



**HAL**  
open science

# Molécules et polymères p-conjugués : De la synthèse à l'intégration dans des dispositifs fonctionnels

Xavier Sallenave

## ► To cite this version:

Xavier Sallenave. Molécules et polymères p-conjugués: De la synthèse à l'intégration dans des dispositifs fonctionnels. Chimie. CY Cergy Paris Université, 2019. <tel-04411495>

**HAL Id: tel-04411495**

**<https://hal.science/tel-04411495v1>**

Submitted on 23 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.



Distributed under a Creative Commons CC0 1.0 - Universal - International License

**CY Paris Cergy Université**



Manuscrit présenté en vue de l'obtention du

**Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR)**

Discipline : Chimie

Par

**Xavier Sallenave**

**Ecole doctorale Sciences et Techniques**

Année universitaire 2019-2020



## Table des matières

Chapitre 1 : Curriculum Vitae	5
1.1. Etat civil	7
1.2. Formation universitaire et diplômes	8
1.3. Expériences professionnelles	8
1.4. Projets de recherche	9
1.5. Fonctions administratives et collectives	9
1.6. Activités d'encadrement	9
Chapitre 2 : Activités de recherche	11
2.1. Introduction	13
2.2. Ingénierie moléculaire et supramoléculaire (2000-2008)	15
2.3. Molécules pi-conjuguées pour application photovoltaïque hybride	27
2.4. Dispositifs électrochromes à signature dans le visible	39
2.5. Surfaces à mouillabilité photo-contrôlable	69
2.6. Conclusion générale et perspectives de recherches	79
2.7. Références bibliographiques	93
Chapitre 3 : Production scientifique	97
3.1. Publications	99
3.2. Communications	101



Chapitre 1

# Curriculum Vitae

---



## 1.1. ETAT CIVIL

---

Nom patronymique : SALLENAVE

Prénom : Xavier

Date et lieu de naissance : 3 février 1978 (41 ans), Bayonne (64)

Nationalité : Française

Situation familiale : Concubinage, 3 enfants

Adresse personnelle : 18 rue de la Fontaine du Regard  
95300 Ennery

N° de téléphone : 06.34.24.57.43

Adresse professionnelle : Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces  
(LPPI), Université de Cergy-Pontoise  
5, mail Gay-Lussac  
Neuville-sur-Oise  
95031 Cergy-Pontoise  
e-mail : [xavier.sallenave@u-cergy.fr](mailto:xavier.sallenave@u-cergy.fr)  
Tél : 01.34.25.70.21

Situation actuelle : Maître de Conférences, 33<sup>ème</sup> section, 7<sup>ème</sup> échelon

## 1.2. FORMATION UNIVERSITAIRE et DIPLOMES

---

- **2000/2003** Thèse de doctorat en chimie organique (Université Bordeaux 1) : « 2H-chromènes à propriétés complexantes : synthèse et caractérisation d'assemblages photo-induits »  
Direction : Pr. Jean-Luc Pozzo - Dr. Jean-Pierre Desvergne  
Soutenue le 14 novembre 2003 (Mention très honorable)
- **1999/2000** DEA SMPM, Université Bordeaux 1, mention Bien
- **1998/1999** Maîtrise de Chimie, Université Bordeaux 1, mention Bien
- **1997/1998** Licence de Chimie, Université Bordeaux 1, mention Assez Bien
- **1995/1997** DEUG A, Université Bordeaux 1, mention Assez Bien

## 1.3. EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

---

- **2008-** Maître de Conférences, LPPI, Université de Cergy-Pontoise (France)
- **2006/2008** Stage postdoctoral, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), équipe " Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés "  
Sujet : " Réseaux conducteurs électroniques à partir de molécules ou polymères fonctionnels "  
Directeurs : Pr. J.-P. Lère-Porte et Dr O. Dautel
- **2004/2006** Stage postdoctoral, Université de Montréal, Montréal (Canada)  
Sujet : " Polymères supramoléculaires amphiphiles à chaînes latérales présentant des propriétés cristallines liquides "  
Directeur : Pr. G. Bazuin
- **2003-2004** Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER),  
Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV), Univ Bordeaux 1  
Sujet : " Synthèse de dérivés glucosamine comportant un ammonium quaternaire et étude de leur activité anti-bactérienne "  
Directeur : Pr. S. Grelier
- **2000-2003** Doctorat de chimie organique, Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO), Université Bordeaux 1
- **1999-2000** DEA, Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO), Université Bordeaux 1  
Sujet : « Photopolymérisation par catalyse supramoléculaire »  
Directeur : Dr D. Bassani

#### 1.4. PROJETS DE RECHERCHE

---

**2020/2022** : Projet " Matériaux hybrides photo-stimulables " : INEX - Université de Cergy-Pontoise

**2019/2022** : Projet " Fibres textiles électrochromes " : Direction Générale de l'Armement (DGA)

**2016/2020** : Projet " Programme d'étude amont (PEA) ORION " : Direction Générale de l'Armement (DGA)

**2014/2017** : Projet " Dispositifs électrochromes à architecture superposée " : Direction Générale de l'Armement (DGA)

**2012/2016** : Projet " Programme d'étude amont (PEA) CAMELEON " : Direction Générale de l'Armement (DGA)

**2010/2014** : Projet " Cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées " : ANR FMOCSOLE

#### 1.5. FONCTIONS ADMINISTRATIVES ET COLLECTIVES

---

- Co-organisateur des séminaires du laboratoire 2009 – 2015.
- Responsable fonctionnement et maintenance d'appareillage (ultra-sons, distillation et solvants anhydres, séchage sous vide) 2008 – présent.
- Assistant de prévention sécurité 2012 - présent.
- Gestionnaire de l'inventaire produits chimiques du laboratoire 2012 – 2018
- Coordinateur achat produits chimiques et petits matériels 2016 – 2018.
- Membre du comité d'organisation des congrès internationaux IPOE 2017 et IPOE 2019.

#### 1.6. ACTIVITES D'ENCADREMENT

---

##### **+ Post-doctorants et ingénieurs :**

- **Thanh-Tuan Bui** (09-2012 à 08-2013) : Financement ANR FMOCSOLE, co-encadrement avec F. Goubard

*Transporteurs de trous à base de triphénylamine et carbazole pour cellules hybrides à colorant*

- **Antoine Vacher** (01-2013 à 12-2013) : PEA Caméléon avec P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot

*Synthèse de polymères magenta pour les dispositifs électrochromes dans le visible*

- **Damien Thirion** (01-2013 à 08-2014) : PEA Caméléon avec P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot

*Synthèse de polymères cyan pour les dispositifs électrochromes dans le visible*

- **Huang N'Guyen** (09-2014 à 08-2015) : PEA Caméléon avec P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot

*Polymères conducteurs achromatiques sur une large gamme de potentiels électrochimiques*

- **Sébastien Fagour** (03-2016 à 02-2017) : SADAL Engineering avec P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot

*Dispositifs électrochromes multi-pixels et pilotage électrochimique pulsé*

- **Cyril Périé** (03-2018 à 02-2019) : PEA ORION avec P.-H. Aubert, F. Vidal  
*Optimisation de l'architecture de dispositifs trichromatiques sur substrat de verre*
- **Vincent Roumégoux / Bérénice Duret** (01-2019 - présent) : PEA ORION avec P.-H. Aubert, F. Vidal  
*Réalisation d'un démonstrateur de 100 afficheurs trichromatiques superposés*

#### **+ Thèse de doctorat**

- **Noura Métri** (Thèse soutenue le 30 septembre 2011) - Co-encadrement avec L. Beouch, C. Plesse et F. Goubard.  
*Molécules  $\pi$ -conjuguées à cœur triphénylamine dans les dispositifs photovoltaïques hybrides*
- **Sarah Taleb Dekordi** (Thèse soutenue le 20 janvier 2015) avec F. Goubard  
*Stabilisation de dispositifs photovoltaïques organiques par réseaux semi-interpénétrés de polymères*
- **Sébastien Fagour** (Thèse soutenue le 25 février 2016) avec P.-H. Aubert, F. Vidal et C. Chevrot  
*Elaboration de dispositifs électrochromes organiques pour le camouflage adaptatif d'engins terrestres*
- **Clément Ernest** (Thèse soutenue le 19 décembre 2017) avec P.-H. Aubert, F. Vidal et C. Chevrot  
*Dispositifs électrochromes à architecture superposée pour le camouflage adaptatif dans le visible*
- **Emilie Dauzon** (début de thèse : octobre 2016) avec C. Plesse et F. Goubard,  
*Cellules solaires tout organique étirables* (collaboration avec Dr A. Anassian, KAUST, South Arabia)

#### **+ Stages de Master 2 :**

- **2008/2009** : Rukshala Anton (Co-encadrement avec P.-H. Aubert) - *Réalisation de couches sensibles appliquées aux capteurs à base de polymères conducteurs et études de leurs réponses en environnements moisiss*
- **2009/2010** : Lei Zhang - *Polymères réticulables à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT)*
- **2012/2013** : Seydina Kébé (avec P.-H. Aubert) - *Synthèse de copolymères alternés à base d'unités ProDOT*
- **2013/2014** : Gwendoline Petroffe (avec S. Péralta) - *Les surfaces à mouillabilité modulable*
- **2015/2016** : Mélanie Springhetti (avec S. Péralta) - *Elaboration de systèmes photo-actifs avec des temps de commutation rapides*
- **2016-2017** : Anne-Sophie Vaillard (avec S. Péralta) - *Elaboration de substrats hybrides à mouillabilité photo-contrôlable*
- **2017-2018** : Sarah Bensamdi (avec S. Péralta) - *Nouveaux dérivés azobenzène pour la réalisation de surfaces photo-actives*
- **2018/2019** : Edwin Bumenn - *Elaboration et fabrication d'afficheurs électrochromes trichromatiques sur substrat souple*

Chapitre 2

# **Activités de recherche**

---



## 2.1. Introduction

Ce mémoire présente de façon synthétique les principaux axes de recherche que j'ai développé depuis une vingtaine d'années dans le domaine des systèmes  $\pi$ -conjugués et leurs applications. Mon parcours se caractérise par une approche pluridisciplinaire qui m'a amené à développer plusieurs domaines de compétence concernant :

- L'ingénierie moléculaire et macromoléculaire d'entités  $\pi$ -conjuguées,
- Leurs caractérisations physico-chimiques et électroniques,
- L'intégration et certaines utilisations dans des dispositifs fonctionnels.

Mon parcours recherche a débuté lors d'un stage de DEA au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO) de l'Université de Bordeaux 1 sous la direction du Dr. Dario Bassani. Ce travail a été l'occasion d'appliquer les concepts de la chimie supramoléculaire au contrôle régio-sélectif et à l'effet catalytique de réactions photochimiques de dimérisation [2+2]. J'ai ainsi pu découvrir la synthèse multi-étapes menant à des molécules dérivées de mélamine ou d'acide barbiturique. Le contrôle de leur association par liaisons hydrogène a permis d'obtenir des récepteurs supramoléculaires de bases nucléiques de l'ADN.

Fort de cette première expérience recherche réussie, j'ai décidé de m'orienter vers une thèse sur des composés photochromes, dans le même laboratoire, sous la direction du Pr. Jean-Luc Pozzo et du Dr. Jean-Pierre Desvergne. J'ai ainsi pu entreprendre la synthèse de composés chroméniques (largement étudiés et utilisés dans le domaine de l'optique ophtalmique) afin de leur conférer des propriétés de reconnaissance moléculaire. Deux applications ont été examinées au cours de ce projet : la formation de récepteurs par liaisons hydrogène photo-modulables et le contrôle des propriétés de gélification d'organogels avec le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La fragilité réactive de ces molécules a orienté l'ingénierie moléculaire vers des méthodes de "chimie douce".

J'ai eu l'occasion après ma thèse d'effectuer une année d'ATER au Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV) de l'Université de Bordeaux sous la direction du Pr. Stéphane Grelier. En plus d'une expérience en enseignement, j'ai travaillé sur de nouveaux carbohydrates (sucres) pour une application d'agents antibactériens d'origine naturelle.

Désireux par la suite de trouver la bonne opportunité pour compléter mes compétences dans un laboratoire à l'étranger, je suis parti effectuer un premier stage postdoctoral à l'Université de Montréal dans le groupe du Pr. Géraldine Bazuin. J'ai ainsi pu utiliser mon savoir-faire en chimie de synthèse pour acquérir et travailler sur des systèmes macromoléculaires, afin d'élargir mon expertise vers le domaine des matériaux. En gardant la composante de chimie supramoléculaire, j'ai développé des polymères amphiphiles à chaînes latérales présentant des propriétés cristallines liquides.

De retour en France, j'ai réuni mes compétences en chimie de synthèse à celles acquises sur les polymères pour les appliquer à la conception de matériaux semi-conducteurs organiques. J'ai intégré le groupe de recherche "Architecture Moléculaire et Matériaux Nanostructurés" de l'ENSC de Montpellier sous la direction du Pr. Jean-Pierre Lère-Porte et du Dr. Olivier Dautel. Ce nouveau challenge m'a permis de développer des systèmes réticulables par procédé sol-gel

pour des applications de matériaux électroluminescents organiques (phénylène - vinylène) ou de cellules solaires tout organique (polythiophène dérivé du P3HT).

Cette dernière expérience a conforté mes choix et mes envies de poursuivre dans ce domaine des matériaux pour l'optoélectronique que j'ai pu mettre à profit par la suite au Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI). J'ai été recruté en septembre 2008 à l'Université de Cergy-Pontoise dans l'équipe d'accueil EA 2528 dirigée par le Pr. Claude Chevrot pour travailler sur la thématique des matériaux  $\pi$ -conjugués. Dans un premier temps, j'ai consacré mes recherches à la synthèse et la caractérisation de matériaux polymères pour le photovoltaïque. Il s'agissait de développer des systèmes donneur-accepteur réticulables séquentiellement pour former des réseaux interpénétrés de polymères (RIP) limitant ainsi la ségrégation de phases entre les deux partenaires, cette dernière étant responsable de la baisse de performances (vieillessement) des cellules au cours du temps. Dès ma seconde année, je me suis également investi dans le domaine des cellules hybrides à colorant (DSSC). J'ai participé à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux verres moléculaires  $\pi$ -conjugués utilisés comme transporteurs de trous dans ces cellules solaires.

En 2012, grâce au concours d'un contrat industriel, j'ai intégré une thématique sur les dispositifs électrochromes. Le LPPI avait acquis précédemment une bonne expertise des dispositifs électro-actifs pour une signature dans l'infrarouge. En parallèle à cette thématique, ce projet proposait d'explorer également le domaine du visible. J'ai donc synthétisé des polymères ou copolymères  $\pi$ -conjugués électrochromes afin d'étudier leurs coordonnées colorimétriques, leur stabilité pour pouvoir ensuite les intégrer dans des dispositifs électro-actifs permettant la reproduction d'une large palette de couleurs. Désireux d'élargir un peu plus mes thématiques de recherche, je travaille également depuis 2014 sur le développement de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Je me sers ainsi de mes connaissances en chimie supramoléculaire et systèmes photochromes acquis pendant ma thèse afin de concevoir des surfaces photo-stimulables sur lesquelles il est envisagé le déplacement d'un liquide.

Avant d'aborder mes principales thématiques de recherche depuis ma nomination au LPPI de l'Université de Cergy-Pontoise, je décrirais brièvement, dans une première partie, les avancées obtenues lors de mes travaux de DEA, de thèse et au cours de mes 2 stages postdoctoraux. Ensuite, la deuxième partie de ce manuscrit sera consacrée à la synthèse, la caractérisation et l'étude de molécules "transporteur de trous" pour une application dans le domaine des cellules photovoltaïques "hybrides" à colorant. La troisième partie abordera la synthèse de polymères  $\pi$ -conjugués pour des applications en électrochromisme dans le visible ainsi que la mise en place de dispositifs d'affichage. Une quatrième partie traitera des principales avancées obtenues sur les surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Je terminerai par une conclusion générale après laquelle je présenterai les projets que je souhaite développer dans les années à venir.

## 2.2. Ingénierie moléculaire et supramoléculaire (2000-2008)

### I) Photo-polymérisation par catalyse supramoléculaire (2000)

Le but de mes travaux de DEA concernait le contrôle de la régio-sélectivité d'une réaction de dimérisation photochimique. De façon générale, les réactions de (photo-)polymérisation se propagent le plus souvent via des centres actifs hautement énergétiques (radicaux, cations, anions) rendant le contrôle de la régio-sélectivité difficile. Une solution proposée est l'utilisation de la chimie supramoléculaire. Il s'agit de combiner un élément photo-actif polymérisable avec des unités de reconnaissance moléculaire [1] qui, à travers des interactions non covalentes spécifiques, permettent de pré-organiser les centres réactionnels dans la géométrie désirée.

Des analogues aux bases nucléiques de l'ADN (dérivés de mélamine et acide barbiturique), donnant des assemblages supramoléculaires par formation de liaisons hydrogène [2], sont ainsi liées à des groupes photo-dimérisables stilbénique (Figure 1). L'association implique la formation de 6 liaisons hydrogène entre chaque sous-unité mélamine ou acide barbiturique au travers de la complémentarité de sites donneur (D) et accepteur (A) [3].

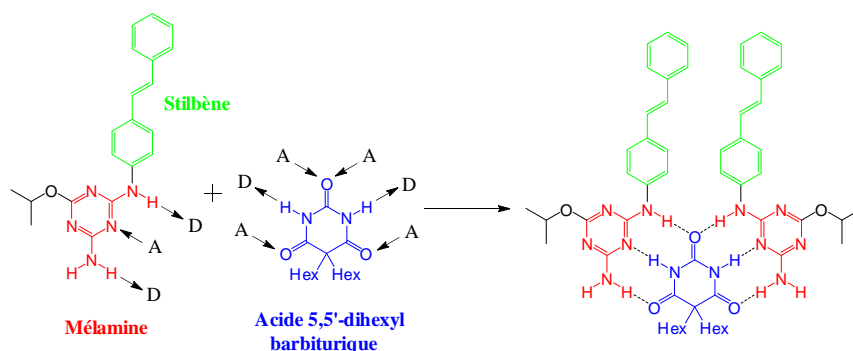


Figure 1 : Association par liaisons hydrogène d'unités mélamine et acide barbiturique.

Ainsi positionnées en vis-à-vis, les unités stilbéniques conduisent, après irradiation à 310 nm, à la formation de dimères (réaction [2+2]). Les différents dimères obtenus (Figure 2) ont été séparés et caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et spectrométrie de masse.

Un effet catalytique et régio-sélectif sur la réaction de photo-dimérisation, par la présence de l'acide barbiturique, a ainsi été mis en évidence par l'augmentation de la proportion (d'un facteur 2,5 à 4) des dimères **b**, **c** et **d** (dimères tête-à-tête endo) et un effet inverse (diminution par 2) pour le dimère **a** (dimère tête-à-queue exo) (Figure 2). Le mécanisme de catalyse par assemblages supramoléculaires est donc en accord avec les structures de dimères formés.

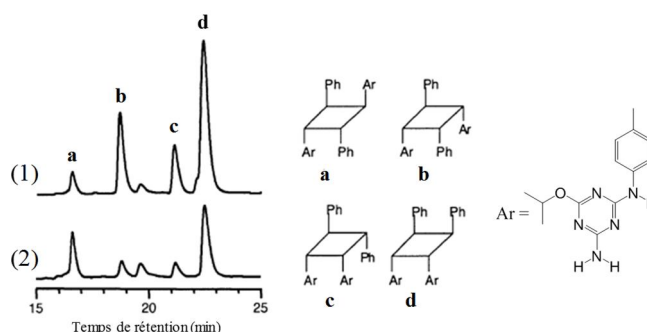


Figure 2 : Zones des chromatogrammes HPLC montrant la formation de photo-dimères en présence (1) et en absence (2) d'acide barbiturique et structures des 4 dimères **a-d** obtenus.

Ces structures en pince présentent des propriétés complexantes grâce aux sites donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ainsi, le dimère **d** a montré une sélectivité d'interaction différente vis-à-vis de 2 bases nucléiques, l'uracile et la thymine. Cette différence s'explique par le nombre de liaisons hydrogène impliquées dans la fixation de chaque base par le récepteur (Figure 3).

En effet, l'uracile peut se lier par 4 liaisons hydrogène à l'intérieur de la pince moléculaire. A contrario, la présence d'un groupement méthyle sur la thymine crée une gêne stérique empêchant l'établissement de la quatrième liaison hydrogène (Figure 3 droite) avec pour conséquence une constante d'association divisée par 2.

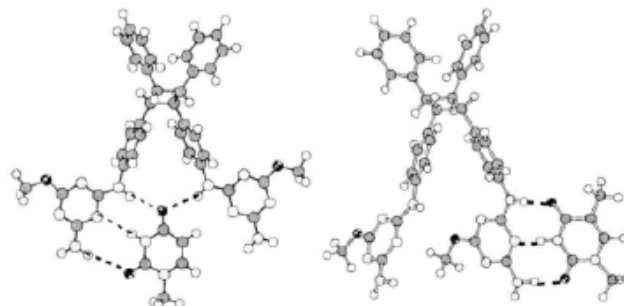


Figure 3 : Structures d'énergie minimale (Modélisation moléculaire) des complexes formés entre le dimère **d** et l'uracile (gauche) ou la thymine (droite)

Ces travaux ont fait l'objet de deux publications : [ACL-26] et [ACL-28]

## II) 2H-chromènes à propriétés complexantes : vers la formation d'assemblages photo-induits (2000-2003)

La démocratisation des lunettes de soleil à transmission variable au début des années 1990 repose entre autres sur le développement de photochromes organiques appartenant aux familles des spiropyranes [4], spiroxazines et chromènes [5]. Leurs développements en optique ophtalmique [6], vérifiés par un nombre très important de brevets, prouvent le grand intérêt manifesté par les industriels de ce secteur. Ces trois familles de composés (Figure 4A) se caractérisent par la présence d'un hétérocycle à 6 chaînons substitué en position 2. Le photochromisme résulte, sous irradiation ultraviolette, de la rupture de la liaison C<sub>sp3</sub>-O des cycles pyraniques ou oxaziniques (Figure 4B) [7].

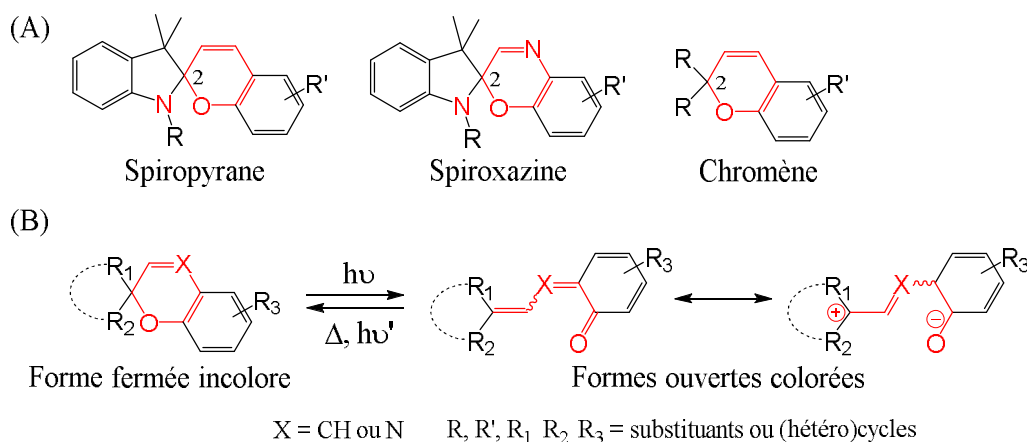
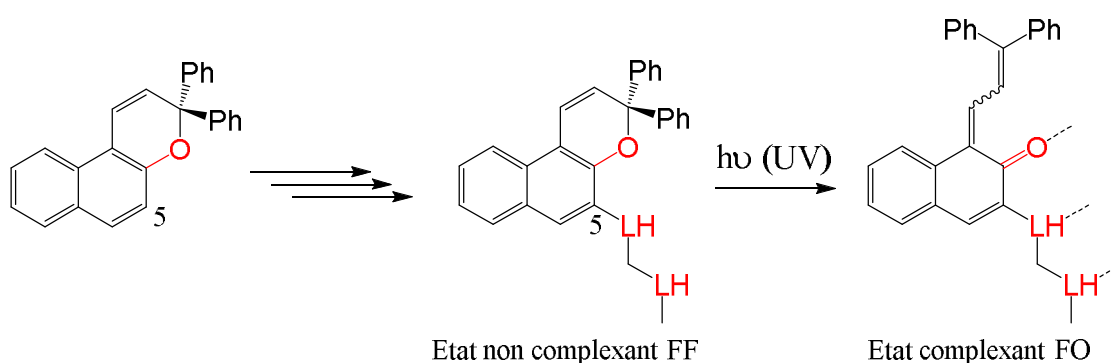


Figure 4 : (A) Structures chimiques des spiropyranes, spiroxazines et chromènes et (B) Equilibre photochromique sous irradiation ultraviolette.

On passe ainsi d'une forme fermée incolore (absorption entre 250 et 380 nm) à une forme ouverte colorée quasiment plane et de plus grande conjugaison (déplacement du spectre optique vers le visible) [8]. L'arrêt de l'irradiation induit la réaction inverse. Cette décoloration est donc un processus thermique (prépondérant) qui peut être complété par une irradiation dans le visible. Mon travail de thèse portait sur l'étude de nouveaux photochromes organiques appartenant à la famille des 2H-chromènes en vue d'une application en chimie supramoléculaire en tant que récepteurs par liaisons hydrogène ou leur incorporation dans des organogels photosensibles.

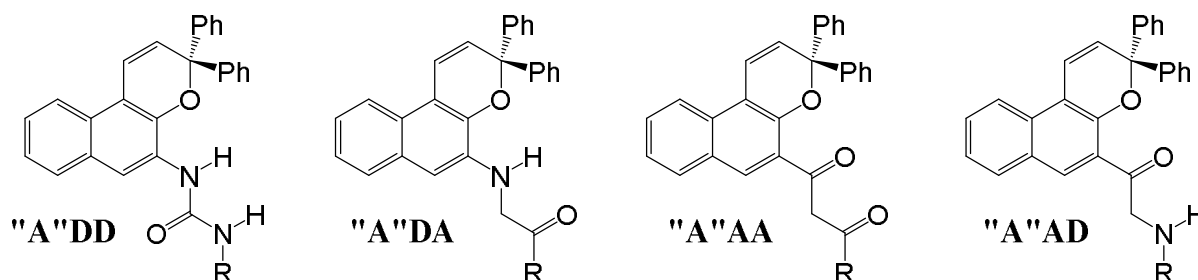
### A) Récepteurs par liaisons hydrogène

Lors de l'irradiation lumineuse sur un composé chroménique (passage d'une forme fermée FF à une forme ouverte FO), l'ouverture du cycle pyrane conduit à la formation d'un groupement carbonyle C=O (Figure 4B), connu pour être un bon accepteur de liaisons hydrogène (LH). La stratégie a donc été de rajouter 2 autres sites donneur ou accepteur de liaisons hydrogène (LH) dans la bonne configuration (substitution en position 5) pour former lors de l'irradiation un réseau complexant de 3 LH (Figure 5).



**Figure 5** : Ajout de groupements donneur ou accepteur de liaisons hydrogène (LH) en position 5 et obtention d'un réseau complexant après irradiation dans l'UV.

Le C=O (accepteur) provenant du pyrane étant fixé, le choix donneur (D) ou accepteur (A) pour les 2 autres groupes permet d'entrevoir plusieurs combinaisons possibles lors de l'ouverture (nommées "A"XX) avec les enchainements : "A"AA, "A"DD, "A"AD et "A"DA. L'accessibilité synthétique (réactifs commerciaux) a permis de sélectionner différentes molécules cibles (Figure 6). La relative fragilité du motif naphtopyrane nous a orienté vers des protocoles expérimentaux doux (température ambiante et milieu faiblement acide ou basique) afin d'éviter la dégradation des composés.



**Figure 6** : Structures moléculaires envisagées comme récepteurs supramoléculaires

Les molécules "A"DD et "A"DA sont par exemple obtenues en une seule étape à partir du 5-aminochromène [9]. Leur caractérisation par spectroscopie UV-visible confirme que ces deux dérivés chroméniques manifestent des propriétés photochromiques à température ambiante [10]. Un réseau potentiel de trois liaisons hydrogène, obtenu lors de l'ouverture du cycle pyrane, valide ainsi le choix porté sur les dérivés chroméniques parmi toutes les familles de photochromes existantes, pour préparer de nouveaux complexants photo-modulables. Les molécules "A"DD et "A"DA ont ensuite été étudiées en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  [11] à basse température (243K), grâce à l'introduction de sondes fluorées (atomes de fluor en position *para* des phényles portés par le cycle pyrane) permettant une grande simplification des spectres obtenus pour les formes ouvertes [12]. Il a ainsi été montré que la molécule "A"DD possédant une fonction urée (choisie pour ses propriétés d'auto-association) forme des agrégats supramoléculaires lorsque le chromène est dans sa forme fermée. Sous irradiation, le C=O photo-généré rentre en concurrence avec le C=O du motif urée entraînant une modification du système d'agrégation. Par ce résultat, il a donc été montré qu'un groupement C=O photo-généré peut être impliqué dans une complexation par liaisons hydrogène. Néanmoins, des tests préliminaires de complexation entre les molécules photochromiques synthétisées et des molécules complémentaires n'ont pas fait apparaître de modifications sensibles des paramètres spectro-cinétiques et en particulier une stabilisation du chromène en forme ouverte.

Une étude similaire a été menée sur un composé bi-photochromique (Figure 7) qui représente un premier exemple de molécules possédant trois sites de liaisons hydrogène et un quatrième (voire un cinquième) pouvant être photo-généré.

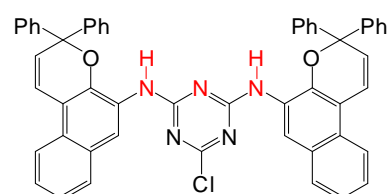


Figure 7 : Bi-photochrome avec un cœur triazine

L'étude de ce composé a ainsi révélé la présence lors de l'irradiation d'espèces complexées mises en évidence par la dépendance en concentration de certains déplacements chimiques caractéristiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ . Cette auto-association intervient pour les espèces mono et bi-ouvertes. Ces structures ouvertes ont été attribuées à des dimères obtenus et stabilisés par auto-complémentarité de quatre liaisons hydrogène et une participation d'empilement  $\pi$  (Figure 8).

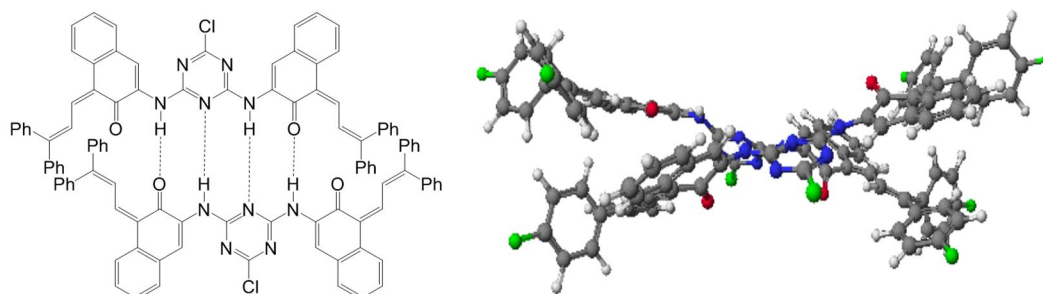


Figure 8 : (gauche) Représentation schématique et (droite) structure d'énergie minimale (modélisation moléculaire) de l'auto-complémentarité avec 4 liaisons hydrogène et empilement  $\pi$

Les molécules "A"AA et "A"AD peuvent être obtenues à partir d'un dérivé chromène avec une fonction carboxyle en position 5 (**Chr-5OMe** : Figure 9). Ce dernier a manifesté un comportement photochromique jamais rencontré à cette époque pour cette famille de composés. En effet, les chromènes sont connus pour revenir rapidement vers leur forme initiale à

température ambiante après l'arrêt de l'irradiation [10]. **Chr-5OMe** montre 2 états stables à température ambiante avec la présence d'un plateau d'absorbance dans le visible (460 nm) correspondant à la moitié de celle obtenue après irradiation (Figure 9). La transformation réversible de l'un en l'autre est réalisée photo-chimiquement en irradiant respectivement dans l'ultraviolet et dans le visible. Ceci est répétable plusieurs fois sans observer de photo-dégradation. Cette molécule, simple d'accès, constitue le premier exemple de photo-interrupteur à base d'entités chromènes.

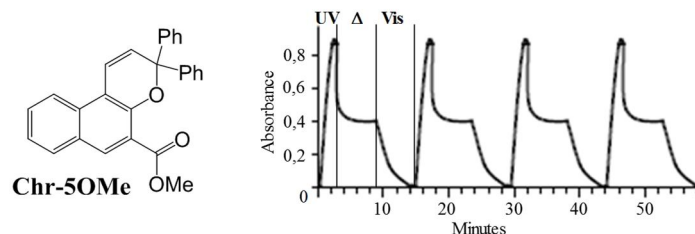


Figure 9 : Evolution de l'absorbance à 460 nm ( $\lambda_{\max}$  de la forme colorée) pour **Chr-5OMe** suivant l'irradiation UV ou visible (Vis) et le retour thermique ( $\Delta$ ).

