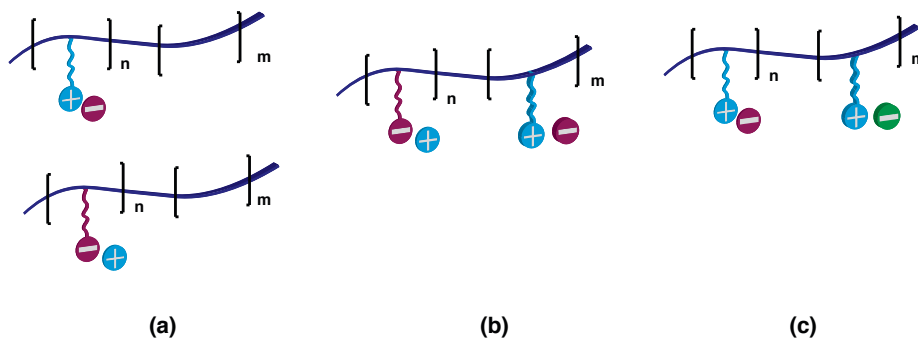


Figure 22 : Représentations schématiques de différentes structures de copolymères aléatoires à base de polymères liquides ioniques

En dehors de ces exemples de synthèse de PLI qui sont presque tous basés sur des techniques de polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, il existe d'autres voies de synthèse pour arriver aux PLI voulus et qui sont décrites dans le paragraphe suivant.

IV.3.2. Polymérisation par étapes

Une seconde stratégie possible est la polymérisation par étapes. Cette technique permet, en particulier, la synthèse de PLI à chaîne principale imidazoliums mais aussi de PLI 1,2,3-triazoliums.

Trois grandes voies de synthèse existent concernant la synthèse de PLI *via* une polymérisation par étapes (Figure 23). La première (Figure 23A) consiste à quaterniser un monomère diimidazole grâce à un second monomère contenant un dihalogénoalcane menant ainsi à un PLI ayant des motifs imidazoliums sur sa chaîne principale. La seconde voie (Figure 23B) est l'hydroboration de liquides ioniques diallylimidazoliums [170]. Enfin, la troisième voie (Figure 23C) consiste à utiliser la « click chemistry » comme outil de synthèse. Pour cela, un monomère α -azido- ω -alcyne subit une réaction de polyaddition afin de mener à un polymère liquide ionique ayant sur sa chaîne principale des motifs 1,2,3-triazoliums [171-173].

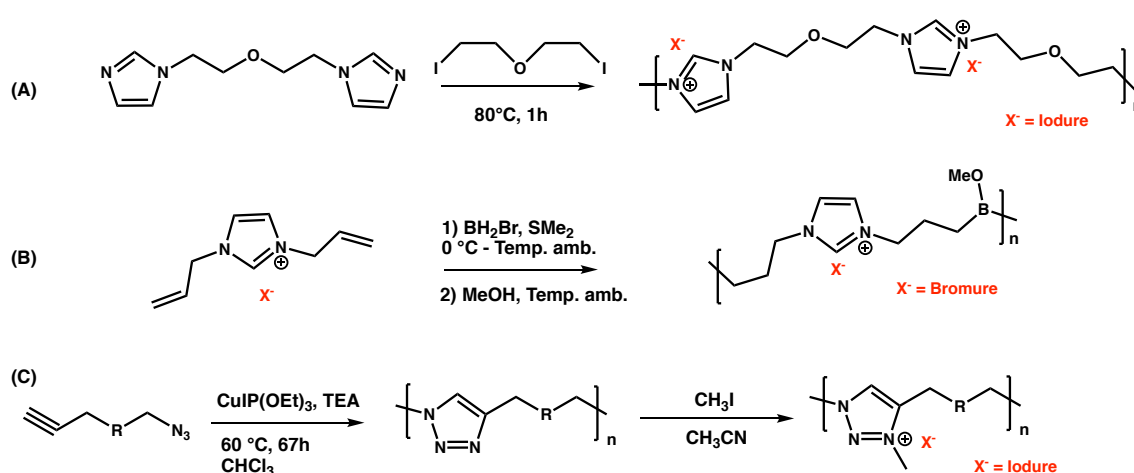


Figure 23 : Exemples de procédures de synthèse de PLI cationiques *via* polymérisations par étapes

IV.3.3. Modification chimique d'un polymère

Une autre stratégie est la modification chimique d'un polymère en polymère liquide ionique. Plusieurs voies existent pour y parvenir (Figure 24). La voie **1A** consiste à d'abord polymériser un monomère non chargé, possédant un halogène sur une chaîne latérale puis à faire réagir celui-ci avec un N-alkylimidazole afin de quaterniser ce dernier. La dernière étape consiste elle à échanger le contre-ion halogénure par un contre-ion de type liquide ionique. La stratégie inverse est également possible et est décrite par la voie **1B**. Il est à noter que, plutôt que de polymériser un monomère puis de le modifier chimiquement, il est également possible d'avoir pour précurseur un polymère commercial possédant déjà un halogénoalcane ou un N-alkylimidazole sur une de ses chaînes latérales.

Une autre voie qui a été décrite dans la littérature par Mecerreyes *et al.* est la métathèse d'un polyélectrolyte commercial (voie **2**) [174]. Les auteurs ont, pour cela, échangé le contre-ion du chlorure de poly(diallyldiméthylammonium).

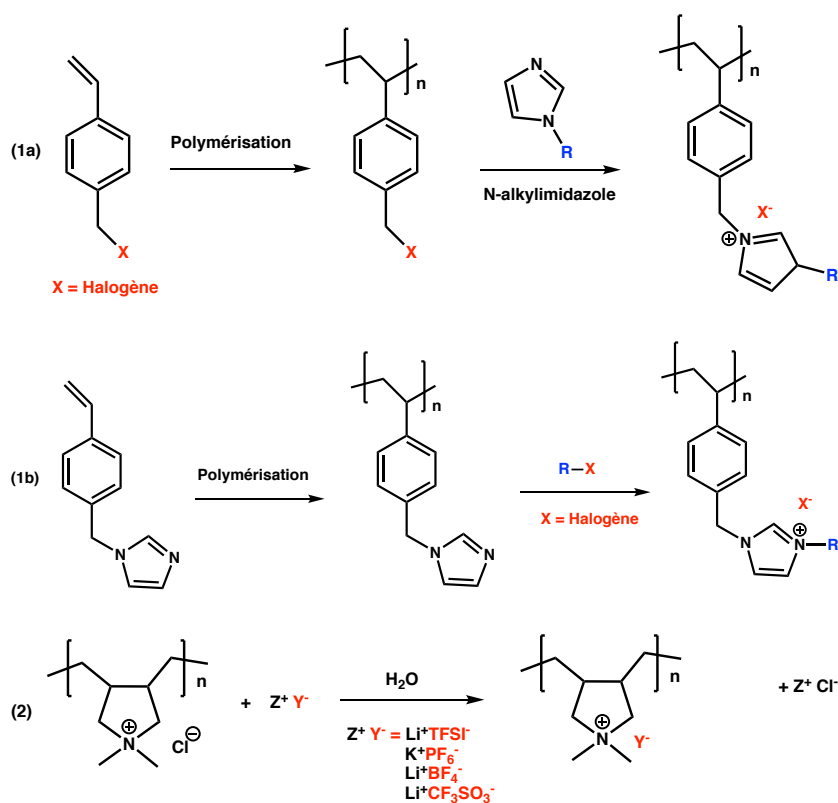


Figure 24 : Différentes voies de synthèse de PLI cationiques par modification post-polymérisation

IV.3.4. Polymères conducteurs électroniques et ioniques

Enfin, un cas particulier reporté dans la littérature est la synthèse de PLI cationiques possédant une chaîne principale conjuguée afin de combiner des propriétés ioniques et électroniques au sein du même polymère (Figure 25). Des PLI ayant pour chaîne principale des motifs pyrrole [175], thiophènes [176] [177] et EDOT [178] ont été synthétisés, ceux-ci étant substitués par une chaîne alkyle portant les entités ioniques. Les propriétés de conductivité ionique (environ 10^{-6} S/cm) et électronique (10^{-4} à 0,56 S/cm) de ces polymères sont plutôt faibles mais le fait de pouvoir facilement modifier leur contre-ion leur a permis d'être solubilisés dans divers solvants organiques, faisant d'eux des candidats intéressants pour la mise en œuvre de films de polymères conducteurs après électro-polymérisation ou polymérisation chimique oxydative en solution par exemple.

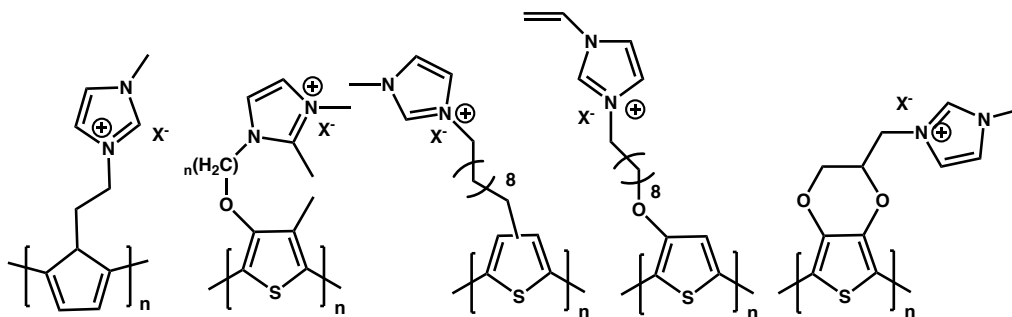


Figure 25 : Exemples de polymères liquides ioniques ayant pour unité de répétition des polymères conjugués

IV.4. Applications des polymères liquides ioniques

Leur structure adaptable et la possibilité d'avoir des propriétés physico-chimiques « sur mesure » ont fait des PLI des candidats idéaux pour des applications dans divers champs de recherche tels que l'énergie, la chimie analytique, la séparation de gaz ou encore la catalyse. Plusieurs exemples d'utilisation de PLI dans ces domaines sont donnés dans cette section.

IV.4.1. Membranes séparatrices de gaz

Les membranes polymères commerciales usuellement utilisées dans des applications de séparation et de stockage de gaz (polyamides, acétate de cellulose, etc. [179]) possèdent un mécanisme basé sur un modèle de solubilisation – diffusion [180]. En effet, ces membranes sont considérées comme ayant des cavités dans lesquelles le gaz peut se dissoudre (solubilité) et les molécules peuvent se déplacer d'une cavité à une autre (diffusion). En réalité, ces membranes possèdent un compromis entre perméabilité et sélectivité (limite de Robeson) ce qui limite leurs performances. Afin d'améliorer les performances de tels dispositifs, les liquides ioniques ont été beaucoup étudiés en tant que supports de séparation et de stockage de gaz car ils sont considérés comme une technologie « verte » [181] [182] et ont démontré qu'ils étaient une alternative viable à ces membranes synthétiques commerciales [183-186]. Les liquides ioniques sont principalement utilisés dans la séparation de gaz légers tels que le méthane et le diazote mais concernent en particulier le dioxyde de carbone du fait de leur capacité à largement solubiliser ce dernier [187] [188]. Par ailleurs, plusieurs groupes ont élaboré puis étudié les performances de membranes de polymère gonflées en liquide ionique [189] [190]. Bien que les résultats aient été prometteurs, avec des ratios perméabilité / sélectivité au-dessus de la limite de Robeson pour certains couples de gaz, ces membranes restent mécaniquement fragiles. En effet, dès que la différence de pression entre les deux faces de la membrane devient trop importante, le liquide ionique est poussé vers l'extérieur de la membrane menant ainsi à la destruction de celle-ci [191] [192]. Afin de contourner ces limitations, Radosz *et al.* ont été les premiers en 2005 à utiliser les PLI pour cette application [153, 155, 193] mettant ainsi en évidence la possibilité d'utiliser des membranes PLI pour une telle application et avec des performances au moins équivalentes à celles de membranes polymères gonflées en liquide ionique. Les films de PLI seuls étant trop fragiles et ne permettant pas l'obtention de membranes mécaniquement stables [194], les membranes décrites ci-après sont en réalité des copolymères ou des (co-) réseaux, ce qui permet dès lors l'obtention de membranes autosupportées à base de PLI. De façon surprenante, plusieurs études ont montré que l'utilisation des PLI améliorerait les performances d'absorption du CO₂ par apport à leur homologue liquide ionique [195-197]. Il s'agit, a priori, de la première et de la seule application pour laquelle les PLI sont plus efficaces que leurs homologues liquides ioniques [198]. Une étude a modélisé la capacité d'un PLI à solubiliser le CO₂ *via* le volume molaire du couple ionique au sein de la membrane et, dans une moindre mesure, avec l'affinité chimique que le CO₂ a avec au moins

une des deux entités ioniques du PLI [199]. Une seconde étude théorique, menée par Fang *et al.* [200], a modélisé que le CO₂ interagissait de façon plus importante avec les espèces cationiques qu'anioniques. Pour cela ils ont montré que la solubilité du CO₂ par des PLI imidazolium était la même, indifféremment du contre-ion anionique utilisé.

Plus récemment, Shaplov *et al.* [119] ont décrit la synthèse d'un PLI polyimide linéaire qui a été utilisé comme membrane autosupportée pour la séparation de gaz. Cette membrane *tout-solide* a démontré de meilleures propriétés de solubilisation du CO₂ que d'autres membranes composites décrites dans la littérature à base de PLI et contenant 10 % en masse de liquide ionique.

IV.4.2. Applications diverses

Les PLI ont également démontré leur utilité en tant que catalyseurs pour diverses réactions moléculaires. L'intérêt principal réside dans la facilité de récupération et le recyclage de ces polymères supports de catalyse après réaction. Des nanoparticules de PLI ont par exemple été utilisés dans la cycloaddition du dioxyde de carbone et d'un époxyde [201]. Différents PLI ont également été utilisés dans la solubilisation par complexation et la stabilisation de catalyseurs métalliques tels que le rhodium [202]. Des PLI imidazolium ont par ailleurs été utilisés en tant que dispersants dans la synthèse de polymères conducteurs et de nanomatériaux en solution aqueuse ou organique. Des dispersions de PPy, PEDOT ou PANI dans différents solvants organiques (acétone, méthanol, butanone, N,N-diméthylformamide, etc.) ont ainsi été obtenues grâce à des PLI *via* un choix approprié du contre-ion [203-206]. Une autre application des PLI est la synthèse de matériaux hybrides organiques – inorganiques en utilisant par exemple des contre-ions tels que BF₄⁻ ce qui leur confère des propriétés magnétiques [207]. Par ailleurs, les PLI ont également été étudiés pour leur caractère réversible lors de leur transition sol / gel et qui peut être contrôlé *via* divers *stimuli* tels que la température [208, 209] ou les réactions redox chimiques ou électrochimiques [210]. Par ailleurs, des études ont également reporté la synthèse de membranes PLI sensibles aux variations de pH [211, 212], à la lumière [213, 214] ou encore au CO₂ [215], menant à des films « auto-réparants ».

Enfin, d'autres domaines d'applications biomédicales à base de PLI ont récemment vu le jour tel que le relargage de principes actifs dans l'organisme [216] ou encore la synthèse de PLI ayant des propriétés antimicrobiennes [217, 218].

IV.4.3. Dispositifs électrochimiques

Une des applications prometteuses des PLI est leur utilisation en tant qu'électrolytes *tout-solides*. L'utilisation de PLI dans les dispositifs électrochimiques permet en effet d'éviter tout risque d'évaporation et/ou de fuite dû à la présence d'un électrolyte liquide et ceux-ci ont l'avantage de pouvoir être élaborés sous forme de membranes pour les applications qui le nécessitent.

Plusieurs auteurs ont reporté l'élaboration de dispositifs électrochimiques quasi-solides à base d'une membrane PLI (membrane de PLI gonflée en liquide ionique). Mecerreyes *et al.* ont été les premiers, en 2010, à décrire les performances de gels polymères ioniques à base du poly(diallyldiméthylammonium) ayant TFSI⁻ pour contre-ion et de liquide ionique (PYR₁₄TFSI), pour leur utilisation comme séparateurs dans des batteries Li/LiFePO₄. Une conductivité ionique du gel de 10⁻⁴ S/cm à 30 °C a été obtenue et ils ont montré que la batterie pouvait être cyclée plus de 70 fois sans perte des performances [147]. Cette étude ne mentionne néanmoins pas les performances de batteries à base de PLI seulement. Plusieurs autres auteurs ont également détaillé l'utilisation de gels ioniques (membrane de PLI réticulé gonflée en liquide ionique) à base de PLI guanidinium, imidazolium et tetraalkylammonium pour une application dans les batteries au lithium [219-221]. En 2015, Shaplov *et al.* [222] ont développé une nouvelle approche afin de conserver une conductivité ionique suffisante tout en réduisant la quantité de liquide ionique dans les gels polymères ioniques. Pour cela, les auteurs ont synthétisé un réseau semi-interpénétré en co-polymérisant un MLI N-(2-(2-(2-(méthacryloyloxy)éthoxy)éthoxy)éthyl)-N-méthylpyrrolidinium ayant N(SO₂F)₂⁻ pour contre-ion, avec du poly(éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDM) en présence de caoutchouc nitrile (NBR) et en présence d'un liquide ionique pyrrolidinium N(SO₂F)₂⁻ et d'un sel de lithium (LiTFSI). La membrane résultante a permis de combiner des propriétés de conduction ionique (1,3.10⁻⁴ S/cm) avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction jusque 80 kPa et élongation à la rupture de 60 %). Les premiers résultats ont montré que les batteries Li/semi-RIP/LiFePO₄ ayant pour séparateur cette membrane pouvaient être cyclées 75 fois à 40 °C.

En 2015, Marcilla *et al.* [223] ont développé un gel ionique à base d'une membrane PLI pyrrolidinium ayant pour contre-ion le TFSI⁻ gonflée dans de l'EMImTFSI. Son utilisation dans des pseudo-condensateurs a montré que ceux-ci pouvaient se charger et se décharger sans perte de performances pour des tensions appliquées jusque 3,5 V.

L'utilisation de gels ioniques à base de PLI imidazolium et de liquide ionique a également été étudié dans l'élaboration de cellules solaires à pigments photosensibles et a montré une efficacité de 5,92 % pour une illumination de 100 mW/cm², contre 6,31 % pour une cellule à base de liquide ionique [224].

Les véritables premiers dispositifs électrochimiques *tout-solides* ont été décrits en 2014. Une collaboration entre Alexander Shaplov du Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST) et le LPPI a menée au développement d'un dispositif tricouche électrochrome *tout-solide* en utilisant un polymère liquide ionique comme séparateur et du PEDOT en tant qu'électrodes (Figure 26A) [225] [226]. Le PLI utilisé est un polycation imidazolium – TFSI, ayant une conductivité ionique de 1.10⁻⁵ S/cm à température ambiante. Le dispositif électrochrome a présenté une différence de contraste de 22 % en seulement 3 sec de commutation. La même année, Bui *et al.* [227] ont reporté l'élaboration d'une cellule solaire à pigments photosensibles *tout-solide via* l'utilisation du PLI anionique trifluorométhane sulfonique - EMI⁺ [136]. Les auteurs ont reporté un rendement de conversion de 1,74 % sous simulation d'un éclairage solaire.

Étude bibliographique

En 2018, toujours au cours d'une collaboration entre A. Shaplov et le LPPI, a été décrit pour la première fois l'élaboration de pseudo-supercondensateurs *tout-solides* via l'utilisation de polymères liquides ioniques (Figure 26B) [228]. Pour cela, les auteurs ont élaboré des électrodes composites PCE + PLI (σ ionique PLI = $8,4 \cdot 10^{-7}$ S/cm à 25 °C) par polymérisation en phase vapeur. La membrane centrale a été obtenue par copolymérisation entre un monomère LI imidazolium – TFSI⁻ et le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGM) (σ ionique = $1,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 25 °C). Bien que les performances de ces dispositifs ne soient pas aussi élevées que celles de systèmes utilisant un électrolyte liquide, ceux-ci ont néanmoins pu être cyclés 1000 fois tout en conservant 96 % de leur capacitance pour une tension appliquée de 1,2 V.

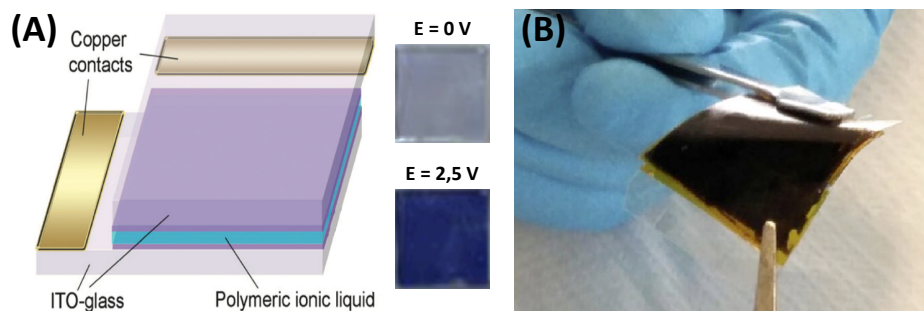


Figure 26 : (A) schéma d'un dispositif électrochrome tout solide à base de PLI [226] ; (B) photo d'un pseudo-supercondensateur flexible tout solide à base de PLI [228]

Pendant la période de ces travaux de thèse, plusieurs équipes de recherche ont décrits l'élaboration d'actionneurs ioniques *tout-solides* entre mars et décembre 2018. Parmi elles, Watanabe *et al.* [229] ont décrits l'élaboration de tels dispositifs en utilisant des électrodes en carbone activé et une membrane centrale à base d'un PLI anionique ou cationique (Figure 27A et B). Afin d'assurer une stabilité dimensionnelle à la membrane centrale, les auteurs ont synthétisé celle-ci en co-polymérisant un MLI en présence de PEGM et d'éthylène glycol diméthacrylate (réticulant), obtenant ainsi un réseau de PLI avec des conductivités ioniques comprises entre 10^{-6} et 10^{-7} S/cm à 25 °C selon que le réseau soit, respectivement, polyanionique ou polycationique. Les auteurs ont reporté des déformations allant de 0,15 à 0,2 mm pour des tensions de +/- 2 V à 0,01 Hz. Un maximum de déformation de 1 mm a été obtenu en 33 min de stimulation électrique. Ces systèmes ne contenant qu'un seul ion mobile, les auteurs ont mis en évidence que le sens de déformation des actionneurs dépend entièrement de la nature de la charge du contre-ion présent dans la membrane centrale (Figure 27C).

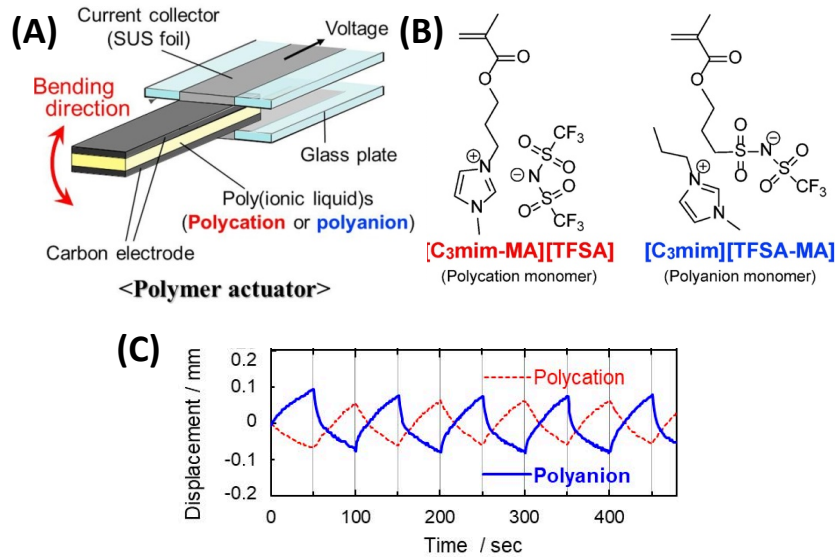


Figure 27 : (A) schéma d'un actionneur tricouche tout-solide à base de PLI et d'électrodes en carbone activé (B) formules chimiques des PLI utilisés dans la membrane centrale et (C) déformation de l'actionneur résultant selon la nature de la membrane centrale [229]

Evans *et al.* ont également reporté l'élaboration d'actionneurs ioniques *tout-solides*. Des feuilles de nanotubes de carbone ont été utilisées en tant qu'électrodes, tandis que la membrane centrale est un réseau de PLI imidazolium TFSI obtenue *via* une polymérisation par étape (Figure 28). La meilleure conductivité ionique a été mesurée à 3.10^{-5} S/cm à 25 °C à une humidité relative de 50 %. L'utilisation de cette membrane centrale dans ce dispositif a menée à l'obtention d'une déformation libre de 6,7 mm pour un potentiel de +/- 3 V après 2 min de stimulation. Une étude de fatigue a montré que l'actionneur conservait 85 % de ses performances après 1000 cycles d'actionnement.

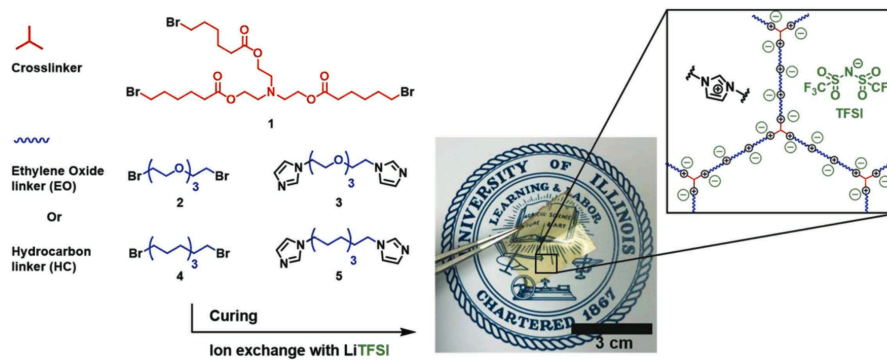


Figure 28 : Formule chimique des composés utilisés dans l'élaboration d'une membrane autosupportée à base de PLI et utilisée dans un actionneur tricouche tout-solide [230]

Ces deux études font partie des trois premiers exemples concomitants d'EAP ioniques *tout-solides* décrits dans la littérature et font suite à la publication des travaux décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

V. Conclusions

En conclusion, cette étude bibliographique donne un aperçu des principes de base qui seront étudiés dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Dans un premier temps, la structure particulière des PCE et la possibilité d'utiliser ceux-ci comme couches actives au sein d'actionneurs ioniques ont été décrites. Bien que les PCE soient difficiles à mettre en œuvre, leur synthèse est de nos jours parfaitement contrôlée et des alternatives facilitant leur mise en forme existent (dispersions de PCE). Par la suite, un état de l'art des actionneurs à base de PCE a été réalisé. Ces vingt dernières années ont vu l'émergence de ces dispositifs et ce, selon différentes configurations (bicouche, tricouche, etc.).

Le développement des techniques de micro-fabrication a rendu possible le micro-dimensionnement de ces dispositifs sur substrat souple et avec une intégration complète des contacts électriques nécessaires à l'actionnement. Néanmoins, une fois élaborés, ces dispositifs nécessitent d'être gonflés en liquide ionique ce qui est peu, voire pas, compatible avec des procédés de microsystèmes. La solution envisagée dans ce travail a donc été de développer des actionneurs à base de PCE et de polymères liquides ioniques car ils sont des candidats idéaux afin de contourner l'utilisation d'électrolytes liquides dans ces dispositifs. La seconde partie de ce chapitre a donc donné un aperçu des propriétés physico-chimiques des PLI et des stratégies de synthèse permettant leur obtention. Enfin, diverses applications des PLI ont été décrites. Parmi celles-ci, quelques rares exemples de dispositifs électrochimiques *tout-solides* à base de PLI ont été reportés. Dans ces dispositifs (électrochrome et super-condensateur), les propriétés mécaniques sont apportées par les collecteurs de courant (ex : verre ITO) et les PLI utilisés n'ont donc pas de propriétés mécaniques particulières à satisfaire. En revanche, dans le cas d'actionneurs, l'utilisation de PLI soulève quelques défis. En effet, l'augmentation de leur conductivité ionique passe par la diminution de leur température de transition vitreuse ce qui tend à diminuer leurs propriétés mécaniques ainsi que leur stabilité dimensionnelle. La plupart des solutions visant à augmenter les propriétés mécaniques des PLI (réticulation, modification chaîne principale, etc.) se fait au détriment de leur conductivité ionique. Par conséquent, des solutions innovantes de synthèse et/ou d'architecture de membranes à base de PLI doivent être mise en place afin d'utiliser ces matériaux dans des dispositifs électrochimiques tels que des actionneurs à base de PCE et seront discutées dans les chapitres suivants. Au cours de cette thèse, des actionneurs ioniques à base de PLI ont été reportés mais aucun n'est à base de PCE. Par ailleurs, les dispositifs décrits par Watanabe et Evans sont difficilement voire non transposables à des procédés de micro-fabrication puisque, dans ces travaux, chaque couche est préparée individuellement et l'actionneur est manuellement assemblé ce qui les rend dès lors peu compatibles avec des procédés de micro-fabrication et peut mener à une délamination des dispositifs.

Étude bibliographique

Par conséquent, la suite de ce manuscrit décrira le travail et les résultats expérimentaux associés à la synthèse de membranes à base de PLI et d'électrodes de PCE jusque l'élaboration d'actionneurs *tout-solides* et leur micro-dimensionnement.

**PARTIE II : ACTIONNEURS *TOUT-SOLIDES* À
BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE LIQUIDE
IONIQUE POLYIMIDE**

I. Introduction

Dans le domaine des EAP ioniques, le développement d'actionneurs *tout-solides* performants apparaît comme un objectif important dans la mesure où ceux-ci devraient permettre de résoudre les problèmes d'évaporation ou de fuite de l'électrolyte et conduire ainsi, de façon générale, à l'élaboration de dispositifs plus stables dans le temps et plus sûrs. Comme mentionné précédemment (chapitre 1), de rares exemples de dispositifs électrochimiques *tout-solides* sont décrits dans la littérature. Pour y parvenir, ces exemples utilisent pour cela un polymère liquide ioniques (PLI) en tant que source solide d'électrolyte, compris entre deux électrodes de polymère conducteur électronique (PCE) mais ces exemples se sont jusqu'ici uniquement focalisés sur des dispositifs électrochromes et des supercondensateurs [226, 228]. Le fait qu'au début de ces travaux de thèse, aucun actionneur *tout-solide* n'avait été décrit dans la littérature peut s'expliquer par la difficulté de combiner au sein d'un même PLI une conductivité ionique suffisamment élevée ($> 10^{-5}$ S/cm) et des propriétés mécaniques adaptées à une application électromécanique (stabilité dimensionnelle et structurelle lors de la déformation de l'actionneur).

Par ailleurs, la synthèse et l'intégration d'électrodes de PCE dans une structure tricouche peut s'avérer un verrou supplémentaire. En effet, dans les dispositifs électrochimiques de type électrochromes et supercondensateurs, les électrodes sont généralement fabriquées directement sur les collecteurs de courant (ITO, substrats conducteurs rigides ou flexibles). Dans le cas des actionneurs, il est nécessaire de synthétiser des électrodes qui soient (i) transférables de part et d'autre de la membrane conductrice ionique ou (ii) synthétisables directement sur cette membrane. De plus, l'absence de collecteurs de courant de type ITO le long de ces dispositifs implique le développement d'électrodes ayant une conductivité électronique élevée.

Ce chapitre décrit la stratégie et les résultats obtenus dans l'élaboration de premiers actionneurs véritablement *tout-solides*. La stratégie mise en place consiste en l'utilisation d'une membrane PLI spécifiquement conçue pour combiner à la fois une conductivité ionique élevée et un comportement mécanique proche de celui d'un élastomère. Par ailleurs, en s'appuyant sur des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, des électrodes composites PCE + PLI seront synthétisées [228]. Ces électrodes résultantes seront ensuite intégrées dans une structure tricouche *via* leur report manuel de part et d'autre de la membrane PLI (Figure 29).

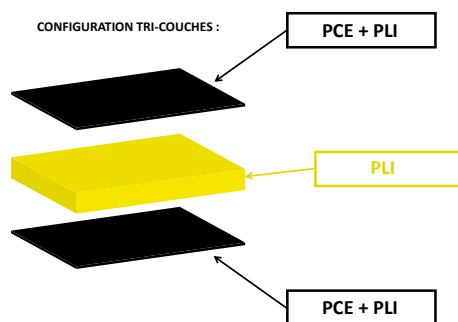


Figure 29 : Représentation schématique des actionneurs tricouches développés dans ce chapitre

La première partie de ce chapitre se focalisera sur la synthèse et/ou la caractérisation des différents PLI qui vont être employés en tant que membrane centrale conductrice ionique d'une part ou incorporés dans les électrodes de PCE d'autre part. Dans un second temps, la synthèse et l'optimisation de la conductivité électronique d'électrodes composites PCE + PLI sera décrite. Enfin, les performances de ces actionneurs *tout-solides* seront comparées en fonction de la nature des électrodes qui les constitue.

II. Synthèse et caractérisations de polymères liquides ioniques

Afin de parvenir à l'élaboration d'actionneurs *tout-solides*, différents polymères liquides ioniques ont été utilisés.

Comme mentionné précédemment, le principal inconvénient des PLI est que leurs propriétés mécaniques et leur propriété de conduction ionique sont généralement antagonistes. Afin d'envisager l'utilisation de tels matériaux en tant que membrane centrale au sein d'actionneurs, il a donc été nécessaire d'identifier une membrane qui possède à la fois :

- des propriétés mécaniques suffisantes (membrane dimensionnellement stable puis, dans une seconde mesure, faible module d'Young et élongation à la rupture élevée)
- une conductivité ionique raisonnable afin de permettre une utilisation du dispositif dans des échelles de temps acceptables (temps de réponse de l'ordre de quelques minutes).

À notre connaissance, il n'existe pas de PLI décrit dans la littérature qui corresponde à ces deux critères. Cependant, lorsque ces travaux de thèse ont débuté, une collaboration entre le Nesmeyanov Institute of

Organoelement Compounds (INEOS RAS, Moscou, Russie), le Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST, Luxembourg) et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223, Lyon, France) a permis le développement d'un nouveau type de PLI cationique possédant une chaîne principale à base de polyimide et satisfaisant ces critères (*thèse de Sofia Morozova*). Afin d'étudier les performances de ce PLI comme membrane centrale dans un actionneur, une nouvelle collaboration a donc vu le jour entre ces trois laboratoires et le LPPI. La synthèse ainsi que les caractérisations mécaniques de ce PLI ont été réalisées au cours de la thèse de Sofia Morozova et sont brièvement décrites dans la première partie de cette section.

Par ailleurs, afin d'assurer une continuité de la conductivité ionique dans tout le volume de l'actionneur et ainsi limiter la lenteur du processus d'oxydo-réduction des électrodes de PCE, il a été décidé d'appliquer ici la même stratégie que celle développée précédemment au laboratoire par Ponkratov *et al.* [228], à savoir, incorporer un polymère liquide ionique dans des électrodes de PCE. L'incorporation de ce PLI polyimide dans des électrodes étant difficilement réalisable, la seconde partie de cette section décrit donc la synthèse de PLI dérivés de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol) qui ont par la suite été incorporés dans les électrodes de PCE.

II.1. Synthèse d'un polymère liquide ionique polyimide

Bien que l'utilisation de réactions de condensation dans la synthèse des PLI n'ait pas reçu autant d'attention que certaines autres techniques de synthèse [112, 231], plusieurs familles de polyélectrolytes synthétisés *via* ces réactions ont néanmoins déjà été décrites telles que des polyimides [232-235], polyesters [133], polybenzimidazoles [115, 116, 236], polyuréthanes [237] et des polyépoxydes [238, 239]. Néanmoins, ces polyélectrolytes n'ont pas pu être élaborés sous forme de films autosupportés en raison de leur faible T_g ou du caractère fragile des films résultants. En 2016, Shaplov *et al.* [119] ont décrit la synthèse d'un PLI polyimide cationique ayant pour chaîne principale des unités benzimidazole et quinuclidine (**PLI PI-1'**, Figure 30). Du fait de son squelette principal entièrement aromatique et rigide, les auteurs ont pu l'élaborer sous la forme d'un film autosupporté et l'utiliser en tant que membrane séparatrice de gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 , etc.).

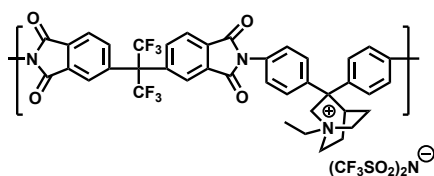


Figure 30 : structure chimique du PLI PI-1', utilisé comme membrane séparatrice de gaz [119]

Néanmoins, bien que ce **PLI PI-1'** présenterait des propriétés mécaniques suffisantes pour une utilisation dans des actionneurs, sa conductivité ionique est trop faible pour envisager son utilisation dans une telle application ($\sigma = 2,3 \cdot 10^{-13}$ S/cm). Par conséquent, la structure chimique de ce **PLI PI-1'** a été modifiée au cours de la thèse de Sofia Morozova afin d'améliorer sa conductivité ionique. Pour y parvenir, des branches pendantes ioniques ont été ajoutées au **PLI PI-1'**, conduisant ainsi au PLI polyimide (**PI-4**) utilisé dans la suite de ce travail en tant que membrane centrale et dont la synthèse est résumée ci-dessous (Figure 31).

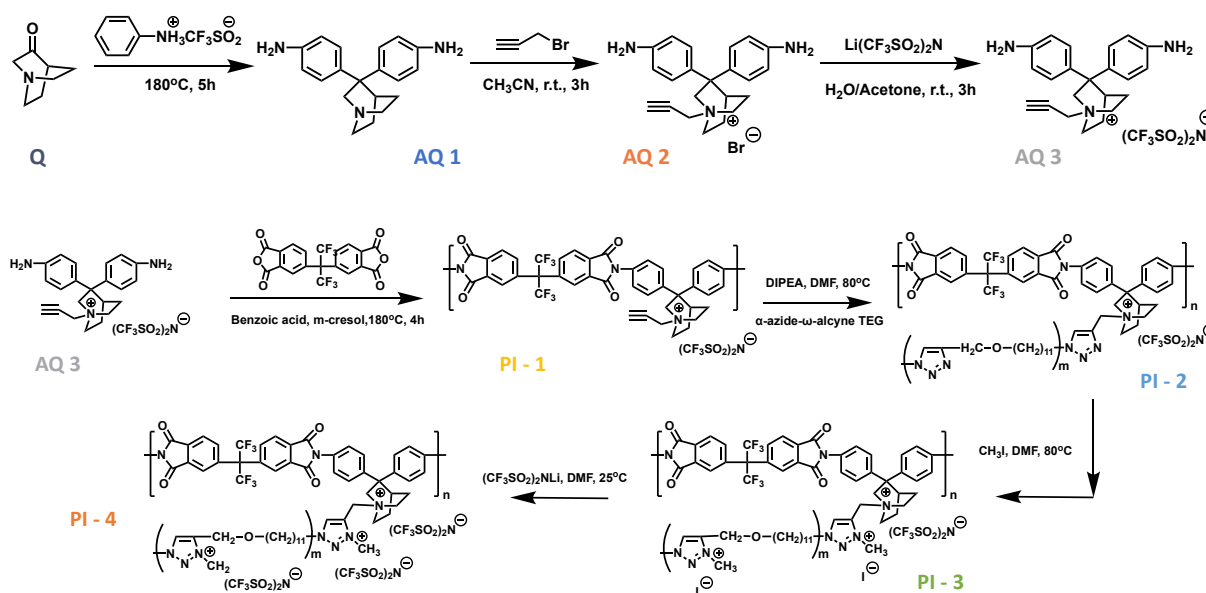


Figure 31 : Voie de synthèse du polymère liquide ionique polyimide (**PI-4**)

Dans un premier temps, la quinuclidone (**Q**) réagit par condensation avec un sel d'aniline afin de mener à la 3,3-bis-(4-aminophényl)quinuclidine (**AQ 1**) selon une procédure précédemment décrite dans la littérature [240]. **AQ 1** ainsi synthétisée subit par la suite une amino-alkylation par réaction avec le 3-bromopropyne ce qui conduit à un cation ammonium quaternaire avec un bromure pour contre-ion (**AQ 2**). Enfin, **AQ 2** subit une métathèse ionique et le bromure est alors échangé avec un anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (TFSI⁻) (**AQ 3**). Une fois synthétisé, **AQ 3** réagit par polycondensation avec l'anhydride 4,4'-hexafluoroisopropylidène diphtalique (HFDA) pour mener à la formation du **PI-1**. En ajoutant un α -azide- ω -alcyne triéthylglycol à ce dernier, une cycloaddition de Huisgen 1,3 dipolaire a lieu et conduit à la formation de chaînes pendantes à base de poly(3-méthyl-1,2,3-triazole) (**PI-2**). Par la suite, tous les cycles triazole sont quaternisés *via* l'ajout de méthyliodure ce qui conduit à des chaînes pendantes de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) (**PI-3**). La dernière étape consiste alors à échanger les contre-ions iodeure par des contre-ions TFSI⁻ afin d'homogénéiser la nature de l'ion mobile au sein du polymère liquide ionique résultant (**PI-4**). En fin de synthèse, le PLI **PI-4** possédant une masse molaire d'environ 100 000 g/mol et une conductivité ionique de

$1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm est obtenu (travaux en cours de publication, thèse Sofia Morozova). Ce PLI nous a été gracieusement fourni et sera appelé PLI PI dans la suite de ce chapitre.

II.2. Synthèse de PLI dérivés de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol)

Deux PLI cationiques, dérivés de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol) ont également été synthétisés (Figure 32) puis ont par la suite été incorporés dans les électrodes de PCE afin de mener à l'obtention d'électrodes composites PCE + PLI.

Le premier, le poly(1-méthyl-3-(oxiran-2-ylméthyl)-1-imidazole-3-ium-co-éthylène oxyde) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, dénommé **PLI C1** dans la suite de ce chapitre, a été synthétisé selon un protocole déjà décrit dans la littérature et a déjà été incorporé dans des électrodes de PCE [228]. Afin d'avoir une seconde gamme de conductivité ionique, un second PLI, le poly(1-butyl-3-(oxiran-2-ylméthyl)-1-imidazole-3-ium-co-éthylène oxyde) bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide, dénommé **PLI C4** dans la suite de ce chapitre, a été synthétisé au cours de ce travail selon un protocole similaire. La différence entre ces deux PLI est la taille de la chaîne pendante alkyle sur l'imidazolium, méthyle pour le PLI C1 et butyle pour le PLI C4 (Figure 32). La synthèse de ces deux PLI Cx est brièvement décrite ci-dessous.

Le précurseur utilisé afin de synthétiser ces PLI est un polyéther commercial (C2000XL, Zeon Chemicals) ayant des propriétés d'élastomère et une masse molaire de $8,7 \cdot 10^6$ g/mol. Celui-ci est un copolymère statistique de motifs éthylène glycol et épichlorohydrine, ce dernier ayant une séquence préférentielle de tête-à-queue. En dehors de ses principales applications en tant qu'élastomère, il a notamment été étudié en tant que polymère électrolyte solide dans des dispositifs électrochimiques en raison de sa conductivité ionique lorsque des sels inorganiques lui sont incorporés [241-243].

Le précurseur C2000XL subit d'abord une modification chimique sur l'unité épichlorohydrine *via* la quaternisation d'un N-alkylimidazole (N-méthyl-imidazole pour le PLI C1 et N-butyl-imidazole pour le PLI C4). Le polyélectrolyte hydrosoluble résultant présente un contre-ion chlorure (PLI Cx / Cl) qui est ensuite échangé par précipitation dans une solution aqueuse de LiTFSI (1,35 mol/L). En fin de synthèse, le PLI Cx / TFSI résultant est obtenu avec 83 % de rendement. Les conditions de synthèse détaillées sont décrites en partie expérimentale.

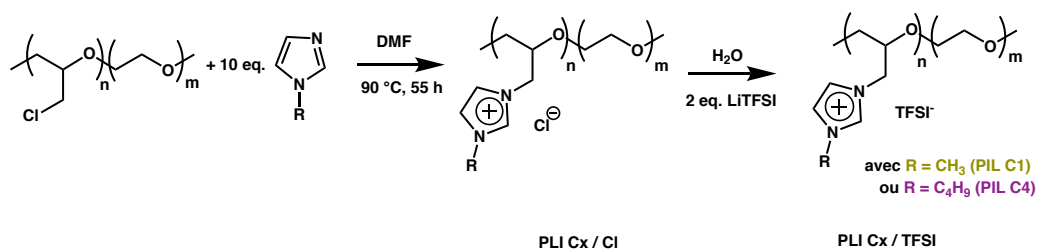


Figure 32 : Voie de synthèse des PLI Cx

Différentes analyses ont été réalisées afin de confirmer la structure des produits obtenus. Dans un premier temps, la quaternisation du N-alkylimidazole a pu être mise en évidence *via* l'étude des spectres de RMN ^1H des produits. En effet, la présence des pics **f**, **g**, **h** et **i** (PLI C1) (Figure 33A) et **f**, **g**, **h**, **i**, **j**, **k**, et **l** (PLI C4) (Figure 33B) permet de mettre en évidence l'introduction du groupement imidazolium sur le C2000XL. Par ailleurs, l'analyse des intégrations des pics à 3,5 (protons de la chaîne principale) et 4,5 ppm (protons méthylènes d'épichlorohydrine) permet de confirmer que le polymère est un copolymère avec $n = m = 1$.

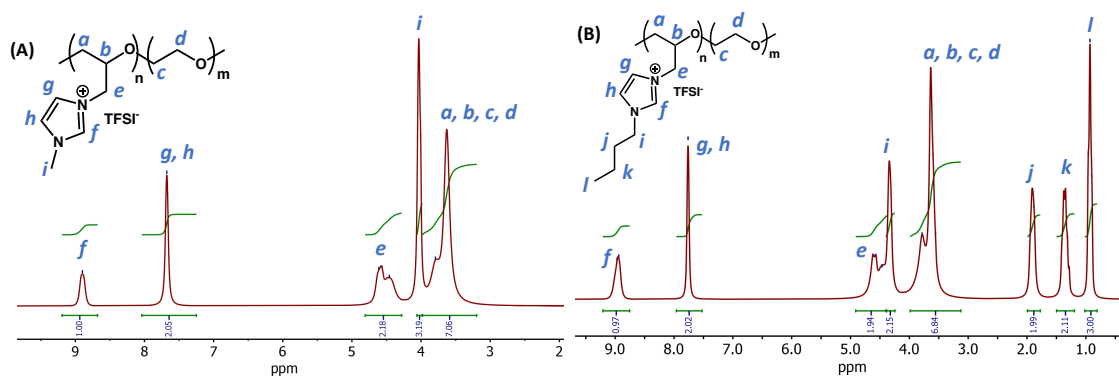


Figure 33 : Spectres RMN ^1H dans l'acétone d^6 du (A) PLI C1 et (B) PLI C4

Enfin, les RMN du fluor des PLI C1 et C4 sont donnés en annexe II.1 et ne montrent qu'un seul pic à environ -77 ppm correspondant à l'atome fluor du contre-ion bis(trifluorométhane sulfonyl)imide.

Les spectres IR du C2000XL, du composé intermédiaire (PLI Cx/Cl $^-$) ainsi que du PLI Cx résultant (noté PLI Cx/TFSI $^-$) sont donnés dans la Figure 34. Sur le spectre du composé de départ (C2000XL), la liaison C-Cl est mise en évidence à 741 cm^{-1} . Du fait de la quaternisation du N-alkylimidazole lors de la première étape, cette liaison disparaît et fait apparaître une bande d'absorption à 749 cm^{-1} , correspondant à l'ion chlorure. Lors de la seconde et dernière étape, l'ion chlorure est échangé par l'ion TFSI $^-$. Par conséquent, le pic du chlorure disparaît à son tour et trois pics correspondant à la présence de TFSI $^-$ peuvent alors être mis en évidence sur

le spectre IR : deux pics de vibration d'élongation de la liaison C-F à 739 et 1050 cm^{-1} et un pic de vibration d'élongation de la liaison C-CF₃ à 1347 cm^{-1} [244].

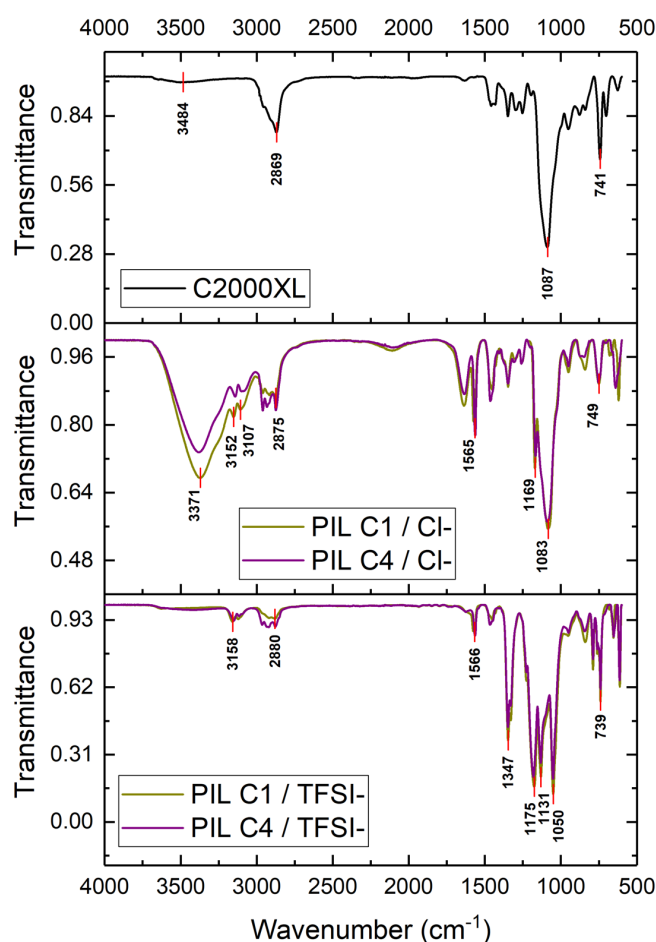


Figure 34 : Spectres infra-rouge du C2000XL, des intermédiaires de synthèse PLI Cx-Cl et des produits finaux PLI Cx-TFSI

L'efficacité de cette dernière étape d'échange des contre-ions a également été vérifiée par analyse élémentaire. Pour cela, le pourcentage de chlore dans le précurseur C2000XL ainsi que dans les produits finaux (PLI Cx) a été dosé. Le Tableau 1 résume les valeurs du pourcentage de chlore en fonction du composé analysé.

Tableau 1 : Évolution du pourcentage de chlore résiduel présent dans chaque composé au cours de la synthèse des PLI Cx

Polymère	% de Chlore		
	C2000XL	PLI C1 / TFSI	PLI C4 / TFSI
Valeur théorique (calculée)	25,7	0	0
Valeur mesurée	26,1	0,64	0,72

Dans l'ensemble, les valeurs expérimentales obtenues sont proches de celles attendues en théorie. Le taux de chlore passe de 26,1 % à 0,64 et 0,72 % entre le C2000XL et les PLI C1 et PLI C4 / TFSI respectivement, ce qui est en accord avec un échange quasi-total des contre-ions chlorure. Cette diminution du taux de chlore confirme à la fois l'efficacité de la N-alkylation lors de la première étape mais également celle de la métathèse entre les anions chlorure et les anions TFSI⁻ lors de la seconde étape. Les 0,7 % de chlore résiduel peuvent donc être soit des atomes de chlore encore présents sur la chaîne principale, soit des contre-ions non échangés du fait de la précipitation du polymère lors de l'étape d'échange d'ions. Il est donc possible de conclure sur le fait que la substitution du chlore sur le C2000XL par le dérivé N-alkylimidazole a été réalisée avec au moins 97 % d'efficacité.

Ces différentes analyses permettent donc de confirmer que les produits obtenus sont bien ceux désirés, à savoir le poly(1-méthyl-3-(oxiran-2-ylmethyl)-imidazol-3-ium-co-éthylèneglycol) bis(trifluorométhylsulfonyl) imide) (PLI C1) et le poly(1-butyl-3-(oxiran-2-ylmethyl)-imidazol-3-ium-co-éthylèneglycol) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (PLI C4).

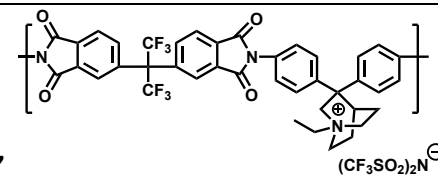
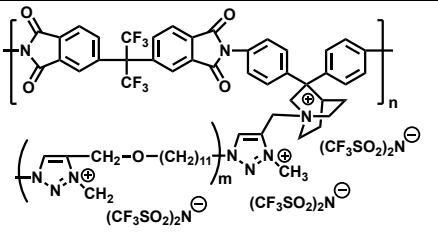
II.3. Caractérisations thermomécaniques des PLI

Cette section décrit les propriétés thermomécaniques et de conductivité ionique des PLI utilisés dans ce chapitre, à savoir le PLI PI et les PLI Cx (C1 ou C4).

II.3.1. PLI polyimide

Le Tableau 2 donne les propriétés mécaniques et de conduction ionique du PI-1 (qui correspond à la chaîne principale du PLI PI) et du PLI PI dans son ensemble selon les travaux de thèse de Sofia Morozova.

Tableau 2 : Propriétés thermomécaniques et ioniques du PI-1'' selon [119] et du PLI PI selon les travaux de thèse de Sofia Morozova avec σ_r la contrainte à la rupture, E le module d'Young, et ϵ_r l'élongation à la rupture

PLI	Mn (g/mol)	Tg (°C)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (10 ³ MPa)
 <p>PLI PI-1'</p>	46 000	325	80	5	1,4
 <p>PLI PI</p>	100 133	- 33	2,3	120	0,02

À la vue de l'évolution des propriétés mécaniques et ioniques, il apparaît que, au sein du PLI PI final, la chaîne principale et les chaînes pendantes jouent un rôle à la fois bien distinct mais également complémentaire. En effet, tandis que la chaîne principale apporte les propriétés mécaniques nécessaires à l'élaboration d'un film autosupporté du fait de sa contrainte à la rupture et de son module d'Young élevés ($\sigma_r = 80$ MPa et $E^* = 1,4$ GPa (PI-1')), l'addition de chaînes latérales apporte de la flexibilité au matériau résultant (PLI PI) puisque le module d'Young diminue de 1,4 GPa à 20 MPa et, dans le même temps, l'élongation à la rupture augmente de 5 à 120 %. Cette augmentation de la flexibilité du matériau est due à l'apport de volume libre provenant des chaînes latérales et caractérisé par la diminution de la température de transition vitreuse (T_g). En effet, celle-ci chute de 325 °C à - 33 °C selon que soit considérée la chaîne principale seule ou le PLI PI dans son ensemble.

II.3.2. PLI dérivés de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol)

À température ambiante, les PLI Cx ont un comportement visqueux et ne possèdent donc pas de propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être élaborés sous forme de films. Par conséquent, leurs propriétés mécaniques n'ont pas pu être étudiées par analyse thermomécanique et seule leur température de transition vitreuse a pu être mise en évidence.

La Figure 35 représente les thermogrammes du polymère précurseur C2000XL ainsi que celui des PLI C1 et C4. Le C2000XL, totalement amorphe, se caractérise par sa faible T_g qui est de - 41 °C.

Il est à noter que certaines études rapportent un comportement semi-cristallin de la poly(épichlorohydrine-co-éthylène glycol) [243]. Néanmoins, celui-ci n'a pas été mis en évidence dans ce travail par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Les PLI C1 et PLI C4 sont totalement amorphes et ne présentent également qu'une seule transition thermique, à savoir leur température de transition vitreuse (T_g) qui a été mesurée à respectivement à -16 et -25 °C. La chaîne pendante sur le cycle imidazolium étant plus longue pour le PLI C4 que pour le PLI C1, celle-ci confère un volume libre local plus important ce qui explique donc sa plus faible température de transition vitreuse.

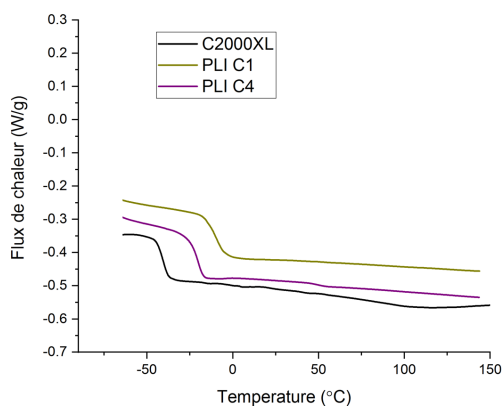


Figure 35 : Thermogrammes DSC du C2000XL, du PLI C1 et du PLI C4

II.4. Propriétés de conduction ionique des PLI

La conductivité ionique de ces PLI a ensuite été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. La Figure 36 représente l'évolution de la conductivité ionique de ces PLI en fonction de la température.

À température ambiante, le PLI PI possède une conductivité ionique de $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm tandis que celle des PLI C1 et PLI C4 a été mesurée à, respectivement, $8,4 \cdot 10^{-7}$ et $5,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm. À titre d'indication, la valeur de conductivité ionique du PLI C1 reportée par Ponkratov *et al.*, est de $8,9 \cdot 10^{-7}$ S/cm ce qui est équivalent à la valeur obtenue dans ce travail ($\sigma = 8,4 \cdot 10^{-7}$ S/cm). Bien qu'à température ambiante, la valeur de conductivité ionique de PLI C1 soit relativement faible, elle est suffisante pour une application électrochimique. Ainsi, Ponkratov *et al.* ont pu l'utiliser dans l'élaboration d'un pseudo-supercondensateur flexible *tout-solide* [228]. Cette preuve de concept rend donc dès lors intéressant cette famille de PLI Cx pour leur utilisation dans l'élaboration d'un actionneur électrochimique *tout-solide*, comme envisagé dans ce travail. Par ailleurs, à température ambiante, la conductivité ionique du PLI C4 est environ sept fois plus élevée que celle du PLI C1. Comme mentionné précédemment, son volume libre plus important que celui du PLI C1 diminue sa T_g ce qui

augmente *in fine* la mobilité ionique, tel que déjà reporté pour des PLI dans la littérature, pour un nombre de porteurs de charges à peu près constant entre les PLI considérés [245, 246].

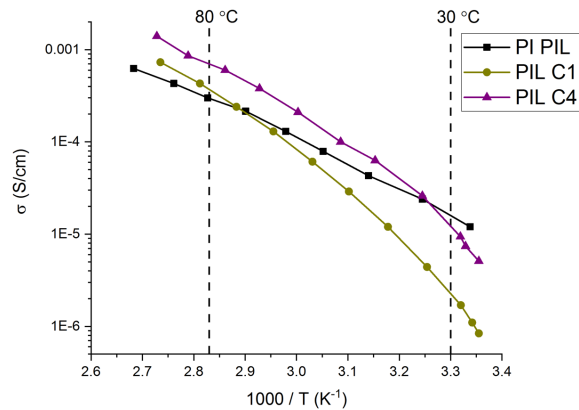


Figure 36 : Évolution de la conductivité ionique du PLI PI et des PLI Cx en fonction de la température

Bien que le PLI PI présente une meilleure conductivité ionique à température ambiante, au fur et à mesure que la température augmente, les conductivités ioniques augmentent et celle du PLI C4, puis du PLI C1 dépasse celle du PLI polyimide ; ce dernier présentant une dépendance moins prononcée de l'augmentation de la conductivité ionique vis-à-vis de la température. Lorsque la température augmente jusque 80 °C, la conductivité ionique du PLI PI est de $2,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm tandis que celle des PLI C1 et PLI C4 atteint respectivement $3,8 \cdot 10^{-4}$ et $6,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température d'un polyélectrolyte peut être décrite selon diverses relations, la plus simple étant la relation d'Arrhenius, $\sigma = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ avec **A**, un facteur pré-exponentiel indépendant de la température et **E_a**, l'énergie d'activation thermique) [247]. Les données expérimentales de conductivité ionique ont par conséquent été tracées selon l'équation d'Arrhenius ($\ln(\sigma) = f(1000/T)$) mais montrent une absence de linéarité. Cette dernière traduit le fait que l'évolution de la conductivité ionique de ces PLI en fonction de la température ne dépend pas uniquement que de l'énergie thermique (annexe II.2). Une relation empirique qui a été beaucoup utilisée pour décrire l'évolution de la conductivité ionique des systèmes électrolytes en fonction de la température est la relation de Vogel, Tamman et Fulcher (VTF) [248, 249] (Équation 1).

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (\text{Équation 1})$$

Dans cette équation ; **A** est indépendant de la température et contient uniquement des informations sur la quantité de porteurs de charge, **B** est relié à l'énergie de pseudo-activation de la conduction ionique et **T₀** est une température de référence associée à la température de transition vitreuse T_g et qui correspond soit, (i) à la température à laquelle le volume libre « disparaît » soit, (ii) la température à laquelle l'entropie configurationnelle des chaînes de polymère devient nulle. **T₀** est généralement fixée entre 35 et 50 K sous la température de transition vitreuse du polymère considéré. Afin d'étudier les différents paramètres de l'équation de VTF pour chacun des PLI C1 et C4, le logarithme de leur conductivité ionique a été tracé en fonction de 1000/(T-T₀) avec **T₀** fixée à T_g – 50 K (Figure 37). Les valeurs des différents paramètres sont reportées dans le Tableau 3.

Premièrement, quel que soit le PLI concerné, le coefficient de corrélation linéaire (R²) est supérieur à 0,99 ce qui démontre que ce modèle est adapté pour décrire le comportement ionique de ces PLI. Par conséquent, cela signifie que dans le cas de ces PLI, le mouvement des porteurs de charge est corrélé avec le mouvement des chaînes de polymère.

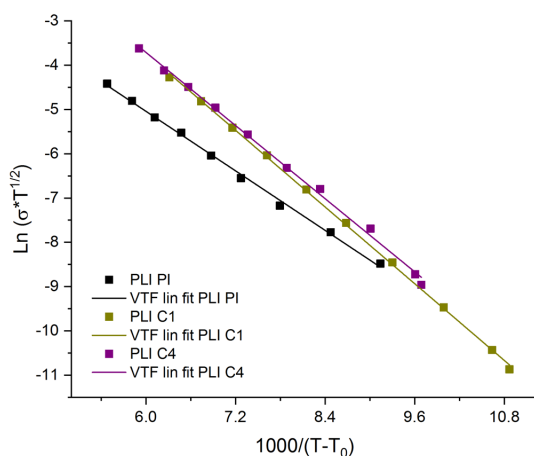


Figure 37 : Évolution de la conductivité ionique du PLI PI et des PLI Cx selon la loi VTF

Tableau 3 : Paramètres VTF du PLI PI, du PLI C1 et du PLI C4

	A (S.cm ⁻¹ .K ^{1/2})	B (K)	R ²
PLI PI	7	1162	0.9941
PLI C1	94	1443	0.9982
PLI C4	137	1376	0.9968

Lorsque les paramètres VTF sont analysés dans le détail, on remarque que la valeur du paramètre **A** augmente significativement entre le PLI polyimide et les PLI Cx puisque celle-ci varie de $7 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$ pour le PLI PI à 94 et $137 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$ respectivement pour les PLI C1 et PLI C4. Cette évolution du paramètre **A** est tout d'abord à mettre en perspective avec le nombre de porteurs de charges ramené à une même quantité de PLI. Dans le cas du PLI PI, il y a 1,66 mmol d'ions par gramme de polymère tandis que 1g de PLI C1 et de PLI C4 en contiennent respectivement 2,24 et 2,06 mmol. Les différents PLI contiennent donc des quantités similaires d'ions, celle des PLI Cx étant légèrement supérieure à celle du PLI PI. Cette faible différence ne peut donc expliquer à elle seule les fortes différences du paramètre **A** entre ces PLI.

Lorsque les PLI C1 et PLI C4 sont comparés entre eux, il apparaît que le paramètre **A** du PLI C4 est plus élevé que celui du PLI C1 alors même qu'il contient moins d'ions par gramme de polymère. Par conséquent, une distinction est ici à faire entre le nombre de porteurs de charge total et le nombre de porteurs de charge disponibles et qui participent réellement au phénomène de conduction ionique. En effet, au-delà d'un certain seuil de concentration en espèces ioniques, il est probable que les contre-ions forment des paires d'ions ce qui ne les rend dès lors plus mobiles et ils ne participent donc pas à la conductivité ionique du matériau [114]. Ce phénomène de formation de paires d'ions est certainement également présent au sein des chaînes pendantes fortement concentrées en espèces ioniques du PLI PI ce qui pourrait expliquer l'importante différence observée pour le paramètre **A**.

La conductivité ionique plus élevée du PLI PI à température ambiante s'explique par son énergie de pseudo-activation **B** plus faible que celle des PLI Cx (1162 et environ 1410 K, respectivement). Cette faible valeur de **B** peut être reliée à la plus faible température de transition vitreuse du PLI PI (- 33 °C) lui permettant de présenter une flexibilité plus importante de ses chaînes à laquelle le mouvement des ions est corrélé.

En conclusion, trois PLI ont été considérés dans ce chapitre. Les propriétés mécaniques et la conductivité ionique élevée du PLI PI en font un candidat de choix pour l'élaboration d'une membrane centrale autosupportée et donc son intégration dans la réalisation d'actionneurs électrochimiques *tout-solides*. Les PLI C1 et C4 présentent quant à eux des propriétés mécaniques insuffisantes pour un tel rôle, mais leur conductivité ionique non négligeable et leur meilleure solubilité (et donc processabilité) que le PLI PI les rend intéressants pour être incorporés dans des électrodes de PCE. Ce point sera donc abordé dans la suite de ce chapitre.

III. Élaboration d'électrodes de polymère conducteur électronique par polymérisation en phase vapeur

De façon générale, les électrodes de PCE qui ont pour finalité une utilisation dans des actionneurs doivent principalement satisfaire deux conditions afin que les déformations des actionneurs soient importantes et rapides. Celles-ci doivent d'une part (i) posséder une conductivité électronique élevée et d'autre part (ii) être électro-actives. Une conductivité électronique élevée favorise un transport de charge électronique rapide sur toute la longueur ainsi que dans l'épaisseur de l'électrode ce qui assure une déformation en flexion rapide et homogène à l'actionneur résultant. D'un autre côté, une électro-activité élevée permet aux électrodes d'être successivement oxydées puis réduites ou inversement. L'électro-activité d'une électrode peut être caractérisée par sa densité de charge ρ . Celle-ci reflète la quantité de charges électriques (électrons e^-) qui peuvent être échangées dans le volume d'une électrode lors du processus d'oxydo-réduction. Dans le cas des actionneurs, chaque charge électrique est compensée par une charge ionique qui est elle-même responsable de la variation de volume de l'électrode. En conséquence, il apparaît donc que de maximiser ρ favorise l'obtention de déformations importantes [250]. En d'autres termes, si les chaînes de PCE sont électriquement conductrices mais non accessibles à l'insertion / expulsion d'ions provenant de l'électrolyte, la déformation résultante sera par conséquent faible.

Dans le cadre des travaux décrits dans ce chapitre visant à démontrer la réalisation d'un actionneur ionique *tout-solide*, il a été décidé d'élaborer les systèmes tricouches par assemblage manuel des différentes couches. De ce fait, les électrodes doivent ici satisfaire une troisième condition, à savoir (iii) une épaisseur et des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être manipulées et déposées de part et d'autre de la membrane centrale (Figure 38).

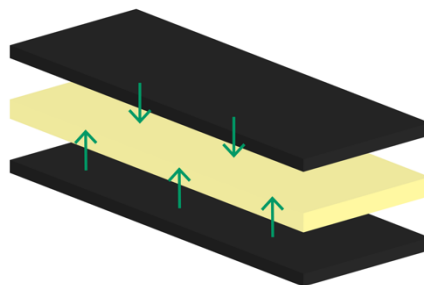


Figure 38 : Représentation schématique de l'assemblage des actionneurs développés dans ce chapitre via un report manuel des électrodes de part et d'autre de la membrane centrale

III.1. Synthèse d'électrodes de polymère conducteur par polymérisation en phase vapeur

Ce chapitre se propose de démontrer la preuve de concept d'actionneurs ioniques *tout-solides* à base d'électrodes de polypyrrole (PPy) ou de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Ces deux polymères conducteurs sont parmi les plus décrits dans la littérature. En effet, le PPy a été largement étudié en raison de sa biocompatibilité et sa facilité de synthèse [64, 251-253] et a notamment trouvé des applications en ingénierie tissulaire [254], dans des capteurs [255] ou encore dans des dispositifs optoélectroniques [256, 257]. Dans le domaine des actionneurs ioniques à base de polymères conducteurs électroniques, le PPy a fait l'objet de nombreuses études qui ont conduit à l'élaboration de dispositifs capables de fournir des déformations importantes [258-260]. Cependant, ces systèmes possèdent quelques inconvénients tels qu'une faible conductivité électronique à l'état dopé et qui est, de plus, susceptible de diminuer au fur et à mesure du cyclage de l'actionneur en raison d'un risque de suroxydation [261]. De ce fait, le PEDOT a par la suite reçu une attention particulière dans le domaine de l'élaboration des actionneurs électrochimiques [51, 76, 262, 263] du fait de sa stabilité thermique, chimique et électrochimique, ainsi que de sa plus haute conductivité électronique à l'état dopé [25, 264].

Parmi les différentes méthodes d'élaboration de couches de polymère conducteur, la polymérisation en phase vapeur (VPP) est une technique particulièrement bien adaptée à la synthèse de couches minces de PCE d'épaisseur contrôlée (de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres) sur différents substrats, qu'ils soient conducteurs ou isolants. Celle-ci est un procédé dans lequel une couche oxydante est préalablement déposée sur un substrat, qui est par la suite mis en contact avec des vapeurs de monomère. La polymérisation a alors lieu à l'interface oxydant / monomère (Figure 39). Contrairement, aux polymérisations en solution, une agglomération des monomères ne peut pas se produire (ceux-ci étant transportés en phase vapeur) ce qui mène à des couches généralement uniformes et homogènes [265].

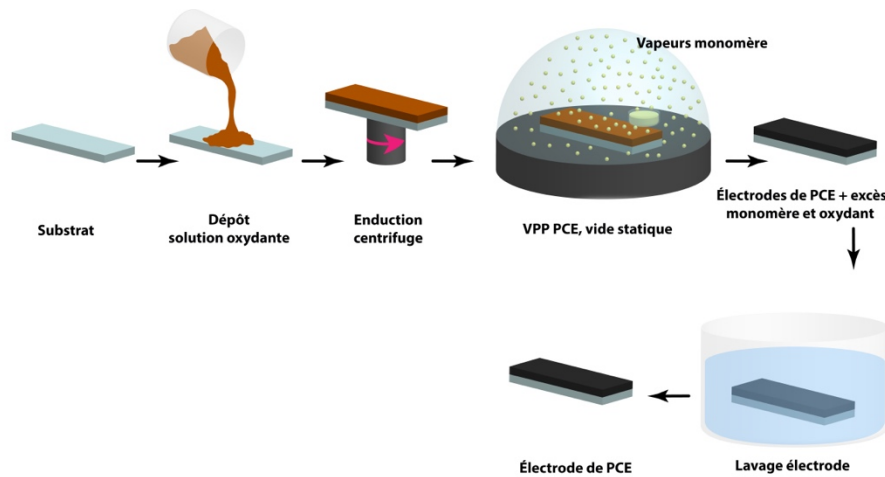


Figure 39 : Représentation schématique de la synthèse d'une électrode de PCE par polymérisation en phase vapeur

Ces vingt dernières années, la VPP a attiré l'attention de nombreuses équipes de recherche comme technique de synthèse de plusieurs PCE utilisés par la suite dans des applications aussi diverses que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [266, 267], les dispositifs piézoélectriques [268], les super-condensateurs [269, 270], les dispositifs électrochimiques [226, 271, 272], les capteurs [273] et les applications biomédicales [274].

La polymérisation en phase vapeur a été décrite pour la première fois par Mohammadi *et al.* [275]. Dans cette étude, ceux-ci ont reporté la synthèse de couches minces de polypyrrole en utilisant le chlorure de fer (FeCl_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydants. Ces travaux sur la VPP ont par la suite été un point de départ pour la fabrication de couches minces de PCE en contournant les problèmes de solubilité et de compatibilité substrat / solvant liés aux polymérisations en solution [276-281]. La VPP est un nom général pour en réalité trois procédés distincts : la « Chemical Vapor Deposition » (CVD) dans lequel l'oxydant et le monomère sont en phase vapeur [282], la VPP à pression atmosphérique et la VPP sous vide [283]. Cette dernière technique étant celle qui permet d'atteindre les conductivités électroniques les plus élevées reportées jusque maintenant (de l'ordre de 1500 S/cm pour des électrodes de PEDOT [284]), et étant par ailleurs celle utilisée dans le cadre de ce travail. Néanmoins, la morphologie et les propriétés électriques des PCE résultants dépendent fortement des paramètres de polymérisation tels que le choix du monomère, de l'oxydant et de son contre-ion (dopant), de la présence ou non d'additifs, ou encore du temps et de la température de polymérisation. L'agent oxydant le plus utilisé est le Fe^{3+} , qui est généralement associé à du chlorure ou différents anions tosylate ou sulfonate, la nature de l'anion influant sur les propriétés finales du film de polymère conducteur [276, 285-288]. Ali *et al.* [289] ont été les premiers à utiliser le Fer (III) p-toluène sulfonate comme oxydant dans la polymérisation de l'EDOT par VPP. Par la suite, Fu *et al.* [280] ont reporté l'utilisation de ce même oxydant dans le cadre de polymérisations en phase vapeur sur des mousses de polyuréthane. Winther *et al.* ont également étudié l'utilisation de cet oxydant dans la polymérisation du PPY

et du PEDOT [290, 291]. Contrairement au FeCl_3 , le Fer (III) p-toluène sulfonate ($\text{Fe}(\text{OTs})_3$) cristallise moins facilement lors de l'évaporation du solvant. Son utilisation représente donc un avantage significatif dans la mesure où la formation de cristaux durant l'évaporation du solvant de la couche oxydante est défavorable à l'obtention de films de PCE homogènes [276]. En effet, lorsque l'oxydant cristallise, le Fer (III) n'est alors plus capable d'oxyder les monomères et conduit à la formation de nombreux défauts dans le film de PCE [290, 292-294]. De plus, l'utilisation de $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ mène à une vitesse de polymérisation plus lente que lors de l'utilisation de FeCl_3 ce qui résulte en des films minces de PCE plus homogènes et électriquement plus conducteurs. Pour ces raisons, il a été choisi d'utiliser le Fer (III) p-toluène sulfonate comme oxydant, celui-ci ayant déjà été utilisé, par ailleurs, dans la fabrication de couches minces de polymères conducteurs pour une application dans des actionneurs à base de PCE [90, 295].

Dans cette étude, la composition de la solution oxydante a été fixée à 21 % en masse de p-toluène sulfonate de fer (III) provenant d'une solution commerciale à 55 % en masse dans le butanol. Par ailleurs, 5,5 % en masse de poly(éthylène glycol méthacrylate) (PEGM) ainsi que 11 % en masse de PLI Cx pré-solubilisé dans l'acétonitrile (1 PLI : 4 ACN en masse) ont également été ajoutés. Le détail de la composition est donné en annexe II.3. Après polymérisation, le dépôt a été lavé plusieurs fois dans un bain de méthanol/eau (1 :1 vol.) afin d'éliminer l'oxydant $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ n'ayant pas réagi et le monomère en excès.

Ici, l'oxydant est présent à hauteur de 21 % en masse dans la solution oxydante ; Brooke *et al.* ayant reporté qu'un minimum de 20 % en masse d'oxydant dans la solution oxydante étaient nécessaires afin que des films de PPy synthétisés par VPP possèdent une intégrité structurelle suffisante pour supporter l'étape de lavage. En effet, en dessous de 20 %, les auteurs ont montré que les films de PPy se désintégraient lors du lavage à l'éthanol ce qui laisse suggérer que les chaînes de polymères (ou oligomères) n'étaient pas suffisamment longues pour fournir un niveau de robustesse mécanique suffisamment élevé.

Par ailleurs, du fait des masses molaires élevées des PLI Cx ($8,7 \cdot 10^6$ g/mol), il y a peu de chance que ceux-ci soient éliminés durant cette étape de lavage du fait qu'ils se retrouvent vraisemblablement enchevêtrés au sein des chaînes de PCE durant la croissance de celles-ci. De plus, du fait de leur contre-ion TFSI^- , les PLI Cx ne sont pas solubles ni dans le méthanol ni dans l'eau [111, 287].

L'ajout de dérivés de poly(éthylène glycol) (PEG) dans la solution oxydante a déjà été démontré comme bénéfique dans la polymérisation de l'EDOT par VPP [296, 297]. *Via* cet ajout, la morphologie des films résultants a été significativement modifiée, menant à des films plus uniformes et moins rugueux. Il est supposé que la présence de tels dérivés diminue d'une part la vitesse à laquelle l'oxydant forme des cristaux [298-300] et, d'autre part, complexe les ions Fe^{3+} ce qui diminue sa réactivité et mène à un meilleur contrôle de la polymérisation [301]. Par ailleurs, Fabretto *et al.* [302] ont montré que l'ajout d'un dérivé du PEG jouait

un rôle majeur lors des VPP sous vide. En effet, ceux-ci ont montré qu'un tel additif était une source d'eau nécessaire au mécanisme de polymérisation, celle-ci agissant comme un piègeur de protons, stabilisant ainsi la déprotonation des entités dimères, qui participent par la suite à la croissance de la chaîne de polymère (Figure 40).

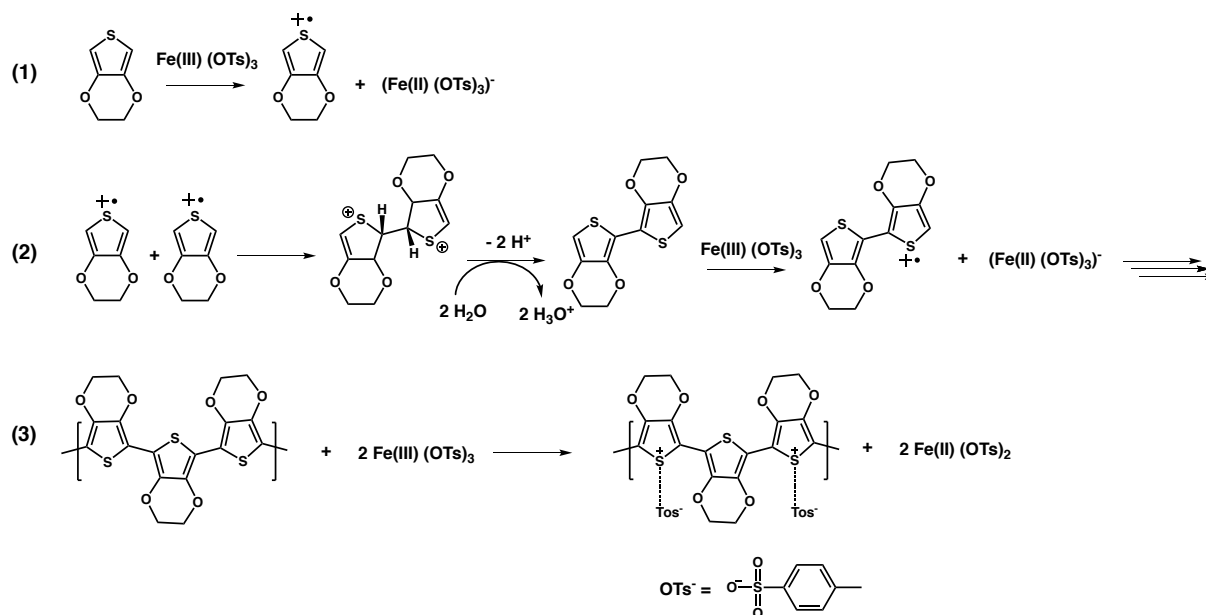


Figure 40 : Mécanisme proposé par [303] et [304] lors de la synthèse du PEDOT par VPP

Dans le cas d'une VPP à pression atmosphérique, le mécanisme de polymérisation peut prendre part en absence de dérivés du PEG, l'origine des molécules d'eau étant attribuée à l'humidité ambiante. Cependant, cette condition n'étant plus satisfaite dans le cas d'une VPP sous vide, les auteurs ont démontré qu'une formation de films de PEDOT est alors impossible sous vide et en absence de dérivé du PEG [302]. Pour qu'une formation de PEDOT ait lieu lors d'une VPP sous vide et en absence de PEG, une source d'eau additionnelle externe a dû être ajoutée, mettant ainsi en évidence à la fois le rôle de l'eau dans le mécanisme de polymérisation et également celui de dérivés du PEG dans sa contribution en molécules d'eau.

Bien que cette étude ait été menée sur le PEDOT, ses conclusions s'appliquent aux autres polymères hétérocycliques conjugués pouvant être synthétisés par VPP, dont le polypyrrole.

III.1.1. Synthèse d'électrodes de PPy + PLI Cx

Comparé aux électrodes de PPy + PLI C1 développées dans l'étude de Ponkratov *et al.* [228] qui ont été directement synthétisées et utilisées sur des substrats rigides en ITO, les films de PCE + PLI Cx élaborés dans le cadre de ce travail doivent d'une part pouvoir être décollés de leur substrat et d'autre part être

nécessairement autosupportés afin de les reporter de part et d'autre de la membrane centrale pour l'application visée.

Afin d'y parvenir, les conditions initiales de polymérisation du pyrrole ont été fixées à 25 °C pendant 2 h sous vide statique [228] puis l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée afin d'optimiser la conductivité électronique et les propriétés mécaniques des électrodes résultantes.

Les propriétés d'électrodes de PCE synthétisées par VPP peuvent être influencées par plusieurs conditions expérimentales telles que la température de polymérisation, la pression au sein de l'enceinte de polymérisation, la quantité d'additifs, le temps de polymérisation, etc. Cependant, dans le cadre de ce travail, cette étude s'est essentiellement concentrée sur trois paramètres :

- La vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge
- Le temps de polymérisation
- La température de polymérisation

L'influence de ces paramètres de synthèse a été étudiée sur des électrodes de PPy + PLI C1 puis les conditions optimisées ont été appliquées à des électrodes de PPy + PLI C4.

Pour chacun de ces paramètres, les épaisseurs des couches de polymère conducteur ont été mesurées grâce à un profilomètre Dektak 150 (Veeco) tandis que les conductivités électroniques ont été mesurées grâce à un dispositif 4 pointes (partie expérimentale). Enfin, leur morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1.1.a. Influence de la vitesse de dépôt

La Figure 41A représente l'évolution de l'épaisseur et de la conductivité électronique d'électrodes synthétisées par VPP (120 minutes à 25°C sous vide statique) en fonction de la vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge de la couche oxydante sur les substrats en verre. Comme attendu, plus cette vitesse augmente et plus l'épaisseur des films de PCE résultants diminue, évoluant de 2,4 µm à 500 rpm à 1,5 µm à 1500 rpm. En théorie, la conductivité électronique d'une couche homogène de PCE est indépendante de l'épaisseur de l'électrode. Dans la réalité, pour un même polymère conducteur, plus l'épaisseur augmente et plus sa conductivité électronique diminue du fait de l'apparition progressive de défauts au sein de la couche durant la polymérisation. Ici, il est surprenant de noter que c'est le comportement inverse à celui attendu qui est observé : la conductivité électronique diminue avec la diminution de l'épaisseur des couches de PPy + PLI C1. En effet, entre 500 et 800 rpm, la conductivité électronique diminue de 1,18 à 0,35 S/cm puis atteint ce qui semble être un palier de conductivité électronique autour de 0,57 S/cm pour une vitesse de rotation

de 1500 rpm. Sur les images MEB correspondantes (Figure 41B et C) on remarque que les électrodes de 1,5 μm d'épaisseur présentent plus de défauts (fissures) que celles de 2,4 μm . Cela semble donc indiquer que pour ces conditions de temps et de température de VPP (120 min à 25 °C), la percolation des domaines de PPy dans l'ensemble de l'électrode est facilitée par une épaisseur de couche suffisante [305]. En conséquence, la vitesse de dépôt de la couche oxydante a par la suite été fixée à 500 rpm.

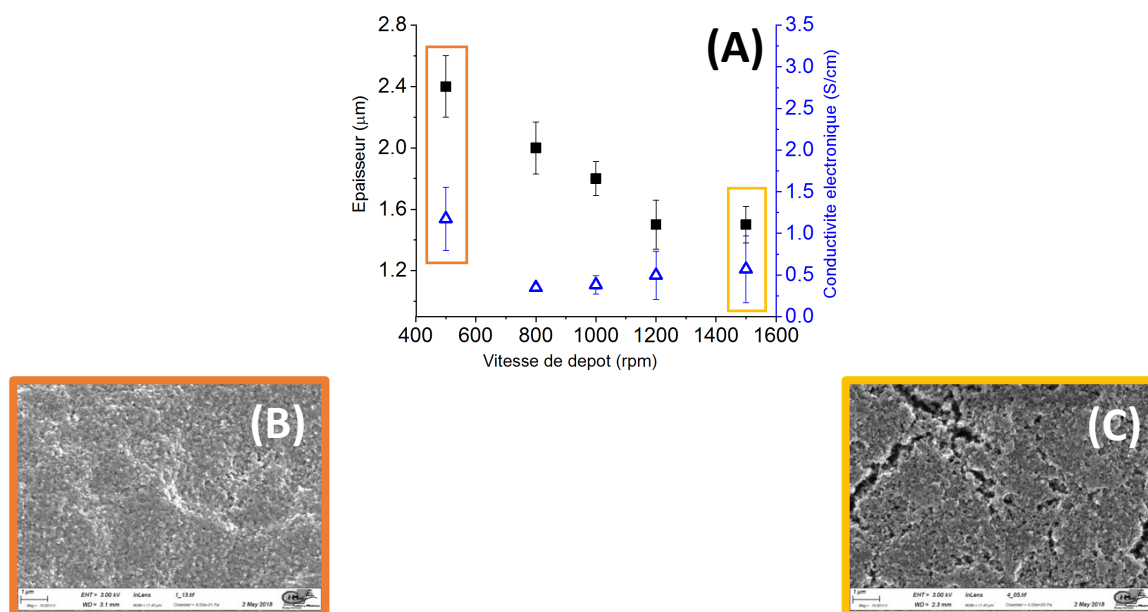


Figure 41 : (A) Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PPy + PLI C1 en fonction de la vitesse de dépôt de la couche oxydante (vide statique, 120 min, 25 °C); (B) Image MEB x 10 000 d'électrodes de 2,4 μm et (C) Image MEB x 10 000 d'électrodes de 1,5 μm sur substrat en verre

III.1.1.b. Influence de la température de VPP

La Figure 42A représente l'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PPy + PLI C1 en fonction de la température de VPP. Avec l'augmentation de la température de polymérisation de 22 à 25 °C, l'épaisseur des électrodes augmente de 2,3 à 2,8 μm puis reste constante jusque 30 °C. En revanche, dans le même temps, la conductivité électronique diminue de 1 à 0,15 S/cm. Avec l'augmentation de la température, la concentration en vapeurs de pyrrole ainsi que la cinétique de polymérisation augmentent et il est donc probable que ces deux facteurs mènent à l'obtention de chaînes de PPy plus courtes et/ou à une augmentation du désordre morphologique, menant ainsi à une diminution de la conductivité électronique du PPy. Cette hypothèse est cohérente avec les images MEB correspondantes (Figure 42B et C) montrant un film de PCE plus compact et homogène lorsque la synthèse est réalisée à 22 °C, plutôt qu'à 30 °C.

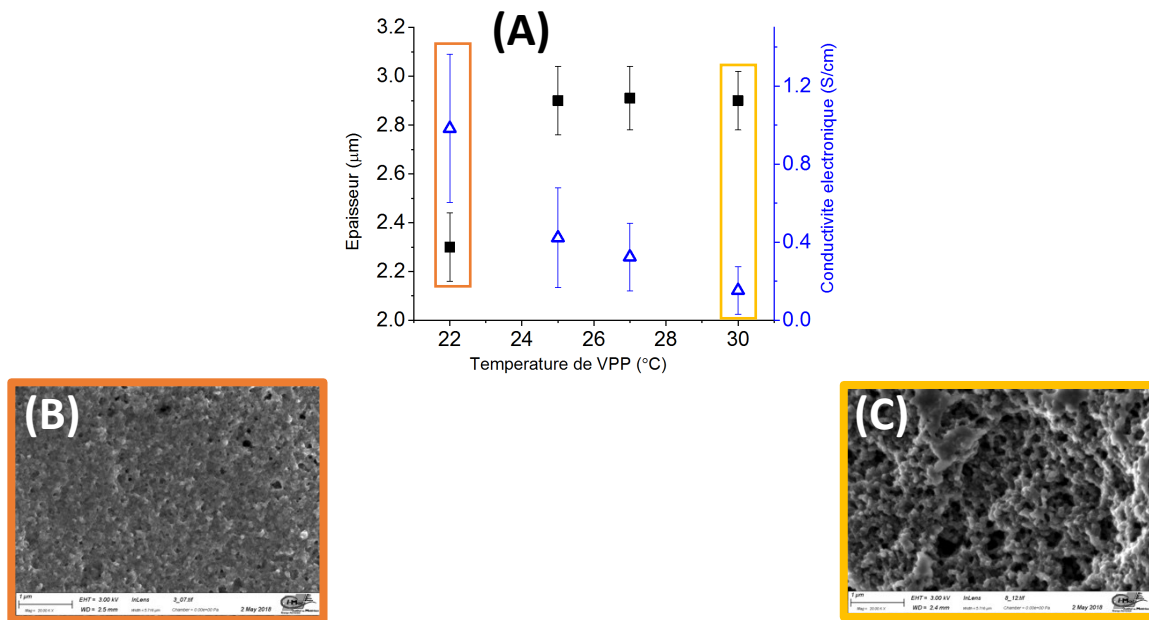


Figure 42 : (A) Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PPy + PLI C1 en fonction de la température de VPP (vide statique, 500 rpm, 120 min) ; (B) Image MEB x 10 000 pour T = 22 °C et (C) Image MEB x 10 000 pour T = 30 °C sur substrat en verre

III.1.1.c. Influence du temps de VPP

La Figure 43A représente l'évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PPy + PLI C1 en fonction du temps de VPP à 22°C, toujours pour une vitesse de rotation de 500 rpm lors de l'induction centrifuge. L'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur suit deux régimes. En effet, entre 90 et 120 min la conductivité électronique reste stable à 1,1 S/cm pour 2,4 µm d'épaisseur. En revanche, entre 120 et 150 min la conductivité électronique ainsi que l'épaisseur des couches de PCE augmente significativement et atteint 2,7 S/cm et 4,87 µm d'épaisseur. Entre 150 et 180 min, les valeurs de conductivité électronique ainsi que de l'épaisseur des couches semblent redevenir stable. Ali *et al.* [289] ont également mis en évidence ce phénomène en montrant que l'épaisseur et la conductivité électronique d'électrodes synthétisées *via* du Fe(OTs)₃ augmentaient avec le temps, jusqu'à atteindre un plateau, traduisant une consommation totale en oxydant. Sur les images MEB correspondantes (Figure 43B et C), on s'aperçoit que, comparé à un temps de VPP de 90 min, la couche de PCE est plus dense après 180 min de VPP. Ce comportement de type « percolation », dans lequel la conductivité augmente soudainement avec l'augmentation de l'épaisseur indique que la formation du film n'est pas homogène et est le résultat de la coalescence de grains individuels en un réseau connecté [306]. En conséquence, le temps de polymérisation a été fixé à 2h30 (150 min), celui-ci semblant suffisant pour permettre la percolation des grains de PCE.

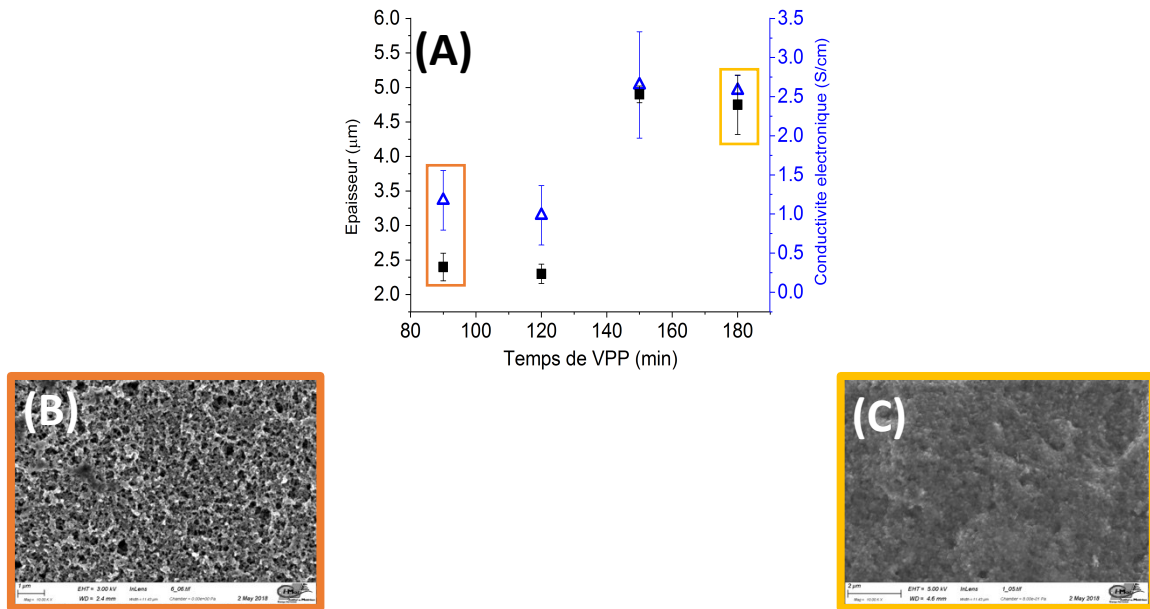


Figure 43 : (A) Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PPy + PLI C1 en fonction du temps de VPP (vide statique, 500 rpm, 22 °C) ; (B) Image MEB x 10 000 pour t = 90 min et (C) Image MEB x 10 000 pour t = 180 min sur substrat en verre

En conclusion, via un choix approprié de conditions de synthèse (vide statique, 500 rpm, 22 °C, 150 min), il a été possible de synthétiser des électrodes de PPy + PLI C1 homogènes, assez robustes et épaisses pour être lavées dans un bain MeOH / H₂O (1 : 1 vol.) puis manipulées. Il n'a pas été possible de laver ces électrodes dans un bain d'alcool seulement, MeOH, EtOH ou BuOH, ceux-ci menant systématiquement à la destruction des films de PCE. Il est probable que cette instabilité structurelle soit due à la formation de chaînes de polymères courtes (oligomères) et/ou à un faible degré d'enchevêtrement des chaînes de PPy. Brooke *et al.* ayant par ailleurs déjà souligné la difficulté à élaborer des films de PPy qui ne se désintègrent pas lors de l'étape de lavage du fait d'une interaction entre les chaînes de PPy insuffisante pour empêcher la fragmentation des films [307].

Les conditions optimisées de synthèse ont mené à des électrodes ayant une conductivité électronique de 2,5 S/cm et de 5 µm d'épaisseur (PPy + PLI C1). En appliquant les conditions optimisées à des systèmes contenant le PLI C4, des électrodes PPy + PLI C4 présentant une conductivité de 16 S/cm et une épaisseur de 4,8 µm ont été obtenues. Les valeurs obtenues pour ces films composites PPy + PLI Cx sont inférieures mais du même ordre de grandeur que pour des films composés uniquement de PPy. Par exemple, Winther-Jensen *et al.* ont pu obtenir, par VPP, des films de PPy avec une conductivité électronique de 45 S/cm pour une épaisseur d'environ 1 µm [308] tandis que Brooke *et al.* ont reporté 55 S/cm [307] puis 80 S/cm [309]. En revanche, Subramanian *et al.* ont reporté 200 S/cm pour ce même PCE en 2009 [288] ce qui est la conductivité électronique la plus élevée reportée pour le PPy dans la littérature.

Enfin, même après optimisation de certains des paramètres de synthèse, les conductivités électroniques de ces électrodes PPy + PLI Cx restent faibles par rapport à ce qu'il est possible d'obtenir avec d'autres PCE, et notamment avec le PEDOT.

III.1.2. Synthèse d'électrodes de PEDOT + PLI Cx

Afin de tenter d'obtenir des électrodes possédant une conductivité électronique plus élevée, une seconde famille d'électrodes à base de PEDOT + PLI Cx a été synthétisée et est décrite dans cette section.

Par rapport aux conditions de VPP du pyrrole, les composés contenus dans la solution oxydante sont identiques (oxydant $\text{Fe}(\text{OTs})_3$, dérivé du PEG et PLI Cx), mais leur *ratio* a été modifié. Cette nouvelle composition est détaillée en annexe II.3. La quantité d'oxydant a été augmentée de 21,5 à 30 % en masse ce qui devrait faciliter la percolation des chaînes de PCE, Ali *et al.* ayant montré que l'épaisseur et la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT synthétisées par VPP étaient dépendantes de la concentration en FeCl_3 [310]. Par ailleurs, la quantité en acétonitrile a également été diminuée de 29 % en masse afin de limiter la dilution de la solution oxydante. Cette diminution de la teneur en acétonitrile devrait par ailleurs mener à une augmentation de la viscosité de la solution oxydante, permettant d'augmenter la vitesse de rotation lors de la phase d'enduction centrifuge et obtenir ainsi des couches plus homogènes.

De plus, en 2004, Winther-Jensen *et al.* [311] ont montré que l'acidité d'une solution de $\text{Fe}(\text{OTS})_3$ à 40 % en masse dans le butanol pouvait être un facteur critique dans le contrôle de la polymérisation de l'EDOT par VPP ($\text{pH} < 1$). Afin de vérifier cette hypothèse, ceux-ci ont ajouté une base faible (pyridine) à la solution oxydante afin d'augmenter son pH (rapport molaire pyridine : $\text{Fe}(\text{OTS})_3 = 1 : 2$). En augmentant le pH de la solution oxydante, la réactivité du Fer (III) est alors diminuée [312] ce qui mène à des vitesses de polymérisation plus lentes et donc à de meilleures conductivités électroniques [313]. Grâce à l'utilisation de la pyridine, les auteurs ont reporté l'obtention d'électrodes ayant une conductivité électronique supérieure à 1000 S/cm. Ceux-ci ont également mis en évidence que l'acidité trop élevée de la solution oxydante n'est pas seule responsable du manque de contrôle de la polymérisation et qu'une réaction secondaire prend part, bien que le mécanisme ne soit pas encore totalement compris. Plus récemment, en 2017, Shi *et al.* [314] ont reporté une seconde méthode pour diminuer la réactivité du Fer (III). Pour y parvenir, les auteurs ont développé un oxydant à base de Fer (III) dodecylbenzenesulfonate. L'acide de cet anion a la particularité d'avoir un pK_a plus faible que celui du sulfonate (respectivement - 0,45 et - 2,8). Par conséquent, la basicité associée à ce contre-ion (qui agit par la suite comme dopant) permet de mieux contrôler la polymérisation sans avoir à rajouter d'additif. De cette façon, les auteurs ont pu obtenir des films de PEDOT synthétisés par VPP de 1100 S/cm pour 1,79 μm d'épaisseur.

Par conséquent, afin de diminuer la réactivité de l'oxydant dans cette étude, de la pyridine a également été ajoutée à la solution oxydante dans les mêmes proportions que Winther-Jensen [311].

Par ailleurs, la composition de la solution oxydante ainsi que les conditions expérimentales ne sont pas les seuls paramètres qui peuvent influencer sur la conductivité électronique d'électrodes synthétisées par VPP. En effet, une brève étude réalisée dans le cadre de ce travail et reportée en annexe II.4 a montré une influence du montage expérimental sur la conductivité électronique selon que seuls les substrats soient portés à $T = T_{VPP}$ ou qu'en tout point de l'enceinte, le vide et la température soient maîtrisés. Le montage expérimental finalement retenu est représenté en Figure 44, celui-ci permettant l'obtention d'électrodes à la fois plus conductrices et plus reproductibles du fait d'une distribution homogène en vapeurs d'EDOT [315]. Pour tenir compte de la viscosité plus importante de la solution par rapport à l'étude précédente, la solution oxydante a été déposée à 800 rpm sur un substrat en verre qui a ensuite été exposé à des vapeurs d'EDOT. Les substrats sont portés à $T = T_{VPP}$ en les insérant dans une enceinte Vacuo-Temp dont la température de la plaque est contrôlée. Cette enceinte est ensuite mise sous vide dynamique pendant 3 min, puis sous vide statique et finalement insérée dans une étuve qui est, elle aussi, portée à $T = T_{VPP}$ afin d'homogénéiser la température des parois de l'enceinte dans laquelle la VPP prend part.

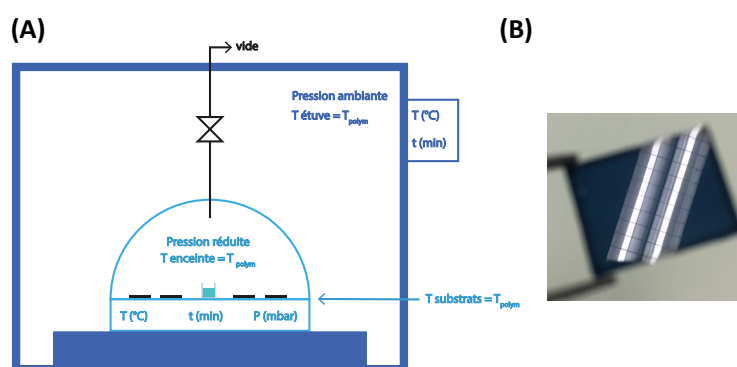


Figure 44 : (A) Représentation schématique du montage expérimental de VPP sous vide optimisé et (B) photographie d'une électrode de PEDOT + PLI C1

Les conditions de polymérisation ont été fixées à $T_{VPP} = 40$ °C pendant 1 h sous vide statique [316]. Le Tableau 4 résume la conductivité électronique d'électrodes à base de PEDOT + PLI Cx réalisées en absence (résultats détaillés en annexe II.5) ou en présence de pyridine (rapport molaire pyridine : Fe(OTs)₃ = 1 : 2).

Tableau 4 : Conductivité électronique (σ) et épaisseur (Ép.) d'électrodes à base de PEDOT en fonction de la composition de la solution oxydante et du PLI Cx incorporé (800 rpm, 1h, 40 °C, vide statique)

Composition solution oxydante	PEDOT		PEDOT + PLI C1		PEDOT + PLI C4	
	σ (S/cm)	Ép. (μm)	σ (S/cm)	Ép. (μm)	σ (S/cm)	Ép. (μm)
en absence de pyridine	---	---	233	4,21	251	4,09
en présence de pyridine	982	0,6	1437	1,5	1843	1,6

Premièrement, quelle que soit la composition de la solution oxydante, les films de PCE résultants présentent tous des propriétés mécaniques suffisantes pour subir une étape de lavage dans un bain de méthanol sans dégradation de ceux-ci.

Les conductivités électroniques obtenues en absence de pyridine sont respectivement de 233 et 251 S/cm pour des électrodes de PEDOT + PLI C1 et PLI C4. Pour des mêmes conditions de temps et de température, Ponkratov *et al.* ont reporté une conductivité électronique de 50 S/cm pour des électrodes de PEDOT + PLI C1 [228] ce qui confirme donc le bénéfice apporté par la modification de la composition de la solution oxydante dans ce travail. Lorsque de la pyridine est ajoutée à la solution oxydante, la conductivité électronique des électrodes de PEDOT + PLI Cx augmente significativement. En effet, pour des électrodes de PLI + C4 par exemple, celle-ci augmente de 251 S/cm (4,09 μm) à 1843 S/cm (1,6 μm) ce qui souligne l'intérêt d'un tel ajout dans la solution oxydante. Dans le même temps, la diminution significative de l'épaisseur des électrodes semble confirmer une diminution de la cinétique de polymérisation du fait de l'ajout de pyridine dans la solution oxydante. Une explication du mécanisme qui mène à cette augmentation de la conductivité électronique en présence de pyridine a été apportée par Winther – Jensen *et al.* et repose sur l'inhibition d'un phénomène de clivage des cycles dioxyéthylène par des ions H_3O^+ [311].

Par ailleurs, comme dans le cas des électrodes de PPy + PLI Cx, la conductivité électronique des électrodes à base de PLI C4 est systématiquement plus élevée que celles à base de PLI C1.

Enfin, en absence de PLI Cx dans la solution oxydante, la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT synthétisées en présence de pyridine est de 982 S/cm pour 0,6 μm d'épaisseur. De ce fait, bien qu'introduits au sein de l'électrode afin de faciliter le processus redox lors de l'actionnement, il apparaît donc que la présence de ces PLI Cx dans la solution oxydante soit bénéfique à l'obtention de hautes conductivités électroniques. Étant donné que la chaîne principale de ces PLI Cx est à base de motifs éthylène glycol, une hypothèse serait que ceux-ci jouent le même rôle que des dérivés du PEG dans le mécanisme de polymérisation par VPP. En revanche, cela n'explique pas les différences de conductivité électronique qui sont observées entre l'ajout de PLI C1 ou de PLI C4 dans le PCE considéré.

La Figure 45 donne l'évolution, dans le détail, de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT + PLI Cx synthétisées en présence de pyridine en fonction de la vitesse de dépôt de la solution oxydante. Quelle que soit l'épaisseur de la couche de PCE, la conductivité électronique des films résultants reste relativement stable, celle-ci variant respectivement autour de 1400 S/cm et 1700 S/cm pour les électrodes à base de PLI C1 et de PLI C4. En revanche, et comme attendu, à mesure que la vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge augmente, l'épaisseur des électrodes diminue. Pour les électrodes de PEDOT + PLI C1 celle-ci varie de 1,5 μm pour 800 rpm, à 0,4 μm pour 3500 rpm.

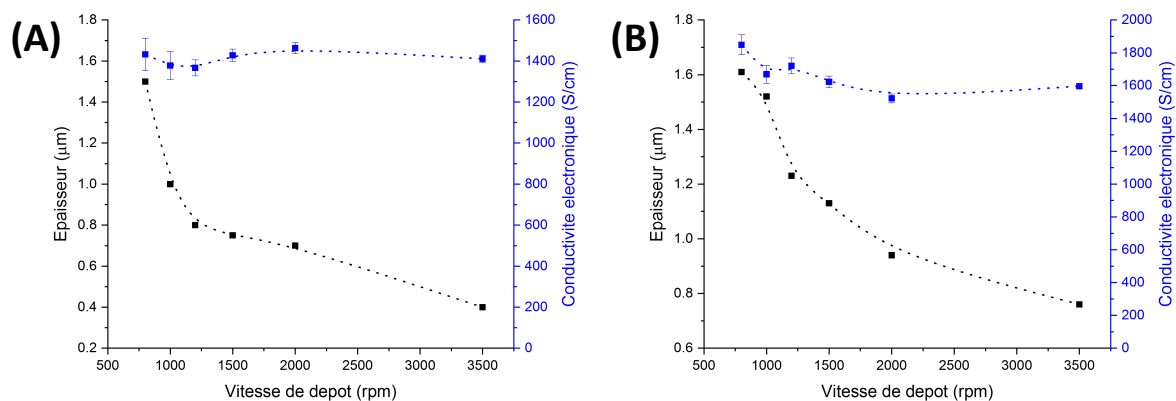


Figure 45 : Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de (A) PEDOT + PLI C1 et (B) PEDOT + PLI C4 synthétisées en présence de pyridine en fonction de la vitesse de dépôt de la solution oxydante (1h, 40 °C, vide statique)

Comme mentionné précédemment, la conductivité électronique reste stable indépendamment de l'épaisseur de la couche considérée. L'évolution de celle-ci ne présente donc pas le même comportement que celui observé dans le cas du PPy et pour lequel l'augmentation de l'épaisseur permettait une meilleure percolation des chaînes en minimisant l'impact des inhomogénéités ou fissures locales. Cette évolution ne présente pas non plus de diminution de la conductivité électronique avec l'augmentation de l'épaisseur, généralement attribuée à l'apparition progressive de défauts structuraux dans les chaînes de PCE à mesure que l'épaisseur de la couche de PCE augmente. Ce comportement traduit donc un contrôle satisfaisant du processus de VPP dans les conditions choisies.

La Figure 46 représente les images MEB d'électrodes de PEDOT + PLI C1 en présence de pyridine (vide statique, 1h, 40 °C). Sur ces images, il apparaît clairement que les électrodes synthétisées en présence de pyridine présentent une morphologie homogène, compacte ainsi qu'une absence de défauts.

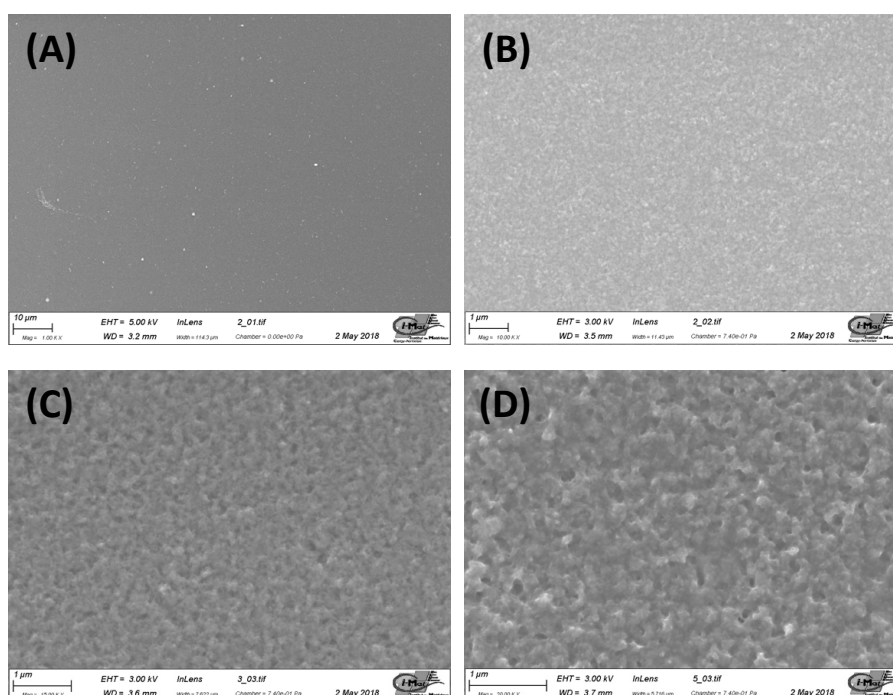


Figure 46 : Images MEB (A) x 1 000, (B) x 5 000, (C) x 10 000 et (D) x 20 000 d'électrodes de PEDOT + PLI C1 synthétisées par VPP en présence de pyridine (vide statique, 1h, 40 °C) sur substrat en verre

En conclusion, *via* une modification de la composition de la solution oxydante (concentration en oxydant + ajout de pyridine) et un choix approprié des conditions de synthèse (800 rpm, 1h, 40 °C, vide statique), il a été possible d'élaborer des électrodes de PEDOT + PLI Cx qui s'inscrivent parmi les conductivités électroniques les plus élevées reportées dans la littérature pour des électrodes à base de PCE d'épaisseur micrométrique. Ces électrodes devraient permettre d'améliorer les temps de réponse vis-à-vis des électrodes de PPy + PLI Cx développées précédemment.

IV. Élaboration d'actionneurs *tout-solides*

Afin d'élaborer des actionneurs tricouches, les électrodes de PCE + PLI Cx ont ici été reportées manuellement de part et d'autre d'une membrane PLI PI.

La membrane PLI PI a été mise en forme par évaporation du solvant (casting). Pour cela, le PLI PI a été solubilisé dans la tétraméthylurée (TMU) (rapport 1 : 58 en masse) pendant 5 jours à 70 °C et cette solution a ensuite été évaporée dans un moule en Teflon® à 50 °C. Enfin, afin d'éliminer la TMU résiduelle présente

dans la membrane, celle-ci a été séchée à 70 °C sous vide dynamique pendant 15 jours. Après séchage, des membranes autosupportées d'environ 170 µm d'épaisseur sont obtenues.

Le Tableau 5 résume les propriétés des électrodes optimisées développées dans le chapitre précédent et qui seront utilisées ici dans l'élaboration d'actionneurs tricouches.

Tableau 5 : Résumé des propriétés des électrodes à base de PPy + PLI Cx et de PEDOT + PLI Cx

	Électrodes de PPy		Électrodes de PEDOT	
	PPy + PLI C1	PPy + PLI C4	PEDOT + PLI C1	PEDOT + PLI C4
σ (S/cm)	2,5	16	1437	1843
Épaisseur (µm)	5	4,8	1,5	1,6

Afin d'assurer l'adhésion entre les couches de PCE et la membrane centrale, les PLI Cx ont également été utilisés comme « colle conductrice ionique » du fait de leur pouvoir collant. Pour cela, selon la nature du PLI Cx incorporé dans les électrodes, une solution de PLI Cx dans l'acétone (1 : 1 en masse) a été pulvérisée *via* l'utilisation d'un aérographe (débit volumique de 120 NI/h) sur chaque face de la membrane PLI PI préalablement mise en forme ($\approx 170 \mu\text{m}$) (Figure 47A). L'acétone résiduel a ensuite été évaporé à l'air libre pendant 60 min. Enfin, les électrodes ont été reportées manuellement de part et d'autre de la membrane centrale (Figure 47B et C). Pour chaque famille d'électrode (PPy ou PEDOT), deux types d'actionneurs de dimensions 15 x 5 mm ont été élaborés en fonction du PLI Cx (PLI C1 ou C4) introduit dans l'électrode.

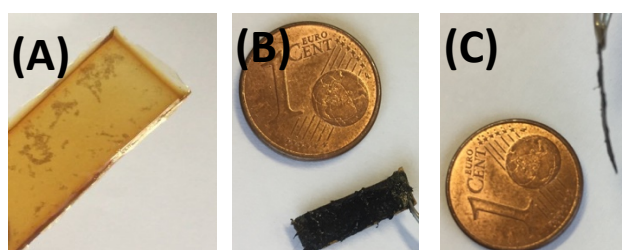


Figure 47 : Photographies (A) d'une membrane PLI polyimide après mise en forme ($\approx 170 \mu\text{m}$), (B) d'un actionneur de face et (C) d'un actionneur de profil

La déformation en flexion des actionneurs a été suivie grâce à un LASER ILD 1401-5 (micro-epsilon), après application de créneaux rectangulaires de potentiel. Afin de normaliser les potentielles différences de dimensions entre les actionneurs, leur déformation résultante (en mm) a ensuite été convertie en calculant

la différence de déformation ($\Delta\epsilon$ en %) entre les deux électrodes de l'actionneur en utilisant la formule de Sugino [317] (partie expérimentale).

IV.1. Actionneurs à base de PLI polyimide / PPy + PLI Cx

Dans le cas des actionneurs à base de PPy, des créneaux de +/- 1,75 V ont été appliqués pendant 20 min (Figure 48). Lors de l'application d'une différence de potentiel (ddp), les systèmes montrent une réponse électrochimique typique d'actionneurs ioniques à base de PCE. Bien que par chronoampérométrie il ne soit pas possible d'obtenir des informations sur la nature faradique et/ou capacitive des procédés mis en jeu, cette réponse démontre que l'utilisation de la membrane centrale PLI, sans électrolyte liquide, permet comme attendu d'assurer la conduction ionique entre les deux électrodes de PCE et donc d'obtenir un dispositif électrochimique *tout-solide*.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que, quel que soit le système considéré, une réponse électromécanique réversible est observée, confirmant ainsi la possibilité de développer des actionneurs tricouches *tout-solides* à base de polymères conducteurs électroniques et de polymères liquides ioniques. Selon le PLI incorporé dans l'électrode, la différence de déformation des électrodes atteint 0,94 % (PPy + PLI C1) et 1,8 % (PPy + PLI C4) en 20 min d'actionnement. Cependant, même après 20 min d'actionnement, une valeur plateau de déformation pour ces deux actionneurs n'est toujours pas atteinte ce qui reflète des systèmes électrochimiques particulièrement lents.

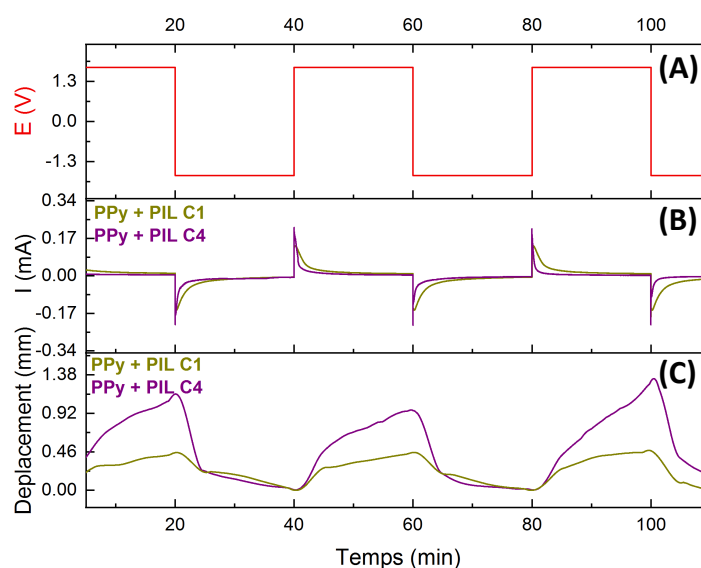


Figure 48 : (A) Évolution du potentiel appliqué, (B) de l'intensité et (C) du déplacement (mm) à $L = 3$ mm d'actionneurs PIL PI / PPy + PLI Cx (vide statique, 500 rpm, 150 min, 22 °C) en fonction du temps

IV.2. Actionneurs à base de PLI polyimide / PEDOT + PLI Cx

Le même procédé de fabrication de dispositifs tricouches décrit dans la section précédente a été appliqué à l'élaboration d'actionneurs ayant la même membrane centrale PLI PI mais des électrodes de PEDOT + PLI Cx. La Figure 49 représente une image MEB de la section d'un actionneur PLI polyimide / PEDOT + PLI C1 et permet de mettre en évidence la structure tricouche de ces dispositifs. Sur cette image MEB, les électrodes et la membrane centrale PLI PI font respectivement 1,35 et 190 μm d'épaisseur.

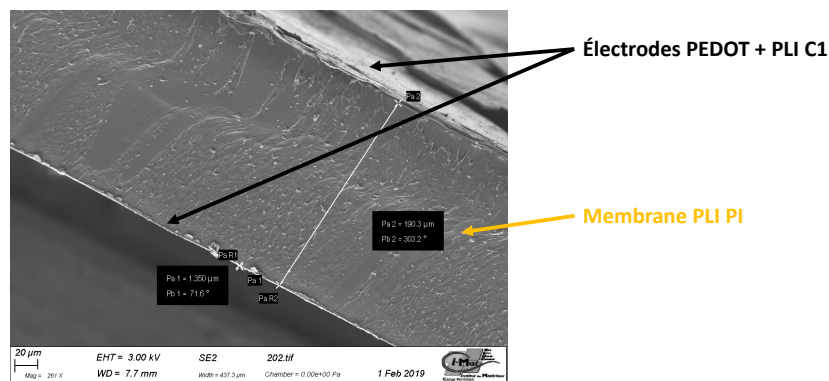


Figure 49 : Image MEB x 260 de la tranche d'un actionneur tricouche PLI PI / PEDOT + PLI C1 (vide statique, 800 rpm, 1h, 40 °C en présence de pyridine)

La Figure 50 représente les déplacements de ces actionneurs pour des créneaux de potentiels appliqués de +/- 2V pendant $t = 5$ min. Bien que les temps d'actionnement soient quatre fois plus courts comparés aux actionneurs PPy + PLI Cx, l'utilisation d'électrodes de PEDOT + PLI Cx mène à des différences de déformation plus importantes. En effet, après 5 min d'actionnement, des différences de déformation ($\Delta\epsilon$) de 2,5 % (PEDOT + PLI C1) et de 3,2 % (PEDOT + PLI C4) sont observées. Les différences de temps de réponse entre ces différents systèmes seront discutées dans la partie discussion de ce chapitre.

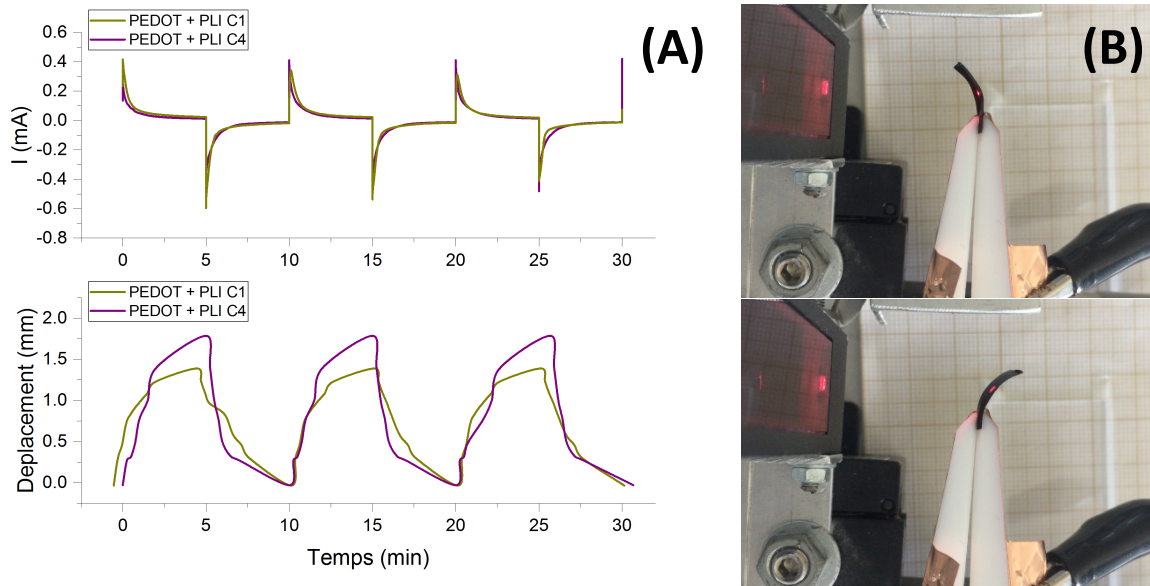


Figure 50 : (A) Évolution de l'intensité et du déplacement à $L = 3$ mm d'actionneurs à base de PEDOT + PLI Cx en fonction du temps pour $E = \pm 2$ V et (B) Photographies d'actionneurs PEDOT + PLI C4 pour $\Delta t = 5$ min pour $E = \pm 2$ V

V. Discussions

Quelle que soit la famille d'actionneur considérée (PPy ou PEDOT + PLI Cx), l'électrode de travail présente une expansion de son volume lorsque celle-ci est oxydée. En d'autres termes, cela traduit le fait qu'au fur et à mesure que le PCE s'oxyde, des anions TFSI⁻ viennent s'insérer entre les chaînes de PCE afin de compenser la création de charges positives et ainsi assurer l'électro-neutralité du système. L'observation d'un mécanisme d'actionnement gouverné par un anion est cohérente avec la composition de ces systèmes puisque quelle que soit la couche considérée (membrane centrale ou électrode), il n'y a qu'un seul type d'ion libre : l'anion TFSI⁻. Le facteur de couplage électromécanique α , appelé rapport déformation / charge ($\Delta\epsilon/\rho$) a été calculé pour chaque type d'actionneur. Ce rapport représente la variation de volume élémentaire d'une électrode de PCE par charge électrique échangée, cette dernière étant calculée *via* l'intégration du courant au cours du temps lors de l'application d'une ddp aux bornes de l'actionneur. En moyenne, le facteur α a été mesuré à $2,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C} \pm 0,09 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ pour les deux systèmes considérés (PPy + PLI Cx et PEDOT + PLI Cx). Ce paramètre semble donc constant ce qui est attendu dans la mesure où celui-ci dépend principalement de l'ion (et de l'électrolyte lorsque présence de celui-ci) responsable de l'actionnement.

La Figure 51 représente les voltampérogrammes des actionneurs à base de PPy et de PEDOT selon la nature du PLI incorporé dans les électrodes (PLI C1 ou PLI C4).

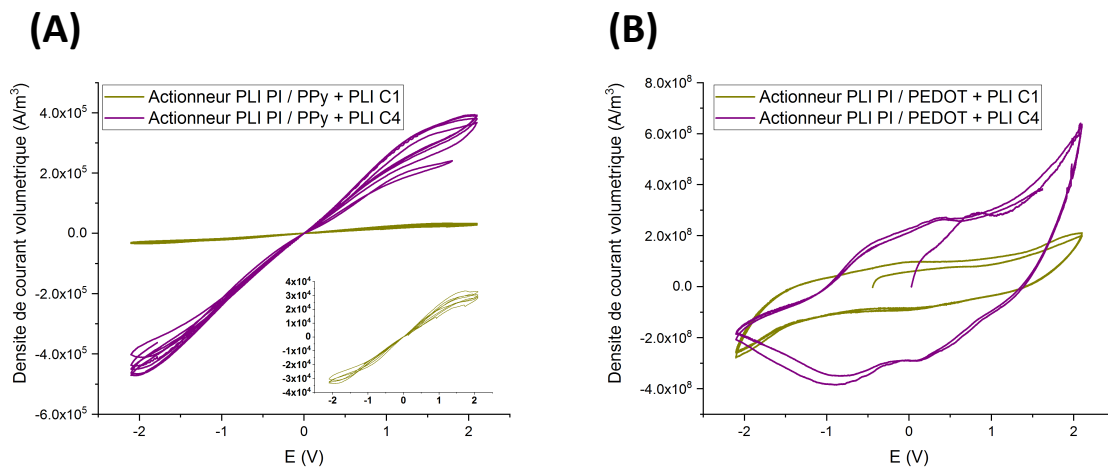


Figure 51 : Voltampérogrammes d'actionneurs à base de (A) PPy + PLI Cx (2 mV/sec) et (B) PEDOT + PLI Cx (5 mV/sec)

Bien que les actionneurs à base de PPy présentent tous les deux une réponse très résistive, caractéristique d'une faible électro-activité, il apparaît cependant que les électrodes à base de PPy + PLI C4 possèdent une électro-activité plus importante que ceux à base de PPy + PLI C1 ce qui explique l'écart observé de différence de déformation entre ces deux systèmes pour un même temps d'actionnement. Un faible épaulement est par ailleurs à noter autour de +1 V, caractéristique d'un processus redox présent, bien que peu prononcé. Concernant les actionneurs à base de PEDOT, on remarque que ceux-ci sont nettement plus électro-actifs que ceux à base de PPy et présentent un comportement redox plus défini expliquant l'actionnement plus efficace observé. Là encore, les systèmes à base de PLI C4 présentent une réponse supérieure à celle de ceux à base de PLI C1. Du fait que la nature de la membrane centrale soit identique quel que soit l'actionneur considéré, les différences de vitesses d'actionnement sont donc ici gouvernées uniquement par la nature des électrodes mises en jeu. Plusieurs contributions sont ici à différencier. Tandis que la vitesse d'actionnement est majoritairement gouvernée par la conductivité électronique et la conductivité ionique au sein des électrodes, la différence de déformation $\Delta \epsilon$ est, elle, gouvernée par leur densité de charge volumique.

En effet, une conductivité électronique plus élevée des électrodes leur permet d'avoir un transport de charge considérablement plus rapide le long de l'actionneur ce qui favorise une flexion plus importante et explique la différence observée entre les actionneurs à base d'électrodes peu conductrices de PPy ou d'électrodes très conductrices de PEDOT.

De même, la nature du PLI utilisé au sein d'une même famille d'électrodes influence grandement la réponse électrochimique et électromécanique des dispositifs. Cette observation résulte probablement du fait des effets combinés d'une conductivité électronique systématiquement supérieure pour les électrodes intégrant

le PLI C4 par rapport à celle intégrant PLI C1, et de la conductivité ionique supérieure du PLI C4 par rapport au PLI C1, facilitant le transport des ions au sein des électrodes.

Concernant la densité de charge volumique, une valeur plus élevée traduit une incorporation plus importante de charges électroniques au sein de l'électrode. Chaque charge électronique étant compensée par une charge ionique, une quantité plus importante de contre-ions est donc mise en jeu durant le processus redox du PCE ce qui mène à des différences de déformation plus importantes. Dans le cas des électrodes de PEDOT + PLI Cx par exemple, $\Delta\varepsilon$ augmente de 2,5 % à 3,2 % après $t = 5$ min lorsque les propriétés électrochimiques des électrodes varient de $\sigma = 1437$ S/cm et $\rho = 1,1 \cdot 10^{+8}$ C/m³ (PEDOT + PLI C1) à 1843 S/cm et $\rho = 1,3 \cdot 10^{+8}$ C/m³ (PEDOT + PLI C4).

En résumé, outre la preuve de concept de l'élaboration d'actionneurs électrochimiques *tout-solides*, ces résultats mettent en évidence, pour une même membrane conductrice ionique, l'influence majeure qu'ont les propriétés des électrodes sur les performances électrochimiques (comportement redox) et électromécaniques (vitesse et amplitude de déformation) des actionneurs résultants. Ils démontrent donc la nécessité de considérer à la fois le développement de membranes PLI présentant une conductivité ionique élevée mais également le développement d'électrodes de PCE hautement conductrices et électroactives.

VI. Conclusions

En conclusion, ce chapitre décrit l'utilisation d'une membrane polymère liquide ionique (c'est-à-dire, sans liquide ionique exogène) comme membrane centrale dans des dispositifs électrochimiques *tout-solides* tels que les actionneurs ioniques. Cette membrane, qui a été développée à l'INEOS RAS, au LIST et à l'IMP présente la particularité de posséder à la fois des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être élaborée sous forme de film autosupporté et également une conductivité ionique élevée à température ambiante ($\sigma = 1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm).

Dans un second temps, des électrodes composites à base PCE + PLI Cx ont été élaborées par polymérisation en phase vapeur. Pour cela, une seconde famille de PLI à base de poly(épichlorohydrine-co-oxyde d'éthylène) a été synthétisée. Tandis que la synthèse du PLI C1 avait déjà été décrite dans la littérature, le développement dans le cadre de ces travaux d'un second PLI avec une chaîne butyle (PLI C4) a permis d'augmenter la conductivité ionique de ces PLI de $8,4 \cdot 10^{-7}$ S/cm à $5,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 25 °C. Par la suite, en incorporant ces PLI Cx à une solution oxydante, des électrodes composites de PCE + PLI Cx ont pu être obtenues par VPP. En

optimisant le choix du monomère hétérocyclique (pyrrole ou EDOT) et la composition de la solution oxydante, la conductivité électronique des électrodes résultantes a pu être améliorée de 16 S/cm (PPy + PLI C4) à 1843 S/cm (PEDOT + PLI C4). En particulier, la conductivité des électrodes de PEDOT + PLI Cx les classe parmi les plus hautes valeurs de conductivité électronique reportées dans la littérature pour des électrodes synthétisées par VPP. De ce fait, celles-ci peuvent être des candidates idéales pour des applications électrochimiques autres que les actionneurs à base de polymères conducteurs.

Enfin, la preuve de concept d'actionneurs *tout-solides* à base de polymères conducteurs électroniques et de polymères liquides ioniques a été apportée ce qui a mené à la publication des premiers actionneurs de ce type décrits dans la littérature [318].

La Figure 52 représente la comparaison des performances en actionnement entre les dispositifs décrits dans ce chapitre et celui d'Evans [230], qui est également un actionneur ionique *tout-solide*. Une comparaison avec les dispositifs de Watanabe *et al.* [229] n'a pas pu être réalisée du fait de données manquantes sur l'épaisseur des membranes pour calculer la différence de déformation des actionneurs résultants. Quelle que soit la nature des électrodes (PPy ou PEDOT + PLI Cx), les différences de déformation reportées dans ce travail sont au moins équivalentes à celles reportées par Evans (PPy + PLI C1, $\Delta\varepsilon = 0,84\%$) et jusqu'à plus de 3 fois supérieures (PEDOT + PLI C4, $\Delta\varepsilon = 3,2\%$). Cependant, il est à noter que le système reporté par Evans possède des vitesses de réponse plus élevées que ceux décrits dans ce travail. En effet, ceux-ci ont une différence de déformation maximum de 0,87 % pour 2 min d'actionnement dont environ la moitié ($\Delta\varepsilon = 0,4\%$) est obtenue en 5 sec seulement tandis que les dispositifs décrits dans ce chapitre n'ont toujours pas atteint leur déformation maximale après 5 min (PEDOT + PLI Cx) et 20 min d'actionnement (PPy + PLI Cx).

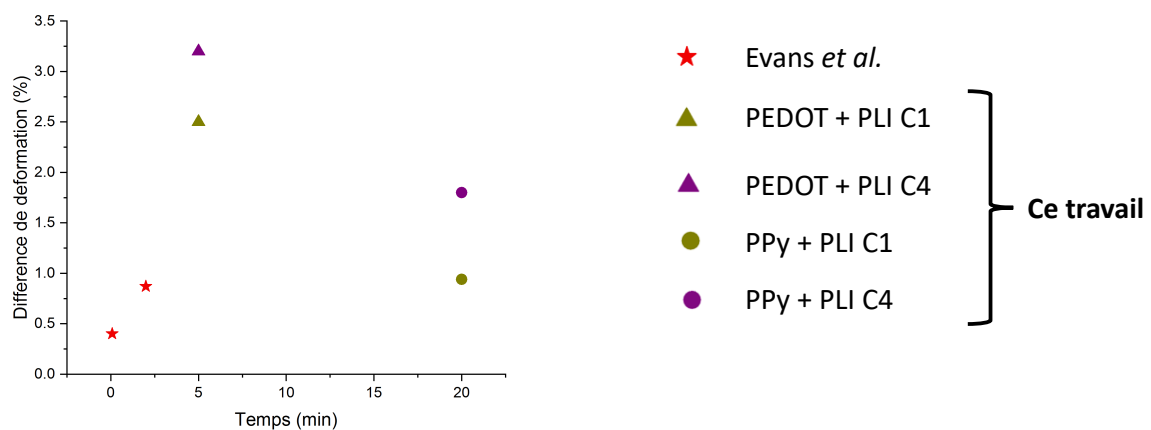


Figure 52 : Comparaison des performances en actionnement des dispositifs décrits dans ce chapitre et de ceux reportés par Evans et al. [230]

Actionneurs tout-solides à base d'une membrane PLI polyimide

Bien que ces différences de déformations soient du même ordre de grandeur que celles d'actionneurs ioniques gonflés en liquide ionique [319], la vitesse d'actionnement de ces derniers est nettement supérieure, généralement de l'ordre du Hertz. La lenteur de ces actionneurs *tout-solides* s'explique donc en partie par les conductivités ioniques intrinsèquement plus faibles des PLI vis-à-vis des liquides ioniques (les premières étant 100 à 1000 fois plus faibles que les secondes) mais également du fait de la distance importante entre les deux électrodes (épaisseur de la membrane centrale).

En conséquence, afin de diminuer ces temps de réponse, le chapitre 3 se focalisera sur le développement d'une nouvelle membrane centrale possédant une conductivité ionique plus élevée. Par ailleurs, afin d'envisager un micro-dimensionnement d'actionneurs PCE + PLI d'une part, et d'augmenter les vitesses d'actionnement d'autre part, cette nouvelle membrane devra pouvoir être élaborée sous la forme de couche mince (< 20 μm).

PARTIE III : SYNTHÈSE DE MEMBRANES CONDUCTRICES IONIQUES *TOUT-SOLIDES* À ARCHITECTURE SEMI-INTERPÉNÉTRÉE

I. Introduction

L'objectif principal de ce travail de thèse est le développement de micro-actionneurs/micro-capteurs *tout-solides* performants. Pour ce faire, il est nécessaire d'élaborer des structures tricouches, de faible épaisseur, compatibles avec des techniques de micro-dimensionnement usuelles telles que la gravure LASER ou la photolithographie et la gravure ionique réactive.

Le travail décrit dans le chapitre précédent est une preuve de concept de premiers actionneurs électrochimiques *tout-solides*. Cela a été rendu possible par l'utilisation d'un PLI PI combinant à la fois une conductivité ionique suffisante pour l'actionnement, et des propriétés mécaniques adaptées à l'application visée (membrane dimensionnellement stable, élasticité et faible module de Young). En revanche, ce polymère présente certaines limitations dont une synthèse longue et complexe ainsi qu'une faible solubilité, rendant difficile l'obtention de films minces homogènes. Par conséquent, l'élaboration de micro-actionneurs *tout-solides* dans ce travail implique le développement de nouvelles membranes polymères support d'électrolyte (PSE) à base de polymère liquide ionique. Ce chapitre présente donc le développement d'une membrane conductrice ionique *tout-solide* combinant (i) une conductivité ionique supérieure à 10^{-5} S/cm et (ii) la possibilité d'être obtenue sous forme de films minces (dizaines de micromètre d'épaisseur) avec des propriétés adaptées à une application de type actionneur (membrane autosupportée, souple et robuste) [320].

II. Les polymères support d'électrolyte

Contrairement à d'autres types d'électrolytes solides (inorganiques ou organiques), l'utilisation de PLI rend en théorie possible la synthèse de membranes conductrices ioniques *tout-solides* avec des propriétés ioniques et mécaniques modifiables selon l'application visée. En réalité, développer des PLI avec à la fois une conductivité ionique suffisante et des propriétés mécaniques leur permettant d'être élaborés sous la forme d'un film autosupporté reste un challenge du fait que ces caractéristiques ont généralement une relation inversement interdépendante [321].

Plusieurs stratégies existent afin de synthétiser une membrane à base de polymère liquide ionique : la première et la plus évidente est la polymérisation d'un monomère liquide ionique (MLI) en PLI. Afin de compenser une baisse de la conductivité ionique après polymérisation, la stratégie généralement retenue est de sélectionner un monomère liquide ionique qui possède une conductivité ionique élevée. C'est, par

exemple, notamment le cas du MLI anionique présenté dans la Figure 53. Comme mentionné précédemment, le PLI correspondant est, à notre connaissance, le PLI qui possède la conductivité ionique la plus élevée décrite dans la littérature, à savoir $6,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 25 °C [136]. La structure de ce MLI peut-être décomposée en trois parties distinctes : un **groupement méthacrylate** (qui permet la polymérisation du MLI en PLI par voie radicalaire), un **espaceur tri(oxyde d'éthylène)** (bénéfique à l'augmentation de la conductivité ionique [322]) et un **anion trifluoromethanesulfonimide** avec, pour contre-ion, le 1,3-ethylmethylimidazolium (les cations imidazoliums non symétriques induisant une meilleure conductivité ionique par rapport aux anions mobiles [323]). Cependant, bien que possédant une conductivité ionique élevée, la polymérisation de ce MLI dans le cadre de cette étude n'a pas permis l'obtention de films possédant des propriétés mécaniques suffisantes pour être utilisés dans l'élaboration de micro-actionneurs.