## **B) Organogels photosensibles**

Dans une seconde approche, l'entité chromène a été greffée sur des molécules dérivant de l'acide *N*-acyl-1, $\omega$ -amino dont les propriétés de gélification de solvants organiques (DMF et DMSO) ont été reportées dans la littérature [13].

Ces molécules présentent la particularité d'avoir une longue chaîne alkyle comme espaceur entre une fonctionnalité terminale acide (sous forme de carboxylate de sodium) et un motif uréthane, amide ou urée (Figure 10). La formation du gel s'explique par la coordination des cations  $\text{Na}^+$  avec les carboxylates et par liaisons hydrogène (uréthane) permettant d'obtenir des agrégats dirigés.

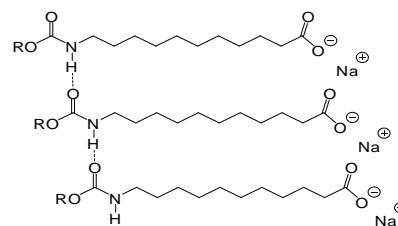


Figure 10 : Empilement de molécules pour former des fibres moléculaires

Les propriétés de gélification étant maintenues en présence de groupements *R* volumineux comme des dendrons ou des adamantanes [13], il est donc envisageable d'incorporer des motifs chromène. Sous irradiation UV, le passage de la forme fermée à la forme ouverte, s'accompagnant d'un important changement structural, peut perturber l'empilement [14].

Différentes molécules ont été synthétisées en variant les points d'accroche sur le chromène (en position 5 ou 8) ou la nature de la jonction uréthane, amide ou urée. Deux d'entre elles **OG1** et **OG2** (jonction en 8 : Figure 11) forment des gels avec le DMF et le DMSO. Ces études de gélification confirment bien le modèle d'agrégation et la nécessité d'avoir des sites de complexation de type uréthane ou amide et carboxylate de sodium séparés par un long espaceur. Les organogels, dont les caractéristiques ont été clairement confirmées par rhéologie et microscopie électronique, présentent un comportement photochromique en phase gel et en solution. Ainsi l'ouverture du cycle pyrane (irradiation à 366 nm) et le changement de géométrie qui en découle ont été mis à profit afin de provoquer une diminution des interactions entre molécules (la présence d'agrégats montre qu'elles ne sont pas totalement supprimées) et donc

d'affaiblir le réseau tridimensionnel de fibres. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de passer de la phase gel à un état "liquide" sous irradiation lumineuse. La réversibilité est atteinte par voie thermique. L'inter-conversion complète entre les différents états a pu être répétée une vingtaine de fois sans observer aucune dégradation. De plus, ces systèmes présentent également une dépendance vis à vis de l'acidité par l'ajout d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$ .

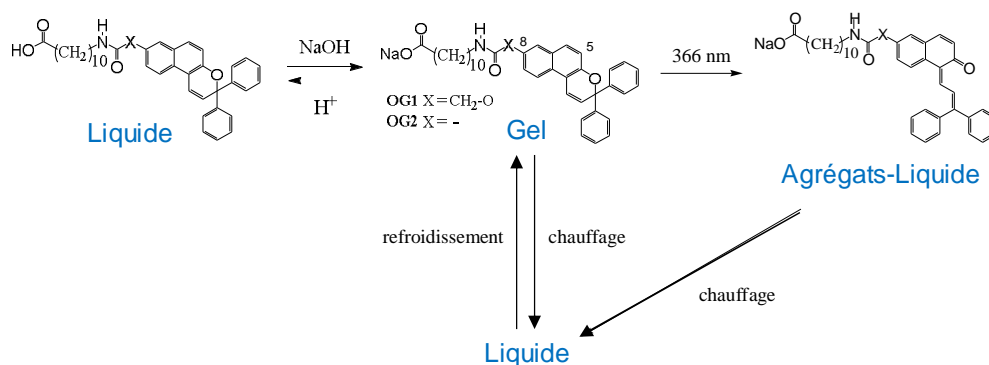


Figure 11 : Différents états obtenus pour les 2 molécules géliantes **OG1** et **OG2** suivant les différents stimuli extérieurs.

Ces travaux ont fait l'objet de six publications : [ACL-19], [ACL-20], [ACL-21], [ACL-24], [ACL-25] et [ACL-27]

### **III) Polymères supramoléculaires amphiphiles à chaînes latérales présentant des propriétés cristallines liquides (2004-2006)**

Les matériaux fonctionnels mésomorphes (cristaux liquides) connus depuis la fin du 19<sup>e</sup> siècle ont connu depuis les années 1960 un large développement des recherches et de nombreuses applications industrielles, en particulier comme systèmes d'affichage. Leurs propriétés (nature de la mésophase, plage de température) dépendent fortement de la nature chimique des molécules les constituant [15]. Plus récemment, l'utilisation de structures polymères et en particulier les polymères à chaînes latérales ("en peigne") ont été développés [16]. Mon sujet postdoctoral, réalisé à l'Université de Montréal, concernait plus précisément les poly-amphiphiles [17] dans lesquels sont liés de façon covalente des fragments hydrophobes et des groupements ioniques à l'intérieur de la même chaîne macromoléculaire. L'objectif était de mettre en lumière dans un premier temps une relation structure-propriété mésomorphe de polymères à chaînes latérales comportant à leurs extrémités des paires d'ions de nature variable. Dans une seconde partie, l'utilisation de l'ingénierie supramoléculaire permet de complexer, sur ses chaînes de polymères des molécules fonctionnelles afin de conférer à l'ensemble de nouvelles caractéristiques cristallines liquides.

#### **A) Polyméthacrylates (diméthylamino)pyridinium**

Pour cette famille de polymères supramoléculaires, nous avons étudié (i) l'influence de la longueur de l'espaceur (octyl, dodecyl ou hexadecyl) entre chaîne principale et tête polaire pyridinium située à l'extrémité de la chaîne latérale mais également (ii) la nature du contre ion  $X^-$  (bromure  $Br^-$  ou octylsulfonate S8) en interaction avec la charge positive (Figure 12).

Les trois monomères méthacrylates ( $n = 8, 12, 16$ ) avec le contre ion  $\text{Br}^-$ , sont polymérisés par voie radicalaire en solution aqueuse. Les complexes avec S8 sont quant à eux préparés par échange ionique (dialyse) dans une solution avec un large excès d'octylsulfonate de sodium.

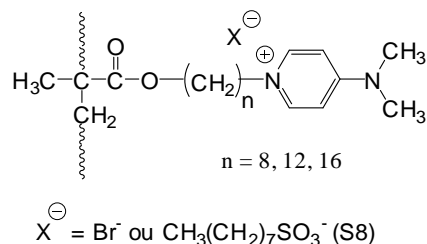


Figure 12 : Structures des poly-amphiphiles

Les caractéristiques thermiques et structurales des différents polymères ont été déterminées par les techniques classiquement utilisées [18] pour les matériaux cristaux liquides comme la microscopie optique polarisée (POM), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la diffraction des rayons X. Avec un espaceur de 8 atomes de carbone ( $\text{Br}^-$  et S8) ou 12 ( $\text{Br}^-$ ), les matériaux sont essentiellement amorphes sans la présence de mésophases. Pour les trois autres ( $n=12$  avec S8 ou  $n=16$  avec  $\text{Br}^-$  ou S8), un désordre lamellaire (structure smectique A) est observé sur une large gamme de température. Par exemple, un refroidissement lent à partir de l'état isotrope (liquide), spécialement pour le poly-amphiphile  $n=16 / \text{S8}$ , permet d'obtenir un état cristal liquide à température ambiante, stable sur une longue durée. Ce comportement est attribué aux interactions ioniques couplées au caractère polymère des matériaux.

Il est également dû à la présence d'interactions de type liaisons de van der Waals entre la chaîne octyl sulfonate et l'espaceur alkyle du poly-amphiphile dans le complexe (Figure 13). La détermination de l'épaisseur lamellaire ( $d_B$ ) par diffraction de rayons X a permis de proposer un modèle d'empilement dans ces matériaux (Figure 13).

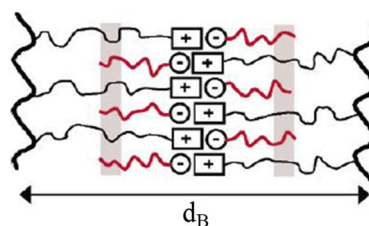


Figure 13 : Empilement proposé pour les poly-amphiphiles avec le contre ion S8 ( $d_B$  représente l'épaisseur lamellaire de la structure smectique A)

## B) Polyméthacrylates (pyridyl)pyridinium

La plupart des polymères supramoléculaires à chaînes latérales utilisent un seul système d'interactions non covalentes comme c'est le cas pour la famille de poly-amphiphiles décrite ci-dessus. Dans cette deuxième étude, l'objectif est d'étudier la sélectivité de complexation par liaisons hydrogène en présence d'entités ioniques et de groupes hautement polaires. Ainsi, le comportement d'auto-assemblage et thermotropique de complexes formés à partir de polymères cristaux liquides à chaînes latérales est évalué pour déterminer les effets des différents systèmes d'interactions. Un unique poly-amphiphile **P12PP**, polyméthacrylate (pyridyl)pyridinium (Figure 14), obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau, présentent des chaînes latérales ioniques terminées par un accepteur de liaisons hydrogène [19]. Il est associé en quantité équimolaire à une famille de 5 molécules possédant une fonction phénol (donneur de liaison hydrogène). Pour quatre d'entre elles, la présence d'une unité azobenzène permet d'envisager, au travers d'une réponse photochimique du polymère supramoléculaire, une application dans le domaine de l'optique non linéaire. Certaines de ces molécules azo possèdent de plus un centre chiral, nécessaire pour permettre la caractérisation de phases chirales smectiques  $C^*$  donnant ainsi des propriétés ferroélectriques aux matériaux obtenus (Figure 14).

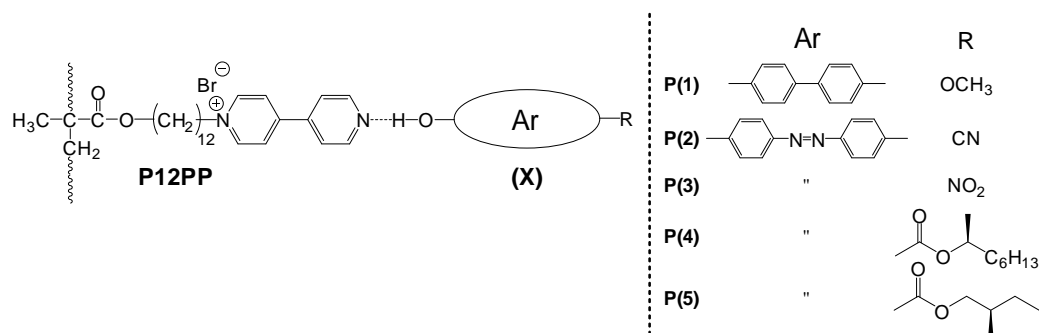


Figure 14 : Cinq polymères supramoléculaires **P(X)** formés à partir du poly-amphiphile **P12PP** et de cinq molécules (**X : 1-5**) fonctionnalisées par une unité phénol.

La formation de ces complexes est vérifiée par spectrométrie FTIR. En particulier, la large bande de vibration de la liaison O-H située entre 3300 et 3450  $\text{cm}^{-1}$  (O-H libre) pour les molécules **1-5** est déplacée vers les plus faibles nombres d'onde à une valeur d'environ 3100  $\text{cm}^{-1}$  quel que soit le complexe. Cette observation indique la présence d'une forte liaison hydrogène [20] quantitative entre le phénol et le fragment pyridyl.

La nature thermotrope de ces assemblages est étudiée grâce aux mêmes techniques d'analyse (POM, DSC et diffraction RX) afin de déterminer leurs caractéristiques de matériau cristal liquide. Tous ces complexes, partiellement cristallins après synthèse, montrent uniquement des températures de transition vitreuse (lors de la deuxième chauffe) au-dessus de la température ambiante et des mésophases cristallines liquides de type smectique A. De plus, la détermination de l'épaisseur lamellaire  $d_B$  montre une valeur plus importante pour les complexes formés avec une molécule rigide (**P(1)**, **P(2)** et **P(3)**) que ceux avec une chaîne alkyle ramifiée (**P(4)** et **P(5)**). En effet, pour ces derniers l'épaisseur lamellaire  $d_B$  est trouvée identique à celle du **P12PP** (partiellement cristallin liquide). Deux modèles d'organisation (Figure 15) ont pu être proposés pour expliquer cette différence d'épaisseur lamellaire. L'organisation moléculaire semble ainsi gouvernée par l'encombrement stérique présent sur la molécule liée sur la chaîne latérale du polymère. L'ingénierie moléculaire, donnant accès à une grande variété structurale, permet ainsi d'envisager un large choix de molécules complexantes et in fine de nouvelles propriétés au polymère supramoléculaire obtenu.

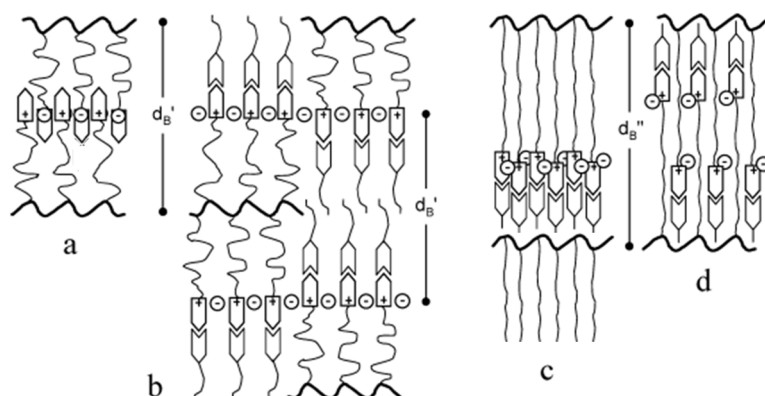


Figure 15 : Schémas des modèles d'empilement proposés : a) **P12PP** ; b) **P(4)** et **P(5)** avec une  $d_B'$  identique à **P12PP** ; c) Simple couche ou d) bicouche interdigitée pour **P(1)**, **P(2)** et **P(3)**.

Ces travaux ont fait l'objet de deux publications : [ACL-23] et [ACL-24]

## IV) Réseaux conducteurs électroniques à partir de molécules ou polymères fonctionnels (2006-2008)

### A) Matériau électroluminescent obtenu par procédé sol-gel photochimique

Les propriétés de conduction de dispositifs optoélectroniques en films minces dépendent fortement de l'organisation moléculaire à l'intérieur de la couche. Ainsi un important recouvrement  $\pi$  entre les molécules entraînera une augmentation de la conductivité recherchée par exemple dans les cellules solaires tout organique ou les transistors. A contrario, un faible recouvrement conduira à une exaltation des propriétés de fluorescence nécessaire dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED). Des travaux antérieurs à mon arrivée au laboratoire AM2N de Montpellier ont mis en lumière le contrôle chimique du recouvrement  $\pi$ . Ils ont ainsi montré que l'agrégation de systèmes  $\pi$ -conjugués du type phénylènevinylène peut être contrôlée par l'utilisation de groupements fortement encombrants tel que des triéthoxysilanes (Figure 16) [21]. En effet, ces derniers volumineux induisent une agrégation de type J et offre la possibilité par modification chimique (hydrolyse/polycondensation des  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ ) d'aller vers une agrégation de type H par mouvement transversal des molécules  $\pi$ -conjuguées (Figure 16).

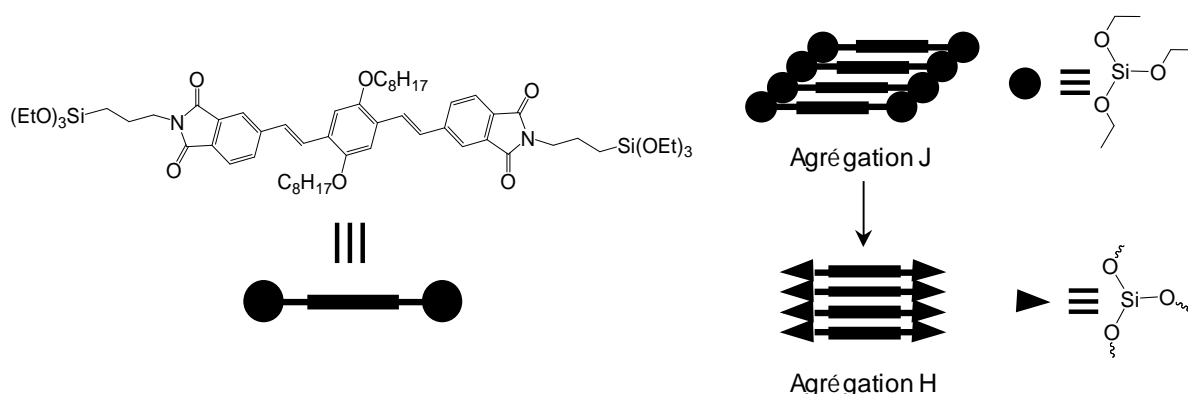


Figure 16 : Modification d'empilement d'une molécule phénylènevinylène par procédé sol-gel.

Ainsi, des dispositifs hybrides organique-inorganique sous forme de films minces ont pu ainsi être obtenus et montrer des comportements électroniques différents. Alors que le précurseur (agrégation J) montre une forte fluorescence, aucune lumière n'est émise par le matériau hydrolysé (agrégation H) qui présente par contre une plus haute photo-conductivité.

Le premier objectif de mon stage postdoctoral est d'obtenir un matériau  $\pi$ -conjugué fluorescent réticulé garantissant une bonne stabilité dimensionnelle sur le long terme. Par rapport au travail présenté sur la Figure 16, il est donc nécessaire de maintenir une agrégation J et donc une persistance de la fluorescence après hydrolyse des triéthoxysilanes. La stratégie est donc de rajouter des motifs non plans afin de réduire le recouvrement après le procédé sol-gel. Dans ce contexte, la molécule **PVSi-Cy** possédant des groupements cyclohexyle [22] entre les parties phénylènevinylène et triéthoxysilane a été synthétisée (Figure 17).

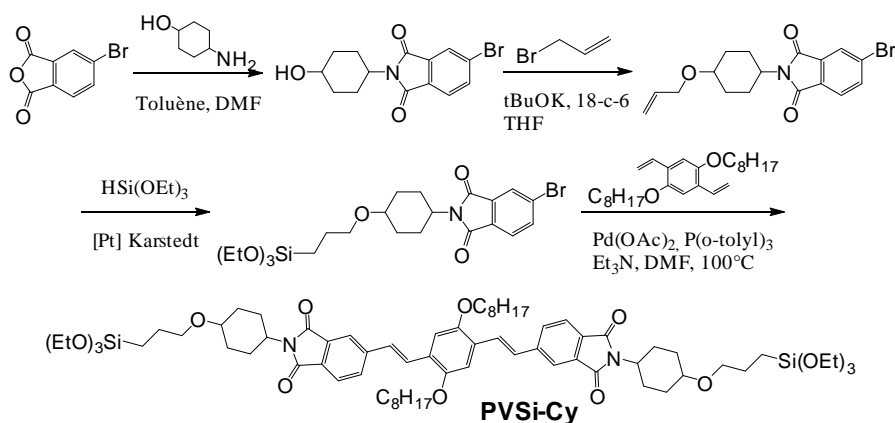


Figure 17 : Schéma de synthèse de la molécule fluorescente **PVSsi-Cy**

Un film mince de **PVSsi-Cy** présente une émission de fluorescence centrée autour de 540 nm. Soumis à des vapeurs d'acide chlorhydrique permettant la réaction d'hydrolyse-polycondensation des groupements triéthoxysilanes, aucune modification de la fluorescence n'est observée, seulement une légère baisse d'intensité (Figure 18).

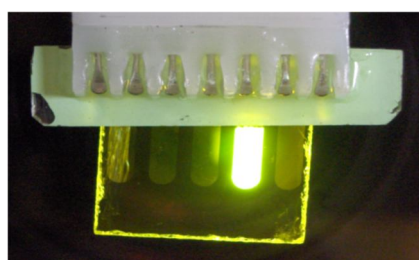


Figure 18 : Image d'une diode obtenue avec **PVSsi-Cy** après réaction d'hydrolyse/polycondensation

Ce résultat confirme que l'empilement initial des phénylènevinylène en agrégation J est maintenu après hydrolyse dû à l'encombrement stérique apporté par les groupements cyclohexyles. Néanmoins, l'utilisation de vapeurs d'HCl, contraignantes à mettre en place, a conduit à la recherche d'une solution alternative. Ainsi, l'ajout en solution d'un photogénérateur d'acide (PGA), le *N*-trifluorométhylsulfonyloxy-1,8-naphtalimide, à **PVSsi-Cy** permet d'atteindre après dépôt et irradiation dans l'UV un résultat similaire en terme de fluorescence et de stabilité du film. L'irradiation a donc permis de générer in situ les protons  $H^+$  nécessaires à la réaction d'hydrolyse-polycondensation. Ce résultat a été mis à profit pour réaliser de la photo-impression (Figure 19).

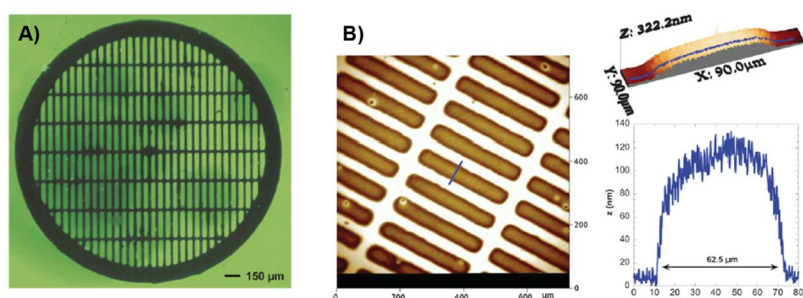


Figure 19 : A) Emission de fluorescence de pixels photo-imprimés à travers une grille de TEM ; B) Image AFM et profil d'un pixel (suivant la ligne bleue)

Celle-ci est obtenue en plusieurs étapes : (i) irradiation d'un film mince homogène de **PVSsi-Cy** (et 0,5 équivalent de PGA) à travers un masque correspondant à une grille de TEM (Figure 19A), (ii) retrait du masque et (iii) lavage de la surface. La zone non irradiée et donc non réticulée ainsi que les résidus de PGA sont enlevés par le solvant. Plusieurs pixels fluorescents individuels de quelques dizaines-centaines de micromètres de section peuvent ainsi

être obtenus avec une très bonne définition (figure 19B) et une intensité de fluorescence homogène. Il s'agit du premier exemple de photolithographie chimique avec un précurseur à base de fonctions triéthoxysilanes.

## **B) Cellules solaires : Polymères conducteurs réticulables**

Dans la deuxième moitié des années 2000, la couche active des cellules solaires tout organique reposait principalement sur un mélange en hétérojonction en volume d'un polythiophène absorbateur de lumière (donneur d'électrons) et un dérivé du fullerène (PCBM : accepteur d'électrons). Le développement croissant et l'étude de nouvelles structures de polymères ont permis d'augmenter régulièrement les rendements de conversion de ces cellules. Néanmoins, leur durée de vie restait limitée, même en absence d'oxygène et d'eau dans des dispositifs bien encapsulés. La cause de cette baisse de performances vient d'une migration du PCBM à l'intérieur de la couche (par cristallisation) qui réduit la zone d'interfaces entre les deux partenaires donneur et accepteur et donc l'efficacité du transfert électronique.

Pour répondre à cette migration, l'idée développée dans un deuxième projet au cours de mon stage postdoctoral à Montpellier a été de réticuler le polymère conducteur, formant ainsi un réseau rendant beaucoup moins mobile le PCBM. Ainsi des groupements triéthoxysilanes, réticulables par procédé sol-gel, ont ainsi été introduits en bout de chaînes d'un poly-3-alkylthiophène (Figure 20).

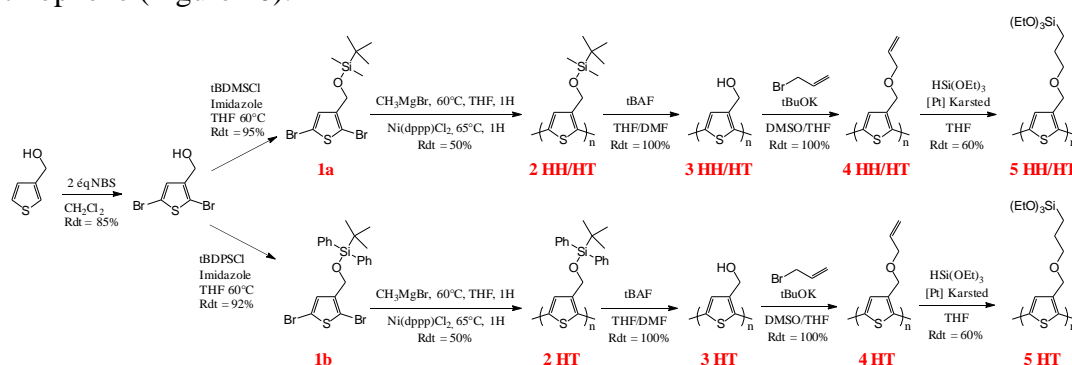


Figure 20 : Schéma de synthèse de polythiophènes réticulables par procédé sol-gel

Le produit de départ choisi est le 3-méthanolthiophène, dibromé en positions 2 et 5 dans une première étape pour permettre sa polymérisation. Avant celle-ci consistant en un couplage de McCullough, la fonction hydroxy doit être protégée. Nous nous sommes orientés vers des groupements silylés (*tert*-butyldiméthylsilyl *t*BDMS ou *tert*-butyldiphénylsilyl *t*BDPS).

Suivant le dérivé utilisé (**1a** ou **1b**), la réaction de polymérisation a montré une stéréochimie différente : par analyse RMN (Figure 21), un ratio 40/60 (tête à tête HH / tête à queue HT) est obtenu avec le *t*BDMS alors qu'un groupement plus encombrant (*t*BDPS) conduit à un polymère régio-régulier.

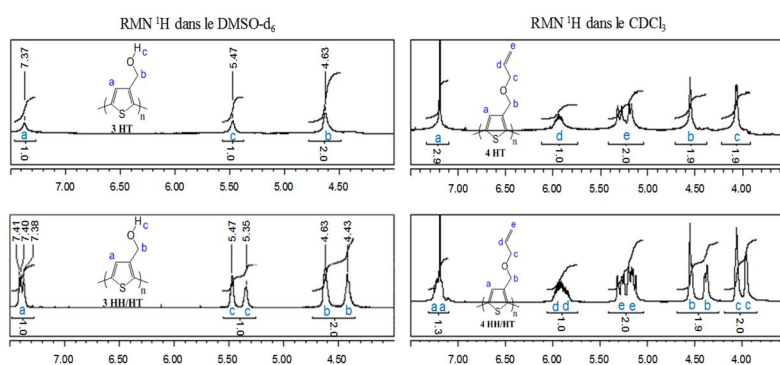


Figure 21 : Spectres RMN <sup>1</sup>H de **3** (DMSO-d<sub>6</sub>) et **4** (CDCl<sub>3</sub>).

L'analyse GPC de **5HT** permet de déterminer une masse  $M_n = 41 \text{ kg.mol}^{-1}$  correspondant à 130 unités de répétition. La réaction d'hydrolyse/polycondensation de ce polymère est vérifiée en couche mince sur wafer de silicium. L'analyse IR après exposition pendant 10 min à des vapeurs d'HCl montre la disparition des  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  (Si-OCH<sub>2</sub>) au profit d'un massif correspondant aux différentes vibrations Si-OH et Si-O-Si. La présence de Si-OH montre que la réticulation n'est pas totale mais suffisante pour former un réseau. Un recuit à 130°C pendant 10 minutes permet de faire diminuer la bande de Si-OH et donc d'augmenter la densité de réticulation. L'analyse en spectroscopie UV-visible montre une large bande centrée autour de 480 nm caractéristique des polythiophènes. Malheureusement, l'obtention tardive des polymères **5HT** et **5 HH/HT** n'a pas permis leur caractérisation en cellules solaires. Néanmoins, **4 HT** et **4 HH/HT** ont pu être caractérisés en dispositifs en mélange avec le PCBM selon l'architecture montrée sur la figure 22. Les grandeurs photovoltaïques caractéristiques (Figure 22) ont ainsi été déterminées et montrent comme attendu de meilleurs résultats avec le polythiophène régiorégulier **4HT**. Des caractérisations supplémentaires auraient alors été nécessaires, en particulier sur les durées de vie, pour valider le concept de maintien de performances par réticulation de l'un des deux partenaires de la couche active.

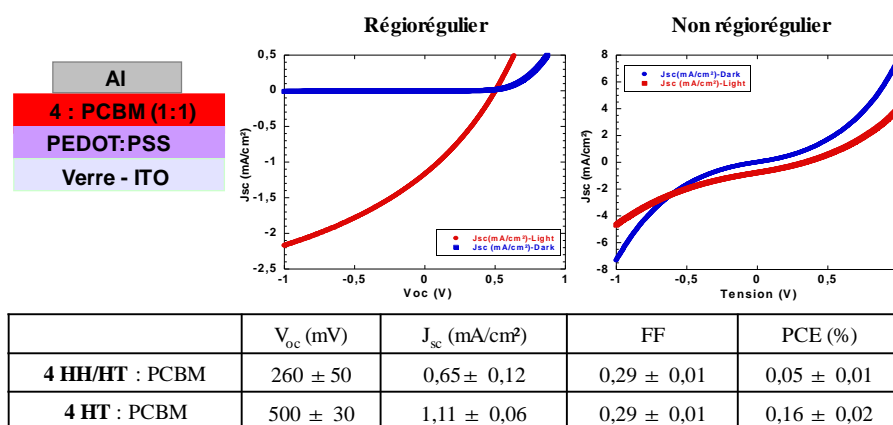


Figure 22 : Schéma des différentes couches, profils J-V et caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires à base de **4 HT** et **4 HH/HT** en mélange avec le PCBM.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication : [ACL-18]

## 2.3. Molécules pi-conjuguées pour le photovoltaïque hybride

Ce travail de recherche réalisé au LPPI a été mené en étroite collaboration avec Fabrice Goubard, coordinateur de la thématique photovoltaïque au laboratoire. Recruté pour la synthèse de nouveaux polymères donneurs pour une application photovoltaïque tout organique, je me suis dirigé assez rapidement vers la thématique hybride.

### I) Introduction

La recherche de sources d'énergie électrique renouvelables et non-polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle étant donnés l'épuisement progressif des réserves d'énergies fossiles, l'augmentation des coûts d'exploitation et les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de ces énergies. La conversion de l'énergie du soleil, dont la puissance reçue sur terre en une année est estimée à environ 10000 fois la consommation mondiale actuelle en électricité, est une solution de grand intérêt permettant à terme la réussite de la transition énergétique et écologique. La conversion photovoltaïque est réalisée principalement (90% du marché) à l'aide de cellules à base de silicium, avec des rendements de 20-22% pour les dispositifs commerciaux les plus performants. Néanmoins, même si elles tendent à se généraliser, leur coût reste encore élevé. Depuis ces dernières années, les recherches dans ce domaine ont connu un essor très important, plus particulièrement les solutions alternatives au silicium (Figure 23). Une des plus prometteuses est de réaliser des dispositifs photovoltaïques tout organique ou hybrides (3<sup>ème</sup> génération) pouvant ainsi concurrencer à moindre coût les dispositifs inorganiques existants. Les cellules tout organique présentent des performances prometteuses [23] - dispositifs flexibles de grandes surfaces [24] et à faibles coûts – mais souffrent encore d'une instabilité sur le long terme.

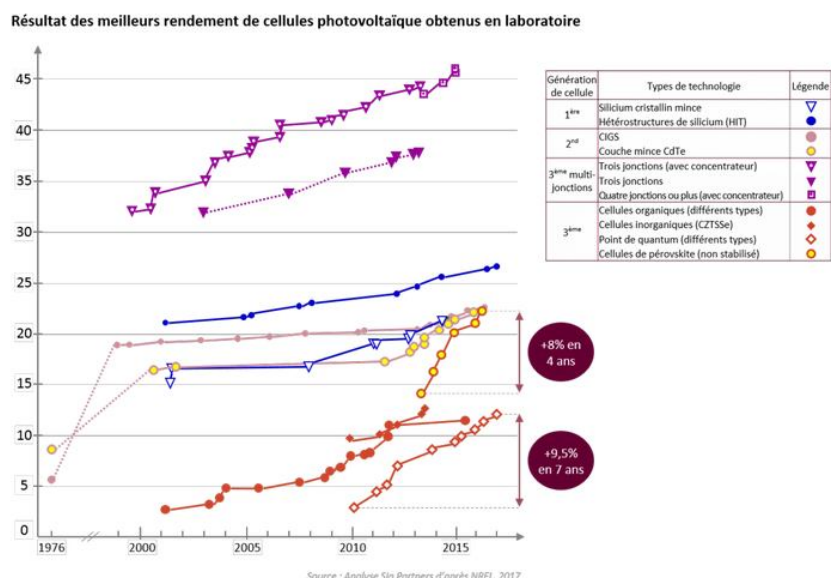


Figure 23 : Evolution des rendements de différentes cellules photovoltaïques (1976-2017)

La voie hybride à colorant (appelé Dye Sensitized Solar Cells - DSSC) permet également d'obtenir des dispositifs photovoltaïques efficaces (cellules dites de Grätzel) et peu coûteux [25]. Ces derniers consistent en l'utilisation de colorants fortement absorbants dans le visible

(complexes de ruthénium) à l'interface d'un semi-conducteur large bande de "type n" (nanoparticules de TiO<sub>2</sub>) et d'un électrolyte organique comportant un couple redox (typiquement I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) servant à régénérer le colorant. Ces cellules peuvent atteindre des rendements de conversion de 12% [26]. Les performances obtenues rendent ces cellules potentiellement compétitives vis à vis de celles au silicium amorphe compte tenu de son faible coût. Néanmoins depuis 1998, les problèmes de stabilité, liés à la présence d'un électrolyte liquide (fuites et évaporation du solvant) ainsi qu'au caractère corrosif du milieu, ont engendré le développement de dispositifs tout solide (solid state ssDSSC : Figure 24) [27]. De plus, l'important développement et l'utilisation de colorants à base de matériaux pérovskites depuis 2012 [28] n'ont fait que renforcer l'intérêt pour ces dispositifs tout solide.

Dans les cellules hybrides à colorant tout solide (Figure 24), des matériaux organiques (molécules ou polymères) conducteurs de trous (HTM de "type p") sont utilisés [29]. L'absorption de lumière par la colorant conduit au passage d'un électron de sa HOMO vers la LUMO. Cet électron est ensuite transféré dans la bande de conduction (CB) du TiO<sub>2</sub>. De l'autre côté, le conducteur de trous (HTM) sert à régénérer le colorant pour permettre une nouvelle excitation. Cependant, l'incorporation d'un HTM solide dans la porosité du TiO<sub>2</sub> mésoporeux est rendue difficile entraînant une diminution de la surface de contact avec le colorant photosensibilisé et donc de la mobilité des charges (valeur inférieure à celle mesurée en milieu liquide). Une importante baisse du rendement de conversion en découle [30]. Afin d'améliorer ce remplissage par une meilleure pénétration à l'intérieur des pores du TiO<sub>2</sub>, une famille de molécules organiques, appelées verres moléculaires, s'est développée.

Ceux-ci possèdent une phase amorphe métastable au-dessus de la température ambiante [31] (température de transition vitreuse supérieure à 25 °C. Ces molécules, ne cristallisant pas, peuvent ainsi diffuser dans la profondeur pour favoriser la qualité de l'interface avec le colorant photosensible.

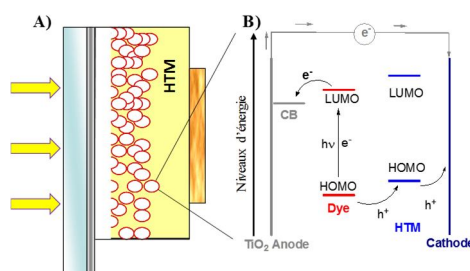


Figure 24 : A) Schéma d'une cellule hybride ssDSSC B) Processus électroniques mis en jeu.

Le verre moléculaire de référence le plus utilisé et donnant les meilleurs rendements est le (2,2',7,7'-tétrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphényl-amine)-9,9'-spirobifluorène) nommé plus communément Spiro-OMeTAD. Les performances photovoltaïques, utilisant ce transporteur de trous et des colorants organiques, restent tout de même inférieures (7,2%) par rapport aux cellules utilisant un électrolyte liquide [32]. Cependant, l'utilisation de Spiro-OMeTAD en association avec des pérovskites comme colorants, donnent d'exceptionnelles performances avec des rendements supérieurs à 22% en 2018 [33].

Dès la première année de mon arrivée à l'Université de Cergy-Pontoise (2009), je me suis ainsi intéressé à la conception et la synthèse de nouveaux verres. En effet, à ce moment-là, la communauté scientifique s'intéressait principalement au développement de colorants organiques toujours plus performants (optimisation de l'absorbance, greffage sur le TiO<sub>2</sub>, niveaux d'énergie optimum...) et beaucoup moins à la réalisation de nouvelles molécules amorphes de "type p". Mon travail s'est donc orienté vers la conception de nouveaux transporteurs de trous à partir de différentes briques moléculaires choisies et assemblées afin

d'optimiser les paramètres de conductivité, d'absorption et de remplissage de pores de TiO<sub>2</sub>. Ces différentes molécules ont ensuite été caractérisées en cellules hybrides DSSC tout solide avec un des colorants organiques les plus performants (D102).

## II) Verres moléculaires à base de différentes briques moléculaires

### A) Triphénylamine et Thiénothiophène

Les premières molécules synthétisées et caractérisées associent un cœur triphénylamine (TPA) avec des branches  $\pi$ -conjuguées comportant des motifs thiénothiophène. Les dérivés TPA présentent d'intéressantes propriétés physico-chimiques en tant que bon transporteur de charges et une importante stabilité thermique et morphologique [34]. De plus, leur architecture pseudo tridimensionnelle renforce leur caractère amorphe en limitant leur cristallisation. L'inconvénient principal des verres moléculaires est une valeur de mobilité de trous relativement faible ( $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V.s). L'augmentation de celle-ci constitue donc un défi majeur dans le but d'atteindre de meilleurs rendements de conversion. L'introduction de motifs rigides comme des noyaux thiophène (Th) ou thiénothiophène (TTh) peut permettre une amélioration remarquable de la mobilité, atteignant dans certains cas des valeurs jusqu'à 0,15 cm<sup>2</sup>/V.s [35]. Une première série de 5 molécules (Figure 25) a donc été synthétisée avec différentes combinaisons de noyaux Th et TTh sur les trois branches de la triphénylamine centrale. Afin d'augmenter la solubilité, une longue chaîne alkyle de 9 carbones est ajoutée sur le motif thiénothiophène.

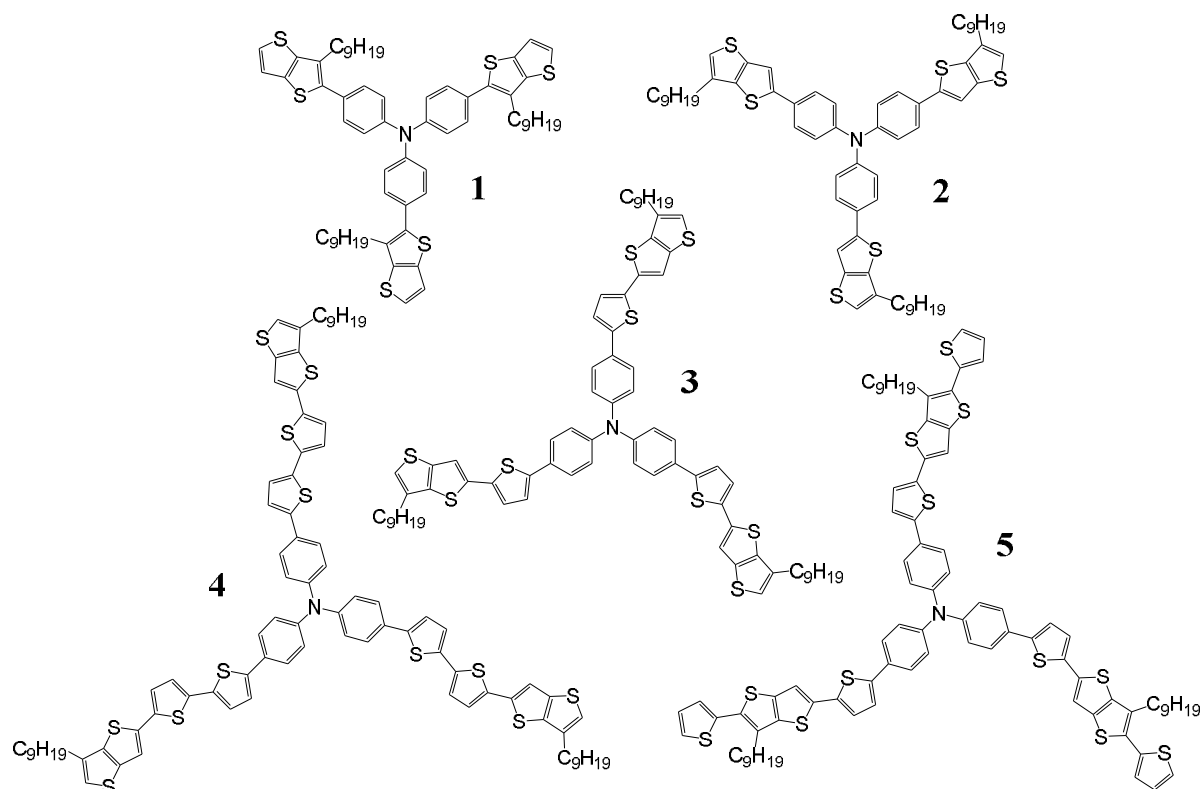


Figure 25 : Structures moléculaires des composés 1-5

Les molécules sont obtenues en un minimum d'étapes par une succession de réactions de bromation et de couplage de Stille ou Suzuki (réactions analogues à celles présentées sur la Figure 28). Les rendements des réactions de bromation sont compris entre 80 et 95%, ceux des réactions de couplage varie de 40 à 70%. Les propriétés optiques ont été déterminées à l'état solide (films) par spectroscopie UV-visible (Figure 26).

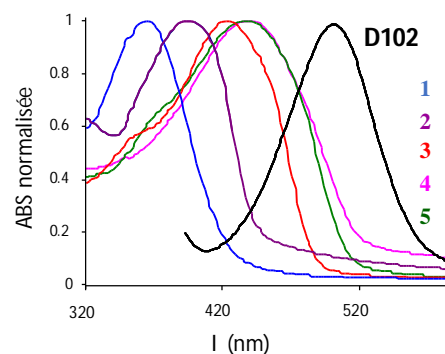


Figure 26 : Spectres UV-visible à l'état solide des molécules **1-5** et du colorant D102

L'évolution des courbes d'absorption montre des maxima compris entre 354 et 428 nm révélant un déplacement progressif vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la longueur de conjugaison. Si on compare ces spectres avec celui du colorant D102 ( $\lambda_{\max} = 502$  nm, Figure 26), les dérivés **3** à **5** présentent un effet d'écran pouvant réduire la génération des porteurs de charges par photo-absorption du colorant.

Les propriétés thermiques sont évaluées par analyse thermogravimétrique (TGA : température de dégradation  $T_d$ ) et par analyse calorimétrique différentielle (DSC : température de transition vitreuse  $T_g$ ). Les profils électrochimiques, mesurés par voltampérométrie cyclique, et la détermination des potentiels d'oxydation et de réduction permettent de déduire les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés optiques, thermiques et électrochimiques des molécules **1-5**

Molécule	$\lambda_{\max}$ (nm)	$T_d^{2\%}$ (°C)	$T_g$ (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<b>1</b>	354	361	-3	-5,38	-2,12
<b>2</b>	386	344	3	-5,36	-2,34
<b>3</b>	396	354	27	-5,34	-2,35
<b>4</b>	422	305	52	-5,13	-2,53
<b>5</b>	428	444	57	-5,21	-2,45

Toutes les molécules présentent une bonne stabilité en température puisqu'elles se dégradent entre 305 et 444 °C. Seules les molécules **4** et **5** possèdent la propriété de verres moléculaires (HTM) avec des températures de transition vitreuse supérieures à la température ambiante (25 °C). La position du niveau d'énergie de l'orbitale HOMO du HTM est importante, elle doit se situer au-dessus de celle du colorant (-5,5 eV pour le D102 à l'état solide) pour permettre sa régénération par un transfert de trou  $h^+$  (Figure 24). Ainsi les cinq molécules, pour lesquelles la HOMO (entre -5,38 et -5,13 eV) augmente avec la conjugaison, sont compatibles avec l'application. Une caractérisation préliminaire en cellule hybride avec chacune des 5 molécules a permis d'atteindre un rendement maximum modeste de 0,5 % avec le composé **5**. La faiblesse des rendements de conversion suggère que la relative augmentation de la mobilité des charges s'est faite au détriment des autres paramètres défavorables pour cette série de molécules (présence d'un effet d'écran, remplissage de la porosité, mauvaise interface avec le colorant favorisant la recombinaison de charges...).

## B) Triphénylamine et 4,4'-diméthoxybiphénylamine

Devant les performances photovoltaïques très modestes de la première famille de matériaux transporteurs de trous, une nouvelle série de verres moléculaires a été développée dans le but d'améliorer les rendements de conversion des cellules DSSCs. Tout en gardant le savoir-faire acquis en synthèse sur les molécules TPA-TTh, les nouvelles structures sont inspirées de celle du Spiro-OMeTAD (verre moléculaire de référence : Figure 27).

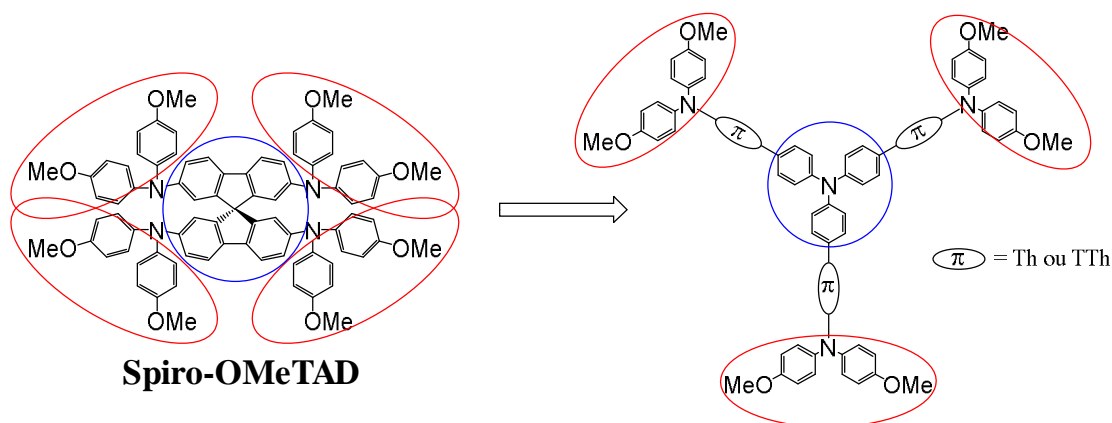


Figure 27 : Analogie structurale entre le Spiro-OMeTAD et la nouvelle famille de verres moléculaires

Pour cette deuxième série, le cœur triphénylamine est maintenu avec une réduction de la longueur des branches (limitée à une unité thiophène ou thienothiophène) et terminé par une di(4-méthoxyphényl) amine DPA(OMe) présent dans le Spiro-OMeTAD ou le 3,6-diméthoxycarbazole Carb(OMe). Cette extrémité carbazole est chimiquement analogue à la DPA(OMe), plus rigide avec pour conséquence de déplacer le spectre d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde. La synthèse des molécules **6-9** est présentée dans la Figure 28.

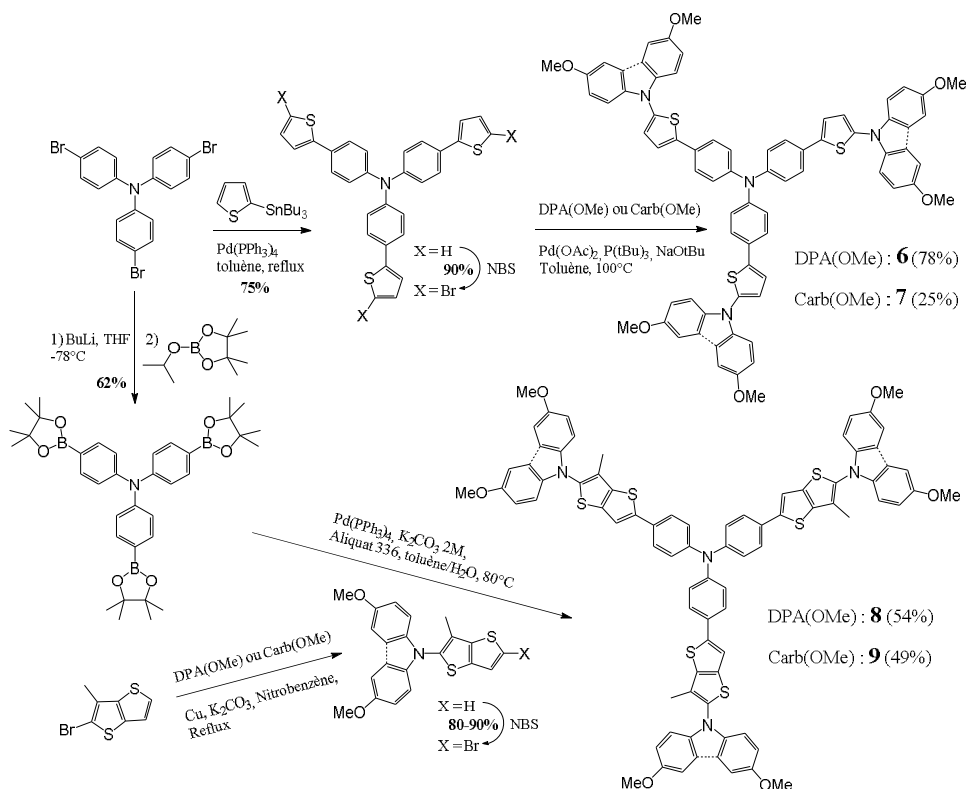


Figure 28 : Synthèses des molécules **6-9**

Tous les composés sont synthétisés à partir de la tris(4-Bromophényl) amine commercialement disponible. Les molécules **6** et **7** sont obtenues en trois étapes : couplage de Stille suivi d'une réaction de bromation avec le *N*-bromosuccinimide (NBS) puis un couplage de Buchwald-Hartwig pour introduire l'unité DPA(OMe) ou Carb(OMe). Les rendements de la dernière étape pour **6** et **7** sont de 78 et 25%, respectivement. La différence observée vient d'une réaction de couplage incomplète pour la molécule **7** avec une proportion plus importante de mono et di substitution. Pour les molécules **8** et **9**, la voie de synthèse est plus longue. Le 2-bromo-3-méthylthiéno[3,2-*b*]thiophène est obtenu comme décrit dans la littérature [36]. Un couplage d'Ullmann catalysé au cuivre est utilisé pour lier ce dernier avec DPA(OMe) ou Carb(OMe), suivi d'une bromation avec NBS. Les molécules **8** et **9** sont obtenues via un tri-couplage de Suzuki avec le tris(4-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxaborolane avec des rendements semblables de 54 et 49%, respectivement.

Les propriétés optiques sont examinées dans des solutions diluées de THF (Tableau 2). Comme attendu, la substitution du motif thiophène (molécules **6** et **7**) par un thiénothiophène (molécules **8** et **9**), entraînent un léger déplacement bathochrome du maximum d'absorption. La présence d'une unité carbazole terminale (**7** et **9**) plus rigide que diphenylamine (**6** et **8**) permet de diminuer la valeur du  $\lambda_{\text{max}}$  de 25 à 30 nm. Les bandgaps optiques ( $E_{\text{gopt}}$ ) déduits des  $\lambda_{\text{onset}}$ , correspondant à la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO, sont compris entre 2,70 et 2,88 eV.

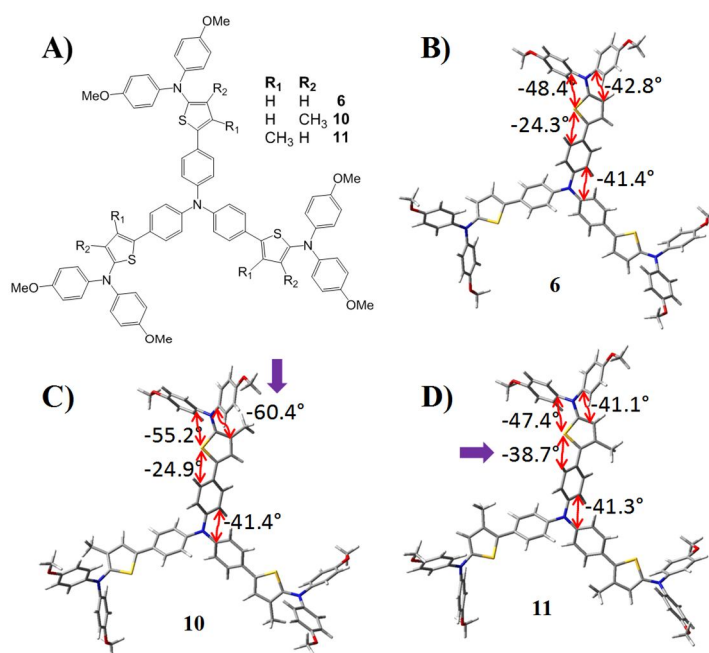
Les comportements thermiques ont été obtenus par TGA et DSC (Tableau 2). Les quatre molécules montrent une très bonne stabilité en température avec des valeurs de  $T_{\text{d}}^{5\%}$  comprises entre 420 et 430 °C. De plus, elles possèdent toutes uniquement une température de transition vitreuse  $T_{\text{g}}$  entre 99 et 151 °C. Toutes les molécules **6-9** sont des verres moléculaires, alors que le remplacement du motif di(4-méthoxyphenylamino) dans **6** et **8** par un plus rigide 3,6-diméthoxycarbazole (**7** et **9**) augmente de façon importante la  $T_{\text{g}}$ .

Tableau 2 : Propriétés optiques (en solution dans le THF) et thermiques des molécules **6-9**

Molécule	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{gopt}}$ (eV)	$T_{\text{d}}^{5\%}$ (°C)	$T_{\text{g}}$ (°C)
<b>6</b>	406	449	2,76	428	99
<b>7</b>	382	430	2,88	426	134
<b>8</b>	419	458	2,70	420	102
<b>9</b>	392	434	2,86	424	151

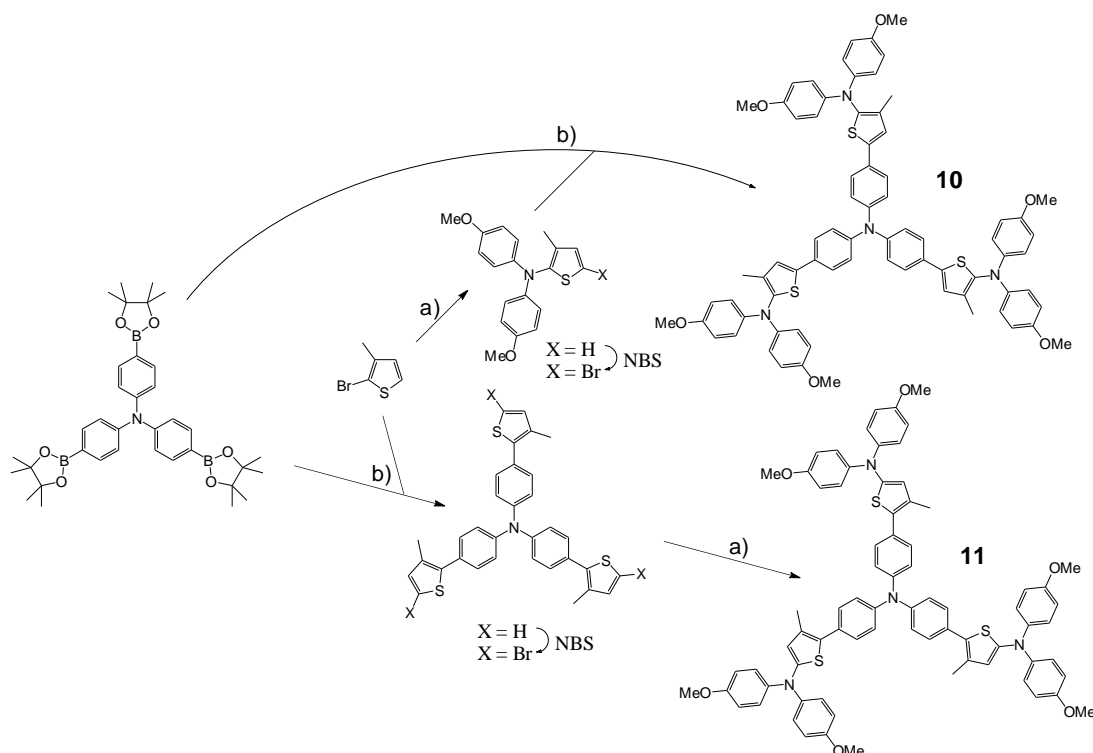
L'introduction d'un espaceur thiénothiophène (TTh) à la place d'un thiophène déplace comme attendu le spectre d'absorption vers les plus hautes longueurs d'onde induisant un plus important recouvrement spectral avec le colorant et donc un effet d'écran potentiellement néfaste à la photo-génération de porteurs de charge. De plus, du point de vue de la synthèse, celle-ci demande un nombre d'étapes conséquent pour les molécules avec TTh (**8** et **9**). Enfin, l'introduction de trois motifs carbazole pour la molécule **7** donne un rendement de synthèse bien plus faible (25%) que dans le cas des diphenyles amine de **6** (78%). Ainsi, les caractérisations supplémentaires ont porté uniquement sur la molécule **6** de cette série.

Néanmoins, du fait d'une absorption UV-visible de **6** en partie dans le domaine du visible avec un  $\lambda_{\text{onset}}$  égal à 449 nm, deux autres molécules **10** et **11**, pour lesquelles un groupement méthyle est ajouté sur l'espaceur thiophène, sont synthétisées et caractérisées (Figure 29).



**Figure 29** : A) Représentation structurale des molécules **6**, **10** et **11**. Géométrie obtenue par modélisation moléculaire B3LYP/6-31G(d,p) en phase gaz pour B) **6**, C) **10** et D) **11**.

Déterminé par modélisation moléculaire (Figure 29 B, C et D), la présence du groupement méthyl induit un angle de torsion plus important (flèches violettes) entre les fragments de la molécule. Celui-ci augmente entre les deux cycles adjacents de 17° (**6** - **10**) et de 14° (**6** - **11**). Les molécules **10** et **11** sont synthétisées selon le schéma réactionnel de la Figure 30 avec des réactions analogues à celles utilisées pour la série précédente (molécules **6-9** : Figure 28).



**Figure 30** : Synthèse des molécules **10** et **11** : a) 4,4'-dimethoxydiphénylamine, NaOtBu, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, P(*t*Bu)<sub>3</sub>, toluène, 100°C, 3 jours. b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M, Aliquat 336, toluène, 90°C, 3 jours.

Les propriétés optiques sont évaluées par spectroscopie UV-visible (Figure 31 et Tableau 3). Comme attendu, l'introduction d'un méthyle sur le noyau thiophène provoque un déplacement du spectre optique ( $\lambda_{\max}$ ) vers les plus basses longueurs d'onde (Figure 31) avec un effet plus marqué pour le composé **11** pour lequel le méthyle est placé vers l'intérieur en interaction avec le phényle du cœur triphénylamine. Les propriétés thermiques et électroniques des molécules **6**, **10** et **11** sont résumées dans le Tableau 3.

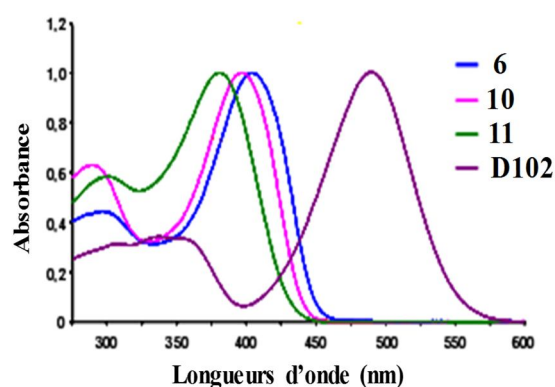


Figure 31 : Spectres d'absorption (solvant THF) de **6**, **10** et **11** et du colorant D102.

Tableau 3 : Propriétés optiques, thermiques et électroniques des molécules **6**, **10** et **11**.

Molécule	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{gopt}}$ (eV)	$T_{\text{d}}^{5\%}$ (°C)	$T_{\text{g}}$ (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<b>6</b>	406	449	2,76	428	99	-4,87	-2,11
<b>10</b>	397	439	2,83	397	96	-4,92	-2,09
<b>11</b>	382	435	2,85	313	74	-4,90	-2,05

Le même effet de la position du méthyle vers l'intérieur est observé pour les propriétés thermiques. En effet, le composé **11** au contraire du **10** présente une température de dégradation plus de 100°C inférieure à **6** et une  $T_{\text{g}}$  plus basse de 25°C. Le système  $\pi$ -conjugué étant le même, le niveau d'énergie de l'orbitale HOMO est semblable pour les trois molécules autour de -4,9 eV. Celui du colorant D102, déterminé dans les mêmes conditions (en solution) est trouvé à -5,1 eV. L'écart de 0,2 eV suggère que les trois composés peuvent être de bons transporteurs de trous dans des cellules hybrides tout solide sensibilisées avec le D102.

Les mesures de conductivité électronique  $\sigma$  et les caractérisations en cellule hybrides ont été réalisées en collaboration avec le Dr. L. Hirsch du laboratoire IMS de Bordeaux. Les résultats des cellules  $\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{verre moléculaire}/\text{Au}$  pour les trois molécules et pour la référence Spiro-OMeTAD sont rassemblés dans le Tableau 4. La conductivité de la molécule **6**, et encore plus celle des molécules **10** et **11**, est plus faible que celle du Spiro-OMeTAD. La présence des groupements méthyles induit une distorsion du plan  $\pi$  par encombrement stérique. En conséquence la distance  $\pi$ - $\pi$  entre molécules augmentent entraînant une diminution de la capacité de transport de charges de **10** et **11** par rapport à **6**. Néanmoins, la mesure d'un rendement photovoltaïque montre que les matériaux transporteurs de trous utilisés permettent une régénération du colorant avec une bonne position des niveaux d'énergie. Des hautes valeurs de  $V_{\text{OC}}$  (tension en circuit ouvert) sont obtenues pour chacune des molécules. Des plus hauts courant de court-circuit  $J_{\text{SC}}$  (3,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et facteur de forme FF (51%) sont mesurés pour **6** conduisant à un rendement de conversion (PCE) de 1,2% comparé aux valeurs obtenues pour **10** et **11** avec des  $J_{\text{SC}}$  autour de 1,8, des fill factor de 29% et des PCE voisins de 0,5%. Ces mesures confirment les faibles propriétés de transport de charges et donc leur faible habilité à extraire les charges photo-générées par les verres moléculaires méthyles **10** et **11**.

Tableau 4 : Conductivité et caractérisation photovoltaïque en cellule hybride avec les 3 molécules **6**, **10**, **11** et le Spiro-OMeTAD.

Molécule	$\sigma$ (S.m <sup>-1</sup> )	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> (V)	FF	PCE (%)
<b>6</b>	1,1.10 <sup>-4</sup>	3,0	0,79	0,51	1,20
<b>10</b>	5,3.10 <sup>-7</sup>	1,8	0,87	0,29	0,46
<b>11</b>	3,3.10 <sup>-6</sup>	1,85	0,81	0,29	0,44
<b>Spiro</b>	8.10 <sup>-4</sup>	9,07	0,82	0,60	4,44

### C) Carbazole et 4,4'-diméthoxybiphénylamine

Avec l'objectif de simplifier les synthèses et purifications pour augmenter les rendements des réactions, une troisième série de transporteurs de trous est développée en remplaçant la triphénylamine centrale par une unité carbazole (Figure 32). Deux groupements di(4-méthoxyphényl) amine DPA(OMe) sont greffés en position 3 et 6 et l'atome d'azote est substitué par un motif éthyle, hékyle ou benzyle pour conduire aux molécules **12**, **13** et **14**. La synthèse est réalisée en 2 étapes à partir du 3,6-dibromocarbazole commercial. Les intermédiaires *N*-alkyles sont obtenus dans une première réaction en milieu fortement basique avec de très bons rendements supérieurs à 85%. La seconde étape est une amination de Buchwarld-Hartwig catalysée au palladium. Le rendement global est compris entre 50 et 66% après purification.

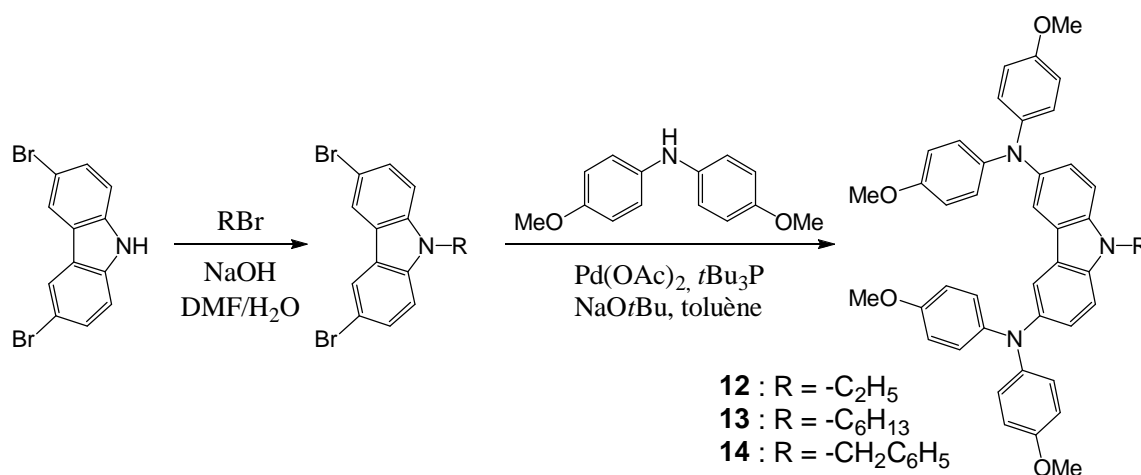


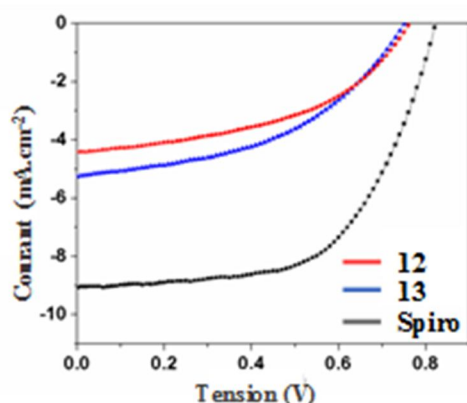
Figure 32 : Synthèse des transporteurs de trous **12-14**.