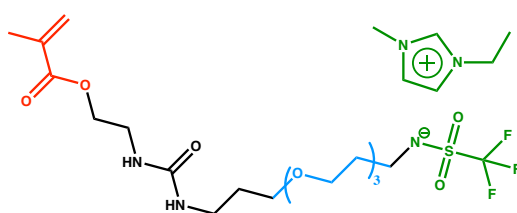


Figure 53 : Structure chimique du MLI méthacrylate anionique [136]

Une autre voie décrite dans la littérature est la synthèse de PLI possédant des cycles aromatiques sur leur chaîne principale mais ceux-ci conduisent néanmoins à de faibles conductivités ioniques du fait de la rigidité des chaînes macromoléculaires [119, 147, 324]. À notre connaissance, le seul exemple reporté dans la littérature d'un PLI linéaire, pouvant à la fois être élaboré sous forme de membrane et possédant une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-5} S/cm est le PLI PI décrit dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Une autre stratégie possible permettant d'augmenter les propriétés mécaniques d'un PLI est la réticulation de celui-ci. La synthèse de réseaux a été largement utilisée afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés mécaniques stables mais cela se fait généralement au détriment des propriétés de conduction ionique [130, 321, 325-328].

Par conséquent, afin d'obtenir un électrolyte solide organique, sans pénaliser davantage la conductivité ionique déjà limitée des PLI, il a été décidé dans le cadre de ce travail de développer une stratégie dans laquelle le PLI serait conservé sous forme linéaire et serait associé à un second partenaire qui apporterait les propriétés structurelles nécessaires à l'élaboration d'un film autosupporté. Dans cette optique, deux voies sont possibles.

La première est l'association d'un PLI linéaire avec un second polymère *via* un simple mélange mécanique. Cette voie a déjà été décrite dans une étude de Khumar *et al.* en 2014 dans laquelle les auteurs ont reporté l'élaboration d'une membrane autosupportée en associant un PLI pyrrolidinium avec du polybenzimidazole

(PBI) (Figure 54) [329]. Les auteurs ont montré que ces deux partenaires étaient miscibles entre eux en toute proportion et qu'une amélioration des propriétés mécaniques du matériau résultant avait lieu, vis-à-vis du PLI seul, à mesure que la proportion en PBI était augmentée (augmentation du module de Young ainsi que de la contrainte et de l'élongation à la rupture). Cependant, au fur et à mesure de l'ajout de PBI, les propriétés de conduction ionique du matériau sont diminuées.

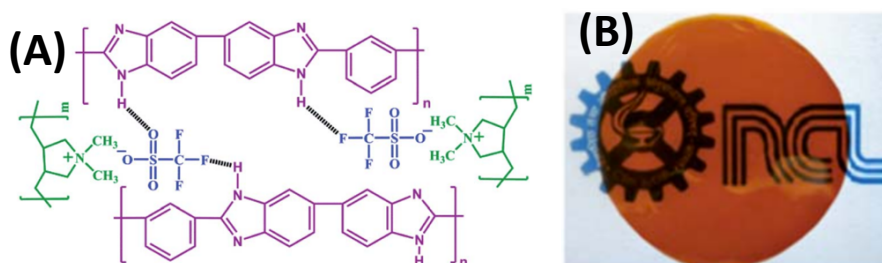


Figure 54 : (A) Structure chimique des partenaires du mélange de polymères et (B) photographie de la membrane résultante d'après [329]

Une autre possibilité est d'associer un PLI linéaire avec un second partenaire réticulé au sein d'une architecture de type réseau semi-interpénétré de polymères (semi-RIP). Bien que les mélanges mécaniques soient plus simples à mettre en œuvre que l'élaboration de semi-RIP ou de RIP, ces derniers types d'architectures apportent plusieurs avantages. Les RIP et semi-RIP sont entre autres le seul moyen de combiner deux polymères dont au moins un des partenaires est réticulé et permettent par ailleurs l'obtention de matériaux avec des séparations de phases limitées. De plus, les RIP peuvent présenter une synergie des propriétés de chacun des partenaires, c'est-à-dire que chacun des partenaires agit de façon bénéfique sur les propriétés de l'autre.

Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, il a été décidé de développer une nouvelle famille de membranes ioniques présentant une architecture de type semi-RIP à base de polymère liquide ionique.

II.1. Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP)

Ces associations de polymères sont en général réalisées dans le but d'élaborer des matériaux combinant les meilleures propriétés de chacun des partenaires tout en gommant leurs défauts respectifs. Selon Sperling, les RIP sont définis comme la « combinaison de deux réseaux de polymères ou plus, synthétisés en juxtaposition » [330]. L'IUPAC définit les RIP comme des matériaux polymères contenant deux réseaux – ou plus – partiellement enchevêtrés à l'échelle moléculaire, sans lien covalent entre eux, et qui ne peuvent pas être séparés à moins que des liaisons chimiques ne soient brisées [331]. Dans le cas des RIP, la miscibilité des

polymères est imposée par la présence d'enchevêtrements entre les deux réseaux contrairement à un mélange de polymères. Cette miscibilité forcée se traduit par l'obtention d'un matériau qui possède une plus grande stabilité morphologique dans le temps, de meilleures propriétés mécaniques et une résistance à la dégradation accrue.

Les semi-RIP diffèrent des RIP par le fait qu'un des partenaires n'est pas réticulé et est maintenu dans le réseau *via* l'enchevêtrement de ses chaînes. La définition donnée par l'IUPAC désigne un matériau semi-RIP comme un matériau comportant un ou plusieurs réseaux et un ou plusieurs polymère(s), linéaire(s) ou branché(s), caractérisé par un enchevêtrement à l'échelle moléculaire d'au moins un des réseaux par, au moins, certaines des chaînes de polymère linéaires ou branchées. Il y est précisé que dans le cas des réseaux semi-RIP, il est en principe possible de séparer les polymères linéaires ou branchés du réseau de polymère sans rompre de liaisons chimiques.

II.1.1. Modes de synthèse des (semi-) RIP

Plusieurs méthodes de synthèse des RIP peuvent être envisagées, le seul impératif étant qu'aucune interférence n'existe entre les mécanismes de polymérisation et/ou de réticulation des différents partenaires afin d'éviter la formation de co-réseaux.

Deux voies de synthèse principales de RIP se distinguent néanmoins :

- La synthèse séquentielle (Figure 55) : un premier réseau est d'abord préparé. Il est ensuite gonflé avec les précurseurs du second réseau (monomère, réticulant et amorceur / catalyseur) dont la formation est ensuite réalisée au sein du premier réseau. Cette méthode a l'avantage de permettre l'élaboration de RIP dont les réseaux ont le même mécanisme de polymérisation / réticulation. En revanche, l'étape de gonflement est limitée par la solubilité du monomère du second réseau dans le premier réseau déjà formé. En cas d'insolubilité, un solvant approprié doit être utilisé afin de compatibiliser les différents composants.

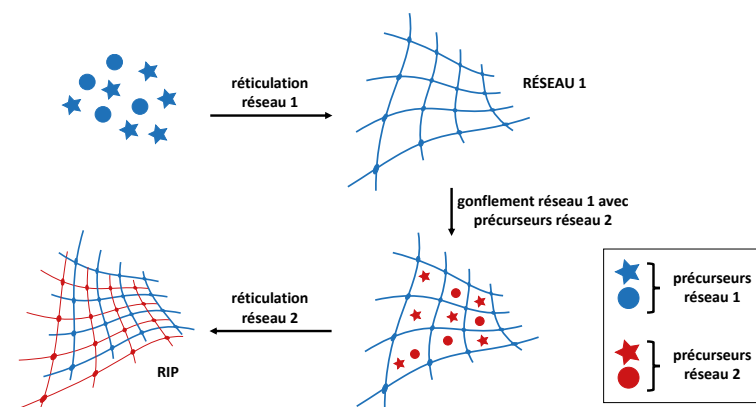


Figure 55 : Représentation schématique de la synthèse séquentielle d'un RIP

- La synthèse *in situ* (Figure 56) : dans cette situation, les précurseurs des deux réseaux sont initialement mélangés et les réactions de polymérisation / réticulation conduisant à leur formation respective peuvent être ou non déclenchées simultanément. Afin d'éviter de former un copolymère ou un co-réseau, leur formation doit faire intervenir des mécanismes chimiques différents et non interférents.

Lorsque la formation des réseaux est concomitante, la synthèse des RIP est qualifiée d'*in situ* simultanée tandis qu'elle est appelée *in situ* séquentielle si les réseaux sont synthétisés l'un après l'autre.

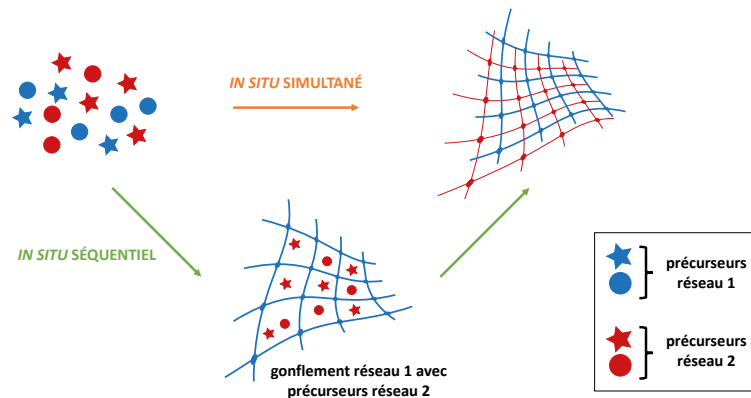


Figure 56 : Représentation schématique des voies possibles de synthèse *in situ* d'un RIP

Les matériaux semi-RIP peuvent être synthétisés selon les mêmes voies de synthèse que les RIP, le polymère linéaire pouvant déjà être initialement formé ou non.

Bien que les (semi-)RIP ne soient pas un simple mélange de polymères, ceux-ci n'échappent pas au problème de séparation de phase, même si, dans leur cas, la taille des domaines est réduite du fait de la structure définitivement enchevêtrée des composants. En effet, durant la formation d'un (semi-)RIP, deux processus sont en compétition : au processus physique d'une possible séparation de phase, due à la probable immiscibilité des polymères constituant les deux réseaux, se superpose la formation des réseaux qui réduit la vitesse de diffusion des espèces et fige, par réticulation, la morphologie dans un état thermodynamiquement instable. Dans le cas où une séparation de phase a lieu, il est primordial de savoir comment les phases s'organisent entre elles et, en particulier, si elles sont continues ou non, afin de comprendre les propriétés résultantes du matériau. D'après L.H. Sperling et J.M. Widmaier, pour une synthèse séquentielle de RIP, le réseau formé en premier constitue la phase continue tandis que le second peut former soit une phase continue, soit une phase dispersée selon son pourcentage massique [332].

II.1.2. Applications des (semi-) RIP dans des dispositifs électrochimiques

L'utilisation de matériaux ayant une architecture (semi-) RIP a été explorée dans de nombreux domaines, et notamment dans celui des dispositifs électrochimiques. L'avantage majeur des RIP étant la possibilité d'obtenir des combinaisons stables de deux polymères de nature très différente dans un même matériau. Ainsi, des RIP ont par exemple été développés en combinant un réseau polyélectrolyte (propriétés ioniques) et un réseau neutre apportant les propriétés mécaniques. Dans cette optique, plusieurs membranes anioniques à architecture RIP ont été développées au laboratoire afin de répondre à différentes problématiques dans le domaine des batteries, notamment dans la protection de l'électrode à air dans les batteries métal – air pour une application dans des véhicules électriques. Dans le cas d'une application lithium-air, des RIP associant un réseau polyélectrolyte cationique hydrocarboné (polyépichlorohydrine (PECH) fonctionnalisée), à un réseau de polymère neutre, soit hydrocarboné, soit fluoré, ont été développés dans le but de les utiliser en tant que membranes échangeuses d'anions. Ces membranes RIP présentent des propriétés améliorées par rapport au réseau simple de PECH puisque *via* l'utilisation d'un RIP fluoré, une durée de vie de l'électrode à air de 1000 h est obtenue, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 20 par rapport à une électrode à air non modifiée [333, 334]. Des membranes conductrices anioniques à base de RIP ont aussi été développées pour la protection de l'électrode à air des batteries zinc – air [335]. Enfin, des RIP pour piles à combustible ont également été développés [336-339] puisque, dans ces dispositifs, les membranes polymères classiques voient leurs performances diminuer à haute température (> 90 °C) et à faible taux d'humidité relative (HR < 50 %). Afin de remédier à ces inconvénients, des membranes de type RIP à base d'un réseau hydrophobe fluoré assurant la tenue mécanique et un réseau hydrophile (un polyélectrolyte sulfoné) apportant les propriétés de conduction protonique ont été synthétisées.

Plusieurs autres auteurs ont également reporté le développement de différents semi-RIP pour leur utilisation dans des piles à combustible. Ces (semi-) RIP combinent soit, (i) un polyélectrolyte et un réseau neutre [340-353], soit (ii) un polymère linéaire neutre dans un réseau de polyélectrolyte [354-356]. La comparaison des propriétés électrochimiques de ces membranes (conductivité ionique et capacité d'échange ionique) montre que celles-ci sont peu affectées par la densité de réticulation du ou des partenaires du polyélectrolyte et que ces propriétés sont principalement gouvernées par la nature chimique des partenaires polymères.

Par ailleurs, des membranes (semi-) RIP ont également été développées pour une utilisation dans des dispositifs électrochimiques stimulables. Outre le cas des actionneurs brièvement décrits dans le chapitre 1 de ce manuscrit, on peut également citer l'élaboration de dispositifs électro-émissifs. Ces derniers présentent une structure tricouche identique à celle des actionneurs, dans laquelle des électrodes de PEDOT sont interpénétrées de part et d'autre d'une matrice hôte (semi-) RIP *via* l'incorporation d'un réseau de PEO à un élastomère soit sous sa forme linéaire, soit sous sa forme réticulée : le poly(butadiène-co-acrylonitrile) (NBR) [357-359]. L'incorporation de NBR au PEO sous forme de semi-RIP a permis la réalisation de films fins présentant une amélioration de la flexibilité et de la résistance à la déchirure comparée à un réseau simple

de PEO sans que cela n'affecte les propriétés d'électro-émissivité du matériau final après incorporation de liquide ionique.

Enfin, d'autres applications impliquant des membranes (semi-) RIP peuvent être mentionnées telles que les dispositifs photovoltaïques [360], les applications biomédicales [361], l'élaboration de matériaux biocompatibles [362-364] ou encore la préservation du patrimoine [365-367].

II.2. RIP à base de polymères liquides ioniques

À notre connaissance, seulement deux laboratoires ont reporté la synthèse de matériaux (semi-) RIP dont au moins l'un des partenaires est un PLI. Le premier à avoir synthétisé de tels matériaux est le LPPI (Juger *et al.*) en 2006 [368]. Les auteurs ont synthétisé un RIP associant un réseau à base d'un monomère anionique (MLI) et un réseau de polyuréthane à base du polybutadiène hydroxytélchélique (PB) (Figure 57). Pour cela, la formation du RIP est réalisée par une voie *in-situ* simultanée. Tandis que le réseau de PLI est formé par copolymérisation radicalaire entre le MLI et le poly(éthylène glycol diméthacrylate) (PEGDM, agent réticulant), le second réseau est lui formé par addition des fonctions alcool du PB avec les fonctions isocyanate du Desmodur® (agent réticulant). Pour un ratio massique de 72 % de PLI / PEGDM et de 28 % de PB, le matériau RIP n'a montré qu'une seule relaxation en analyse mécanique dynamique (DMA), indiquant une bonne interpénétration des partenaires entre eux à l'échelle de la DMA. Les caractérisations des propriétés mécaniques et ioniques du RIP résultant n'ont pas été reportées par les auteurs.

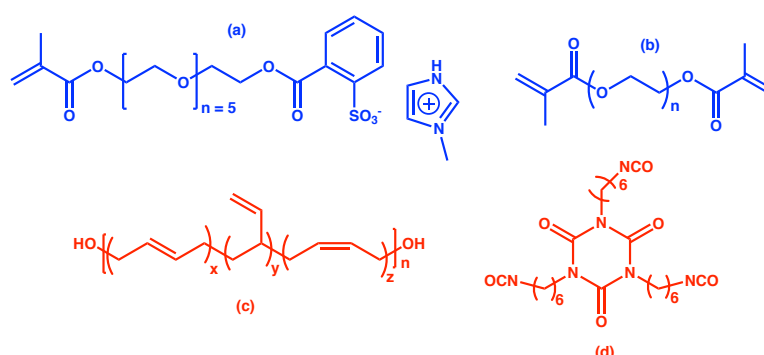


Figure 57 : Formules chimiques des précurseurs d'un matériau RIP anionique avec (a) et (b), les précurseurs du réseau apportant les propriétés de conduction ionique et (c) et (d), les précurseurs du réseau apportant les propriétés mécaniques [368]

Cette même équipe a reporté en 2018 la synthèse d'un second RIP anionique en utilisant comme partenaire ionique, le PLI anionique méthacrylate décrit dans la première partie de ce chapitre [138]. Ici encore, celui-ci

a d'abord été associé à du PEGDM en formant un co-réseau. La conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour un ratio massique de 80 % de MLI / 20 % PEGDM avec $\sigma = 4,8.10^{-5}$ S/cm à 25 °C. Du fait de la fragilité mécanique de cette membrane, ce co-réseau a par la suite été associé à un réseau d'époxy-amine au sein d'une architecture RIP ce qui a permis d'augmenter son élongation à la rupture en conservant un module d'Young de 1 MPa sans impacter la conductivité ionique.

En 2017, une seconde équipe (Zhang *et al.*) a décrit la synthèse d'un matériau semi-RIP à base de PLI et de polyacétate de vinyle (PVAc) et l'ont utilisé comme membrane séparatrice de CO₂ et de N₂ [369] (Figure 58). Dans cet exemple, le PVAc est linéaire (Mn = 40 000 g/mol) tandis que le PLI est formé par co-polymérisation d'un MLI, le 1-vinyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate, avec un réticulant, le 1,6-hexanediol diacrylate. Les propriétés mécaniques du matériau PLI n'ont pas pu être étudiées du fait que celui-ci ne possède pas de propriétés mécaniques suffisantes. Cependant, après formation des semi-RIP (entre 40 et 70 % de PVAc), des membranes semi-RIP ayant un module d'Young entre 87 et 17 MPa et une élongation à la rupture entre 173 et 758 % ont pu être obtenues.

De plus, le coefficient de permittivité au CO₂ ainsi que la permselectivité au CO₂/N₂ de la membrane ont pu être contrôlées et modifiées *via* le *ratio* entre les deux composants du semi-RIP (PLI et PVAc).

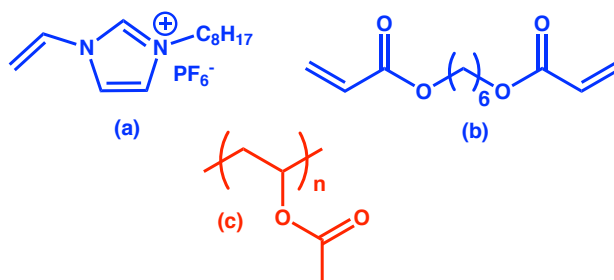


Figure 58 : Formules chimiques des précurseurs d'un matériau RIP cationique avec (a) et (b) les précurseurs du réseau apportant les propriétés de conduction ionique et, (c) le précurseur du réseau apportant les propriétés mécaniques [369]

Dans ce contexte, les réseaux semi-interpénétrés de polymères représentent une alternative prometteuse pour l'élaboration de membranes à base de polymères liquides ioniques puisque *via* un choix approprié des deux partenaires, il est possible de combiner les propriétés mécaniques de l'un avec les propriétés de conduction ionique de l'autre.

II.3. Choix des partenaires

Dans ce travail, le choix du partenaire ionique au sein du semi-RIP s'est porté sur les PLI Cx (PLI C1 et PLI C4) décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Bien que leur conductivité ionique soit inférieure à d'autres PLI décrits dans la littérature, la disponibilité commerciale du polymère précurseur en fait des candidats intéressants dans l'optique d'une phase d'optimisation des dispositifs électro-actifs possiblement consommatrice en matériaux. De plus, leur masse molaire très élevée (8.10^6 g/mol) peut potentiellement conférer au matériau résultant des propriétés élastiques.

Ces PLI Cx n'ayant aucune stabilité dimensionnelle, ceux-ci doivent nécessairement être associés à un second partenaire réticulé. Pour cela, il a été décidé d'associer ces PLI Cx à un réseau de PEO à branches pendante, celui-ci ayant déjà été reporté pour être un partenaire de choix dans la synthèse de membranes support d'électrolyte (semi-) RIP pour l'élaboration de dispositifs électro-actifs développés au LPPI et décrits précédemment dans ce manuscrit (actionneurs et dispositifs électro-émissifs). De manière générale, la polarité d'un tel réseau facilite la mobilité des ions présents dans le matériau. De plus, Verge *et al.* ont montré qu'un réseau de PEO composé d'un rapport massique de 75 % de méthacrylate de poly(éthylène glycol) et 25 % de diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGM/PEGDM 75/25) présente un compromis idéal entre l'apport de propriétés mécaniques et ioniques au sein du même matériau [370]. En effet, d'un côté le PEGDM apporte les propriétés mécaniques nécessaires à l'obtention d'un matériau dimensionnellement stable (*via* la réticulation des chaînes) tandis que la présence de PEGM favorise la mobilité des ions du fait de sa polarité ainsi que du volume libre apporté par ses chaînes pendantes (Figure 59).

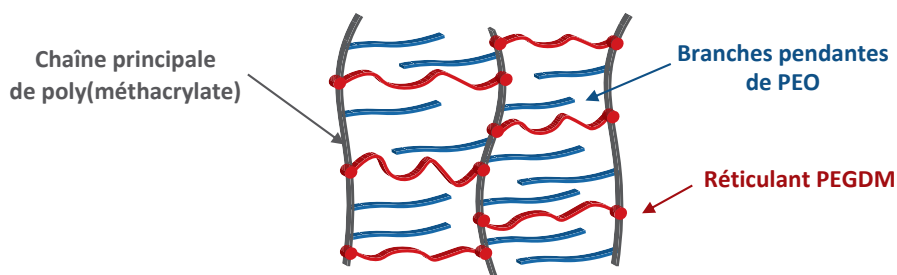


Figure 59 : Représentation schématique d'un réseau de PEO à branches pendantes

III. Synthèse et caractérisations des semi-RIP POE – PLI Cx

La synthèse de la membrane semi-RIP a été réalisée *in situ*, c'est-à-dire par formation du réseau PEO en présence du PLI Cx linéaire. Ces deux partenaires du semi-RIP n'étant pas miscibles entre eux, cela a nécessité leur solubilisation dans un solvant approprié. Parmi les solvants des PLI Cx, seule la cyclohexanone ($T_{eb} = 155$ °C) permet de solubiliser les précurseurs du semi-RIP dans des proportions élevées, limitant ainsi la dilution de la solution. De plus, ce solvant possède une température d'ébullition élevée et une pression de vapeur saturante (P_v) plus faible que les autres solvants testés (P_v (toluène) = 2900 Pa > P_v (1,1,2-trichloroethane) = 2500 Pa > P_v (cyclohexanone) = 50 Pa à 20 °C). Sa faible tension de vapeur permet de synthétiser les semi-RIP sans une évaporation trop rapide du solvant qui pourrait mener à l'apparition de défauts au sein de la membrane (séparation de phase due à un mélange devenant non homogène avant la formation du réseau PEO, apparition de bulles ou de fissures, etc.).

Le PLI Cx est d'abord solubilisé dans la cyclohexanone dans des proportions 1:4 en masse et les précurseurs du réseau de PEO y sont ensuite ajoutés. Le réseau de PEO est constitué de 75 % de PEGM ($M_n = 500$ g/mol) et 25 % de PEGDM ($M_n = 750$ g/mol), en masse. Le PCDH (dicyclohexyl peroxydicarbonate) a été utilisé comme amorceur radicalaire de la polymérisation des dérivés méthacrylates et a été ajouté à 3 % en masse par rapport à la masse totale des précurseurs de PEO (m (PEGM) + m (PEGDM)).

Deux types de semi-RIP ont été synthétisés : un premier semi-RIP avec le PLI C1 (PEO / PLI C1) et un second avec le PLI C4 (PEO / PLI C4) (Figure 60). Pour chaque famille de semi-RIP, le rapport massique de PEO au sein du semi-RIP a varié de 40 à 90 %.

Le protocole de synthèse des semi-RIP est détaillé en partie expérimentale.

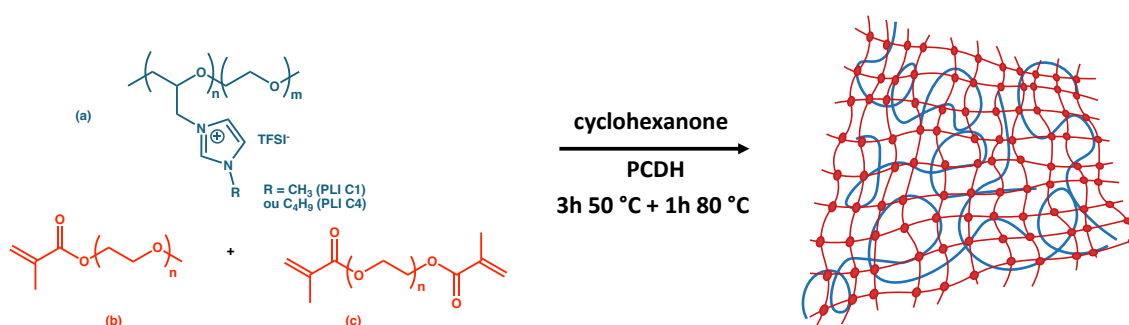


Figure 60 : Représentation schématique de la synthèse d'un semi-RIP à base d'un réseau de PEO et de PLI Cx linéaire avec (a) PLI C1 ou PLI C4 ; (b) PEGM et (c) PEGDM

Afin de faciliter les caractérisations thermomécaniques de ces matériaux, ceux-ci ont tout d'abord été élaborés sous forme de films « épais » en les synthétisant entre deux plaques de verre séparées d'un joint en Teflon® d'épaisseur connue (250 µm). Une fois les membranes synthétisées, celles-ci ont été séchées jusqu'à masse constante (entre 15 et 20 jours) sous vide dynamique à 80 °C afin d'éliminer la cyclohexanone et en présence d'hempentoxyde de phosphore (P₂O₅) afin de capter d'éventuelles traces d'eau. Après séchage, des films ayant une épaisseur d'environ 220 µm ont été obtenus. Après avoir été caractérisés, leur mise en forme a été adaptée à un procédé d'élaboration de couches minces compatible avec l'élaboration ultérieure de micro-actionneurs.

III.1. Cinétique de formation

La cinétique de formation du réseau de PEO a d'abord été étudiée afin de vérifier que les conditions expérimentales de temps et de température suffisent à une réticulation complète de celui-ci.

Le taux de conversion des fonctions méthacrylate au cours du temps peut en principe être suivi *in situ* par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) *via* la disparition des bandes d'absorption des méthacrylates CH₂=CH à 815 et 1635 cm⁻¹ ou plus habituellement des bandes harmoniques à 6190 cm⁻¹. Néanmoins, dans cette étude, ces bandes d'absorption se chevauchent respectivement avec celles de la cyclohexanone (solvant) et celles de l'imidazolium (provenant du couple ionique imidazolium⁺ • TFSI⁻ présent au sein des PLI Cx) empêchant ainsi une étude cinétique par FTIR (spectres IR en annexe III.1). Une étude rhéologique en mode dynamique de la cinétique de réticulation a donc été réalisée afin de vérifier que les conditions préconisées dans des études précédentes au laboratoire sont applicables pour ce système semi-RIP PEO / PLI Cx. Pour cela, l'évolution du module de conservation du milieu réactionnel a été suivie en fonction du temps de réaction pour différentes compositions de semi-RIP (Figure 61).

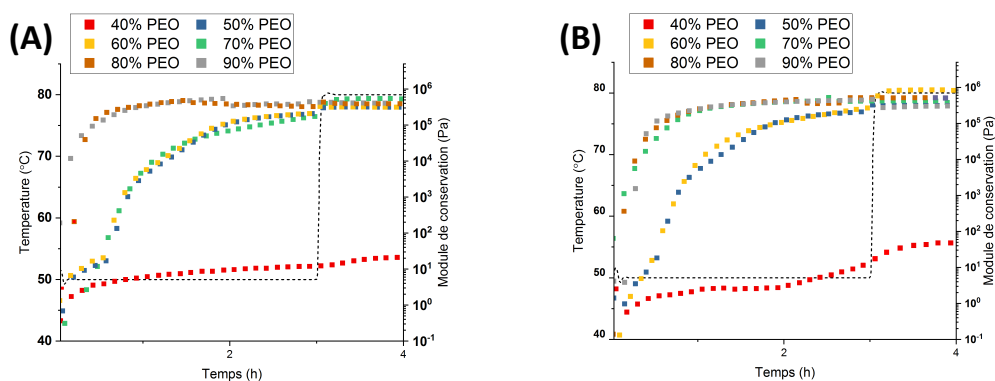


Figure 61 : Évolution du module de conservation (G') durant la synthèse de semi-RIP PEO / PLI Cx selon différentes compositions en PEO en fonction du temps et de la température (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

Pour des compositions en PEO allant de 50 à 90 % en masse et, quel que soit le PLI Cx considéré, l'évolution du module de conservation suit le même comportement. En première partie de synthèse (3h à 50 °C), le module de conservation augmente d'abord progressivement puis atteint un plateau compris entre 0,12 et 0,21 MPa selon la composition en PEO. Plus la proportion massique en PEO dans le semi-RIP est importante et plus cette valeur plateau de module est rapidement atteinte du fait de l'augmentation de la concentration en monomère (qui mène à une augmentation de la cinétique de polymérisation) et possiblement dû également à un effet Trommsdorff. En effet, avec l'augmentation de la proportion massique en PEO, le milieu devient de plus en plus concentré en fonctions méthacrylate. La viscosité augmente donc de plus en plus rapidement, défavorisant les réactions de terminaison par rapport aux réactions de propagation et la conversion des monomères augmente donc plus rapidement. Il est à noter que lors de l'augmentation de la température de 50 à 80 °C (deuxième partie de synthèse), le module de conservation augmente systématiquement et atteint des valeurs comprises entre 0,32 et 0,87 MPa. Cette augmentation du module à 80 °C démontre que, bien que celui-ci atteigne une valeur plateau à 50 °C, toutes les fonctions méthacrylate n'ont pour autant pas encore réagi ce qui souligne l'importance de cette étape de post-cuisson. Les valeurs de module atteignant des valeurs plateau lors de l'étape de post-cuisson à 80 °C, cela laisse suggérer qu'un maximum de conversion des fonctions méthacrylate est atteint.

Lorsque la proportion en PEO au sein des semi-RIP est diminuée à 40 % en masse, le module de fin de polymérisation atteint moins de 100 Pa et les matériaux résultants possèdent alors un caractère visqueux. Ceci pourrait s'expliquer par une trop faible proportion en PEO au sein du semi-RIP. Une continuité de la phase en PEO au sein du matériau ne serait alors pas assurée ce qui empêche l'apport d'une stabilité dimensionnelle à la membrane semi-RIP. Par conséquent, la proportion minimum en PEO au sein des semi-RIP a été fixée à 50 % en masse.

III.2. Mesure de la fraction soluble des semi-RIP PEO / PLI Cx

Les caractérisations rhéologiques ne permettant pas de déterminer quantitativement la conversion des fonctions méthacrylate, il a été nécessaire de s'assurer de la réticulation complète du réseau *via* des mesures d'extractibles. Pour cela, les membranes semi-RIP ont dans un premier temps subies une extraction en continu dans des extracteurs Soxhlet (éthanol porté à reflux pendant sept jours). L'éthanol étant un très bon solvant des précurseurs du PEO et un non solvant des PLI, seule la fraction de PEO non réticulée sera solubilisée et ainsi extraite. Les taux d'extractibles sont calculés selon l'équation 4 et sont présentés en Figure 62A.

$$EC (\text{semi} - \text{RIP}) = \frac{m_{\text{INITIALE}} - m_{\text{FINALE}}}{m_{\text{INITIALE}}} \quad (\text{Équation 4})$$

Pour une composition massique en PEO de 40 % et quel que soit le PLI utilisé dans le semi-RIP, le taux d'extractibles est d'environ 16 %. Ce taux d'extractibles élevé s'explique par le fait que, pour cette faible proportion en PEO, il est probable que celui-ci soit présent essentiellement sous forme de micro-gels dispersés au sein du semi-RIP. Ce qui expliquerait par ailleurs que l'obtention de films autosupportés ne soit pas possible pour seulement 40 % de PEO. En revanche, lorsque la composition massique en PEO est supérieure à 50 %, les taux d'extractibles chutent tous en dessous de 5 % ce qui confirme que, dans ces conditions, le traitement thermique appliqué est suffisant pour réticuler de manière satisfaisante le réseau PEO.

La formation du réseau PEO ayant été vérifiée, c'est l'obtention d'une architecture semi-RIP qui a par la suite été caractérisée. Une telle architecture mène théoriquement à l'obtention d'un réseau de polymère au sein duquel est enchevêtré un polymère non réticulé, sans liaison covalente entre les deux. En d'autres termes, si le PLI n'a pas été greffé sur le réseau PEO, il doit pouvoir être intégralement extrait du matériau. Dans cet objectif, une extraction au Soxhlet des membranes semi-RIP a été réalisée dans de l'acétonitrile. L'acétonitrile solubilisant à la fois les PLI Cx et le PEO non réticulé, les extractibles bruts mesurés sont par conséquent une somme des extractibles de chacun de ces partenaires. La durée d'extraction a ici été rallongée à 15 jours du fait des masses molaires importantes des PLI Cx (8.10^6 g/mol), plus difficiles à extraire du matériau que des monomères ou oligomères.

Afin de ne prendre en compte que les extractibles des PLI Cx, les valeurs d'extractibles obtenues dans l'éthanol (qui correspondent en principe à celles du réseau PEO) ont donc été soustraites aux extractibles bruts pour chaque composition en PLI (équation 5).

$$EC (\text{PLI Cx}) = EC (\text{ACN}) - EC (\text{EtOH}) \quad (\text{Équation 5})$$

Les valeurs d'extractibles obtenues sont reportées sur la Figure 62B ainsi qu'une droite montrant les valeurs théoriquement attendues pour une extraction complète des PLI. Les résultats montrent que les taux d'extractibles sont proches des teneurs en PLI pour chaque matériau indiquant qu'il est possible d'extraire la quasi-totalité du PLI introduit. Un léger écart peut cependant être constaté, avec des valeurs expérimentales systématiquement plus faibles (5 à 10%) que les valeurs théoriques. Cet écart constant peut potentiellement être attribué à la difficulté d'extraire la totalité de ces polymères de haute masse molaire. Cependant, on ne peut exclure un greffage, même limité, des PLI pendant la synthèse.

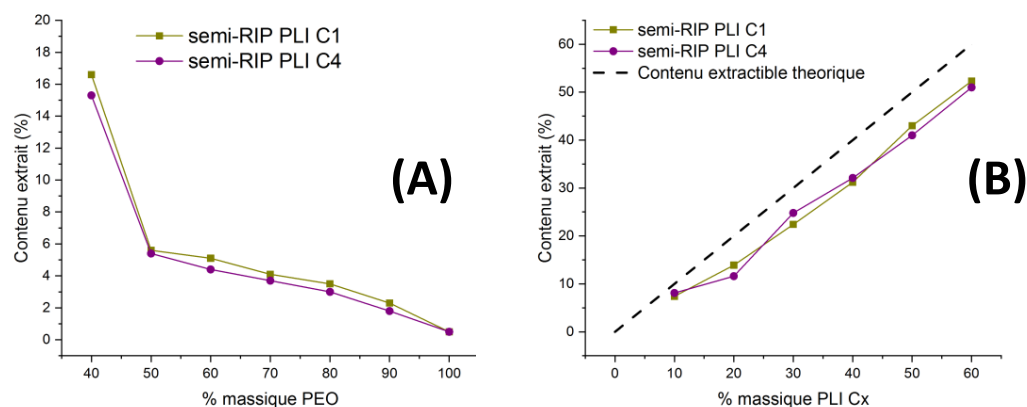


Figure 62 : **(A)** Fraction extraite en PEO dans l'EtOH après synthèse de semi-RIP PEO / PLI Cx selon différentes compositions en PEO et **(B)** Fraction extraite en PLI Cx dans l'ACN après synthèse de semi-RIP PLI Cx / PEO selon différentes compositions en PLI

En conclusion, l'étude de la fraction soluble de chaque composant du semi-RIP a permis de valider, (i) les conditions expérimentales permettant une réticulation satisfaisante du réseau PEO à partir de 50 % massique dans les matériaux et, (ii) l'obtention d'une architecture semi-RIP, puisqu'il a été possible d'extraire quasiment la totalité du PLI introduit dans les matériaux.

Les paragraphes suivants font état des différentes caractérisations réalisées sur ces membranes semi-RIP.

III.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les différentes transitions thermiques des matériaux polymères. Pour rappel, les thermogrammes des PLI Cx sont donnés dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ceux-ci sont totalement amorphes et présentent une T_g à -16 °C (PLI C1) et -27 °C (PLI C4). Dans le même temps, l'analyse du réseau de PEO seul a montré que celui-ci est également amorphe et ne présente qu'une T_g à -57 °C. De ce fait, l'analyse par DSC des différentes compositions de semi-RIP a montré que ceux-ci sont également amorphes et ne présentent donc qu'un seul type de seule transition thermique qui est leur transition vitreuse (T_g). Les thermogrammes complets sont donnés en annexe III.2 et montrent qu'aucun des semi-RIP ne présente de transitions exothermiques qui correspondraient à un phénomène de réticulation. Cela est cohérent avec les analyses précédentes et laisse suggérer qu'un maximum de conversion des fonctions méthacrylate a été atteint.

L'évolution de la T_g des semi-RIP en fonction du pourcentage en PEO peut être observée Figure 63. Plus le pourcentage de PEO est important au sein du semi-RIP et plus la valeur de la T_g du matériau résultant se déplace vers celle du PEO seul. En effet, celle-ci varie de -33 et -40 °C pour 40 % de PEO à -55 et -56 °C pour 90 % de PEO selon que le PLI Cx soit, respectivement, le PLI C1 ou le PLI C4. Par ailleurs, il est possible, grâce à l'étude des thermogrammes, de déduire des informations à propos de la qualité d'interpénétration entre les deux partenaires des semi-RIP. En effet, deux polymères sont généralement considérés comme miscibles si une seule transition vitreuse est observée pour le mélange de polymères. Il est à noter que cette observation n'est possible que si les deux polymères qui constituent le mélange ont une différence de température de transition vitreuse suffisamment élevée afin de pouvoir les différencier. Dans cette étude, ΔT_g ($|\text{PLI Cx} - \text{PEO}|$) est environ de 35 °C ce qui paraît suffisant [371]. Quel que soit le PLI utilisé dans le semi-RIP, une seule T_g est observée dans la grande majorité des compositions, ce qui laisse supposer une bonne interpénétration des deux partenaires du semi-RIP et une miscibilité en toutes proportions entre les PLI Cx et le PEO dans la gamme étudiée et à l'échelle de la DSC (Figure 63). Cependant, certaines compositions (dans le cas des matériaux 60 et 70 % PEO / PLI C4), laissent apparaître des domaines de transition larges avec deux T_g plus ou moins marquées. Du fait qu'aucune des transitions ne correspond ni à celle du PLI seul ni à celle du PEO seul, il est probable que ces transitions ne reflètent pas de séparation de phase entre le PEO et le PLI mais soient dû à des matériaux moins homogènes, avec des phases légèrement plus concentrées en PEO ou en PLI que d'autres.

Cette miscibilité entre le PEO et les PLI Cx est en partie dû à leur voie de synthèse et à leur structure chimique. En effet, du fait de leur architecture semi-RIP les séparations de phase sont moins marquées que dans le cas des mélanges mécaniques de polymères [372]. De plus, la chaîne principale des PLI Cx et les chaînes pendantes du réseau de PEO sont constituées des mêmes motifs de répétition, à savoir des unités d'oxyde d'éthylène. Par conséquent, il ne serait pas étonnant que cette même nature chimique des chaînes favorise les interactions entre ces deux partenaires du semi-RIP.

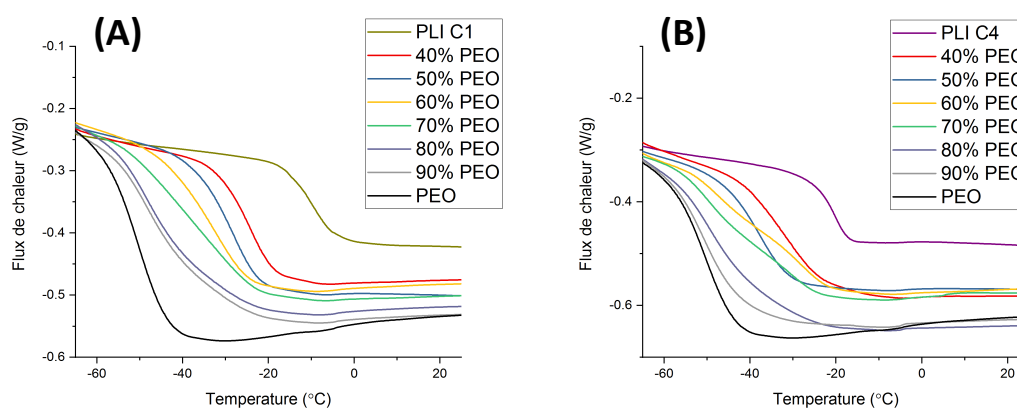


Figure 63 : Évolution de la température de transition vitreuse (T_g onset) de semi-RIP PEO / PLI Cx en fonction de la composition en PEO avec (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

Afin d'analyser plus finement l'évolution de la T_g en fonction de la composition et de l'interpénétration des phases, différents modèles mathématiques peuvent être utilisés, ceux-ci traduisant les différentes forces d'interactions qui existent entre les deux partenaires. Ainsi, afin de mieux comprendre les interactions entre les PLI Cx et le PEO dans ces matériaux semi-RIP, différentes équations théoriques ont été ajustées aux valeurs expérimentales de T_g des semi-RIP.

Ces équations ne sont valides que dans le cas des mélanges amorphes de polymères et sont toutes basées sur l'additivité des propriétés thermo-physiques de chaque composé du mélange. Chaque équation est en réalité une variante, selon l'hypothèse qui est faite, d'une seule et même équation générale (Équation 6).

$$Tg\ m. = \frac{\phi_1 * Tg_1 + k * \phi_2 * Tg_2}{\phi_1 + k * \phi_2} \quad (\text{Équation 6})$$

Dans cette équation, Tg_1 et Tg_2 représentent la T_g respective de chacun des partenaires du mélange tandis que ϕ_1 et ϕ_2 représentent la fraction molaire ou massique de chacun des composants et k est un paramètre dont l'interprétation physique dépend du modèle physique sous-jacent de l'équation utilisée.

L'équation de Gordon – Taylor [373] (Équation 7) fait partie des équations les plus utilisés dans la prédiction de la T_g d'un mélange de polymère.

$$Tg\ m. = \frac{w_1 * Tg_1 + k * w_2 * Tg_2}{w_1 + k * w_2} \quad (\text{Équation 7})$$

Cette équation repose sur deux hypothèses : l'additivité du volume libre de chaque partenaire et l'hypothèse d'une variation linéaire du volume libre de chaque partenaire en fonction de la température. Le terme k est un paramètre dont la valeur dépend de la variation du coefficient d'expansion thermique α (coefficient de dilatation) des composés lorsqu'ils passent d'un état vitreux à un état caoutchouteux durant la transition vitreuse. Mathématiquement, $k = (V_2/V_1) / (\Delta\alpha_2 / \Delta\alpha_1)$, avec $\Delta\alpha$ l'augmentation relative du volume du système et V le volume spécifique de chacun des partenaires à $T = T_g$. Cependant, dans la pratique, k est utilisé comme paramètre d'ajustement de la courbe. Il est à noter que l'équation de Gordon – Taylor ne devrait être utilisée que dans le cas d'interaction intermoléculaires modérées entre les composés d'un mélange. Pour un système ne respectant pas cette condition, une déviation de la T_g théorique par rapport à la véritable T_g du matériau a lieu.

L'équation la plus utilisée et certainement la plus connue pour prédire la T_g d'un mélange de polymère est l'équation de Fox [374] (Équation 8).

$$\frac{1}{Tg_m} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad (\text{Équation 8})$$

En plus des hypothèses émises dans le cas de l'équation de Gordon – Taylor, l'équation de Fox fait l'hypothèse que le volume libre spécifique de chaque composant du mélange est le même. Dans ce cas, mathématiquement, $k = Tg_1 / Tg_2$. Néanmoins, cette équation ne contient pas de paramètre ajustable et peut échouer dans la description et la prédiction de l'évolution de la Tg d'un mélange de polymères dont les partenaires possèdent de fortes interactions entre eux.

Afin de prédire la variation de la Tg des mélanges pour lesquels les composés ont de fortes interactions entre eux, Kwei [375] a proposé une troisième équation (Équation 9).

$$Tg\ m. = \frac{w_1 * Tg_1 + k * w_2 * Tg_2}{w_1 + k * w_2} + q * w_1 * w_2 \quad (\text{Équation 9})$$

Dans cette équation, k a la même signification physique que dans le cas de l'équation de Gordon – Taylor tandis que q représente différentes interactions intermoléculaires entre les composés d'un mélange (liaisons hydrogènes, interactions ion – dipôle, interactions accepteur – donneur d'électrons, etc.) [376]. Le paramètre q est donc corrélé à la force des interactions entre les partenaires du mélange. Ici encore, dans la pratique, k et q sont utilisés comme paramètres ajustables.

La Figure 64 représente l'évolution de la Tg des semi-RIP en fonction de la composition en PEO, selon l'équation utilisée pour décrire l'évolution des Tg . En analysant les coefficients de corrélation des courbes, on note que plus l'équation prend en compte de possibles interactions entre les partenaires du mélange et plus le coefficient de corrélation augmente.

Parmi ces modèles, celui de Kwei est celui qui décrit le mieux l'évolution de la Tg des semi-RIP en fonction de leur composition en PEO ($R^2 = 0,99$). Cette analyse est cohérente avec l'observation d'une seule transition vitreuse pour la plupart des compositions du semi-RIP et confirme donc l'existence de fortes interactions entre les deux composés des semi-RIP. Ces fortes interactions laissent suggérer une bonne interpénétration des PLI Cx et du PEO.

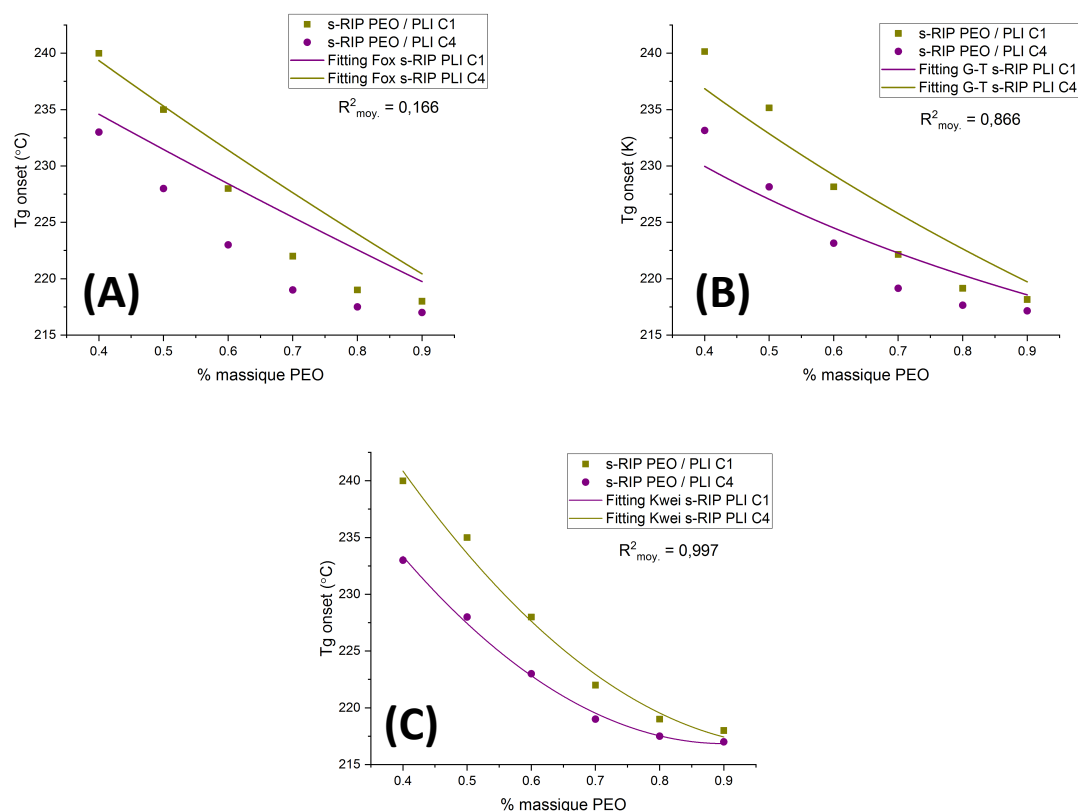


Figure 64 : Courbes d'ajustements mathématiques de l'évolution de la T_g des semi-RIP PEO / PLI Cx selon (A) modèle de Fox, (B) modèle de Gordon-Taylor et (C) modèle de Kwei

En conclusion, les analyses par DSC ont permis de mettre en évidence que les semi-RIP sont tous amorphes et possèdent de faibles T_g (inférieures à 0°C) ce qui est favorable à l'obtention de conductivités ioniques élevées [377, 378]. Enfin, le modèle mathématique de Kwei est celui qui ajuste le mieux l'évolution des valeurs expérimentales de la T_g de ces semi-RIP. Celui-ci décrit des interactions fortes entre les deux partenaires du semi-RIP ce qui traduit *a priori* l'obtention de matériaux homogènes à l'échelle de la DSC.

III.4. Propriétés mécaniques et thermomécaniques

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) permet de caractériser les propriétés thermomécaniques des matériaux synthétisés. Le but de cette étude est de déterminer la réponse viscoélastique des semi-RIP PEO / PLI Cx afin, *in fine*, d'obtenir des informations sur leur morphologie. Pour chaque semi-RIP synthétisé, l'évolution du module de conservation et du facteur de perte ($\tan \delta$) a été étudiée.

L'évolution du module de conservation (Figure 65) présente trois zones caractéristiques. A basse température (inférieure à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), les films sont dans un état vitreux et leur module de conservation est à peu près constant (autour de 3 GPa). Pour des températures intermédiaires (entre -40 et $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), une diminution du module de conservation est observée durant la transition viscoélastique (ou relaxation α). Cette relaxation est représentative d'une dissipation d'énergie du matériau *via* les mouvements coopératifs des segments de chaînes de polymère. La température de cette relaxation mécanique (T_{α}) correspond au maximum du pic de facteur de perte $\tan \delta$. Finalement, à plus hautes températures (supérieures à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), les semi-RIP sont dans leur état caoutchouteux et leur module de conservation atteint un plateau compris entre 0,4 MPa (50 % mass. PEO) et 1,5 Mpa (90 % mass. PEO).

L'obtention d'un plateau à hautes températures (entre 40 et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) traduit une stabilité dimensionnelle des matériaux ce qui confirme qu'ils sont réticulés de manière satisfaisante. Une exception est néanmoins à relever pour les semi-RIP contenant 50 % mass. de PEO puisque ceux-ci présentent une chute plus ou moins importante de leur module de conservation au niveau du plateau caoutchouteux avec l'augmentation de la température. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que pour cette composition, le réseau de PEO est probablement en limite de percolation et ne peut donc complètement assurer la stabilité dimensionnelle du matériau.

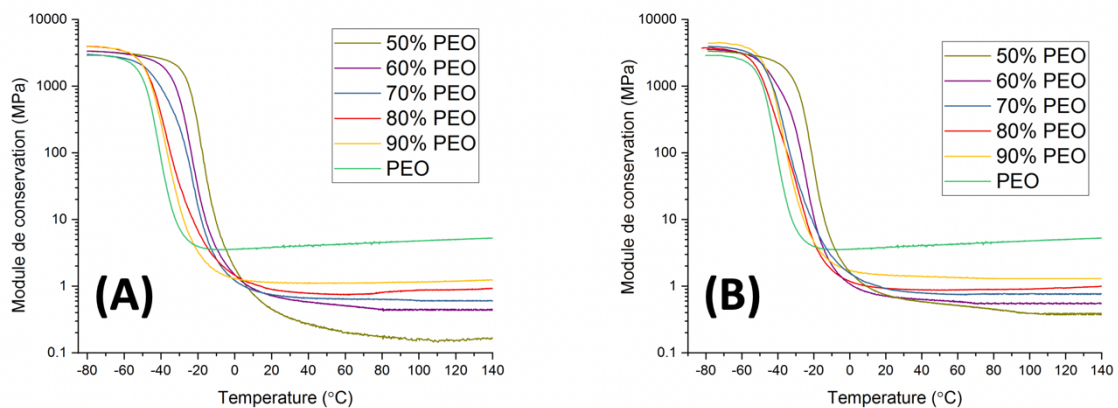


Figure 65 : Évolution du module de conservation de semi-RIP PEO / PLI Cx de différentes compositions en PEO en fonction de la température avec (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

Le comportement du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température est donné en Figure 66. Concernant l'étude des semi-RIP, quelle que soit la composition en PEO de ceux-ci et le PLI Cx utilisé, les courbes de l'évolution du facteur de perte présentent toutes une seule relaxation malgré la présence de deux polymères (PEO et PLI Cx) au sein du matériau. Pour certaines compositions (notamment 60 et 70 % PEO / PLI C4), un léger épaulement correspondant à la T_{α} du PEO ($-38\text{ }^{\circ}\text{C}$) est visible, ce qui est en accord les analyses DSC de ces mêmes matériaux. Ces épaulements sont de très faible intensité comparée à celle de la relaxation principale et correspondent probablement à des phases plus riches en PEO que d'autres au sein

du matériau. L'observation d'une seule relaxation α indique, qu'à l'échelle de la DMA (50 nm) [379], le PEO et le PLI Cx sont bien interpénétrés. Cette observation est cohérente avec les analyses DSC pour lesquelles une seule T_g est observée.

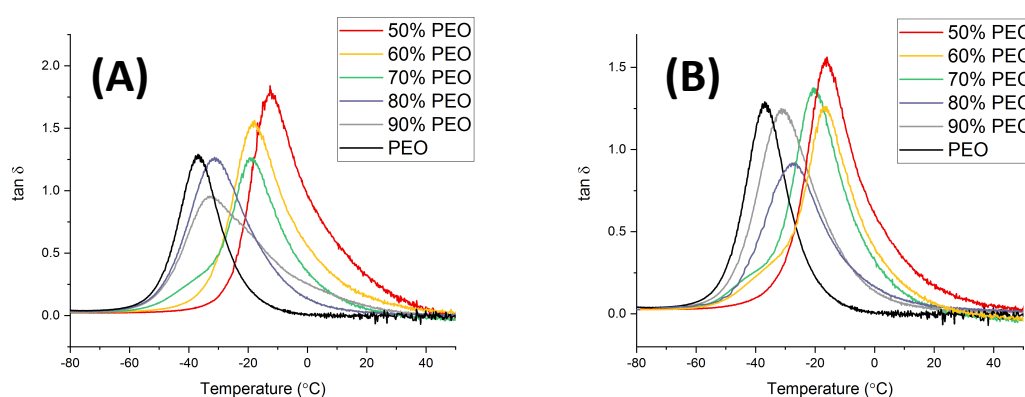


Figure 66 : Évolution du facteur de perte $\tan \delta$ de semi-RIP PEO / PLI Cx de différentes compositions en PEO en fonction de la température (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

La Figure 67 montre l'évolution de la température de la relaxation α en fonction de la composition en PEO dans les semi-RIP. Les PLI Cx étant des polymères visqueux impossibles à obtenir sous forme de film autosupporté, il n'a pas été possible de déterminer la température de leur relaxation α par DMA. Le réseau simple de PEO présente lui un maximum de $\tan \delta$ à $T = -38$ °C. Concernant l'étude des semi-RIP, la T_{α} des compositions 50/50 PEO/PLI Cx se trouve à environ -13 °C et diminue de façon quasi-linéaire jusqu'à environ -35 °C pour les compositions 90/10 PEO/PLI Cx. Il apparaît donc que plus la composition en PEO dans le semi-RIP augmente, et plus la température de relaxation α se déplace vers celle du réseau de PEO, ce qui est cohérent avec l'augmentation de sa prédominance massique au sein du semi-RIP.

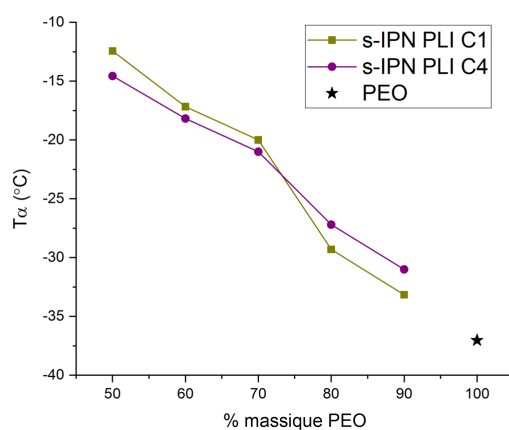


Figure 67 : Évolution de la relaxation α de semi-RIP PEO / PLI Cx en fonction de la composition massique en PEO

Les courbes de contrainte – déformation pour chaque composition de semi-RIP sont données ci-dessous (Figure 68). Les essais de traction permettent de déterminer les principales caractéristiques mécaniques d'un matériau telles que le module d'élasticité, la limite d'élasticité et la résistance ainsi que l'allongement à la rupture. Dans cette étude, ne seront étudiées que la contrainte et l'élongation à la rupture ainsi que l'évolution du module d'Young.

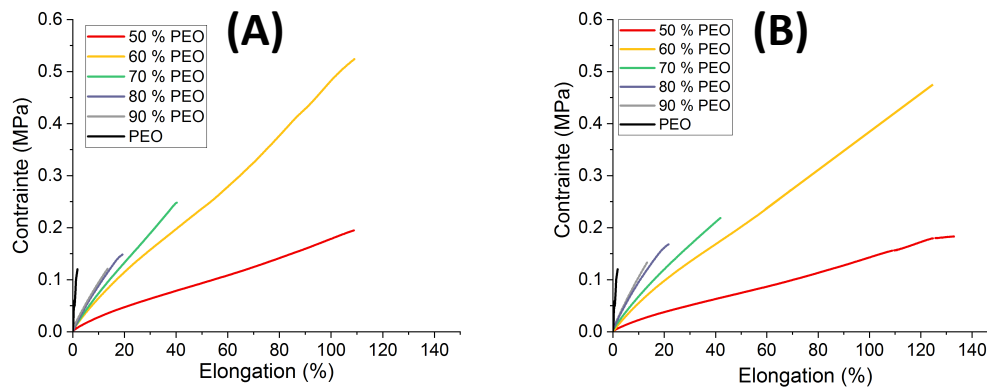


Figure 68 : Courbes contrainte – déformation de semi-RIP PEO / PLI Cx selon différentes compositions en PEO avec (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

Le réseau de PEO seul présente une contrainte et une élongation à la rupture de, respectivement, 0,15 MPa et 4 %. Ce comportement fragile est expliqué par le taux de réticulation important de ce matériau. Comme mentionné précédemment, les PLI Cx étant des gels visqueux, il n'a pas été possible de les caractériser mécaniquement par cette technique.

Dans le cas des semi-RIP, le comportement mécanique semble peu dépendant de la nature du PLI Cx (PLI C1 ou C4) mais varie fortement en fonction des proportions respectives en PEO et PLI Cx. En effet, lorsque la teneur en PEO diminue, l'élongation à la rupture augmente de manière significative, passant d'environ 13 % pour les semi-RIP 90/10 PEO/PLI Cx à plus de 100 % pour les semi-RIP 60/40 et 50/50 PEO/PLI Cx. Cela s'explique par la diminution de la fraction massique en PEO, fortement réticulé et peu étirable, et par l'augmentation, dans le même temps, de la fraction massique de PLI linéaire de haute masse molaire enchevêtré au sein du matériau. La contrainte à la rupture augmente également progressivement, passant d'environ 0,12 MPa (90/10 PEO/PLI Cx) à plus de 0,5 MPa (60/40 PEO/PLI Cx). En revanche, pour les semi-RIP 50/50 PEO/PLI Cx, cette contrainte à la rupture chute brutalement à 0,2 MPa. Ce résultat est en accord avec ceux observés par DMA pour cette même composition, traduisant le fait que la continuité de la phase PEO dans le matériau est probablement moins assurée.

Quel que soit le PLI utilisé au sein du semi-RIP, un *optimum* des propriétés mécaniques est obtenu pour une composition massique de 60 % en PEO et 40 % en PLI Cx puisque les contraintes et les élongations à la rupture

sont respectivement de 0,52 MPa et 109 % pour le semi-RIP avec le PLI C1 et de 0,55 MPa et 126 % pour le semi-RIP avec le PLI C4.

Grâce aux pentes à l'origine de ces courbes contrainte - déformation il est également possible de déterminer le module d'Young (E) de ces matériaux. La Figure 69 représente l'évolution de celui-ci en fonction de la composition en PEO au sein des semi-RIP.

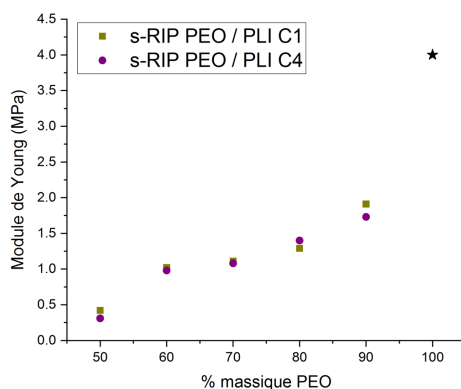


Figure 69 : Évolution du module de Young de semi-RIP PEO / PLI Cx en fonction de leur composition massique en PEO

Le réseau de PEO seul présente un module d'Young de 4 MPa. Lorsque le pourcentage massique en PEO diminue dans la composition des semi-RIP, le module d'Young diminue également, traduisant une diminution de la rigidité des membranes semi-RIP. Entre 80 et 60 % de PEO, le module d'Young diminue d'environ 1,3 à 1 MPa puis chute brutalement à environ 0,3 MPa pour une teneur massique en PEO de 50% ce qui est cohérent avec la perte de continuité du réseau de PEO, comme observé précédemment pour cette composition.

En conclusion, les analyses thermomécaniques ont permis de mettre en évidence qu'à l'échelle de la DMA, les semi-RIP PEO / PLI Cx apparaissent comme des matériaux relativement homogènes. Leur température de relaxation mécanique étant bien en dessous de la température ambiante, cela assure une stabilité de leurs propriétés dans une large plage de température d'utilisation. Par ailleurs, un *optimum* des propriétés mécaniques du matériau résultant a été mis en évidence pour une composition de 60 % PEO et 40 % PLI Cx. Pour une telle composition, la réticulation du réseau de PEO apporte au matériau une stabilité dimensionnelle permettant l'obtention d'une membrane autosupportée tandis que le PLI Cx, du fait de sa haute masse molaire, permet au matériau de conserver une élasticité élevée (supérieure à 100 %).

III.5. Conductivité ionique des semi-RIP

Comme mentionné précédemment (chapitre 2), toutes les mesures de conductivité ionique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), sous atmosphère inerte (argon), après avoir séché les échantillons pendant 30 jours sous vide dynamique à 80 °C en présence de P₂O₅.

L'évolution de la conductivité ionique à 30 °C des semi-RIP en fonction de leur composition en PEO a dans un premier temps été étudiée (Figure 70). Cette figure montre qu'il existe un maximum de conductivité à $3,8 \cdot 10^{-5}$ et $8,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour les semi-RIP 60/40 PEO/PLI C1 et 60/40 PEO/PLI C4, respectivement. Il apparaît donc que bien que la quantité en PLI soit minoritaire dans ces semi-RIP, leur conductivité ionique est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle des PLI Cx seuls. Quelle que soit la nature du PLI Cx considéré, l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la composition des matériaux semble présenter deux comportements. Dans un premier temps, lorsque la composition en PEO augmente de 0 à 60 %, la conductivité ionique augmente de $5,1 \cdot 10^{-6}$ à $8,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour le cas du semi-RIP PEO / PLI C4 par exemple. Cette observation met donc en évidence le rôle bénéfique de l'ajout de PEO sur la conductivité ionique de ces matériaux. Il paraît cependant difficile de conclure ici sur la raison de cette augmentation dans la mesure où différents phénomènes pourraient être mis en jeu tels que (i) une éventuelle dissociation de paires d'ions avec l'augmentation de la quantité de PEO, ce qui mènerait à une augmentation de la quantité d'ions réellement disponibles et/ou (ii) l'augmentation du volume libre au sein du matériau avec l'augmentation de la quantité de PEO ce qui permettrait d'augmenter la mobilité des ions présents. Lorsque la composition en PEO est supérieure à 60 %, la conductivité ionique diminue, ce qui peut être expliqué par la diminution du nombre de porteurs de charge dans le matériau, l'effet de dilution du PLI devenant prépondérant.

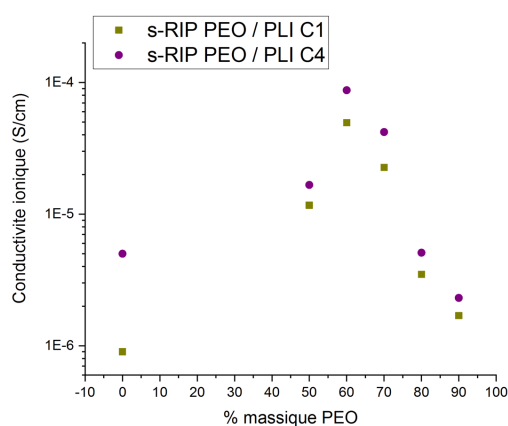


Figure 70 : Évolution de la conductivité ionique à 30 °C de semi-RIP PEO / PLI Cx en fonction de leur composition massique en PEO

Il est à noter que Juger *et al.* [138] ont également reporté une amélioration de la conductivité ionique du PLI méthacrylate décrit précédemment (Figure 53) en l'associant avec du PEGDM au sein d'une architecture de type co-réseau.

Bien que les mesures de conductivité ionique des semi-RIP aient été mesurées sur des membranes séchées et sous argon, l'effet de l'humidité relative ambiante, qui est connu pour artificiellement augmenter les valeurs de conductivité ionique [138, 166], ne peut pas être totalement écarté. Afin d'évaluer la teneur en eau contenue dans les semi-RIP, des mesures Karl – Fischer ont été effectuées sur un film de PEO seul et sur les semi-RIP présentant la conductivité ionique la plus élevée à température ambiante (60/40 PEO/PLI Cx) (Figure 71). Les films ont été retirés de leur atmosphère inerte (argon), ont été exposés à l'air ambiant et des titrations au cours du temps ont été réalisées. La première mesure correspond à $t = 1$ min et il est observé que les membranes semi-RIP contiennent 2 % d'eau résiduelle. Après 4 h d'exposition à l'air ambiant, une valeur plateau de 6 % en eau dans les semi-RIP est obtenue. Concernant le film de PEO, celui-ci atteint une valeur plateau de 11 % en eau après 4 h d'exposition à l'air ambiant.

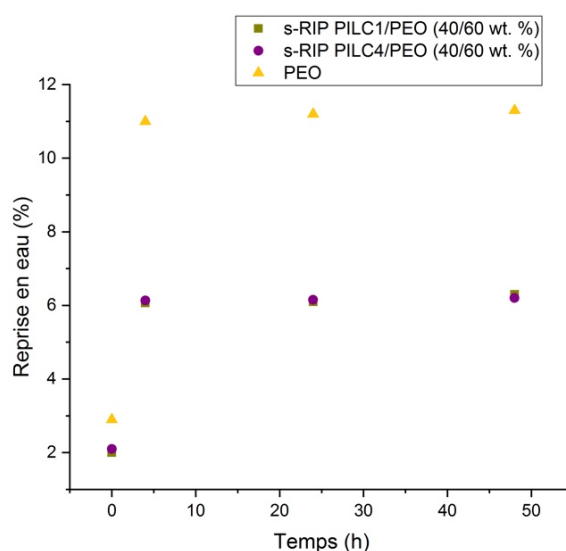


Figure 71 : Cinétique de reprise en eau de membranes semi-RIP 60 % PEO / 40 % PLI Cx après séchage sous vide et exposition à l'air ambiant

Les PLI Cx étant hydrophobes du fait de leur contre-ion TFSI⁻ [112], la présence d'eau au sein des semi-RIP s'explique par le caractère très hydrophile du partenaire PEO. Afin de savoir dans quelle mesure ces 2 % d'eau résiduelle influent sur les valeurs de conductivité ionique précédemment mesurées, de nouvelles mesures de conductivité ionique ont été réalisées par le Dr. Alexander Shaplov au LIST, sur des échantillons dont le séchage et les mesures ont été réalisés directement sous boîte à gant afin d'éviter un transfert des échantillons et donc un contact avec l'air ambiant. Ces résultats ont montré que les valeurs de conductivité

ionique obtenues au LIST et au LPPI sont du même ordre de grandeur et équivalentes (Tableau 6), laissant supposer une faible influence de ces 2 % d'eau sur la conductivité ionique des matériaux.