Les trois composés présentent une large et principale bande d'absorption dans l'UV avec un  $\lambda_{\text{max}}$  aux alentours de 300 nm et un épaulement vers 370 nm (Tableau 5). Les molécules **12**, **13** et **14** montrent une bonne stabilité thermique ( $T_d > 300^\circ\text{C}$ ) et une propriété de verre moléculaire avec des  $T_g$  comprises entre 55 et  $80^\circ\text{C}$  (Tableau 5). L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle de **12** à **13** diminue la rigidité moléculaire entraînant une valeur de  $T_g$  plus basse. Enfin, les potentiels d'oxydation mesurés par voltampérométrie cyclique permettent de déterminer les niveaux HOMO de chacune des molécules. Les valeurs autour de -4,70 eV sont très proches de celle du Spiro-OMeTAD laissant entrevoir un potentiel intéressant et de bonnes performances en cellules solaires. La conductivité de la molécule **14** étant très faible, seuls les verres moléculaires **12** et **13** ont été caractérisés en cellules hybrides TiO<sub>2</sub>/D102/Verre moléculaire/Au.

Tableau 5 : Propriétés optiques, thermiques et électroniques des molécules **12**, **13** et **14**.

Molécule	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{g,opt}}$ (eV)	$T_{\text{d}}^{5\%}$ (°C)	$T_{\text{g}}$ (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<b>12</b>	302, 372	446	2,78	375	80	-4,70	-1,93
<b>13</b>	310, 372	442	2,80	398	55	-4,65	-1,85
<b>14</b>	299, 371	447	2,77	336	66	-4,68	-1,91

Les courbes J-V et les performances des dispositifs avec les deux transporteurs de trous **12** et **13** et Spiro-OMeTAD sont présentées dans la Figure 33. Les valeurs de  $V_{\text{OC}}$  (0,75 V) légèrement inférieures à celle du Spiro-OMeTAD (0,82 V) indiquent néanmoins une bonne adéquation des niveaux d'énergie par rapport au colorant. Les  $J_{\text{sc}}$  représentent environ la moitié de la valeur mesurée pour la référence. Cette différence s'explique par une conductivité d'un ordre de grandeur plus faible pour **12** et **13** et donc une moins bonne capacité d'extraction de charges vers l'électrode. Ainsi, l'accumulation des charges dans la couche de transporteurs de trous ainsi que probablement une moins bonne interface conditionnent des valeurs de facteur de forme inférieures au dispositif de référence. En conséquence, un rendement de conversion de 1,6% pour **12** et 1,81% pour **13** est mesuré.



Molécule	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>Spiro-OMeTAD</b>
$J_{\text{sc}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	4,41	5,25	9,07
$V_{\text{oc}}$ (V)	0,76	0,75	0,82
FF	0,48	0,46	0,60
PCE (%)	1,60	1,81	4,44

Figure 33 : Courbes J-V et données photovoltaïques des molécules **12**, **13** et Spiro-OMeTAD

#### D) SpiroMe vs SpiroOMe

Comme mentionné tout au long de ce descriptif, les cellules solaires hybrides à colorant organique et/ou pérovskite les plus performantes sont obtenus avec le Spiro-OMeTAD comme matériau transporteur de trous capable de régénérer l'espèce absorbante. Ce composé possède deux avantages principaux, une bonne adéquation de son niveau HOMO avec celui du colorant et une structure 3D permettant une importante anisotropie. Cependant il souffre d'une relative faible mobilité [37] qui peut être dû à une valeur importante de désordre. L'origine de ce désordre peut être évaluée par chimie théorique [38]. En effet, des calculs de modélisation moléculaire attribue ce désordre à la présence d'un important moment dipolaire (groupe OMe) et à de multiples orientations possibles du méthoxy [39]. Cependant, plusieurs caractérisations montrent que les verres moléculaires avec des unités OMe sont de bien meilleurs transporteurs de trous que leurs analogues non substitués [40]. Des études par modélisation moléculaire réalisées au LPPI vont dans le sens de ce comportement qui peut être attribué à la balance de deux effets opposés : (i) une augmentation du moment dipolaire et donc une augmentation du désordre énergétique, ce qui est défavorable au transport de charges et (ii) une augmentation

des énergies d'interactions intermoléculaires permettant une réduction du désordre géométrique, ce qui est donc favorable à une réduction du désordre énergétique en général [41]. Ces travaux, en comparant des triphénylaminés possédant des groupements méthoxy OCH<sub>3</sub> ou méthyl CH<sub>3</sub> concluent à deux observations principales : - la mobilité de trous est d'un ordre de grandeur plus importante pour les composés méthyles et - les énergies d'interactions intermoléculaires sont supérieures pour OCH<sub>3</sub> par rapport à CH<sub>3</sub> alors que le groupement méthyl induit de faibles moments dipolaires [41].

Motivé par ces données, trois molécules **15**, **16** et **17** (Figure 34) analogues au Spiro-OMeTAD, pour lesquelles les groupements méthoxy sont remplacés par des méthyles dans des positions et nombres différents, sont synthétisées et caractérisées. Leur synthèse est réalisée en une étape (couplage de Buchwald-Hartwig) entre le spirobifluorène tétrabromé et les X-méthyl-diphénylaminés correspondants. Leurs spectres d'absorption sont similaires au Spiro-OMeTAD (Figure 34) et n'affecteront donc pas l'absorption des photons par le colorant.

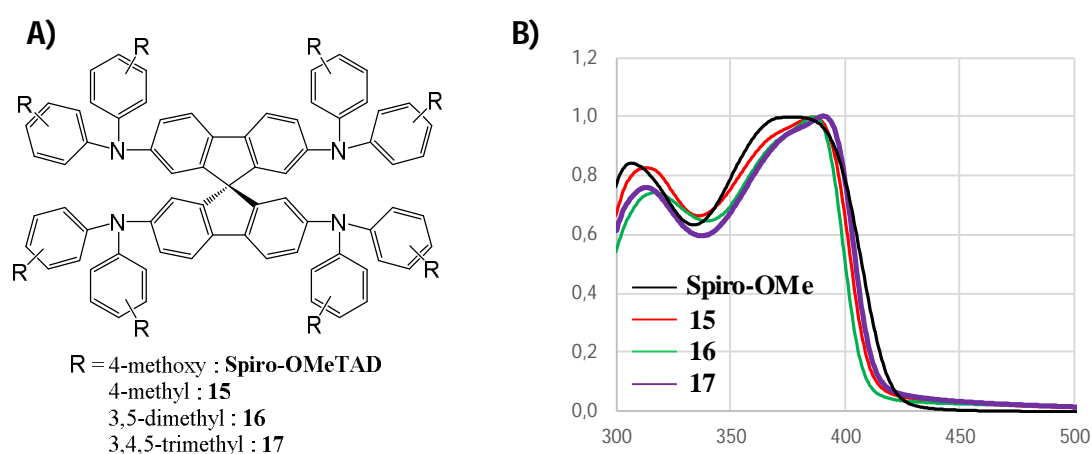


Figure 34 : A) Structure moléculaire du Spiro-OMeTAD et des dérivés méthyles. B) Spectres d'absorption (à l'état solide) des 4 molécules à cœur spirobifluorène

Les niveaux d'énergie, évalués par électrochimie (Tableau 6), sont du même ordre que soit la molécule.

Tableau 6 : Propriétés optiques, électrochimiques et thermiques du Spiro-OMeTAD et de ses analogues méthyles.

Molécule	$\lambda_{\max}$ (nm) film	$E_{g\text{opt}}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$T_d^{5\%}$ (°C)	$T_g$ (°C)
<b>15</b>	386	3,06	-4,88	-1,82	450	96
<b>16</b>	386	3,06	-4,85	-1,79	443	143
<b>17</b>	390	3,03	-4,82	-1,79	431	127
<b>Spiro-OMeTAD</b>	378	3,00	-4,84	-1,84	424	110

Les mobilités de charges sont obtenues par mesures de temps de vol. Les composés **15**, **16** et **17** présentent une valeur de  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs respectivement. Celle-ci est supérieure à celle mesurée pour le Spiro-OMeTAD ( $9 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs). La substitution des groupements méthoxy par des méthyles permet donc une augmentation de la propriété de transport de trous.

Les caractérisations en cellules hybrides, non plus avec le D102 mais avec une couche pérovskite comme absorbeur de lumière, sont réalisées en collaboration avec le laboratoire du Pr. Anders Hagfeldt à l'EPF de Lausanne. Les grandeurs mesurées pour les molécules **15** et **16** sont comparées au Spiro-OMeTAD (Tableau 7). La molécule **17**, qui présente une plus faible solubilité que les deux autres, est encore en cours de caractérisation.

Tableau 7 : Propriétés photovoltaïques en cellule pérovskite pour **15**, **16** et Spiro-OMeTAD.

Molécule	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
<b>15</b>	22,6	1,11	0,69	17,2
<b>16</b>	22,9	1,12	0,70	18,1
<b>Spiro</b>	22,9	1,13	0,75	19,3

Les rendements obtenus pour **15** et **16** sont légèrement inférieurs à la référence. Cette différence vient d'une plus faible valeur de facteur de forme (FF) probablement dû à une moins bonne interface entre le colorant et la couche de transporteur de trous.

En conclusion de cette étude, plusieurs associations de fragments moléculaires ont permis la synthèse et caractérisations de divers transporteurs de trous qui ont pu être testés ensuite dans des cellules hybrides tout solide à colorant organique (D102) ou pérovskite. Malheureusement, aucun d'entre eux n'a permis d'atteindre des niveaux de performances analogues au verre moléculaire de référence Spiro-OMeTAD. Beaucoup de paramètres physico-chimiques (effet d'écran, remplissage, mobilité des charges, adéquation des niveaux d'énergie...) rentrent en ligne de compte pour coller au mieux aux spécificités demandées. Néanmoins, la dernière famille de Spiro-MeTAD donne de bons résultats. Des rendements photovoltaïques légèrement inférieurs sont obtenus avec des coûts estimés (produits de synthèse, purification) moindres par rapport au Spiro-OMeTAD.

## 2.4. Dispositifs électrochromes à signature dans le visible

Cette thématique de recherche concerne la conception, la caractérisation et l'intégration de polymères électrochromes afin de concevoir un système de camouflage adaptatif pour la protection du matériel militaire terrestre (véhicules, postes statiques...).

Elle trouve son origine dans le développement du programme Caméléon en 2012 puis Orion en 2016 dont le maître d'ouvrage est la Direction Générale de l'Armement (DGA). Le maître d'œuvre Nexter Systems a donc construit un consortium qui concerne actuellement, outre la société Nexter, deux partenaires académiques (le LPPI et une grande école) ainsi qu'une PME. Différentes technologies, comme les cristaux liquides cholestériques, les diodes organiques électroluminescentes (OLED) et les polymères électrochromes, sont examinées. Le LPPI est également impliqué dans le développement de dispositifs pour la furtivité dans l'infrarouge. Ainsi l'émissivité peut être modulée grâce à un pilotage électrochimique. Un démonstrateur de 3 m<sup>2</sup>, développé au laboratoire, est en cours d'assemblage en vue de la caractérisation de ces performances par la DGA.

Le projet de technologie de camouflage dans le visible est mené en étroite collaboration avec trois autres membres du laboratoire, les professeurs Claude Chevrot, Pierre-Henri Aubert et Frédéric Vidal. Mon expertise en synthèse de polymères pi-conjugués, acquise tout au long de mon parcours en thèse ou post-docs, m'a permis d'intégrer cette thématique de recherche depuis son origine avec l'objectif de définir les meilleures structures de polymères à intégrer dans les dispositifs.

### I) Introduction

La reproduction et le changement de couleurs peuvent être réalisés par de nombreuses technologies d'affichage. Celles-ci se différencient par le mode de reproduction utilisé. Deux sont disponibles : le mode émissif et le mode non émissif. Pour les technologies émissives, la couleur est obtenue par l'utilisation de sources lumineuses. C'est le cas des afficheurs à bases de diodes électroluminescentes organiques OLED [42] ou de cristaux liquides rétroéclairés LCD [43]. Ces derniers connaissent un important développement commercial dans les écrans de télévisions ou les smartphones.

Les technologies non-émissives sont produites à partir de matériaux n'émettant pas leur propre rayonnement lumineux comme c'est le cas par exemple des peintures dont la couleur est "fournie" par des pigments colorés. Les couleurs sont obtenues par absorption puis diffusion sélective à partir d'une source de lumière incidente, celle du jour généralement. Actuellement, de nombreuses technologies non-émissives sont développées afin d'obtenir des systèmes de reproduction de couleurs performants. Elles présentent le grand avantage d'être moins gourmandes en énergie que les technologies émissives. La tendance actuelle étant à la recherche d'une mobilité de plus en plus électrique, une consommation énergétique moindre est un point crucial. Dans cette catégorie de technologies non-émissives, on trouve les cristaux liquides cholestériques [44] ou l'électromouillage [45] mais aussi les filtres interférentiels constitués par des systèmes micro-électromécaniques (MEMs) [46]. Certaines faisant appel aux matériaux électrophorétiques [47], électrochromes [48] ou thermochromes [49] en font également partie. Des sociétés comme Amazon, avec sa filiale LiquaVista, travaillent sur l'électromouillage [50]

tandis que les sociétés Kent Displays et BMG MIS développent des afficheurs à base de cristaux liquides cholestériques [51]. Les affichages électrophorétiques sont principalement développés par la société e-Ink [52] et se retrouvent dans certaines liseuses électroniques. Ces technologies actives non-émisives restent cependant moins répandues que les émises auprès du grand public.

Dans le cadre de ce projet, les matériaux utilisés pour le développement d'un système de reproduction de couleurs sont de nature électrochrome capables de changer de couleurs sous l'effet d'un stimulus électrique. Différentes familles de matériaux présentent cette propriété : des oxydes inorganiques ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  [53]), des molécules organiques (viologènes ou téréphtalates [54]), des complexes métalliques (bleu de Prusse [55]) ou des polymères conducteurs électroniques (PCE) dérivés de polypyrrole, polythiophène ou polyaniline [56].

Le LPPI possédant une très large expertise dans la synthèse et la caractérisation de PCE, c'est tout naturellement vers cette famille d'entités électrochromes que s'est orienté le développement d'afficheurs. Dans l'objectif d'élaborer un dispositif capable de reproduire une palette étendue de couleurs, la première étape est l'étude des propriétés colorimétriques du polymère conducteur constituant la couche active. Un polymère  $\pi$ -conjugué est constitué d'une alternance de simple/double liaisons ou simple liaison/doublet libre. Cette conjugaison le long de la chaîne de polymère entraîne la fusion des niveaux énergétiques d'orbitales moléculaires  $\pi$  comme c'est le cas pour le polyacétylène (Figure 35), conduisant à une structure de bandes (BV : bande de valence et BC : bande de conduction) similaires à celle des semi-conducteurs inorganiques.

Ces deux bandes sont séparées par un intervalle énergétique dépourvu de niveaux permis, appelé bande interdite (BI) ou bandgap noté  $E_g$  (Figure 35). Cette structure de bandes explique le comportement singulier des PCE. Semi-conducteurs à l'état neutre, ils deviennent conducteurs électroniques en présence d'un oxydant (réducteur) capable d'extraire (donner) des électrons pour atteindre un état oxydé (réduit).

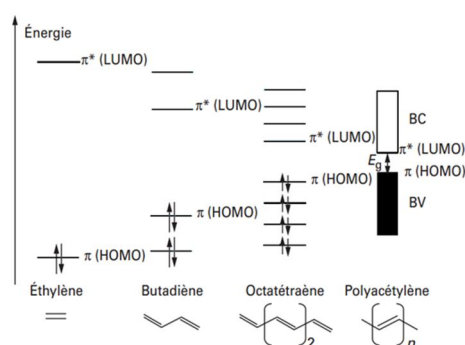


Figure 35 : Diagramme des orbitales  $\pi$  de l'éthylène, butadiène, octatétrène et polyacétylène

Cette aptitude à passer d'un état neutre à un état oxydé (réduit) est appelé processus de dopage, et inversement dédopage. Ce terme de dopage est utilisé par analogie avec celui des semi-conducteurs inorganiques tels le silicium. Toutefois le dopage du silicium est limité à l'introduction d'une faible quantité d'impuretés augmentant le nombre d'électrons (dopage n) ou le nombre de trous (dopage p), tandis que le dopage des PCE correspond à une réaction d'oxydation (dopage p) ou de réduction (dopage n) nécessitant la transformation de 10 à 30% des motifs de répétition. Il peut être réalisé chimiquement ou électrochimiquement. Ce changement d'état implique que les charges électriques créées sur la chaîne soient compensées par un échange d'ions généralement solvatés, pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Il est donc indispensable de disposer d'une réserve d'ions servant à équilibrer les modifications de la charge électrique résultant des échanges d'électrons. Cette réserve d'ions intervient sous forme d'un électrolyte au contact avec le PCE. Plusieurs propriétés (conductivité, charges,

volume) varie en fonction de l'état redox du PCE. Parmi celles-ci, un changement du spectre optique (absorbance) et donc de la couleur peut être obtenu du fait de la modification de la structure électronique de la chaîne de polymère et des niveaux d'énergie. Cette variation de propriété est fonction non seulement du niveau de dopage mais également de la structure moléculaire et macromoléculaire des polymères conjugués. Dans notre cas, ces derniers sont choisis à coloration cathodique c'est-à-dire coloré à l'état neutre et achromatique à l'état oxydé.

La structure des polymères retenus sera décrite par la suite. Concernant les dispositifs électrochromes étudiés au laboratoire, fonctionnant en mode réflexion et dont l'architecture est de type cellule électrochimique, ils comportent cinq couches nécessaires à leur réalisation (Figure 36). Elles peuvent être considérées comme trois ensembles. Le premier regroupe une électrode conductrice transparente d'ITO (1) sur laquelle est déposée le polymère électrochrome en tant que couche active (2) correspondant à l'électrode de travail. Le deuxième est formé par la matrice support réfléchissante blanche, couleur apportée par l'introduction de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (3) contenant un électrolyte, par exemple un liquide ionique pour compenser les charges générées lors du dopage de la couche active. Enfin, un troisième ensemble est la contre-électrode formée d'une électrode conductrice d'ITO (5) et de la couche de stockage de charges (4) nécessaire pour compenser la réaction électrochimique se déroulant à l'électrode de travail. Le polymère choisi à la contre-électrode est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT, stable sur une large plage de potentiels.

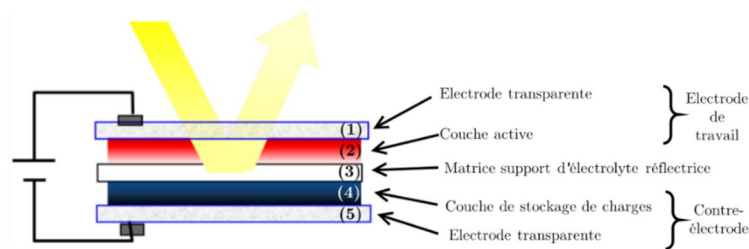


Figure 36 : Schéma d'un dispositif électrochrome (type cellule électrochimique) fonctionnant en réflexion

Avec des matériaux non émissifs tels que les PCE, le procédé de rendu de couleurs est dit soustractif. Le système soustractif idéal doit pouvoir produire des couleurs correspondant aux maxima de sensibilité de la perception humaine.

Ces derniers correspondent aux trois couleurs rouge, verte et bleue, couleurs secondaires du système soustractif [57]. Pour obtenir ces dernières, Ohta [58] ainsi que Clarkson et Vickerstaff ont proposé de séparer le spectre visible en trois domaines, le premier de 360 à 490 nm, le deuxième de 490 à 590 nm et le dernier de 590 à 780 nm. Les colorants s'adaptant à ces longueurs d'onde sont appelés couleurs fondamentales primaires du système soustractif et sont respectivement le jaune, le magenta et le cyan (Figure 37).

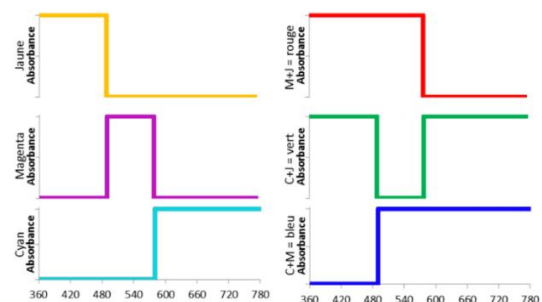


Figure 37 : Colorants idéaux décrivant la perception trichromatique humaine (M : Magenta, C : Cyan et J : Jaune) et couleurs secondaires (rouge, vert et bleu) en combinant deux à deux les colorants idéaux

Dans un système idéal, cela revient à considérer chaque colorant formant un spectre en créneau et ne possédant donc pas de domaines de longueurs d'ondes communs. Il est alors possible d'obtenir les couleurs secondaires : rouge en combinant le jaune et le magenta, vert avec le cyan et le jaune et enfin bleu avec le cyan et le magenta (Figure 37). Ainsi, à partir des 3 couleurs primaires magenta, cyan et jaune, n'importe quelle autre couleur peut être reproduite donnant accès à une large palette.

En pratique, il est quasiment impossible d'obtenir un tel résultat. Les signatures spectrales réelles des polymères électrochromes cyan, magenta et jaune (CMJ) sont des gaussiennes présentant des zones de recouvrements d'absorbance entre les couleurs primaires (Figure 38). Cependant, ces zones doivent être les plus petites possibles, guidant le choix des polymères retenus, afin d'obtenir un rendu de couleur le plus pur possible.

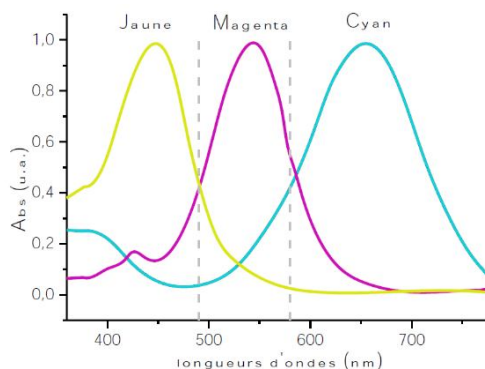


Figure 38 : Absorbance d'encres permettant la reproduction de couleurs, modifié d'après Ohta.

Pour évaluer les couleurs des polymères électrochromes, le système CIELab (Figure 39 gauche) a été développé avec 3 coordonnées correspondant à  $L^*$  (luminance comprise entre 0 et 100),  $a^*$  (équilibre entre le vert et le rouge, échelle comprise entre -120 et +120 respectivement) et  $b^*$  (équilibre entre le bleu et le jaune, échelle comprise entre -120 et +120 respectivement). De plus, il peut être intéressant de se rapporter au système CIELCh (Figure 39 droite) qui permet de travailler sur la teinte  $h^*$  (angle) et la saturation  $C^*$  (vecteur) en complément de la luminance  $L^*$ .

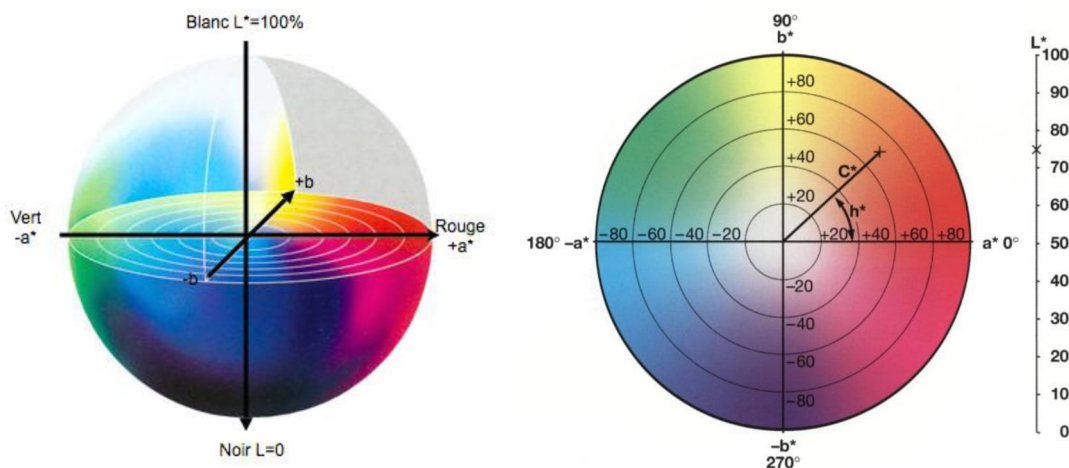



Figure 39 : (gauche) Représentation 3D CIELab et (droite) Diagramme 2D de chromaticité CIELCh

Les couleurs de référence converties dans ces systèmes (Tableau 8) servent de points de repère pour la recherche du polymère satisfaisant les propriétés colorimétriques souhaitées. Par la suite, les différents polymères électrochromes CMJ étudiés seront décrits selon les propriétés colorimétriques en tenant compte également du critère de stabilité au cyclage électrochimique. Le choix d'un polymère par couleur est ainsi déterminé pour la réalisation de dispositifs électrochromes dans le but de reproduire une large palette de couleurs.

Tableau 8 : Coordonnées CIELab et CIELCh des colorants références

	Colorants références (Ohta)		
	Cyan	Magenta	Jaune
L*	79	61	92
a*	-31	66	-7
b*	-28	-40	76
C*	41,3	76,8	76,6
h	221,8°	328,6°	95,2°



## II) Choix des 3 polymères électrochromes magenta, cyan et jaune

Dans un souci d'optimisation des différents paramètres de synthèse (gain de temps) mais également pour réduire les coûts, la recherche bibliographique des structures chimiques d'intérêt s'est orientée vers l'identification de briques moléculaires si possible communes aux trois couleurs qui associées à d'autres conduisent aux polymères électrochromes cyan, magenta et jaune. Ainsi les dérivés de thiophène ont été privilégiés et plus particulièrement le motif Propylene-3,4-dialkoxythiophene (ProDOT).

### A) Polymère Magenta/incolore

Pour obtenir une couleur magenta correspondant au spectre de référence d'Ohta [58], il est nécessaire d'avoir un polymère avec la bande d'absorbance dans la gamme du vert entre 490 et 580 nm, idéalement avec un maximum d'absorption localisé à 540 nm équivalent à un bandgap  $E_g$  (différence HOMO-LUMO) d'environ 2 eV. Etant donné l'application visée, uniquement les polymères ayant une couleur magenta à l'état neutre et achromatique (absorption résiduelle la plus faible possible dans la partie visible du spectre) à l'état oxydé sont sélectionnés. Ainsi un homopolymère **PM1** et 2 copolymères **PM2** et **PM3** ont été choisis, synthétisés et étudiés.

#### 1) Poly(ProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub>) : **PM1**

Le polymère **PM1** (Figure 40a) a été décrit dans la littérature [59]. Sa synthèse a été reproduite au laboratoire. Le monomère propylènedioxythiophène **M1**, conduisant à **PM1**, est obtenu par une synthèse multi-étapes. Pour la première consistant à la formation du cycle à 7 atomes, deux voies sont possibles : celle de Mitsunobu [60] (réaction d'un dérivé 3,4-dihydroxythiophène avec le 1,3-propanediol) ou par une réaction de transéthérification de Williamson [61] (réaction du 3,4-diméthoxythiophène avec le 1,3-propanediol). La deuxième voie a été privilégiée ici. **PM1** est obtenu par polymérisation oxydante de **M1** avec FeCl<sub>3</sub>. Après dédopage par traitement en solution avec un excès d'hydrazine, trois lots de polymères (provenant de deux synthèses différentes) ont été obtenus et caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF. Les masses molaires en nombre (Mn) et les indices de polymolécularité (IP) mesurés pour les trois sont de 9,4 kg/mol (IP = 2,3), 44 kg/mol (IP = 2,8) et 66 kg/mol (IP = 4). L'influence des masses molaires moyennes sur les propriétés optiques a été étudiée. La saturation de la couleur C\* est égale à 37,6 et 61,6 (Tableau 9) pour des masses moléculaires de 9,4 et 66 kg/mol, respectivement. Ainsi, des masses moléculaires trop faibles

limitent le niveau de saturation. Il est donc nécessaire de rechercher une méthode permettant de retirer les chaînes polymères de faibles masses. Une extraction par soxhlet à l'acétate d'éthyle permettant de solubiliser les chaînes de **PM1** inférieure à 15 kg/mol, est donc systématiquement appliquée.

Tableau 9 : Coordonnées colorimétriques d'un film de polymère **PM1** après dépôt par aérogaphie

<b>Mn (kg/mol)</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
<b>9,4</b>	54,7	33,5	-17,2	37,6	312,8°
<b>44</b>	56,4	50,9	-28,0	58,2	313,1°
<b>66</b>	54,1	53,9	-29,7	61,6	313,1°

Chacun des polymères est déposé par aérogaphie (solution dans le toluène) sur une électrode de verre-ITO. Pour les trois fractions, les teintes h sont voisines de 313°.

De plus, **PM1** présente un bandgap optique de 1,95 eV et deux bandes localisées à 553 et 603 nm pour les polymères de haute masse molaire (Figure 40b). La bande à 603 nm donne une teinte magenta tirant vers le bleu (couleur « violet »). L'étude en spectro-électrochimie du polymère de Mn égale à 66 kg/mol (Figure 40b) montre sa décoloration complète à un potentiel de 0,6 V (vs Ag) sans qu'aucune couleur intermédiaire parasite ne soit observée.

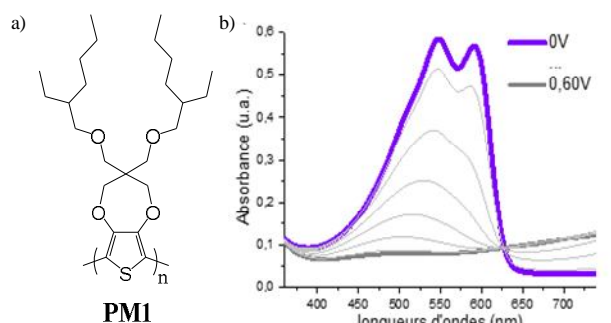


Figure 40 : a) Structure chimique et b) spectro-électrochimie pour **PM1** entre 0 et 0,6 V

Le polymère **PM1** présente ainsi une excellente réversibilité colorimétrique et électrochimique. Cependant, par rapport au cahier des charges, sa coordonnée  $b^*$  est trop négative. La valeur visée doit se situer vers -10 d'où la recherche d'autres polymères.

## 2) Poly(3,4-di(éthylhexyloxy)thiophène-co-diméthoxythiophène) : **PM2**

Le polymère **PM2** (Figure 41a) a également été décrit précédemment dans la littérature [62]. La synthèse de ce copolymère aléatoire par polymérisation oxydante avec un ratio équimolaire initial des 2 monomères (ProDOT et 3,4-diméthoxythiophène) a permis d'obtenir une fraction insoluble dans le chloroforme à chaud (70% de la masse initiale) et une fraction soluble (30% de la masse initiale). Cette dernière, caractérisée par SEC dans le THF, a une Mn de 18 kg/mol (IP = 3). L'étude par spectroélectrochimie (Figure 41b) de **PM2** (fraction soluble déposée par aérogaphie sur une électrode de verre-ITO) montre que celui-ci à l'état neutre possède une large bande d'absorption centrée à 545 nm (en adéquation avec le  $\lambda_{max}$  de référence égal à 540 nm). Lors de l'oxydation du polymère, l'intensité de la bande d'absorption diminue progressivement pour atteindre une absorbance résiduelle très légère entre 450 et 740 nm à un potentiel de 0,9 V (vs Ag). Aucun état intermédiaire parasite n'est détecté, avec cependant la présence d'un léger hystérésis (Figure 41c).



des copolymères **PM3** (environ 80% de rendement) présentent respectivement des masses Mn de 34, 23 et 18 kg/mol. Les spectres d'absorption des trois étant similaires avec une large bande centrée à 537 nm et une valeur seuil d'absorbance  $\lambda_{\text{onset}}$  de 620 nm correspondant à un bandgap de 2 eV. Le polymère avec la plus grande Mn a été retenu, le **PM3** 70/30 (ProDOT/dialkoxy). L'étude par spectro-électrochimie (Figure 43a) de celui-ci montre donc un état neutre (coloré) avec une large bande d'absorption autour de 540 nm. Lors de l'oxydation du polymère, l'intensité de cette bande diminue progressivement pour atteindre une absorbance résiduelle négligeable à un potentiel de 0,65 V (vs Ag). Aucun état intermédiaire parasite n'a été détecté avec la présence d'un très faible hystérésis (Figure 43b). La teinte de l'état neutre est de 350° (Tableau 10), valeur relativement proche de la référence.

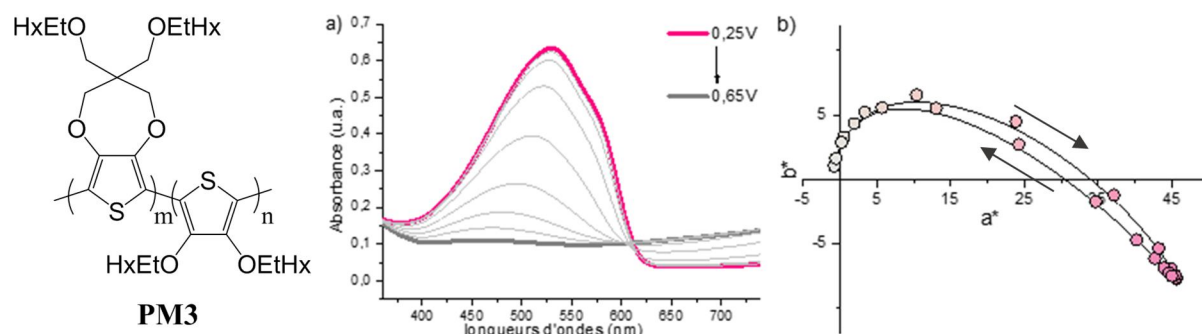


Figure 43 : a) Spectro-électrochimie et b) variations colorimétriques de **PM3** (70/30) entre 0,25 et 0,65 V

Tableau 10 : Coordonnées colorimétriques du polymère **PM3** pour un dépôt d'absorbance  $A = 0,65$

<b>PM3</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
<b>neutre</b>	68,8	45,6	-7,7	46,2	350,4
<b>oxydé</b>	91,3	-0,1	1,0	1,3	128,4

### **B) Polymère cyan/incolore**

La couleur cyan recherchée pour l'application de reproduction de couleurs est obtenue avec un spectre d'absorption présentant une large bande dont le maximum est à environ 680-690 nm et une seconde d'intensité plus petite en dessous de 420 nm. Le bandgap attendu est de l'ordre de 1,5 eV. Les structures chimiques permettant l'obtention de cette coloration cyan à l'état neutre du polymère sont des structures de type donneur (D) - accepteur (A). Ainsi, la bande de plus basse énergie ( $\lambda \approx 650-700$ ) est associée au transfert de charge intramoléculaire alors que celle de plus haute énergie ( $\lambda \approx 400$ ) correspond à une transition dans laquelle la densité électronique est localisée principalement sur les motifs donneurs à l'état fondamental ou sur les motifs accepteurs à l'état excité. Généralement, le monomère D-A-D comportant deux unités donneur (D) encadrant une unité accepteur (A) est polymérisé par voie oxydative en présence de  $\text{FeCl}_3$ . Dans la littérature pour les polymères électrochromes, les groupements donneurs sont basés principalement sur des cycles thiophène et les groupements accepteurs sont des dérivés du benzothiadiazole [64], benzotriazole [65], quinoxaline [66] ou pyridopyrazine [67]. De façon générale, les spectres d'absorption de ces polymères sont caractérisés par deux bandes d'absorption et un minimum d'absorption. La position relative des deux bandes permet ainsi d'obtenir des couleurs allant du bleu au vert en passant par le cyan.

## 1) Polymères Dialkoxythiophène-Benzothiadiazole **PC1** et **PC2**

Le groupe de Reynolds [68] a rapporté plusieurs structures de polymères donneur-accepteur électrochromes cyan. Deux d'entre elles (Figure 44) combinent une unité benzothiadiazole avec 2 noyaux 3,4-dialkoxythiophène **PC1** ou deux ProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub> **PC2**. Ces deux polymères donnent des résultats qui vont dans le sens de l'application visée.

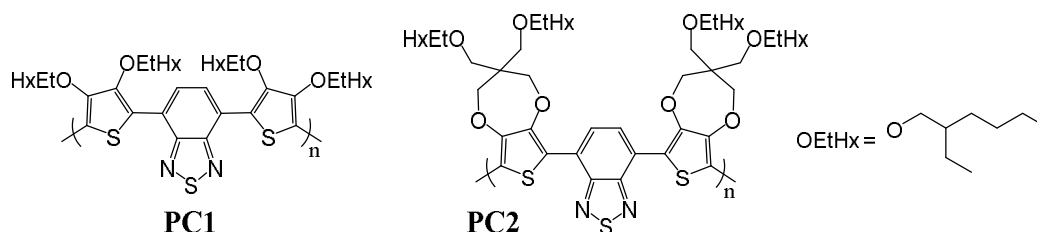


Figure 44 : Structures chimiques des 2 polymères cyan **PC1** et **PC2**

Ces mêmes copolymères ont été préparés au laboratoire afin de vérifier les coordonnées colorimétriques. Les deux monomères D-A-D sont synthétisés par couplage de Stille entre le dibromobenzothiadiazole et le dialkoxythiophène monostannylé (Figure 45).

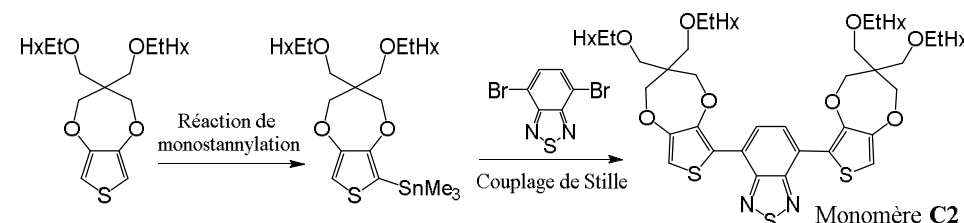


Figure 45 : Schéma simplifié des deux dernières étapes de synthèse menant au monomère **C2**

Une polymérisation oxydante (FeCl<sub>3</sub>) permet d'obtenir **PC1** et **PC2** avec des masses molaires moyennes Mn = 19 kg/mol (IP = 1,5) et 28 kg/mol (IP = 2,3), respectivement. Ces polymères sont solubles dans le toluène et ont été déposés sur verre/ITO. La Figure 46 présente une comparaison des spectres d'absorbance obtenus avec une absorbance maximale à 650 nm proche de 0,8. La forme de la bande d'absorption (basse énergie) de **PC1** est plus large que celle de **PC2**. Ce comportement pourrait provenir d'un désordre plus important créé par les chaînes alkyles directement greffées au thiophène. Les bandgaps calculés à partir de ces spectres ont des valeurs de 1,58 pour **PC1** et 1,54 pour **PC2**. Les coordonnées colorimétriques montrent la perte d'une unité de saturation C\* et de 6 unités de brillance en passant de **PC2** à **PC1**. Dans les deux cas, la saturation est plus basse que celle du colorant de référence (65,4). La teinte h = 226° pour **PC2** est celle qui se rapproche le plus de celle de référence (h = 222°).

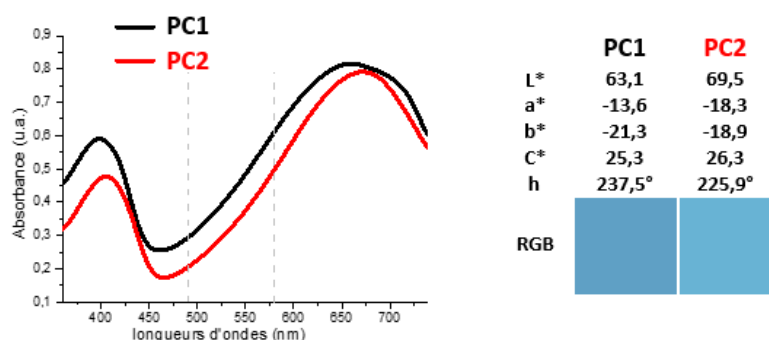


Figure 46 : Comparaison des propriétés optiques en absorbance et en colorimétrie de **PC1** et **PC2**.

Suite à ces résultats, il a paru important d'envisager un moyen d'augmenter le niveau de saturation C\* des polymères cyan. L'étude sur les polymères magenta ci-dessus a montré un lien direct entre niveau de saturation et masse molaire du polymère. Ne souhaitant pas modifier la nature du groupement donneur (ProDOT), brique de base commune à tous les polymères électrochromes magenta, cyan et jaune, notre choix s'est porté sur la substitution du benzothiadiazole par un autre motif accepteur de type quinoxaline (Figure 47). La présence des deux noyaux phényles sur ce groupement permet d'augmenter a priori la solubilité du monomère conduisant à une Mn plus élevée du polymère correspondant. De plus, ils offrent également la possibilité, via l'ingénierie moléculaire, d'introduire des groupements chimiques de différente nature permettant une modification de la structure électronique des polymères donneur-accepteur et ainsi induire une variation de leurs propriétés optiques pour atteindre les couleurs souhaitées. Différents polymères (D-A-D)<sub>n</sub> avec deux motifs ProDOT de part et d'autre d'une quinoxaline comme unité de répétition ont ainsi été synthétisés et caractérisés.

## 2) Polymères ProDOTdialkoxy-Quinoxaline

Dans le but de réduire le nombre d'étapes de synthèse, le groupement benzothiadiazole de **C2** est transformé en quinoxaline permettant d'obtenir cinq nouveaux monomères nommés **(BP-Qx)-R** (Figure 47) qui sont par la suite polymérisés par voie oxydante en présence de FeCl<sub>3</sub>. La variété des groupements R (OMe, H, F, COOMe et CN) d'électronégativité croissante, en position *para* des phényles, influencera les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du polymère (D-A-D)<sub>n</sub> permettant le contrôle des propriétés optiques.

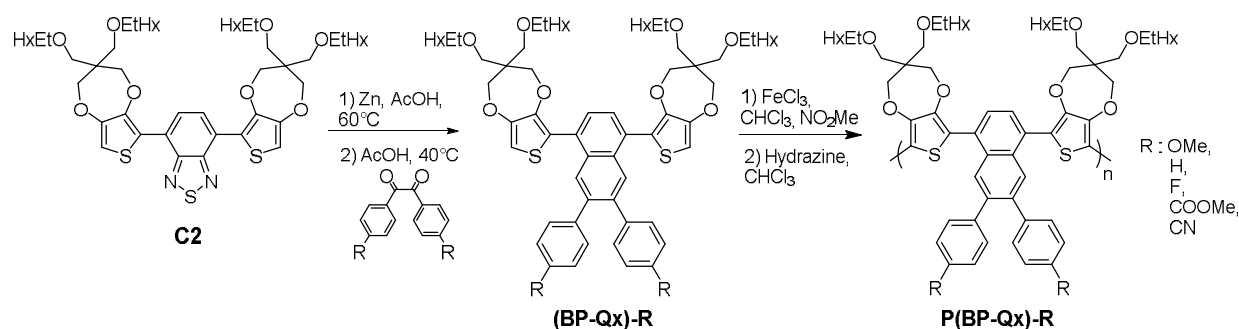


Figure 47 : Schéma réactionnel menant aux polymères Quinoxaline **P(BP-Qx)-R**

La famille des dérivés de quinoxaline diphenyle a permis d'obtenir des polymères dont l'état neutre (Tableau 11) couvre une palette allant du bleu au vert. L'évolution de la couleur de l'état neutre varie ainsi du bleu **P(BP-Qx)-OMe** au vert **P(BP-Qx)-CN** en même temps que le niveau d'énergie de la LUMO de l'accepteur diminue, c'est-à-dire que sa force (son électronégativité) augmente. Pour l'état oxydé, les coordonnées colorimétriques a\* et b\* sont comprises entre -2 et 0, la luminance L\* entre 75 et 90. Un état achromatique avec une couleur grise plus ou moins claire est ainsi obtenu. La teinte h de l'état neutre (coloré) reste par contre, dans tous les cas, éloignée de celle de référence (222°). Ces valeurs indiquent que ces polymères ne sont pas compatibles avec l'application de rendu de couleurs visé. Le polymère retenu pour la couleur cyan est donc le **PC2**.

Tableau 11 : Coordonnées colorimétriques des polymères à base de dérivés de quinoxaline diphenyle

Polymères	Neutre (coloré)					Oxydé (achromatique)				
	L*	a*	b*	C*	h	L*	a*	b*	C*	h
<b>P(BP-Qx)-OMe</b>	79,4	0	-7,5	7,5	270,0	85,3	-2,3	1,5	2,7	146,9
<b>P(BP-Qx)-H</b>	77,1	-5,8	-13,8	15,0	247,2	90,3	-1,7	0,5	1,8	163,6
<b>P(BP-Qx)-F</b>	77,1	-6,6	-12,9	14,5	242,9	88,1	-1,3	-1,2	1,8	222,7
<b>P(BP-Qx)-COOMe</b>	71,4	-12,2	-6,8	14,0	209,1	83,5	-1,9	-1,1	2,2	210,1
<b>P(BP-Qx)-CN</b>	63,8	-15,2	-2,7	15,4	190,1	76,3	-0,7	-1,0	1,2	235,0

### C) Polymère jaune/incolore

La couleur jaune recherchée est obtenue avec des polymères dont le spectre UV-visible absorbe entre 360 et 490 nm, avec un maximum centré vers 425 nm et une largeur de bande d'environ 150 nm. La valeur seuil d'absorbance est comprise entre 480 et 510 nm donnant des bandgaps élevés, compris entre 2,4 et 2,6 eV. Les exemples de structures chimiques électrochromes présentant un passage direct du jaune à l'incolore sont rares dans la littérature [69]. Selon Amb *et al.*, l'introduction d'un groupe phényle entre deux motifs ProDOT-(CH<sub>2</sub>OEtHx)<sub>2</sub> a pour effet de diminuer la longueur de conjugaison et par conséquent d'augmenter le bandgap du polymère [70]. Nous avons donc étudié, dans un premier temps, les propriétés optiques de ce polymère nommé **PJ1**.

#### 1) Poly(phénylène-alt-ProDOT-(CH<sub>2</sub>OEtHx)<sub>2</sub>) : **PJ1**

**PJ1** est un polymère rapidement accessible. Il est synthétisé par couplage de Suzuki entre l'ester 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol) (commercial) et le 2,5-dibromoProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub> obtenu par réaction de bromation du cycle ProDOT déjà utilisé pour la synthèse des polymères magenta et cyan (Figure 48). La masse molaire du polymère obtenue par SEC est de 24 kg/mol, valeur proche de celle de la littérature (25 kg/mol) [70].

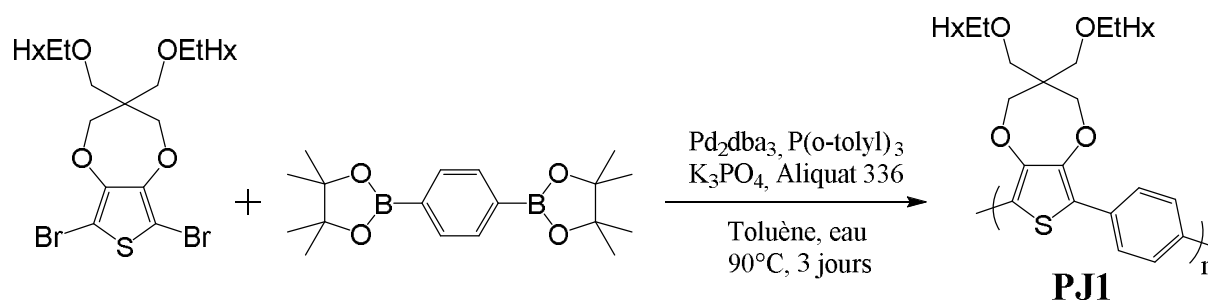


Figure 48 : Couplage de Suzuki menant au polymère **PJ1**

La solubilité de **PJ1** dans le toluène permet la réalisation de dépôts en films minces sur verre/ITO par aérogaphie. Le spectre d'absorption de la forme coloré montre une absorbance limite à 515 nm correspondant à un bandgap de 2,41 eV (Figure 49a). Des mesures en spectro-électrochimie entre 0,6 et 1,4 V vs Ag (Figure 49a) montrent qu'au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente, l'intensité de la bande d'absorbance à 450 nm diminue pour ne laisser qu'une large bande de très faible intensité centrée à 600 nm.

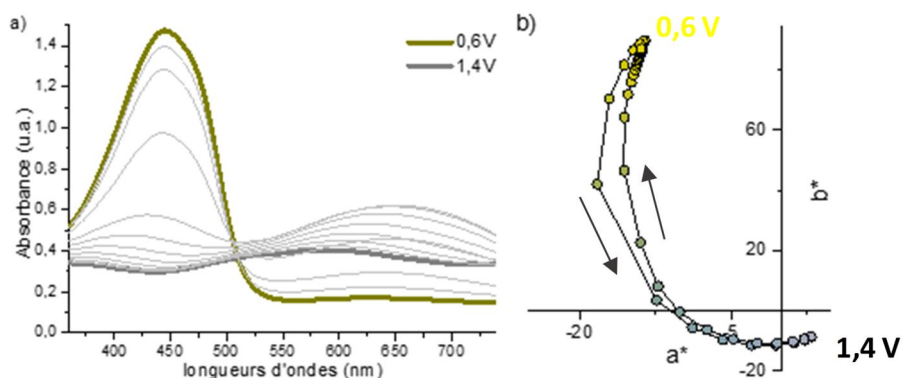


Figure 49 : a) Spectro-électrochimie et b) variations colorimétriques de **PJ1** entre 0,6 et 1,4 V

La teinte à l'état neutre (coloré) est égale à 99°, proche de la teinte recherchée ( $h = 95^\circ$ ) et un état achromatique très légèrement bleuté (Tableau 12).

Tableau 12 : Coordonnées colorimétriques du polymère **PJ1** pour un dépôt d'absorbance  $A = 1,4$

<b>PJ1</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Neutre (0V)	82	-14	90	91	99
Oxydé (1,4V)	70	3	-9	9	288

Cependant, pour atteindre un niveau de décoloration satisfaisant, un potentiel d'oxydation très important (1,4 V vs Ag) doit être appliqué (avec un risque élevé de suroxydation du polymère) limitant ainsi sa stabilité électrochimique et entraînant la non réversibilité entre ses deux états de couleur. D'autres structures de polymères alternés jaunes à base d'unités de répétition ProDOT-arylène, ont également été reportées [71]. Le poly(ProDOT-carbazole) **PJ2** est celui qui présente les propriétés colorimétriques les plus compatibles avec la réalisation de dispositifs électrochromes.

## 2) Poly(*N*-octylcarbazole-alt-ProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub>) : **PJ2**

De façon analogue à **PJ1**, **PJ2** est obtenu par un couplage de Suzuki entre le 2,5-dibromoProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub> et l'ester *N*-octyl-2,7-carbazolediboronic acid bis(pinacol) (Figure 50). Sa bonne solubilité dans le toluène permet la réalisation de dépôts en films minces sur une électrode de verre/ITO par aéroggraphie.

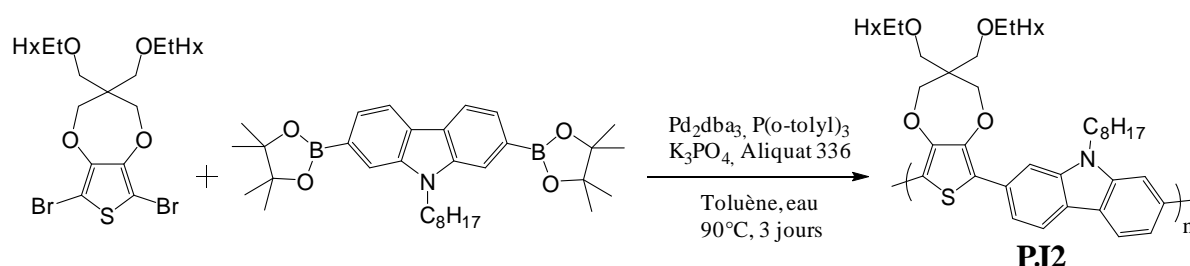
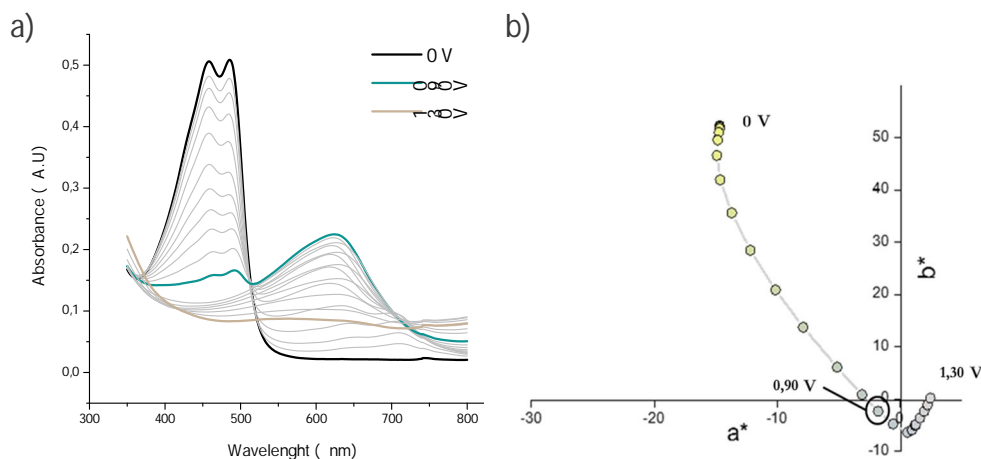


Figure 50 : Couplage de Suzuki menant au polymère **PJ2**

Le spectre d'absorbance d'un film de **PJ2** à l'état neutre montre deux maxima d'absorption à 443 et 469 nm (Figure 51a). La valeur seuil d'absorbance mesurée à 503 nm permet de calculer une valeur de bandgap optique de 2,46 eV. L'étude en spectro-électrochimie entre 0 et 1,3 V vs Ag (Figure 51a) montre qu'au fur et à mesure que le potentiel d'oxydation

augmente, l'intensité de la bande d'absorbance à 455 nm diminue et une bande apparaît vers 630 nm. Cette dernière atteint son maximum lorsque le potentiel appliqué est de 0,90 V vs Ag. A ce stade de l'oxydation, le polymère adopte une couleur grise. La bande d'absorption centrée à 630 nm disparaît ensuite pour ne laisser qu'une large bande de très faible intensité centrée à 625 nm pour un potentiel appliqué de 1,30 V vs Ag.



**Figure 51** : (a) Spectro-électrochimie et (b) variations colorimétriques de **PJ2** entre 0 et 1,3 V

La teinte  $h$  de ce polymère à l'état neutre coloré est de  $105^\circ$  (Tableau 13), valeur proche de celle de référence du jaune ( $102^\circ$ ).

**Tableau 13** : Coordonnées colorimétriques du polymère **PJ2** pour un dépôt d'absorbance  $A = 0,55$

<b>PJ2</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Neutre (0 V)	93	-14	52	54	105
Oxydé (1,3 V)	85	3	0	2	4

La cyclabilité électrochimique de **PJ2** a ensuite été caractérisée entre 0 et 1,2 V (état achromatique semblable à celui obtenu à 1,3 V). Seulement 70 cycles de décoloration-coloration sont réalisables avant une perte d'électroactivité et une couleur jaune permanente. Néanmoins, dans la nécessité d'obtenir un polymère jaune pour les dispositifs et pour compléter cette étude, **PJ2** est soumis à deux cyclages de 500 cycles entre ses états neutre (coloré) et oxydé (décoloré). Le premier s'effectue entre 0 et 1,2 V vs Ag (comme précédemment) et le deuxième entre 0 et 0,95 V vs Ag. Les voltampérogrammes (cycle 1 et 500) issus de ces deux cyclages sont présentés dans la Figure 52. Comme observé précédemment entre 0 et 1,20 V vs Ag, l'électroactivité du polymère jaune diminue (courbes bleues Figure 52). Après 500 cycles réalisés, une diminution de l'intensité du pic d'oxydation d'environ 56% est observée. Cette chute d'électroactivité traduit la diminution de stabilité électrochimique de **PJ2**. Lors du cyclage entre 0 et 0,95 V vs Ag, après 500 cycles, cette diminution est d'environ 12% (courbes oranges Figure 52). La perte d'électro-activité du polymère jaune n'est donc pas aussi importante. Il est probable que la suroxydation du polymère soit limitée si le sens de balayage du potentiel est inversé à une valeur significativement moins élevée. Néanmoins, l'application d'un potentiel d'oxydation plus faible (0,95 V vs Ag) ne permet pas d'obtenir une décoloration aussi importante que lors de l'oxydation à plus haut potentiel (1,20 V vs Ag). Cependant, cette décoloration est considérée comme suffisante pour permettre la caractérisation des différents états du polymère jaune. En effet, la couleur grise résiduelle observée à 0,95 V reste faiblement

saturée. Le potentiel limite d'oxydation utilisé pour les cyclages et la caractérisation est volontairement choisi plus faible que le potentiel requis pour une décoloration complète.

Ce choix préservera les propriétés électrochimiques et colorimétriques et permettra d'éviter une dégradation prématurée du polymère. Une étude complète sur le choix du potentiel d'oxydation pour le polymère jaune, prenant en compte à la fois une bonne stabilité et des propriétés achromatiques acceptables de l'état oxydé, a permis de considérer que 0,85 V constitue un bon compromis pour le bon fonctionnement en dispositifs.

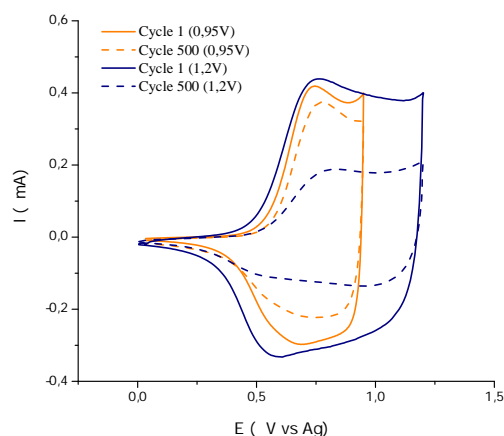


Figure 52 : Voltampérogrammes pour **PJ2** (2 dépôts identiques sur électrodes d'ITO dans milieu acétonitrile / EMITFSI 0,1 M) par balayage à 20 mV/s entre 0 et 0,95 V vs Ag (courbes oranges) et entre 0 et 1,20 V vs Ag (courbes bleues).

#### D) Conclusion sur les polymères magenta, cyan et jaune

Les polymères magenta et cyan synthésés et caractérisés présentent tous une très bonne stabilité électrochimique et colorimétrique. Les polymères électrochromes magenta et cyan retenus sont le poly((ProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub>-co-3,4-diethylhexyloxythiophène) **PM3** et le poly(bis-(ProDOT-(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub>)-benzothiadiazole) **PC2**, montrant des propriétés optiques bien positionnées dans l'espace colorimétrique. Les polymères jaune, de par la valeur élevée de leur potentiel d'oxydation pour atteindre l'état achromatique, sont plus sensibles à la suroxydation. Néanmoins, dans un compromis trouvé entre stabilité et propriétés colorimétriques, **PJ2** est choisi pour la fabrication de dispositifs. La structure des trois polymères retenus ainsi que leur couleur à l'état neutre sont donnés sur la Figure 53. Ces trois polymères utilisent la même brique élémentaire (diéthylhexyl ProDOT), permettant une plus grande rapidité des synthèses, qui représentait un objectif dans le choix des structures retenues.

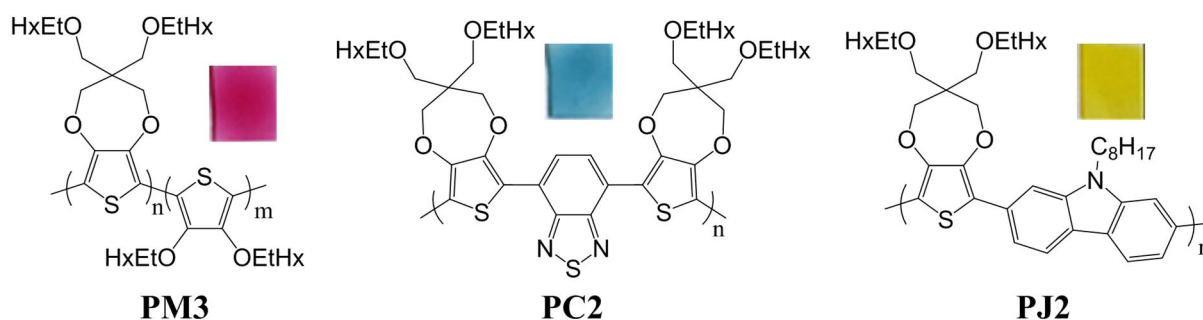
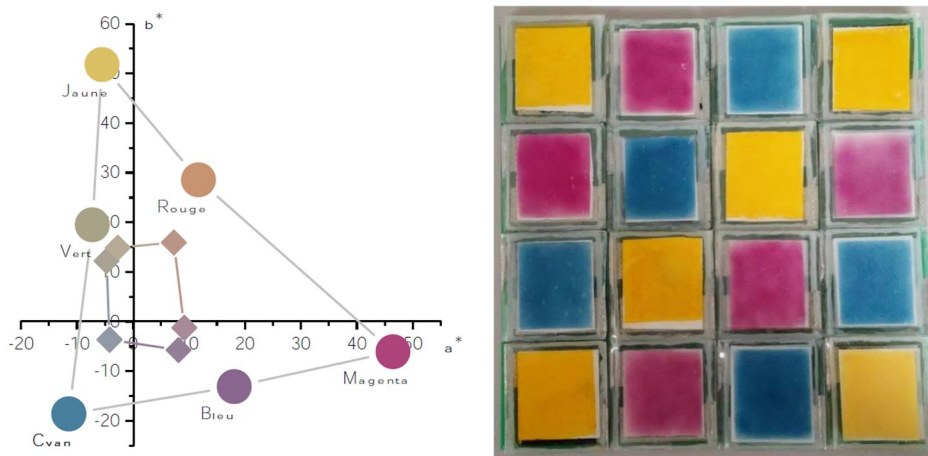


Figure 53 : Structure chimique des 3 polymères magenta, cyan et jaune avec en insert le rendu visuel de chacun déposé par aérogaphie sur verre-ITO



Les couleurs secondaires (vert, rouge et bleu) subissent légèrement moins cet effet car seul 1/3 de la surface est occupé par l'état oxydé (achromatique) d'un des pixels pendant que les deux autres sont à l'état coloré (Figure 55). Ce type d'assemblage fait donc apparaître ses limites en terme de reproduction de couleurs. Les performances d'un dispositif juxtaposé à 16 pixels (Figure 56, droite) ont été évaluées. Pour estimer le rendu colorimétrique d'un tel système dans lequel les pixels de couleur cyan, magenta et jaune (CMJ) sont placés les uns à côté des autres, le modèle de Neugebauer a été utilisé [72]. Dans ce modèle, le facteur de réflexion de chaque couleur primaire est rapporté à la proportion occupée dans le mélange total. Ainsi, le GAMUT calculé avec ce modèle pour un système à 16 pixels a montré des couleurs obtenues faiblement saturées comparativement aux couleurs théoriquement atteignables (Figure 56, gauche). Cette faible saturation est due aux phénomènes de dilution des couleurs propres aux architectures juxtaposées.



**Figure 56 :** (gauche) Triangle (points) représentant le GAMUT idéal. Le polygone au centre représente le GAMUT calculé d'un ensemble de pixels CMJ en prenant en compte la dilution par l'état achromatique des polymères (droite) Démonstrateur comprenant des dispositifs électrochromes cyan, magenta et jaune juxtaposés (16 pixels)

Une solution afin de réduire ou d'éliminer au maximum les zones dites "mortes" des afficheurs et ainsi diminuer sensiblement la dilution des couleurs par la présence de pixels achromatiques dans le même plan que des pixels colorés est d'envisager la superposition des couleurs cyan, magenta et jaune (CMJ). En effet, dans une structure d'empilement, la décoloration d'une des trois permettrait d'obtenir un pixel de couleur correspondant à la fusion des deux autres. Ainsi il serait possible d'afficher 8 couleurs différentes, 3 primaires (CMJ), 3 secondaires (rouge, vert et bleu) ainsi que le noir (les 3 états colorés) et le blanc (les 3 états achromatiques) par pilotage électrochimique des trois polymères superposés.

### **B) Superposition des couleurs pour la reproduction des couleurs**

Dans la littérature ouverte, à notre connaissance, il n'existe pas d'exemples de dispositifs avec 3 pixels polymères cyan, magenta et jaune superposés. Cependant, la société Ricoh, fabricant de matériaux électroniques et d'appareils photo, a déjà développée des afficheurs réflectifs polychromatiques à base de viologènes [73]. De plus, un seul exemple référencé utilise des polymères électrochromes. Des afficheurs bi-chromatiques combinant 2 dispositifs électrochromes ont ainsi été développés [74]. Le rendu colorimétrique est satisfaisant,

néanmoins, il est nécessaire d'envisager trois dispositifs bichromatiques pour reproduire l'ensemble d'une palette de couleurs. Notre travail a donc été de pouvoir superposer les 3 pixels CMJ dans un seul et même dispositif.

### 1) Trois architectures d'empilement envisagées

L'objectif est le développement et la caractérisation de dispositifs électrochromes trichromatiques à architecture de pixels superposés. Les dispositifs décrits précédemment (monochromatiques) fonctionnent en réflexion et utilisent le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) comme polymère conducteur à la contre-électrode.

Dans les conditions d'utilisation, le PEDOT étant un polymère conducteur noir et opaque, la simple superposition de 3 dispositifs électrochromes monochromatiques à architecture « classique » (Figure 54) ne permet pas à la lumière de traverser l'intégralité du dispositif (Figure 57). Cette condition de transparence de l'ensemble électrodes/polymères/électrolyte est indispensable à l'obtention d'un dispositif électrochrome à architecture superposée.