Tableau 6 : Comparaison des valeurs de conductivité ionique à 30 °C de semi-RIP 50/50 PEO / PLI Cx

	Mesures LPPI	Mesures LIST
50 % PEO / 50 % PLI C1	$8,2 \cdot 10^{-6}$ S/cm	$5,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm
50 % PEO / 50 % PLI C4	$1,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm	$1,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm

Afin de caractériser plus finement l'évolution de la conductivité ionique, des mesures de celle-ci en fonction de la température ont été réalisées pour chaque composition des semi-RIP (Figure 72).

Concernant la composition 60/40 PEO/PLI Cx, leur conductivité ionique varie de $3,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm à $9,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm (PEO / PLI C1) et de $8,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm à $3,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm (PEO / PLI C4) lorsque la température augmente de 30 à 100 °C, soit une augmentation d'environ x 30 de la conductivité ionique. Quel que soit le PLI considéré, plus le pourcentage massique en PEO est important au sein des semi-RIP et moins la conductivité ionique augmente avec la température. Par exemple, pour les semi-RIP 90/10 PEO/PLI Cx, leur conductivité ionique n'augmente plus que de x 4 lorsque la température augmente de 30 à 100 °C. Les résultats obtenus ont ensuite été analysés en fonction de deux modèles : la loi d'Arrhenius et le modèle VTF (Figure 72). Ici encore, T_0 a été fixé à $T_g - 50$ K.

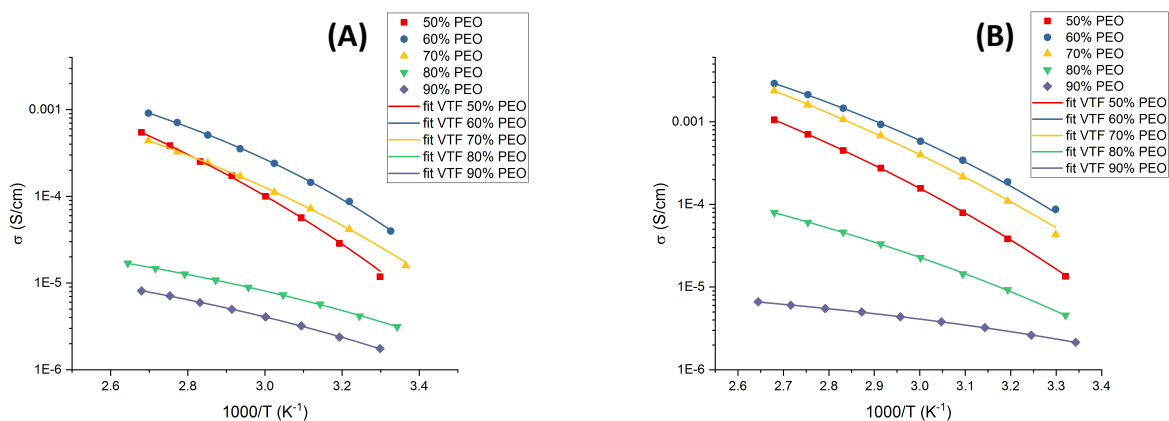


Figure 72 : Évolution de la conductivité ionique de semi-RIP PEO / PLI Cx selon leur composition en PEO en fonction de la température avec (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4

Pour les deux semi-RIP et pour chaque composition, le coefficient de corrélation (R^2) de chacun de ces modèles est respectivement de 0,817 et 0,996 en moyenne (annexe III.4). Il apparaît donc que, comme dans le cas du PLI PI et des PLI Cx seuls décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit, les semi-RIP PEO / PLI Cx suivent un comportement de type VTF, c'est-à-dire que les mouvements des porteurs de charge sont corrélés aux

mouvements des segments de chaînes de polymère. Les paramètres VTF ont ensuite été analysés dans le détail (Figure 73). Pour rappel, le paramètre **A** donne des informations sur la quantité des porteurs de charge tandis que **B** reflète l'énergie de pseudo-activation relié au mouvement des porteurs de charge. Quel que soit le PLI Cx utilisé dans le semi-RIP, la valeur des paramètres **A** et **B** diminue avec l'augmentation du pourcentage massique en PEO. Plusieurs raisons expliquent la diminution de ces paramètres. Premièrement, plus le pourcentage massique en PEO augmente et moins le semi-RIP contient de PLI. De ce fait, la concentration en porteurs de charge diminue également ce qui mène *de facto* à la diminution du paramètre **A**. Par ailleurs, plus le pourcentage massique en PEO augmente au sein du semi-RIP, plus les chaînes de polymère possèdent un degré de liberté élevé (diminution de la T_g observée en DSC). Par conséquent, puisque la mobilité des ions est corrélée aux mouvements des chaînes de polymères, l'énergie nécessaire à l'activation de la conduction ionique et aux mouvements des chaînes diminue avec l'augmentation du pourcentage en PEO, ce qui explique la diminution du paramètre **B**. Ce comportement semble donc traduire que le maximum de conductivité observé pour les semi-RIP PEO / PLI Cx de proportion 60/40 (atteignant $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ pour le PEO / PLI C4 à 30 °C) résulte d'un compromis entre la diminution du nombre de porteurs de charge et l'augmentation de leur mobilité.

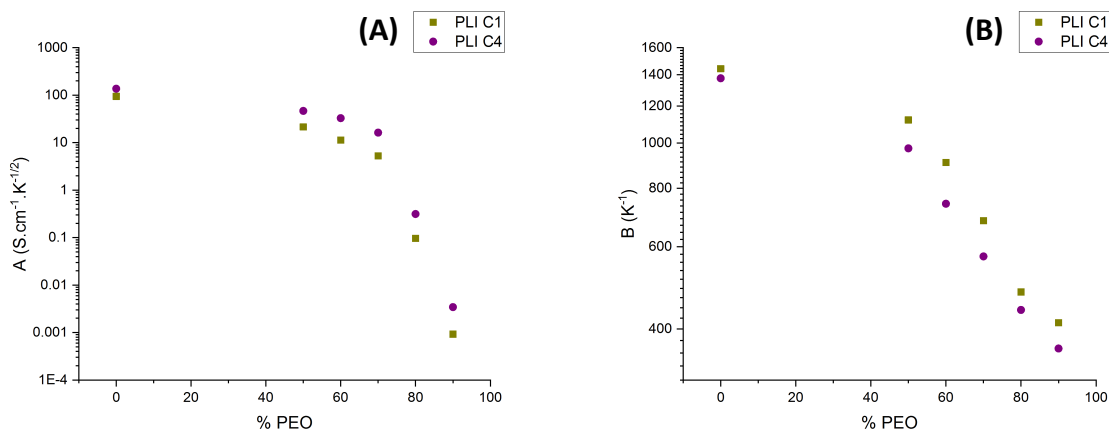


Figure 73 : Évolution des paramètres A et B du modèle VTF selon le pourcentage en PEO des semi-RIP PEO / PLI Cx

III.6. Discussions et conclusion

Comme mentionné en début de chapitre, l'élaboration de micro-actionneurs *tout-solides* implique le développement d'une membrane à la fois conductrice ionique mais présentant également des propriétés mécaniques suffisantes pour qu'elle soit dimensionnellement stable. Afin d'y parvenir, la stratégie mise en place dans ce travail a donc été d'associer, au sein d'une architecture semi-RIP, un premier partenaire de

type PLI à un second partenaire qui est un réseau à chaînes pendantes de PEO. Dans cette partie, les propriétés mécaniques et de conductivité ionique de semi-RIP PEO / PLI Cx ont été étudiées en fonction de leur composition en PEO. Ces analyses ont montré que l'association de ces deux partenaires a de fait satisfait les critères nécessaires à l'application visée puisque des membranes conductrices ioniques *tout-solides* et autosupportées ont été obtenues pour divers ratios PEO / PLI Cx.

Quel que soit le PLI utilisé au sein du semi-RIP, un *optimum* à la fois des propriétés mécaniques mais également de conductivité ionique a été atteint pour un ratio massique de 60 % de PEO et 40 % de PLI Cx. Un résumé de ces propriétés pour ce ratio est donné dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des principales propriétés mécaniques et de conductivité ionique du réseau de PEO, des PLI Cx linéaires et des semi-RIP 60/40 PEO/PLI Cx

	σ (S/cm) à 30 °C	Module de Young (MPa)	Élongation à la rupture (%)
Réseau PEO	non mesurable	4	4
PLI C1	$2,3 \cdot 10^{-6}$	non mesurable	non mesurable
PLI C4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	non mesurable	non mesurable
s-RIP 60/40 PEO/PLI C1	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,52	109
s-RIP 60/40 PEO/PLI C4	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,55	126

En analysant les valeurs de ces propriétés pour les semi-RIP on s'aperçoit que celles-ci ne correspondent ni à une moyenne des deux partenaires ni à une somme de celles-ci mais sont supérieures à celles des partenaires seuls. En effet, bien que ce soit le PLI Cx qui apporte les porteurs de charge, la conductivité ionique des semi-RIP est plus élevée que celle des PLI Cx et ce constat est le même pour la rupture à l'élongation puisqu'elle est plus élevée pour les semi-RIP que pour le réseau de PEO seul.

Cela s'explique par le fait que, en plus de sa contribution principale, chacun des partenaires apporte une contribution mineure bénéfique à la propriété principale de l'autre partenaire. En effet, la contribution majeure du réseau PEO est d'apporter au semi-RIP sa stabilité dimensionnelle. D'un autre côté, sa polarité ainsi que la présence de chaînes pendantes (qui apportent un volume libre plus important) facilitent le déplacement des ions du PLI Cx au sein de celui-ci ce explique l'augmentation de la conductivité ionique. Concernant le PLI Cx, sa contribution majeure au sein du semi-RIP est l'apport de porteurs de charges nécessaires à une conductivité ionique mais ses longues chaînes de polymère ($M_n = 8 \cdot 10^6$ g/mol) enchevêtrées au sein du réseau PEO permettent au semi-RIP de supporter de grandes déformations à la

rupture apportant ainsi au semi-RIP son élasticité. Les contributions de chacun des partenaires sont schématisées dans la Figure 74.

En conclusion, les matériaux semi-RIP 60/40 PEO/PLI Cx présentent une véritable synergie des propriétés. En effet, chacun des partenaires agit de façon coopérative et bénéfique sur la propriété principale de l'autre et le résultat est alors l'obtention d'un matériau possédant des propriétés distinctes de ce qui aurait pu se produire s'ils avaient opéré isolément, que ce soit chacun de leur côté ou réunis mais œuvrant indépendamment.

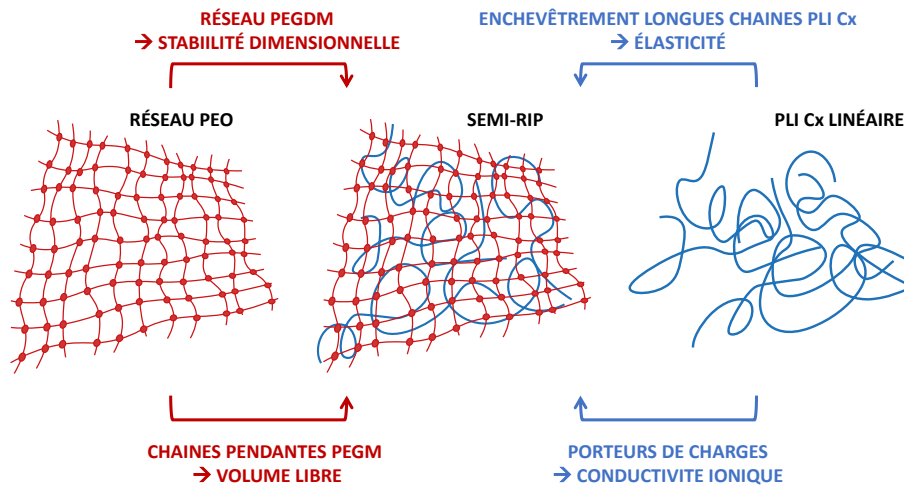


Figure 74 : Représentation schématique des contributions de chaque partenaire au sein d'un semi-RIP PEO / PLI Cx

IV. Élaboration de couches minces de membranes semi-RIP

IV.1. Élaboration par enduction centrifuge

Afin d'obtenir des micro-actionneurs tricouches, il est nécessaire de pouvoir élaborer la membrane centrale, conductrice ionique, avec une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Cette étude est donc consacrée à la transposition des conditions de synthèse des films semi-RIP « épais » (220 μm) dans l'objectif d'obtenir des membranes de très faible épaisseur (< 20 μm). La méthode qui a été retenue est l'enduction centrifuge (spin-coating), qui est une méthode très utilisée pour les dépôts de films minces sur substrat. L'avantage de cette méthode de mise en œuvre est l'obtention de films homogènes, déposés sur différents

types de substrats (verre, silicium, or, etc.) et dont l'épaisseur peut être contrôlée par différents paramètres (vitesse, accélération, viscosité de la solution déposée, etc.).

La composition de la solution de précurseurs et le traitement thermique appliqué (3 h à 50 °C + 1 h à 80 °C) sont identiques à ceux utilisés lors de la synthèse des films de 250 µm. La solution de cyclohexanone contenant les précurseurs du semi-RIP a d'abord été dégazée *via* un bullage d'Argon pendant 30 min, puis déposées par enduction centrifuge sur des substrats en verre de 3 x 3 cm. Ces substrats ont ensuite été immédiatement transférés sur une plaque chauffante et une atmosphère inerte a été assurée *via* un flux dynamique en argon durant le temps de synthèse.

La Figure 75A représente l'évolution de l'épaisseur des semi-RIP PEO / PLI Cx en fonction de la vitesse de rotation. L'accélération et le temps d'enduction ont été maintenus constants à 3000 rpm/sec et 30 sec, respectivement. Pour une vitesse de rotation de 500 rpm, des semi-RIP d'environ 16 µm d'épaisseur ont pu être obtenus. Lorsque la vitesse de rotation est augmentée à 3000 rpm, l'épaisseur des semi-RIP diminue à 3,4 µm. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation, l'écart-type de l'épaisseur des membranes diminue puisque celui-ci varie d'environ +/- 1,8 µm à 500 rpm à +/- 0,04 µm à 3000 rpm. Cette diminution de l'écart-type s'explique par l'obtention de films de plus en plus homogènes dû à l'action centrifuge de plus en plus importante avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Étant donné l'épaisseur désirée de la membrane centrale pour l'application visée ($\approx 15 \mu\text{m}$), il apparaît que la solution contenant les précurseurs de la membrane semi-RIP doit être déposée à 500 rpm. Il est communément admis qu'une vitesse de rotation de 1000 rpm est un minimum afin d'obtenir des films homogènes avec une épaisseur répétable [380]. Du fait de la trop faible viscosité de la solution de dépôt, ce critère ne peut ici pas être respecté car cela mènerait à des épaisseurs trop faibles. Par ailleurs, il n'a pas non plus été possible de concentrer suffisamment la solution de précurseurs en PLI afin d'augmenter significativement sa viscosité du fait de la limite de solubilité des PLI Cx dans la cyclohexanone. Lorsqu'un dépôt est réalisé à 500 rpm, le volume de solution déposée sur le substrat peut avoir un effet considérable sur la reproductibilité des résultats, ce qui explique en partie l'écart-type important observé à cette vitesse de rotation. Afin de s'assurer d'une reproductibilité sur l'épaisseur de la membrane centrale (15 µm) à cette vitesse de rotation (500 rpm), le volume de solution déposée a été fixée à 25 µL/cm² (courbe de l'évolution de l'épaisseur en fonction du volume déposé en annexe III.5).

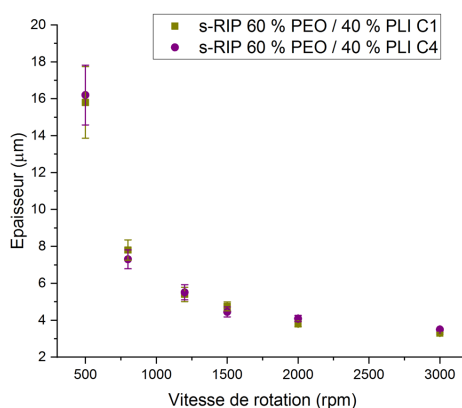


Figure 75 : Évolution de l'épaisseur de membranes semi-RIP 60 % PEO / 40 % PLI Cx déposées par enduction centrifuge en fonction de la vitesse de rotation

IV.2. Microscopie par force atomique (AFM)

Afin d'obtenir des informations sur l'interpénétration du PEO et du PLI Cx sur les membranes semi-RIP élaborées par enduction centrifuge, des analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur des films 60/40 PEO/PLI Cx de 15 µm d'épaisseur. L'ensemble des images des modes étudiés (topographie, adhésion et module d'Young) sont données pour un même échantillon PEO/PLI C1 et PEO/PLI C4 (60/40).

La rugosité des membranes a d'abord été étudiée. Les Figure 76A et Figure 76B montrent les images de topographie de ces échantillons selon que le semi-RIP soit, respectivement, à base de PLI C1 ou de PLI C4. La taille de numérisation a été fixée à 50 * 50 µm. Les images montrent des grains de diamètres compris entre 1,1 et 2,6 µm (PEO/PLI C1) et 0,9 et 2,1 µm (PEO/PLI C4) qui sont plus hauts, en moyenne, de respectivement 135 et 186 nm que la matrice (phase continue). La rugosité quadratique (Rq) de ces images a par ailleurs été mesurée à Rq (60/40 PEO / PLI C1) = 18 nm et Rq (60/40 PEO / PLI C4) = 29 nm. Le maximum de différence de hauteur étant inférieur à 300 nm sur cette large surface pour les deux échantillons, ces résultats indiquent l'obtention d'une surface relativement plane et permettent donc de confirmer qu'un dépôt à une vitesse de rotation de seulement 500 rpm est adaptée pour obtenir une surface homogène à ces échelles.

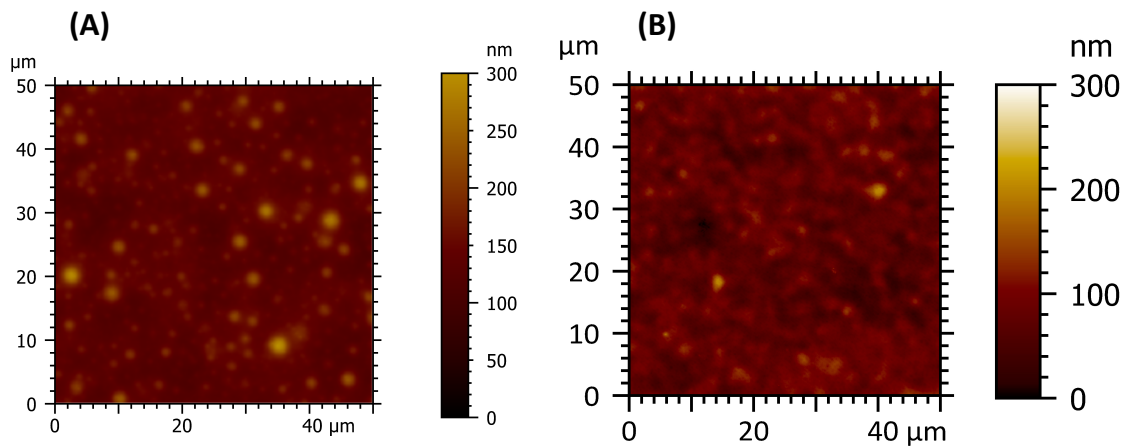


Figure 76 : Images AFM de 50 * 50 μm du profil de membranes semi-RIP 60/40 (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 de 15 μm d'épaisseur

Des analyses de force d'adhésion ont également été réalisées. Celles-ci sont mesurées par l'intermédiaire de la déflexion du cantilever selon la réponse viscoélastique du matériau et permettent donc d'étudier l'homogénéité en surface des films déposés par enduction centrifuge. La Figure 77 montre les images de force d'adhésion pour un des semi-RIP 60/40 PEO/PLI Cx pour une taille de numérisation de 50 * 50 μm . Quel que soit le semi-RIP considéré, les membranes présentent une phase continue homogène, les défauts observés étant des effets topographiques (cf. Figure 76). La valeur moyenne d'adhésion du semi-RIP PEO/PLI C1 est de 30,1 nN tandis qu'elle est de 27,1 nN pour le semi-RIP PEO/PLI C4. La déviation standard de ces échantillons étant inférieure à 5 nN, cela permet de conclure que ces semi-RIP sont homogènes à ces échelles.

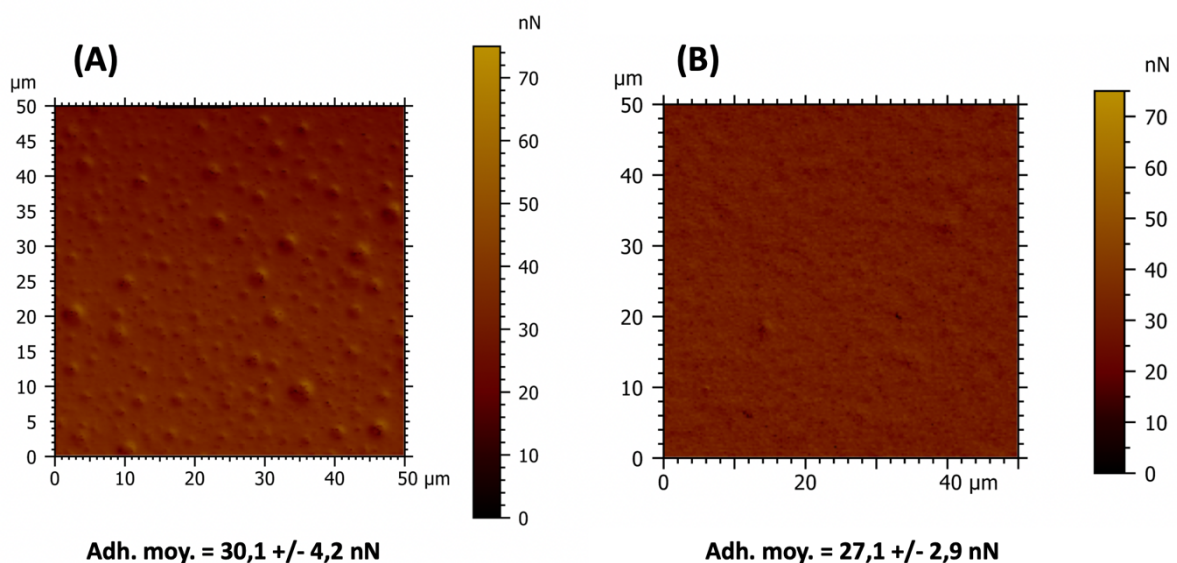


Figure 77 : Images AFM d'adhésion de 50 * 50 μm de membranes semi-RIP 60/40 (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 de 15 μm d'épaisseur

Enfin, le module d'Young local de ces matériaux a également été mesuré grâce au mode « PeakForce Quantitative Nanoscale Mechanical Characterization (PF-QNM) » de l'AFM. La Figure 78A et la Figure 78B représentent une numérisation du module de Young pour chacun des deux semi-RIP. Selon la nature de la membrane (PEO/PLI C1 ou PEO/PLI C4), le module est en moyenne de 1,2 MPa et 1,3 MPa ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par traction sur les films de 250 μm d'épaisseur (≈ 1 MPa). Par ailleurs, la faible valeur de déviation standard ($< 0,2$ MPa) permet de conclure sur l'obtention de matériaux avec des propriétés mécaniques homogènes.

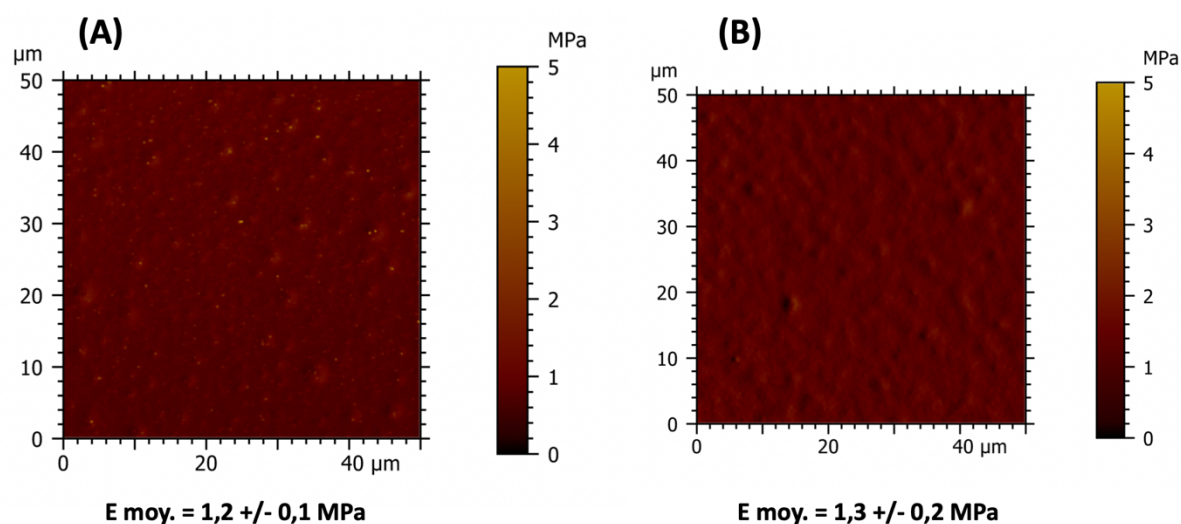


Figure 78 : Images AFM du module de Young de 50 * 50 μm de membranes semi-RIP 60/40 (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 de 15 μm d'épaisseur

En conclusion, ces analyses AFM permettent de conclure sur le fait que ces couches minces de semi-RIP semblent présenter une morphologie homogène et les mêmes caractéristiques mécaniques que leurs homologues synthétisés sous forme de films épais ce qui confirme une adaptabilité de cette synthèse pour des épaisseurs à l'échelle micrométrique.

V. Conclusions

Les différents travaux réalisés et reportés dans ce chapitre ont permis l'élaboration de deux nouvelles membranes support d'électrolyte à base de polymères liquides ioniques.

L'association au sein d'une architecture semi-RIP des PLI Cx linéaires avec un réseau de PEO a permis l'obtention de membranes présentant un optimum des propriétés de conduction ionique et mécaniques pour un ratio massique de 60 % PEO et 40 % PLI Cx. En effet, l'association d'un réseau PEO polaire et à chaînes

pendantes facilite le déplacement des ions au sein du matériau et améliorant la conductivité ionique par rapports aux PLI seuls puisque celle-ci a augmenté de plus d'un ordre de grandeur, atteignant $3,8 \cdot 10^{-5}$ et $8,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour les semi-RIP à base de PLI C1 et le PLI C4 respectivement.

De plus, ces matériaux résultants possèdent des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles des partenaires seuls. En effet, la réticulation du réseau de PEO au sein du semi-RIP a permis l'apport d'une stabilité dimensionnelle que les PLI Cx n'ont pas, permettant ainsi l'obtention de membranes autosupportées ($E \approx 1$ MPa). D'un autre côté, grâce aux masses molaires élevées des PLI Cx ($8 \cdot 10^6$ g/mol), ces membranes semi-RIP peuvent subir de grandes déformations, menant ainsi à l'obtention d'importantes elongations à la rupture ($> 100\%$). Les propriétés mécaniques de ces membranes semi-RIP 60 % PEO / 40 % PLI Cx ont par ailleurs permis leur élaboration sous forme de films minces, permettant ainsi l'obtention de membranes semi-RIP allant de 16 à 3,4 μm d'épaisseur.

Outre l'élaboration de membranes semi-RIP, d'autres pistes ont également été étudiées afin d'obtenir des membranes conductrices ioniques *tout-solides* et autosupportées. Le MLI méthacrylate décrit précédemment (Figure 53) a par exemple été synthétisé. Cette voie de synthèse n'a finalement pas été retenue du fait d'une faible reproductibilité. En addition, un troisième dérivé des PLI Cx a également été synthétisé (PLI vinylimidazolium) et ces travaux sont décrits en annexe III.6. Celui-ci n'a cependant pas été retenu pour l'élaboration ultérieure d'actionneurs du fait de sa trop faible conductivité ionique à température ambiante, même après sa combinaison avec un réseau PEO (σ (60/40 PEO/PLI v.) = $2,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 25 °C).

En conclusion, ce travail a permis de développer de nouveaux électrolytes polymère *tout-solides* avec des propriétés mécaniques et ioniques adaptées à une application dans des actionneurs *tout-solide* à base de PCE. De plus, leur élaboration sous forme de films minces par enduction centrifuge les rend compatibles avec des procédés de microsystèmes. Au-delà de l'application visée dans ce travail, ces membranes semi-RIP pourraient constituer des matrices de choix dans l'élaboration de dispositifs électrochimiques *tout-solides* tels que les textiles intelligents, les électrochromes, les super-condensateurs voire les batteries.

PARTIE IV : ÉLABORATION DE MICRO- ACTIONNEURS *TOUT-SOLIDES*

I. Introduction

L'objectif de ces travaux de thèse étant le développement de micro-actionneurs ioniques *tout-solides*, le chapitre 2 de ce manuscrit a permis d'apporter une preuve de concept sur des dispositifs « épais » (230 μm) *via* la combinaison d'un PLI PI avec des électrodes de PCE synthétisées par polymérisation en phase vapeur (VPP). Néanmoins, des limitations liées à la mise en forme du PLI PI et à l'élaboration fastidieuse de ces dispositifs ont été identifiées.

Le but de ce chapitre est donc d'arriver à l'élaboration de dispositifs tricouches qui puissent par la suite être micro-dimensionnés. Pour cela, ceux-ci doivent satisfaire deux conditions à savoir (i) une faible épaisseur (< 30 μm) et (ii) un procédé d'élaboration compatible avec des procédés de microsystèmes. Le micro-dimensionnement envisagé au cours de ces travaux se limitera à la gravure LASER mais un micro-dimensionnement et une intégration complète par photolithographie / gravure ionique réactive est un des objectifs à terme. Par conséquent, cela nous a conduit à la nécessité de développer une nouvelle famille de membranes ioniques, compatible avec un procédé d'élaboration par empilement successif des couches. Dans cette optique, une membrane ayant une architecture de type réseaux semi-interpénétrés de polymères et à base de polymères liquides ioniques a été développée dans le chapitre 3. Les compositions 60/40 PEO/PLI Cx ont montré des conductivités ioniques acceptables pour des membranes *tout-solides* (jusqu'à $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ à 25 °C), des propriétés mécaniques adaptées à l'application visée et la possibilité de les mettre en forme par enduction centrifuge.

Les premières tentatives d'élaboration de dispositifs tricouches ultrafins ont naturellement été de transposer la synthèse des électrodes de PEDOT + PLI Cx (chapitre 2) et celle des membranes semi-RIP PEO / PLI Cx (chapitre 3) au sein d'un même procédé d'élaboration par empilement successif des couches (Figure 79). Dans un premier temps, l'électrode inférieure (**él. 1**) est formée *via* le dépôt par enduction centrifuge d'une couche de solution oxydante sur un substrat en verre, qui est ensuite exposée à des vapeurs de monomère (EDOT), sous température contrôlée et pression réduite (a). La solution contenant les précurseurs du semi-RIP PEO / PLI Cx est ensuite déposée sur cette **él.1** par enduction centrifuge puis polymérisés (b). Enfin, la troisième et dernière étape consiste à synthétiser l'électrode supérieure (**él. 2**) sur la membrane centrale, selon un procédé identique à l'**él. 1** (c).

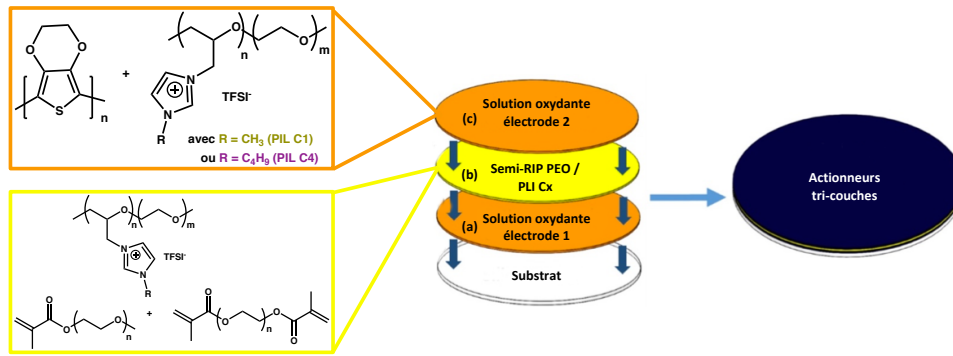


Figure 79 : Représentation schématique du procédé d'élaboration d'un actionneur tricouche par empilement successif des couches

Cependant, bien que ce procédé d'élaboration d'actionneurs tricouches ait été utilisé avec succès dans d'autres travaux [381], il n'a pas été possible dans le cadre de ce travail d'obtenir des dispositifs tricouches fonctionnels. En effet, ceux-ci subissent systématiquement une dégradation soit lors de la VPP de l'él. 2 (incompatibilité entre la nature de la membrane centrale et les solvants présents dans la solution oxydante de l'électrode), soit lors de l'étape finale de lavage des dispositifs (propriétés mécaniques des électrodes insuffisantes). Les résultats de ces études préliminaires sont regroupés en annexe IV.1 et IV.2.

Dernièrement, le PEDOT :PSS a été utilisé au laboratoire comme matériau d'électrodes au sein d'actionneurs à base de PCE et dont leur procédé d'élaboration est compatible avec des procédés de micro-systèmes (micro-dimensionnement et élaboration sur substrat souple avec une intégration complète des contacts électriques - travaux de thèse de Kätlin Rohtlaid). Ces résultats font donc du PEDOT :PSS un candidat idéal pour l'élaboration de couches électro-actives pour des actionneurs *tout-solides* tel qu'envisagé ici. En conséquence, ce chapitre se focalise sur l'élaboration de micro-actionneurs *tout-solides* à base d'une dispersion colloïdale commerciale de PEDOT :PSS.

II. Élaboration de micro-actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) (PEDOT :PSS) est une dispersion aqueuse de polymère conducteur commercialement disponible. Celui-ci a été originellement synthétisé par Bayer pour ses propriétés de revêtement anti-statique, et pour lesquelles il est encore produit et utilisé. La polymérisation de l'EDOT est réalisée par polymérisation oxydante en solution et en présence de PSS qui, en

complexant les chaînes de PEDOT dopées positivement, stabilise ce dernier et mène à la formation de colloïdes. Le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et le $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sont respectivement utilisés en tant qu'agent oxydant et catalyseur (schéma de polymérisation donné en annexe IV.3).

Cette dispersion aqueuse a l'avantage de pouvoir être facilement mise en forme *via* différentes méthodes telles que l'enduction centrifuge, le dépôt par gouttes (drop casting), la pulvérisation ou encore par des techniques d'impression.

L'élaboration d'électrodes à base de PEDOT :PSS pour l'application envisagée dans ces travaux présente un avantage certain par rapport à une polymérisation oxydante de l'EDOT. En effet, outre un avantage indéniable en termes de disponibilité, le PEDOT est déjà présent sous forme polymérisée et dopée au sein du PEDOT :PSS. La problématique d'une élimination de l'oxydant ou de l'EDOT résiduels, indispensable en fin de procédé par polymérisation oxydante, est donc *de facto* résolu. De plus, dans le cas spécifique de l'élaboration d'un dispositif ayant une architecture tricouche tel qu'envisagé ici et dont les électrodes seraient synthétisées par VPP, il est probable que les contre-ions de la membrane centrale (TFSI⁻) puissent s'échanger avec ceux présents dans l'électrode (ions OTs⁻ provenant de l'oxydant n'ayant pas réagi) lors de l'étape de lavage finale. Par conséquent, il est donc profitable de s'affranchir d'une incertitude sur la composition des dispositifs et sur la nature du ou des ions mobiles.

Cependant, le PEDOT :PSS présente également des limitations en ce qui concerne ses propriétés électriques et électrochimiques, mais aussi mécaniques. En effet, les films de PEDOT :PSS sont fragiles, présentent naturellement une faible conductivité électronique (inférieure à 1 S/cm) ainsi qu'une faible électro-activité. Au-delà des différentes voies d'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT :PSS qui existent et qui seront décrites dans la section suivante, le choix du grade de la solution commerciale de PEDOT :PSS a également son importance. En effet, le Clevios P VP Al 4083 possède par exemple une conductivité électronique très faible (10^{-3} à 10^{-4} S/cm) du fait de son large excès de PSS (1 : 6 en masse) et celle-ci ne peut être augmentée que jusqu'à 10 S/cm après ajout de 1,2 dichlorobenzène [382, 383]. Les grades commerciaux les plus conducteurs sont le Clevios P, le Clevios PH500, le PH 750 ou encore le PH 1000. Dans ces grades ci, le rapport massique entre le PEDOT et le PSS est gardé constant à 1 : 2,5 (rapport molaire de 1 : 1,8). Bien que ces solutions commerciales possèdent le même ordre de grandeur de conductivité électronique (entre 0,2 et 2,5 S/cm), leur conductivité après traitement au DMSO est significativement différente, variant de 200 S/cm pour le Clevios P à 850 S/cm pour le Clevios PH 1000 [384, 385]. Xia *et al.* [386] ont montré par diffusion dynamique de la lumière (DLS) que ces différences de conductivité s'expliquent par des masses molaires différentes des chaînes de PEDOT d'un grade à l'autre. Les segments de PSS formant des conformations globulaires autour des chaînes de PEDOT, ils en ont conclu que des tailles de particules plus importantes au

sein d'une dispersion signifient donc des chaînes de PEDOT de masses molaires plus élevées. La percolation des chaînes de PEDOT après traitement est alors plus facilement obtenue ce qui conduit à des films ayant des conductivités électroniques plus élevées. Pour cette raison, la dispersion commerciale retenue dans le cadre de ce travail a été la Clevios PH 1000, commercialisée par Heraeus.

II.1. Optimisation de la conductivité électronique du PEDOT :PSS

Ces dernières années, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT :PSS et celle-ci a pu être augmentée de plusieurs ordres de grandeur (jusque 10^{+3} S/cm) *via* l'ajout de composés organiques tels que des solvants à haut point d'ébullition (méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde, sorbitol, liquides ioniques ou encore surfactants) [387-391]. De ce fait, le PEDOT :PSS a pu être utilisé comme électrode transparente dans diverses applications telles que les diodes électroluminescentes organiques [392], les cellules solaires organiques flexibles [393, 394] ou dans les transistors électrochimiques organiques [395]. Dans le domaine des actionneurs électro-actifs, l'utilisation de PEDOT :PSS comme matériau d'électrode s'est développé ces dernières années en raison de sa disponibilité commerciale et de sa grande stabilité chimique et thermique. Différents groupes de recherche ont reporté la fabrication d'actionneurs à base de PEDOT :PSS avec différents additifs tels que les liquides ioniques, le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), l'éthylène glycol ou encore les nanotubes de carbone afin d'améliorer les performances des électrodes de PEDOT :PSS et donc des actionneurs résultants [396-402]. Dans la plupart des cas, ces actionneurs sont réalisés en déposant directement la dispersion de PEDOT :PSS sur chaque face de la membrane centrale ou en pressant à chaud les trois couches afin d'obtenir des dispositifs tricouches.

L'amélioration des propriétés électrochimiques du PEDOT :PSS repose sur l'ajout d'un dopant secondaire à la dispersion commerciale de PEDOT :PSS. Le concept de dopant secondaire dans les polymères conducteurs a été introduit par McDiarmid et Epstein en 1994 [403]. Ceux-ci ont observé une amélioration de la conductivité électronique de la polyaniline dopée à l'acide camphorsulfonique de 0,1 à 200 S/cm en y ajoutant un solvant polaire, le m-crésol. Ce procédé a alors été qualifié de dopage secondaire car, *a contrario* du dopage primaire et pour lequel la conductivité électronique est dépendante de la quantité de dopant, l'amélioration de la conductivité demeure après élimination du dopant secondaire. De ce fait, le dopage secondaire est relié à un changement de la morphologie du matériau plutôt qu'au degré d'oxydation du polymère. Dans le cas du PEDOT :PSS, cette augmentation de la conductivité électronique est généralement

attribuée à la séparation de phases entre les domaines riches en PEDOT et les domaines riches en PSS, ce qui conduit à une morphologie fibrillaire percolée. Le premier dopage secondaire du PEDOT :PSS a été réalisé par Kim *et al.* en 2002 [30]. Ceux-ci ont alors introduit un solvant organique possédant une constante diélectrique élevée (DMSO) dans une dispersion aqueuse de PEDOT :PSS et ont pu augmenter la conductivité électronique du matériau résultant de 0,8 à 80 S/cm. Depuis les vingt dernières années d'autres groupes de travail ont étudié ce phénomène. L'évolution de l'amélioration de la conductivité du PEDOT :PSS au fil des ans est résumée Figure 80.

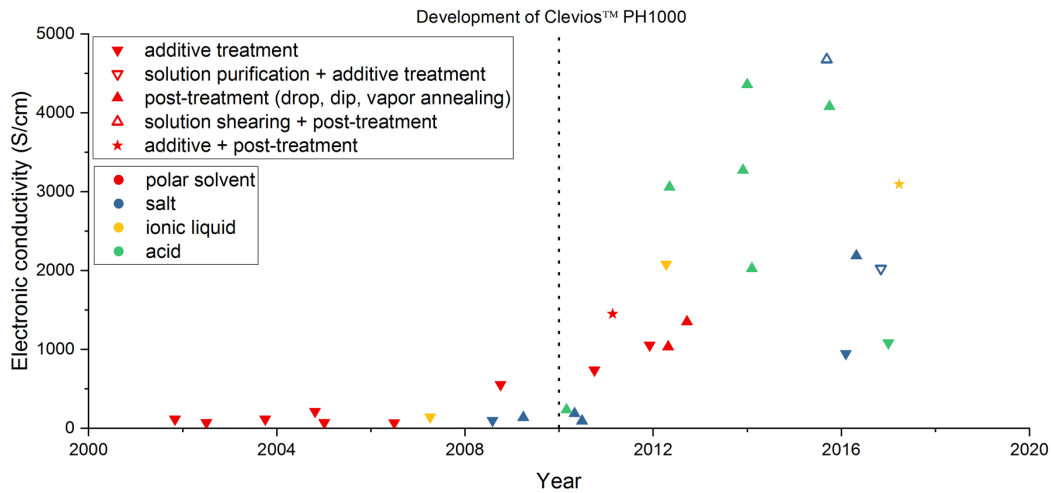


Figure 80 : Chronologie de l'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT :PSS via l'utilisation de dopants secondaires [404] [405]

Afin que les actionneurs développés dans ce travail conservent un caractère *tout-solide*, l'ajout de solvants polaires à haut point d'ébullition (type glycérol, éthylène glycol, etc.) ainsi que de liquides ioniques dans le PEDOT :PSS a été écarté.

En 2009, Ouyang *et al.* ont montré qu'il était possible d'augmenter la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS en traitant leur surface avec des solutions aqueuses de sels inorganiques. Après traitement, une conductivité de 95 S/cm a pu être atteinte, soit une augmentation de 700 fois de la conductivité électronique par rapport au PEDOT :PSS commercial utilisé [406]. En 2010, Onishi *et al.* ont reporté l'amélioration de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS via l'ajout de sels inorganiques directement au sein de la dispersion commerciale de PEDOT :PSS. En particulier, ceux-ci ont reporté une hausse de la conductivité électronique du PEDOT :PSS jusque 75 S/cm en y incorporant 50 % en masse de lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$) [407]. Plus récemment, en 2017, Wang *et al.* [26] ont montré qu'en incorporant 45,5 % en masse de LiTFSI à une dispersion commerciale de PEDOT :PSS il était possible d'obtenir des films ayant une conductivité de 608 S/cm pour des films ayant une épaisseur comprise entre 150 et 200 μm et jusqu'à 2588 S/cm pour des films d'épaisseur nanométrique (50 – 200 nm). En 2019,

Li *et al.* ont également reporté l'utilisation de LiTFSI comme additif et ont pu atteindre 1000 S/cm pour des films de PEDOT :PSS + 60 % LiTFSI présentant des épaisseurs d'environ 90 nm [408].

Alors que l'obtention d'une conductivité électronique élevée requiert généralement un degré de cristallinité important et un faible pourcentage de matériau électriquement isolant au sein de l'électrode [409, 410], ces deux équipes ont montré que l'ajout de LiTFSI au sein d'une dispersion de PEDOT :PSS augmentait à la fois le degré de cristallinité des chaînes de PEDOT et menait également à des films plus étirables que ceux de PEDOT :PSS seul. L'ajout de LiTFSI à une dispersion de PEDOT :PSS a donc trois conséquences : (i) il induit une séparation de phase entre le PEDOT et le PSS, (ii) il augmente la cristallinité des zones riches en PEDOT et (iii), il agit comme plastifiant des zones de PSS. Tandis que les deux premières sont favorables à l'obtention de conductivités électroniques élevées, la dernière permet d'augmenter l'élasticité des films résultants, probablement en brisant au moins en partie les liaisons hydrogène entre les groupes sulfoniques des chaînes de PSS [411]. Par conséquent, du fait de l'intérêt que l'ajout de LiTFSI possède sur l'amélioration de la conductivité électronique du PEDOT :PSS, il a été décidé d'utiliser ce sel inorganique comme dopant secondaire.

II.1.1. Synthèse des électrodes de PEDOT :PSS

Dans un premier temps, seul le procédé d'élaboration des électrodes à base de PEDOT :PSS a été étudié afin d'optimiser leur conductivité électronique. Dans cette optique, différents paramètres ont été considérés tels que la quantité de LiTFSI, le traitement thermique appliqué ou encore la présence ou non de post-traitements.

II.1.1.a. Influence de l'ajout de LiTFSI

Dans un premier temps, l'influence de l'ajout de LiTFSI à une dispersion commerciale de PEDOT :PSS a été étudiée. Le LiTFSI est ajouté à la dispersion sous la forme d'une solution aqueuse (LiTFSI pré-solubilisé dans de l'eau permutée, 1 :1 en masse) et la quantité de LiTFSI est toujours calculée par rapport à la masse de PEDOT :PSS uniquement, ce dernier représentant seulement 1,15 % en masse de la dispersion commerciale de PH 1000.

Différentes dispersions de PEDOT :PSS + LiTFSI ont été analysées par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La Figure 81A représente l'évolution du diamètre des particules en fonction du taux d'incorporation en LiTFSI. Le diamètre des particules du PEDOT :PSS seul a été mesuré à 26,7 nm en moyenne ce qui est en accord avec les données du fabricant (30 nm). Lorsque du LiTFSI est ajouté, le diamètre des particules augmente considérablement, pour finalement atteindre 452 nm pour 45,5 % en masse d'incorporation de LiTFSI. Dans une dispersion classique de PEDOT :PSS, les particules de PEDOT :PSS se repoussent mutuellement du fait

des charges négatives présentes à la surface de celles-ci (chaines de PSS⁻). En revanche, lorsqu'un sel inorganique tel que le LiTFSI y est ajouté, un phénomène d'écrantage des charges prend part entre les cations Li⁺ et les charges négatives provenant des chaines de PSS. Deux phénomènes peuvent alors prendre part : (i) la floculation, dans lequel les particules de PEDOT :PSS s'agrègent entre elles et/ou (ii) la coalescence, dans lequel plusieurs particules de PEDOT :PSS se réunissent pour former une seule et même particule.

Des analyses de potentiel zeta ont également été réalisées sur ces mêmes dispersions de PEDOT :PSS + LiTFSI (Figure 81B). Le potentiel zeta traduit la densité de charges à la surface des colloïdes et est donc fortement impliqué dans la stabilisation d'une dispersion. Lorsque 45,5 % de LiTFSI sont ajoutés à la dispersion commerciale de PEDOT :PSS, le potentiel zeta diminue de -73 à -30 mV. Cette diminution du potentiel zeta explique la diminution de la stabilité de la dispersion de PEDOT :PSS observée et donc une diminution des forces de répulsion entre les particules ce qui est cohérent avec le mécanisme décrit précédemment dans lequel les particules de PEDOT :PSS s'agrègent entre elles.

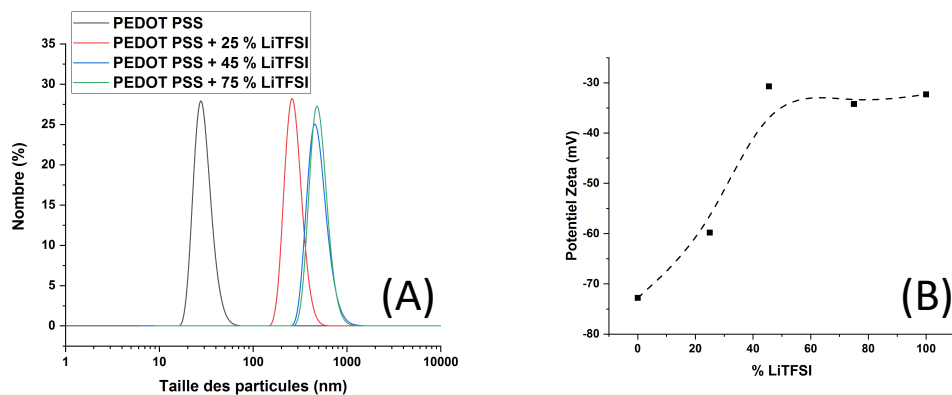


Figure 81 : **(A)** Évolution du diamètre de particules de PEDOT :PSS en fonction de la quantité incorporée de LiTFSI ; **(B)** Évolution du potentiel zeta des particules de PEDOT :PSS en fonction de la quantité de LiTFSI incorporée (solution diluée 50 fois)

Par la suite, l'influence de la quantité de LiTFSI ajoutée à la dispersion de PH1000 sur la conductivité électronique et l'épaisseur de films de PEDOT :PSS + LiTFSI a été étudiée (Figure 82). Pour ce faire, des films de PEDOT :PSS ont été élaborés par dépôt d'une dispersion commerciale de Clevios PH1000 dans un moule d'aire connue (typiquement 2x2 cm²) formé d'une plaque de verre préalablement nettoyée à l'acétone, puis à l'isopropanol et enfin abondamment rincée à l'eau distillée. Les parois du moule étant constituées de bandes adhésives Scotch 3M Magic[®] (Figure 82).

Les conditions initiales d'évaporation de l'eau ont été fixées à T = 50 °C, pendant 1 h, sous air ambiant pour un volume déposé de 80 µL/cm².

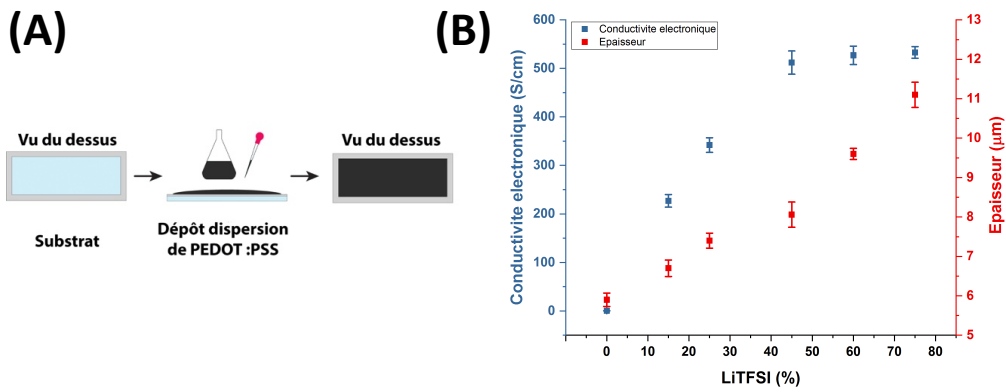


Figure 82 : (A) Résumé du procédé de dépôt d'une dispersion de PEDOT:PSS et (B) Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT:PSS en fonction de la quantité de LiTFSI incorporée à la solution commerciale

Entre 0 et 45,5 % d'incorporation en LiTFSI, la conductivité électronique augmente de 0,4 à 512 S/cm. À partir de 45,5 % d'incorporation, l'augmentation de la conductivité n'est plus aussi significative et la conductivité électronique devient stable puisque celle-ci est de 533 S/cm pour 75 % d'incorporation en LiTFSI. Dans le même temps, l'épaisseur des électrodes augmente de 5,9 μm (0 % LiTFSI) à 11,1 μm (75 % LiTFSI) du fait d'une incorporation de plus en plus importante d'un additif solide dans la composition de l'électrode.

Le mécanisme qui mène à une telle augmentation de la conductivité électronique est largement décrit dans la littérature et est basé sur un effet d'écran de charges entre les chaînes de PEDOT⁺ et celles de PSS⁻ qu'induit l'ajout d'un dopant secondaire tel que le LiTFSI [31, 412]. En effet, au sein d'une dispersion de PEDOT:PSS, les chaînes de PEDOT⁺ et de PSS⁻ interagissent entre elles du fait des interactions coulombiques qui existent entre ces deux espèces chargées. Les chaînes de PEDOT s'attachent le long des chaînes de PSS de masse molaire plus élevée (respectivement environ 10 000 et 400 000 g/mol) [413] et, afin que les interactions entre le PEDOT et l'eau soient minimisées, des particules ayant une conformation du type cœur – enveloppe (aussi appelé « core – shell »), dans lesquelles le cœur est riche en PEDOT et l'enveloppe riche en PSS, sont alors formées [413]. De ce fait, lors de l'élaboration d'un film par séchage, cette structuration globulaire mène à la formation d'une barrière qui s'oppose au transport des charges du PEDOT et qui explique les faibles conductivités électroniques des films de PEDOT:PSS préparés à partir de dispersions commerciales [33]. *Contrario*, lorsqu'un dopant secondaire chargé est introduit, du fait de leur faible taille, ces espèces peuvent facilement interagir avec à la fois les chaînes de PEDOT⁺ et celles de PSS⁻ ce qui mène à un phénomène d'écran de charge qui diminue les interactions coulombiques entre les chaînes de PEDOT⁺ et de PSS⁻ [387, 414-416]. Du fait de cette diminution des interactions, de larges domaines de PEDOT se forment lors de la phase de formation du film ce qui conduit alors à une augmentation de la conductivité électronique [417, 418].

Par ailleurs, dans le cas de l'ajout de LiTFSI, ce même phénomène d'écran de charges induit une restructuration morphologique des chaînes de PEDOT, celles-ci adoptant alors une conformation linéaire plutôt que pelote statistique. En conséquence, les cycles de thiophène s'orientent dans le même plan et la structure quinoïque du PEDOT devenant privilégiée, les électrons π -conjugués peuvent alors être délocalisés sur toute la chaîne de PCE ce qui augmente la mobilité intra-chaînes des porteurs de charge. De plus, l'orientation des cycles de thiophène mène également à une augmentation de l'ordre cristallin des chaînes de PEDOT ce qui favorise la mobilité inter-chaînes des porteurs de charge [26] [408]. Ces deux effets combinés (planéité des cycles et cristallisation) mènent alors d'autant plus à une augmentation de la conductivité électronique, par rapport à une « simple » ségrégation des phases de PEDOT [415]. Cette restructuration morphologique est dépendante du dopant secondaire utilisé. Kim *et al.* [30] ont par exemple montré que lorsqu'un solvant (DMF, THF, DMSO) est ajouté à une solution commerciale de PEDOT :PSS, les électrodes résultantes voyaient leur conductivité électronique augmenter sans que cela ne modifie la conformation des chaînes, les chaînes de PEDOT restant amorphes.

La Figure 83 représente schématiquement l'organisation d'un film de PEDOT :PSS en présence de LiTFSI.

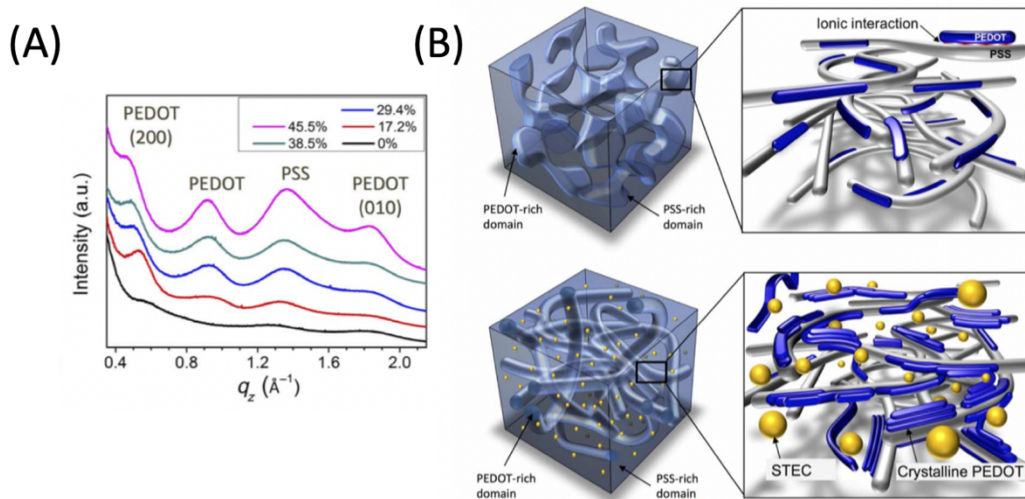


Figure 83 : (A) Évolution de l'ordre cristallin du PEDOT :PSS en fonction de la quantité de LiTFSI incorporée [26] ; (B) Représentation schématique d'un film de PEDOT :PSS en absence et en présence de LiTFSI [26] avec STECS = LiTFSI

Étant donné que 45,5 % de LiTFSI suffisent à atteindre un plateau de conductivité électronique, il a été décidé de ne pas incorporer une quantité plus importante de sel inorganique et de continuer avec cette proportion. L'annexe IV.4 décrit l'évolution de l'épaisseur des électrodes en fonction du volume déposé par cm^2 (entre 40 et 120 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$). Afin d'obtenir des électrodes de PEDOT :PSS + 45,5 % LiTFSI d'une épaisseur d'environ 7 μm , le volume déposé retenu dans la suite de cette étude est de 70 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$.

La très grande majorité des études qui traitent de l'augmentation de la conductivité électronique du PEDOT :PSS se concentre sur l'ajout de dopants secondaire à une dispersion commerciale mais peu, voire pas d'études, traitent de l'influence des paramètres d'élaboration. Ceux-ci ont donc été étudiés dans la suite de cette étude d'optimisation de la conductivité électronique de ces électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI.

II.1.1.b. Conditions d'élaboration d'électrodes de PEDOT :PSS

La conductivité électronique du PEDOT :PSS étant largement dépendante de sa morphologie [404], l'influence de plusieurs paramètres d'élaboration sur la conductivité électronique des électrodes résultantes a été étudiée (Figure 84).

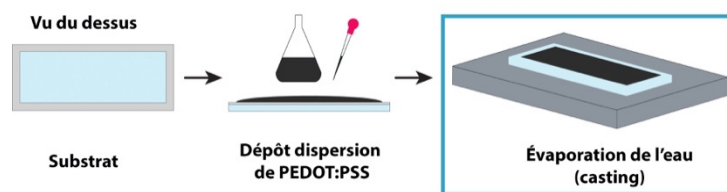


Figure 84 : Représentation schématique du procédé d'élaboration d'électrode de PEDOT :PSS (étape 1)

En raison du caractère très hygroscopique des chaînes de PSS, l'atmosphère de synthèse d'électrodes de PEDOT :PSS devrait toujours être considérée. Afin d'étudier dans quelle mesure cet environnement influence la conductivité électronique, différentes électrodes de PEDOT :PSS ont été élaborées sous air ambiant et sous un flux dynamique d'argon (Figure 85).

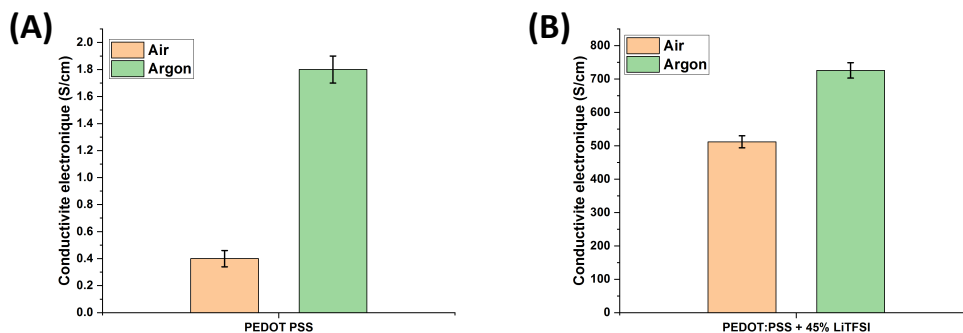


Figure 85 : Évolution de la conductivité électronique d'électrodes (A) de PEDOT :PSS et (B) PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction de l'atmosphère d'élaboration ($T_{\text{élaboration}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

La Figure 85 montre que, quelle que soit la nature de l'électrode considérée, les conductivités électroniques sont toujours plus élevées lorsque la synthèse a lieu sous flux d'argon plutôt qu'à l'air ambiant. En effet,

concernant les électrodes de PEDOT :PSS, leur conductivité électronique augmente de 0,4 à 1,8 S/cm tandis qu'elle augmente de 512 à 726 S/cm avec des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI.

Cette différence de conductivité électronique peut être attribuée à plusieurs facteurs, le premier étant l'hygroscopicité des chaînes de PSS. En effet, à cette température (50 °C), des molécules d'eau sont susceptibles d'être immobilisées entre les particules de PEDOT :PSS lors de la formation des électrodes ce qui n'est pas favorable à une amélioration de la conductivité électronique [419]. En revanche, lorsqu'un gaz inerte est utilisé, il est probable que le PSS adsorbe moins de molécules d'eau et les chaînes de PEDOT sont alors mieux interconnectées ce qui augmente sa conductivité électronique [28, 420, 421]. Par ailleurs, lorsque l'élaboration des électrodes est réalisée sous un flux d'argon, celle-ci se fait dans une enceinte de faible volume et semi-fermée. De ce fait, comparé à un séchage à l'air libre, une pression partielle en vapeur d'eau s'établit au sein de l'enceinte au cours du temps et le séchage des électrodes est alors plus lent. À titre d'indication, pour une température d'élaboration de 50 °C, 30 min sont suffisantes pour que l'électrode soit formée à l'air ambiant tandis que sous argon, au moins 45 min sont nécessaires. De ce fait, cette cinétique de séchage plus lente sous argon est potentiellement responsable d'une meilleure structuration de la couche de PEDOT :PSS ce qui mène à des conductivités électroniques plus élevées [422].

En conséquence, toutes les électrodes de PEDOT :PSS ont par la suite été élaborées sous flux d'argon.

Cet aspect de la cinétique de séchage des électrodes de PEDOT :PSS a également été étudié *via* l'influence de la température d'élaboration de ces électrodes.

La Figure 86 décrit l'évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS et de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction de la température de séchage. Quelle que soit l'électrode considérée, leur conductivité électronique augmente lorsque la température diminue. En effet, concernant les électrodes de PEDOT :PSS, celle-ci varie de 1,8 à 50 °C à 2,2 S/cm à 30 °C. Cette évolution est plus marquée dans le cas d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI puisque la conductivité électronique augmente alors de 726 S/cm (50 °C) à 1030 S/cm (30 °C). Du fait de la diminution de la température, la cinétique d'évaporation de l'eau est elle aussi abaissée puisque à 30°C, deux heures sont nécessaires pour obtenir une électrode autosupportée. Il est donc probable que cela laisse plus de temps aux chaînes de s'organiser, menant *de facto* à une augmentation de la conductivité électronique [423].

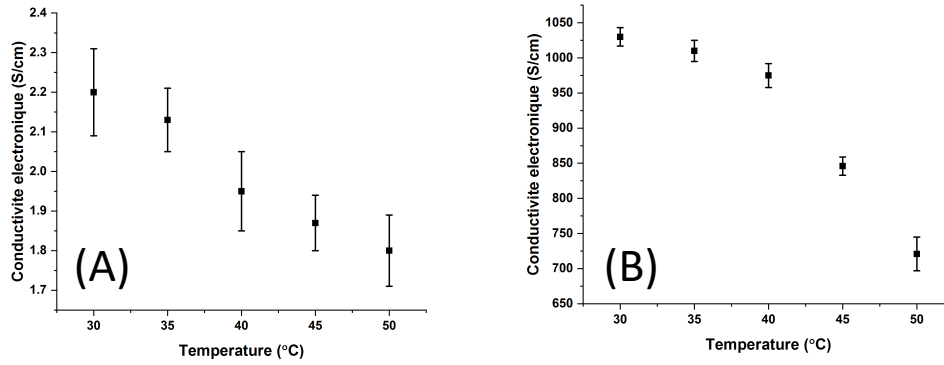


Figure 86 : Évolution de la conductivité électronique (A) d'électrodes de PEDOT :PSS et (B) d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction de la température de casting sous argon

En conclusion il apparaît que les différents paramètres d'élaboration étudiés ici semblent impacter la structuration du PEDOT :PSS lors de son élaboration ce qui affecte sa conductivité électronique résultante. Ces restructurations en fonction des conditions d'élaboration d'un film de PEDOT :PSS pourraient être vérifiées dans des études ultérieures par AFM (étude de la morphologie) et par analyses GIWAX ou DRX.

Afin de favoriser l'obtention de conductivités électroniques élevées, les conditions d'élaboration des électrodes ont par la suite été fixées à 30 °C pendant 2 h sous flux d'argon.

II.1.1.c. Influence d'un post-traitement thermique

Le PEDOT :PSS étant stable à hautes températures (jusqu'à 200 °C, bien que cela dépende du dopant secondaire utilisé et donc de la structure morphologique qui en résulte), l'influence d'un post-traitement thermique sous un flux d'argon a également été étudiée (Figure 87).

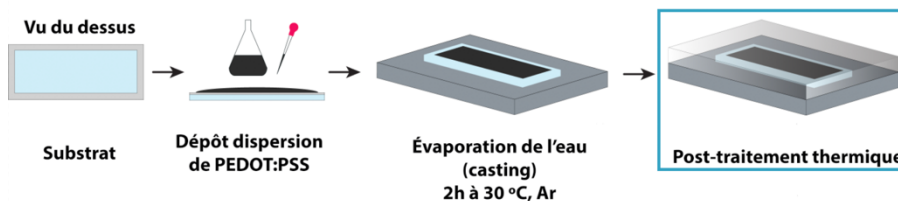


Figure 87 : Représentation schématique du procédé d'élaboration d'électrodes de PEDOT :PSS (étape 2)

La Figure 88 représente l'évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS et de PEDOT :PSS + LiTFSI élaborées à 30 °C, sous argon, en fonction du temps et de la température d'un post-

traitement thermique. Quelle que soit le type d'électrode, l'influence d'un post-traitement à des températures inférieures à 80 °C est négligeable puisque, après une heure de traitement, la conductivité électronique reste relativement constante. En revanche, lorsque les électrodes sont soumises à des températures supérieures à 100 °C, leur conductivité électronique augmente significativement. Par exemple, la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI, augmente de 1030 S/cm à 1253 S/cm après 15 min à 130 °C. Étant donné qu'aucun additif ou dopant n'est ajouté ou éliminé lors de cette étape, cette augmentation de la conductivité électronique implique donc nécessairement une restructuration des chaînes de PEDOT et de PSS avec la température [28]. Il est probable que cette restructuration conduise à une augmentation de la cristallinité des chaînes de PEDOT avec l'augmentation de la température, comme cela a été mis en évidence par Schaarschmidt *et al.* [424] *via* des analyses Raman. De plus, Yun *et al.* [425], ont également montré par spectrométrie photo-électronique X (XPS) que lors d'une étape de post-traitement thermique, l'intensité des énergies de liaison entre les unités PEDOT augmentait, démontrant ainsi une réorganisation du matériau et indiquant que, à haute température (≥ 100 °C), les liaisons ioniques entre le PEDOT et le PSS sont brisées et les chaînes de PEDOT s'accumulent entre les chaînes de PSS, formant ainsi des grains conducteurs.

La Figure 88 montre également que lorsque la température devient trop élevée et/ou le temps de post-traitement thermique trop long, une diminution de la conductivité est observée. En effet, à 150 °C, la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI diminue de 1235 à 1061 S/cm après, respectivement, 10 et 60 min de post-traitement. Cette baisse de la conductivité est attribuée à une dégradation des matériaux à température élevée [28]. En effet, Aasmundtveit *et al.* [426] ainsi que Choulis *et al.* [427] ont mis en évidence que, en réalité, lors de l'étape de post-traitement thermique, deux mécanismes sont en compétition : à l'augmentation de la cristallinité du PEDOT, s'oppose une dégradation structurelle du polymère qui mène à une diminution de sa conductivité électronique.