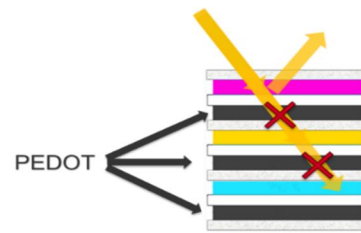


Figure 57 : Superposition de 3 dispositifs à architecture "classique" utilisant le PEDOT à la contre-électrode

Trois nouvelles architectures de dispositifs électrochromes trichromatiques superposés ont été imaginées et proposées. Chacune d'entre-elles vise à résoudre les problèmes liés à l'opacité de la contre-électrode de PEDOT. Ces problèmes peuvent être contournés soit en remplaçant le PEDOT par un polymère conducteur ayant des propriétés de transparence (Figure 58B) soit en déplaçant la contre-électrode hors du trajet optique dans le cas du maintien du PEDOT comme polymère à la contre-électrode (Figures 58A et 58C).

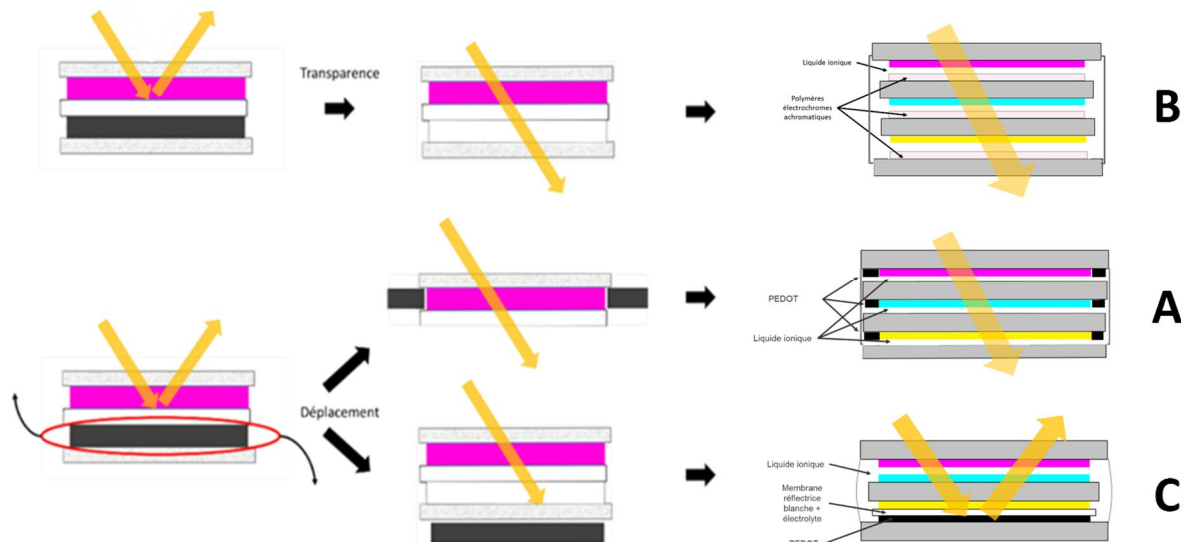


Figure 58 : Schéma montrant les modifications apportées à la contre-électrode pour répondre à la nécessité de transparence de l'ensemble des couches. Les trois architectures de dispositifs superposés A, B et C découlent de ces modifications

Dans l'architecture A, les trois contre-électrodes de PEDOT sont déportées à côté des polymères électrochromes cyan, magenta ou jaune rendant l'ensemble des couches

transparentes. Pour l'architecture B, il s'agit d'un empilement de trois dispositifs monochromatiques ayant une architecture dite « classique » semblable à celle montrée sur la Figure 54. Cette architecture peut être envisagée en utilisant à la contre-électrode un polymère électrochrome présentant ses deux états redox achromatiques aussi bien lorsque ce polymère est à l'état oxydé qu'à l'état neutre. La troisième et dernière architecture C présente le principal avantage de permettre de réduire le nombre de couches à empiler en envisageant de mutualiser la contre-électrode ; celle-ci est donc commune avec chaque polymère électrochrome. La contre-électrode est ensuite placée sous une membrane réfléchissante blanche qui contiendra l'électrolyte.

L'ordre d'empilement des polymères électrochromes a été défini lors de l'établissement de ces trois nouvelles architectures. Il est établi en fonction des propriétés optiques des polymères électrochromes : - le polymère magenta étant celui qui présente l'état oxydé le plus achromatique est placé au-dessus de l'empilement - le polymère jaune, qui possède l'état le moins achromatique, est placé au fond de l'empilement - le polymère cyan est, logiquement, placé entre les deux polymères.

## 2) Optimisation de la quantité des polymères magenta, cyan et jaune

Dans le but d'obtenir les couleurs secondaires rouge, verte et bleue les plus proches possibles des couleurs désirées, une optimisation de la quantité de chacun des polymères électrochromes déposée sur l'électrode de verre/ITO a été réalisée. En effet, en faisant varier la quantité de polymère sur l'électrode de travail, il devient possible d'ajuster l'intensité du maximum d'absorbance pour chaque couleur primaire et secondaire, c'est à dire sa saturation maximale. Pour réaliser cette optimisation, chaque polymère électrochrome magenta **PM3**, cyan **PC2** ou jaune **PJ2** (Figure 53) est déposé sur une électrode de verre/ITO en faisant varier son absorbance de 0,2 à 1,0 unité d'absorbance par incrément de 0,1 unité (Figure 59). Par la suite, chaque électrode recouverte d'un des trois polymères est associée à chacune des autres plaques n'appartenant pas à sa couleur. Un fond blanc est déposé sous les deux plaques pour permettre la réalisation de mesures en mode réflexion au spectro-colorimètre. Par exemple, la plaque cyan ( $A = 1,0$ ) est associée successivement à chacune des plaques magenta ( $A = 1,0 ; 0,9 ; \dots ; 0,2$ ) puis jaune ( $A = 1,0 ; 0,9 ; \dots ; 0,2$ ). La même démarche est appliquée pour la plaque cyan suivante ( $A = 0,9$ ) et ainsi de suite. La même procédure est utilisée pour les plaques de couleur magenta et jaune. Toutes ces combinaisons représentent 81 arrangements possibles pour chaque couleur secondaire (rouge, verte ou bleue) soit un total de 243 testés.

Pour déterminer les combinaisons d'absorbance optimales susceptibles de conduire aux meilleures couleurs secondaires, les coordonnées colorimétriques des 243 arrangements sont comparées à celles recherchées des couleurs secondaires rouge, verte et bleue (Tableau 14). Les composantes  $h$  et  $L^*$  ont été privilégiées. En effet,  $h$  est une caractéristique propre à la teinte de la couleur mesurée. En se basant sur des valeurs de teintes souhaitées, un intervalle de confiance de  $\pm 3$  (valeur à partir de laquelle une différence de teinte est significative [75]) est fixé. Concernant la coordonnée  $L^*$ , qui caractérise la luminance, il est nécessaire d'obtenir des valeurs acceptables, puisqu'une couleur avec une teinte idéale ne présente aucun intérêt visuel si sa valeur de  $L^*$  est trop faible. Un intervalle de confiance de  $\pm 10$  sur le  $L^*$  est défini pour la sélection des meilleures couleurs secondaires obtenues.

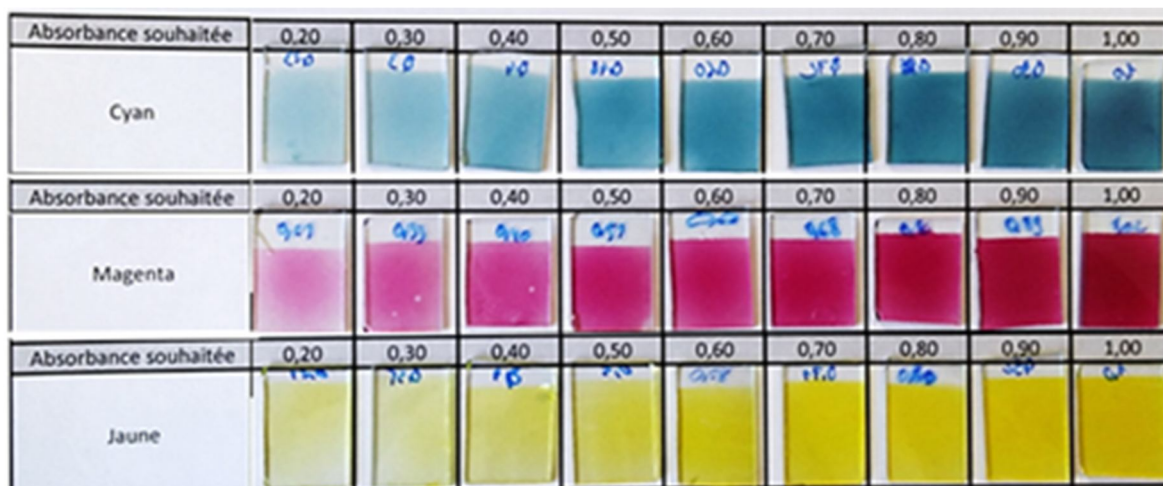


Figure 59 : Photographie montrant les polymères électrochromes cyan, magenta et jaune déposés à différentes absorbances de 0,2 à 1,0 par incrément de 0,1

Tableau 14 : Coordonnées L\* et h des couleurs secondaires souhaitées. L'intervalle de confiance permet de choisir les combinaisons de couleurs primaires adéquates

	Coordonnées recherchées			Intervalle de confiance		
	Vert	Rouge	Bleu	Vert	Rouge	Bleu
L*	88	53	32	[78-98]	[43-63]	[22-42]
h	137	42	306	[134-140]	[39-45]	[303-309]

Il a ainsi été possible de trouver la combinaison la plus adaptée avec l'absorbance du magenta à 0,5, le cyan à 0,6 et le jaune à 0,9.

Les coordonnées a\* et b\* des plaques magenta, cyan et jaune (aux absorbances respectives de 0,5 0,6 et 0,9), et celles des couleurs secondaires retenues lors de cette étude ont été placées dans un plan colorimétrique (Figure 60 gauche. La prise en compte de la coordonnée L\* du système CIELab permet de construire un deuxième GAMUT à trois dimensions sous la forme d'une bipyramide à base carrée (Figure 60, droite).

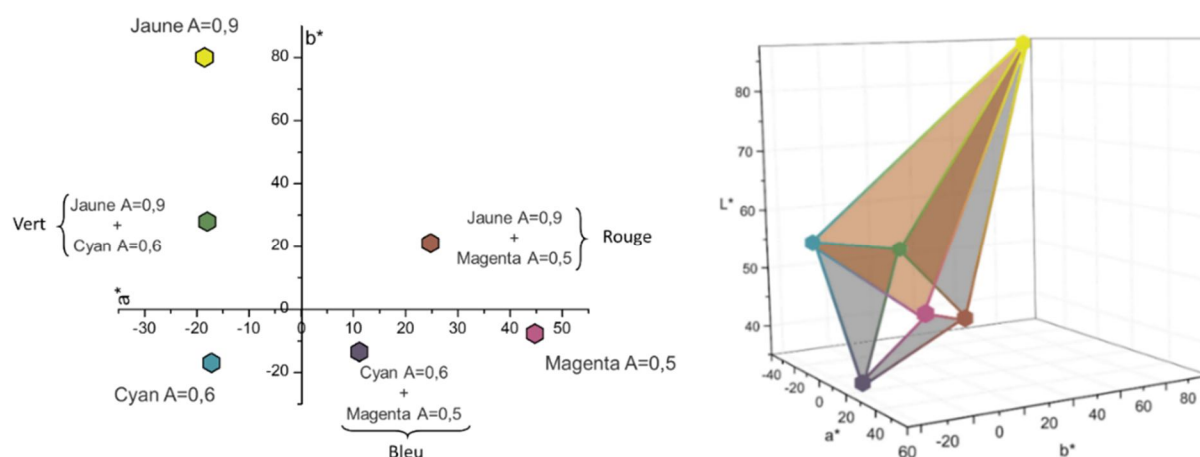


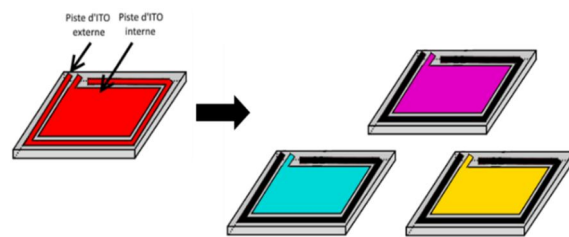
Figure 60 : Couleurs primaires et secondaires atteignables avec un système optimisé. (gauche) GAMUT à deux dimensions dans l'espace de coordonnées a\* et b\*. (droite) GAMUT à trois dimensions dans l'espace de coordonnées L\*a\*b\*

Ces deux GAMUT nous renseignent sur les performances colorimétriques maximales accessibles (GAMUT « idéal ») avec cette combinaison de couleurs primaires (CMJ). De tels résultats restent cependant difficilement atteignables puisqu'ils considèrent d'une part que les états oxydés des polymères électrochromes sont parfaitement incolores et d'autre part qu'aucun phénomène d'interface au sein du dispositif ne vient perturber le trajet optique. Les absorbances optimales (0,5 pour le magenta, 0,6 pour le cyan et 0,9 pour le jaune) ont été par la suite appliquées aux différents dispositifs superposés. Les trois architectures A, B et C, précédemment décrites, ont été assemblées et étudiées afin de déterminer les performances de chacune.

### 3) Dispositifs polychromatiques à contre-électrodes déportées : Architecture A

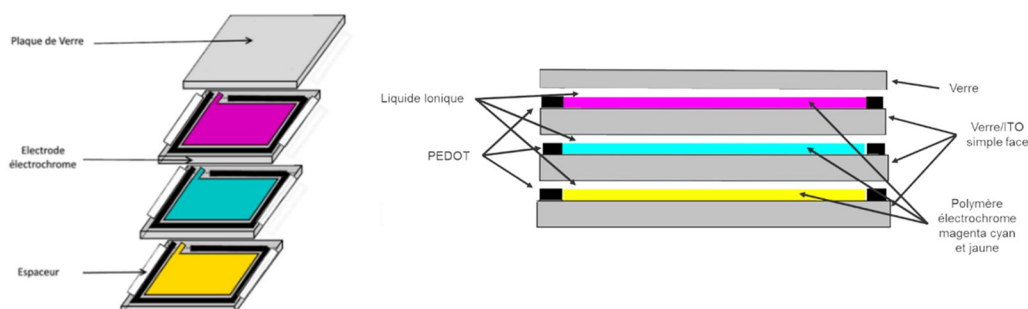
Cette architecture A est caractérisée par la superposition de trois dispositifs électrochromes monochromatiques fonctionnant indépendamment dans lesquels chaque contre-électrode à base de PEDOT est déportée autour du polymère électrochrome (Figure 61). L'électrode de travail et la contre-électrode se trouvent donc sur la même surface de verre/ITO. Il est donc nécessaire de parvenir à isoler électriquement ces 2 électrodes. Par une technique de gravure de deux pistes conductrices sur la même électrode de verre/ITO (Figure 61 gauche). Il est donc possible de déposer électrochimiquement du PEDOT sur la piste d'ITO externe (Figure 61 droite).

Cette quantité doit être suffisamment importante pour atteindre des valeurs de charge au moins quatre fois supérieure à celle du polymère électrochrome. Le PEDOT présentera ainsi un potentiel quasi constant (pseudo électrode de référence) lors du dopage/dédopage du polymère coloré. Le polymère électrochrome coloré est déposé au préalable par aérographie sur la piste d'ITO interne (Figure 61 droite).



**Figure 61 :** (gauche) Schéma montrant en rouge les différentes pistes conductrices après gravure (droite) 3 électrodes après dépôt des polymères jaune, magenta et cyan et électro-dépôt de PEDOT

Les dispositifs électrochromes développés fonctionnent avec un système de pilotage à 2 électrodes (électrode de travail et contre-électrode). L'assemblage final du dispositif électrochrome trichromatique consiste en une superposition de trois électrodes de verre/ITO et d'une plaque de verre. Cette dernière est nécessaire pour recouvrir l'électrode électrochrome supérieure (Figure 62).



**Figure 62 :** (gauche) Schéma éclaté de l'empilement de 3 électrodes électrochromes et d'une plaque de verre formant le dispositif polychromatique (droite) Schéma architecture A en vue de coupe.

L'empilement est réalisé à l'aide d'espaceurs présentant une épaisseur de 125  $\mu\text{m}$ , positionnés entre chaque électrode au niveau des bords extérieurs. Les trois électrodes ainsi bien positionnées et maintenues, l'encapsulant est appliqué tout autour du dispositif en prenant soin de laisser un espace permettant le remplissage du liquide ionique effectué dans un second temps. Les polymères magenta **PM3**, cyan **PC2** et jaune **PJ2** présentent respectivement des états achromatiques atteints aux valeurs de pic d'oxydation de 1, 0,9 et 1,1 V. A la valeur de -0,20 V, tous les polymères électrochromes sont à l'état neutre. Pour étudier les performances colorimétriques de ce dispositif trichromatique à architecture A, les coordonnées colorimétriques des couleurs noir, blanc, cyan, magenta, jaune, vert, rouge et bleu sont obtenues (Figure 63). Ces coordonnées sont acquises via des mesures au spectro-colorimètre en mode réflexion.

L'architecture A ne présentant pas de membrane réfléchissante, un ajout de celle-ci est nécessaire en arrière du dispositif pour permettre ces mesures. Cette membrane réfléchissante est constituée d'un réseau poly(oxyde d'éthylène) PEO dans lequel est dispersé du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

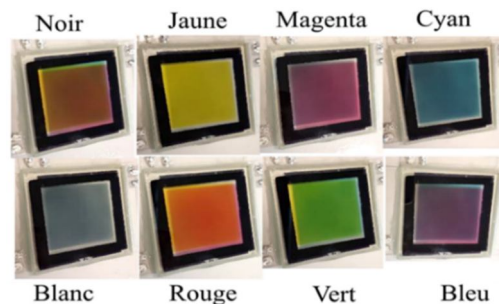


Figure 63 : Couleurs primaires et secondaires d'un dispositif trichromatique en architecture A

La comparaison du GAMUT de ce dispositif trichromatique avec le GAMUT « idéal » est donnée sur la Figure 64 gauche. Contrairement à ce dernier, le GAMUT obtenu pour le dispositif à architecture A est restreint à un hexagone concave irrégulier. Sa surface, qui caractérise la capacité de reproduction des couleurs du dispositif, est réduite par rapport à celle d'un GAMUT « idéal ». Ce résultat prévisible est dû au fait que la surface maximale théorique ne prend en compte ni les effets d'interfaces entre les électrodes ni les contributions des états décolorés de chacun des polymères électrochromes magenta, cyan et jaune. Ainsi, les valeurs de saturations  $C^*$  sont divisées par un facteur compris entre 1,8 et 3,4 selon la couleur considérée par rapport aux couleurs du GAMUT « idéal ».

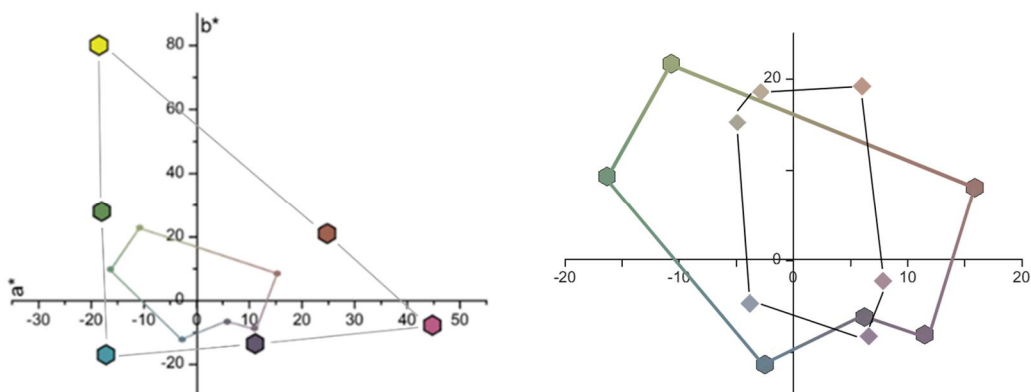


Figure 64 : Dispositif trichromatique à contre-électrodes déportées (gauche) GAMUT comparé aux coordonnées idéales d'un dispositif électrochrome superposé (droite) GAMUT comparé aux coordonnées obtenues avec un dispositif trichromatique à architecture juxtaposée.

La Figure 64 droite montre la comparaison entre le GAMUT d'un dispositif électrochrome à architecture A et le GAMUT d'un dispositif électrochrome trichromatique à architecture juxtaposée. La différence de surface des deux est notable. En effet, le gain global de performances pour le dispositif à architecture superposée est proche d'un facteur 2 puisque la surface mesurée de son est plus grande de 46% par rapport à celle obtenue avec un dispositif juxtaposé.

Après avoir déterminé les caractéristiques architecturales et les propriétés optiques de cette architecture A, une étude de la stabilité en cyclage continu est nécessaire pour vérifier si la modification de la position/localisation de la contre-électrode a une influence sur la stabilité du dispositif. Un point important dans l'utilisation de ces matériaux polymères intégrés dans des dispositifs concerne leur tenue au vieillissement électrochimique. Celui-ci résulte de la présence d'oxygène et d'eau en contact avec le système électrochimique [76] et peut être caractérisé de différentes manières. L'application de cycles répétés de façon continue permet d'obtenir des informations sur le vieillissement. La technique électrochimique utilisée pour mener ces tests est la voltampérométrie cyclique « avancée » (CVA). Les profils de potentiel sont représentés sur la Figure 65.

Ils consistent à des variations linéaires du potentiel à l'électrode de travail en fonction du temps (5 mV/s). Celles-ci s'effectuent entre deux valeurs  $E_{min}$  et  $E_{max}$  propres à chaque polymère électrochrome CMJ. Lorsque le potentiel atteint les valeurs extrêmes, un temps de maintien de 20s ( $t_{hold}$ ) est appliqué avant le balayage inverse afin de garantir la commutation complète des polymères. En effet, du fait de la géométrie des électrodes - travail et contre - sur la même surface, la coloration (ou décoloration) se fait de l'extérieur vers l'intérieur du pixel.

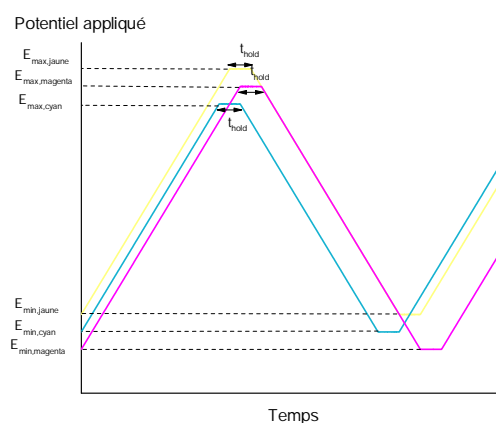
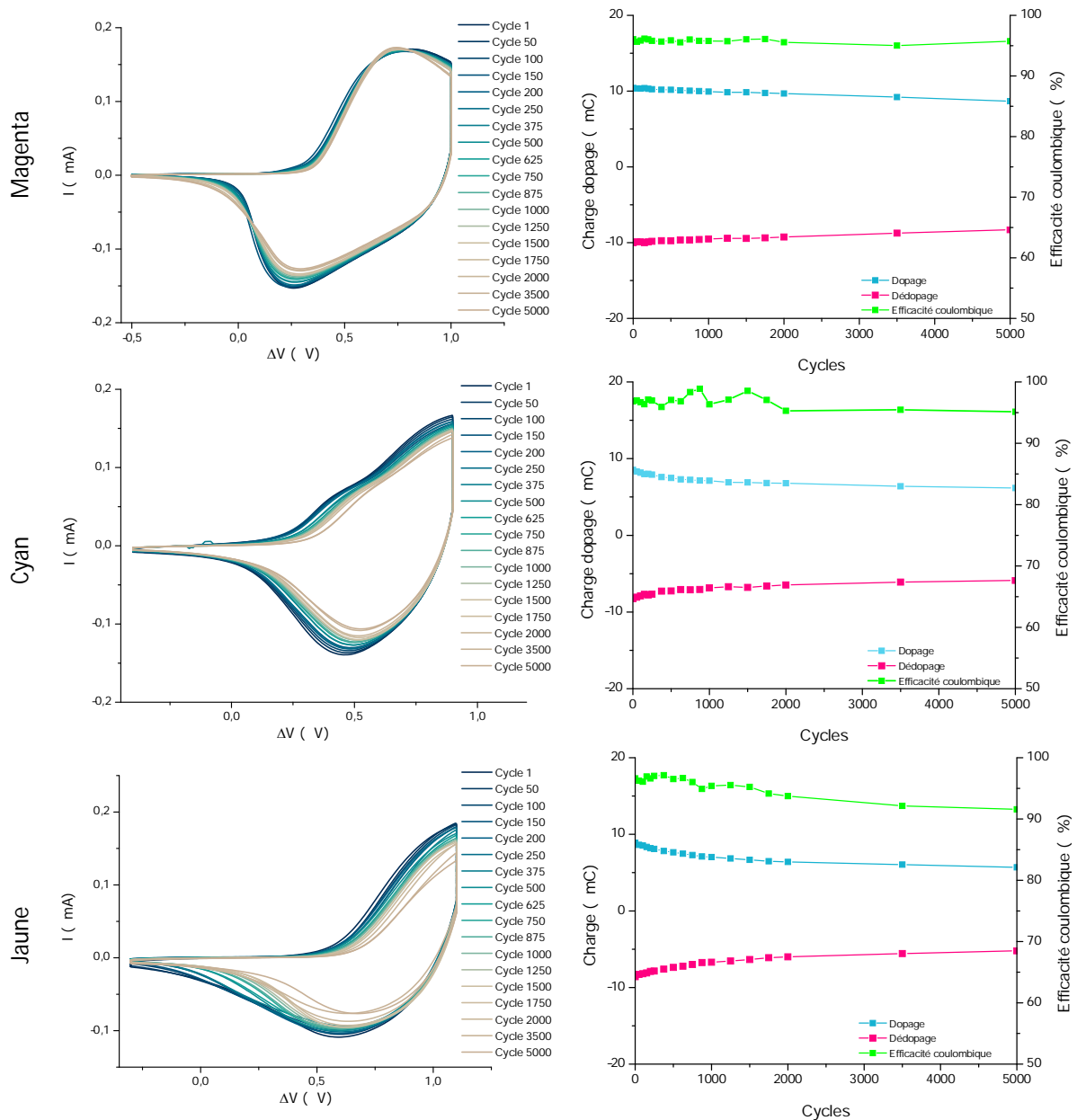


Figure 65 : Profils de potentiel appliqués lors des cyclages électrochimiques des polymères CMJ

Le dispositif trichromatique est fabriqué et soumis à 5000 cycles. Durant ceux-ci, l'efficacité coulombique est calculée comme le rapport de la charge restituée lors du dédopage sur la charge consommée lors du dopage. Plus sa valeur s'éloigne de 100%, plus la réversibilité des réactions redox diminue. Cette diminution se répercute par la suite sur la stabilité électrochimique.

Les voltampérogrammes obtenus au cours des cyclages et les calculs de l'efficacité coulombique sont présentés sur la Figure 66. Concernant les polymères magenta et cyan, une faible diminution de l'intensité maximale du pic de dédopage est constatée, tandis que l'intensité maximale du pic d'oxydation varie peu (Figure 66 haut et milieu gauche). Les efficacités coulombiques restent sensiblement les mêmes, oscillant entre 95 et 96 % (Figure 66 haut et milieu droite). Ce résultat montre une très bonne stabilité de ces deux polymères au cours du cyclage. Le polymère jaune montre une diminution plus marquée de l'intensité maximale du courant d'oxydation et de réduction lors du cyclage (Figure 66 bas gauche). Les charges consommées au cours de ces deux processus suivent également cette tendance. Concernant l'efficacité coulombique (Figure 66 bas droite), durant les 500 premiers cycles, elle

est relativement stable et oscille entre 97 et 96%. Par la suite, celle-ci a tendance à diminuer de manière régulière tout au long du processus de cyclage jusqu'à atteindre la valeur de 91% au bout de 5000 cycles. Cette évolution de l'efficacité coulombique reflète un défaut de stabilité électrochimique du polymère électrochrome jaune.



**Figure 66** : Données électrochimiques des polymères magenta, cyan et jaune intégrés dans un dispositif électrochrome trichromatique superposé : (gauche) voltampérogrammes (droite) évolutions de la charge du dopage et dédopage et de l'efficacité coulombique

La stabilité colorimétrique a été évaluée en examinant l'évolution des coordonnées colorimétriques de couleurs spécifiques du GAMUT. Dans notre cas, seule l'étude de l'état neutre (coloré) est réalisée. L'évolution des coordonnées au cours des 5000 cycles montre que les couleurs ne présentent pas toutes la même variation (Figure 67).

Cependant, le comportement est sensiblement le même pour 4 couleurs, vert, jaune, rouge et magenta. En effet, celles-ci ont tendance à se rapprocher du centre de l'espace colorimétrique provoquant une légère réduction de la surface du GAMUT. Néanmoins, leur positionnement dans l'espace colorimétrique reste entièrement satisfaisant, la dérive reste limitée et montre donc une relative bonne stabilité quelle que soit la couleur affichée.

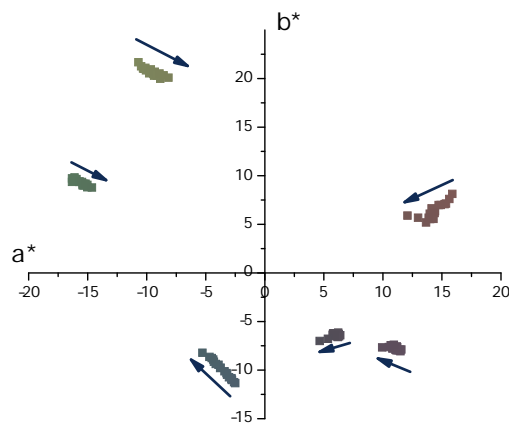


Figure 67 : Evolution des coordonnées colorimétriques des 6 couleurs au cours des 5000 cycles de vieillissement.

En conclusion, l'analyse des données électrochimiques et colorimétriques lors du cyclage des polymères magenta, cyan et jaune montre que l'efficacité coulombique reste toujours supérieure à 90% après 5000 cycles. Celle-ci reste même supérieure à 95% après 5000 cycles pour les polymères magenta et cyan. Le polymère jaune est le polymère le moins stable. Son efficacité coulombique diminue constamment, et les charges consommées par le polymère (à l'oxydation et en réduction) diminuent régulièrement tout au long du cyclage. Cependant, un pilotage de ce polymère à un potentiel d'oxydation plus faible (0,85 V au lieu de 1,10 V) a montré une très bonne stabilité après 5000 cycles. La contrepartie est l'obtention d'un état achromatique du jaune légèrement plus gris. Cette valeur de 0,85 V reste le meilleur compromis entre stabilité électrochimique et performances colorimétriques.

#### 4) Dispositifs en architecture B à contre-électrodes transparentes

L'architecture A, malgré ses performances colorimétriques et en stabilité, reste délicate à mettre en œuvre. De plus, elle entraîne une réduction de « surface active » (surface occupée par les polymères colorés). En effet, le déport de la contre-électrode provoque l'apparition d'une bande de PEDOT noir difficilement dissimulable qui vient perturber le rendu colorimétrique.

Ainsi, dans un souci d'obtenir des dispositifs trichromatiques plus faciles à fabriquer (sans l'étape de gravure par exemple) et présentant des « surfaces actives » les plus étendues possibles, de nouvelles architectures ont été envisagées. Parmi celles-ci, l'architecture B est présentée sur la Figure 68.

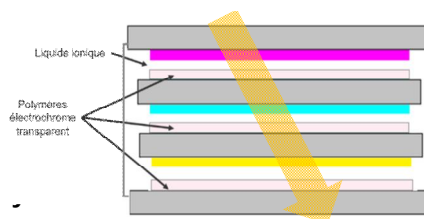


Figure 68 : Schéma du dispositif en architecture B en vue de coupe

Le polymère utilisé à la contre-électrode doit être un polymère électro-actif transparent (très faiblement coloré) dans ses deux états redox pour ne pas perturber le rendu colorimétrique des polymères électrochromes CMJ. Celui retenu est le poly-(*N*-octadecane-3,4-propylenedioxy)pyrrole (**PPyrC18**, Figure 69) [77] qui présente une faible coloration de ses deux états neutre et oxydé.