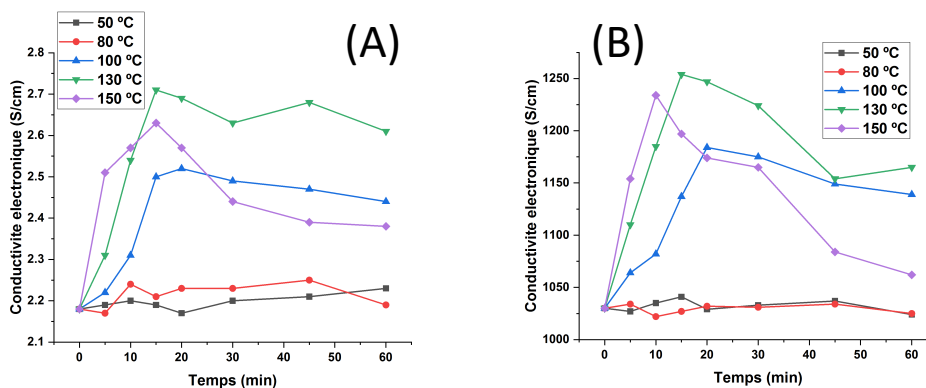


Figure 88 : Évolution de la conductivité électroniques d'électrodes (A) de PEDOT :PSS et (B) de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction de la température et de la durée du post-traitement thermique sous flux d'argon

Par ailleurs, dans le cas spécifique de l'élaboration de dispositifs *tout-solides*, la présence d'une étape de post-traitement thermique est bénéfique dans la mesure où Huang *et al.* [28] ont montré qu'un post-recuit à une température supérieure à 100 °C permettait d'éliminer des molécules d'eau présentes en excès dans le film, sans que celles-ci ne soient par la suite totalement reprises par le film après une exposition à température ambiante, du fait de la restructuration des chaînes de PEDOT et PSS.

En conclusion, dans la suite de cette étude, le programme thermique appliqué a été fixé à 30 °C pendant 2 h sous flux d'argon (formation de l'électrode par évaporation de l'eau) puis à un post-traitement thermique de 15 min à 130 °C sous argon ; celui-ci permettant d'obtenir des électrodes avec une conductivité électronique de 1253 S/cm et une épaisseur de 7,1 µm (PEDOT :PSS + LiTFSI).

II.1.1.d. Influence du post-traitement par un solvant

Comme mentionné précédemment, le composé utilisé dans cette étude en tant que dopant secondaire (LiTFSI) et ajouté à la dispersion de PEDOT :PSS permet d'obtenir des domaines de PEDOT mieux interconnectés et n'apporte donc qu'une modification morphologique des films de PEDOT :PSS. Par conséquent, le *ratio* PEDOT:PSS au sein de l'électrode est de ce fait conservé alors même que le PSS est électriquement isolant. Partant de ce constat, il devient donc dès lors intéressant d'appliquer un traitement aux électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI *via* un solvant de façon à éliminer une partie des chaînes de PSS en excès. D'autre part, comme dans le cas d'un post-traitement thermique, un post-traitement *via* un solvant permet de stabiliser dans le temps la conductivité électronique des électrodes synthétisées. En effet, Alemu *et al.* [428] ont montré qu'après 60 jours sous atmosphère contrôlée (75 % d'humidité relative), des électrodes de PEDOT :PSS non traitées perdaient 65 % de leur conductivité électronique initiale tandis que celles traitées au méthanol ne perdaient que 20 %. Cette dégradation est attribuée au caractère très hygroscopique du PSS, qui est par ailleurs la première raison de dégradation des cellules solaires organiques à base de PEDOT :PSS [387].

Dans cette optique, des films de PEDOT :PSS + LiTFSI ont été traités avec divers alcools (MeOH, EtOH et BuOH). L'utilisation d'un alcool lors du post-traitement d'une électrode PEDOT :PSS + LiTFSI peut en revanche conduire à un lavage simultané des chaînes de PSS mais également du LiTFSI déjà présent dans cette composition. De ce fait, afin de limiter l'élimination de ce dernier, du LiTFSI (0,1 g/mL) a été ajouté à la solution alcoolique de lavage des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI. Le même procédé est répété trois fois : l'alcool est d'abord déposé sur l'électrode pendant 15 sec puis éliminé par enduction centrifuge à 3000 rpm pendant 30 sec (Figure 89).

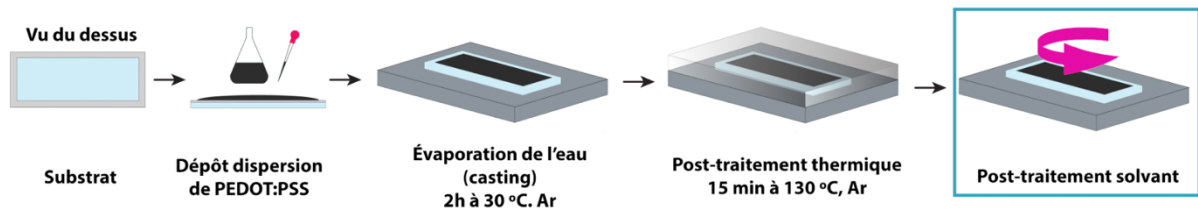


Figure 89 : Représentation schématique du procédé d'élaboration d'électrodes de PEDOT:PSS (étape 3)

La Figure 90A décrit l'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur de ces films de PEDOT:PSS + LiTFSI après traitement. Lorsque du BuOH-LiTFSI est utilisé, la conductivité électronique augmente de 1251 à 1588 S/cm et l'épaisseur diminue respectivement de 7,1 à 6,6 μm . Lorsqu'un alcool plus petit tel que le méthanol est utilisé (MeOH-LiTFSI), la conductivité électronique augmente jusque 2144 S/cm pour 5,8 μm d'épaisseur. Selon Alemu *et al.* [428], la variation de la conductivité électronique en fonction de l'alcool utilisé serait reliée à la fois à leur constante diélectrique et également à leur caractère hydrophile. En effet, le premier paramètre permettrait d'induire un effet d'écran de charge, réduisant ainsi les interactions entre les porteurs de charges PEDOT⁺ et les contre-ions PSS⁻, tandis que le second permet de solubiliser les chaînes de PSS en excès. Ces deux paramètres induisent alors une restructuration de la couche de PEDOT:PSS qui mène *in fine* à une augmentation de sa conductivité électronique [30].

La diminution de l'épaisseur après traitement avec un alcool donne une indication sur le fait qu'un composé de l'électrode a été éliminé durant celui-ci. Il est peu probable que cela soit dû à l'élimination de PEDOT du fait que celui-ci est insoluble dans des solvants hydrophiles. L'élimination de PSS a été mise en évidence par Alemu *et al.* [428] *via* des mesures par EDX, celles-ci montrant une diminution de 35 % de la quantité de PSS après un traitement d'électrodes de PEDOT:PSS avec un alcool. Par ailleurs, l'élimination de PSS a été confirmée par ATR-IR (Figure 90B) dans ce travail dans le cas du traitement d'électrodes avec du méthanol. En effet, sur ce graphique, le spectre (1) correspond au spectre IR d'une poudre commerciale de poly(4-styrènesulfonate) de sodium (NaPSS) solubilisée dans le méthanol. Sur ce spectre, les bandes d'absorption à 1165, 1125, 1035 et 1005 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations du groupement SO_3^- des chaînes de PSS or les mêmes bandes d'absorption sont présentes sur le spectre (2), qui est le spectre IR d'une solution de lavage de méthanol après traitement des électrodes.

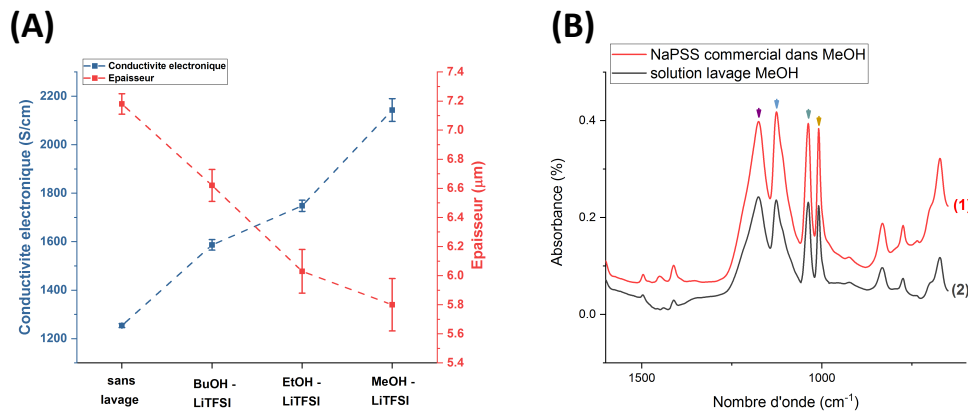


Figure 90 : **(A)** Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction du solvant de post-traitement ; **(B)** Spectre ATR-IR d'une poudre commerciale de NaPSS et d'une solution de MeOH après traitement d'électrodes de PEDOT :PSS

Enfin, après leur traitement au MeOH-LiTFSI, les électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI ont de nouveau subi un traitement thermique à 130 °C pendant 15 min sous un flux argon (Figure 91). De cette façon, leur conductivité électronique a pu être augmentée de 2144 à 2300 S/cm pour 5,8 µm d'épaisseur.

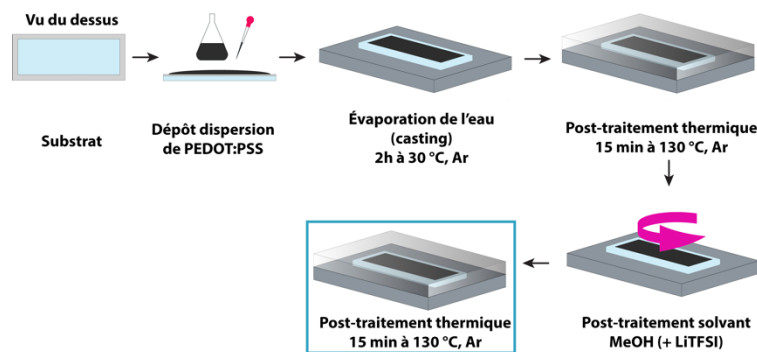


Figure 91 : Représentation schématique du procédé d'élaboration d'électrodes de PEDOT :PSS (étape 4)

En conclusion, l'ajout d'un dopant secondaire et l'optimisation des conditions d'élaboration de ces électrodes a permis d'augmenter la conductivité électronique d'électrodes à base de PEDOT :PSS de 0,4 à 2300 S/cm. À notre connaissance, celles-ci s'inscrivent parmi les conductivités électroniques les plus élevées reportées pour des électrodes à base de PEDOT :PSS avec de telles épaisseurs (5,8 µm). Pour cette même composition d'électrodes (PEDOT :PSS + LiTFSI), Wang *et al.* [26] ont reporté 2588 S/cm pour des films de 600 nm. L'obtention d'électrodes tout aussi conductrices mais avec des épaisseurs plus importantes demeure un challenge du fait d'une plus grande difficulté à contrôler les processus mis en jeu dans l'amélioration de la conductivité électronique à mesure que l'épaisseur de l'électrode augmente. En effet, pour cette même

composition d'électrodes mais sur des films de 150 μm d'épaisseur, Wang *et al.* ont par exemple reporté une conductivité électronique de 608 S/cm.

Dans ce travail, *via* l'optimisation des conditions d'élaboration, il a donc été possible d'élaborer des électrodes de plusieurs microns tout en se rapprochant la conductivité électronique de films nanométriques.

A titre d'indication, la conductivité électronique maximum d'un PCE décrite à ce jour dans la littérature correspond à celle d'électrodes de PEDOT :PSS seul de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur et pour lesquelles il a été possible d'atteindre plus de 4500 S/cm *via* un traitement à l'acide sulfurique [429, 430].

La Figure 92 représente l'évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction des différents post-traitements qui lui sont appliqués.

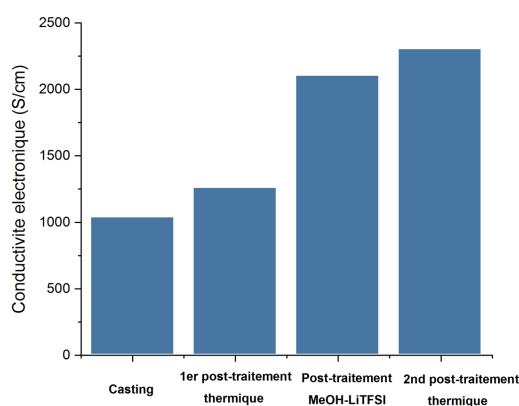


Figure 92 : Évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI en fonction de l'étape d'élaboration

Dans une élaboration typique d'électrodes, 70 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ d'une dispersion de PEDOT :PSS contenant 45,5 % en masse de LiTFSI sont donc déposés dans un moule en verre puis l'eau est évaporée à 30 °C sous un flux d'argon pendant deux heures ($\sigma = 1030$ S/cm). Juste après son élaboration, l'électrode subit un premier post-traitement thermique de 15 min à 130 °C sous un flux d'argon menant ainsi à des électrodes de 1253 S/cm. Dans le cas où l'électrode subit un post-traitement *via* un solvant (post-traitement MeOH-LiTFSI), sa conductivité électronique augmente jusque 2144 S/cm. Enfin, lorsqu'un post-traitement *via* un solvant est réalisé, l'électrode considérée subit systématiquement un second post-traitement thermique de 15 min à 130 °C toujours sous argon et sa conductivité électronique atteint alors 2300 S/cm.

II.1.2. Choix du substrat

Les électrodes caractérisées dans les sections précédentes ont toutes été élaborées sur des substrats en verre. Néanmoins, en appliquant les conditions de synthèse qui mènent à une conductivité électronique optimale, il n'a pas été possible de décoller ces électrodes du verre ce qui rendrait donc problématique le décollement ultérieur de dispositifs tricouches. Cette observation pourrait être expliquée par le fait que, les groupements d'acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$) des chaînes de PSS peuvent fortement interagir *via* la formation de liaisons hydrogène avec des groupements $-\text{OH}$ [431] présents à la surface du verre, comme mis en évidence par Kim *et al.* [432] (Figure 93). Dans l'objectif d'utiliser un substrat adapté, la force d'interaction entre des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI et différents substrats a donc été qualitativement étudiée, ainsi que l'influence de ces derniers sur la conductivité électronique des électrodes résultantes.

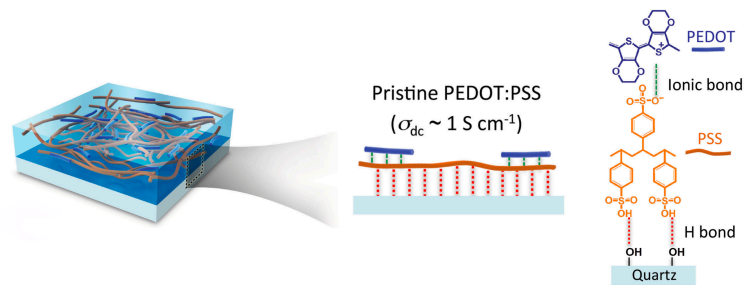


Figure 93 : Représentation schématique des interactions entre les chaînes de PSS et un substrat en quartz selon [432]

La Figure 94A représente l'évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI sur cinq différents substrats dont le silicium, celui-ci étant largement utilisé dans les procédés de micro-fabrication. Ces substrats ont été classés comme hydrophiles ou hydrophobes selon l'angle de contact (θ) que possède une goutte d'eau sur celui-ci. À la vue des angles de contact mesurés, il apparaît que le verre et le silicium (dopé p) sont hydrophiles ($\theta < 50^\circ$) tandis que les trois autres substrats (verre sillylé, polypropylène (PP) et poly(éthylène téréphtalate) (PET)) sont plutôt hydrophobes ($\theta > 80^\circ$).

La Figure 94A montre que l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le substrat considéré revêt une influence importante sur la conductivité électronique des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI qui en résultent. En effet, lorsque le substrat est hydrophobe, la conductivité électronique chute considérablement comparée à celle mesurée sur des films élaborés sur verre, atteignant des valeurs comprises entre 347 et 562 S/cm. Il apparaît donc que le caractère hydrophobe des substrats induit une organisation des chaînes de PEDOT et de PSS qui n'est pas favorable à l'obtention d'une conductivité électronique élevée. En revanche, ces substrats n'ayant

pas de capacité à former des liaisons hydrogène avec les électrodes ainsi formées, les films de PEDOT :PSS + LiTFSI ont pu être facilement décollés (photo annexe IV.5).

Parmi les deux substrats hydrophiles étudiés et qui mènent à l'obtention de conductivités électroniques élevées, seul le silicium permet le décollage des électrodes de PEDOT :PSS en fin de traitement. La surface de substrats en silicium étant composée de groupements SiOH et SiO₂, il est probable que du fait que ces derniers (SiO₂) ne forment pas facilement de liaisons hydrogène, cela ait mené à un décollage plus aisé des électrodes.

Cette réorganisation des chaînes de PEDOT :PSS selon l'hydrophobicité du substrat a ensuite pu être mise en évidence par analyse d'angles de contact de gouttes d'eau déposées directement sur la surface de films de PEDOT :PSS + LiTFSI obtenus (Figure 94B). Afin d'éviter une possible influence de la rugosité sur l'angle de contact et la conductivité électronique des films résultants, la nature du substrat a été gardée constante (verre), celui-ci ayant été silylé pour le rendre plus hydrophobe ($\theta = 98^\circ$) ou ozonolysé (traitement UV/O₃) afin de le rendre plus hydrophile (θ non mesurable).

Dans le cas d'un dépôt sur un substrat hydrophobe comme le verre silylé, la surface résultante du film de PEDOT :PSS apparaît hydrophile ($\theta = 36,2^\circ$). Cela s'explique par le fait que lorsque la surface du substrat est hydrophobe, les chaînes de PSS vont avoir tendance à minimiser leurs interactions avec celui-ci et vont donc préférentiellement migrer vers la surface du film de PEDOT :PSS conduisant à (i) une diminution d'angle de contact de fait de sa nature hydrophile et (ii) expliquant, au moins en partie, la chute de la conductivité électronique du fait de sa nature électriquement isolante. L'inverse est également vrai, si le substrat est hydrophile (verre traité UV/O₃), alors la surface du PEDOT :PSS apparaît plus hydrophobe ($\theta = 59,3^\circ$). Dans ce cas, les chaînes de PSS vont migrer vers le substrat et une majorité de chaînes de PEDOT va donc se retrouver à la surface du film, rendant celle-ci plus hydrophobe. Dans le même temps, plus la surface de ces films est hydrophobe et plus leur conductivité électronique est élevée, atteignant 2365 S/cm pour des électrodes élaborées sur du verre préalablement ozonolysé ce qui laisse bien suggérer une prédominance des chaînes de PEDOT à la surface de ces films.

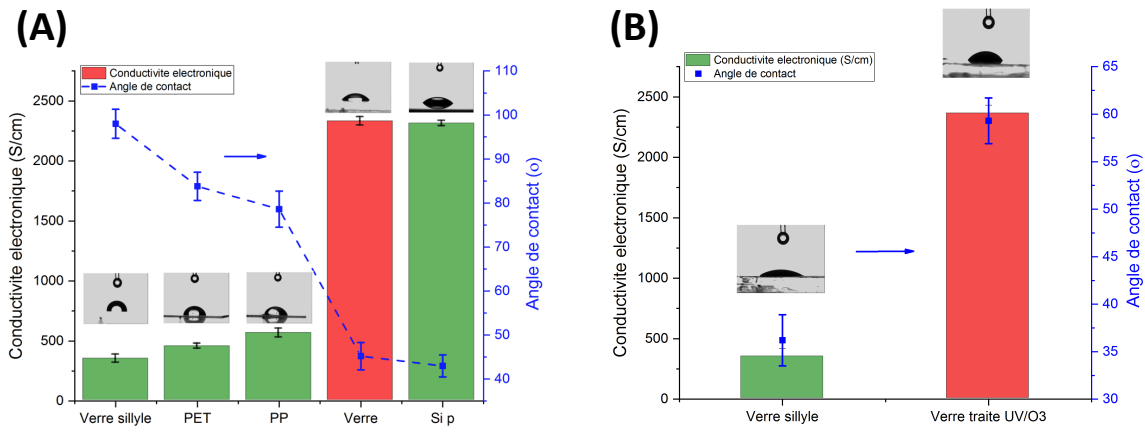


Figure 94 : **(A)** Évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS en fonction de l'hydrophobicité du substrat ; **(B)** Évolution de l'angle de contact à la surface de films de PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI et de leur conductivité électronique selon la nature du substrat **vert** : décollement des films de PEDOT :PSS possible et **rouge** : décollement impossible

Une observation générale est à souligner : le décollement des électrodes est toujours plus compliqué après que les films de PEDOT :PSS + LiTFSI aient subi un post-traitement thermique à 130 °C. Les groupements SO_3H provenant des chaînes de PSS peuvent former des liaisons hydrogène selon deux régimes (Figure 95) : (i) ils forment des liaisons hydrogène entre eux et, (ii) ils forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau potentiellement présentes dans l'électrode. Comme souligné précédemment, lorsque les films de PEDOT :PSS subissent une étape de post-traitement, ceux-ci perdent au moins une partie de leurs molécules d'eau. Par conséquent, ces liaisons hydrogène disparaissent et cela rend potentiellement libre plus de groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ pour interagir avec la surface du substrat, ce qui expliquerait cette observation.

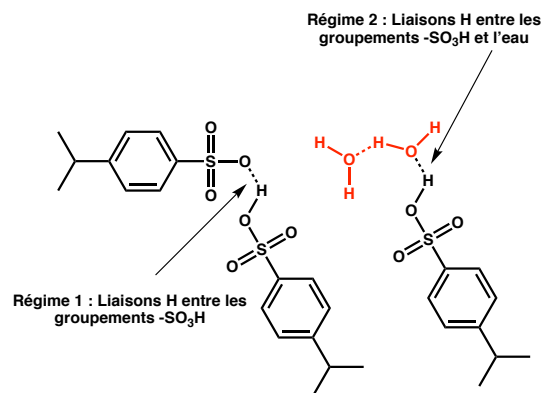


Figure 95 : Représentation schématique des liaisons hydrogène inter- et intra- chaînes des groupements sulfonates

En conclusion, les actionneurs présentés dans la suite de ce manuscrit ont tous été élaborés sur des substrats en silicium dopé p, ceux-ci permettant le décollement des électrodes sans diminution de la conductivité

électronique des électrodes résultantes. Par ailleurs, les substrats en silicium sont parfaitement adaptés aux procédés de micro-fabrication de type photolithographie / gravure ionique réactive (*travaux de thèse de Kätlin Rohtlaid*) qui seraient à terme envisagés pour les matériaux stimulables élaborés dans le cadre de ce travail.

II.2. Élaboration d'actionneurs ultrafins à base d'électrodes de PEDOT :PSS

Cette section décrit la fabrication d'actionneurs *tout-solides* à base d'électrodes de PEDOT :PSS (+ LiTFSI) développées dans la section précédente et de semi-RIP PEO / PLI Cx décrits dans le chapitre 3. Dans un premier temps, plusieurs dispositifs tricouches ont été élaborés puis manuellement dimensionnés afin d'étudier l'influence de la conductivité électronique des électrodes ainsi que celle de la conductivité ionique de la membrane centrale sur les performances en actionnement des dispositifs résultants. Par la suite, seuls les actionneurs présentant les meilleures performances ont été micro-dimensionnés par ablation LASER. Leur actionnement a alors été de nouveau caractérisé ainsi que la force développée et leur capacité à être utilisés comme capteurs.

II.2.1. Élaboration par empilement des couches

Dans l'objectif d'avoir un procédé d'élaboration d'actionneurs ultrafins compatible avec les procédés de microsystèmes, c'est-à-dire minimisant toute intervention manuelle, les dispositifs tricouches ont été élaborés par empilement successif des couches comme décrit précédemment (Figure 96).

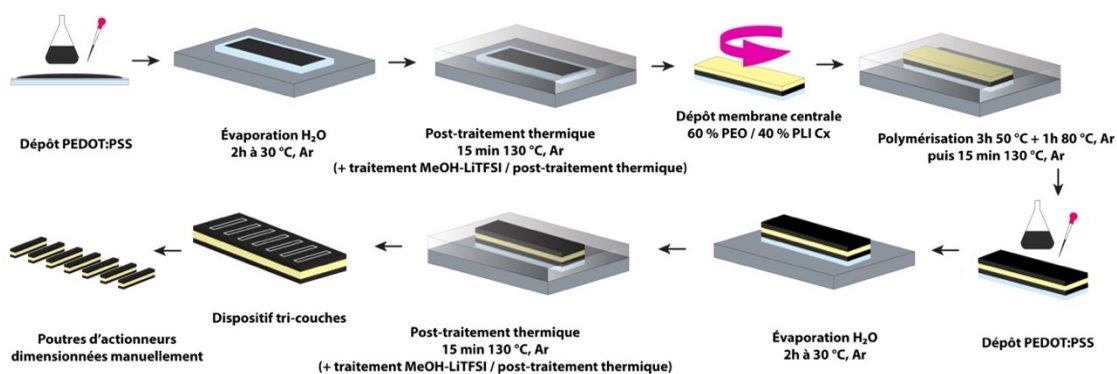


Figure 96 : Représentation schématique de l'élaboration d'actionneurs tricouches à base de PEDOT :PSS par un procédé d'empilement successif des couches

Dans une procédure d'élaboration typique, les dispositifs tricouches sont réalisés sur un substrat en silicium préalablement nettoyé (isopropanol, acétone puis eau permutée). La première étape consiste à élaborer l'électrode 1 (**él. 1**) dans un moule d'aire connue (typiquement $3 \times 2 \text{ cm}^2$) selon le mode opératoire décrit précédemment, incluant les étapes éventuelles de post-traitement au MeOH-LiTFSI et de second post-traitement thermique. La solution contenant les précurseurs de la membrane centrale (PLI Cx et précurseurs du réseau PEO) dans la cyclohexanone est ensuite déposée par enduction centrifuge sur l'**él. 1** et la polymérisation des précurseurs se déroule sous argon pendant trois heures à 50 °C puis une heure à 80 °C . Le dispositif bicouche résultant subit alors un post-traitement thermique de 15 min à 130 °C sous argon. Des observations préliminaires détaillées en annexe IV.6 ont montré que cette étape de post-traitement thermique additionnelle est nécessaire afin d'éviter une destruction de la membrane centrale lors du second dépôt de la dispersion de PEDOT :PSS qui mène à la formation de l'**él. 2**. Cette **él. 2** est par ailleurs élaborée selon le même mode opératoire que l'**él.1**, incluant également les mêmes éventuelles étapes de post-traitement. En résumé, au cours de l'élaboration d'un actionneur, il peut y avoir jusqu'à cinq étapes de post-traitement thermique de 15 min à 130 °C : deux pour chaque électrode (avant et après un potentiel post-traitement au MeOH-LiTFSI) et une pour la membrane centrale. L'annexe IV.7 représente une image MEB de la section d'un actionneur tricouche à base de PEDOT :PSS + LiTFSI.

L'adhésion entre les différentes couches *via* des liaisons covalentes est ici exclue du fait que les électrodes ne contiennent pas de précurseurs polymérisables. Cependant, il est supposé qu'une adhésion entre les couches prenne part *via* d'autres mécanismes tel que l'entrelacement physique et/ou des interactions ioniques. En effet, le premier apparaît lorsqu'une solution liquide est déposée sur un solide, puis se solidifie (ce qui est le cas ici lors de la polymérisation de la membrane centrale), les forces d'adhésion entre deux polymères étant nettement améliorées du fait de la solidification d'un liquide à la surface du premier polymère [433] [434]. Par ailleurs, il est probable que les chaînes de PSS (chargées négativement) interagissent avec le PLI Cx présent dans la membrane centrale (chargé positivement) ce qui mènerait de ce fait à des interactions ioniques favorables et à une adhésion entre les électrodes et la membrane centrale [435].

Les dispositifs tricouches ainsi obtenus sont directement utilisables dès la fin du procédé d'élaboration, sans étape additionnel d'incorporation d'un électrolyte liquide. Pour l'évaluation des performances de ces actionneurs tricouches, un dimensionnement manuel a dans un premier temps été réalisé (typiquement $13 \times 3 \text{ mm}^2$). Le Tableau 8 résume l'épaisseur typique des différentes couches qui constituent les actionneurs résultants.

Tableau 8 : Épaisseur des différentes couches qui constituent un actionneur tricouche à base de PEDOT :PSS

	Électrode 1	Membrane centrale	Électrode 2	Actionneur
Épaisseur (μm)	$\approx 6 \mu\text{m}$	$\approx 15 \mu\text{m}$	$\approx 6 \mu\text{m}$	$\approx 27 \mu\text{m}$

II.2.2. Influence de la conductivité électronique des électrodes

Les actionneurs tricouches étant composés d'une membrane centrale et d'une paire d'électrodes, différentes compositions ont été utilisées pour caractériser l'influence des conductivités ioniques et électroniques sur les performances d'actionnement.

Afin d'évaluer l'influence de la conductivité ionique de la membrane centrale, les actionneurs ont été élaborés soit avec le semi-RIP PEO / PLI C1 soit avec le semi-RIP PEO / PLI C4. Pour chacune de ces membranes, des électrodes de conductivités électroniques différentes ont été utilisées :

- PEDOT :PSS ; $\sigma = 2,6 \text{ S/cm}$
- PEDOT :PSS + 45,5 % LiTFSI ; $\sigma = 1250 \text{ S/cm}$
- PEDOT :PSS + 45,5 % LiTFSI traitée au MeOH-LiTFSI ; $\sigma = 2300 \text{ S/cm}$

II.2.2.a. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de ces actionneurs ont d'abord été déterminées par voltampérométrie cyclique, dans une configuration à deux électrodes. Dans cette configuration, une des électrodes de l'actionneur est connectée à l'électrode de travail tandis que la seconde électrode de PEDOT :PSS est connectée à la contre électrode et à l'électrode de référence. La Figure 97A représente les voltampérogrammes d'actionneurs ayant pour membrane centrale le semi-RIP PEO / PLI C4, combinée respectivement avec les trois électrodes sélectionnées.

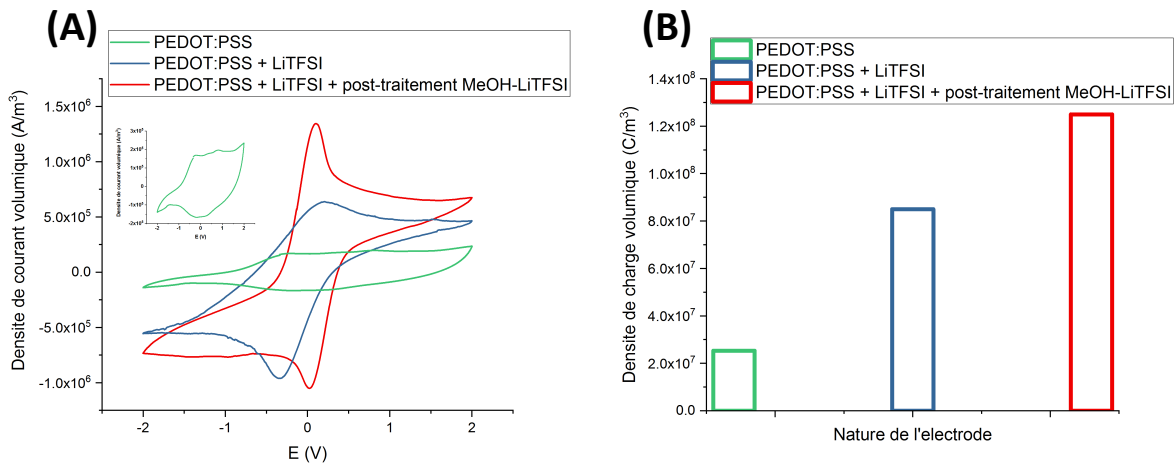


Figure 97 : **(A)** Voltampérogrammes cycliques d'actionneurs à base de semi-RIP PEO / PLI C4 selon la nature des électrodes (à 20 mV/sec), insert : actionneur à base d'électrodes de PEDOT :PSS ; **(B)** Évolution de la densité de charge volumique des électrodes correspondantes

Il apparaît que le comportement électrochimique de ces dispositifs est fortement influencé par la nature des électrodes. En effet, l'apparence des voltampérogrammes cycliques évolue progressivement passant d'un

comportement relativement capacitif et de faible intensité pour l'électrode de PEDOT :PSS à un comportement faradique très prononcé avec des pics bien définis et de plus grande intensité pour les électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI (traitée ou non au MeOH-LiTFSI). Les voltampérogrammes de ces dernières présentant respectivement des pics d'oxydation et de réduction à environ + 0,20 V et - 0,32 V pour les systèmes PEDOT :PSS + LiTFSI et + 0,10 V et + 0,04 V pour les systèmes PEDOT :PSS + LiTFSI post-traités au MeOH-LiTFSI (électrodes dénommées PEDOT :PSS + LiTFSI PT dans la suite de ce manuscrit).

Du fait de leur mode de conduction mixte (électronique et ionique), les voltampérogrammes des PCE présentent généralement une réponse mixte, interprétée comme une combinaison des procédés faradiques et capacitifs dans le PCE [436] [437]. Dans le cas spécifique du PEDOT :PSS, et contrairement à d'autres PCE, c'est le polymère conducteur qui est dispersé dans une matrice de polyélectrolyte et la séparation de phase (double couche atomique) entre le PEDOT et les contre-ions (chaines PSS⁻) se fait à l'échelle du nanomètre [438]. De ce fait, plusieurs études ont récemment remis en question le comportement pseudo-capacitif du PEDOT :PSS en montrant que celui-ci devrait plutôt être assimilé à un super-condensateur à double couche (EDLC) dans lequel le PEDOT et le PSS sont deux phases bien distinctes et dont les interfaces à l'échelle nanométrique devraient être considérées comme des condensateurs primitifs en série, formant ainsi une double couche électrochimique [439-442]. De ce fait, lorsque l'électrode est composée uniquement de PEDOT :PSS, les interfaces entre le PEDOT et le PSS sont alors prédominantes et des voltampérogrammes plus capacitifs sont donc obtenus. *A contrario*, l'ajout d'un dopant secondaire tendant à favoriser une séparation de phases, cela diminue les interactions entre le PEDOT et le PSS et semble donc favoriser les processus d'oxydo-réduction du PEDOT. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'il a été démontré que l'ajout de dopants secondaires dans le PEDOT :PSS conduit à une morphologie fibrillaire qui faciliterait d'autant plus le transport de charges nécessaire aux processus d'oxydo-réduction [441, 443]. Ainsi, lorsque du LiTFSI est utilisé comme dopant secondaire, et que l'électrode subisse ou non un post-traitement *via* un solvant, les processus faradiques deviennent prédominants.

Mis à part pour les électrodes de PEDOT :PSS, les voltampérogrammes cycliques apparaissent relativement symétriques traduisant l'obtention d'électrodes aux propriétés électrochimiques équivalentes. En effet, le procédé de synthèse de ces actionneurs tricouches pourrait impliquer une « asymétrie » entre les deux électrodes du fait de la nature différente du substrat de dépôt (silicium pour l'électrode 1 *versus* membrane PEO/PLI pour l'électrode 2), le nombre de traitements thermiques (l'électrode 1 subissant l'ensemble du procédé et non l'électrode 2) ou encore la surface exposée à un éventuel lavage (face interne de l'électrode 1 et face externe de l'électrode 2 dans le tricouche). Ces potentielles différences ne semblent cependant pas influencer significativement la symétrie des dispositifs élaborés à partir d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI

et présentant une conductivité électronique élevée (≥ 1000 S/cm). En revanche, dans le cas du système à base d'électrodes de PEDOT :PSS, l'asymétrie observée (insert Figure 97A) pourrait s'expliquer par un impact plus significatif du procédé dans la différenciation des propriétés électrochimiques de ces électrodes faiblement conductrices (< 2 S/cm).

L'électro-activité des électrodes a également été quantifiée *via* le calcul de leur densité de charge volumique ρ (C/cm³) (Figure 97B). Les tricouches à base de PEDOT :PSS, PEDOT :PSS + LiTFSI et PEDOT :PSS + LiTFSI PT possèdent respectivement une densité de charge volumique de $2,53 \cdot 10^{+7}$ C/m³, $8,65 \cdot 10^{+7}$ C/m³ et $1,25 \cdot 10^{+8}$ C/m³. Cette augmentation de l'électro-activité résulte de plusieurs phénomènes liés aux explications précédentes. Outre une augmentation significative de la conductivité électronique, le lavage des électrodes et l'ajout de dopants secondaires impliquent une séparation de phase entre le PEDOT et le PSS et une élimination partielle de ce dernier favorisant une contribution faradique de plus en plus importante. De plus, les ions TFSI⁻ agissent ici comme véritables dopants du PEDOT, contrairement à d'autres types de dopants secondaires (DMSO, éthylène glycol, etc.). De ce fait, au sein d'une électrode PEDOT :PSS + LiTFSI, plus de charges ioniques mobiles sont disponibles pour contrebalancer les charges électroniques créées durant le processus d'oxydation ce qui permet d'augmenter le taux de dopage du PEDOT et donc l'électro-activité des électrodes résultantes [441] [444]. Les densités de charges volumiques obtenus pour ces électrodes sont dans la gamme haute (jusqu'à 10^{+8} C/m³) des valeurs reportées dans la littérature. À titre de comparaison, Fannir *et al.* [445] ont reporté l'obtention de densités de charges volumiques de $6,8 \cdot 10^{+7}$ C/m³ pour des électrodes de PEDOT électropolymérisées tandis que Rohtlaid *et al.* [446] ont reporté $7,7 \cdot 10^{+7}$ C/m³ pour des électrodes de PEDOT :PSS + PEO.

L'évolution des voltampérogrammes du dispositif tricouche présentant la densité de charge la plus élevée et le comportement faradique le plus prononcé (PEDOT :PSS + LiTFSI PT) a par la suite été étudié en fonction de la vitesse de balayage (Figure 98A). Bien que la vitesse de balayage atteigne 500 mV/sec, le comportement redox de ces actionneurs reste observable avec des pics d'oxydation et de réduction définis, traduisant une réponse électrochimique relativement rapide du système malgré la conductivité ionique limitée de la membrane centrale *tout-solide* ($\approx 8 \cdot 10^{-5}$ S/cm). En revanche, l'écart croissant entre les potentiels E_{ox} et E_{red} à mesure que la vitesse de balayage augmente s'explique probablement par la présence d'une chute ohmique importante et non compensée dans l'épaisseur du matériau (résistance ionique en série) [447, 448].

La Figure 98B représente l'évolution de la quantité de charges échangées en fonction de la vitesse de balayage. Lorsque cette-ci augmente de 5 à 500 mV/sec, la quantité de charges diminue progressivement de $1,23 \cdot 10^{+9}$ à $7,98 \cdot 10^{+5}$ C/m³. Cette diminution de la densité de charge volumique est cohérente puisque dans

un PCE, le processus de génération de charges électroniques est limité par le phénomène de diffusion des espèces ioniques.

Le même comportement est observé pour toutes les autres compositions d'électrode et est donné en annexe IV.8.

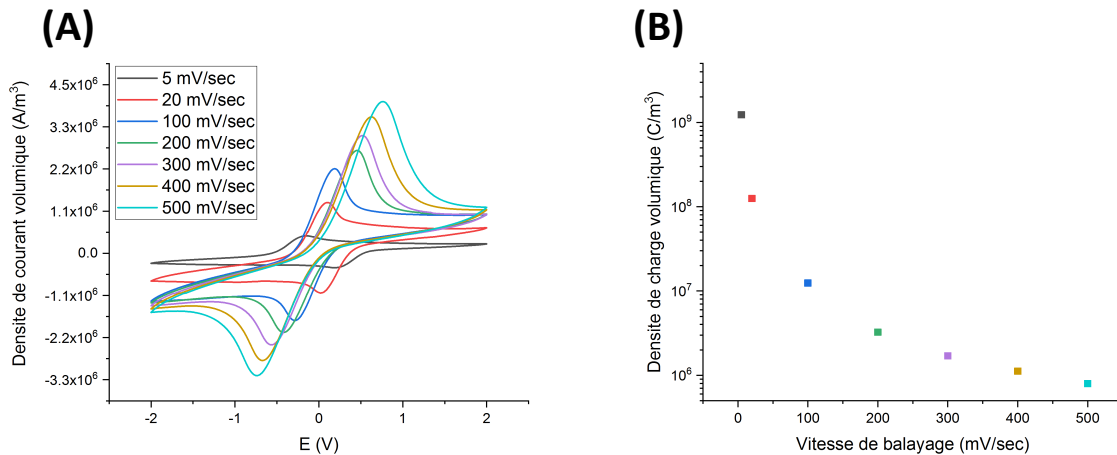


Figure 98 : (A) Voltampérogrammes cycliques d'actionneurs semi-RIP PEO / PLI C4 avec des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI PT ; (B) Évolution de la densité de charge volumique en fonction de la vitesse de balayage

En conclusion, ces résultats montrent que la présence ou non d'un dopant secondaire au sein d'électrodes de PEDOT :PSS et la présence ou non d'une étape de lavage ont non seulement un effet sur leur conductivité électronique mais également sur leur électro-activité. Ces résultats mériteraient toutefois des études complémentaires afin de comprendre le transport électronique et ionique au sein du PEDOT :PSS en fonction de sa morphologie ainsi que le comportement électrochimique résultant.

II.2.2.b. Caractérisation de la différence de déformation

Les propriétés d'actionnement de ces dispositifs ont été caractérisées *via* l'application de créneaux de potentiel rectangulaires entre +2 et -2V et la déformation résultante a été mesurée. La Figure 99 représente la variation du déplacement d'actionneurs PEDOT :PSS + LiTFSI avec une membrane s-RIP PEO / PLI C1 pour différentes périodes de commutation (1 à 30 s) entre +/- 2V. Premièrement, une déformation en flexion, dont l'amplitude dépend de la fréquence de sollicitation, est bien observée, confirmant ainsi la possibilité de développer un actionneur tricouche *tout-solide* à base de PEDOT :PSS et de PLI. De plus, quelle que soit la demi-période de commutation, le déplacement de l'actionneur reste stable au cours du temps ce qui laisse suggérer que ceux-ci ne subissent pas de dégradation particulière sur ces échelles de temps.

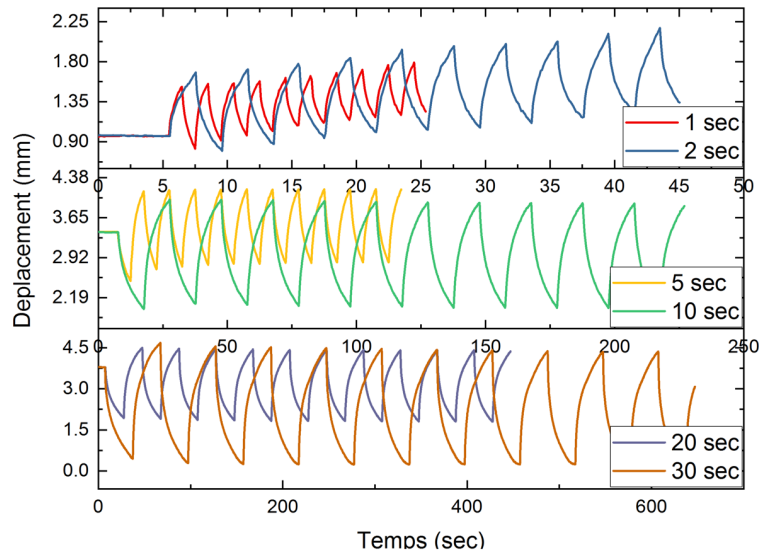


Figure 99 : Évolution du déplacement à $L = 3$ mm d'actionneurs PEDOT :PSS + LiTFSI avec une membrane semi-RIP PEO / PLI C1 en fonction de différentes demi-périodes entre +/- 2 V

Les différences de déformation $\Delta\epsilon$ résultantes, calculées en utilisant la formule de Sugino [317] (partie expérimentale), ont ensuite été déterminées pour l'ensemble des systèmes synthétisés. La Figure 100 montre l'évolution de la différence de déformation de ces actionneurs au cours du temps, selon la nature de la membrane centrale (semi-RIP PEO / PLI C1 ou PEO / PLI C4) et celle des électrodes considérées.

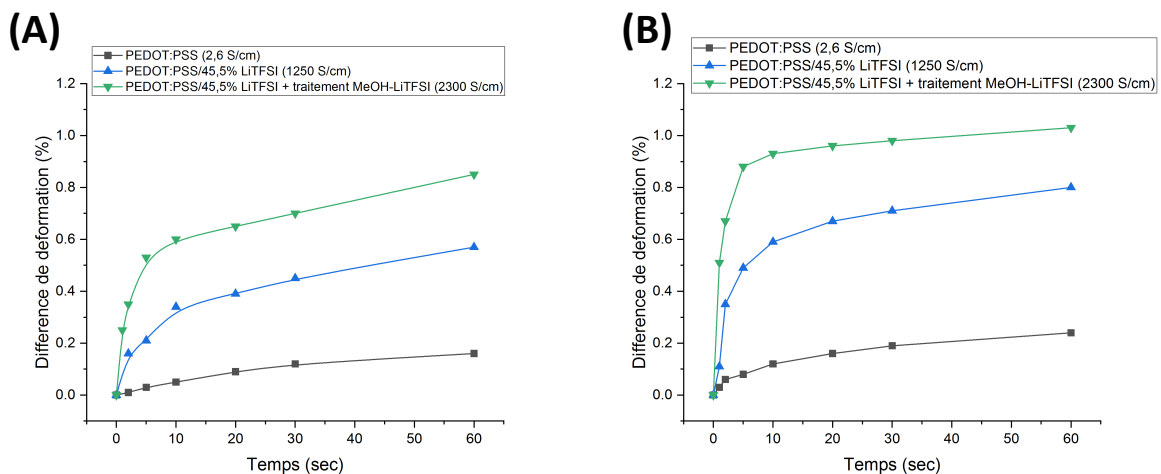


Figure 100 : Évolution de la différence de déformation d'actionneurs tricouches en fonction de la nature de leurs électrodes avec (A) semi-RIP PEO / PLI C1 et (B) semi-RIP PEO / PLI C4 après 60 sec d'actionnement à $E = + 2$ V

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le système considéré, une réponse électromécanique est bien observée. Pour une même membrane centrale (semi-RIP PEO/PLI C1 – Figure 100A), la différence de

déformation $\Delta\varepsilon$ après 60 sec de stimulation atteint 0,13 % pour l'actionneur à base d'électrodes de PEDOT :PSS et 0,85 % pour celui à base de PEDOT :PSS + LiTFSI PT. De même, durant les 5 premières secondes d'actionnement, la vitesse de déformation est de 0,006 %/sec pour l'actionneur à base d'électrodes de PEDOT :PSS et atteint 0,1 %/sec pour celui à base de PEDOT :PSS + TFSI PT. L'augmentation des vitesses de réponse entre les trois électrodes est probablement reliée à l'augmentation respective de leur conductivité électronique et de leur électro-activité. Cependant, l'augmentation des vitesses de réponse entre l'électrode de PEDOT :PSS et celles de PEDOT :PSS + LiTFSI pourrait ne pas être uniquement reliée à ces deux paramètres. En effet, bien que le LiTFSI ait été ajouté dans les électrodes en tant que dopant secondaire afin de restructurer la couche de PEDOT :PSS, celui-ci est également une espèce ionique mobile qui peut avoir un rôle durant le processus d'oxydo-réduction du PEDOT :PSS, et donc dans le mécanisme d'actionnement résultant. En conséquence, cela pourrait expliquer l'amélioration des performances entre ces deux familles d'électrodes, du fait d'une incorporation plus importante d'ions mobiles dans les électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI.

En comparant les déformations et cinétiques de déformations obtenues selon la nature de la membrane centrale (semi-RIP PEO/PLI C1 ou PEO/PLI C4), il apparaît que les déformations résultantes des actionneurs possédant une membrane à base de PEO/PLI C4, de conductivité ionique plus élevée que le PLI C1 (respectivement $8,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm et $3,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm) sont plus rapides et de plus grandes amplitudes (Figure 100B). Cette dernière observation peut en revanche être modérée par le fait que le plateau de déformation ne semble pas encore atteint en 60 sec pour les actionneurs élaborés à partir de membranes contenant du PLI C1. La déformation la plus élevée obtenue pour les différents systèmes testés est de 1,02 % en 60 sec pour l'actionneur tricouche combinant une membrane centrale PEO/PLI C4 et des électrodes PEDOT :PSS + LiTFSI PT. En 5 secondes d'actionnement, une déformation de 0,75% est obtenue correspondant à une vitesse de réponse de 0,15 %/sec.

Le paramètre de couplage électromécanique α de ces dispositifs a été calculé (Tableau 9). Comme mentionné précédemment (chapitre 1), ce paramètre empirique quantifie la variation de volume élémentaire (en m^3) d'une électrode pour un coulomb consommé (chapitre 1) ($\alpha = \Delta\varepsilon/\rho$).

Tableau 9 : Valeurs du rapport déformation / charge (m^3/C) pour des actionneurs tricouches selon la nature de leur membrane centrale et de leurs électrodes

	PEDOT :PSS	PEDOT :PSS + 45,5% LiTFSI	PEDOT :PSS + 45,5% LiTFSI PT
PEO / PLI C1	- $8,1 \cdot 10^{-11}$	- $6,0 \cdot 10^{-11}$	- $5,9 \cdot 10^{-11}$
PEO / PLI C4	- $8,3 \cdot 10^{-11}$	- $5,7 \cdot 10^{-11}$	- $6,1 \cdot 10^{-11}$

Premièrement, quelle que soit la membrane centrale et la nature des électrodes, les valeurs du rapport α sont toutes très proches, autour de $-7.10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ confirmant que pour tous les systèmes considérés, le couplage électromécanique est relativement identique. L'amplitude de déformation dépend donc principalement de la charge électrique consommée, directement reliée à la densité de charge totale des électrodes. Pour les temps de commutation considérés, cette charge électrique peut en revanche être limitée par la vitesse du processus redox dépendante à la fois de la conductivité ionique de la membrane centrale et des propriétés électrochimiques des électrodes.

Deuxièmement, les différentes valeurs de α sont de signe négatif. Ce résultat indique donc qu'une charge électrique positive ($\rho > 0$) correspondant à l'oxydation de l'électrode de travail, entraîne une contraction du volume de celle-ci ($\Delta\varepsilon < 0$). Ce résultat est cohérent avec l'observation du sens de déformation de l'actionneur durant la stimulation électrique. En d'autres termes, quelle que soit la nature de l'électrode, le mouvement ionique responsable de l'actionnement est de nature cationique. Cependant, les ions mobiles du PLI présents dans la membrane centrale sont de nature anionique (TFSI⁻). Ce résultat semble donc indiquer que, dans ces dispositifs, ce n'est pas la nature de la membrane centrale qui régit l'actionnement. Par ailleurs, ces valeurs absolues du rapport α sont relativement faibles par rapport à des systèmes à base de liquide ionique EMITFSI. Dans ces systèmes, dont l'ion mobile mis en évidence est le cation EMI⁺, le rapport α atteint $-2,1.10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ [319], soit une valeur trois fois plus élevée. Pour autant, les déformations mesurées ici sont équivalentes à celles de systèmes gonflés en liquide ionique EMITFSI [446]. Cela est attribué à la densité de charge plus importante des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI PT développées dans ce travail ($1,25.10^{+8} \text{ C}/\text{m}^3$) comparé à des électrodes de PEDOT :PSS + PEO décrites précédemment ($7,7.10^{+7} \text{ C}/\text{m}^3$) [446].

Un bilan de la composition en ions mobiles des différentes couches et différents systèmes peut être dressé. Pour les électrodes synthétisées dans ce travail, les contre-ions du PSS⁻, c'est-à-dire H⁺ et éventuellement Na⁺ sont logiquement présents ainsi que Li⁺ et TFSI⁻ lorsque ce dopant secondaire est ajouté. Concernant la membrane centrale PEO/PLI, les anions TFSI⁻, contre-ions du PLI⁺, sont les seules espèces théoriquement mobiles. Cependant, il ne peut pas être exclu que des ions Li⁺ et TFSI⁻ aient diffusé des électrodes vers la membrane centrale lorsque ce dopant secondaire est utilisé dans les électrodes. Enfin, du fait d'interactions coulombiques entre le PLI⁺ et le PSS⁻, l'interface électrode / membrane centrale peut mener à la génération de paires d'ions H⁺ ou Na⁺ / TFSI⁻.

Afin d'évaluer l'influence du PEDOT :PSS sur le mécanisme d'actionnement, des actionneurs modèles, composés d'une membrane semi-RIP PEO/PLI C1 et d'électrodes constituées de feuilles d'or, ont été élaborés et comparés à un tricouche similaire, mais constitué d'électrodes de PEDOT :PSS (PEDOT :PSS + LiTFSI PT). Pour ce faire, il a été nécessaire de synthétiser des membranes de 220 μm d'épaisseur et de déposer

manuellement les électrodes de part et d'autre de celle-ci. La Figure 101 représente l'évolution du déplacement de ces actionneurs en fonction du temps et des potentiels appliqués.

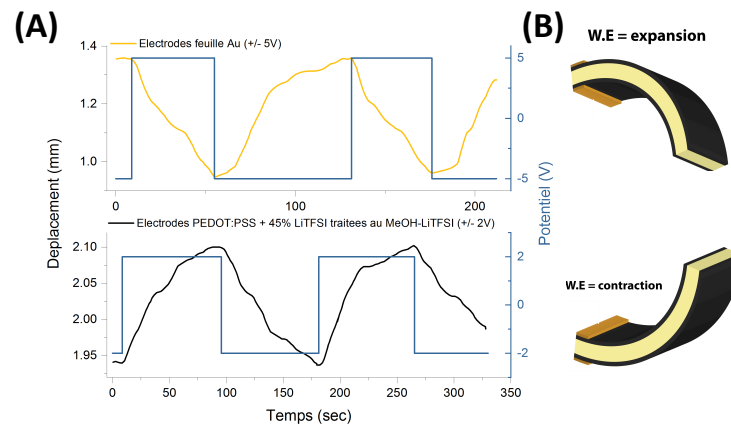


Figure 101 : (A) Évolution du déplacement d'actionneurs ayant pour membrane centrale un semi-RIP PEO / PLI C1 250 μm selon la nature des électrodes et (B) représentation schématique de la variation du volume de l'électrode de travail (W.E)

Concernant l'actionneur à base d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI PT, une contraction de l'électrode de travail a été constatée lors de son oxydation, conformément au mécanisme cationique observé précédemment, mais avec une vitesse de réponse plus lente du fait de l'épaisseur élevée de la membrane utilisée ici. Concernant les actionneurs à base d'électrodes d'or, l'électrode de travail présente au contraire une augmentation de son volume pour une même polarisation, traduisant un mouvement d'anions. Dans ce dernier cas, l'électrode ne contenant aucune source ionique, le mécanisme d'actionnement ne peut être gouverné que par la nature des ions libres TFSI⁻ disponibles dans la membrane centrale. Ces résultats confirment donc le rôle majeur des ions mobiles présents dans l'électrode de PEDOT :PSS dans le mécanisme d'actionnement.

Comme observé expérimentalement, il apparaît donc que lorsque l'électrode de travail subit une oxydation, les charges h^+ générées au sein des chaînes de PEDOT semblent être compensées par une expulsion des cations libres C^+ présents dans les électrodes de PEDOT :PSS (H^+ , Na^+ voire Li^+) vers la membrane centrale.

Ces mesures d'actionnement ayant été réalisées à l'air libre, des dosages de la teneur en eau dans les électrodes ont été réalisés *via* des mesures Karl – Fischer afin de comprendre dans quelle mesure l'humidité ambiante pourrait avoir une influence sur ces résultats. Ces analyses ont montré que, quelle que soit la nature des électrodes (PEDOT :PSS ou PEDOT :PSS + LiTFSI PT), leur teneur en eau est d'environ 14 % en masse. Cette teneur en eau relativement élevée est expliquée par la nature hygroscopique des chaînes de

PSS et du LiTFSI lorsque ce dernier est présent. Par ailleurs, cette mesure est à mettre en perspective avec d'autres valeurs de la littérature pour des électrodes de PEDOT :PSS non traitées et pour lesquelles des teneurs en eau jusque 30 % ont été mesurées [382, 420]. En revanche, cette présence de molécules d'eau provenant de l'humidité relative ambiante pourrait participer aux vitesses de réponse élevées obtenues pour ces actionneurs. Cet aspect pourrait être évalué par la caractérisation d'actionneurs sous différentes humidités relatives, expériences non réalisées au cours de cette thèse. Néanmoins, des applications à l'air libre étant visées pour ces matériaux, les actionneurs obtenus ont par la suite été micro-dimensionnés.

II.2.3. Caractérisation de micro-actionneurs obtenus par ablation LASER

Les dispositifs présentant les performances d'actionnement les plus élevées étant ceux à base d'électrode de PEDOT :PSS + LiTFSI PT, deux dispositifs tricouches ont de nouveau été élaborés avec ces électrodes, selon que la membrane centrale soit un s-RIP PEO / PLI C1 ou PEO / PLI C4 (60/40). Ceux-ci ont ensuite été micro-dimensionnés par LASER (Figure 102) puis caractérisés afin d'évaluer l'influence du micro-dimensionnement sur la déformation des dispositifs mais également pour évaluer les forces générées par ces systèmes. Typiquement, après micro-dimensionnement, des poutres de $6 \times 1 \text{ mm}^2$ sont obtenues.

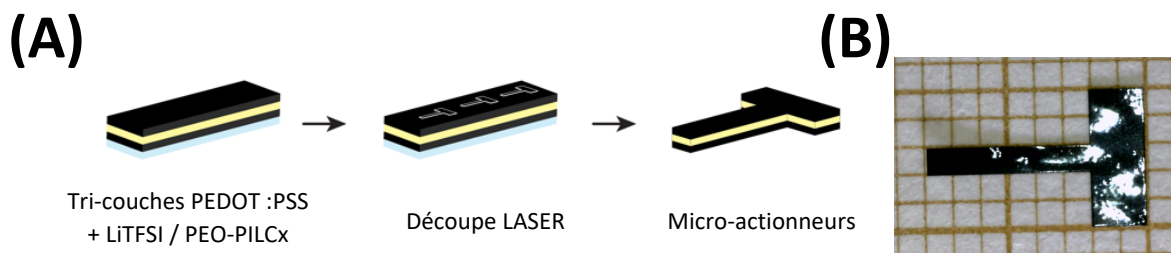


Figure 102 : (A) Représentation schématique du micro-dimensionnement par LASER d'actionneurs tricouches et (B) photo d'un actionneur à base de PEDOT :PSS + LiTFSI PT ayant une structure en T micro-dimensionnée par LASER

II.2.3.a. Caractérisation de l'actionnement

L'évolution de la déformation a été étudiée après micro-dimensionnement en fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'actionneur. Pour cela, la période de commutation entre + 2 et - 2 V a été maintenue constante ($t = 60 \text{ sec}$). La Figure 103A montre que, à mesure que la différence de potentiel augmente (ddp), la différence de déformation augmente également comme attendu pour ce type d'actionneurs ; la différence du degré d'oxydation entre les deux électrodes de PCE augmentant avec la ddp . Une déformation maximale aux alentours de + 2 V semble être atteinte après 60 sec d'actionnement, celle-

ci atteignant 0,76 et 0,95 % selon que la membrane centrale soit respectivement à base de PEO / PLI C1 ou de PEO / PLI C4. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avant micro-dimensionnement ce qui suggère que les tricouches n'ont pas subi de dégradation particulière durant cette étape. Ici encore, les plus faibles valeurs obtenues pour le PLI C1 sont probablement attribuables à une plus faible valeur de conductivité ionique rendant la vitesse de réponse du dispositif plus lente et ne lui permettant pas d'atteindre son plateau de déformation à la fréquence considérée.

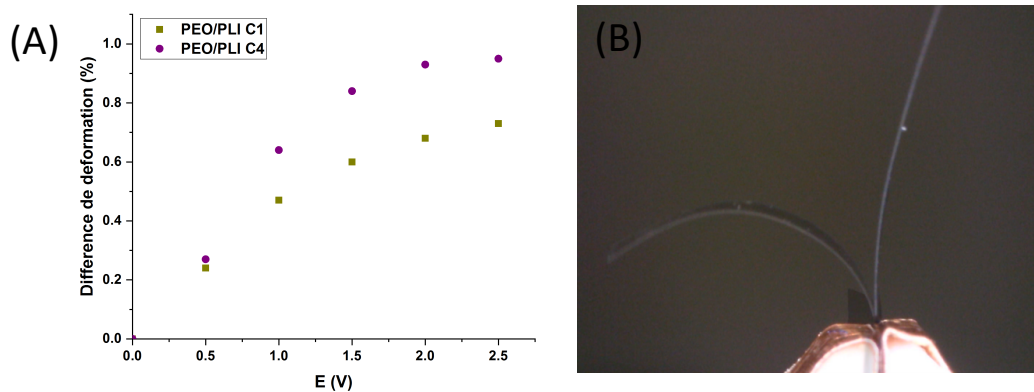


Figure 103 : **(A)** Évolution de la différence de déformation de micro-actionneurs à base de PEDOT :PSS + LiTFSI PT en fonction du potentiel appliqué ($f = 0,016$ Hz), **(B)** Actionnement d'un micro-actionneur semi-RIP PEO+PLI C4 / PEDOT :PSS + LiTFSI PT à $E = 2$ V après $t = 1$ sec

II.2.3.b. Propriétés mécaniques

La rigidité de ces micro-actionneurs a d'abord été mesurée par une approche quasi-statique. La constante de raideur de ces dispositifs peut être déterminée à partir de la loi de Hooke, qui relie le déplacement appliqué (D) et la force mesurée (F) (Équation 10). De cette façon, il est possible de tracer (F) = $f(D)$ et la constante de raideur k est alors la pente de la droite (Figure 104).

$$F = k * D \quad (\text{Équation 10})$$

Selon son degré d'oxydation, le module d'Young d'un polymère conducteur peut varier de 50 à 400 % suite à des modifications conformationnelles du squelette de polymère [95]. Cependant, dans le cas d'électrodes à base de PEDOT :PSS, K. Rohtlaid a montré durant ses travaux de thèse que celui-ci ne variait que de 23 % selon que l'électrode soit totalement oxydée ou totalement réduite (*travaux en cours de publication*). Néanmoins, afin de s'affranchir de cette variable, les mesures de rigidité ont été réalisées sur des actionneurs sur lesquels aucune différence de potentiel n'a été appliquée.

Pour les actionneurs ayant pour membrane centrale le semi-RIP PEO / PLI C1, la constante de raideur est de 76,8 mN/m, tandis qu'elle est de 71,8 mN/m pour les actionneurs à base de PEO / PLI C4.

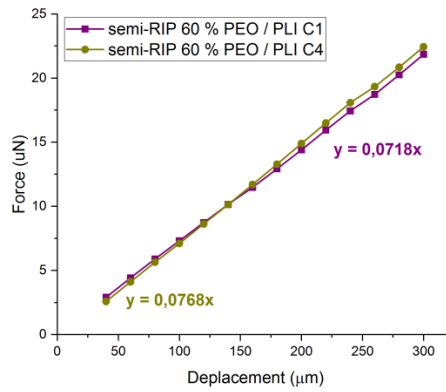


Figure 104 : Force mesurée à $L = 3 \text{ mm}$ de micro-actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI PT en fonction du déplacement qui leur est appliqué (μm)

Grâce à la constante de raideur k , le module d'Young de la poutre de micro-actionneur à l'état non activé peut ensuite être calculé par l'équation 11 :

$$E_{\text{actionneur}} = \frac{4kL^3}{wh^3} \quad (\text{Équation 11})$$

Avec L la distance entre le point d'encastrement de la micro-poutre et la pointe du capteur de force, et w et h la largeur et l'épaisseur du micro-actionneur, respectivement. Les micro-actionneurs ont un module d'Young de 0,42 et 0,39 GPa selon que la membrane centrale soit, respectivement, le semi-RIP PEO / PLI C1 ou PEO / PLI C4. En connaissant le module de l'actionneur, il est par la suite possible de déduire celui des électrodes grâce à la relation suivante (Équation 12) [449]:

$$E_{\text{électrode}} = \frac{(E_{\text{act}} * h_{\text{act}}^3) - (E_{\text{s-RIP}} * h_{\text{s-RIP}}^3)}{(h_{\text{act}}^3 - h_{\text{s-RIP}}^3)} \quad (\text{Équation 12})$$

Dans laquelle E_x et h_x sont les modules d'Young (en MPa) et les épaisseurs des couches correspondantes (en μm), détaillés dans les sections précédentes. Le Tableau 10 résume les paramètres obtenus des différentes couches. La moyenne du module de conservation des électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI PT est de 0,49 GPa. Cette valeur est bien inférieure à celles reportées dans la littérature pour des électrodes de PEDOT :PSS [450], généralement autour de 2,5 – 3 GPa. Ce comportement est attendu car l'ajout d'un additif dans le PEDOT :PSS a tendance à former des morphologies plus fibreuses, moins denses, diminuant ainsi le module de Young des électrodes correspondantes [386]. Par ailleurs, dans le cas spécifique de l'utilisation de LiTFSI, ce dernier tend à plastifier les domaines de PSS ce qui diminue d'autant le module des électrodes résultantes [26].

Tableau 10 : Modules de Young et épaisseurs expérimentales des membranes centrales et des micro-actionneurs à base de PEDOT:PSS + LiTFSI PT et valeurs calculées du module de Young des électrodes correspondantes

	h s-RIP (μm)	E s-RIP (MPa)	E actionneur (GPa)	h électrodes (μm)	E électrodes (GPa)
semi-RIP PEO / PLI C1	14,8	1,02	0,42	5,8	0,51
semi-RIP PEO / PLI C4	16,2	0,97	0,39	5,8	0,48

Les valeurs de module des électrodes reportées ici obtenues sont par ailleurs supérieures d'un facteur 10 à celles reportées dans la littérature pour des électrodes de PEDOT :PSS + 45,5 % LiTFSI. Wang *et al.*, [26] ont en effet mesuré un module d'Young de 55 MPa sur des films de 200 μm . Cependant, la morphologie des matériaux entre ce travail et l'étude de Wang *et al.* n'est certainement pas comparable du fait que les traitements appliqués aux électrodes ne sont pas les mêmes, en particulier le programme thermique. Les traitements appliqués au cours de ce travail ayant été reportés pour favoriser la cristallinité du PEDOT, cela pourrait expliquer la différence de module entre ces deux matériaux. De plus, cette différence de valeurs peut également être expliquée par le fait que la méthode de mesure diffère entre ce travail (détermination du module par flexion du matériau) et l'étude de Wang *et al.* (mesures par traction). Enfin, il est délicat de comparer des valeurs du module de films de PEDOT :PSS entre différentes études dans la mesure où l'humidité relative ambiante a une influence directe sur celui-ci du fait de la nature hygroscopique du PSS qui affaiblit la cohésion entre les grains de PEDOT :PSS ce qui diminue donc les propriétés mécaniques du matériau. En effet, Zhou *et al.* ont par exemple montré que le module d'Young de films de PEDOT :PSS variait de 1 GPa pour des mesures réalisées à 75 °C à 3,2 GPa pour des mesures effectuées à 150 °C [451].

II.2.3.c. Caractérisation de la force développée

La force maximale développée par l'actionneur correspond à la force qu'il faut opposer au matériau pour le maintenir en position (déplacement nul) lorsqu'il est sollicité. Étant donné que la force générée est dépendante de la structure des actionneurs, leur géométrie a été normalisée durant le micro-dimensionnement par LASER en découpant des structures en **T** ($6 \times 1 \text{ mm}^2$). Avant l'application d'une différence de potentiel, la pointe du capteur est préalablement mise en contact avec l'actionneur de telle façon à ce que celui-ci subisse une précontrainte de 100 μN . La Figure 105 montre l'évolution de la force développée par ces micro-actionneurs à 3 mm des contacts électriques, en fonction du temps et du potentiel appliqué (entre + 0,75 et + 2 V). Quel que soit l'actionneur considéré, une valeur maximum de la force développée est obtenue en moins de 10 sec.

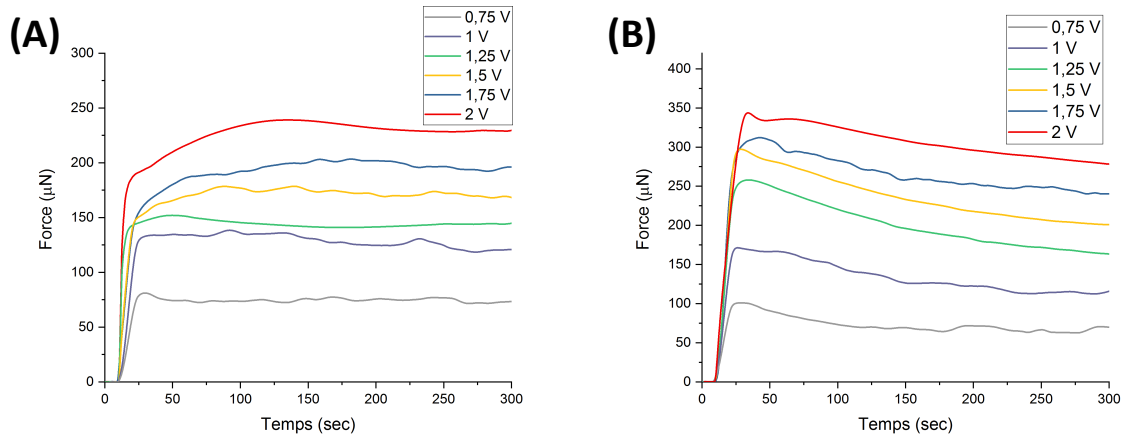


Figure 105 : Évolution de la force développée par des micro-actionneurs PEDOT :PSS + LiTFSI PT en fonction du temps et du potentiel appliqué avec une membrane centrale (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 (précontrainte appliquée de 100 µN)

La Figure 106 reporte les valeurs de force développée de ces micro-actionneurs après $t = 5$ min. La mesure des forces à une valeur plateau permet ainsi de s'affranchir de la différence des temps de réponse entre les actionneurs ayant une membrane centrale PEO / PLI C1 et PEO / PLI C4. À de faibles potentiels ($E = 0,75$ V), les forces générées sont respectivement de 75 et 70 µN selon que la membrane centrale soit PEO / PLI C1 ou PEO / PLI C4. Lorsque le potentiel est augmenté à $E = 2$ V, la force développée augmente et atteint, respectivement, 230 et 281 µN. Ces forces sont inférieures à celles reportées par Rohtlaid pour des systèmes PEDOT :PSS + PEO utilisant un électrolyte liquide (EMITFSI), qui a pu atteindre des forces développées de 500 µN [446]. Alici *et al.* [452], ont mis en évidence que les forces développées par des actionneurs tricouches dépendent principalement de la nature des électrodes et sont proportionnelles à leur module. Les électrodes de PEDOT :PSS + PEO développées par Rohtlaid ayant un module de Young plus élevé (1 GPa), elles mènent donc à des forces générées plus importantes.

Le comportement mécanique des actionneurs peut être prédit par des modèles développés par Madden [453] et Alici [452] et qui sont spécifiques aux actionneurs tricouches. Ces modèles mécaniques sont fondés sur les hypothèses suivantes :

- La section des poutres est rectangulaire et constante
- Le module élastique des électrodes reste inchangé lors du changement de degré d'oxydation
- La variation de l'épaisseur des couches de PEDOT lors de l'insertion / expulsion des ions est négligeable en comparaison à l'épaisseur initiale des couches
- La vitesse d'insertion / expulsion des ions dans les couches de PEDOT est considérée comme constante sur toute la longueur de l'actionneur
- La déformation des poutres est symétrique par rapport à l'axe neutre

- La courbure de l'actionnement est considérée comme constante sur toute la longueur

La force générée peut alors être calculée selon l'équation 13 :

$$F = \frac{E_1 * w * \epsilon_0 * h_1 * (h_1 + h_2)}{L} \quad (\text{Équation 13})$$

Les index 1 et 2 se réfèrent, respectivement, aux électrodes ou à la membrane centrale, avec **E** et **h** étant respectivement le module de Young et l'épaisseur des couches considérées, **w** la largeur des poutres, **L** la longueur et ϵ_0 la déformation libre des électrodes. En effet, dans le cas d'une structure tricouche, la déformation de l'actionneur peut être partiellement limitée par la rigidité de la membrane centrale et des électrodes. Les différences de déformation ($\Delta\epsilon$) calculées dans ce travail sont donc la déformation des électrodes « associées » à la membrane centrale tandis que la déformation libre (ϵ_0) correspond à la déformation qu'aurait une électrode seule, sans contrainte. Cette déformation est indépendante des facteurs géométriques de l'actionneur et de la nature de la membrane centrale. Elle correspond à la déformation linéaire (longueur **L** de l'électrode + ΔL) de n'importe quel matériau d'épaisseur et de module donné. Son calcul est donné en annexe IV.10 selon un modèle décrit par Du *et al.* [454] permettant de calculer la déformation libre théorique de la couche de PCE à partir de la déformation en flexion d'un actionneur multicouches. La Figure 106 représente la comparaison de l'évolution des forces expérimentales et théoriques développées par ces actionneurs en fonction du potentiel appliqué après $t = 5$ min.

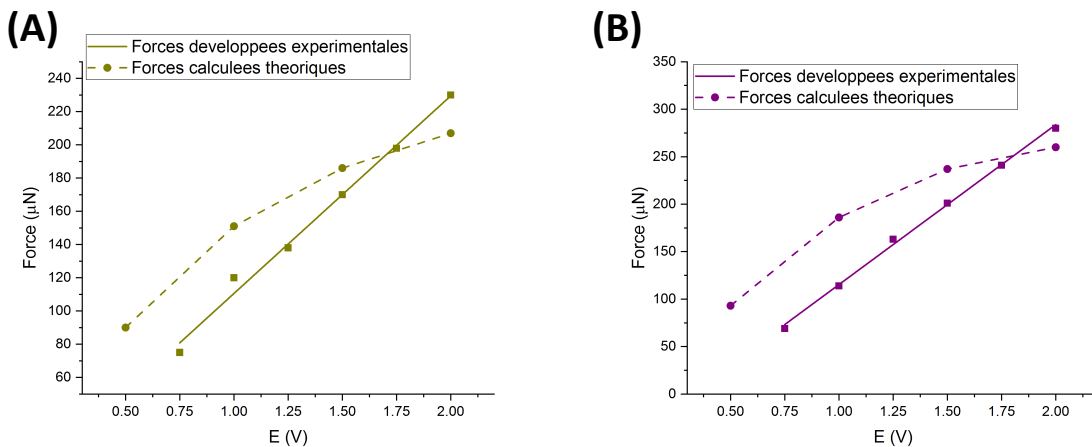


Figure 106 : Évolution de la force développée expérimentale et théorique (selon [452]) de micro-actionneurs à base de PEDOT :PSS + LiTFSI PT avec une membrane centrale (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 en fonction du potentiel appliqué après $t = 5$ min

Quel que soit l'actionneur considéré, les forces développées expérimentales sont pour la plupart en dessous des forces théoriques attendues. En moyenne, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est de 33 µN. Bien que l'évolution des forces selon le potentiel appliqué ne corresponde pas exactement au

comportement observé expérimentalement, l'ordre de grandeur des forces obtenues expérimentalement pour ces actionneurs *tout-solides* est correctement prédit par le modèle théorique utilisé.

II.2.3.d. Comportement en capteurs

En fonction du *stimuli* qui leur est appliqué, électrique ou mécanique, les dispositifs à base de polymères conducteurs électroniques sont capables de se conduire, respectivement, comme des actionneurs ou comme des capteurs. Concernant le comportement en mode capteur, le mécanisme sous-jacent à leur capacité à produire une différence de potentiel sous l'effet d'une contrainte mécanique est encore sujet à débat mais plusieurs mécanismes possibles sont décrits dans la littérature. Wu *et al.* [259] ont proposé un modèle basé sur le mouvement des ions au sein du capteur afin d'expliquer l'amplitude et la polarité de la réponse. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la contrainte mécanique subie par le capteur engendre un changement de volume des électrodes ce qui modifie leur concentration en ions. Ce changement de concentration induit alors un déséquilibre de la concentration en ions entre les couches de PCE et la membrane centrale ce qui génère une différence de potentiel. Dans ce modèle, la réponse du capteur (amplitude et polarité) est donc directement liée à la différence de mobilité des ions dans l'électrode. Shoa *et al.* [455] ont développé un second modèle dans lequel la contrainte appliquée à l'actionneur modifie l'équilibre des ions au sein des électrodes ce qui supprime ou génère des charges sur l'ECP et produit donc un voltage. Plus récemment, Woehling *et al.* [46] ont proposé un troisième modèle basé sur l'effet piezo-ionique et qui implique une séparation des charges ioniques au sein de la membrane centrale. En effet, lorsque la poutre subit une contrainte (flexion), une des deux faces de la membrane centrale se retrouve avec une pression plus élevée que l'autre. De ce fait, les ions les plus mobiles vont en être expulsés ce qui va alors causer une distribution ionique inhomogène au sein de la membrane centrale et produire *in fine* un voltage.

Rohtlaid *et al.* ont démontré que des micro-actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS + PEO et d'une membrane centrale PEO / NBR gonflée en liquide ionique pouvaient être utilisés comme capteurs [446]. Étant donné la gamme de conductivité ionique bien inférieure des dispositifs à base de PLI par rapport à celle des dispositifs gonflés en liquide ionique, le but de ce travail est donc de mettre en évidence la possibilité ou non d'utiliser des actionneurs *tout-solides* comme capteurs.

La Figure 107 représente schématiquement la procédure mise en place. Tandis qu'un déplacement connu est appliqué au matériau *via* un bras mécanique (Dual Mode Lever System 300C, Aurora Scientific), son potentiel en circuit ouvert (OCV) est mesuré au cours du temps *via* un potentiostat (VMP Multipotentiostat, Biologic SA).

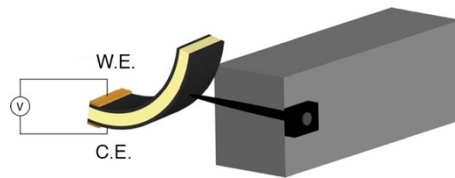


Figure 107 : Représentation schématique de la caractérisation d'un capteur de déformations

Les Figure 108A et Figure 108B représentent l'évolution de l'OCV en fonction du temps, en réponse à des déplacements croissants appliqués aux capteurs à base de semi-RIP PEO / PLI C1 et PEO / PLI C4, respectivement. On remarque que pour chaque déplacement imposé, une réponse en OCV est observée, son amplitude augmentant avec le déplacement. En reportant la valeur de l'OCV en fonction de la différence de déformation ($\Delta\epsilon$), une évolution quasi-linéaire est observée de 0,05 à 0,35 mV lorsque la différence de déformation imposée aux micro-actionneurs augmente de 0,06 à 0,29 % ; traduisant le fait que ces systèmes peuvent détecter et quantifier une déformation mécanique (Figure 108C). Ces résultats démontrent donc pour la première fois que, malgré la relativement faible conductivité ionique des membranes à base de PLI, celle-ci reste suffisamment élevée pour une utilisation de ces dispositifs en tant que capteurs de déformation *tout-solides*.

En moyenne, les micro-actionneurs à base de PEO / PLI C1 possèdent une sensibilité de 0,88 mV/% tandis que ceux à base de PEO / PLI C4 possèdent une sensibilité de 1,15 mV/%. Pour une même déformation, les valeurs d'OCV du capteur ayant le semi-RIP PEO / PLI C4 pour membrane centrale sont légèrement plus élevées que celles de l'actionneur semi-RIP PEO / PLI C1 ce qui peut s'expliquer par sa conductivité ionique plus élevée. Lorsqu'une contrainte est appliquée, le mouvement ionique est plus rapide dans le cas des semi-RIP PEO / PLI C4 ce qui génère une plus grande différence de potentiel. À titre de comparaison, Rohtlaid *et al.* [446] ont reporté une sensibilité de 0,74 mV/% pour des micro-actionneurs PEDOT :PSS + PEO / PEO-NBR de dimensions similaires et gonflés en liquide ionique alors même que la conductivité ionique de ces systèmes ($\sigma_{\text{PEO-NBR} + \text{EMITFSI}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 30 °C) est environ dix fois plus élevée.

Lors de la stimulation mécanique et lorsque l'électrode de travail subit une contraction ($\epsilon < 0$), la ddp du dispositif est positive. Du côté de l'électrode de travail, dont le volume diminue, le potentiel devient donc positif, tandis que, du côté de la contre-électrode dont le volume augmente, le potentiel devient négatif. Ce comportement traduit donc un mouvement dominant d'anions entre l'électrode de travail et à la contre-électrode [46, 446]. Ce mouvement anionique mis en évidence est donc opposé au comportement en actionnement qui implique un mouvement de cations et pourrait autant provenir des contre-ions TFSI⁻ présents dans la membrane centrale (PLI⁺/TFSI⁻) que du dopant secondaire LiTFSI présent dans les électrodes.

Afin de s'assurer du mécanisme, les tricouches modèles à base de feuilles d'or et du semi-RIP PEO / PLI C1 (220 μm d'épaisseur) ont été stimulés mécaniquement. Leur réponse en tant que capteur a par la suite été qualitativement étudiée. Une ddp de faible amplitude et difficilement mesurable a bien été observée sur ce système modèle et le mécanisme mis en évidence est également un mouvement anionique. En conséquence, la réponse des dispositifs utilisés comme capteurs est bien due à un déplacement des ions les plus mobiles au sein de la membrane centrale (dans ce cas, flux d'anions) après application d'un gradient de contrainte mécanique (différence de pression entre les deux faces de l'actionneur) [456-458].

Par ailleurs, comme mentionné précédemment, du fait que les électrodes de PEDOT :PSS contiennent du LiTFSI, une partie de ce dernier peut potentiellement avoir diffusé au sein de la membrane centrale. Même dans ce cas-là, bien que ces ions (Li^+ et TFSI $^-$) puissent également contribuer au signal mesuré, les anions TFSI $^-$ restent les plus mobiles.

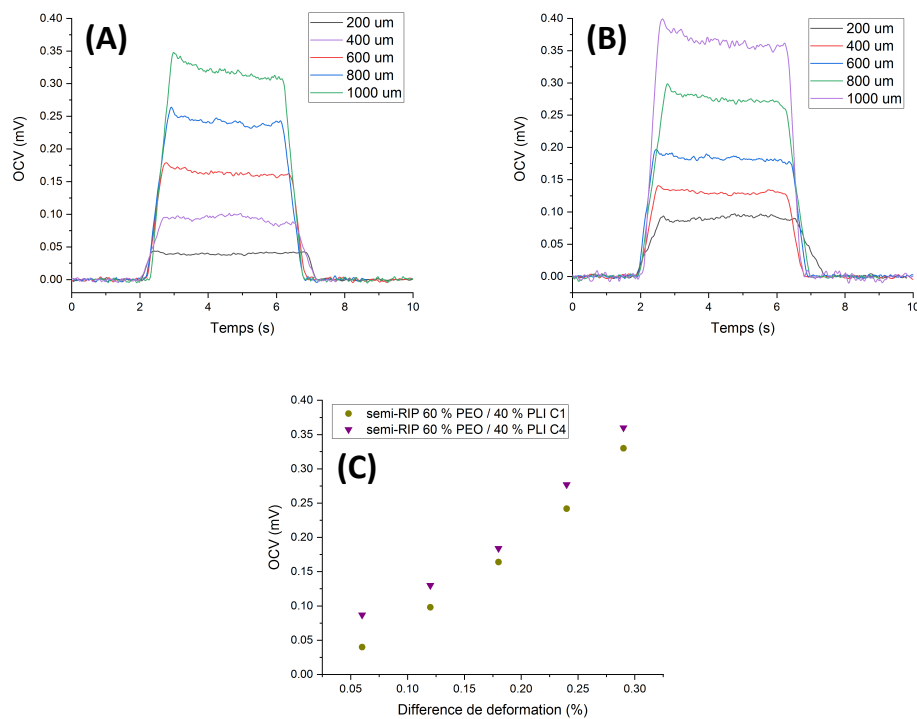


Figure 108 : Évolution du potentiel en circuit ouvert (OCV) de micro-actionneurs à base de PEDOT :PSS + LiTFSI PT avec une membrane (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 en fonction du déplacement imposé à $L = 3$ mm et (C) Évolution du potentiel en circuit ouvert (OCV) en fonction de la différence de déformation appliquée

La Figure 109 représente l'évolution de l'OCV lors d'une contrainte mécanique appliquée pendant $t = 1$ min. Sur cette période de temps, l'évolution de l'OCV reste stable et il n'y a pas de relaxation électrique du signal lorsque la déformation est maintenue constante. Ce comportement est similaire à d'autres actionneurs à base d'IPMC [457] ou de PEDOT :PSS utilisant un électrolyte liquide [446] mais opposé à d'autres exemples d'actionneur à base de PEDOT reportés dans la littérature [459]. Dans ces derniers exemples, la génération

de voltage est transitoire. Lorsqu'une stimulation mécanique est appliquée, un flux d'ions est généré depuis l'électrode qui est compressée, séparant les ions de différente mobilité et conduisant à une différence de potentiel. Cependant, sous déformation constante, les ions finissent par se rééquilibrer par diffusion, conduisant à la diminution de l'amplitude de l'OCV. Ce comportement peut être considéré comme une limitation dans la mesure où ces systèmes ne permettent qu'une détection dynamique des contraintes appliquées.

Les travaux de Rohtlaid *et al.* [446] ont montré quant à eux, qu'aucune relaxation au cours du temps n'était observée pour des actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS + PEO et une membrane centrale gonflée en liquide ionique, alors même que cette dernière contient deux ions mobiles. Il est donc probable que les électrodes de PEDOT :PSS soient fortement impliquées dans le maintien de l'OCV, la concentration élevée en macromolécules PSS⁻ immobiles tendant probablement à limiter la relaxation du signal électrique par rapport aux PCE plus classiques (PEDOT, PPy). Le mécanisme permettant le maintien de l'OCV au cours du temps observé dans ce travail est donc certainement identique à celui observé par Rohtlaid *et al.*

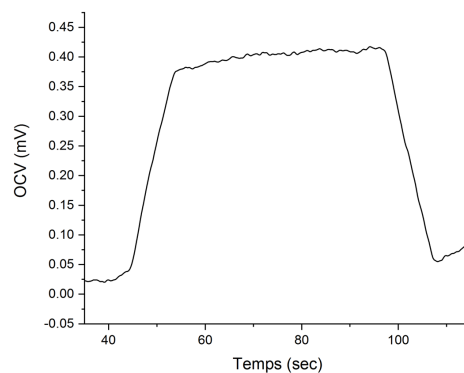


Figure 109 : Évolution du potentiel en circuit ouvert (OCV) d'un micro-actionneur PEDOT:PSS + LiTFSI + s-RIP PEO / PLI C4 pendant $t = 1$ min avec $\Delta\varepsilon = 0,3$ %

III. Conclusions

En conclusion, les travaux présentés dans ce chapitre ont mené, à notre connaissance, au développement des premiers micro-actionneurs à base de PCE *tout-solides*.

Dans un premier temps, la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT :PSS a été améliorée grâce à l'optimisation des conditions de synthèse et des post-traitements appliqués. De cette façon, la conductivité électronique d'électrodes à base de PEDOT :PSS a pu être augmentée jusqu'à 2300 S/cm pour 5,8 μm d'épaisseur. Ces films de PEDOT :PSS ont par la suite été utilisés dans l'élaboration d'actionneurs ultrafins

(< 30 μm d'épaisseur) en les combinant avec les membranes polymères liquides ioniques développées dans le chapitre 3 de ce manuscrit *via* un procédé d'empilement successif des couches.

Il est surprenant de constater que les temps de réponse en actionnement des dispositifs les plus performants sont similaires à ceux obtenus pour des micro-actionneurs PEDOT :PSS + PEO / PEO-NBR et gonflés en liquide ionique (EMITFSI), à savoir des temps de réponse de l'ordre du Hertz. Ces actionneurs, à base d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI post-traitées au MeOH-TFSI et d'une membrane semi-RIP PEO / PLI C4 ont pu atteindre une déformation d'environ 1 % après 60 sec d'actionnement à + 2 V avec 63 % de leur déformation atteinte en 1,7 sec et 95 % en 17 sec. Entre des actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS et de PEDOT :PSS + LiTFSI il n'a pas été possible de discriminer l'influence de la conductivité électronique et de l'électro-activité des électrodes sur les performances d'actionnement du fait que la présence de LiTFSI modifie ces deux paramètres. Par ailleurs, la présence de LiTFSI modifie également certainement la conductivité ionique des électrodes. Afin de discriminer l'effet de ces paramètres sur les performances d'actionnement, il serait intéressant d'élaborer des actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS traitées au MeOH et dont la conductivité électronique atteint environ 1000 S/cm (travaux présentés en annexe IV.11) et de comparer leurs performances à celles d'actionneurs à base de PEDOT :PSS + LiTFSI ($\sigma = 1250$ S/cm).

Par ailleurs, ces micro-actionneurs ont montré qu'ils pouvaient générer une force de plusieurs centaines de μN (environ 250 μN). Enfin, la possibilité d'utiliser des micro-actionneurs *tout-solides* comme dispositifs de capteurs de déformation a également été démontrée, ceux-ci ayant une sensibilité d'environ 1 mV par pourcentage de déformation.

Les travaux décrits dans ce chapitre ont par ailleurs mis en évidence le fait que les mécanismes qui gouvernent ces deux utilisations (actionneur et capteur de déformation) sont différents. En effet, dans le premier cas, un mouvement cationique a été mis en évidence tandis que c'est un mouvement anionique qui régit le second. Cette différence de comportement est liée à une différence de mécanisme ionique selon l'utilisation de ces dispositifs, la nature des électrodes gouvernant l'actionnement et celle de la membrane centrale régissant le mécanisme de génération d'OCV. Il n'a pas été possible dans le cadre de cette étude d'élucider le mécanisme qui gouverne l'actionnement. Afin de clarifier celui-ci, il serait intéressant de réaliser des analyses par microbalance à quartz ou de « mobile ion front » afin de mettre en évidence quels ions (H^+ et/ou Na^+ et/ou Li^+) sont expulsés et insérés aux deux électrodes durant l'actionnement. Par ailleurs, afin d'évaluer dans quelle mesure l'humidité relative ambiante a une influence sur les performances en actionnement de ces dispositifs, des essais d'actionnement sous atmosphère contrôlée devraient par la suite être réalisés.

Élaboration de micro-actionneurs tout-solides

Enfin, il est à noter que l'étape de micro-dimensionnement de ces dispositifs par LASER n'a pas mené à une chute de leurs performances en actionnement et ces résultats ouvrent donc des perspectives prometteuses pour la fabrication de micro-systèmes d'actionnement et de détection *tout-solides*. Par la suite, il serait donc envisageable de micro-dimensionner ces dispositifs par photolithographie et gravure chimique, et de les intégrer à un procédé de micro-systèmes dans lequel ceux-ci seraient élaborés sur un substrat souple, avec une intégration des contacts électriques. De cette façon, des systèmes complexes *tout-solides* permettant un retour haptique pourraient être élaborés.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

I. Conclusion générale

Le domaine des MEMS comme actionneurs est, de nos jours, en pleine mutation afin de répondre aux nouvelles exigences du marché : davantage de légèreté, de flexibilité ou encore la possibilité de générer de grandes déformations avec de faibles temps de réponse sous l'application de faibles tensions électriques. Bien que des micro-actionneurs à base de PCE répondant à ces caractéristiques aient été précédemment développés au laboratoire, leur gonflement en liquide ionique exogène reste une limitation majeure à leur développement dans le domaine des microsystèmes. Dans ce contexte, ce travail de thèse a consisté à élaborer pour la première fois des micro-actionneurs électrochimiques *tout-solides* à base de polymères conducteurs électroniques, évitant ainsi l'étape d'incorporation d'un électrolyte liquide dans ces dispositifs.

Avant que cette thèse ne débute, aucun EAP ionique *tout-solide* n'a été reporté dans la littérature. La première partie de ce travail s'est focalisée sur la preuve de concept d'EAP ioniques *tout-solides* via l'élaboration de dispositifs tricouches. Pour cela, des électrodes composites de PCE + PLI Cx ont été élaborées puis reportées manuellement de part et d'autre d'une membrane PLI PI. Ce PLI PI linéaire possède des propriétés mécaniques suffisantes pour être élaboré sous forme de membrane autosupportée tout en combinant une conductivité ionique élevée pour ces matériaux ($1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 25 °C). Le Tableau 11 résume les différentes valeurs de conductivité électronique obtenues selon la nature des électrodes PCE + PLI Cx utilisées, ainsi que les différences de déformation des actionneurs résultants.

Tableau 11 : Récapitulatif des conductivités électroniques des électrodes synthétisées dans le chapitre 2 et de la différence de déformation des actionneurs résultants

Électrode	σ électronique (S/cm)	Épaisseur électrodes (μm)	Déformation (%) / Temps (min)
PPy + PLI C1	2,5	5	0,94 % / (20 min)
PPy + PLI C4	16	4,8	1,8 % / (20 min)
PEDOT + PLI C1	1437	1,5	2,5 % / (5 min)
PEDOT + PLI C4	1843	1,6	3,2 % / (5 min)

Les conductivités électroniques des électrodes de PEDOT + PLI Cx s'inscrivent parmi les valeurs les plus élevées reportées dans la littérature pour ce type de PCE et à des épaisseurs micrométriques.

Conclusion générale et perspectives

Bien que les temps de réponse de ces dispositifs (plusieurs minutes) soient particulièrement élevés (du fait, entre autres, de la distance de diffusion entre les deux électrodes), ces résultats préliminaires ont permis de montrer la viabilité de dispositifs de type actionneurs *tout-solides*. Par ailleurs, une partie de ces résultats a fait l'objet de la première publication reportée dans la littérature concernant l'élaboration d'actionneurs ioniques *tout-solides* [318]. Cependant, l'assemblage manuel de ces dispositifs ainsi que leur épaisseur importante ($\approx 180 \mu\text{m}$) rend ces matériaux non compatibles avec des procédés de micro-fabrication.

De ce fait, la seconde partie de ce travail a consisté à synthétiser et caractériser de nouvelles membranes conductrices ioniques à base de PLI, combinant non seulement des propriétés mécaniques suffisantes et une conductivité ionique élevée comme précédemment mais pouvant également être élaborée par enduction centrifuge sous la forme de films de faible épaisseur. L'architecture macromoléculaire retenue pour l'élaboration de la membrane centrale de ces dispositifs est basée sur une structure de type réseaux semi-interpénétrés de polymères à base de polymères liquides ioniques. Cette architecture spécifique a été retenue car elle permet théoriquement de combiner les propriétés de chacun des deux partenaires au sein d'un même matériau. En interpénétrant le PLI Cx considéré (PLI C1 ou PLI C4) au sein d'un réseau PEO à branches pendantes, un *optimum* des propriétés à la fois mécaniques et ioniques a été obtenu pour un ratio massique 60/40 (PEO/PLI Cx). Le Tableau 12 récapitule les principales propriétés de ces membranes. Les propriétés résultantes des membranes semi-RIP traduisent une véritable synergie des propriétés de chacun des partenaires. En effet, bien que le PLI soit minoritaire au sein du semi-RIP, la conductivité ionique du matériau résultant a pu être augmentée de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celle des PLI seuls. Par ailleurs, ces membranes semi-RIP possèdent un faible module d'Young ($\approx 1 \text{ MPa}$) et une déformation à la rupture d'environ 100 % ce qui les rend particulièrement intéressantes dans le cadre d'une utilisation dans des dispositifs électromécaniques de type actionneurs et plus généralement dans des dispositifs électrochimiques souples voire étirables.

À notre connaissance, les conductivités ioniques obtenues pour les membranes semi-RIP sont parmi les plus élevées reportées pour des membranes ioniques *tout-solides* à base de PLI.

Après élaboration par enduction centrifuge, il a été possible d'obtenir ces membranes semi-RIP sous forme de films minces d'une épaisseur d'environ $15 \mu\text{m}$ avec, pour objectif, de les intégrer dans l'élaboration de micro-actionneurs.

Tableau 12 : Propriétés mécaniques et de conductivité ionique des membranes semi-RIP développées dans le chapitre 3

PEO / PLI Cx	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)	σ ionique à 30°C (S/cm)
PLI C1	non mesurable	non mesurable	non mesurable	$2,3 \cdot 10^{-6}$
PLI C4	non mesurable	non mesurable	non mesurable	$1,1 \cdot 10^{-5}$
PEO / PLI C1 (60/40)	1,02	0,52	109	$3,8 \cdot 10^{-5}$
PEO / PLI C4 (60/40)	0,98	0,55	126	$8,7 \cdot 10^{-5}$
PEO	4	0,15	4	

Enfin, la troisième partie de ce travail a porté sur l'élaboration de micro-actionneurs *tout-solides*. Pour cela, les propriétés électroniques et électrochimiques d'électrodes de PEDOT :PSS ont d'abord été optimisées. Dans cette optique, un dopant secondaire (LiTFSI) a été ajouté à une dispersion commerciale de PEDOT :PSS (PH1000). Selon la quantité incorporée de LiTFSI et le traitement appliqué aux électrodes, la conductivité de celles-ci a pu être augmentée jusqu'à 2300 S/cm (Tableau 13). Ici encore, ces valeurs de conductivité électronique sont parmi les plus élevées décrites dans la littérature pour des électrodes de PEDOT :PSS de plusieurs microns d'épaisseur. Par ailleurs, la densité de charge volumique (ρ) a été multipliée par un facteur 5 dans le même temps.

Tableau 13 : Comparaison des propriétés électroniques et électrochimiques d'électrodes à base de PEDOT :PSS selon leur composition et le traitement appliqué

	Épaisseur (μm)	σ électrique (S/cm)	ρ (C/m ³)
PEDOT :PSS	5,7	2,6	$2,53 \cdot 10^{+7}$
PEDOT :PSS + 45,5 % LiTFSI + post-traitement MeOH-LiTFSI	5,8	2300	$1,25 \cdot 10^{+8}$

Selon la nature des électrodes et celle de la membrane centrale, plusieurs actionneurs tricouches ont par la suite été élaborés par empilement successif des couches. *Via* un contrôle des conditions de dépôt de chaque couche, des actionneurs ultrafins ne contenant pas d'électrolyte liquide et ayant une épaisseur totale d'environ 30 μm ont pu être obtenus et leur comportement en actionnement a été caractérisé (Tableau 14).

Tableau 14 : Récapitulatif des différences de déformation (%) pour $t = 60$ sec d'actionneurs ultrafins en fonction de la nature des électrodes et de celle de la membrane centrale

Électrodes	Membrane centrale	
	s-RIP PEO / PLI C1 (60/40)	s-RIP PEO / PLI C4 (60/40)
PEDOT :PSS	(1) 0,16	(2) 0,22
PEDOT :PSS + LiTFSI	(3) 0,57	(4) 0,79
PEDOT :PSS + LiTFSI + post-traitement MeOH-LiTFSI	(5) 0,84	(6) 1,02

Les dispositifs les plus performants **(6)** ont montré une différence de déformation maximum de 1,02 % en 60 sec dont 0,88 % en 5 sec seulement ce qui est du même ordre de grandeur que les actionneurs à base de PCE en présence d'un liquide ionique (0,82 % en 10 sec). Les actionneurs **(5)** et **(6)** ont par la suite été micro-dimensionnés par LASER, sans chute significative des performances. Par ailleurs, ces micro-actionneurs de dimension $6 \times 1 \times 0,03 \text{ mm}^3$ ont montré qu'ils étaient capables de développer une force maximale de l'ordre de $250 \mu\text{N}$ sous l'application d'une différence de potentiel de + 2 V. Enfin, leur comportement en tant que capteur de déformation a été mis en évidence et ceux-ci ont montré une sensibilité d'environ 1 mV/% de déformation. À titre de comparaison, des actionneurs à base d'électrodes de PEDOT :PSS/PEO et d'une membrane centrale PEO/NBR gonflée en liquide ionique développent des forces de l'ordre de $470 \mu\text{N}$ et peuvent détecter une variation de potentiel de 0,74 mV/% de déformation appliquée. Par conséquent, les actionneurs développés dans ce travail, bien que *tout-solides*, possèdent des propriétés équivalentes à d'autres systèmes ayant pour électrolyte un liquide ionique [446].

Comme mentionné précédemment, deux autres exemples d'actionneurs ioniques *tout-solides* ont été reportés dans la littérature, ultérieurement aux résultats décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ces actionneurs ioniques sont également basés sur l'utilisation de membranes à base de polymères liquides ioniques mais reposent sur l'utilisation d'électrodes à base de nanotubes de carbone. Élaborés selon un procédé non compatible actuellement avec les procédés microsystemes, ces dispositifs *tout-solides* ont démontré des performances en actionnement de 0,87 % pour 2 min de stimulation électrique [230] et aucune propriété de capteurs de déformation n'a été reportée. Les systèmes décrits dans le chapitre 4 présentent donc une avancée significative dans le domaine des matériaux électroactifs ioniques de par leur procédé d'élaboration, leur vitesse de réponse élevée et leur dualité actionneur/capteur pour une future intégration dans des dispositifs microsystemes.

II. Perspectives

Les micro-actionneurs développés dans ce travail à base d'électrodes de PEDOT :PSS + LiTFSI et d'une membrane semi-RIP PEO / PLI Cx apparaissent comme des systèmes prometteurs et ouvrent de nouvelles perspectives de recherches dans le domaine des MEMS souples et exempts d'électrolyte liquide. Cependant, si ce travail a montré la viabilité de tels dispositifs, certains points mériteraient d'être approfondies.

A court terme, les perspectives de développement portent tout d'abord sur les points suivants :

- étudier les mécanismes qui interviennent en mode actionneur et en mode capteur afin d'optimiser les propriétés de chacune des couches mises en jeu,
- caractériser l'influence de l'humidité relative de l'environnement de travail sur les performances de ces dispositifs électrochimiques *tout-solides*,
- caractériser la réponse de ces dispositifs sur le long terme (étude de fatigue) et en fonction de l'environnement de travail (pression atmosphérique, vide, etc.) afin de conclure sur la stabilité de ces dispositifs.

Par ailleurs, un autre objectif à court terme est évidemment relié aux objectifs de l'ANR MicroTIP. Il s'agira, *via* l'élaboration de ces actionneurs sur substrat souple par des procédés de micro-fabrication et avec une intégration complète des contacts électriques, de pouvoir les intégrer dans des prototypes de microcapteurs parallélisés ou de micromanipulateurs comprenant doigts et poignets et tirant parti des fonctions d'actionnement et de capteurs de ces systèmes. Une thèse actuellement en cours à l'IEMN (Laureline Seurre), porte sur la réalisation de tels dispositifs *via* l'utilisation d'actionneurs précédemment développés au laboratoire par Kätlin Rohtlaid. Il est espéré que les paramètres de fabrication développés dans le cadre de sa thèse seront adaptables aux actionneurs développés au cours de ce travail du fait des structures et des compositions similaires entre ces deux générations d'actionneurs.

À moyen terme, les membranes semi-RIP PEO/PLI développées dans ce travail pourraient être utilisées dans des applications biomédicales et, notamment, dans le cadre du projet ANR ROBOCOP. En effet, ce projet ANR se propose de développer un nouveau prototype d'implants cochléaires électro-contrôlables à base de micro-actionneurs ioniques. Par conséquent, du fait de leur caractère *tout-solide*, ces membranes PEO/PLI semblent donc des candidats intéressants dans l'élaboration de dispositifs à visée biomédicale du fait qu'aucun électrolyte liquide toxique ne peut être relargué dans le temps après implantation.

Conclusion générale et perspectives

À plus long terme, il est envisagé d'utiliser les membranes semi-RIP PEO / PLI Cx au sein d'autres dispositifs électromécaniques tels que les textiles intelligents (actionneurs textiles, systèmes haptiques, exosquelettes, etc.) ce qui permettrait d'éviter la présence d'une phase liquide en contact avec la peau de l'utilisateur.

En combinant au sein d'un même matériau les propriétés des différentes couches développées dans ce travail (conductivité électronique, conductivité ionique et système sans phase liquide), un grand champ d'applications pourrait être couvert et divers dispositifs électrochimiques tels que les électrochromes, les supercondensateurs voire les batteries et autres capteurs électrochimiques pourraient être considérés.

Par ailleurs, il est également envisagé d'apporter de nouvelles propriétés à ces matériaux en y incorporant des liaisons dynamiques, qu'elles soient physiques (liaisons hydrogène, ioniques, etc.) ou chimiques (associatives ou dissociatives). De cette façon, des dispositifs électrochimiques à la fois *tout-solides* et auto-réparants pourraient être envisagés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pranonsatit, S. and S. Lucyszyn. *RF-MEMS activities in Europe*. in *Microwave Workshops and Exhibition (MWE 2005) Digest, Yokohama, Japan*. 2005.
2. Zhanshe, G., et al., *Research development of silicon MEMS gyroscopes: a review*. *Microsystem Technologies*, 2015. **21**(10): p. 2053-2066.
3. Arias-Pardilla, J., et al., *Biomimetic Sensing–Actuators Based on Conducting Polymers*, in *Aspects on Fundamentals and Applications of Conducting Polymers*. 2012, Intechopen.
4. Sansinena, J.-M. and V. Olazabal, *Electroactive polymers as artificial muscles*. Proc. SPIE ed Y Bar-Cohen (Bellingham, WA: SPIE Press) pp, 2001. **193**.
5. Bar-Cohen, Y., *Electroactive polymers as artificial muscles: A review*. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2002. **39**(6): p. 822-827.
6. Jaffe, H. and D.A. Berlincourt, *Piezoelectric transducer materials*. *Proceedings of the IEEE*, 1965. **53**(10): p. 1372-1386.
7. Li, J. and N. Rao, *Micromechanics of ferroelectric polymer-based electrostrictive composites*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004. **52**(3): p. 591-615.
8. Pelrine, R., et al., *High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%*. *Science*, 2000. **287**(5454): p. 836.
9. Romasanta, L.J., M.A. López-Manchado, and R. Verdejo, *Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective*. *Progress in Polymer Science*, 2015. **51**: p. 188-211.
10. Ji, X., et al., *An autonomous untethered fast soft robotic insect driven by low-voltage dielectric elastomer actuators*. *Science Robotics*, 2019. **4**(37).
11. Tan, M.W.M., G. Thangavel, and P.S. Lee, *Enhancing dynamic actuation performance of dielectric elastomer actuators by tuning viscoelastic effects with polar crosslinking*. *NPG Asia Materials*, 2019. **11**(1): p. 1-10.
12. Pei, Q. and O. Inganäs, *Electrochemical muscles: Bending strips built from conjugated polymers*. *Synthetic Metals*, 1993. **57**(1): p. 3718-3723.
13. Otero, T.F. and C. Santamaria, *Redox behaviour of thin polypyrrole films. Optimization of response times*. *Solid State Ionics*, 1993. **63-65**: p. 810-815.
14. Baughman, R.H., *Conducting polymer artificial muscles*. *Synthetic Metals*, 1996. **78**(3): p. 339-353.
15. Shahinpoor, M., et al., *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - a review*. *Smart Materials and Structures*, 1998. **7**(6): p. R15-R30.
16. Baughman, R.H., et al., *Carbon Nanotube Actuators*. *Science*, 1999. **284**(5418): p. 1340.
17. Osada, Y. *Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (chemomechanical systems)*. in *Polymer Physics*. 1987. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
18. Suzuki, M. and O. Hirasa, *An approach to artificial muscle using polymer gels formed by micro-phase separation*, in *Responsive Gels: Volume Transitions II*, K. Dušek, Editor. 1993, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 241-261.
19. Pople, J.A. and S.H. Walmsley, *Electronic states of long polyenes with alternating bond lengths*. *Transactions of the Faraday Society*, 1962. **58**(0): p. 441-448.
20. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977(16): p. 578-580.
21. Chiang, C.K., et al., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. *Physical Review Letters*, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
22. André-Jean, A., *Polymères conjugués et électronique organique*. *Techniques de l'ingénieur Applications des plastiques*, 2017. **base documentaire : TIB141DUO**(ref. article : e1862).

23. Jen, K.-Y., G.G. Miller, and R.L. Elsenbaumer, *Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986(17): p. 1346-1347.
24. Cao, Y., P. Smith, and A.J. Heeger, *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers*. Synthetic Metals, 1992. **48**(1): p. 91-97.
25. Groenendaal, L., et al., *Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future*. Advanced materials, 2000. **12**(7): p. 481-494.
26. Wang, Y., et al., *A highly stretchable, transparent, and conductive polymer*. Science Advances, 2017. **3**(3): p. e1602076.
27. Skotheim, T.A. and J. Reynolds, *Handbook of conducting polymers, 2 volume set*. 2007: CRC press.
28. Huang, J., et al., *Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films*. Synthetic Metals, 2003. **139**(3): p. 569-572.
29. Wang, T., et al., *Effects of poly (ethylene glycol) on electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonic acid) film*. Applied surface science, 2005. **250**(1-4): p. 188-194.
30. Kim, J.Y., et al., *Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents*. Synthetic Metals, 2002. **126**(2-3): p. 311-316.
31. Badre, C., et al., *Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(13): p. 2723-2727.
32. Fan, B., X. Mei, and J. Ouyang, *Significant conductivity enhancement of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution*. Macromolecules, 2008. **41**(16): p. 5971-5973.
33. Xia, Y.J. and J.Y. Ouyang, *PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(13): p. 4927-4936.
34. Xia, Y.J., H.M. Zhang, and J.Y. Ouyang, *Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with zwitterions and their application in polymer photovoltaic cells*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(43): p. 9740-9747.
35. Winokur, M.J., et al., *The relationship between charge transfer and structure in alkali doped polyacetylene*. Solid State Communications, 1988. **68**(12): p. 1055-1059.
36. Kertész, M., F. Vonderviszt, and S. Pekker, *Change of geometry of polyacetylene upon charge transfer*. Chemical Physics Letters, 1982. **90**(6): p. 430-433.
37. Winokur, M.J., et al., *Structural evolution in iodine-doped poly(3-alkylthiophenes)*. Macromolecules, 1991. **24**(13): p. 3812-3815.
38. Anquetil, P.A., et al., *Thiophene-based conducting polymer molecular actuators*. SPIE's 9th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials. Vol. 4695. 2002: SPIE.
39. Choudhury, P.K., et al., *Modified conformation and physical properties in conducting polymers due to varying conjugation and solvent interactions*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(5): p. 1607-1614.
40. Gandhi, M.R., et al., *Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole*. Synthetic Metals, 1995. **73**(3): p. 247-256.
41. Pei, Q. and O. Inganäs, *Electrochemical applications of the bending beam method; a novel way to study ion transport in electroactive polymers*. Solid State Ionics, 1993. **60**(1): p. 161-166.

42. Otero, T.F., H. Grande, and J. Rodríguez, *Reversible electrochemical reactions in conducting polymers: A molecular approach to artificial muscles*. Journal of Physical Organic Chemistry, 1996. **9**(6): p. 381-386.
43. Orata, D. and D.A. Buttry, *Determination of ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12): p. 3574-3581.
44. de Albuquerque Maranhão, S.L. and R.M. Torresi, *Anion and Solvent Exchange as a Function of the Redox States in Polyaniline Films*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(11): p. 4179-4182.
45. Carpi, F., *Electromechanically active polymers*. 2016: Springer.
46. Woehling, V., et al., *Study of the piezoionic effect and influence of electrolyte in conducting polymer based soft strain sensors*. Multifunctional Materials, 2019. **2**(4): p. 045002.
47. Reynolds, J.R., M. Pyo, and Y.J. Qiu, *Cation and anion dominated ion transport during electrochemical switching of polypyrrole controlled by polymer-ion interactions*. Synthetic Metals, 1993. **55**(2): p. 1388-1395.
48. Qiu, Y.-J. and J.R. Reynolds, *Dopant anion controlled ion transport behavior of polypyrrole*. Polymer Engineering & Science, 1991. **31**(6): p. 417-421.
49. Naoi, K., M. Lien, and W.H. Smyrl, *Quartz Crystal Microbalance Study: Ionic Motion Across Conducting Polymers*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(2): p. 440-445.
50. Ansari Khalkhali, R., W.E. Price, and G.G. Wallace, *Quartz crystal microbalance studies of the effect of solution temperature on the ion-exchange properties of polypyrrole conducting electroactive polymers*. Reactive and Functional Polymers, 2003. **56**(3): p. 141-146.
51. Temmer, R., et al., *In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT-PPy composites*. Smart Materials and Structures, 2013. **22**(10).
52. Bay, L., et al., *Mechanism of Actuation in Conducting Polymers: Osmotic Expansion*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(36): p. 8492-8497.
53. Madden, P.G.A., et al., *The relation of conducting polymer actuator material properties to performance*. IEEE Journal of Oceanic Engineering, 2004. **29**(3): p. 696-705.
54. Madden, J.D., P.G. Madden, and I.W. Hunter. *Polypyrrole actuators: modeling and performance*. in *Smart Structures and Materials 2001: Electroactive Polymer Actuators and Devices*. 2001. International Society for Optics and Photonics.
55. Baughman, R.H., *Conducting polymers in redox devices and intelligent materials systems*. Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, 1991. **51**(1): p. 193-215.
56. Baughman, R.H., et al., *Conducting Polymer Electromechanical Actuators*, in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics*, J.L. Brédas and R.R. Chance, Editors. 1990, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 559-582.
57. Chiarelli, P., et al., *Doping induced volume change in a π -conjugated conducting polymer*. Polymer Gels and Networks, 1994. **2**(3): p. 289-297.
58. Pei, Q. and O. Inganaes, *Electrochemical applications of the bending beam method. 1. Mass transport and volume changes in polypyrrole during redox*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(25): p. 10507-10514.
59. Otero, T.F., et al., *Electrochemomechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting and flexible material — artificial muscle*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **341**(1): p. 369-375.
60. Smela, E., et al., *Electrochemical muscles: micromachining fingers and corkscrews*. Advanced Materials, 1993. **5**(9): p. 630-632.
61. Jager, E.W.H., E. Smela, and O. Inganäs, *Microfabricating Conjugated Polymer Actuators*. Science, 2000. **290**(5496): p. 1540.

62. Higgins, S.J., et al., *Grafting and electrochemical characterisation of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) films, on Nafion and on radiation-grafted polystyrenesulfonate-polyvinylidene fluoride composite surfaces*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(10): p. 2485-2489.
63. Deshpande, S.D., J. Kim, and S.-R. Yun, *Studies on conducting polymer electroactive paper actuators: Effect of humidity and electrode thickness*. Smart Materials and Structures, 2005. **14**: p. 876.
64. Han, G. and G. Shi, *High-response tri-layer electrochemical actuators based on conducting polymer films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **569**(2): p. 169-174.
65. García-Córdova, F., et al., *Biomimetic polypyrrole based all three-in-one triple layer sensing actuators exchanging cations*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(43): p. 17265-17272.
66. MacDiarmid, A., et al. *Electromechanical actuators using polyaniline-polyaniline films*. in *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*. 1994. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036.
67. Lewis, T., et al., *Development of all polymer electrochemically actuator*. 1997.
68. Sansinena, J., et al., *A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air*. Chemical Communications, 1997(22): p. 2217-2218.
69. Otero, T. and J. Sansinena, *Artificial muscles based on conducting polymers*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1995. **38**(2): p. 411-414.
70. Li, G., et al., *Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries*. Pure and Applied Chemistry, 2008. **80**(11): p. 2553-2563.
71. Tang, X., et al., *A study of structural, electrical and electrochemical properties of PVdF-HFP gel polymer electrolyte films for magnesium ion battery applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **37**: p. 67-74.
72. Zhou, D.Z., et al., *Solid state actuators based on polypyrrole and polymer-in-ionic liquid electrolytes*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(14-16): p. 2355-2359.
73. Wu, Y., et al., *Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications*. Synthetic Metals, 2006. **156**(16): p. 1017-1022.
74. Madden, J.D., et al., *Creep and cycle life in polypyrrole actuators*. Sensors and Actuators A: Physical, 2007. **133**(1): p. 210-217.
75. Vidal, F., et al., *Actuators based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/PEO semi-IPN*. SPIE's 9th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials. Vol. 4695. 2002: SPIE.
76. Cho, M., et al., *A solid state actuator based on the PEDOT/NBR system*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **119**(2): p. 621-624.
77. Cho, M., et al., *High ionic conductivity and mechanical strength of solid polymer electrolytes based on NBR/ionic liquid and its application to an electrochemical actuator*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **128**(1): p. 70-74.
78. Cho, M., et al., *An electroactive conducting polymer actuator based on NBR/RTIL solid polymer electrolyte*. Smart Materials and Structures, 2007. **16**(2): p. S237.
79. Plesse, C., et al., *Poly(ethylene oxide)/polybutadiene based IPNs synthesis and characterization*. Polymer, 2007. **48**(3): p. 696-703.
80. Vidal, F., et al., *Long-life air working Semi-IPN/Ionic liquid: New precursor of artificial muscles*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006. **448**(1): p. 95-102.
81. Woehling, V., et al., *Interpenetrating polymer network (IPN) as tool for tuning electromechanical properties of electrochemical actuator operating in open-air*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **256**: p. 294-303.

82. Fannir, A., et al., *Linear Artificial Muscle Based on Ionic Electroactive Polymer: A Rational Design for Open-Air and Vacuum Actuation*. Advanced Materials Technologies, 2019. **4**(2): p. 1800519.
83. Plesse, C., et al., *Polyethylene oxide–polytetrahydrofuran–PEDOT conducting interpenetrating polymer networks for high speed actuators*. Smart Materials and Structures, 2011. **20**(12): p. 124002.
84. Dubois, P., et al., *Microactuators based on ion implanted dielectric electroactive polymer (EAP) membranes*. Sensors and actuators A: Physical, 2006. **130**: p. 147-154.
85. Rosset, S., et al., *Mechanical characterization of a dielectric elastomer microactuator with ion-implanted electrodes*. Sensors and Actuators A: Physical, 2008. **144**(1): p. 185-193.
86. Akbari, S. and H.R. Shea, *An array of 100 μm \times 100 μm dielectric elastomer actuators with 80% strain for tissue engineering applications*. Sensors and Actuators A: Physical, 2012. **186**: p. 236-241.
87. Santa, A.D., A. Mazzoldi, and D. De Rossi, *Steerable microcatheters actuated by embedded conducting polymer structures*. Journal of intelligent material systems and structures, 1996. **7**(3): p. 292-300.
88. Woehling, V., et al., *Toward electroactive catheter design using conducting interpenetrating polymer networks actuators*. SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. Vol. 10594. 2018: SPIE.
89. Wilson, S.A., et al., *New materials for micro-scale sensors and actuators: An engineering review*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2007. **56**(1-6): p. 1-129.
90. Maziz, A., et al., *Demonstrating kHz Frequency Actuation for Conducting Polymer Microactuators*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(30): p. 4851-4859.
91. Baughman, R., et al., *Micro electromechanical actuators based on conducting polymers*, in *Molecular Electronics*. 1991, Springer. p. 267-289.
92. Smela, E., O. Inganäs, and I. Lundström, *Controlled Folding of Micrometer-Size Structures*. Science, 1995. **268**(5218): p. 1735.
93. Jager, E.W., O. Inganäs, and I. Lundström, *Microrobots for micrometer-size objects in aqueous media: potential tools for single-cell manipulation*. Science, 2000. **288**(5475): p. 2335-2338.
94. Jager, E.W., et al., *The cell clinic: closable microvials for single cell studies*. Biomedical Microdevices, 2002. **4**(3): p. 177-187.
95. Alici, G. and M.J. Higgins, *Normal stiffness calibration of microfabricated tri-layer conducting polymer actuators*. Smart Materials and Structures, 2009. **18**(6): p. 065013.
96. Gaihre, B., et al., *Pushing the Limits for Microactuators Based on Electroactive Polymers*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2012. **21**(3): p. 574-585.
97. Khaldi, A., et al., *Conducting interpenetrating polymer network sized to fabricate microactuators*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(16).
98. Khaldi, A., et al. *Patterning process and actuation in open air of micro-beam actuator based on conducting IPNs*. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2012*. 2012. International Society for Optics and Photonics.
99. Maziz, A., et al. *High speed electromechanical response of ionic microactuators*. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2015*. 2015. International Society for Optics and Photonics.
100. Jager, E.W., et al., *Patterning and electrical interfacing of individually controllable conducting polymer microactuators*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **183**: p. 283-289.
101. Maziz, A., et al., *Top-down approach for the direct synthesis, patterning, and operation of artificial micromuscles on flexible substrates*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(3): p. 1559-1564.

Bibliographie

102. Holbrey, J. and K. Seddon, *Ionic liquids*. Clean products and processes, 1999. **1**(4): p. 223-236.
103. Forsyth, S.A., J.M. Pringle, and D.R. MacFarlane, *Ionic liquids—an overview*. Australian Journal of Chemistry, 2004. **57**(2): p. 113-119.
104. Seddon, K.R., *Ionic liquids for clean technology*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 1997. **68**(4): p. 351-356.
105. Earle, M.J. and K.R. Seddon, *Ionic liquids. Green solvents for the future*. Pure and applied chemistry, 2000. **72**(7): p. 1391-1398.
106. Sheldon, R., *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chemical Communications, 2001(23): p. 2399-2407.
107. Ohno, H., *Electrochemical aspects of ionic liquids*. 2005: John Wiley & Sons.
108. Soukup-Hein, R.J., M.M. Warnke, and D.W. Armstrong, *Ionic liquids in analytical chemistry*. Annual Review of Analytical Chemistry, 2009. **2**: p. 145-168.
109. Wishart, J.F., *Energy applications of ionic liquids*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(9): p. 956-961.
110. Roosen, C., P. Müller, and L. Greiner, *Ionic liquids in biotechnology: applications and perspectives for biotransformations*. Applied microbiology and biotechnology, 2008. **81**(4): p. 607.
111. Marcilla, R., et al., *Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(1): p. 208-212.
112. Yuan, J.Y. and M. Antonietti, *Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles*. Polymer, 2011. **52**(7): p. 1469-1482.
113. Salamone, J., et al. *Polyvinylimidazolium salts of varying hydrophilic-hydrophobic character*. in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1974. Wiley Online Library.
114. Ganesan, V., *Ion transport in polymeric ionic liquids: recent developments and open questions*. Molecular Systems Design & Engineering, 2019. **4**(2): p. 280-293.
115. Bhavsar, R.S., et al., *Polybenzimidazole based film forming polymeric ionic liquids: synthesis and effects of cation–anion variation on their physical properties*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(13): p. 4083-4096.
116. Rewar, A.S., et al., *Polybenzimidazole based polymeric ionic liquids (PILs): Effects of controlled degree of N-quaternization on physical and gas permeation properties*. Journal of membrane science, 2015. **481**: p. 19-27.
117. Magalhaes, T., et al., *Syntheses and characterization of new poly (ionic liquid)s designed for CO₂ capture*. Rsc Advances, 2014. **4**(35): p. 18164-18170.
118. Morozova, S.M., et al., *Poly(ionic liquid)-based polyurethanes having imidazolium, ammonium, morpholinium or pyrrolidinium cations*. High Performance Polymers, 2017. **29**(6): p. 691-703.
119. Shaplov, A.S., et al., *Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO₂ separation properties*. Polymer Chemistry, 2016. **7**(3): p. 580-591.
120. Vallas, A., et al., *New Pyridinium Type Poly(Ionic Liquids) as Membranes for CO₂ Separation*. Polymers, 2018. **10**: p. 912.
121. Ohno, H., *Design of ion conductive polymers based on ionic liquids*. Macromolecular Symposia, 2007. **249**(1): p. 551-556.
122. Shaplov, A.S., et al., *Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure–properties relationships*. Electrochimica Acta, 2011. **57**: p. 74-90.

123. Vygodskii, Y.S., et al., *Synthesis and ionic conductivity of polymer ionic liquids*. Polymer Science Series A, 2007. **49**(3): p. 256-261.
124. Tsuzuki, S., *Factors controlling the diffusion of ions in ionic liquids*. ChemPhysChem, 2012. **13**(7): p. 1664-1670.
125. Tsuzuki, S., et al., *Effects of conformational flexibility of alkyl chains of cations on diffusion of ions in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(13): p. 5987-5993.
126. Tsuzuki, S., et al., *Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: Relationship with ionic conductivity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(34): p. 16474-16481.
127. Ohno, H. and K. Ito, *Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction*. Chemistry Letters, 1998. **27**(8): p. 751-752.
128. Yoshizawa, M. and H. Ohno, *Molecular brush having molten salt domain for fast ion conduction*. Chemistry letters, 1999. **28**(9): p. 889-890.
129. Ohno, H., M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2): p. 255-261.
130. Washiro, S., et al., *Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids*. Polymer, 2004. **45**(5): p. 1577-1582.
131. Mecerreyes, D., *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(12): p. 1629-1648.
132. Kokubo, H., et al., *Ionic polymer actuators using poly (ionic liquid) electrolytes*. European Polymer Journal, 2018. **106**: p. 266-272.
133. Lee, M., et al., *Imidazolium polyesters: structure–property relationships in thermal behavior, ionic conductivity, and morphology*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(4): p. 708-717.
134. Mel'nik, O., et al., *Polymers based on ionic monomers with side phosphonate groups*. Polymer Science Series B, 2010. **52**(5-6): p. 316-326.
135. Lee, M., et al., *Ion conduction in imidazolium acrylate ionic liquids and their polymers*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(21): p. 5814-5822.
136. Juger, J., et al., *Synthesis, polymerization and conducting properties of an ionic liquid-type anionic monomer*. Tetrahedron Letters, 2009. **50**(1): p. 128-131.
137. Shaplov, A.S., et al., *Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene*. Polymer, 2014. **55**(16): p. 3385-3396.
138. Juger, J., et al., *Polymeric ionic liquid based interpenetrating polymer network for all-solid self-standing polyelectrolyte material*. European Polymer Journal, 2018. **106**: p. 257-265.
139. Lin, B., et al., *Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications*. Chemistry of materials, 2010. **22**(24): p. 6718-6725.
140. Ran, J., et al., *Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application*. Journal of Membrane Science, 2012. **415**: p. 242-249.
141. Qiu, B., et al., *Alkaline imidazolium-and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications*. journal of materials Chemistry, 2012. **22**(3): p. 1040-1045.
142. Deavin, O.I., et al., *Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium-and benzylmethylimidazolium-head-groups*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(9): p. 8584-8597.
143. Ye, Y. and Y.A. Elabd, *Chemical Stability of Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells*, in *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells*. 2012, American Chemical Society. p. 233-251.
144. Ye, Y. and Y.A. Elabd, *Relative chemical stability of imidazolium-based alkaline anion exchange polymerized ionic liquids*. Macromolecules, 2011. **44**(21): p. 8494-8503.

145. Yuan, J.Y., D. Mecerreyes, and M. Antonietti, *Poly(ionic liquid)s: An update*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(7): p. 1009-1036.
146. Marcilla, R., et al., *Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. **206**(2): p. 299-304.
147. Appetecchi, G.B., et al., *Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3668-3675.
148. Wu, B., et al., *Polymerizable ionic liquids and polymeric ionic liquids: facile synthesis of ionic liquids containing ethylene oxide repeating unit via methanesulfonate and their electrochemical properties*. RSC Advances, 2017. **7**(9): p. 5394-5401.
149. Hirao, M., K. Ito, and H. Ohno, *Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(8-9): p. 1291-1294.
150. Patachia, S., et al., *Study of some properties of poly (N-vinyl imidazole) partially quaternized with n-butyl bromide aqueous solutions*. European polymer journal, 2002. **38**(6): p. 1121-1127.
151. Zhang, G., et al., *Free-radical solution copolymerization of the ionic liquid monomer 1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide with acrylonitrile*. Journal of applied polymer science, 2009. **112**(6): p. 3337-3340.
152. Bara, J.E., et al., *Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes*. Industrial & engineering chemistry research, 2007. **46**(16): p. 5397-5404.
153. Tang, J., et al., *Poly (ionic liquid) s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption*. Chemical Communications, 2005(26): p. 3325-3327.
154. Kadokawa, J.-i., M.-a. Murakami, and Y. Kaneko, *A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(2): p. 493-498.
155. Tang, H.D., et al., *Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2005. **43**(7): p. 1432-1443.
156. Yu, B., et al., *Synthesis and properties of polymer brushes bearing ionic liquid moieties*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 487-494.
157. Vijayakrishna, K., et al., *Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units*. Macromolecules, 2008. **41**(17): p. 6299-6308.
158. Ding, S., et al., *Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl) ethyl methacrylate tetrafluoroborate*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(22): p. 5794-5801.
159. Tsarevsky, N.V. and K. Matyjaszewski, *"Green" atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials*. Chemical reviews, 2007. **107**(6): p. 2270-2299.
160. Mori, H., M. Yahagi, and T. Endo, *RAFT polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers*. Macromolecules, 2009. **42**(21): p. 8082-8092.
161. Bielawski, C.W. and R.H. Grubbs, *Living ring-opening metathesis polymerization*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(1): p. 1-29.
162. Salamone, J., et al., *Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts*. Polymer, 1973. **14**(12): p. 639-644.
163. Yoshizawa, M., et al., *Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(4): p. 1057-1062.

164. Yoshizawa, M., W. Ogihara, and H. Ohno, *Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002. **13**(8): p. 589-594.
165. Ito, K., N. Nishina, and H. Ohno, *Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1295-1298.
166. Shaplov, A.S., et al., *Polymeric Ionic Liquids: Comparison of Polycations and Polyanions*. *Macromolecules*, 2011. **44**(24): p. 9792-9803.
167. Shaplov, A.S., et al., *Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids*. *Polymer Science Series B*, 2013. **55**(3): p. 122-138.
168. Obadia, M.M., et al., *Enhancing Properties of Anionic Poly(ionic liquid)s with 1,2,3-Triazolium Counter Cations*. *ACS Macro Letters*, 2014. **3**(7): p. 658-662.
169. Chen, H., et al., *Polymerized Ionic Liquids: The Effect of Random Copolymer Composition on Ion Conduction*. *Macromolecules*, 2009. **42**(13): p. 4809-4816.
170. Matsumi, N., et al., *Polymerized ionic liquids via hydroboration polymerization as single ion conductive polymer electrolytes*. *Macromolecules*, 2006. **39**(20): p. 6924-6927.
171. Dimitrov-Raytchev, P., et al., *Main-chain 1, 2, 3-triazolium-based poly (ionic liquid) s issued from AB+ AB click chemistry polyaddition*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013. **51**(1): p. 34-38.
172. Abdelhedi-Miladi, I., et al., *1, 2, 3-Triazolium-Based Poly (ionic liquid) s Obtained Through Click Chemistry Polyaddition*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014. **215**(22): p. 2229-2236.
173. Mudraboyina, B.P., et al., *1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy*. *Chemistry of Materials*, 2014. **26**(4): p. 1720-1726.
174. Pont, A.L., et al., *Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2009. **188**(2): p. 558-563.
175. Zhang, W., et al., *Electrochemical polymerization of imidazolium-ionic liquids bearing a pyrrole moiety*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008. **46**(12): p. 4151-4161.
176. Burns, C.T., et al., *Thiophene-based ionic liquids: synthesis, physical properties, self-assembly, and oxidative polymerization*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008. **19**(10): p. 1369-1382.
177. Lee, S., et al., *Electropolymerization of a Bifunctional Ionic Liquid Monomer Yields an Electroactive Liquid-Crystalline Polymer*. *Advanced Functional Materials*, 2010. **20**(13): p. 2063-2070.
178. Döbbelin, M., et al., *Electrochemical synthesis of PEDOT derivatives bearing imidazolium-ionic liquid moieties*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009. **47**(12): p. 3010-3021.
179. Kerry, F.G., *Industrial gas handbook: gas separation and purification*. 2007: CRC press.
180. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*. 2012: Springer Science & Business Media.
181. Zhao, H., *Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids*. *Chemical Engineering Communications*, 2006. **193**(12): p. 1660-1677.
182. Blanchard, L.A., et al., *Green processing using ionic liquids and CO₂*. *Nature*, 1999. **399**(6731): p. 28.
183. Baltus, R.E., et al., *Examination of the potential of ionic liquids for gas separations*. *Separation science and technology*, 2005. **40**(1-3): p. 525-541.

184. Wu, W., et al., *Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(18): p. 2415-2417.
185. Bates, E.D., et al., *CO₂ capture by a task-specific ionic liquid*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(6): p. 926-927.
186. Yokozeki, A. and M.B. Shiflett, *Hydrogen purification using room-temperature ionic liquids*. *Applied Energy*, 2007. **84**(3): p. 351-361.
187. Scovazzo, P., et al., *Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids*. *Industrial & engineering chemistry research*, 2004. **43**(21): p. 6855-6860.
188. Cadena, C., et al., *Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids?* *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(16): p. 5300-5308.
189. Scovazzo, P., et al., *Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]- anion supported ionic liquid membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **238**(1-2): p. 57-63.
190. Gan, Q., et al., *An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **280**(1-2): p. 948-956.
191. Krull, F., C. Fritzmann, and T. Melin, *Liquid membranes for gas/vapor separations*. *Journal of Membrane Science*, 2008. **325**(2): p. 509-519.
192. Uchytel, P., et al., *Ionic liquid membranes for carbon dioxide-methane separation*. *Journal of membrane science*, 2011. **383**(1-2): p. 262-271.
193. Tang, J., et al., *Enhanced CO₂ absorption of poly (ionic liquid) s*. *Macromolecules*, 2005. **38**(6): p. 2037-2039.
194. Hu, X., et al., *CO₂ permeability, diffusivity and solubility in polyethylene glycol-grafted polyionic membranes and their CO₂ selectivity relative to methane and nitrogen*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **281**(1-2): p. 130-138.
195. Privalova, E.I., et al., *Imidazolium-Based Poly (ionic liquid) s as New Alternatives for CO₂ Capture*. *ChemSusChem*, 2013. **6**(8): p. 1500-1509.
196. Zulfiqar, S., M.I. Sarwar, and D. Mecerreyes, *Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges*. *Polymer Chemistry*, 2015. **6**(36): p. 6435-6451.
197. Wang, J., et al., *Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(11): p. 3478-3518.
198. Tang, J., et al., *Enhanced CO₂ absorption of poly (ionic liquid)s*. *Macromolecules*, 2005. **38**(6): p. 2037-2039.
199. Camper, D., et al., *Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids*. *Industrial & engineering chemistry research*, 2006. **45**(18): p. 6279-6283.
200. Fang, W., Z. Luo, and J. Jiang, *CO₂ capture in poly (ionic liquid) membranes: atomistic insight into the role of anions*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(2): p. 651-658.
201. Xiong, Y., et al., *Novel one-step synthesis to cross-linked polymeric nanoparticles as highly active and selective catalysts for cycloaddition of CO₂ to epoxides*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **123**(3): p. 1486-1493.
202. Mu, X.-d., et al., *Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(27): p. 9694-9695.
203. Marcilla, R., et al., *New organic dispersions of conducting polymers using polymeric ionic liquids as stabilizers*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005. **26**(14): p. 1122-1126.
204. Marcilla, R., et al., *Use of polymeric ionic liquids as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions*. *Synthetic metals*, 2006. **156**(16-17): p. 1133-1138.

205. Pozo-Gonzalo, C., et al., *PEDOT: Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium) dispersions as alternative materials for optoelectronic devices*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(9): p. 3150-3154.
206. Gracia, R., K. Vijayakrishna, and D. Mecerreyes, *Poly (ionic liquid) s with redox active counter-anions: all-in-one reactants and stabilizers for the synthesis of functional colloids*. Reactive and Functional Polymers, 2014. **79**: p. 54-58.
207. Tang, J., M. Radosz, and Y. Shen, *Poly (ionic liquid)s as optically transparent microwave-absorbing materials*. Macromolecules, 2008. **41**(2): p. 493-496.
208. Men, Y., H. Schlaad, and J. Yuan, *Cationic poly (ionic liquid) with tunable lower critical solution temperature-type phase transition*. ACS Macro Letters, 2013. **2**(5): p. 456-459.
209. Xiong, Y., et al., *One-Step Synthesis of Thermosensitive Nanogels Based on Highly Cross-Linked Poly (ionic liquid) s*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(36): p. 9114-9118.
210. Guo, J., et al., *Flexible and voltage-switchable polymer velcro constructed using host-guest recognition between poly (ionic liquid) strips*. Chemical Science, 2014. **5**(8): p. 3261-3266.
211. Zhao, Q., et al., *Hierarchically structured nanoporous poly (ionic liquid) membranes: Facile preparation and application in fiber-optic pH sensing*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(15): p. 5549-5552.
212. Chen, F., et al., *Thermo-and pH-responsive poly (ionic liquid) membranes*. Polymer Chemistry, 2016. **7**(6): p. 1330-1336.
213. Xiao, S., X. Lu, and Q. Lu, *Photosensitive polymer from ionic self-assembly of azobenzene dye and poly (ionic liquid) and its alignment characteristic toward liquid crystal molecules*. Macromolecules, 2007. **40**(22): p. 7944-7950.
214. Xiao, S., et al., *Photosensitive liquid-crystalline supramolecules self-assembled from ionic liquid crystal and polyelectrolyte for laser-induced optical anisotropy*. Macromolecules, 2008. **41**(11): p. 3884-3892.
215. Zhang, J., et al., *CO₂ Responsive Imidazolium-Type Poly (Ionic Liquid) Gels*. Macromolecular rapid communications, 2016. **37**(14): p. 1194-1199.
216. Zhang, Y., et al., *Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector*. Chemical biology & drug design, 2009. **74**(3): p. 282-288.
217. Riduan, S.N. and Y. Zhang, *Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(23): p. 9055-9070.
218. Guo, J., et al., *Intrinsically antibacterial poly (ionic liquid) membranes: the synergistic effect of anions*. ACS Macro Letters, 2015. **4**(10): p. 1094-1098.
219. Li, M., et al., *Polymer electrolytes containing guanidinium-based polymeric ionic liquids for rechargeable lithium batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(20): p. 8662-8668.
220. Li, M., et al., *New polymerized ionic liquid (PIL) gel electrolyte membranes based on tetraalkylammonium cations for lithium ion batteries*. Journal of membrane science, 2013. **447**: p. 222-227.
221. Yin, K., et al., *An imidazolium-based polymerized ionic liquid via novel synthetic strategy as polymer electrolytes for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **258**: p. 150-154.
222. Shaplov, A.S., et al., *Ionic semi-interpenetrating networks as a new approach for highly conductive and stretchable polymer materials*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(5): p. 2188-2198.
223. Tiruye, G.A., et al., *All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based polymer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2015. **279**: p. 472-480.
224. Chen, X., et al., *Bis-imidazolium based poly (ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(34): p. 18018-18024.