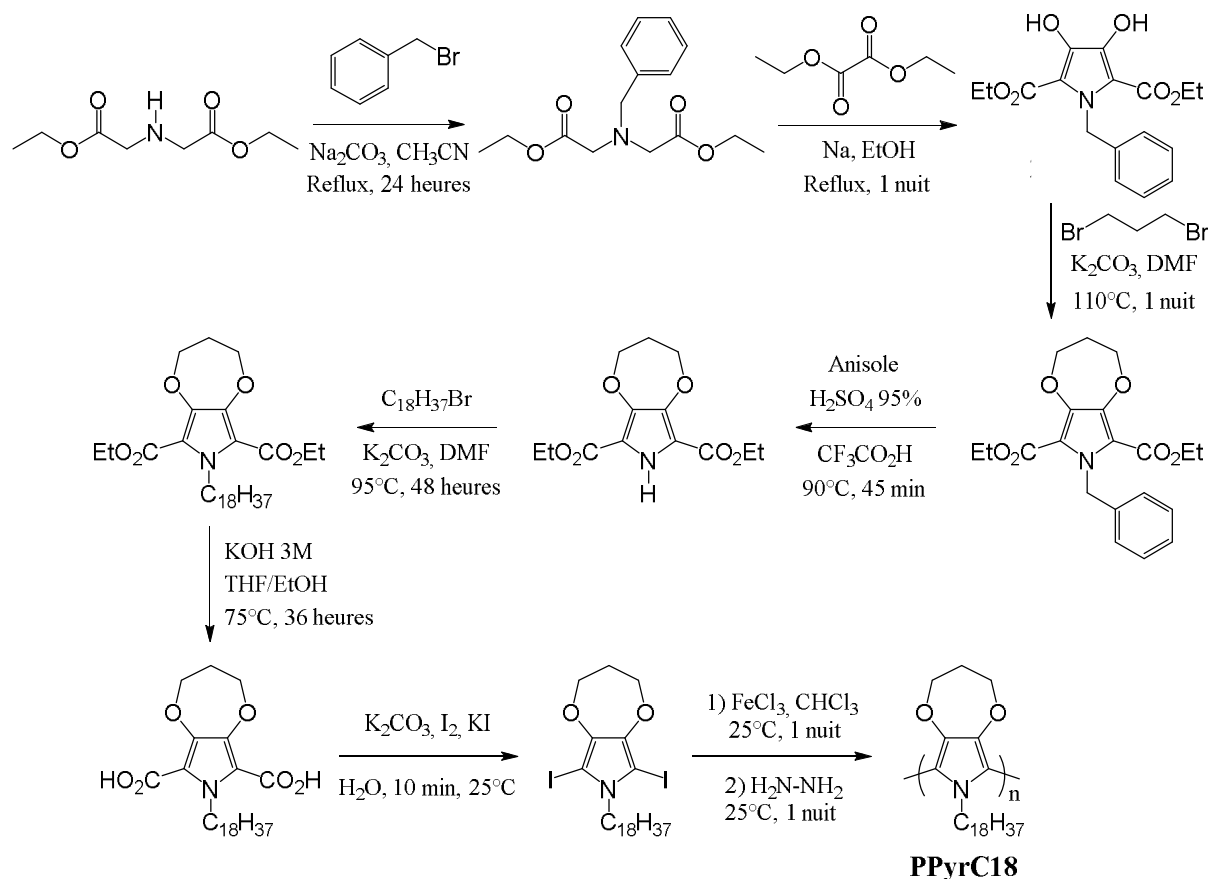


Figure 69 : Synthèse multi-étapes du poly-*N*-octadecane-3,4-propylenedioxyppyrrole **PPyrC18**

L'assemblage du dispositif électrochrome trichromatique à architecture B (Figure 68) consiste donc en une superposition de trois pixels monochromatiques cyan, magenta et jaune à contre-électrodes transparentes. Pour réduire au maximum le nombre total de couches et d'interfaces, des électrodes de verre-ITO double faces sont utilisées pour les deux électrodes centrales portant les polymères cyan et jaune.

Ses performances colorimétriques ont été évaluées. Ainsi, les coordonnées des six couleurs du système soustractif (cyan, magenta, jaune, vert, rouge et bleu) ainsi que le noir et le blanc sont obtenues par des mesures au spectro-colorimètre en mode réflexion (Figure 70).

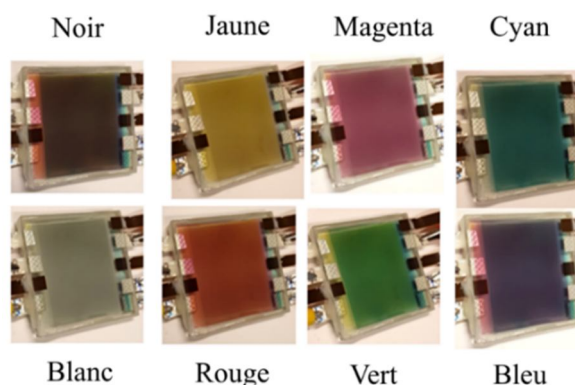
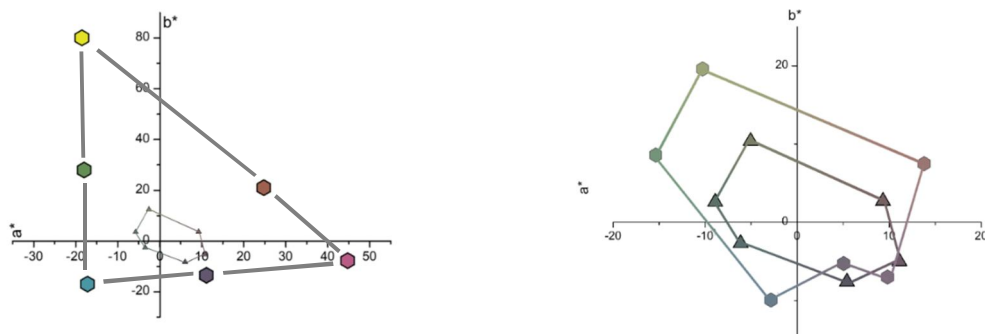


Figure 70 : Les huit couleurs obtenues avec un dispositif trichromatique à architecture B

Un GAMUT est construit à partir des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  mesurées (Figure 71). Celui-ci est comparé dans un premier temps avec le GAMUT d'un dispositif électrochrome superposé « idéal » (Figure 71, gauche) puis avec celui obtenu avec une architecture A décrit précédemment (Figure 71, droite).



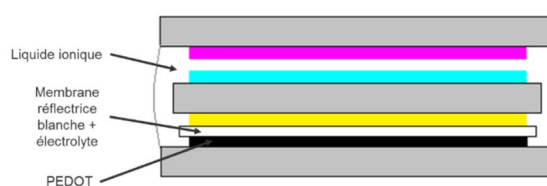
**Figure 71** : GAMUT, points triangulaires, obtenu pour un dispositif électrochrome à architecture B comparé à (gauche) aux coordonnées idéales d'un dispositif électrochrome superposé et, à (droite) aux coordonnées obtenues avec un dispositif électrochrome superposé à architecture A, points hexagonaux.

Le GAMUT obtenu pour le dispositif électrochrome à architecture B se présente sous la forme d'un hexagone avec une surface nettement réduite, environ 10 % de celle d'un GAMUT « idéal ». De plus, si l'on compare les GAMUT obtenus pour les architectures A et B, celui pour l'architecture B est 50 % plus petit. Ainsi, les couleurs obtenues avec ce dernier sont nettement moins saturées à l'exception des couleurs bleue et magenta dont le  $C^*$  reste quasi identique. Cette perte de saturation provient très probablement du nombre de surfaces d'ITO utilisées. En effet, 6 couches d'ITO sont nécessaires pour l'assemblage de l'architecture B alors que seulement 3 pour l'architecture A. L'augmentation du nombre de couches induit une accumulation des pertes de réflexion, « assombrissant » le rendu final.

Pour remédier à ces plus faibles performances colorimétriques, une troisième architecture est imaginée permettant en particulier de réduire le nombre de couches de verre/ITO utilisées. La contre-électrode de PEDOT, ici commune à l'ensemble des trois polymères, est dissimulée sous une membrane blanche.

### 5) Dispositifs en architecture C à contre-électrode commune ou mutualisée

L'architecture C développée est une architecture hybride mêlant les caractéristiques d'une architecture « classique » et d'une architecture à contre-électrodes déportées. La principale nouveauté provient de la mutualisation de la contre-électrode de PEDOT pour les trois polymères électrochromes (Figure 72).



**Figure 72** : Schéma d'un dispositif électrochrome à architecture C

Cette architecture C peut être décomposée en deux parties. La première, adoptant une architecture classique, est constituée d'un dispositif électrochrome monochromatique jaune fonctionnant en réflexion (partie basse de l'empilement, Figure 72). Ainsi, l'électrode de travail et la contre-électrode de PEDOT sont en vis-à-vis, séparées par une membrane réfléchissante blanche contenant l'électrolyte. La deuxième partie est constituée d'une électrode de verre/ITO double faces interne au dispositif, contenant à la fois le polymère jaune et le polymère cyan, et d'une électrode de verre/ITO simple face sur la face supérieure recouverte du polymère magenta. Les deux électrodes sont assemblées de telle sorte que le magenta et le cyan soient en vis à vis. Ces deux surfaces sont séparées l'une de l'autre par du liquide ionique EMITFSI

(partie supérieure, Figure 73). Cette seconde partie du dispositif suggère une analogie avec une architecture à contre-électrodes déportées puisque la contre-électrode pour chacun des polymères magenta et cyan est déportée sous la membrane réfléchissante blanche dans la partie arrière du dispositif. Pour rendre la mutualisation de la contre-électrode possible, il est nécessaire que les 3 électrodes supportant les polymères électrochromes « baignent » dans le même milieu électrolytique (Figure 73). Par conséquent, l'électrode de verre/ITO double faces centrale avec les polymères cyan et jaune, doit avoir une largeur inférieure aux électrodes extérieures.

De cette manière, les espèces ioniques peuvent circuler et imprégner tous les polymères électrochromes du dispositif. L'utilisation d'une seule contre-électrode pour les 3 polymères colorés implique que celle-ci possède une charge disponible suffisamment grande pour assurer la commutation et les échanges de charges.

Le dépôt du PEDOT par voie électrochimique, utilisé pour l'architecture A, s'est avéré ne pas être une méthode de dépôt adéquate. En effet, au-delà d'une certaine quantité électrodéposée, le film formé se délamine du verre/ITO. Par conséquent, pour atteindre des valeurs de charge importante, le PEDOT est déposé chimiquement par une réaction de polymérisation en phase vapeur. Cette méthode, utilisée et optimisée au laboratoire depuis de nombreuses années, permet de déposer de façon uniforme une quantité de PEDOT supérieure à la méthode électrochimique sans observer de délamination.

La mutualisation de la contre-électrode et de l'électrolyte rend le pilotage du dispositif particulier et original. L'application du potentiel d'oxydation (ou de réduction) à un polymère électrochrome ne pose généralement pas de difficultés si elle est réalisée de manière isolée. Des problèmes peuvent apparaître lorsque la commande est réalisée avec toutes les électrodes de travail connectées simultanément à la même contre-électrode, ce qui est le cas ici. Il a été montré que toute application d'un potentiel sur une électrode de travail perturbe les deux autres du fait de l'apparition de variations de courant sur les électrodes non pilotées. Ces variations de courant non contrôlées ne sont pas souhaitables. Ainsi, dans ces conditions, un pilotage précis du dispositif est rendu impossible. Les pics de courant, observés sur l'électrode de travail qui ne commute pas, modifient à priori l'état d'oxydation du polymère déposé sur cette électrode et donc sa couleur.

Pour réaliser un adressage individualisé des polymères cyan, magenta et jaune, un processus de pilotage « pulsé » est imaginé. Celui-ci consiste à appliquer un potentiel à l'une des 3 électrodes de travail pendant un court intervalle de temps (quelques millisecondes) alors que les deux autres sont déconnectées du système de pilotage (circuit ouvert). Ce principe de pilotage est illustré dans la Figure 74.

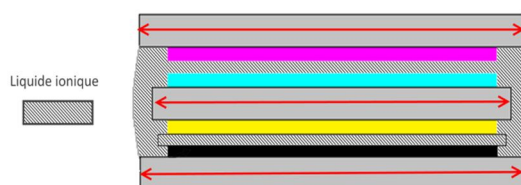


Figure 73 : Schéma d'un dispositif à architecture C. La partie grisée montre la zone dans laquelle le liquide ionique peut circuler.

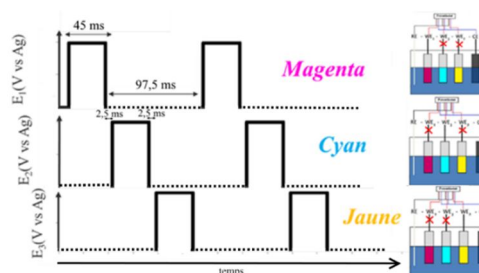


Figure 74 : Pilotage « pulsé » d'un dispositif à architecture C. Les représentations de droite schématisent la cellule électrochimique trichromatique.

Les performances colorimétriques du dispositif trichromatique utilisant une contre-électrode et un électrolyte mutualisés sont évaluées. Les coordonnées des six couleurs du système soustractif (cyan, magenta, jaune, vert, rouge et bleu) ainsi que le noir et le blanc sont obtenues par des mesures au spectrorcolorimètre en mode réflexion, acquises pendant le pilotage réalisé avec le système décrit ci-dessus (Figure 75).

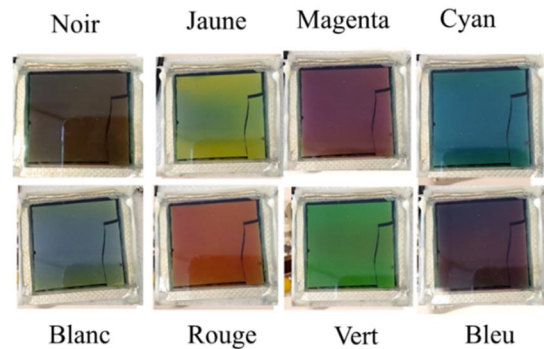


Figure 75 : Photographies des couleurs obtenues avec un dispositif à architecture C.

Un GAMUT est construit avec les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  (Figure 76, gauche). Sur la même figure, une comparaison est donnée avec celui d'un dispositif superposé « idéal ». Comme pour les GAMUT obtenus avec les dispositifs à architectures A ou B, la surface obtenue de forme hexagonale est réduite par rapport au dispositif idéal. Le GAMUT mesuré est également comparé à celui obtenu avec un dispositif à architecture A (Figure 76, droite). La surface obtenue est 36 % plus grande avec l'architecture C. En conséquence, cette importante augmentation conduit à une meilleure capacité du dispositif à architecture C à reproduire les couleurs.

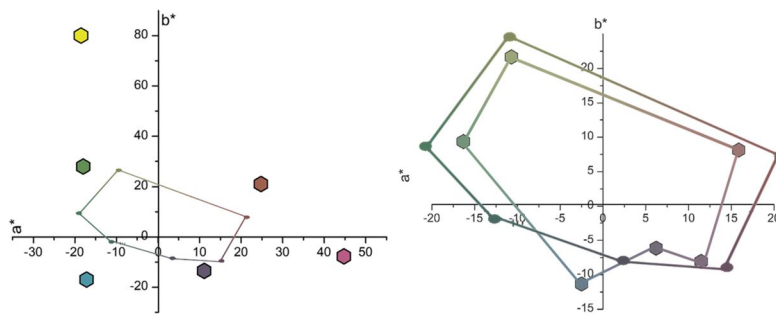


Figure 76 : GAMUT d'un dispositif trichromatique à architecture C, comparé à (gauche) un GAMUT « idéal » (hexagones) et à (droite) un GAMUT obtenu avec un dispositif à architecture A (hexagones).

### 6) Conclusion sur l'élaboration et la caractérisation d'architectures superposées.

Les performances colorimétriques et les caractéristiques des 3 architectures (A, B et C) développées peuvent être comparées (Figure 77) afin de conclure sur le meilleur compromis (choix de l'architecture retenue) quant au développement d'un afficheur à « grande échelle ». Le GAMUT de l'architecture C (formes rondes Figure 77) apparaît comme celui présentant la plus grande surface. En comparaison, les GAMUT des architectures A et B représentent environ 71% et 33%, respectivement.

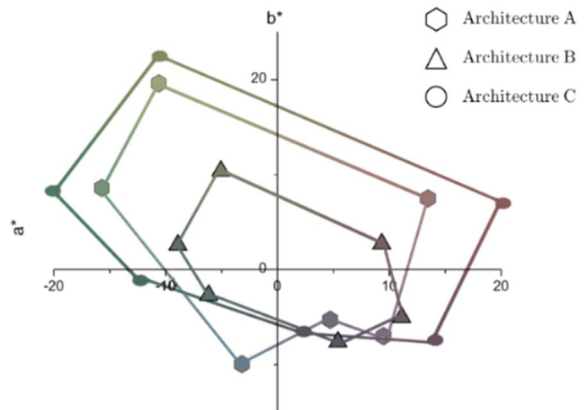





Figure 77 : Comparaison de GAMUT des 3 architectures superposées A, B et C

Les valeurs de saturation  $C^*$  obtenues pour chacune de ces architectures suivent cette même tendance. Ainsi, l'architecture C permet d'obtenir les couleurs les plus saturées. Les caractéristiques architecturales des trois dispositifs électrochromes sont données dans le tableau ci-dessous. La comparaison de celles-ci permet de différencier les architectures en tenant compte de leur facilité d'assemblage, mais aussi de comprendre l'origine des différentes performances colorimétriques observées. Comme montré précédemment, l'architecture C présente la meilleure capacité de reproduction de couleurs. Ce résultat peut être corrélé avec le nombre de couches de verre/ITO sur son trajet optique. La proportion de lumière transmise est faible si le nombre de couches d'ITO est grand. Le trajet optique de l'architecture C se fait à travers 2 couches de verre et 3 couches d'ITO.

Caractéristiques	Architectures		
			
	A	B	C
Couches de verre sur le trajet optique	4	4	2
Couches d'ITO sur le trajet optique	3	6	3
Surfaces « actives »	50%	75%	72,5%
Méthodes de dépôt des polymères (Contre-électrodes et polymères colorés)	Spray + électrochimique	« Tout Spray »	Spray + chimique
Pilotage	Classique (potentiostat)	Classique (potentiostat)	Pulsé
Performances colorimétriques	23% du GAMUT idéal	10% du GAMUT idéal	30% du GAMUT idéal

Les architectures A et B possèdent quant à elles 4 couches de verre et respectivement 3 et 6 couches d'ITO. De plus, l'architecture A présente la plus faible surface active (50%), contrairement aux architectures B et C qui ont des surfaces actives supérieures à 70% par rapport à la surface totale du dispositif. Ce paramètre n'a pas été pris en compte pour la caractérisation des performances colorimétriques mais il est évident qu'il a une influence sur les performances des architectures. Une trop grande surface inactive a pour effet de « diluer » les couleurs.

En comparant les procédés d'assemblage, une uniformisation des techniques de dépôt est souhaitable car elle permet de réaliser l'ensemble des dépôts sans avoir à changer de matériels et par conséquent de réaliser les électrodes de travail et contre-électrodes plus rapidement. Pour le dépôt des polymères aux électrodes, une seule technique est utilisée pour l'architecture B. Les architectures A et C font appel à plusieurs techniques de dépôt. L'architecture A utilise l'aérographie et la polymérisation électrochimique de l'EDOT. L'architecture C fait appel à l'aérographie et à la polymérisation chimique de l'EDOT en phase vapeur. Cependant, en dépit de l'utilisation de plusieurs techniques de dépôt des polymères, l'assemblage d'un dispositif à architecture C prend moins de temps à être réalisé que les deux autres. L'architecture C apparaît clairement comme celle présentant le meilleur potentiel de développement de dispositifs électrochromes pour la reproduction d'une large palette de couleurs. De plus, les caractérisations du vieillissement électrochimique et colorimétrique pour cette architecture (non détaillées ici) montrent une très bonne stabilité au cyclage.

Ce projet scientifique, initié par la recherche de structures de polymères électrochromes cyan, magenta et jaune pour laquelle mon expérience dans la synthèse de structures p-conjuguées était requise, m'a permis de m'impliquer totalement par la suite aux problématiques relatives aux dispositifs fonctionnels et à conduire toute la partie intégration : techniques de dépôts, pilotage et caractérisation électrochimique, méthodes d'encapsulation.... J'encadre l'essentiel du programme ORION actuellement au laboratoire.

De plus, les performances de notre afficheur électrochrome a convaincu notre partenaire industriel de nous confier la fabrication d'un démonstrateur correspondant à une centaine de dispositifs.

## 2.5. Surfaces à mouillabilité photo-contrôlable

Cette thématique est développée au LPPI en collaboration avec Sébastien Péralta. Physico-chimiste, spécialiste de la caractérisation microscopique des surfaces, il désirait développer de nouvelles surfaces stimulables permettant le contrôle du déplacement d'un petit volume de liquide. Mon expérience passée (en thèse et stage postdoctoral) sur les composés photochromes de type chromène et azobenzène m'a permis de proposer cette étude conjointe dans laquelle des surfaces photo-actives sont obtenues et caractérisées pour leur propriété de mouillabilité variable.

### **I) Introduction**

Les surfaces superhydrophobes et superhydrophiles pour lesquelles la mesure d'angles de contact est supérieure à  $150^\circ$  ou inférieure à  $10^\circ$  respectivement, trouvent des applications dans des domaines variés comme les surfaces autonettoyantes [78], antibuée [79] ou anti-réfléctives [80]. Une autre de leurs utilisations concerne la microfluidique, définie comme la manipulation contrôlée de petits volumes de liquide (à l'échelle micrométrique). Celle-ci a été identifiée comme "une des 10 technologies qui changera le monde" par le prestigieux Massachusetts Institute of Technology (MIT) [81].

Les systèmes microfluidiques ouvrent la voie à de multiples applications comme les analyses biologiques (sciences de la santé) ou chimiques et suscitent un intérêt grandissant pour la capacité à transporter, conserver, mélanger et analyser de faibles quantités de liquide. La microfluidique peut être divisée en deux familles : continue et discrète. La première travaille avec un flux continu de liquide pendant que la seconde permet de travailler avec des gouttes. De nombreuses solutions techniques existent pour la microfluidique continue (micro-pompes, valves ...). Cependant, les forces microscopiques mise en jeu ne permettent pas de simplement décroître les dimensions des canaux. En effet, sachant que la tension de surface est proportionnelle au ratio surface/volume, il devient difficile de faire s'écouler des liquides à travers des canaux de diamètres micrométriques. Pour la microfluidique discrète, peu de méthodes permettent le déplacement d'une goutte sur une surface, rendu possible par le contrôle du caractère hydrophile/hydrophobe du matériau servant de support. Parmi elles, l'électromouillage [82] est celle qui a reçu le plus d'attention : l'application d'un champ électrique permet de générer un gradient de tension de surface (entre un état hydrophobe et un état hydrophile) aux deux extrémités d'une goutte afin d'induire son déplacement. Ces variations d'énergie de surface peuvent être obtenues par d'autres stimuli extérieurs comme la température [83], le traitement chimique [84], le pH [85] ou la lumière [86].

L'utilisation de la lumière en particulier présente de nombreux avantages : (i) absence de contact entre la source et le liquide limitant les contaminations, (ii) absence de chemins prédéfinis, (iii) possibilité de déplacer des liquides de différentes natures, (iv) possibilité de moduler les volumes à déplacer et (v) dispositifs facilement miniaturisables et de faibles coûts. Il a ainsi été démontré qu'il est possible sous irradiation lumineuse de créer des gradients de tension de surface avec des surfaces photosensibles et ainsi d'envisager le déplacement d'une goutte d'eau [87]. Ce processus est montré sur la Figure 78.

La goutte est posée sur une surface hydrophobe (angles de contact initiaux importants, supérieurs à  $150^\circ$ ). L'irradiation d'une des extrémités rend la surface hydrophile (angle inférieur à  $90^\circ$ ) provoquant l'étalement partiel de la goutte. L'arrêt de l'irradiation ou un changement de longueur d'onde, permettant de retrouver une surface hydrophobe, provoquera le déplacement de la goutte avec un retour à des angles supérieurs à  $150^\circ$ .

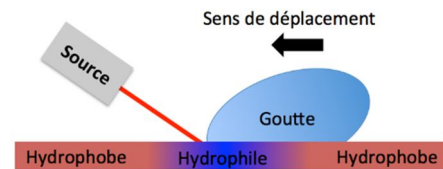


Figure 78 : Concept de déplacement d'une goutte d'eau par application d'un gradient de surface

Pour étudier les surfaces photosensibles, un nombre important de matériaux inorganiques, parmi lesquels les oxydes semi-conducteurs comme ZnO [88], TiO<sub>2</sub> [89] ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [90], a été reporté. Sous irradiation lumineuse UV, la génération d'hydroxydes de surface induit la conversion d'un état hydrophobe initial vers un nouvel état hydrophile. La différence de mouillabilité est comprise entre  $70$  et  $100^\circ$ . Cependant, le principal obstacle réside dans des vitesses de commutation très lentes (plusieurs jours pour un cycle). Les matériaux organiques peuvent également être envisagés pour cette application. Divers photochromes comme les azobenzènes [91], spiropyranes [92] ou cinnamates [93], pour lesquels une isomérisation réversible sous irradiation lumineuse est obtenue, ont été utilisés pour moduler la mouillabilité des surfaces. La variation de moment dipolaire photo-induite est le paramètre, la plupart du temps mis en avant, pour expliquer cette différence de mouillabilité. Les temps de commutation mesurés sont relativement rapides, par contre les variations d'angles de contact restent très faibles (de l'ordre de  $10^\circ$  généralement).

Quelques groupes de recherche ont associé une couche organique avec un oxyde semi-conducteur. Ainsi, Wu *et al.* [94] ont élaboré des surfaces présentant des mouillabilités réversibles à base d'un mélange de poly(styrene-butylacrylate d'acide acrylique) et de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> réalisé dans du THF et déposé sur une lame de verre. Les angles de contact mesurés avec l'eau passent de  $156^\circ$  à  $0^\circ$  après une irradiation UV de 2 heures. L'état initial superhydrophobe est retrouvé après chauffage à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Cho *et al.* [95] ont élaboré un substrat rugueux par dépôt de poly(allylamine hydrochloride) et de nanoparticules de silice fonctionnalisées par une molécule azobenzène, l'acide 7-[(trifluorométhoxyphénylazo)phénoxy]pentanoïque. Cette surface passe d'un état superhydrophobe à superhydrophile en 20 minutes sous irradiation UV et peut être réversible après 3 heures sous irradiation visible. Ce résultat montre le potentiel de ces surfaces hybrides organiques-inorganiques pour la photo-modulation de la mouillabilité même si les vitesses de commutation restent encore trop lentes pour une utilisation dans le domaine de la microfluidique. Notre système est basé à la fois sur l'expérience acquise dans le domaine des cellules solaires hybrides à colorant (DSSC) et sur l'expertise dans la synthèse de molécules photochromes. Ainsi les surfaces de TiO<sub>2</sub> utilisées dans les DSSC serviront de bases de fixation à des molécules azobenzène fonctionnelles dans le but d'obtenir des surfaces à mouillabilité photo-stimulable.

## **II) Surfaces hybrides nanoparticules de TiO<sub>2</sub> – molécules azobenzènes**

### **A) Présentation du système étudié**

Avec l'objectif de préparer des matériaux hybrides présentant les avantages des films inorganiques de TiO<sub>2</sub> (différence de mouillabilité importante) et des entités photosensibles

organiques (temps de commutation courts), des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont associées avec une molécule *type azobenzène*. Cette dernière, l'acide 11-(4-(phénylazo)phénoxy) undécanoïque (noté acide AZO-C<sub>11</sub> : Figure 79), possède à une extrémité le motif phénylazophénoxy et à l'autre une fonction COOH espacées par une longue chaîne alkyle (10 atomes de carbone). En effet, les acides carboxyliques sont connus pour interagir avec les surfaces de TiO<sub>2</sub> [96]. Par ailleurs, l'ajout d'une longue chaîne alkyle permet d'éloigner la fonction azobenzène de son point d'ancrage, lui permettant ainsi de changer de conformation plus librement (isomérisation *trans* → *cis*).

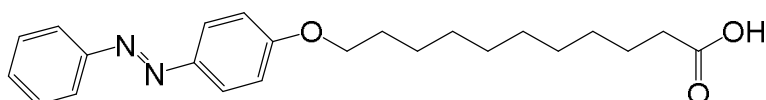


Figure 79 : Acide 11-(4-(phénylazo)phénoxy) undécanoïque (acide AZO-C<sub>11</sub>)

La synthèse de l'acide AZO-C<sub>11</sub> résulte de la réaction entre le 4-phénylazophénol et l'acide 11-bromoundécanoïque selon le mécanisme de Williamson en présence d'une base faible (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), en milieu éthanol chaud pour permettre la solubilisation des deux réactifs.

Afin d'évaluer son comportement optique, l'acide AZO-C<sub>11</sub> est dissous dans le THF à une concentration de l'ordre de 10<sup>-5</sup> mol/L. Le spectre UV-visible initial (t = 0 s) est reporté ci-dessous (Figure 80 gauche). Celui-ci présente les deux transitions électroniques caractéristiques d'une molécule *type azobenzène* : une absorption importante dans l'UV à 350 nm attribuée à la transition électronique ππ\* et une absorption faible dans le visible à 440 nm, attribuée à transition électronique nπ\*. L'acide AZO-C<sub>11</sub>, à son état initial, est majoritairement *trans*, isomère thermodynamiquement le plus stable. L'irradiation à 365 nm induit son isomérisation de la forme *trans* vers la forme *cis* avec une diminution rapide de la bande d'absorption centrée à 350 nm et un maximum déplacé à 315 nm. En parallèle, une légère augmentation de la bande à 440 nm est observée (Figure 80 gauche). D'après l'évolution de l'absorbance à 350 nm, 30 secondes d'irradiation à 365 nm suffisent pour obtenir l'isomère *cis* en solution.

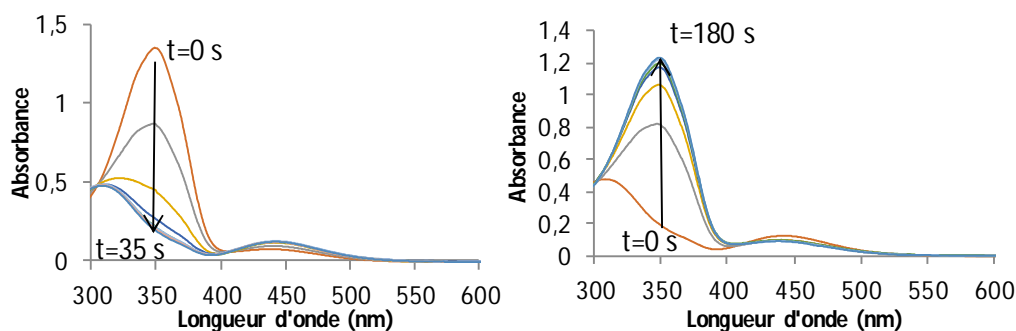


Figure 80 : Evolution des spectres d'absorption (gauche) sous irradiation UV, (droite) sous lumière visible bleue à 440 nm

Le processus d'isomérisation étant réversible [97], la solution d'isomère *cis* est ensuite irradiée à une longueur d'onde de 440 nm. Cette irradiation entraîne ainsi le retour de l'acide AZO-C<sub>11</sub> dans sa conformation *trans* avec une superposition du spectre avec l'initial. Le retour est presque total après 2 min d'irradiation. L'isomérisation *trans* → *cis* puis *cis* → *trans* d'une solution d'acide AZO-C<sub>11</sub> est rapide (moins de 4 minutes pour un cycle) faisant de ce composé un bon candidat pour le développement de surfaces photosensibles.

## **B) Substrats support et surfaces fonctionnelles**

Les surfaces fonctionnelles sont élaborées à partir d'un mélange de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et d'acide AZO- $\text{C}_{11}$ . Celui-ci est composé de 100 mg de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa), 2 mL de THF, et un pourcentage massique variable d'acide AZO- $\text{C}_{11}$  par rapport à la masse de  $\text{TiO}_2$ . Le mélange est agité vigoureusement pendant 24h à température ambiante puis déposé par spin-coating sur le substrat.

Il est connu que les propriétés de mouillage dépendent de la nature chimique de la surface, mais aussi de sa morphologie [98]. Cette dernière, généralement rugueuse pour limiter les interactions entre la surface et le liquide, permet d'augmenter le caractère hydrophile ou hydrophobe jusqu'à obtenir respectivement des surfaces dites superhydrophiles à superhydrophobes. Dans notre système, l'utilisation d'une couche rugueuse semble pertinente pour optimiser la mouillabilité. Le protocole de mise en œuvre bien connu au laboratoire et classiquement utilisé pour les cellules photovoltaïques hybrides [99] a donc été repris. Le substrat est ainsi composé de 3 couches successives déposées par spin-coating (Figure 81).

La première couche de  $\text{TiO}_2$  dense sert de support à la couche de  $\text{TiO}_2$  poreux, qui permet d'obtenir une surface rugueuse. Enfin celle-ci est recouverte du mélange de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  associées à une quantité variable de molécules azoïques. Cette dernière couche est la couche active.

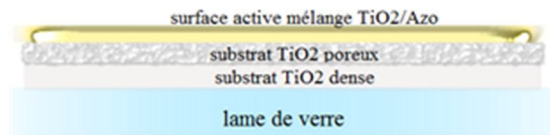
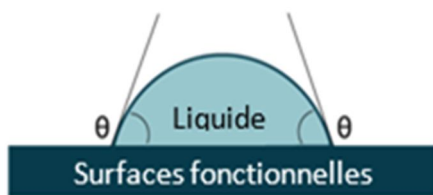


Figure 81 : Schéma de la surface de référence à mouillabilité photo-contrôlable

## **C) Mouillabilité de surface par mesures d'angles de contact statiques**

Les propriétés de mouillage des surfaces fonctionnelles sont caractérisées par mesure d'angles de contact réalisées avec l'eau. L'angle de contact représente l'angle que forme la goutte d'eau à l'intersection des interfaces solide/liquide/gaz (Figure 82). Seuls les angles de contact statiques seront mesurés.