225. Shaplov, A.S., et al., *A first truly all-solid state organic electrochromic device based on polymeric ionic liquids*. Chem Commun (Camb), 2014. **50**(24): p. 3191-3.
226. Shaplov, A.S., et al., *Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene*. Polymer, 2014. **55**(16): p. 3385-3396.
227. Bui, T.-T., et al., *Solid state dye-sensitized solar cells based on polymeric ionic liquid with free imidazolium cation*. Electronic Materials Letters, 2014. **10**(1): p. 209-212.
228. Ponkratov, D.O., et al., *Synthesis of novel families of conductive cationic poly(ionic liquid)s and their application in all-polymer flexible pseudo-supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2018. **281**: p. 777-788.
229. Kokubo, H., et al., *Ionic polymer actuators using poly(ionic liquid) electrolytes*. European Polymer Journal, 2018. **106**: p. 266-272.
230. Shen, C., Q. Zhao, and C.M. Evans, *Precise Network Polymerized Ionic Liquids for Low-Voltage, Dopant-Free Soft Actuators*. Advanced Materials Technologies, 2019. **4**(2): p. 1800535.
231. Shaplov, A.S., R. Marcilla, and D. Mecerreyes, *Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly (ionic liquid)s*. Electrochimica Acta, 2015. **175**: p. 18-34.
232. Xuehui, S., Y. Yu-kun, and L. Fengcai, *Novel polyimide ionene: synthesis and characterization of polyimides containing aromatic bipyridinium salt*. Polymer, 1997. **38**(18): p. 4737-4741.
233. Sun, X., Y.-K. Yang, and F. Lu, *Synthesis and properties of ionic, rigid-rod, and thermally stable polyimides containing bipyridinium triflates*. Macromolecules, 1998. **31**(13): p. 4291-4296.
234. Lee, S.-Y., T. Yasuda, and M. Watanabe, *Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(18): p. 5909-5914.
235. Li, P., et al., *Synthesis of copolyimides based on room temperature ionic liquid diamines*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**(18): p. 4036-4046.
236. Kumbharkar, S.C., R.S. Bhavsar, and U.K. Kharul, *Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO₂ separation*. RSC advances, 2014. **4**(9): p. 4500-4503.
237. Gao, R., et al., *Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-Based Ionic-Liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013. **214**(9): p. 1027-1036.
238. Matsumoto, K. and T. Endo, *Synthesis of networked polymers with lithium counter cations from a difunctional epoxide containing poly (ethylene glycol) and an epoxide monomer carrying a lithium sulfonate salt moiety*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**(14): p. 3113-3118.
239. Matsumoto, K. and T. Endo, *Synthesis of networked polymers by copolymerization of monoepoxy-substituted lithium sulfonylimide and diepoxy-substituted poly (ethylene glycol), and their properties*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(8): p. 1874-1880.
240. Vygodskii, Y.S., et al., *Novel condensation functional polymers having highly basic groups*. Reactive & Functional Polymers, 1996. **30**(1-3): p. 241-250.
241. Gazotti, W., et al., *Polymer electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers*. Solid State Ionics, 2000. **130**(3-4): p. 281-291.
242. Nogueira, A.F. and M.-A. De Paoli, *A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **61**(2): p. 135-141.
243. Soto-Oviedo, M.A. and M.-A. De Paoli, *Photo-oxidative degradation of poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) elastomer at 254 nm*. Polymer degradation and stability, 2002. **76**(2): p. 219-225.

244. Lin-Vien, D., et al., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1991: Elsevier.
245. Choi, U.H., et al., *Polymerized ionic liquids with enhanced static dielectric constants*. *Macromolecules*, 2013. **46**(3): p. 1175-1186.
246. Lee, M., et al., *Structure property relationships: ion conduction in polymerizable ionic liquid acrylates and their polymers*. *Chem. Mater*, 2010. **22**: p. 5814-5822.
247. Laidler, K.J., *The development of the Arrhenius equation*. *Journal of Chemical Education*, 1984. **61**(6): p. 494.
248. Vogel, H., *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*. *Phys. Z*, 1921. **22**: p. 645-646.
249. Chung, S.H., et al., *An Analysis of Ionic-Conductivity in Polymer Electrolytes*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1994. **32**(16): p. 2733-2741.
250. Madden, J.D.W., *Conducting polymer actuators*. 2000, Massachusetts Institute of Technology.
251. Otero, T., J. Rodriguez, and E. de Larreta-Azelain, *Electrogeneration of polythiophene films: temperature influence and electrical properties*. *Polymer*, 1990. **31**(2): p. 220-222.
252. Choi, C.S. and H. Tachikawa, *Electrochemical behavior and characterization of polypyrrole-copper phthalocyanine tetrasulfonate thin film: cyclic voltammetry and in situ Raman spectroscopic investigation*. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. **112**(5): p. 1757-1768.
253. Novák, P., *Limitations of polypyrrole synthesis in water and their causes*. *Electrochimica acta*, 1992. **37**(7): p. 1227-1230.
254. Lee, J.-W., F. Serna, and C.E. Schmidt, *Carboxy-encapped conductive polypyrrole: biomimetic conducting polymer for cell scaffolds and electrodes*. *Langmuir*, 2006. **22**(24): p. 9816-9819.
255. Radhakrishnan, S. and S. Paul, *Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007. **125**(1): p. 60-65.
256. Gaponik, N.P., et al., *Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 2000. **10**(9): p. 2163-2166.
257. Mortimer, R.J., *Electrochromic materials*. *Annual Review of Materials Research*, 2011. **41**: p. 241-268.
258. Wu, Y., et al., *Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications*. *Synthetic Metals*, 2006. **156**(16-17): p. 1017-1022.
259. Wu, Y., et al., *Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole*. *Advanced functional materials*, 2007. **17**(16): p. 3216-3222.
260. Madden, J.D., et al., *Fast contracting polypyrrole actuators*. *Synthetic Metals*, 2000. **113**(1-2): p. 185-192.
261. Pud, A., *Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems*. *Synthetic metals*, 1994. **66**(1): p. 1-18.
262. Zainudeen, U.L., M.A. Careem, and S. Skaarup, *PEDOT and PPy conducting polymer bilayer and trilayer actuators*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008. **134**(2): p. 467-470.
263. Plesse, C., et al., *Synthesis and characterization of conducting interpenetrating polymer networks for new actuators*. *Polymer*, 2005. **46**(18): p. 7771-7778.
264. Wang, Y. *Research progress on a novel conductive polymer-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. IOP Publishing.
265. Lawal, A.T. and G.G. Wallace, *Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: a review*. *Talanta*, 2014. **119**: p. 133-43.

266. Levermore, P.A., et al., *Fabrication of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films by Vapor Phase Polymerization and Their Application in Efficient Organic Light-Emitting Diodes*. *Advanced Materials*, 2007. **19**(17): p. 2379-2385.
267. Levermore, P.A., et al., *High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. **18**(37): p. 4414-4420.
268. Talemi, P., et al., *Flexible polymer-on-polymer architecture for piezo/pyroelectric energy harvesting*. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. **7**(16): p. 8465-8471.
269. D'Arcy, J.M., et al., *Vapor-phase polymerization of nanofibrillar poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitors*. *ACS Nano*, 2014. **8**(2): p. 1500-10.
270. Karlsson, C., et al., *Stable Deep Doping of Vapor-Phase Polymerized Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/Ionic Liquid Supercapacitors*. *ChemSusChem*, 2016. **9**(16): p. 2112-2121.
271. Padmalekha, K. and S. Admassie, *Electrochromic, magnetotransport and AC transport properties of vapor phase polymerized PEDOT (VPP PEDOT)*. *Synthetic metals*, 2009. **159**(17-18): p. 1885-1889.
272. Ponkratov, D.O., et al., *Synthesis of novel families of conductive cationic poly (ionic liquid) s and their application in all-polymer flexible pseudo-supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2018. **281**: p. 777-788.
273. Ho, T.A., T.-S. Jun, and Y.S. Kim, *Material and NH₃-sensing properties of polypyrrole-coated tungsten oxide nanofibers*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. **185**: p. 523-529.
274. Stewart, E.M., et al., *Cell attachment and proliferation on high conductivity PEDOT–glycol composites produced by vapour phase polymerisation*. *Biomaterials Science*, 2013. **1**(4): p. 368-378.
275. Mohammadi, A., et al., *Chemical vapour deposition (CVD) of conducting polymers: Polypyrrole*. *Synthetic Metals*, 1986. **14**(3): p. 189-197.
276. Subramanian, P., et al., *Vapour phase polymerisation of pyrrole induced by iron (III) alkylbenzenesulfonate salt oxidising agents*. *Synthetic metals*, 2008. **158**(17-18): p. 704-711.
277. Dall'Acqua, L., et al., *Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates*. *Synthetic metals*, 2006. **156**(5-6): p. 379-386.
278. Kim, D.O., et al., *In-situ blends of polypyrrole/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) using vapor phase polymerization technique*. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(14): p. 4156-4160.
279. Lawal, A. and G. Wallace, *Gas phase electroformation of polypyrrole*. *Journal of Applied Sciences*, 2008. **8**(17): p. 2967-2974.
280. Fu, Y., et al., *Conductive elastomeric foams prepared by in situ vapor phase polymerization of pyrrole and copolymerization of pyrrole and N-methylpyrrole*. *Polymer Engineering & Science*, 1998. **38**(5): p. 857-862.
281. Ueno, T., et al., *Transparent, Electrically Conductive Composites Derived from Polypyrrole and Poly (Vinyl Chloride) by Vapor-Phase Polymerization: Effect of Environment on Polymerization and Reaction Mechanism*. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1988. **25**(12): p. 1557-1573.
282. Lock, J.P., S.G. Im, and K.K. Gleason, *Oxidative chemical vapor deposition of electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films*. *Macromolecules*, 2006. **39**(16): p. 5326-5329.
283. Fabretto, M., et al., *High conductivity PEDOT resulting from glycol/oxidant complex and glycol/polymer intercalation during vacuum vapour phase polymerisation*. *Polymer*, 2011. **52**(8): p. 1725-1730.
284. Fabretto, M., et al., *Vacuum vapour phase polymerised poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films for use in large-scale electrochromic devices*. *Thin solid films*, 2011. **519**(8): p. 2544-2549.

285. Xu, C., P. Wang, and X. Bi, *Continuous vapor phase polymerization of pyrrole. I. Electrically conductive composite fiber of polypyrrole with poly (p-phenylene terephthalamide)*. Journal of applied polymer science, 1995. **58**(12): p. 2155-2159.
286. Kim, J., et al., *The preparation and characteristics of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization*. Synthetic metals, 2003. **139**(2): p. 485-489.
287. Fabretto, M.V., et al., *Polymeric material with metal-like conductivity for next generation organic electronic devices*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(20): p. 3998-4003.
288. Subramanian, P., et al., *Vapour-phase polymerization of pyrrole and 3, 4-ethylenedioxythiophene using iron (III) 2, 4, 6-trimethylbenzenesulfonate*. Australian journal of chemistry, 2009. **62**(2): p. 133-139.
289. Ali, M.A., et al., *Effects of iron (III) p-toluenesulfonate hexahydrate oxidant on the growth of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) nanofilms by vapor phase polymerization*. Synthetic metals, 2011. **161**(13-14): p. 1347-1352.
290. Winther-Jensen, B., et al., *Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron(III) sulfonates as oxidizing agents*. Macromolecules, 2004. **37**(16): p. 5930-5935.
291. Winther-Jensen, B. and F.C. Krebs, *High-conductivity large-area semi-transparent electrodes for polymer photovoltaics by silk screen printing and vapour-phase deposition*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(2): p. 123-132.
292. Fabretto, M., et al., *High conductivity PEDOT using humidity facilitated vacuum vapour phase polymerisation*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**(16): p. 1403-1409.
293. Zuber, K., et al., *Improved PEDOT conductivity via suppression of crystallite formation in Fe(III) tosylate during vapor phase polymerization*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**(18): p. 1503-1508.
294. Fewings, K.R., et al., *Supramolecular interactions in metal tosylate complexes*. Polyhedron, 2001. **20**(7-8): p. 643-649.
295. Nguyen, T.N., et al., *Ultrathin electrochemically driven conducting polymer actuators: fabrication and electrochemomechanical characterization*. Electrochimica Acta, 2018. **265**: p. 670-680.
296. Fabretto, M., et al., *High conductivity PEDOT resulting from glycol/oxidant complex and glycol/polymer intercalation during vacuum vapour phase polymerisation*. Polymer, 2011. **52**(8): p. 1725-1730.
297. Brooke, R., et al., *Enhancing the morphology and electrochromic stability of polypyrrole via PEG-PPG-PEG templating in vapour phase polymerisation*. European Polymer Journal, 2014. **51**: p. 28-36.
298. Mueller, M., et al., *Vacuum vapour phase polymerization of high conductivity PEDOT: Role of PEG-PPG-PEG, the origin of water, and choice of oxidant*. Polymer, 2012. **53**(11): p. 2146-2151.
299. Zuber, K., et al., *Improved PEDOT conductivity via suppression of crystallite formation in Fe (III) tosylate during vapor phase polymerization*. Macromolecular rapid communications, 2008. **29**(18): p. 1503-1508.
300. Fabretto, M., et al., *Influence of PEG-ran-PPG surfactant on vapour phase polymerised PEDOT thin films*. Macromolecular rapid communications, 2009. **30**(21): p. 1846-1851.
301. Evans, D., et al., *Structure-directed growth of high conductivity PEDOT from liquid-like oxidant layers during vacuum vapor phase polymerization*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(30): p. 14889-14895.
302. Fabretto, M., et al., *The role of water in the synthesis and performance of vapour phase polymerised PEDOT electrochromic devices*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(42): p. 7871-7878.

303. Im, S.G. and K.K. Gleason, *Systematic Control of the Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via Oxidative Chemical Vapor Deposition*. *Macromolecules*, 2007. **40**(18): p. 6552-6556.
304. Ha, Y.H., et al., *Towards a transparent, highly conductive Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)*. *Advanced Functional Materials*, 2004. **14**(6): p. 615-622.
305. Zhang, X.-G. and W. Butler, *Conductivity of metallic films and multilayers*. *Physical Review B*, 1995. **51**(15): p. 10085.
306. Kim, J., et al., *Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization*. *Synthetic metals*, 2003. **132**(3): p. 309-313.
307. Brooke, R., et al., *Enhancing the morphology and electrochromic stability of polypyrrole via PEG-PPG-PEG templating in vapour phase polymerisation*. *European polymer journal*, 2014. **51**: p. 28-36.
308. Winther-Jensen, B., et al., *Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron (III) sulfonates as oxidizing agents*. *Macromolecules*, 2004. **37**(16): p. 5930-5935.
309. Brooke, R., et al., *Effect of oxidant on the performance of conductive polymer films prepared by vacuum vapor phase polymerization for smart window applications*. *Smart Materials and Structures*, 2015. **24**(3).
310. Ali, M., et al., *Effects of the FeCl₃ concentration on the polymerization of conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene) thin films on (3-aminopropyl) trimethoxysilane monolayer-coated SiO₂ surfaces*. *Metals and Materials International*, 2009. **15**(6): p. 977-981.
311. Winther-Jensen, B. and K. West, *Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: A route to highly conducting polymer surface layers*. *Macromolecules*, 2004. **37**(12): p. 4538-4543.
312. de Leeuw, D.M., et al., *Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators*. *Synthetic Metals*, 1994. **66**(3): p. 263-273.
313. Metsik, J., et al., *Growth of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films prepared by base-inhibited vapor phase polymerization*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014. **52**(8): p. 561-571.
314. Shi, W., et al., *Micron-thick highly conductive PEDOT films synthesized via self-inhibited polymerization: roles of anions*. *Npg Asia Materials*, 2017. **9**(7).
315. Fabretto, M., et al., *Vacuum vapour phase polymerised poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films for use in large-scale electrochromic devices*. *Thin Solid Films*, 2011. **519**(8): p. 2544-2549.
316. Maziz, A., et al., *Top-down Approach for the Direct Synthesis, Patterning, and Operation of Artificial Micromuscles on Flexible Substrates*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016. **8**(3): p. 1559-64.
317. Sugino, T., et al., *Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. **141**(1): p. 179-186.
318. Ribeiro, F.B., et al. *All-solid state ionic actuators based on polymeric ionic liquids and electronic conducting polymers*. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XX*. 2018. International Society for Optics and Photonics.
319. Temmer, R., et al., *In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT-PPy composites*. *Smart Materials and Structures*, 2013. **22**(10): p. 104006.
320. Mirfakhrai, T., J.D.W. Madden, and R.H. Baughman, *Polymer artificial muscles*. *Materials Today*, 2007. **10**(4): p. 30-38.
321. Bruce, P.G. and C.A. Vincent, *Polymer electrolytes*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993. **89**(17): p. 3187-3203.

322. Ohno, H., M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(2-3): p. 255-261.
323. Galiński, M., A. Lewandowski, and I. Stępnik, *Ionic liquids as electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
324. Bocharova, V., et al., *Influence of chain rigidity and dielectric constant on the glass transition temperature in polymerized ionic liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017. **121**(51): p. 11511-11519.
325. Rhoades, T.C., et al., *Thermal, mechanical and conductive properties of imidazolium-containing thiol-ene poly(ionic liquid) networks*. *Polymer*, 2016. **100**: p. 1-9.
326. Dautoo, U.K., et al., *New crosslinked poly(ionic liquids) networks as As(V) extractants*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. **7**(4): p. 103154.
327. Matsumoto, K. and T. Endo, *Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers*. *Reactive and Functional Polymers*, 2013. **73**(2): p. 278-282.
328. Li, M., et al., *The use of poly(vinylpyridine-co-acrylonitrile) in polymer electrolytes for quasi-solid dye-sensitized solar cells*. *Electrochimica acta*, 2007. **52**(14): p. 4858-4863.
329. Rewar, A.S., et al., *New approach of blending polymeric ionic liquid with polybenzimidazole (PBI) for enhancing physical and electrochemical properties*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(35): p. 14449-14458.
330. Sperling, L.H., *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, in *Interpenetrating Polymer Networks*. 1994. p. 3-38.
331. Jenkins A.D., K.P., Stepto R.F.T., Suter U.W., *Glossary of basic terms in polymer science*. *Pure and applied chemistry*, 1996. **68**(12): p. 2287-2311.
332. Widmaier, J.M. and L.H. Sperling, *Phase continuity in sequential poly(n-butyl acrylate)/polystyrene interpenetrating polymer networks*. *Macromolecules*, 1982. **15**(2): p. 625-631.
333. Bertolotti, B., et al., *Stability in alkaline aqueous electrolyte of air electrode protected with fluorinated interpenetrating polymer network membrane*. *Journal of Power Sources*, 2015. **274**: p. 488-495.
334. Bertolotti, B., et al., *Assemblies of protective anion exchange membrane on air electrode for its efficient operation in aqueous alkaline electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2015. **274**: p. 636-644.
335. Messaoudi, H.m., *Synthèse et caractérisation de membranes conductrices anioniques pour la protection d'électrode à air dans une batterie Zinc-Air fonctionnant sous air ambiant*. 2016.
336. Chikh, L., V. Delhorbe, and O. Fichet, *(Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **368**(1): p. 1-17.
337. Delhorbe, V., et al., *Polyelectrolyte/fluorinated polymer interpenetrating polymer networks as fuel cell membrane*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **429**: p. 168-180.
338. Guimet, A., et al., *Effect of a neutral fluorinated network on the properties of a perfluorosulfonic acid ionomer as proton exchange membrane*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(34): p. 15562-15572.
339. Guimet, A., et al., *Strengthening of perfluorosulfonic acid ionomer with sulfonated hydrocarbon polyelectrolyte for application in medium-temperature fuel cell*. *Journal of Membrane Science*, 2016. **514**: p. 358-365.
340. Chen, J., et al., *Preparation of sulfonated crosslinked PTFE-graft-poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **256**(1-2): p. 38-45.
341. Matsuguchi, M. and H. Takahashi, *Methanol permeability and proton conductivity of a semi-interpenetrating polymer networks (IPNs) membrane composed of Nafion® and cross-linked DVB*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **281**(1-2): p. 707-715.

342. Cho, K.-Y., et al., *Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly (AMPS) for direct methanol fuel cell*. *Electrochimica acta*, 2004. **50**(2-3): p. 588-593.
343. Shin, J.-P., et al., *Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **251**(1-2): p. 247-254.
344. Prakash, G.S., et al., *High efficiency direct methanol fuel cell based on poly (styrenesulfonic acid (PSSA)–poly (vinylidene fluoride)(PVDF) composite membranes*. *Journal of fluorine chemistry*, 2004. **125**(8): p. 1217-1230.
345. Kang, M.-S., et al., *Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **247**(1-2): p. 127-135.
346. Qiao, J., T. Hamaya, and T. Okada, *New highly proton-conducting membrane poly (vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly (vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA–PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs)*. *Polymer*, 2005. **46**(24): p. 10809-10816.
347. Qiao, J., T. Hamaya, and T. Okada, *New highly proton conductive polymer membranes poly (vinyl alcohol)–2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA–PAMPS)*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(41): p. 4414-4423.
348. Hamaya, T., et al., *Novel proton-conducting polymer electrolyte membranes based on PVA/PAMPS/PEG400 blend*. *Journal of power sources*, 2006. **156**(2): p. 311-314.
349. Qiao, J. and T. Okada, *PVA-PAMPS based semi-IPNs as new type of proton-conducting membranes for low-temperature DMFC*. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2007. **10**(4): p. 231.
350. Qiao, J., et al., *Life test of DMFC using poly (ethylene glycol) bis (carboxymethyl) ether plasticized PVA/PAMPS proton-conducting semi-IPNs*. *Electrochemistry communications*, 2007. **9**(8): p. 1945-1950.
351. Sahu, A., et al., *PVA-PSSA membrane with interpenetrating networks and its methanol crossover mitigating effect in DMFCs*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008. **155**(7): p. B686-B695.
352. Qiao, J., T. Hamaya, and T. Okada, *Chemically modified poly (vinyl alcohol)– poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a novel proton-conducting fuel cell membrane*. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(9): p. 2413-2421.
353. Wu, X., et al., *The state of water in the series of sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone)(SPPEsk) proton exchange membranes*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **156**(3): p. 578-581.
354. Zygadło-Monikowska, E., et al., *Proton conducting gel polyelectrolytes based on 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) copolymers: Part II. Hydrogels*. *Journal of power sources*, 2006. **159**(1): p. 392-398.
355. Fu, R.-Q., et al., *Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications*. *Journal of Membrane Science*, 2008. **309**(1-2): p. 156-164.
356. Yamaguchi, T., F. Miyata, and S.-i. Nakao, *Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell*. *Journal of Membrane Science*, 2003. **214**(2): p. 283-292.
357. Chevrot, C., et al. *Electroactive semi-interpenetrating polymer networks architecture with tunable IR reflectivity*. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011*. 2011. International Society for Optics and Photonics.
358. Goujon, L.J., et al., *IR Reflectivity Change from Electroactive IPN*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2012. **554**(1): p. 95-102.
359. Petroffe, G., et al., *Thermal regulation of satellites using adaptive polymeric materials*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019. **200**: p. 110035.

360. Lav, T.X., et al., *P and n dopable semi-interpenetrating polymer networks*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **11**(6): p. 859-866.
361. Dragan, E.S., *Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review*. Chemical Engineering Journal, 2014. **243**: p. 572-590.
362. Akpalo, A.E., *Création de nouveaux biomatériaux Réseaux interpénétrés de Polymères Réseau POE-Réseau Fibrine*. 2008. p. 1 vol. (167 p.).
363. Bidault, L., et al., *Self-Supported Fibrin-Polyvinyl Alcohol Interpenetrating Polymer Networks: An Easily Handled and Rehydratable Biomaterial*. Biomacromolecules, 2013. **14**(11): p. 3870-3879.
364. Gsib, O., et al., *Evaluation of Fibrin-Based Interpenetrating Polymer Networks as Potential Biomaterials for Tissue Engineering*. Nanomaterials, 2017. **7**(12).
365. Berrebi, M., et al., *DEVELOPMENT OF A NEW POLYMER GLASS WITH ENHANCED RESISTANCE TOWARDS SCRATCHES AND SOLVENT FOR CULTURAL HERITAGE*, in *CHEMCH2014:3rd International Congress on Chemistry for Cultural Heritage*. 2014: Viennes, Austria.
366. Piovesan, C., et al., *Conservation Treatment of Newsprint Paper by Polysiloxanes. Study of interpenetrating networks for strengthening and deacidification (CoMPresSil project)*, in *Cultural heritage conservation science and sustainable development: experience, research, innovation*. 2013: Paris, France.
367. Piovesan, C., et al., *Paper strengthening by polyaminoalkylalkoxysilane copolymer networks applied by spray or immersion: a model study*. Cellulose, 2014. **21**(1): p. 705-715.
368. Vidal, F., et al., *Interpenetrating Polymer Networks from Polymeric Imidazolium-type Ionic Liquid and polybutadiene*. Polymer Bulletin, 2006. **57**(4): p. 473-480.
369. Zhang, C., et al., *Synthesis and gas transport properties of poly(ionic liquid) based semi-interpenetrating polymer network membranes for CO₂ /N₂ separation*. Journal of Membrane Science, 2017. **528**: p. 72-81.
370. Verge, P., et al., *Electroactive Polymers with Semi-IPN Architectures for Electrochromic Devices*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2010. **522**(1): p. 53/[353]-60/[360].
371. Kalogeras, I.M., *Glass-transition phenomena in polymer blends*. Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 3: Structure, 2016. **3**.
372. Lipatov, Y.S. and T.T. Alekseeva, *Phase-separated interpenetrating polymer networks*, in *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*. 2007, Springer. p. 1-227.
373. Gordon, M. and J.S. Taylor, *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers*. Journal of Applied Chemistry, 1952. **2**(9): p. 493-500.
374. Fox, T.G., *Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Poly-mer System*. Bull. Am. Phys. Soc., 1956. **1**: p. 123.
375. Kwei, T.K., *The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures*. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1984. **22**(6): p. 307-313.
376. Pinal, R., *Entropy of Mixing and the Glass Transition of Amorphous Mixtures*. Entropy, 2008. **10**(3): p. 207-223.
377. Kumar, J.S., et al., *Preparation and study of properties of polymer electrolyte system (PEO+ NaClO₃)*. Materials Letters, 2006. **60**(28): p. 3346-3349.
378. Henderson, W.A. and S. Passerini, *Ionic conductivity in crystalline-amorphous polymer electrolytes – P(EO)₆:LiX phases*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**(7): p. 575-578.
379. Sperling, L. and V. Mishra, *The current status of interpenetrating polymer networks*. Polymers for Advanced Technologies, 1996. **7**(4): p. 197-208.
380. Kumar, A. and D. Nanda, *Chapter 3 - Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces*, in *Superhydrophobic Polymer Coatings*, S.K. Samal, S. Mohanty, and S.K. Nayak, Editors. 2019, Elsevier. p. 43-75.

381. Nguyen, T.N., et al., *Ultrathin electrochemically driven conducting polymer actuators: fabrication and electrochemomechanical characterization*. *Electrochimica Acta*, 2018. **265**: p. 670-680.
382. Elschner, A., et al., *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. 2010: CRC Press.
383. Sun, K., Y. Xia, and J. Ouyang, *Improvement in the photovoltaic efficiency of polymer solar cells by treating the poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) buffer layer with co-solvents of hydrophilic organic solvents and hydrophobic 1, 2-dichlorobenzene*. *Solar energy materials and solar cells*, 2012. **97**: p. 89-96.
384. Park, H., et al., *Enhanced thermoelectric properties of PEDOT: PSS nanofilms by a chemical dedoping process*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(18): p. 6532-6539.
385. Sun, K., et al., *Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices*. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2015. **26**(7): p. 4438-4462.
386. Xia, Y. and J. Ouyang, *Significant different conductivities of the two grades of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate), Clevios P and Clevios PH1000, arising from different molecular weights*. *ACS applied materials & interfaces*, 2012. **4**(8): p. 4131-4140.
387. Kim, Y.H., et al., *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 2011. **21**(6): p. 1076-1081.
388. Kim, J., et al., *Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents*. *Synthetic Metals*, 2002. **126**(2-3): p. 311-316.
389. Ouyang, J., et al., *On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment*. *Polymer*, 2004. **45**(25): p. 8443-8450.
390. Döbbelin, M., et al., *Influence of ionic liquids on the electrical conductivity and morphology of PEDOT: PSS films*. *Chemistry of materials*, 2007. **19**(9): p. 2147-2149.
391. Xia, Y. and J. Ouyang, *Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010. **2**(2): p. 474-83.
392. Kim, Y.H., et al., *Achieving high efficiency and improved stability in ITO-free transparent organic light-emitting diodes with conductive polymer electrodes*. *Advanced Functional Materials*, 2013. **23**(30): p. 3763-3769.
393. Park, Y., et al., *Flexible, light trapping substrates for organic photovoltaics*. *Applied Physics Letters*, 2016. **109**(9): p. 093301.
394. Park, Y., et al., *Optical display film as flexible and light trapping substrate for organic photovoltaics*. *Optics express*, 2016. **24**(10): p. A974-A980.
395. Kim, S.-M., et al., *Influence of PEDOT: PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability*. *Nature communications*, 2018. **9**(1): p. 3858.
396. Simate, A., et al., *Hybrid PVDF/PVDF-graft-PEGMA membranes for improved interface strength and lifetime of PEDOT: PSS/PVDF/ionic liquid actuators*. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. **7**(36): p. 19966-19977.
397. Simate, A., et al., *Towards inkjet printable conducting polymer artificial muscles*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. **229**: p. 425-433.
398. Okuzaki, H., et al., *Ionic liquid/polyurethane/PEDOT:PSS composites for electro-active polymer actuators*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014. **194**: p. 59-63.
399. Ikushima, K., et al., *PEDOT/PSS bending actuators for autofocus micro lens applications*. *Synthetic Metals*, 2010. **160**(17-18): p. 1877-1883.

400. Terasawa, N. and K. Asaka, *High-performance PEDOT: PSS/Single-Walled Carbon Nanotube/Ionic Liquid actuators combining electrostatic double-layer and faradaic capacitors*. Langmuir, 2016. **32**(28): p. 7210-7218.
401. Wang, D., et al., *High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT: PSS/MWCNTs composite electrode*. RSC Advances, 2017. **7**(50): p. 31264-31271.
402. Simaite, A., et al., *Spray-coated carbon nanotube carpets for creeping reduction of conducting polymer based artificial muscles*. Nanotechnology, 2016. **28**(2): p. 025502.
403. MacDiarmid, A. and A.J. Epstein, *The concept of secondary doping as applied to polyaniline*. Synthetic metals, 1994. **65**(2-3): p. 103-116.
404. Shi, H., et al., *Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review*. Advanced Electronic Materials, 2015. **1**(4).
405. Reynolds, J.R., B.C. Thompson, and T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers, -2 Volume Set*. 2019: CRC Press.
406. Xia, Y.J. and J.Y. Ouyang, *Anion effect on salt-induced conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films*. Organic Electronics, 2010. **11**(6): p. 1129-1135.
407. Onishi, K. and S.-I. Nakajima, *Enhancement of conductivity on PEDOT/salt hybrid films*. IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, 2010. **130**: p. 217-218.
408. Li, Q., et al., *Synergistic enhancement of thermoelectric and mechanical performances of ionic liquid LiTFSI modulated PEDOT flexible films*. Journal of Materials Chemistry C, 2019. **7**(15): p. 4374-4381.
409. Savagatrup, S., et al., *Molecularly stretchable electronics*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(10): p. 3028-3041.
410. Young, R.J. and P.A. Lovell, *Introduction to polymers*. 2011: CRC press.
411. Li, Y., et al., *Stretchable and highly conductive polymer films*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2012. **37**(2): p. 303-306.
412. Döbbelin, M., et al., *Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(9): p. 2147-2149.
413. Lang, U., et al., *Microscopical investigations of PEDOT: PSS thin films*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(8): p. 1215-1220.
414. Ouyang, J., *"Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices*. Displays, 2013. **34**(5): p. 423-436.
415. Ouyang, J., et al., *High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(2): p. 203-208.
416. Xia, Y. and J. Ouyang, *Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate)*. Macromolecules, 2009. **42**(12): p. 4141-4147.
417. Luo, J., et al., *Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT: PSS thin films by post-treatment*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(26): p. 7576-7583.
418. Yan, H. and H. Okuzaki, *Effect of solvent on PEDOT/PSS nanometer-scaled thin films: XPS and STEM/AFM studies*. Synthetic Metals, 2009. **159**(21-22): p. 2225-2228.
419. Vitoratos, E., et al., *Conductivity degradation study of PEDOT: PSS films under heat treatment in helium and atmospheric air*. Open J. Org. Polym. Mater, 2012. **2**(01): p. 7-11.
420. Zhou, J., et al., *The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(46): p. 9903-9910.

421. Huang, J., et al., *Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene sulfonate) films*. *Advanced Functional Materials*, 2005. **15**(2): p. 290-296.
422. Tarver, J. and Y. Loo, *Organic electronic devices with water-dispersible conducting polymers*. *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*, 2010: p. 107.
423. Ouyang, L., et al., *Imaging the phase separation between PEDOT and polyelectrolytes during processing of highly conductive PEDOT: PSS films*. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. **7**(35): p. 19764-19773.
424. Schaarschmidt, A., et al. *Influence of rapid thermal annealing on the molecular structure of PEDOT-PSS thin films*. in *2009 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings*. 2009. IEEE.
425. Yun, D.-J., et al., *Characterizing annealing effect of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) polymerized with poly (4-styrenesulfonate) conjugated film on the molecular arrangement and work function by core-level and valence-level band spectra*. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012. **1**(1): p. M10-M14.
426. Aasmundtveit, K.E., et al., *Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. *Synthetic Metals*, 1999. **101**(1-3): p. 561-564.
427. Vitoratos, E., et al., *Thermal degradation mechanisms of PEDOT: PSS*. *Organic Electronics*, 2009. **10**(1): p. 61-66.
428. Alemu, D., et al., *Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): p. 9662-9671.
429. Kim, N., et al., *Highly conductive PEDOT: PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization*. *Advanced materials*, 2014. **26**(14): p. 2268-2272.
430. Yeon, C., et al., *PEDOT: PSS Films with Greatly Enhanced Conductivity via Nitric Acid Treatment at Room Temperature and Their Application as Pt/TCO-Free Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Advanced Electronic Materials*, 2015. **1**(10): p. 1500121.
431. Patai, S. and Z. Rappoport, *The Chemistry of Sulphonic Acids, Esters and their Derivatives*. 2006. 1-1121.
432. Kim, N., et al., *Highly conductive all-plastic electrodes fabricated using a novel chemically controlled transfer-printing method*. *Adv Mater*, 2015. **27**(14): p. 2317-23.
433. Awaja, F., et al., *Adhesion of polymers*. *Progress in polymer science*, 2009. **34**(9): p. 948-968.
434. Jin, X., et al., *Challenges and solutions for joining polymer materials*. *Macromolecular rapid communications*, 2014. **35**(18): p. 1551-1570.
435. Rhodes, C.P. and R. Frech, *Cation–anion and cation–polymer interactions in (PEO) n NaCF₃SO₃ ($n= 1–80$)*. *Solid State Ionics*, 1999. **121**(1-4): p. 91-99.
436. Heinze, J., B.A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts*. *Chemical Reviews*, 2010. **110**(8): p. 4724-4771.
437. Tanguy, J., N. Mermilliod, and M. Hoclet, *Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987. **134**(4): p. 795-802.
438. Volkov, A.V., et al., *Understanding the capacitance of PEDOT: PSS*. *Advanced Functional Materials*, 2017. **27**(28): p. 1700329.
439. Sahalianov, I., et al., *The intrinsic volumetric capacitance of conducting polymers: pseudo-capacitors or double-layer supercapacitors?* *RSC Advances*, 2019. **9**(72): p. 42498-42508.
440. Tybrandt, K., I.V. Zozoulenko, and M. Berggren, *Chemical potential–electric double layer coupling in conjugated polymer–polyelectrolyte blends*. *Science advances*, 2017. **3**(12): p. eaao3659.

441. Proctor, C.M., J. Rivnay, and G.G. Malliaras, *Understanding volumetric capacitance in conducting polymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2016. **54**(15): p. 1433-1436.
442. Berggren, M. and G.G. Malliaras, *How conducting polymer electrodes operate*. Science, 2019. **364**(6437): p. 233-234.
443. Fan, Z. and J. Ouyang, *Thermoelectric properties of PEDOT: PSS*. Advanced Electronic Materials, 2019. **5**(11): p. 1800769.
444. Apraksin, R., et al., *Influence of addition of lithium salt solution into PEDOT: PSS dispersion on the electrochemical and spectroscopic properties of film electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017. **21**(12): p. 3487-3494.
445. Fannir, A., *Actionneur à base de polymères conducteurs présentant une déformation linéaire à l'air et compatible avec un environnement spatial*. 2017.
446. Rohtlaid, K., et al., *Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate)/Polyethylene Oxide Electrodes with Improved Electrical and Electrochemical Properties for Soft Microactuators and Microsensors*. Advanced Electronic Materials, 2019. **5**(4): p. 1800948.
447. Otero, T.F., et al., *Self-Supported Polypyrrole/Polyvinylsulfate Films: Electrochemical Synthesis, Characterization, and Sensing Properties of Their Redox Reactions*. ChemistryOpen, 2017. **6**(1): p. 25-32.
448. Randriamahazaka, H., et al., *Charging/discharging kinetics of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid under galvanostatic conditions*. Electrochimica acta, 2005. **50**(21): p. 4222-4229.
449. Rohtlaid, K., *Fabrication, caractérisation et intégration de microactionneurs et de microcapteurs à base de polymères conducteurs électroniques*. 2019.
450. Tahk, D., H.H. Lee, and D.-Y. Khang, *Elastic moduli of organic electronic materials by the buckling method*. Macromolecules, 2009. **42**(18): p. 7079-7083.
451. Zhou, J., et al., *The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: Insights from morphological, mechanical and electrical analyses*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**: p. 9903-9910.
452. Alici, G. and N.N. Huynh, *Predicting force output of trilayer polymer actuators*. Sensors and Actuators A: Physical, 2006. **132**(2): p. 616-625.
453. Madden, P.G.A., *Development and modeling of conducting polymer actuators and the fabrication of a conducting polymer based feedback loop*. 2003, Massachusetts Institute of Technology.
454. Du, P., X. Lin, and X. Zhang, *A multilayer bending model for conducting polymer actuators*. Sensors and Actuators A: Physical, 2010. **163**(1): p. 240-246.
455. Shoa, T., et al., *Electromechanical coupling in polypyrrole sensors and actuators*. Sensors and Actuators A: Physical, 2010. **161**(1-2): p. 127-133.
456. Mirza, S., et al. *Transparent and conformal 'piezoionic' touch sensor*. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2015*. 2015. International Society for Optics and Photonics.
457. Liu, Y., et al., *Self-powered piezoionic strain sensor toward the monitoring of human activities*. Small, 2016. **12**(36): p. 5074-5080.
458. Dobashi, Y., et al., *Mechanoionic Transduction of Solid Polymer Electrolytes and Potential Applications*. MRS Advances, 2016. **1**(1): p. 63-68.
459. Festin, N., et al., *Electro-active interpenetrating polymer networks actuators and strain sensors: fabrication, position control and sensing properties*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **193**: p. 82-88.
460. Hohnholz, D., et al., *Uniform thin films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) prepared by in-situ deposition*. Chem Commun (Camb), 2001(23): p. 2444-5.

Bibliographie

461. Ahonen, H.J., J. Lukkari, and J. Kankare, *n- and p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Two electronically conducting states of the polymer*. *Macromolecules*, 2000. **33**(18): p. 6787-6793.
462. Elschner, A. and W. Lövenich, *Solution-deposited PEDOT for transparent conductive applications*. *MRS bulletin*, 2011. **36**(10): p. 794-798.
463. Mei, B.-A., et al., *Physical Interpretations of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Redox Active Electrodes for Electrical Energy Storage*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(43): p. 24499-24511.
464. Smits, F., *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*. *Bell System Technical Journal*, 1958. **37**(3): p. 711-718.

ANNEXES

ANNEXE II.1, spectres RMN ¹⁹F dans l'acétone d⁶ des PLI C1 et PLI C4 :

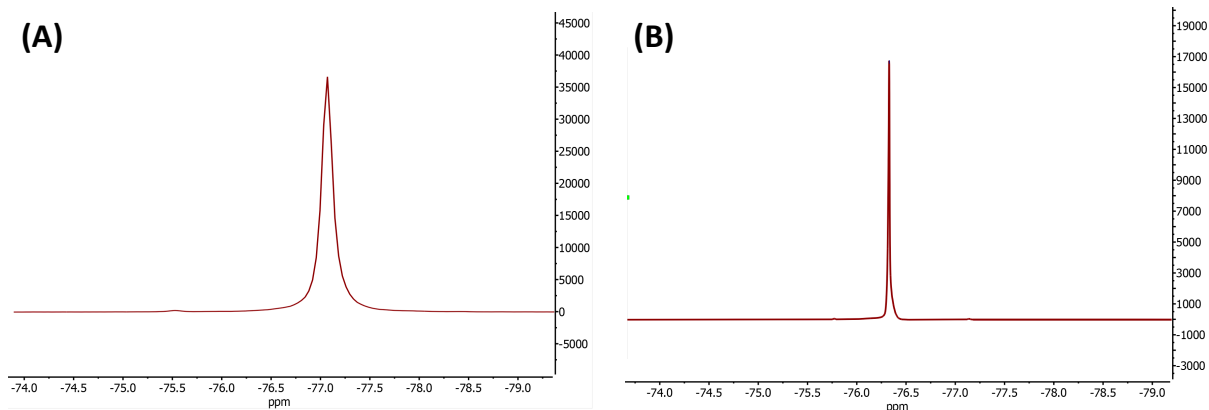
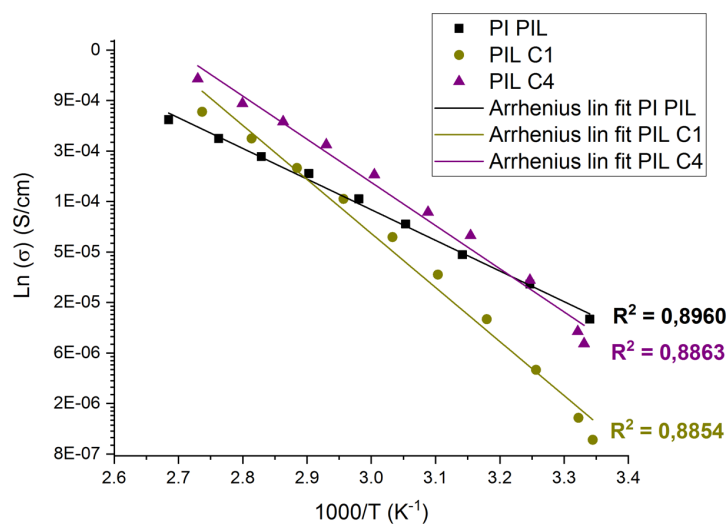


Figure 110 : Spectres RMN ¹⁹F de (A) PLI C1/TFSI et (B) PLI C4/TFSI

ANNEXE II.2, évolution de la conductivité ionique du PLI PI, PLI C1 et PLI C4 selon l'équation d'Arrhenius :



ANNEXE II.3, composition de la solution oxydante lors de l'élaboration d'électrodes à base de PPy ou de PEDOT :

	Composition VPP pyrrole (% massique)	Composition VPP EDOT (% massique)
Fe(OTs) ₃ 55% wt. dans BuOH	39,5	55
Dérivé PEG	(PEGM) 5,5	(75% PEGM + 25 % PEGDM) 15
PLI Cx	11	15
ACN	44	15

ANNEXE II.4, influence du montage expérimental sur la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT + PLI Cx :

En plus de la composition de la solution oxydante et des paramètres expérimentaux (temps, température et pression), il a été mis en évidence que la qualité du montage expérimental a également une influence sur les propriétés des électrodes résultantes. En effet, les premiers essais d'élaboration des électrodes de PEDOT + PLI Cx en présence de pyridine ont été réalisés dans le montage expérimental décrit en Figure 111. L'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur des électrodes résultantes est montrée en Figure 112.

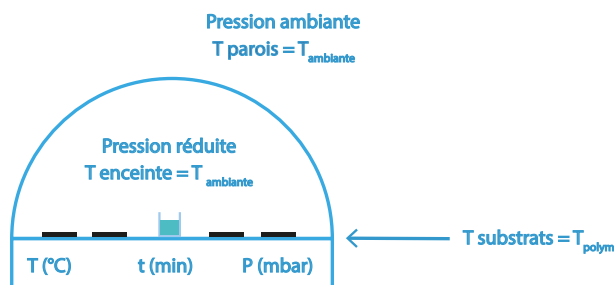


Figure 111 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé dans cette étude

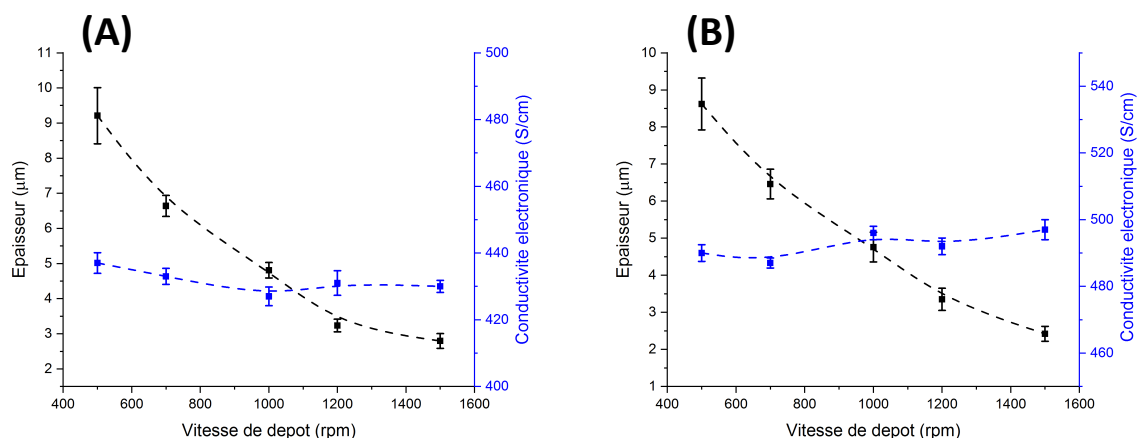


Figure 112 : évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de (A) PEDOT + PLI C1 et (B) PEDOT + PLI C4 synthétisées en présence de pyridine (1h, 40 °C, vide statique, montage expérimental Fig.111)

Pour une vitesse de d'enduction centrifuge de la solution oxydante à 800 rpm, la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT + PLI C1 est d'environ 430 S/cm tandis qu'elle est de 490 S/cm pour des électrodes de PEDOT + PLI C4 ce qui en fait des électrodes plus conductrices que celles obtenues en absence de pyridine. Cependant, le fait que l'épaisseur des électrodes en absence et en présence de pyridine soit du même ordre de grandeur laisse supposer un manque de contrôle de la VPP. En effet, en présence de pyridine, la cinétique de polymérisation étant nettement diminuée cela devrait mener à des électrodes avec des épaisseurs inférieures à celles observées en absence de pyridine (annexe 3) ce qui n'est pas le cas ici (environ 5 µm à

800 rpm). Tandis que l'augmentation de la conductivité électronique en présence de pyridine montre un meilleur contrôle de la polymérisation, le fait que les épaisseurs restent constantes montre que celui-ci n'est pas optimal.

La limitation du montage expérimental ci-dessus réside dans le fait que seuls les substrats sont portés à $T = T_{VPP}$; l'enceinte et ses parois étant à $T = T_{\text{ambiante}}$. De ce fait, au cours de la VPP, des vapeurs d'EDOT viennent se condenser sur les parois de l'enceinte ce qui empêche une distribution constante et homogène en vapeurs d'EDOT à la surface des couches oxydantes.

ANNEXE II.5, influence de l'ajout de pyridine dans la solution oxydante pour la VPP de l'EDOT :

La composition de la solution oxydante utilisée est la même que celle du chapitre 2 et est détaillée dans l'annexe précédente. La Figure 113 montre l'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT + PLI Cx synthétisées en absence de pyridine en fonction de la vitesse de d'enduction centrifuge de la solution oxydante.

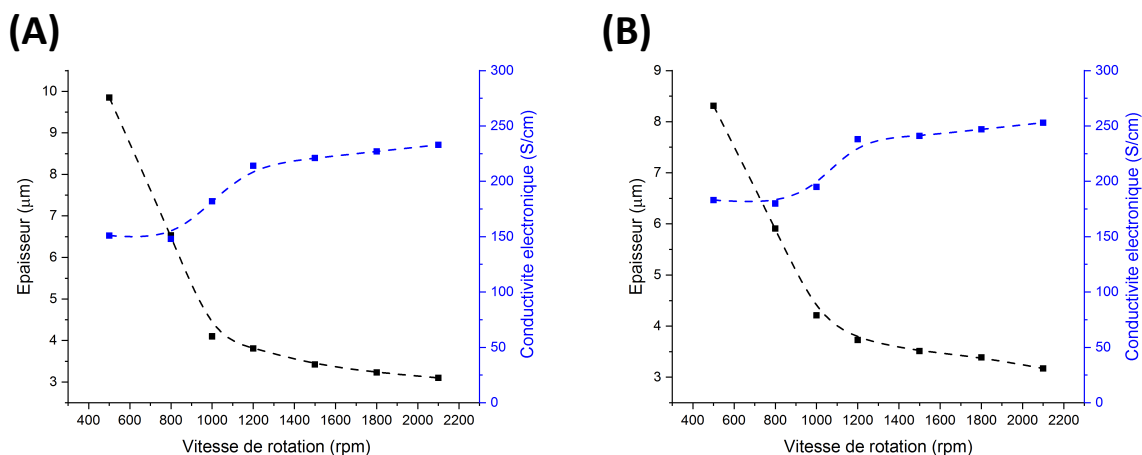


Figure 113 : Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de (A) PEDOT + PLI C1 et (B) PEDOT + PLI C4 synthétisées en absence de pyridine en fonction de la vitesse de rotation (1h, 40 °C, vide statique)

Les conductivités électroniques de ces électrodes de PEDOT + PLI Cx sont de l'ordre de 250 S/cm soit jusque 100 fois plus élevées que celles obtenues dans le cas d'électrodes de PPy + PLI Cx (chapitre 2).

En analysant leur morphologie par MEB (Figure 114), on remarque néanmoins que leur surface présente de nombreux défauts montrant un manque de contrôle de la polymérisation. Par ailleurs, certaines électrodes ont montré l'apparition de zones vertes à leur surface après l'étape de lavage dans le MeOH (Figure 114E). La résistance de ces zones a été mesurée et a montré des résistances très élevées ($> 1 \text{ G}\Omega$), ce qui indique

que ces zones ne sont pas du PEDOT conjugué, correspondant vraisemblablement à des zones ayant subies une dégradation.

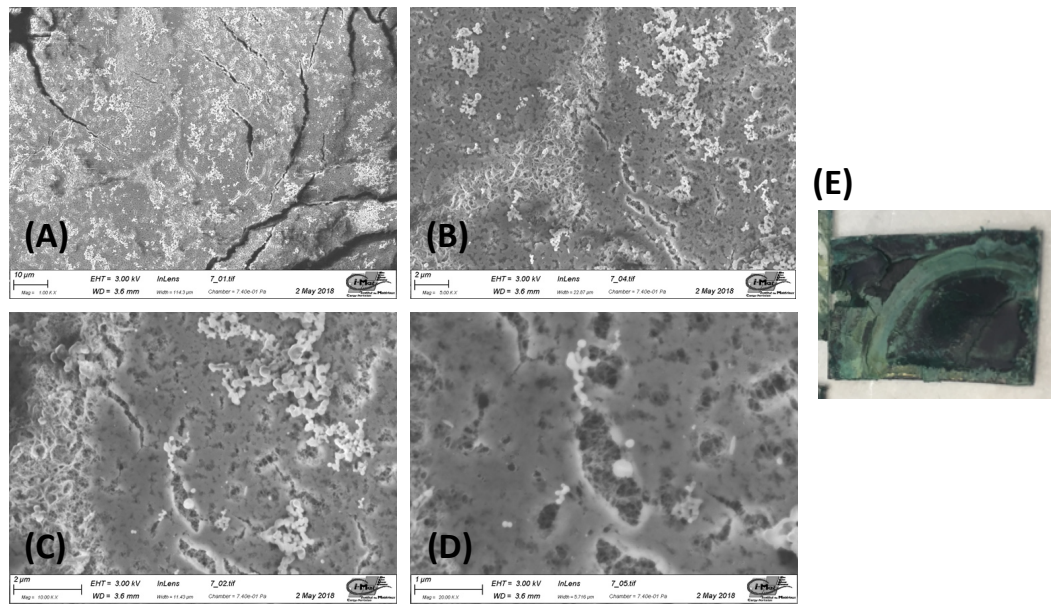


Figure 114 : Images MEB (A) x 1 000, (B) x 5 000, (C) x 10 000, (D) x 20 000 et (E) photo après lavage dans un bain de MeOH d'électrodes de PEDOT + PLI C1 synthétisées par VPP (1h, 40 °C, vide statique)

Annexe III.1, suivi de la polymérisation des membranes semi-RIP par FT-IR :

Grâce à la présence des fonctions méthacrylates au sein des précurseurs du réseau PEO, il est en théorie possible de suivre la cinétique de formation du réseau *via* FT-IR en suivant la disparition des bandes harmoniques des méthacrylates $\text{CH}_2=\text{CH}$ à 6190 cm^{-1} . De cette façon, un taux de conversion des fonctions méthacrylates (PEGM et PEGDM) peut ainsi être déterminé au cours du temps. En réalité, la présence de PLI Cx dans le milieu réactionnel a rendu impossible ce suivi cinétique par FT-IR dû au fait que le cation EMI^+ (provenant du couple ionique $\text{EMI}^+\cdot\text{TFSI}^-$ présent au sein du PLI) absorbe pratiquement au même nombre d'onde que les fonctions méthacrylates (6180 cm^{-1}) et rend difficile l'intégration de la bande d'absorption (Figure 115A). Le suivi des bandes d'absorption des méthacrylates à 815 et 1635 cm^{-1} a alors été réalisé par réflectance totale atténuée (ATR) mais, à ces nombres d'ondes, la cyclohexanone absorbe également ce qui rend difficile le suivi quantitatif de la disparition des bandes d'absorption des fonctions méthacrylate par infra-rouge (Figure 115B). Un suivi qualitatif reste néanmoins possible à 1705 cm^{-1} puisque bien qu'à ce nombre d'onde, les fonctions méthacrylate et la cyclohexanone absorbent, il est possible de constater un déplacement de la bande d'absorption de la liaison C=O en alpha de la double liaison des fonctions méthacrylate, traduisant donc une polymérisation de celles-ci (Figure 115C).

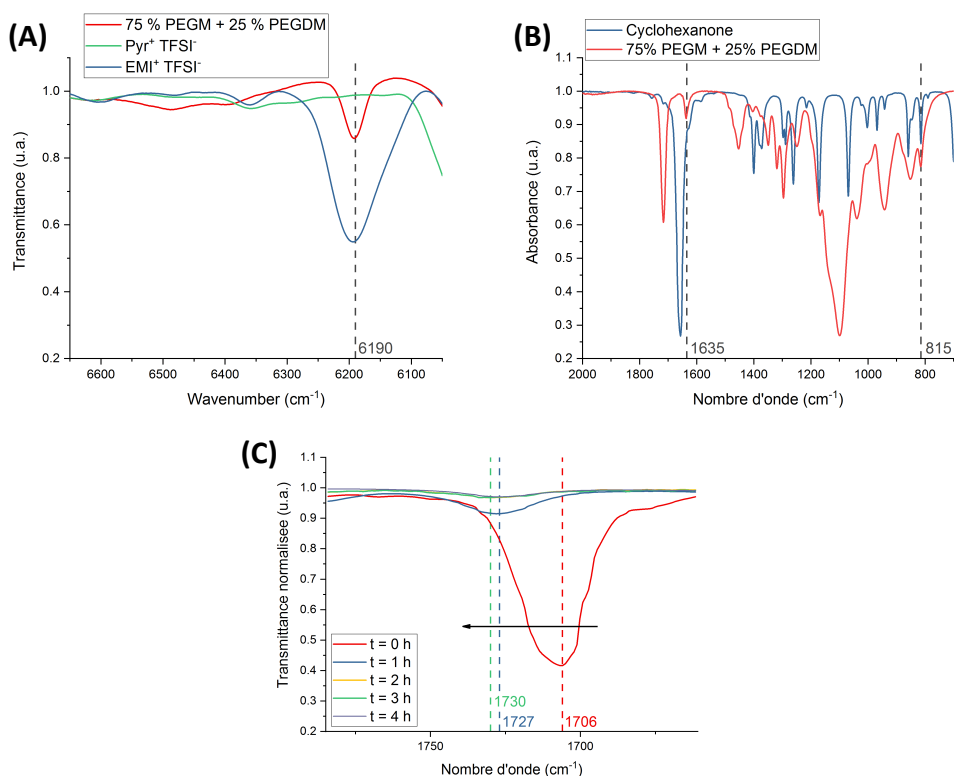


Figure 115 : (A) spectres IR des précurseurs du réseau PEO et des liquides ioniques EMITFSI et PyrTFSI, (B) spectres IR de la cyclohexanone et des précurseurs du réseau PEO et (C) évolution du pic IR à 1706 cm^{-1} durant la polymérisation d'un s-RIP PEO / PLI Cx (50/50)

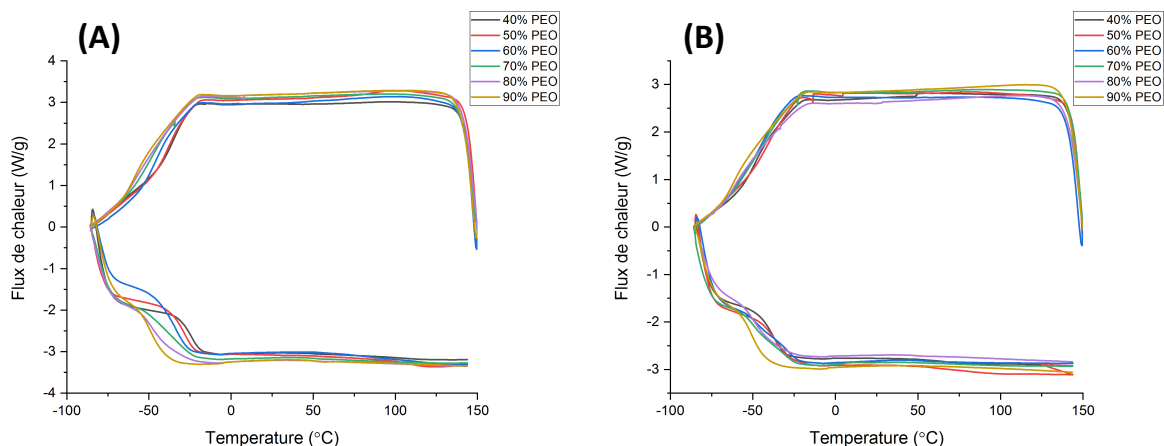
Annexe III.2, thermogrammes DSC des semi-RIP PEO / PLI Cx après polymérisation thermique :

Figure 116 : Thermogrammes DSC de semi-RIP (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 après avoir été polymérisés 3h à 50 °C + 1h à 80 °C sous argon

Annexe III.3, suivi de la polymérisation par UV de semi-RIP PEO / PLI C4 (60/40) :

Outre par voie thermique, des essais de polymérisation par voie UV de membranes semi-RIP PEO / PLI Cx (60/40) ont également été réalisés.

Plusieurs amorceurs UV ont été essayés, à savoir la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone (HMPP), la méthyl éther de benzoïne (BME) et l'oxyde de phosphine diphenyle (2,4,6-triméthylbenzoyle) (TPO).

Comme dans le cas d'une polymérisation par voie thermique, l'amorceur UV a été introduit à hauteur de 3 % en masse versus les précurseurs du réseau de PEO (m PEGM + m PEGDM). L'oxygène dissout a ensuite été éliminé *via* un bullage en argon pendant 30 min. La solution contenant les précurseurs de la membrane centrale a ensuite été déposée sur un substrat en verre par enduction centrifuge à 500 rpm et ceux-ci ont été passés plusieurs fois sous un banc UV. Afin de suivre la disparition des fonctions méthacrylate, des analyses DSC des couches minces ont été réalisées au cours du temps (Figure 117).

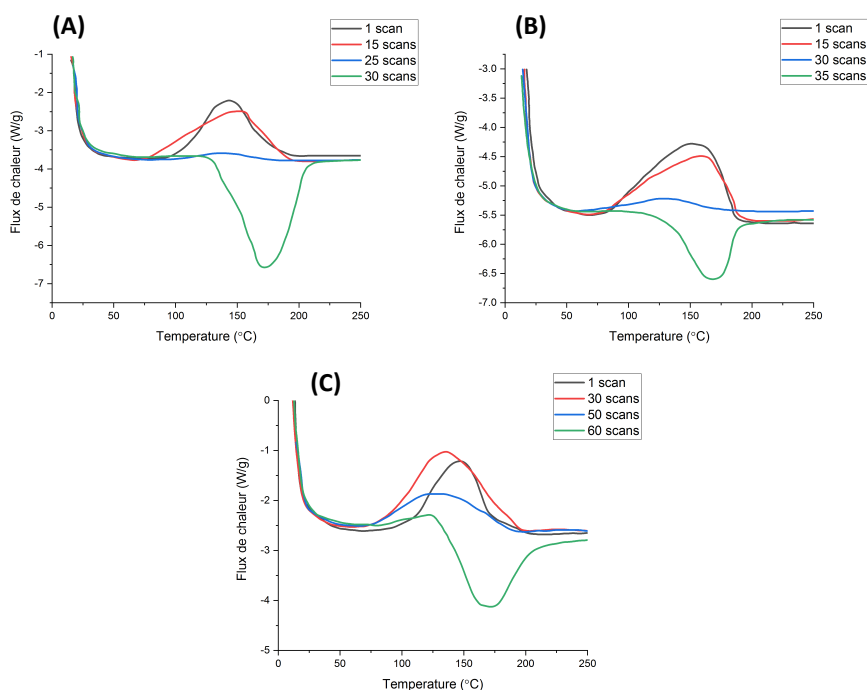


Figure 117 : Évolution des thermogrammes DSC de semi-RIP PEO / PLI C4 en fonction du nombre de scans UV et de l'amorceur UV considéré avec (A) BME, (B) TPO et (C) HMPP

Tant que le thermogramme DSC considéré présente un pic exothermique cela traduit la consommation de fonctions méthacrylates au sein du semi-RIP durant le balayage en température de l'analyse DSC. En revanche, lorsque le thermogramme laisse apparaître un pic endotherme, cela traduit probablement une évaporation du solvant (cyclohexanone) et signifie que toutes les fonctions méthacrylate ont préalablement été consommées durant la polymérisation UV. L'utilisation de la BME est l'amorceur qui demande le moins de scans UV puisque les fonctions méthacrylates apparaissent totalement polymérisées après seulement 30 scans. *A contrario*, la HMPP et celui qui demande le plus de scans UV (60 scans) afin de polymériser la totalité des précurseurs du réseau PEO.

En conclusion, la polymérisation UV apparaît comme une alternative viable à l'élaboration de membranes semi-RIP par polymérisation thermique et permet un gain de temps significatif, les polymérisations étant réalisées en moins de 15 min.

Annexe III.4, évolution de la conductivité ionique des s-RIP PEO / PLI Cx selon les modèles d'Arrhenius et de Vogel – Tamman – Fulcher (VTF) :

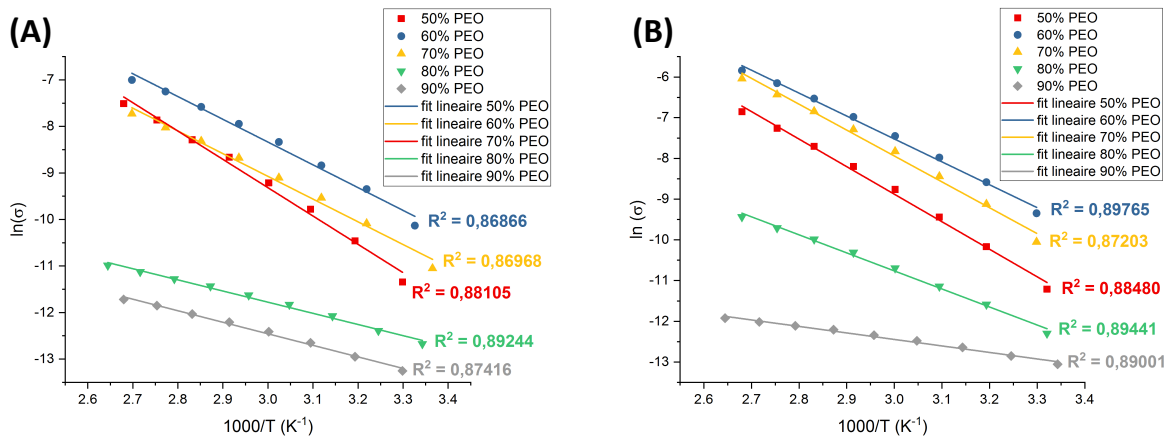


Figure 118 : évolution de la conductivité ionique de semi-RIP (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 selon le modèle d'Arrhenius

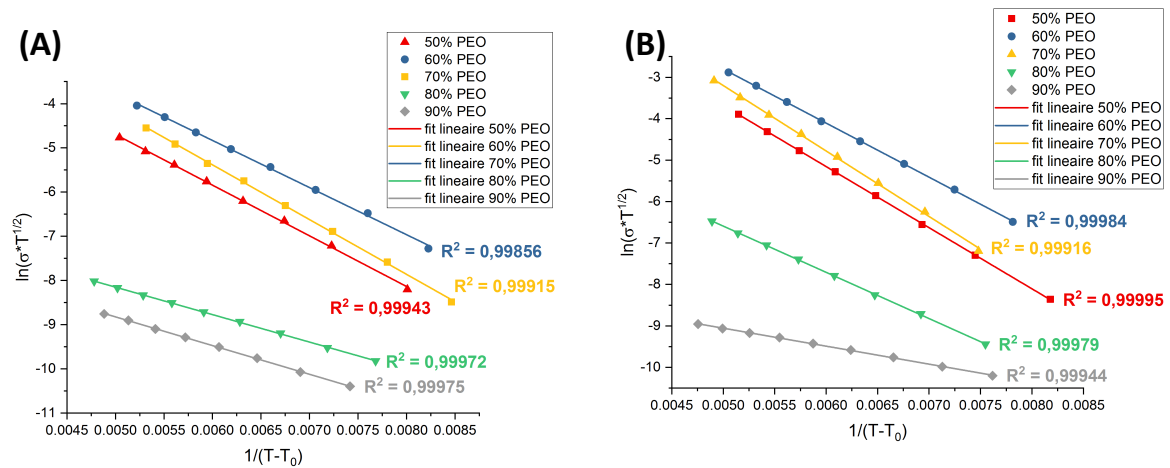


Figure 119 : évolution de la conductivité ionique de semi-RIP (A) PEO / PLI C1 et (B) PEO / PLI C4 selon le modèle VTF

Annexe III.5, influence du volume déposé par enduction centrifuge sur l'épaisseur de membranes s-RIP PEO / PLI Cx (60/40) :

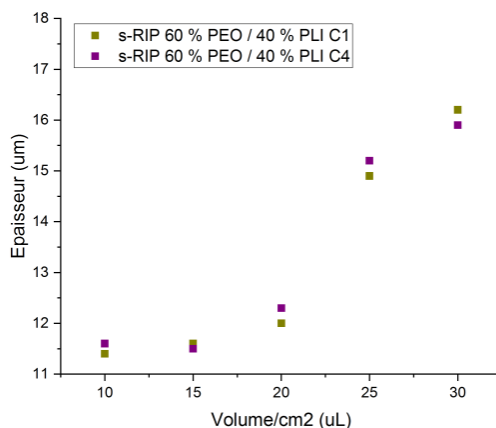


Figure 120 : évolution de l'épaisseur couches minces semi-RIP PEO / PLI Cx (60/40) en fonction du volume déposé sur le substrat à 500 rpm

Annexe III.6, évolution de la conductivité ionique du PLI vinylique selon son architecture :

Outre les membranes semi-RIP à base de PLI Cx décrites dans le chapitre 3, des matériaux à base d'un PLI vinyimidazolium ont également été synthétisés. Leur procédure de synthèse est semblable à celle des PLI Cx et est décrite en détail en partie expérimentale.

L'intérêt d'un tel PLI est que, du fait de sa fonction vinyl, celui-ci peut être réticulé et mener ainsi à l'obtention d'un matériau dimensionnellement stable et potentiellement avec de meilleures propriétés mécaniques qu'un semi-RIP selon son architecture (RIP ou co-réseau).

La Figure 121 montre l'évolution de la conductivité ionique de ce PLI selon qu'il soit linéaire, réticulé ou associé à un réseau de PEO sous forme d'un co-réseau (60 % PEO / 40 % PLI).

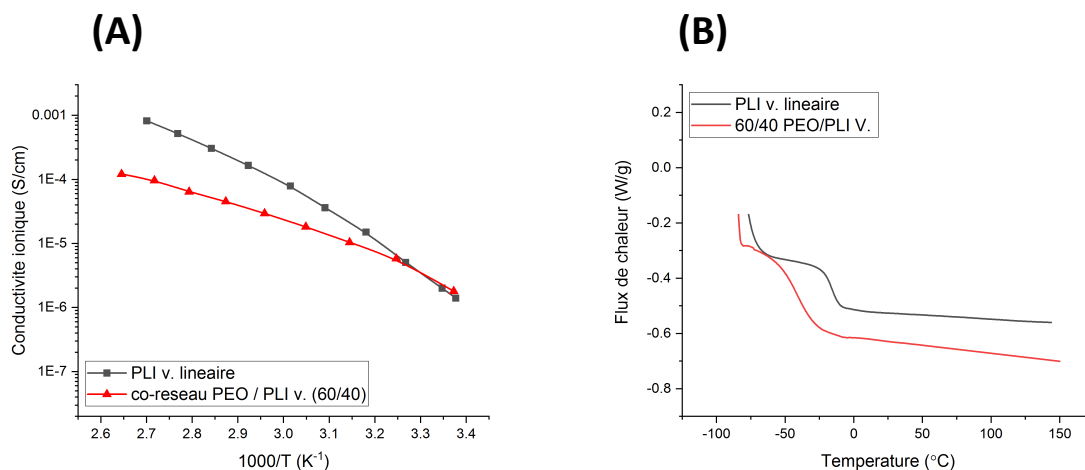


Figure 121 : (A) Évolution de la conductivité ionique du PLI vinylimidazolium selon son architecture et (B) thermogrammes DSC du PLI vinylimidazolium selon son architecture

À 25 °C, la conductivité ionique du PLI v. sous sa forme linéaire est de $1,8 \cdot 10^{-6}$ S/cm, soit dans le même ordre de grandeur que le PLI C1 décrit dans le chapitre 2 ($\sigma = 1,4 \cdot 10^{-6}$ S/cm). Dans le même temps, sa T_g est de -23 °C. Lorsque ce PLI vinylique est associé à du PEO (75 % PEGM + 25 % PEGDM) sous la forme d'un co-réseau (60 % PEO / 40 % PLI), la T_g du matériau résultant chute à -51 °C. Pour autant, sa conductivité ionique n'augmente que très légèrement puisqu'elle est égale à $2,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 25 °C. Par ailleurs, l'évolution de la conductivité ionique avec l'augmentation de la température est moins marquée dans le cas du co-réseau que dans le cas du PLI linéaire puisque, à 100 °C, celle-ci est respectivement de $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm et $8,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

ANNEXE IV.1, élaboration d'actionneurs ultrafins à base d'électrodes de PEDOT synthétisées par polymérisation en phase vapeur (VPP) :

Avant d'utiliser le PEDOT :PSS comme matériau d'électrode, des essais d'élaboration d'actionneurs ultrafins à base d'électrodes de PEDOT + PLI Cx ont été réalisés. Le procédé d'élaboration est le même que celui décrit dans l'introduction du chapitre 4, à savoir par empilement successif des couches. Les électrodes ont été synthétisées par polymérisation en phase vapeur comme décrit dans le chapitre 2 tandis que la membrane centrale a été mise en forme par enduction centrifuge puis polymérisée sous argon comme décrit dans le chapitre 3.

Afin de satisfaire une adhésion suffisante entre les différentes couches (aux interfaces PCE / membrane centrale), un amorceur radicalaire peut éventuellement être introduit dans la solution oxydante (composition chapitre 2). La Figure 122 montre l'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT en absence et en présence de PCDH ou d'AIBN dans la solution oxydante (3 % en masse vs. précurseurs du réseau PEO (PEGM + PEGDM)), avant ou après le programme thermique appliqué à la membrane centrale (3h à 50 °C + 1h 80 °C, Ar) ; l'électrode 1 subissant tous les programmes thermiques appliqués aux couches qui lui succède.

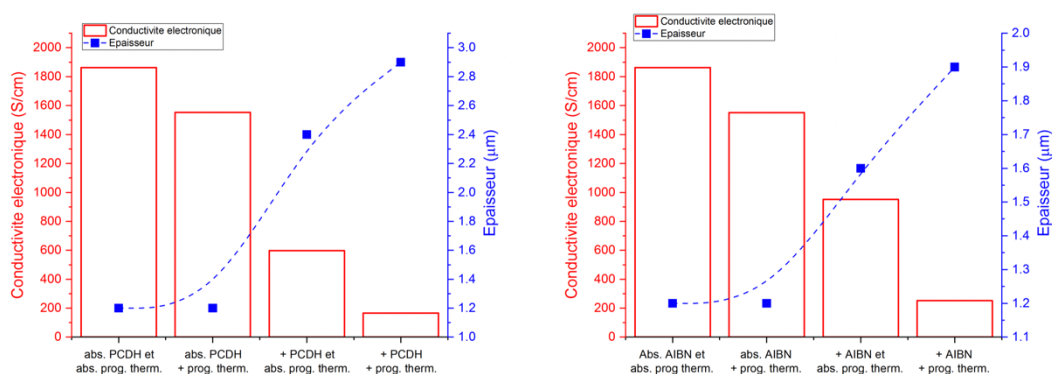


Figure 122 : Évolution de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT + PLI C4 synthétisées par VPP (1h, 40°C, vide statique) en fonction de la présence ou non d'un amorceur radicalaire et du programme thermique appliqué (3h 50 °C + 1h 80 °C, Ar)

En absence d'amorceur radicalaire et après avoir appliqué le programme thermique de la membrane centrale, la conductivité électronique décroît de 1863 à 1552 S/cm. Lorsqu'un amorceur radicalaire est ajouté et en absence du programme thermique, la conductivité électronique décroît respectivement de 1863 à 597 et à 951 S/cm selon que le PCDH ou l'AIBN soit utilisé. Dans le même temps, l'épaisseur des électrodes

augmente de 1,2 à 2,4 et à 1,6 μm traduisant un début de polymérisation du PEO pendant l'heure de VPP à 40 °C de l'EDOT. Toujours en présence d'amorceur radicalaire, et après avoir appliqué le programme thermique de la membrane centrale, la conductivité électronique chute à 166 S/cm en présence de PCDH et à 252 S/cm en présence d'AIBN. Parallèlement, l'épaisseur des électrodes augmente encore. Il apparaît donc que la polymérisation du PEO et / ou la présence de radicaux au sein de l'électrode dégradent le PEDOT et mènent à une chute significative de la conductivité électronique. Cette chute est moins marquée lorsque l'AIBN est utilisé, sûrement du fait que sa température de demi-vie (pour $t = 10$ h) est plus élevée que celle du PCDH (65 et 35 °C, respectivement) conduisant à une dissociation moindre et donc à la génération d'une quantité plus faible de radicaux.

La Figure 123 représente les spectres UV-visible d'électrodes de PEDOT + PLI C1 synthétisées en présence de pyridine, en fonction du programme thermique appliqué. Concernant les électrodes synthétisées en absence d'amorceur radicalaire, celles-ci présentent une bande d'absorption à partir de 450 nm et qui atteint son maximum à 800 nm. Cette bande est caractéristique de l'absorption des entités polaroniques et/ou bipolaroniques du PEDOT et traduit l'obtention d'un polymère conducteur électroniques possédant une longueur de conjugaison élevée [460, 461]. Lorsqu'un amorceur radicalaire est ajouté dans la solution oxydante, l'intensité de la bande d'absorption et du pic à 800 nm diminuent après application du programme thermique que nécessite la synthèse de la membrane centrale (3h à 50 °C + 1h à 80 °C, Ar) ce qui traduit des longueurs de conjugaison de plus en plus faibles. Il apparaît donc que la présence de radicaux au sein de l'électrode conduit à une rupture de la conjugaison π du PEDOT.

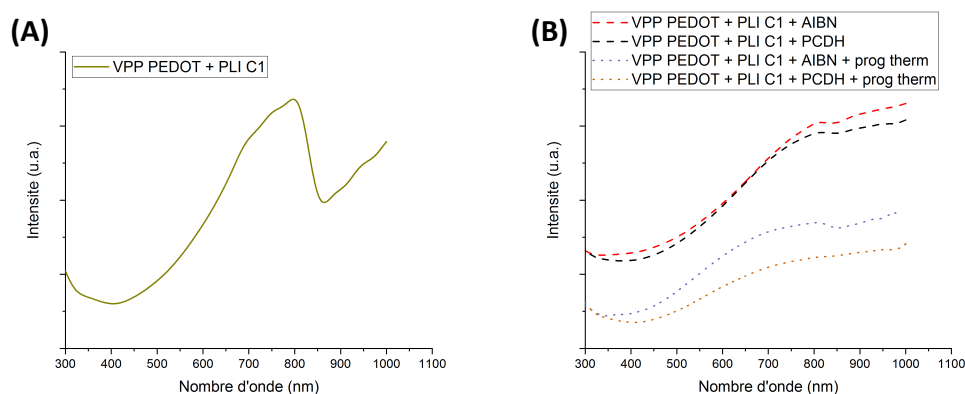


Figure 123 : (A) spectre UV d'une électrode de PEDOT + PLI C1 synthétisées en absence d'un amorceur radicalaire et (B) spectres UV d'électrodes de PEDOT + PLI C1 synthétisées en présence d'un amorceur radicalaire, avant et après l'application du programme thermique de la membrane centrale (3h 50 °C + 1h 80 °C, Ar)

Que cela soit en absence ou en présence d'un amorceur radicalaire dans la solution oxydante, il n'a pas été possible d'élaborer des dispositifs tricouches ultrafins à base d'électrodes de PEDOT + PLI Cx synthétisées par VPP, les structures tricouches étant systématiquement dégradées après la VPP de l'électrode 2. En effet, une étude de l'influence de la composition de la solution oxydante a mis en évidence le rôle de l'acétonitrile (ACN) (introduit dans la solution oxydante afin de solubiliser le PLI Cx) dans la dégradation de la membrane centrale lors du processus de VPP (Figure 125D).

Afin d'éviter la présence d'ACN dans la solution oxydante, des dispositifs tricouches à base d'électrodes de PEDOT (sans PLI Cx) ont été élaborés (Figure 125E) mais leur actionnement n'a pas pu être caractérisé. En effet, en fin de synthèse, les dispositifs tricouches sont lavés dans un bain de butanol afin d'éliminer l'EDOT et l'oxydant n'ayant pas réagi et encore présent dans les électrodes. Or, durant l'évaporation du butanol, les dispositifs se sont systématiquement pliés sur eux-mêmes (Figure 125G). Cela s'explique probablement par le fait qu'avant de déposer la membrane centrale, l'électrode 1 doit nécessairement être lavée au MeOH auquel cas des phénomènes de démouillage sont observés (Figure 124). En fin de synthèse, les dispositifs tricouches ne sont donc pas symétriques ; l'électrode 2 étant plus épaisse que l'électrode 1 (respectivement 3,2 et 1,2 μm). Il est donc probable que cette différence d'épaisseur entre les deux couches externes du dispositif mène à des vitesses de séchages différentes et / ou fasse apparaître des contraintes trop importantes lors du séchage entre les deux couches externes du dispositif, menant ainsi à son repliement sur lui-même

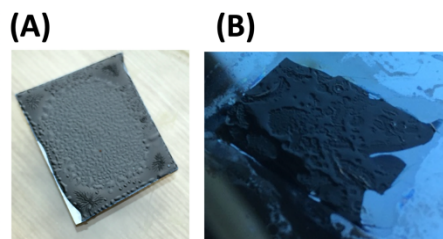


Figure 124 : (A) électrode de PEDOT + PLI C4 synthétisées en présence de pyridine en fin de VPP et (B) précurseurs membrane centrale déposés sur une électrode de PEDOT + PLI C4 sans lavage préalable de l'électrode

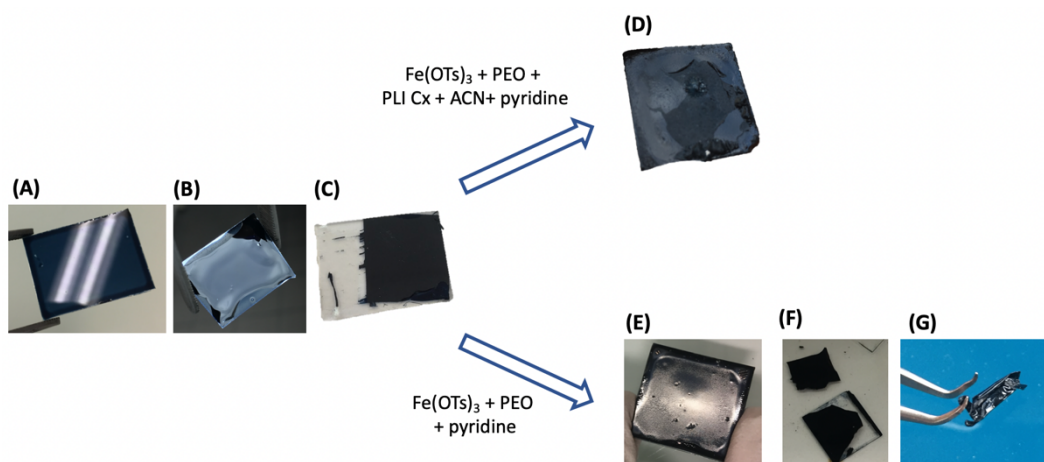


Figure 125 : (A) Électrode PEDOT + PLI C4 synthétisée en présence de pyridine après une étape de lavage dans le MeOH ; (B) Précurseurs membrane centrale déposés sur l'électrode 1 ; (C) Dispositifs bicouches après polymérisation de la membrane centrale ; (D) Dispositifs tricouches en fin de VPP en présence d'ACN dans la solution oxydante ; (E) Dispositifs tricouches en fin de VPP en absence d'ACN et de PLI Cx dans la solution oxydante ; (F) Étape de lavage des tricouches dans le BuOH et (G) étape de séchage des dispositifs tricouches

ANNEXE IV.2, élaboration d'actionneurs ultrafins à base d'électrodes de PEDOT synthétisées par polymérisation in situ :

Afin d'éviter de laver préalablement l'électrode 1 avant le dépôt de la membrane centrale et obtenir ainsi un dispositif tricouches symétriques en fin de fabrication, une seconde voie de synthèse des électrodes a été mise au point, dans laquelle l'EDOT est polymérisé *in situ*.

En 2017, Chen et al. ont montré qu'il était possible de synthétiser des électrodes uniformes de PEDOT en mélangeant directement la solution oxydante avec de l'EDOT puis en déposant celle-ci sur un substrat avant de le chauffer afin d'amorcer la polymérisation [314]. *Via* un choix approprié de l'anion (anion fortement basique), la cinétique de polymérisation de l'EDOT a pu être considérablement diminuée, évitant ainsi un début de polymérisation lors du mélange de la solution oxydante et de l'EDOT. Par conséquent, du fait de la présence de pyridine dans la solution oxydante, cette même technique a pu être appliquée dans ce travail. Cette technique de polymérisation en solution évite (i) un pré-lavage de l'électrode 1 du fait de l'absence d'excès d'EDOT à la surface de l'électrode en fin de polymérisation et (ii) un gonflement de la membrane centrale par des vapeurs d'acétonitrile. Par ailleurs, le procédé d'élaboration des actionneurs tricouches en est également facilité.

La composition de la solution oxydante est identique à celle utilisée pour la VPP de l'EDOT. Une fois la solution oxydante et l'EDOT mélangés, la présence de pyridine laisse jusqu'à cinq minutes pour qu'un dépôt homogène soit obtenu. Au-delà, la couche oxydante déposée par enduction centrifuge n'est plus homogène et des grains sont facilement observables, synonyme d'un début de polymérisation dans le tube à hémostase.

Ici, le temps de mélange a été fixé à 45 sec dans un agitateur à vortex. Après dépôt par enduction centrifuge à 800 rpm pendant 30 sec, les substrats ont été déposés sur une plaque à 40 °C et la polymérisation a été réalisée sous un flux dynamique d'argon afin d'éviter toute réaction secondaire avec l'air ambiant (O₂, H₂O, etc.). Du fait d'une cinétique de polymérisation plus faible lors d'une polymérisation en solution (pression atmosphérique) que d'une VPP (pression réduite), la durée de polymérisation a ici été augmentée à t = 2 h.

Dans le cas d'une VPP, le monomère est en large excès et le temps de polymérisation nécessaire pour consommer tout l'oxydant est déterminé *via* l'épaisseur de la couche de PCE, dans la mesure où celle-ci devient stable après consommation totale de l'oxydant. Dans le cas d'une polymérisation *in situ*, la quantité d'EDOT disponible est déterminée par la quantité introduite dans la solution oxydante. Afin de déterminer la quantité *optimum* d'EDOT à introduire, l'évolution de la conductivité électronique ainsi que de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT a été étudiée en fonction du nombre de moles d'EDOT introduites dans la solution oxydante vs. le nombre de moles de Fe(OTs)₃ présents dans la solution oxydante. Dans la mesure où deux unités d'oxydant sont nécessaires pour polymériser une unité d'EDOT, et considérant un taux de dopage δ du PEDOT égal à 0,33 ; il apparaît que l'oxydant devrait en théorie être en excès avec 2,33 moles d'oxydant pour une mole d'EDOT (soit 0,43 mole d'EDOT pour une mole d'oxydant).

La Figure 126 représente l'évolution de l'épaisseur et de la conductivité électronique d'électrodes de PEDOT en fonction du nombre d'équivalents d'EDOT dans la solution oxydante.

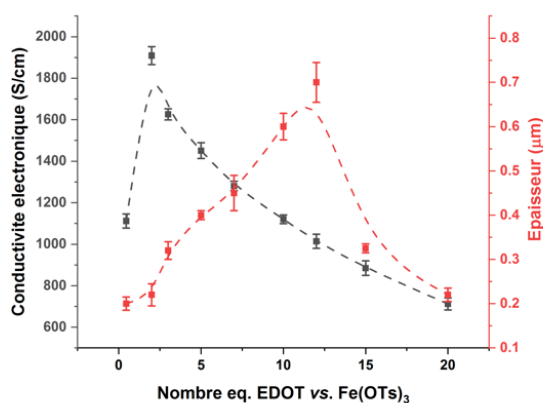


Figure 126 : Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT synthétisées par polymérisation *in situ* en fonction du nombre d'équivalents d'EDOT présents dans la solution oxydante (2h, 40 °C, Ar)

Annexes

Le maximum de conductivité électronique n'est pas obtenu pour 0,43 équivalent d'EDOT mais pour $n \text{ éq} = 2$, augmentant respectivement de 1115 à 1918 S/cm entre les deux. Dans le même temps, l'épaisseur des électrodes augmente légèrement, de 0,2 à 0,22 μm .

Entre $n \text{ éq EDOT} = 2$ et $n \text{ éq EDOT} = 12$, la conductivité électronique diminue jusqu'à $\sigma = 1013 \text{ S/cm}$ tandis que l'épaisseur augmente progressivement jusque 0,7 μm . À partir de $n \text{ éq EDOT} = 12$, la conductivité électronique continue de diminuer pour atteindre 710 S/cm et une épaisseur de 0,23 μm pour $n \text{ éq EDOT} = 20$. Cette diminution de l'épaisseur s'explique certainement par le fait que la solution oxydante devienne de plus en plus diluée avec l'ajout d'EDOT, menant ainsi au dépôt de couches oxydantes de plus en plus fines pour une même vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge.

La Figure 127 représente différentes électrodes de PEDOT en fin de synthèse. Leur couleur bleu en fin de synthèse est caractéristique du PEDOT oxydé.

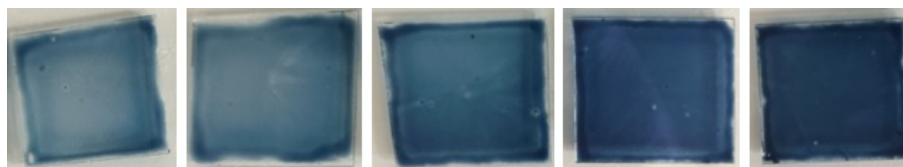


Figure 127 : Photos d'électrodes de PEDOT en fin de polymérisation *in situ* selon le nombre d'équivalents d'EDOT dans la solution oxydante (0,45 ; 2 ; 5 ; 10 et 12)

Ces électrodes ont par la suite été analysées par spectrométrie UV (Figure 128) après lavage de celles-ci dans le méthanol. La bande à 300 nm est caractéristique de l'EDOT et de ses oligomères tandis que la bande d'absorption à 800 nm est caractéristique de longues chaînes oxydées de PEDOT. Lorsque le ratio de l'intensité de ces deux bandes (300 / 800) est tracé en fonction du nombre d'équivalents, celui-ci atteint un minimum pour 2 équivalents d'EDOT, indiquant un maximum de longues chaînes de PEDOT oxydées. Cette observation est cohérente avec le maximum de conductivité électronique observé pour cette composition. À partir de 2 équivalents d'EDOT, ce rapport augmente légèrement jusque 12 équivalents, pour finalement atteindre un rapport 300 / 800 égal à 1,2 indiquant une prédominance d'oligomères vis-à-vis de plus longues chaînes oxydées. Par conséquent, la diminution de la conductivité électroniques de l'électrode est donc *a priori* expliquée par cette prédominance en oligomères.

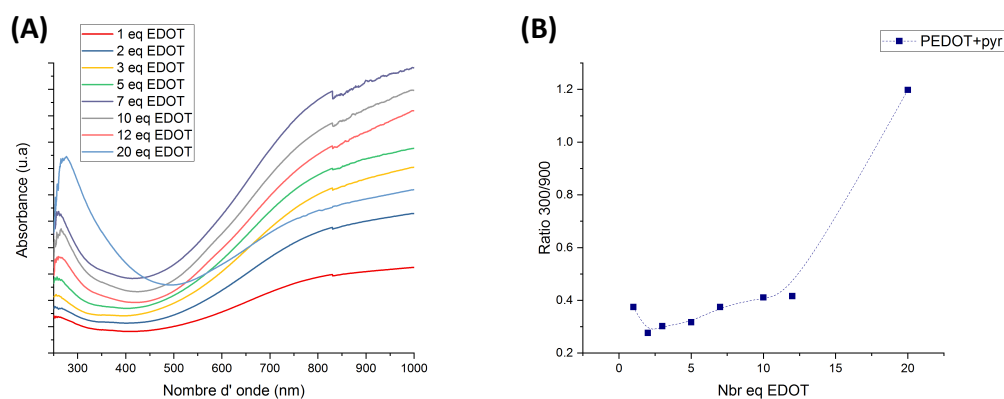


Figure 128 : (A) spectres UV d'électrodes de PEDOT synthétisées par polymérisation *in situ* (2h, 40 °C, Ar) en fonction du nombre d'équivalents d'EDOT dans la solution oxydante et (B) évolution du rapport 300 / 800 nm

Dans le cas où 10 équivalents d'EDOT sont utilisés, des électrodes de 1100 S/cm ayant une épaisseur de 0,6 μm sont obtenues. Cette valeur de conductivité électronique est légèrement supérieure à celle obtenue pour des électrodes de PEDOT seules réalisées par VPP qui est de 980 S/cm. Lorsque du PLI C1 ou C4 est introduit dans la solution oxydante, la conductivité électronique augmente jusque 1500 et 1700 S/cm, pour des électrodes de 1,2 et 1,5 μm d'épaisseur respectivement.

Via cette méthode de synthèse des électrodes, des dispositifs tricouches ont pu être élaborés puis lavés dans le méthanol sans destruction de ceux-ci. Néanmoins, lors de leur séchage, les dispositifs se sont encore repliés sur eux-mêmes, ne permettant pas, ici encore, l'obtention d'actionneurs autosupportés. Il est probable que la constante de raideur k de ces électrodes ne permette pas de maintenir un caractère autosupporté au matériau lors de son séchage après son gonflement dans le butanol.

ANNEXE IV.3, schéma de polymérisation de PEDOT :PSS :

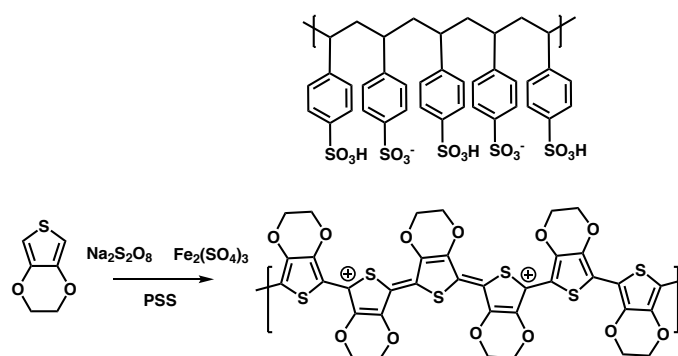


Figure 129 : Polymérisation chimique de l'EDOT en présence d'acide poly(styrène sulfonique) [462]

ANNEXE IV.4, évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT :PSS en fonction du volume déposé :

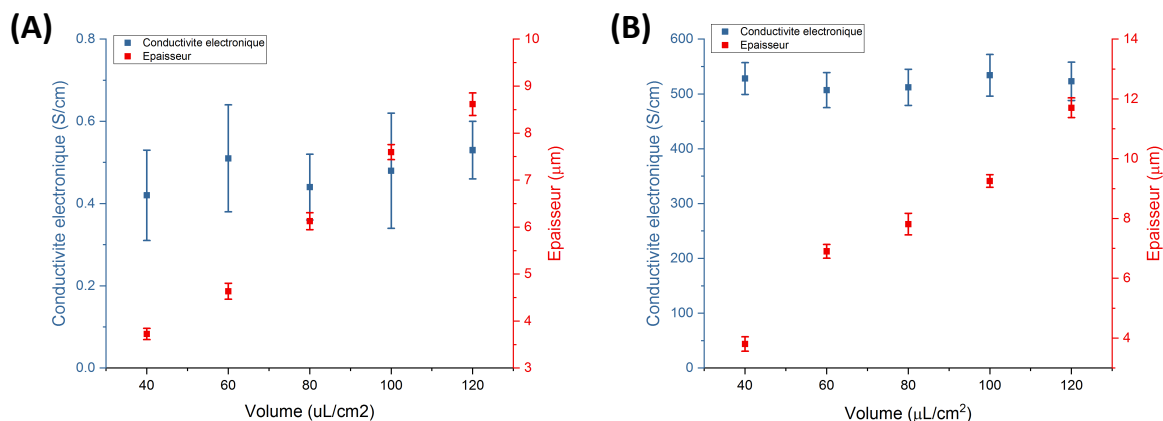


Figure 130 : Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes (A) de PEDOT :PSS et (B) PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI (1h, 50 °C, air ambiant)

ANNEXE IV.5, films autosupportés de PEDOT :PSS + 45% LiTFSI :

La Figure 131 montre les photos du décollage de films de PEDOT :PSS + LiTFSI traités au MeOH-LiTFSI selon le substrat sur lequel ils ont été élaborés.

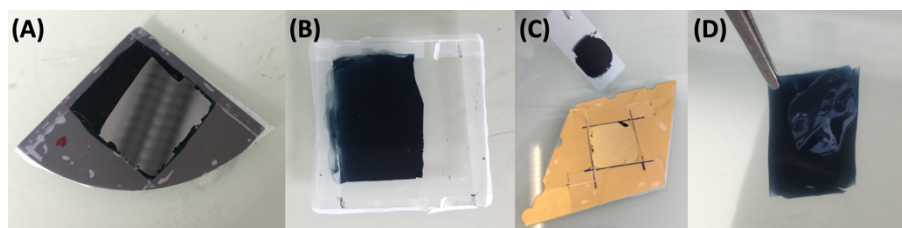


Figure 131 : Décollement de films de PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI élaborés sur (A) silicium dopé p, (B) verre silylé ; (C) or et (D) film autosupporté de PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI

L'or est un substrat intéressant dans la mesure où l'angle de contact d'une goutte d'eau sur ces substrats a été mesuré à 60,3°, et a pu être diminué à 18,7° après un traitement à l'UV/O₃. Bien que la conductivité électronique des films résultants ne puisse pas être déterminée du fait de la nature conductrice de l'or, son faible angle de contact après traitement est bénéfique à une conductivité électronique élevée. Par ailleurs, l'or étant un substrat totalement inerte, les électrodes élaborées dessus peuvent être très facilement décollées.

ANNEXE IV.6, post-traitement thermique appliqué à la membrane centrale lors de l'élaboration de dispositifs tricouches à base de PEDOT :PSS :

Comme mentionné dans le manuscrit, l'étape de post-traitement thermique (15 min, 130 °C) appliqué à la membrane centrale juste après son élaboration est indispensable afin d'éviter une destruction de celle-ci. En effet, si cette étape n'est pas réalisée, des plis apparaissent sur la membrane centrale lors du dépôt de la dispersion de PEDOT :PSS qui mène à la formation de l'électrode 2 (Figure 132A).

Pour autant, sa résistance mécanique vis-à-vis d'un gonflement en eau ne semble pas être la première cause de sa dégradation. En effet, afin d'étudier l'influence d'un gonflement en eau sur la membrane centrale, un film fin (15 µm) de PEO / PLI C1 (60/40) a été élaboré sur un substrat en verre (3h à 50 °C + 1h à 80 °C sous argon) puis immergé dans un bain d'eau permutée. Le film résultant a alors pu être décollé de son substrat et facilement manipulé sans que celui-ci ne se dégrade (Figure 132B).



Figure 132 : (A) Photo d'un dispositif bicouches après de le second dépôt d'une dispersion de PEDOT :PSS sur une membrane centrale PEO / PLI C1 (60/40) après polymérisation 3h à 50 °C + 1h à 80 °C, Ar ; (B) Photo d'une membrane centrale PEO / PLI C1 (60/40) dans l'eau après polymérisation 3h à 50 °C + 1h à 80 °C, Ar

L'influence de la densité de réticulation sur l'apparition de contraintes au sein de la membrane centrale lors du procédé d'élaboration des dispositifs tricouches a donc été étudiée. Pour cela, le ratio PEO / PLI Cx a été gardé constant au sein des semi-RIP (60/40) mais celui de PEGM / PEGDM (qui mène à la formation du réseau de PEO) a respectivement varié de 25/75 à 100/0 (Figure 133).

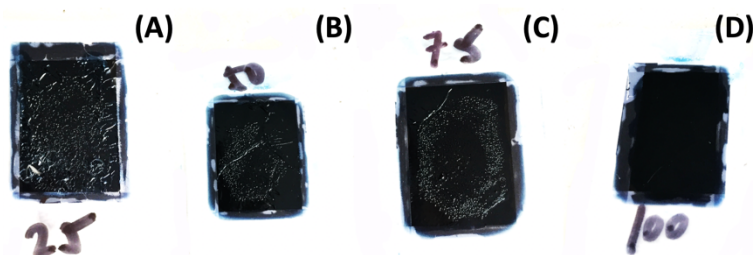


Figure 133 : Photos de dispositifs tricouches à base de PEDOT:PSS + LiTFSI selon la composition du réseau PEO dans la membrane centrale (25% PEGM / 75% PEGDM à 100% PEGM / 0% PEGDM)

On remarque que plus la densité de réticulation au sein du semi-RIP est importante (% PEGDM plus élevé) et plus la membrane centrale (polymérisation 3h à 50 °C + 1h à 80 °C) subit des contraintes lors du dépôt de la dispersion de PEDOT :PSS (électrode 2). En revanche, lorsque la composition en PEGDM chute à 0 %, il n'y a pas de contraintes visibles sur les tricouches. La composition en PEGDM peut être augmentée jusque 5 % sans qu'il n'y ait apparition de contraintes sur la membrane centrale lors du second dépôt de la dispersion de PEDOT :PSS.

Lorsque la membrane centrale est élaborée sur une électrode de PEDOT :PSS, il semble donc qu'en fin de polymérisation (3h à 50 °C + 1h à 80 °C, Ar), celle-ci possède des contraintes résiduelles trop importantes lorsque le réseau de PEO est composé de 75% PEGM + 25% PEGDM (composition chapitre 3) et qui sont mises en exergue lors du dépôt d'une dispersion de PEDOT :PSS à sa surface. Cette étape de post-traitement thermique de 15 min à 130 °C permettrait donc possiblement d'éliminer celles-ci et d'éviter une destruction ou l'apparition de défauts à sa surface.

Annexe IV.7, image MEB d'un actionneur tricouche ultrafin à base de PEDOT :PSS + LiTFSI

La Figure 134 représente l'image MEB de la tranche d'un actionneur ultrafin à base de PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI (chapitre 4). L'épaisseur de la membrane centrale est de 15 µm tandis que celle des électrodes est ici de 4,3 µm.

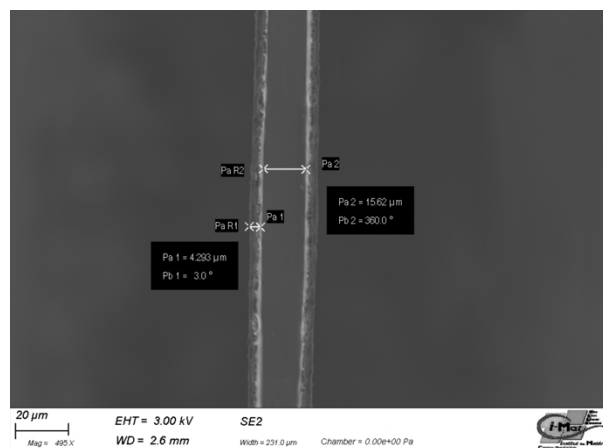


Figure 134 : Image MEB de la tranche d'un actionneur ultrafin à base d'électrodes de PEDOT :PSS + 45% LiTFSI traitées au MeOH-LiTFSI

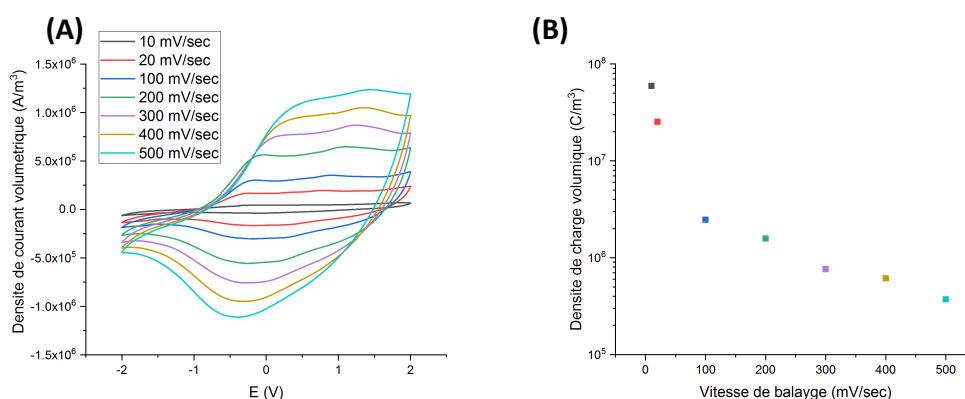
ANNEXE IV.8, voltampérogrammes d'actionneurs tricouche à base de PEDOT :PSS :

Figure 135 : (A) voltampérogrammes et (B) évolution de de la densité de charge volumétrique d'électrodes de PEDOT :PSS selon la vitesse de balayage

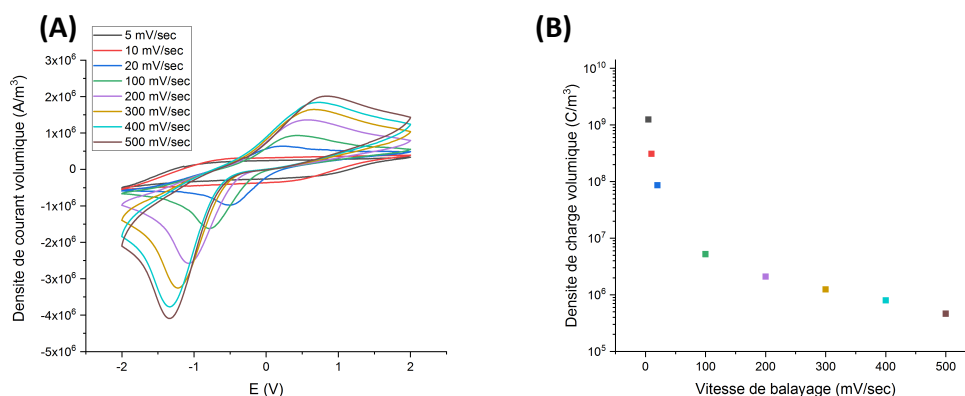


Figure 136 : (A) voltampérogrammes et (B) évolution de la densité de charge volumétrique d'électrodes de PEDOT :PSS + 45% LiTFSI selon la vitesse de balayage

Annexe IV.9, analyse d'électrodes de PEDOT :PSS + 45 % LiTFSI par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La Figure 137 représente les diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) d'électrodes de PEDOT :PSS dans une cellule électrochimique à trois électrodes dans l'EMIMTFSI. En diminuant la taille de l'alcool (butanol à méthanol) utilisé pour laver les électrodes, leur résistance interne diminue de 103 à 44 ohms ce qui est cohérent avec l'augmentation de leur conductivité électronique (chapitre 4). De plus, l'absence de demi-cercle montre qu'il n'y a pas de résistance de transfert de charge (R_{CT}) au sein de ces électrodes ce qui est favorable à un processus redox efficace [463].

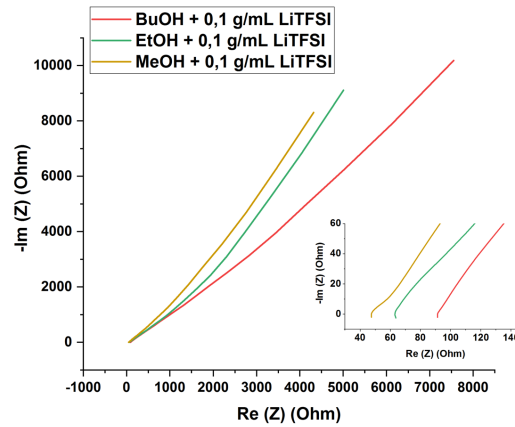


Figure 137 : Évolution du comportement d'électrodes de PEDOT :PSS + 45% LiTFSI par EIS en fonction de la nature de l'alcool utilisé

ANNEXE IV.10, calcul de la déformation libre d'un actionneur tricouche :

La différence de déformation d'un mouvement en flexion est généralement calculée soit grâce à la courbure K de l'actionneur entre son état neutre et son état activé soit en mesurant le déplacement D à une longueur L fixe. Ces deux méthodes sont en général suffisantes pour comparer la différence de déformation entre les deux électrodes d'actionneurs de dimensions différentes. En revanche, lorsqu'un actionneur se déforme en flexion, des forces externes restreignent sa déformation (travail nécessaire pour plier la membrane centrale ou électrodes travaillant l'une contre l'autre). Afin de s'en affranchir, la déformation libre d'une électrode peut être calculée. Elle correspond à la déformation réelle qu'aurait une électrode sans qu'aucune force externe ne limite sa déformation. Par conséquent, celle-ci est généralement supérieure à la différence de déformation.

Afin de déterminer la déformation libre d'un actionneur, plusieurs modèles ont été développés en tenant compte de la courbature K mesurée et des épaisseurs et des modules de chaque couche.

Du et al. [454] ont proposé un modèle de flexion multicouches pour des actionneurs à base de polymères conducteurs en se basant sur une théorie de flexion des poutres. Afin de d'estimer la déformation libre d'un actionneur tricouche en flexion, ce modèle tient compte de l'épaisseur et du module de chaque couche. Dans cette équation, K représente la courbature de l'actionneur et les termes m_2 , m_3 , n_2 et n_3 sont respectivement les rapports de l'épaisseur et du module des différentes couches avec $m_2 = \frac{h_{s-RIP}}{h_E}$; $m_3 = \frac{h_E}{h_E}$; $n_2 = \frac{E_{s-RIP}}{E_E}$ et $n_3 = \frac{E}{E_E}$. Les index **s-RIP** et **E** se réfèrent respectivement à la membrane centrale et aux électrodes.

De plus, les termes Y_2 , Y_3 et Y_{23} représentent différentes équations tenant compte des relations entre les différentes couches et pouvant être calculées selon les équations suivantes :

$$Y_2 = 4m_2n_2 + 6m_2^2n_2 + 4m_2^3n_2 + m_2^4n_2^2$$

$$Y_3 = 4m_3n_3 + 6m_3^2n_3 + 4m_3^3n_3 + m_3^4n_3^2$$

$$Y_{23} = m_2m_3n_3[(4m_2^2 + 6m_2m_3 + 4m_3^2)n_2 + 12(1 + m_2 + m_3)]$$

En prenant en compte les équations précédentes, la déformation libre d'un actionneur à base de PCE peut être calculé selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{Kh_E[1 + Y_2 + Y_3 + Y_{23}]}{-6m_3n_3[1 + 2m_2 + m_3 + m_2n_2(m_2 + m_3)]}$$

ANNEXE IV.11, évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT :PSS traitées via un alcool :

Le procédé de lavage d'électrodes de PEDOT :PSS seul est semblable à celui décrit dans le chapitre 3. L'alcool considéré est déposé sur toute la surface de l'électrode pendant 30 sec puis éliminé par enduction centrifuge à 3000 rpm pendant 30 sec. Ce procédé est répété trois fois. La Figure 138 donne l'évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT :PSS après un tel traitement.

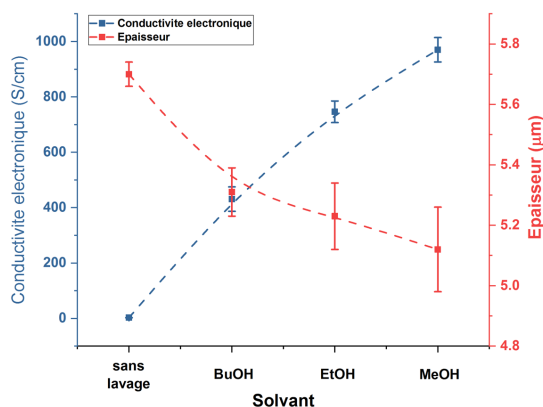


Figure 138 : Évolution de la conductivité électronique et de l'épaisseur d'électrodes de PEDOT :PSS après un traitement via un alcool

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des PLI Cx :

Les procédures décrites ci-dessous sont données pour la synthèse du PLI C4 puis du PLI vinylimidazolium selon une procédure analogue à celle reportée par Ponkratov *et al.* pour la synthèse du PLI C1 [228].

Synthèse du poly (1-butyl-3-(oxiran-2-ylméthyl)-1-imidazole-3-ium-co-oxyde d'éthylène) chlorure (PLI C4/Cl) :

Dans un premier temps, 4,00 g (29,2 mmol) de poly(épichlorohydrine-co-oxyde d'éthylène) (C2000XL) sont solubilisés dans 20 mL de DMF anhydre à 80 °C pendant trois heures. À cette solution sont ajoutés 10 équivalents du dérivé imidazole considéré préalablement distillé soit, ici, le 1-butylimidazole (36g ; 290,2 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 90 °C pendant 55 h afin de réaliser la N-alkylation du C2000XL. Après 55h, la solution est précipitée goutte à goutte dans cinq fois plus d'acétone (240 mL). Le précipité résultant est ensuite lavé vigoureusement trois fois avec de l'acétone puis séché à 30 °C sous vide dynamique pendant deux heures.

Masse théorique = 7,6 g ; masse expérimentale = 6,7 g ; η = 88 %.

Synthèse du poly (1-butyl-3-(oxiran-2-ylméthyl)-1-imidazole-3-ium-co-oxyde d'éthylène) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (PLI C4/TFSI):

L'intermédiaire précédent (6,7 g ; 25,7 mmol) est ensuite solubilisé dans un minimum d'eau permutée (70 g H₂O). L'échange des contre-ions chlorure en bis(trifluorométhylsulfonyl)imide a lieu en précipitant goutte à goutte cet intermédiaire dans une solution aqueuse contenant 2 équivalents (51,3 mmol) de LiTFSI (14,7 g de LiTFSI dans 36 mL H₂O). Le PLI C4 résultant est lavé cinq fois avec de l'eau permutée puis séché pendant une heure à 70 °C. Le PLI est ensuite solubilisé dans un volume minimum d'acétone (30 mL) puis précipité à nouveau dans 300 mL d'eau permutée.

Enfin, le PLI est de nouveau solubilisé dans un volume minimum d'acétone puis évaporé à température ambiante pendant plusieurs heures. Enfin, le PLI C4 est complètement séché à 80 °C sous vide dynamique jusqu'à masse constante.

Masse théorique = 13,04 g ; masse expérimentale = 10,7 g ; η = 82 %.

Synthèse PLI vinylimidazolium :

Le PLI vinylimidazolium a été synthétisé selon un procédé similaire à celui des PLI Cx décrit ci-dessus. Brièvement, 4g de C2000XL sont solubilisés dans 20 mL de DMF anhydre à 80 °C pendant trois heures. À cette solution sont ajoutés 10 équivalents de vinylimidazole (27 g ; 290,2 mmol) et 8 % en masse d'hydroquinone

Partie expérimentale

(vs. PLI) afin d'éviter une réticulation des fonctions vinyliques. Après 48 h à 80 °C, le milieu réactionnel est filtré, précipité dans l'acétone, lavé puis séché.

Masse théorique = 6,67 g ; masse expérimentale = 4,87 g ; η = 73 %.

Enfin, l'étape d'échange du contre-ion prend part dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus pour les PLI Cx.

Masse théorique = 10,1 g ; masse expérimentale = 7,87 g ; η = 78 %.

La Figure 139 représente le spectre RMN ^1H du PLI vinylique. La présence et l'intégration des pics à 5,5 et 6,0 ppm confirme la présence de la quasi-totalité des fonctions vinyliques, chacun intégrant pour environ un proton.

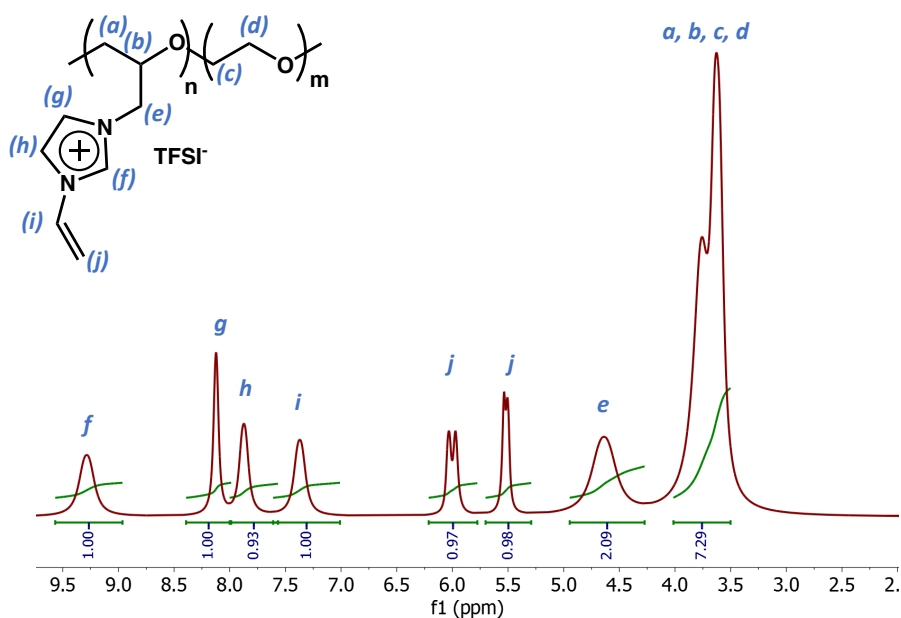


Figure 139 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone d^6 du PLI vinylimidazolium

Synthèse des semi-RIP PEO / PLI Cx :

Les semi-RIP PEO / PLI Cx ont été synthétisés par voie *in situ* séquentielle. Quel que soit le *ratio* PEO / PLI, le rapport massique PEO + PLI : cyclohexanone est gardé constant et égal à 1 : 1,5. Par ailleurs, la composition du réseau PEO a également été gardée constante à 75 % de PEGM + 25 % de PEGDM. Enfin, le PCDH a toujours été ajouté à hauteur de 3 % en masse vis à vis de la masse des précurseurs du réseau de PEO (m PEGM + m PEGDM).

Partie expérimentale

Dans une expérimentation typique dans laquelle un semi-RIP 60 % PEO / 40 % PLI Cx voudrait être synthétisé, le PLI Cx est préalablement solubilisé dans la cyclohexanone (1 : 3,75 en masse) pendant au moins 72 h à température ambiante afin d'obtenir une solution homogène ayant une concentration massique de 21 % en PLI Cx. Pour 1 g de solution de PLI Cx dans la cyclohexanone, lui sont ajoutés 0,31 g de précurseurs du réseau de PEO (0,23g PEGM + 0,08g PEGDM). Ce mélange est d'abord agité à température ambiante pendant 15 min puis 9,3 mg de PCDH y sont ajoutés et la solution est à nouveau agitée durant 15 min. Suite à cela, l'oxygène dissout est éliminé *via* un bullage en argon pendant 30 min. Dans le cas où des films épais voudraient être élaborés, la solution est répartie entre deux plaques de verre munies d'un joint de Teflon de 250 μm d'épaisseur. Le moule est ensuite placé dans une étuve préchauffée à 50 °C pendant trois heures puis une heure à 80 °C. Pour finir, les membranes sont séparées de leur moule et séchées sous vide dynamique à 80 °C afin d'éliminer la cyclohexanone et en présence d'hémipentaoxyde de phosphore (P_2O_5) afin de capter d'éventuelles traces d'eau. Après séchage, des films ayant une épaisseur d'environ 220 μm sont obtenus.

Dans le cas où des couches minces voudraient être synthétisées, la solution est directement déposée par induction centrifuge sur le substrat adéquat après le bullage en argon. Ceux-ci sont ensuite placés sur des plaques préchauffées à 50 °C dans une enceinte sous un flux dynamique d'argon. Après trois heures à 50 °C puis une heure à 80 °C des films minces secs sont directement obtenus.

Synthèse d'un co-réseau à base du PLI vinylimidazolium :

Les co-réseaux PEO / PLI v. (Figure 140) ont été élaborés selon le procédé suivant. Le PLI v. est d'abord pré-solubilisé dans le DMF (1 :6 en masse) pendant 96 heures. À cette solution contenant une masse connue de PLI v. est ajoutée la quantité désirée de précurseurs du réseau PEO (75 % PEGM + 25 % PEGDM). Ce mélange est agité à température ambiante pendant 15 min puis 3 % en masse de PCDH (vs. PLI + PEO) y sont ajoutés et la solution est de nouveau agitée pendant 15 min. Enfin, l'oxygène dissout est éliminé *via* un bullage en argon pendant 30 min et la polymérisation prend part dans un moule en verre hermétique (films épais) ou dans une enceinte sous un flux dynamique d'argon (dépôt par induction centrifuge, couches minces).

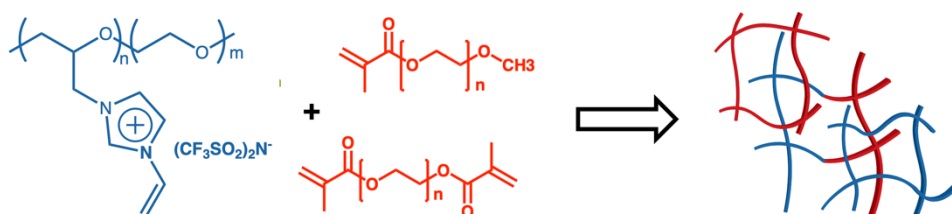


Figure 140 : Représentation schématique d'une architecture de type co-réseau en présence d'un PLI vinylimidazolium (bleu) et de précurseurs du réseau PEO (rouge) (75% PEGM + 25% PEGDM)

La Figure 141 représente l'évolution du module de conservation du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction dans le cas de la synthèse d'un co-réseau PEO / PLI v.

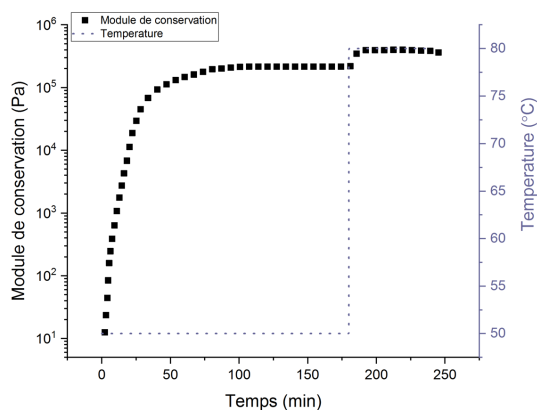


Figure 141 : Évolution du module de conservation d'un co-réseau PEO / PLI v. (60/40) en fonction du temps et de la température appliqués

Comme dans le cas des semi-RIP PEO / PLI Cx (chapitre 3), le module de conservation augmente progressivement durant la première heure de synthèse à 50 °C avant d'atteindre un premier plateau vers 0,25 MPa. Cependant, lors de l'augmentation de la température de 50 à 80 °C (deuxième partie de synthèse), le module de conservation augmente encore et atteint environ 0,5 MPa. Les valeurs de module atteignant des valeurs plateau lors de l'étape de post-cuisson à 80 °C, cela laisse suggérer qu'un maximum de conversion des fonctions méthacrylate est atteint.

Par ailleurs, la réticulation du réseau de PEO et du PLI v. a été vérifiée *via* un extracteur solide/liquide sous pression et a montré des taux d'extractibles inférieurs à 4 %, quel que soit le réseau considéré.

Mesure de la conductivité ionique :

Toutes les mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur des échantillons séchés à 80 °C sous vide dynamique en présence de P₂O₅. Ceux-ci ont ensuite été conservés à température ambiante dans une cloche sous vide statique afin d'éviter une reprise en eau provenant de l'humidité relative ambiante. Avant une mesure, les échantillons sont sortis de la cloche puis placés entre deux électrodes d'or et le montage est ensuite soumis à un flux dynamique d'argon pendant cinq minutes. Le montage est ensuite gardé sous argon grâce à une garde et les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte (Figure 142).

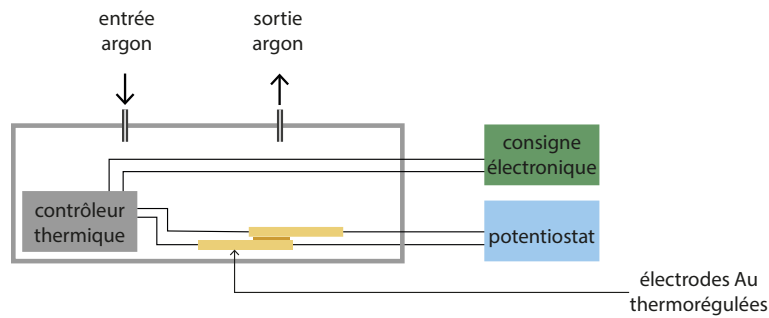


Figure 142 : Représentation schématique du montage expérimental de mesure de la conductivité ionique

La conductivité ionique des échantillons a été calculée *via* des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) grâce à un potentiostat VSP 150 (Biologic SA). Les échantillons sont soumis à une perturbation sinusoïdale de voltage E et une pulsation ω (en rad/s) avec $\omega = 2\pi f$ (avec f la fréquence en Hz). L'amplitude de perturbation a été fixée à $E = 100$ mV pour une fréquence variant de 300 mHz à 500 KHz. La conductivité ionique est alors calculée suivant l'équation suivante :

$$\sigma (S/cm) = \frac{e}{Z * S}$$

Dans cette équation, e est l'épaisseur de l'échantillon en cm, S sa surface en cm^2 et Z la partie réelle de l'impédance complexe.

Pour chaque température, trois mesures sont réalisées et, entre chaque mesure à des température différentes, 20 minutes sont nécessaires afin de laisser le système s'équilibrer en température.

Mesure de la conductivité électronique :

La conductivité électronique caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le libre déplacement des charges électriques. Dans ce travail, celle-ci a systématiquement été calculée *via* une mesure 4 bandes (Figure 143). Grâce à un potentiostat VSP-150, plusieurs créneaux de faible courant sont imposés dans la paire d'électrodes extérieure et une différence de potentiel est mesurée entre les paires d'électrode intérieures. L'utilisation de 4 pointes permet de minimiser les résistances parasites (résistance des fils, de contact, etc.).

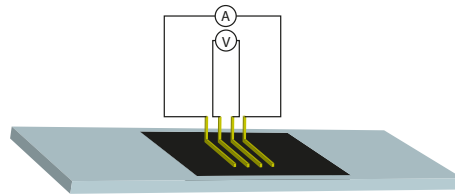


Figure 143 : Représentation schématique du montage de mesure de la conductivité électronique

Pour chaque couple de valeurs I et U de la mesure, la conductivité électronique peut alors être calculée selon l'équation de Smits [464] :

$$\sigma_e = \frac{I}{4,532 * w * U}$$

Dans cette équation, σ_e représente la conductivité électronique (S/cm), I est le courant imposé (A), w est l'épaisseur effective de l'électrode de PCE (cm) et U est la tension mesurée (V).

Mesure de l'épaisseur de couches minces :

L'épaisseur des différentes électrodes de PCE et des membranes semi-RIP élaborées par enduction centrifuge a été mesurée grâce à un profilomètre Dektak 150 (Veeco).

Calcul de la différence de déformation entre les deux électrodes d'un actionneur :

La différence de déformation $\Delta\varepsilon$ (%) entre les deux électrodes des actionneurs a été calculée selon l'équation de Sugino et al. [317] :

$$\Delta\varepsilon = \frac{2Dh}{L_0^2 + D^2}$$

Dans cette équation, D représente le déplacement de l'actionneur entre son état neutre et après l'application d'une différence de potentiel, h représente l'épaisseur de l'actionneur et L_0 la distance entre les contacts électriques et le point de mesure (normalisé à 3 mm dans ces travaux de thèse) (Figure 144).

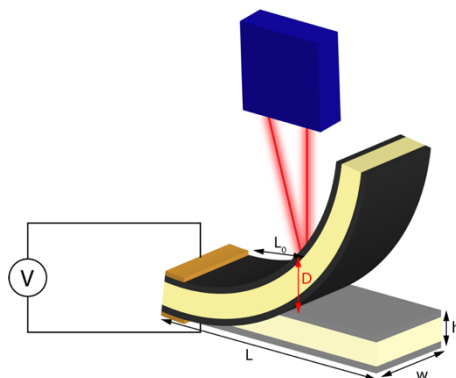


Figure 144 : Représentation schématique de la mesure du déplacement d'un actionneur

Mesures rhéologiques :

Les mesures de rhéologie ont été réalisées grâce à un rhéomètre Anton Paar MCR 301. L'amplitude d'oscillation a été fixée à 1 % pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz. La cinétique de polymérisation est suivie grâce à l'évolution du module de cisaillement G' .

Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

Les mesures de DSC ont été réalisées avec un DSC Q100 TA (TA Instruments) sous un flux d'azote de 50 mL/min. Deux cycles de température (chauffage et refroidissement) sont effectués entre -85 et 150 °C à 20 °C/min. Les valeurs de T_g sont données pour le second cycle.

Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) :

Les études du comportement viscoélastique (DMA) et mécanique (traction) ont été réalisées sur une DMA Q800 (TA Instruments).

Le comportement viscoélastique des matériaux a été étudié en appliquant une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue. En fin d'analyse, différentes valeurs sont obtenues dont le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et l'angle de perte ($\tan \delta$). L'analyse a été menée en tension (déformation de 0,05 % ; pré-tension de 10^{-3} N), à une fréquence de sollicitation de 1 Hz, entre -80 et 150 °C sous air pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min.

Partie expérimentale

Grâce à la DMA Q800, il est également possible de déterminer la tenue d'un matériau aux grandes déformations. L'essai de traction permet de déterminer l'aptitude d'un matériau à se déformer, soumis à un effort variable. L'élongation consiste à appliquer à l'échantillon une force (F) et à mesurer l'allongement (Δl) correspondant afin d'en déduire la contrainte (σ) et la déformation (ϵ).

La contrainte en fonction de la déformation a été mesurée sous air à 25 °C pour une vitesse de traction de 200 %/min et ce jusqu'à leur rupture.

Mesures Karl – Fisher :

La teneur en eau des membranes semi-RIP et des électrodes de PEDOT :PSS a été mesurée *via* un titrateur Karl – Fischer Thermoprep 860 (Metrohm). L'échantillon est placé dans un four et chauffé afin d'évaporer l'eau contenue dans celui-ci et qui est ensuite transférée grâce à un gaz vecteur sec vers une cellule de titrage.

Microscopie à force atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Celui-ci balaye la surface d'un échantillon grâce à une pointe nanométrique positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible et exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre la pointe et l'échantillon afin de cartographier les grandeurs physiques caractéristiques de l'échantillon sondé (adhésion, module, courant, etc.).

L'AFM utilisé est un Bruker Dimension Icon piloté par un Nanoscope V. Toutes les analyses AFM ont été réalisées en mode contact intermittent (tapping). Celui-ci consiste à faire vibrer le levier à sa propre fréquence de résonance avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec l'échantillon, l'amplitude décroît (la fréquence de résonance change) et la rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. Afin de quantifier les propriétés mécaniques de l'échantillon, l'AFM a été utilisé en mode PeakForce Quantitative Nanoscale Mechanical characterization (PF-QNM, Bruker) avec des pointes SCANASYST-AIR ($k = 0,4 \text{ N/m}$) préalablement calibrées sur du silicium puis du PDMS standardisé (Bruker).

Mesures de la taille des particules et du potentiel zeta :

Ces mesures ont été réalisées avec un zetazizer nano ZS (Malvern Instrument). Les mesures ont toutes été réalisées à 25 °C et des créneaux de +/- 200 V ont été appliqués afin de déterminer le potentiel zeta.

Procédure de silanisation :

Les substrats ont préalablement été nettoyés à l'acétone puis séchés. Ils ont ensuite été placés dans un dessiccateur en présence de quelques millilitres de tétraméthylsilane (TMS). Le dessiccateur a ensuite été mis sous vide dynamique pendant 2 min puis laissé sous vide statique pendant 24h. Après 24h, le robinet du dessiccateur est relié à un piège d'acide chlorhydrique et le dessiccateur est remis à pression atmosphérique. Les substrats en verre ont ensuite été nettoyés avec de l'alcool isopropylique puis rincés à l'eau ce qui permet par ailleurs de vérifier l'efficacité de la silanisation (surface hydrophobe).

Procédure de nettoyage UV/O3 :

Ce type de nettoyage permet d'éliminer une grande variété de contaminants présents à la surface d'un substrat. Dans cette optique, les substrats ont préalablement été nettoyés à l'acétone puis séchés et ont ensuite subi 30 min de traitement dans un Jelight UVO 144AX.

Caractérisations des micro-actionneurs :

Les mesures de module des micro-actionneurs, de force développée et l'application d'une contrainte aux micro-actionneurs ont été réalisées à l'aide d'un système micro-robotique FT-RS1002 (Femtotools) et une sonde de détection de micro-force FT-S1000 (Femtotools) (Figure 145).

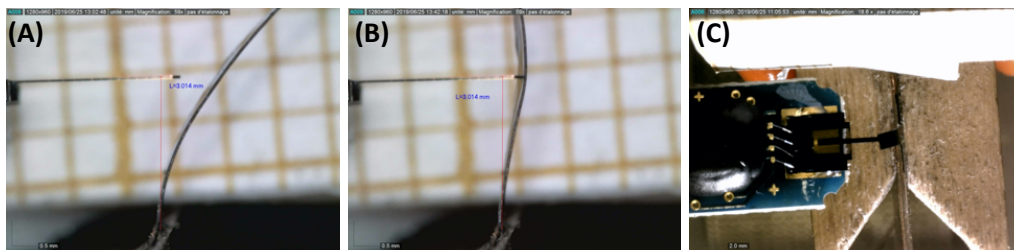


Figure 145 : Photos illustrant les mesures de force développée ou de capteur de déformation d'un micro-actionneur avec (A) et (B) vue de profil et (C) vue de haut

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) sont des candidats prometteurs pour le développement de systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) souples grâce à leur capacité à changer de dimension en réponse à une stimulation électrochimique, mais aussi de générer un signal électrique suite à une stimulation mécanique. Ces polymères électroactifs nécessitent cependant pour fonctionner la présence d'une source d'ions, généralement sous la forme d'une phase électrolytique liquide, pouvant limiter leur champ d'application. Ce travail de thèse décrit le développement et la caractérisation de micro-actionneurs/capteurs électrochimiques *tout-solides* via l'utilisation de polymères liquides ioniques (PLI).

Dans une première partie, une preuve de concept d'actionneurs ioniques *tout-solides* a été apportée sur des dispositifs tricouches modèles d'épaisseur élevée ($\approx 180 \mu\text{m}$) et assemblés manuellement. Des électrodes composites de PCE+PLI hautement conductrices et autosupportées ont été tout d'abord synthétisées par polymérisation en phase vapeur. Ces électrodes ont ensuite été reportées de part et d'autre d'une membrane PLI polyimide et combinant une conductivité ionique élevée et de bonnes propriétés mécaniques. Deux familles d'actionneurs tricouches ont été élaborées selon que les électrodes soient à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ou de polypyrrole (PPy) et les performances en actionnement de ces deux familles ont été caractérisées.

Dans une deuxième partie, une nouvelle famille de membranes conductrices ioniques a été synthétisée. Pour cela, un PLI linéaire a été associé à un réseau poly(oxyde d'éthylène) (PEO) au sein d'une architecture de type réseau semi-interpénétré (s-RIP). Les caractérisations mécaniques et ioniques de ces membranes ont montré que pour un ratio 60/40 PEO/PLI une véritable synergie des propriétés mécaniques et ioniques de chacun des partenaires était obtenue avec des conductivités ioniques pouvant atteindre 8.10^{-5} S/cm et une élongation à la rupture supérieure à 100%. De plus, ces membranes PEO/PLI ont pu être mise en forme par enduction centrifuge, permettant ainsi l'obtention de couches minces avec une épaisseur inférieure à $15 \mu\text{m}$ et leur utilisation ultérieure dans l'élaboration de micro-actionneurs.

La troisième partie de ce travail décrit l'élaboration et la caractérisation de micro-actionneurs *tout-solides* ($\approx 30 \mu\text{m}$). Pour cela, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :poly(styrène sulfonate) (PEDOT :PSS) a été choisi comme matériau d'électrode et modifié *via* l'ajout d'un dopant secondaire (LiTFSI) afin d'améliorer les propriétés électriques et électrochimiques des électrodes résultantes. Ces électrodes optimisées ont ensuite été combinées au sein de structures tricouches avec les membranes s-RIP PEO/PLI par une méthode d'empilement/polymérisation, compatible avec les procédés microsystèmes. Ces dispositifs électroactifs *tout-solides* de faible épaisseur ont par la suite été micro-dimensionnés par ablation LASER et caractérisés. Les résultats obtenus ont démontré que l'utilisation d'électrodes de PCE et de membranes à base de PLI hautement conductrices permettait d'obtenir des performances d'actionneur et de capteur équivalentes à celles de systèmes similaires contenant une phase électrolytique liquide.

Ces travaux de thèse démontrent donc l'élaboration d'actionneurs ioniques *tout-solides* à base de PCE et de PLI présentant des performances électromécaniques élevées. Ces dispositifs ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de MEMS flexibles.

Electronically conducting polymers (ECP) are promising candidates for the development of flexible microelectromechanical systems (MEMS) due to their ability to change dimensions in response to electrochemical stimulation, but also to generate an electrical signal following mechanical stimulation. However, these electroactive polymers require the presence of an ion source, generally in the form of a liquid electrolyte phase, which can limit their range of applications. This work describes then the development and characterizations of all-solid-state electrochemical micro-actuators / sensors using polymeric ionic liquids (PIL).

As a first step, a proof of concept of all-solid-state ionic actuators has been provided on manually assembled trilayer thick devices ($\approx 180 \mu\text{m}$). Highly conductive and self-supporting ECP+PIL composite electrodes were first synthesized by vapor phase polymerization. These electrodes were then transferred to either side of a polyimide PIL membrane and combining high ionic conductivity and good mechanical properties. Two families of trilayer actuators were developed according to whether the electrodes were based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) or polypyrrole (PPy). The actuation performances of these two ECP have been evaluated and compared.

In a second part, a new family of ionic conducting membranes was synthesized. For this, a linear PLI was associated with a poly(ethylene oxide) (PEO) network within a semi-interpenetrating network architecture (s-IPN). The mechanical and ionic characterizations of these membranes showed that for a 60/40 (PEO/PLI) ratio, a true synergy of the mechanical and ionic properties of each partner was obtained with ionic conductivities up to $8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ and an elongation at break greater than 100 %. In addition, these PEO/PLI membranes could be obtained by spin-coating, thus allowing to obtain thin layers with a thickness lower than $15 \mu\text{m}$ and their subsequent use in the fabrication of micro-actuators.

The third part of this work describes the development and characterizations of all-solid-state micro-actuators ($\approx 30 \mu\text{m}$). For this, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :poly(styrene sulfonate) (PEDOT :PSS) was chosen as electrode material and modified by the addition of a secondary dopant (LiTFSI) to improve the electrical and electrochemical properties of the resulting electrodes. These optimized electrodes were then used to fabricate trilayer structures with the s-IPN PEO/PLI membranes by a stacking / polymerization method, compatible with microsystem processes. These thin, all-solid-state electroactive devices were then micro-dimensioned by LASER ablation and characterized. The results showed that the use of ECP electrodes and highly conductive PLI-based membranes resulted in actuators and sensors with performances equivalent to similar systems containing a liquid electrolyte phase.

This thesis work thus demonstrates the development of all-solid-state ECP and PLI based ionic actuators with high electromechanical performances. These devices open promising prospects for the development of flexible MEMS.