$\theta > 90^\circ$ , la surface est hydrophobe.

$\theta > 150^\circ$ , la surface est superhydrophobe

$\theta < 90^\circ$ , la surface est hydrophile

$\theta < 10^\circ$ , la surface est superhydrophile

Figure 82 : Schéma représentant la mesure statique des angles de contact

Les angles de contact des surfaces, obtenues avec des fractions massiques d'acide AZO- $\text{C}_{11}$  variées (0, 5, 8, 10, 15 et 25%) par rapport à la masse de nanoparticules, ont été mesurés. Les fractions massiques sont converties en taux de recouvrement de molécules azobenzène *trans* (forme thermodynamiquement majoritaire avant irradiation) par rapport à la surface des nanoparticules par la relation ci-dessous, dans laquelle le numérateur représente l'aire totale des molécules d'acide AZO- $\text{C}_{11}$  et le dénominateur l'aire totale des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  :

$$\text{Taux de recouvrement} = \frac{\text{Aire}_{\text{AZO-C}_{11}} \times N_a \times \frac{m_{\text{AZO-C}_{11}}}{M_{\text{AZO-C}_{11}}}}{\text{Aire}_{\text{TiO}_2} \times m_{\text{TiO}_2}}$$

$Aire_{AZO-C11}$  : aire moléculaire de l'acide AZO-C11 en forme *trans*

$N_a$  : constante d'Avogadro

$m_{AZO-C11}$  : masse d'acide AZO-C11 dans le mélange

$M_{AZO-C11}$  : masse molaire de l'acide AZO-C11 ( $M = 382,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$Aire_{TiO_2}$  : aire spécifique des nanoparticules de  $TiO_2$  P25 de 20 nm de diamètre ( $55 \text{ m}^2/\text{g}$ )

$m_{TiO_2}$  : masse de nanoparticules (100 mg)

L'aire moléculaire de l'isomère *trans* ( $0,27 \pm 0,02 \text{ nm}^2$ ) est estimée par extrapolation des isothermes de Langmuir à la surface de l'eau réalisés au LPPI. Ainsi, des fractions massiques (acide AZO-C11 vs nanoparticules  $TiO_2$ ) initiales de 10 et 15% correspondent à des taux de recouvrement de 77 et 116%, respectivement. De la même manière, l'aire moléculaire de l'isomère *cis* est mesurée à  $0,39 \pm 0,06 \text{ nm}^2$ . Cette augmentation par rapport à la valeur de l'isomère *trans* s'explique par la non planéité des 2 cycles phényles pour l'isomère *cis*.

Les histogrammes de la Figure 83 représentent les valeurs d'angles de contact mesurées avant (bleu) et après irradiation UV (rouge) de 30 minutes à 365 nm.

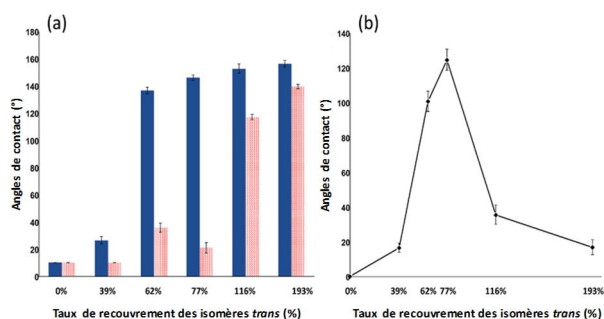


Figure 83 : (a) Histogrammes des angles de contact avant (bleu) et après (rouge) irradiation UV, (b) Différence d'angles de contact entre avant et après irradiation.

Avant irradiation, plus les nanoparticules sont recouvertes d'acides azoïques, plus le caractère hydrophobe augmente jusqu'à une valeur maximale voisine de  $150^\circ$  (Figure 83 gauche). Cette augmentation est très rapide pour les taux de recouvrement inférieurs à 62% puis tend à se stabiliser par la suite. Il est ainsi possible de moduler l'état de surface (balance hydrophile/hydrophobe) en variant la quantité d'acide AZO-C11 dans le mélange initial déposé. Après irradiation, les angles de contact mesurés sont inférieurs aux angles initiaux quel que soit le taux de recouvrement (Figure 83 gauche). Cette observation est néanmoins différente suivant le taux de recouvrement considéré. Ainsi les angles après irradiation restent faibles (inférieur à  $40^\circ$ ) pour des pourcentages de 0 à 77%. Pour ces compositions, les motifs azobenzène *trans* ont de l'espace pour s'isomériser en forme *cis*. Le taux de recouvrement de 77% pour l'isomère *trans* correspond à 111% pour l'isomère *cis*, valeur limite pour l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis*. Au-delà de 77%, les azobenzènes n'ont plus l'espace nécessaire pour s'isomériser, réduisant ainsi l'effet de l'isomérisation sur la diminution des angles de contact après irradiation.

La Figure 83 (droite) montre la variation d'angles de contact entre avant et après irradiation. Celle-ci augmente initialement avec l'augmentation des angles avant irradiation (recouvrement plus important de la surface de  $TiO_2$  par les azobenzènes) pendant que les angles après irradiation restent faibles par l'efficacité de l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis*. Un maximum de  $124,5^\circ$  est obtenu pour un taux de recouvrement de 77%. Pour des taux de recouvrement plus importants, la couche d'acide AZO-C11 devient plus compacte limitant l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* non compensée par la relative stagnation de l'angle hydrophobe initial.

Divers processus compétitifs peuvent être envisagés afin d'expliquer les fortes variations de mouillage obtenues après irradiation UV. Chacun d'entre eux est discuté par la suite en confrontant les attendus théoriques avec les mesures expérimentales :

(i) Le premier processus discuté est lié à la nature semi-conductrice du TiO<sub>2</sub>. En effet, une exposition aux UV entraîne la création de paires électron-trou à la surface du TiO<sub>2</sub>. Les sites du titane réagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant [100] afin de former des hydroxyles de surfaces par rupture de liaisons Ti-O (Figure 84). Ainsi, lorsque la densité surfacique d'hydroxyle augmente, le caractère hydrophile de la surface est renforcé.

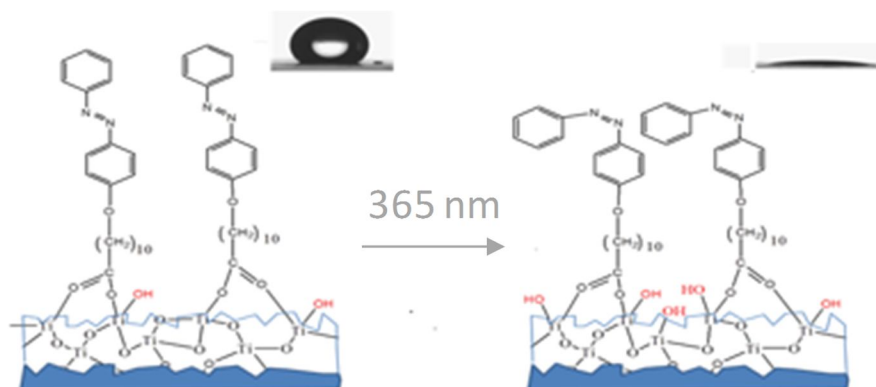


Figure 84 : Processus mis en jeu lors de l'irradiation de la surface acide AZO-C11/TiO<sub>2</sub>.

À la vue des différents résultats obtenus en présence d'acide AZO-C<sub>11</sub> (Figure 83), la photo-génération d'hydroxyle à la surface de TiO<sub>2</sub> ne peut pas être le processus majoritaire pouvant expliquer les importantes variations de mouillabilité. En effet, les fonctions capables de former des hydroxyles à la surface sont maximales dans le cas des surfaces obtenues avec de faibles pourcentages d'acide AZO-C<sub>11</sub> (39 et 62% de taux de recouvrement). Pourtant, la variation de mouillabilité optimale est observée pour un mélange contenant 10% (77% de taux de recouvrement) en masse d'acide AZO-C<sub>11</sub>. Dans ce cas, la surface recouverte par les composés azoïques est plus importante et donc la surface de TiO<sub>2</sub> moins accessible à l'irradiation UV. Or la différence d'angle augmente, ce qui implique que l'augmentation de la densité d'hydroxyle de surface ne peut pas être mise en avant dans notre système.

(ii) Dans la littérature, les variations d'angles de contact mesurées sont généralement expliquées par un changement du moment dipolaire ( $\mu$ ) du motif azobenzène lors de l'isomérisation [101]. En effet, le passage de *trans* vers *cis* entraîne un changement de la structure électronique conduisant à une variation de  $\mu$  avec pour conséquence une modification de l'énergie de surface du matériau. La polarité de la forme *cis* étant supérieure à celle de la forme *trans*, l'hydrophilie de surface augmente provoquant la diminution des angles de contact.

Pour l'acide AZO-C<sub>11</sub>, des calculs de modélisation moléculaire (B3LYP/6-31G\*) indiquent une différence de moment dipolaire entre les deux isomères égale à 2,45 D, valeur suffisamment importante pour valider les variations de mouillabilité observées (Figure 83). L'ajout de groupements électro-donneurs (ou -accepteurs) sur le motif azobenzène dans différentes positions donne accès à une importante gamme de différence de moment dipolaire entre les formes *trans* et *cis*. Pour vérifier la pertinence de la correspondance entre variation du moment dipolaire et variation d'angles de contact, plusieurs surfaces fonctionnelles, avec les azobenzènes sélectionnés associés aux nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, sont obtenues et caractérisées suivant les mêmes méthodes que pour l'azobenzène de référence, l'acide AZO-C<sub>11</sub>.

Cinq molécules azobenzène sont choisies (Figure 85) en privilégiant un large intervalle de moment dipolaire (de -0,86 à 3,19 D) et synthétisées. Des groupements peu volumineux sont privilégiés afin de garantir une aire moléculaire semblable pour toutes les nouvelles molécules et donc des taux de recouvrement comparables vis-à-vis de la surface de TiO<sub>2</sub>.

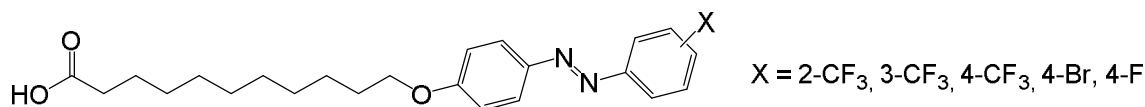


Figure 85 : Structure chimique des 5 composés azobenzène (notés acide AZO-X).

Tous les acides AZO-X sont caractérisés en solution par spectroscopie UV-visible. A l'état initial (*trans*), une large bande d'absorption est visible pour chacun avec un  $\lambda_{\max}$  compris entre 348 et 358 nm. Sous irradiation à 365 nm, un comportement classique de dérivés azobenzène est observé avec la forte diminution de la bande UV ( $\pi\pi^*$ ) et la faible augmentation de la bande visible centrée à 440 nm ( $n\pi^*$ ). L'état initial est retrouvé par irradiation à 440 nm.

Les propriétés de mouillage, avant et après irradiation UV, sont étudiées avec différents taux de recouvrement. Deux exemples, pour les acides AZO-4-CF<sub>3</sub> et AZO-4-F, sont donnés sur la Figure 86.

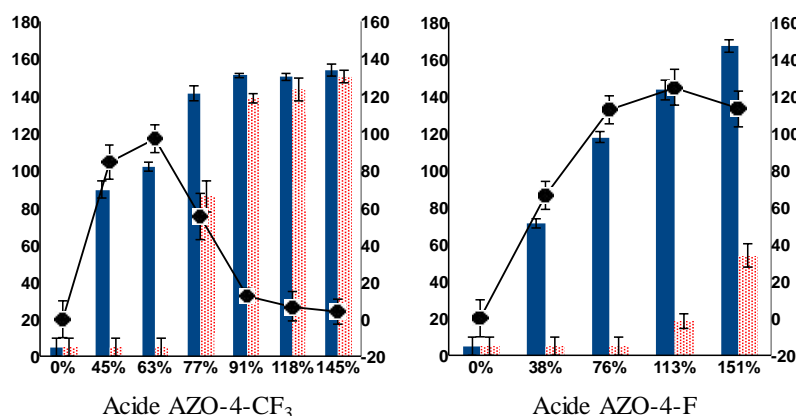


Figure 86 : Histogrammes des angles de contact avant (bleu) et après (rouge) irradiation (365 nm) et différence d'angles de contact (ligne noire) pour les acides AZO-4-CF<sub>3</sub> et AZO-4-F.

Les mesures d'angles de contact montrent des comportements semblables : (i) les angles de contact initiaux augmentent vers un maximum avec l'augmentation du taux de recouvrement avec les valeurs les plus importantes obtenus pour les deux molécules 4-fluoro (4-CF<sub>3</sub> ou 4-F) confirmant le caractère hydrophobe des atomes de fluor, (ii) après irradiation, les angles de contact baissent systématiquement, quels que soient l'azobenzène et le taux de recouvrement, (iii) les variations d'angles de contact présentent un maximum. Cette observation valide qu'il existe un compromis optimum entre taux de recouvrement et espace libre pour l'isomérisation. Dans le but de comparer les variations d'angles de contact et les moments dipolaires, la Figure 87 montre l'évolution des maxima de variations d'angles en fonction de la différence de moment dipolaire pour les 5 molécules ainsi que pour l'acide AZO-C<sub>11</sub>. Nous pouvons constater que pour les six azobenzènes, les variations d'angles sont importantes (regroupées autour de 100°, excepté pour l'AZO-4-Br). De plus, l'acide AZO-4-CF<sub>3</sub>, pour lequel la différence de moment dipolaire est négative, présente une variation d'angles de contact semblable aux molécules ayant une variation positive. Le composé avec la variation la plus importante (Acide

AZO-4-F : 124°) n'est pas celui dont la différence de moment dipolaire est la plus importante. Ainsi, ces différentes observations montrent que, contrairement à la littérature, dans notre système, les variations de moment dipolaire entre les forme *trans* et *cis* des azobenzènes ne semblent pas jouer un rôle dominant dans la modulation des propriétés de mouillage.

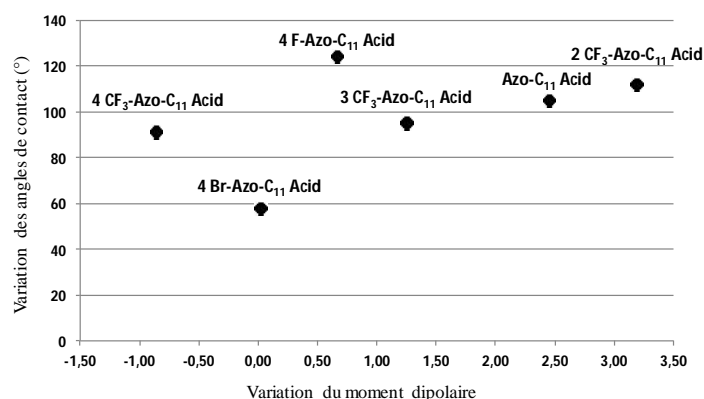


Figure 87 : Maximum de variation d'angles de contact vs variation de moment dipolaire

Un autre processus mis en avant permettant d'expliquer la variation de mouillabilité photo-induite concerne l'accessibilité aux doublets non liants des atomes d'azote du pont AZO.

(iii) Le changement de géométrie induit par l'isomérisation *trans* → *cis* permet aux paires d'électrons libres des 2 atomes d'azote de s'orienter vers la surface dans l'isomère *cis* contrairement à l'isomère *trans* (Figure 84). En conséquence, la formation de liaisons hydrogène avec l'eau est favorisée rendant la surface plus hydrophile pouvant expliquer la diminution des angles de contact après irradiation. L'accessibilité des doublets vis-à-vis de la surface peut être estimée par modélisation moléculaire (B3LYP/6-31G\*). Un exemple est donné ci-dessous pour l'acide AZO-C<sub>11</sub> (Figure 88).

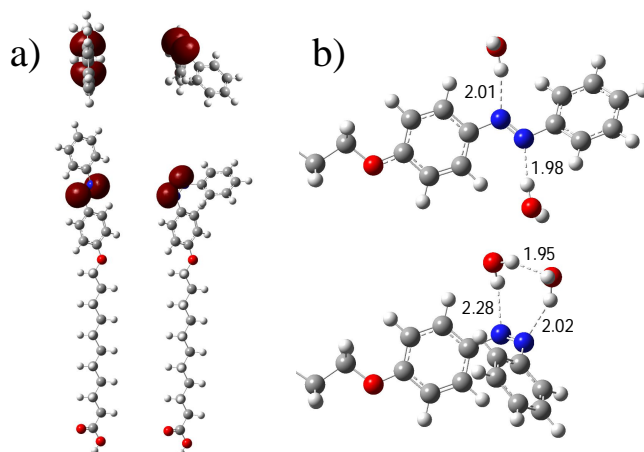


Figure 88 : a) Visualisation des doublets des atomes d'azote du pont -N=N-. b) Modélisation de la complexation de 2 molécules d'eau avec les isomères *trans* (haut) et *cis* (bas). Les distances sont en Å.

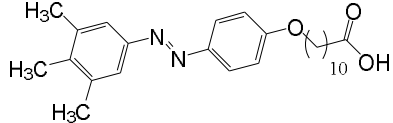
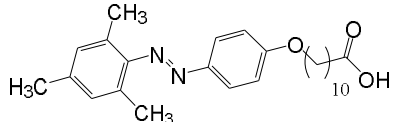
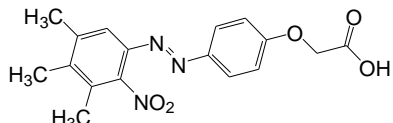
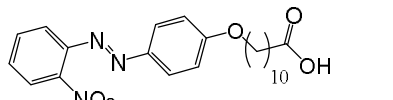
La visualisation des orbitales indiquent clairement que les paires d'électrons libres des atomes d'azote de la fonction azobenzène sont beaucoup plus visibles pour l'isomère *cis* que pour le *trans*. Pour l'isomère *trans*, le cycle aromatique terminal tend à cacher les doublets en plus de leur orientation de part et d'autre de la double liaison N=N. A contrario, pour le *cis*, ils deviennent plus accessibles et orientés du même côté. Cette orientation favorise la stabilisation

de deux molécules d'eau par l'établissement de liaisons hydrogène. Le fait que l'orientation et l'accessibilité aux doublets des atomes d'azote soient plus favorables dans le cas de l'isomère *cis* explique la diminution des angles de contact après irradiation.

L'accessibilité aux doublets non liants des atomes d'azote peut être modulée par l'encombrement stérique apporté au voisinage du pont azo. Pour vérifier le lien entre accessibilité des doublets et différence de mouillabilité, deux molécules azobenzène (acide AZO-3,4,5-CH<sub>3</sub> et acide AZO-2,4,6-CH<sub>3</sub> : Tableau 15) analogues à l'acide AZO-C<sub>11</sub> comportant 3 groupements méthyle sur le cycle phényle terminal ont été synthétisées et leurs surfaces en association avec les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> caractérisées. En particulier, les deux CH<sub>3</sub> en position 2 et 6 de l'acide AZO-2,4,6-CH<sub>3</sub> permettent de "masquer" les atomes d'azote. D'autre part, si la formation de liaisons hydrogène par accessibilité des doublets non liants est bien le processus prépondérant pouvant expliquer la variation de mouillabilité sous irradiation, deux autres molécules azobenzène avec un groupement nitro (accepteur de liaisons hydrogène LH) en position 2 du cycle terminal (acide AZO-2-NO<sub>2</sub>-3,4,5-CH<sub>3</sub> et AZO-2-NO<sub>2</sub>) sont également étudiées. Le comportement UV-visible ( $\lambda_{trans}$  et  $\lambda_{cis}$ ) pour cette série est similaire aux observations faites pour l'acide AZO-C<sub>11</sub> et la série précédente.

La valeur de l'angle avant irradiation ( $\theta$  initial) pour un même taux de recouvrement (77%) dépend de la nature des groupements sur le cycle terminal du motif azobenzène. Pour les 2 premières molécules acides AZO-3,4,5-CH<sub>3</sub> et AZO-2,4,6-CH<sub>3</sub>, cet angle est égal à 120°, un peu inférieur à la valeur de 140° mesuré pour l'acide AZO-C<sub>11</sub> (Figure 83). Cette différence de 20° peut s'expliquer par la présence d'un nombre inférieur de molécules azobenzène avec des CH<sub>3</sub> à la surface des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pour un même taux de recouvrement du fait d'une aire moléculaire plus importante de l'isomère *trans* pour ces derniers.

**Tableau 15** : Structures chimiques, variation de moment dipolaire,  $\lambda_{max}$  d'absorption et angles de contact pour cette deuxième série de composés azobenzène.

	$\Delta\mu$ (D)	$\lambda_{trans}$ (nm)	$\lambda_{cis}$ (nm)	$\theta$ initial (°) à 77%	$\Delta\theta$ max (°)
Acide AZO-3,4,5-CH <sub>3</sub> 	3,85	354	448	118	106
Acide AZO-2,4,6-CH <sub>3</sub> 	2,83	347	448	120	98
Acide AZO-2-NO <sub>2</sub> -3,4,5-CH <sub>3</sub> 	1,25	363	410	120	61
Acide AZO-2-NO <sub>2</sub> 	0,02	360	408	41	22

L'ajout d'un groupement polaire NO<sub>2</sub> (acide AZO-2-NO<sub>2</sub>-3,4,5-CH<sub>3</sub>) ne modifie pas la valeur de cet angle initial. Pourtant sa présence et les interactions non covalentes LH qu'il peut réaliser avec les molécules d'eau pouvait faire envisager une diminution de l'angle initial. La présence des méthyles permet ainsi de "cacher" le NO<sub>2</sub> de la surface et donc empêche la formation de liaisons hydrogène. En absence des méthyles, la présence du groupement NO<sub>2</sub> bien que positionné sur le côté du cycle (acide AZO-2-NO<sub>2</sub>), diminue de façon importante cet angle initial (41°) rendant ainsi la surface hydrophile par formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Enfin, contrairement aux valeurs obtenues pour la première série de molécules azobenzène (Figure 87), la variation maximale de mouillabilité ( $\Delta\theta$  max) va dans le même sens que la variation de moment dipolaire ( $\Delta\mu$ ) entre les isomères *trans* et *cis* (Tableau 15). Néanmoins, la valeur la plus faible de  $\Delta\theta$  max, 22° mesurée pour l'acide AZO-2-NO<sub>2</sub>, s'explique par un état initial avec un angle de contact inférieur à 50°. Cette deuxième série de molécules montre que les propriétés de mouillage sont très influencées par la possibilité de former des liaisons hydrogènes.

#### **D) Variation de mouillabilité de surface et cyclabilité**

La réversibilité de la variation de mouillabilité peut être mesurée en suivant l'évolution des angles de contact pour le mélange avec 10% d'acide AZO-C<sub>11</sub> durant plusieurs cycles – irradiation sous lumière UV (365 nm) et chauffage du substrat à 150 °C pour induire le retour vers l'état hydrophobe (Figure 89).

L'angle de contact décroît de 144° à 16° après 12 minutes d'irradiation UV. L'état initial est retrouvé après 20 min à 150 °C (les essais d'un retour photochimique par irradiation dans le visible se sont révélés beaucoup plus lents). Ce processus d'irradiation UV – chauffage est réversible sur au moins trois cycles avec une stabilisation des angles après une légère diminution de l'angle initial (118° par rapport à 144°) déjà observé dans la littérature [102].

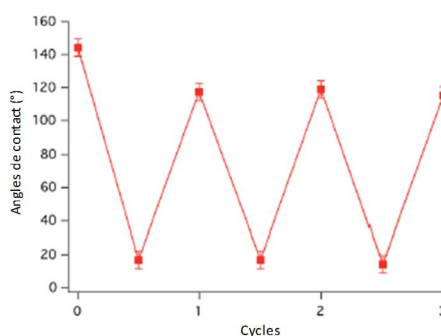


Figure 89 : Mouillabilité pour un film 10% AZO-C<sub>11</sub>/TiO<sub>2</sub> (cycle : 12 min UV - 20 min à 150 °C)

Pour conclure, bien que le système hybride développé, reposant sur l'association de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avec des molécules de *type azobenzène* par l'intermédiaire d'un groupement d'acide carboxylique COOH, soit un des plus performants de la littérature par rapport à l'amplitude de variation et au temps de commutation, la cinétique de l'isomérisation retour *cis* → *trans* reste beaucoup trop lente par irradiation dans le visible. Ce dernier point ne permet pas pour l'instant l'utilisation de ce système pour des applications en microfluidique. La dernière partie perspective détaillera les solutions pouvant être mise en jeu pour améliorer la réversibilité du système.

## 2.6. Conclusion générale et perspectives de recherches

Mon parcours scientifique depuis les premières années s'articule autour de l'ingénierie moléculaire et l'utilisation de méthodes de synthèse organique. D'abord dirigé vers diverses recherches s'articulant autour de la chimie supramoléculaire, mon itinéraire a évolué principalement vers les matériaux semi-conducteurs organiques et plus particulièrement les molécules et polymères pi-conjugués appliqués à la conversion d'énergie (photovoltaïque), l'électrochromisme ou la modularité d'états de surface. Ainsi une grande partie de mon temps recherche a consisté à me consacrer de plus en plus vers le développement de matériaux stimulables, lesquels s'inscrivent dans l'une des deux thématiques fortes de mon laboratoire actuel. Après une vingtaine d'années de recherche dont 11 passées au LPPI, c'est clairement la direction que je souhaite donner à mes futurs projets. A court et moyen terme, mon projet de recherche se situera dans la continuité des travaux en cours, tant les potentialités des dispositifs exposés (afficheurs et surfaces modulables) me semblent vastes. Le développement de ces thématiques pluridisciplinaires m'a également permis de m'intéresser aux diverses caractérisations physico-chimiques (électrochimie, chimie des surfaces...) mais également à la réalisation (intégration) de différents dispositifs fonctionnels.

### Elaboration d'afficheurs électroniques trichromatiques souples.

Le développement de nouveaux systèmes de camouflage adaptatifs multi-spectraux (visible et infrarouge) pour le matériel militaire est devenu un enjeu majeur pour protéger soldats et véhicules sur les théâtres d'opérations. Comme décrit précédemment, des afficheurs opérationnels électrochromes (EC) ont déjà été élaborés au LPPI, présentant 4 pixels de 4,5 cm<sup>2</sup> chacun (Figure 90). Le pilotage sélectif d'une ou plusieurs couleurs cyan, magenta et jaune (CMJ) permet d'en visualiser d'autres, ici jaune, rouge, noir et vert.

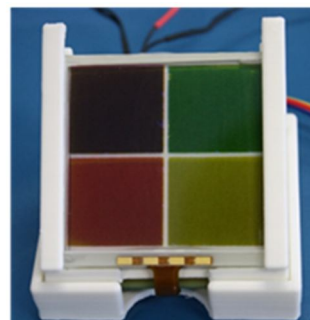


Figure 90 : Afficheur 4 pixels

Certains avantages de ces systèmes peuvent être cités : (i) la saturation des couleurs primaires CMJ peut être ajustée par le pilotage du potentiel appliqué, (ii) la technologie est non émissive et basée sur un principe de réflexion de lumière incidente adapté pour une utilisation de camouflage et (iii) une très faible consommation d'énergie (1/100 à 1/1000 par rapport aux afficheurs émissifs) pour une meilleure autonomie grâce à un affichage bistable : la couleur affichée est de plus conservée même lorsque toutes les sources d'alimentation sont déconnectées durant plusieurs heures.

La tendance actuelle est de plus en plus dirigée vers le développement d'électronique organique inspirée de la peau et donc pouvant être portée. Tous les avantages précédemment cités doivent permettre une utilisation de la technologie EC sur des matériaux souples comme des vêtements de fantassin, des toiles de tente, des bâches... Néanmoins, dans l'état présent, on utilise le verre comme support des électrodes, ce qui constitue un matériau lourd, cassant et rigide. La réduction de la masse des dispositifs d'affichage en utilisant des substrats polymère ainsi que leur conformabilité sont des objectifs que je souhaite explorer et pour cela je propose de les intégrer sur support textile. L'association de la technologie électrochrome sur des textiles

a été peu développée dans la littérature. Dans la plupart des cas, il s'agit d'intégrer le dispositif sur le tissu [103] ou alors d'imprimer des pistes conductrices sur celui-ci et d'y déposer le matériau électrochrome. [104]

Deux voies d'intégration d'afficheurs électrochromes dans des textiles sont donc envisagées. Le premier axe de recherche à explorer s'oriente vers des pixels électrochromes légers et conformables apposés sur un tissu pour apporter la fonctionnalité de camouflage à des éléments tels que des bâches de protection, tentes, ou encore des habits militaires tout en gardant une certaine souplesse. Il s'agira ici de réaliser de nouvelles tuiles électrochromes selon la même architecture superposée précédemment décrite dans le manuscrit. Un transfert technologique du verre vers des substrats polymère est donc à réaliser afin d'élargir le domaine applicatif des afficheurs. Par ailleurs cette technique sera toute aussi intéressante dans le domaine civil (approche duale) pour recouvrir des surfaces extérieures telles que des bâches, des serres permettant de les fondre dans leur environnement pour diminuer la pollution visuelle ou alors pour apporter une fonctionnalité dans le domaine du BTP (signalétique) ou encore sur des vêtements professionnels. Actuellement les macropixels font une taille de 5x5 cm<sup>2</sup> (Figure ci-dessus).

Pour rendre la technologie compatible avec le textile, il sera nécessaire de converger vers des afficheurs aux dimensions plus réduites d'environ 4 cm<sup>2</sup> et de forme hexagonale (Figure 91). Cette dernière permet de "casser" la symétrie de la mosaïque des couleurs afin de donner de la profondeur au rendu visuel (effet optique). Ces tuiles, réalisées sur substrat léger (polymère PET-ITO), pourront afficher les trois couleurs primaires cyan, magenta et jaune (CMJ) ainsi que n'importe lequel de leur mélange colorimétrique (GAMUT).

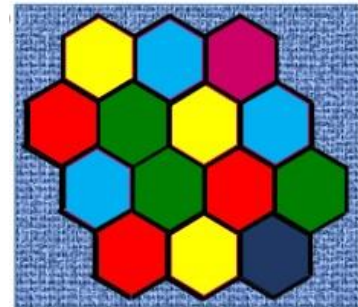


Figure 91 : Afficheurs hexagonaux apposés sur un tissu

Leur pilotage sera effectué grâce à des connectiques de préférence en textile conducteur reliées à une électronique de pilotage. Dans un premier temps, des fils métalliques ou des fibres de carbone commerciales pourront être utilisés. Des solutions innovantes sont envisagées comme des fibres type nylon ou coton chargées de composés conducteurs (type PEDOT: PSS, nanotubes de carbone, graphène, nanoparticules métalliques). Les points bloquants envisagés concernent l'étanchéité des dispositifs ainsi que la robustesse des connectiques. La flexibilité recherchée des dispositifs imposera de plus de substituer l'ITO, connu pour perdre ses propriétés de conduction à partir d'un certain rayon de courbure appliqué. Des solutions existent, en particulier à base de PEDOT-PSS hautement conducteur (3000 S/cm).

Le deuxième axe que je compte développer, est d'amener directement la fonction électrochrome (EC) autour de la fibre textile elle-même. Cette seconde voie, extrêmement ambitieuse et novatrice, correspond à une technologie de rupture avec le vécu existant dans ce domaine au LPPI et dans les autres laboratoires. En effet, peu de groupes sont capables de réaliser de tels dispositifs.[105] J'envisage cette seconde approche en trois temps : (i) la préparation de fibres électrochromes, (ii) leur association avec une contre-électrode pour réaliser la preuve de concept et (iii) la préparation d'un démonstrateur sous forme de fibres EC tissées sur support textile.

Pour la préparation des fibres, les polymères électrochromes CMJ seront déposés sur des fibres conductrices par imprégnation à partir de solutions de polymères qui constitueront l'électrode de travail (WE = Working Electrode) (Figure 92). A ce stade la quantité de polymère déposé devra être optimisée et la commutation vérifiée par des tests en cellule électrochimique.

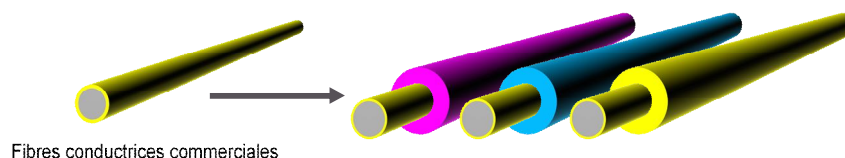


Figure 92 : Imprégnation des polymères CMJ sur des fibres conductrices

Des fibres textiles supportant le polymère utilisé en tant que contre-électrode (CE) seront également conçues (Figure 93). La seconde phase consiste, tout d'abord, à associer dans une cellule électrochimique une fibre type WE (CMJ) avec une de type CE avec un liquide ionique comme électrolyte. Les diverses caractérisations (vitesse de commutation, dérive de potentiel, vieillissement...) permettront l'optimisation de la quantité de polymère à déposer à la contre-électrode. Par la suite, pour transposer la technologie électrochrome sur des textiles, il est nécessaire et essentiel de converger vers des architectures dites « tout solide ». En effet, dans les dispositifs électrochromes étudiés jusqu'à présent, l'emploi d'une encapsulation efficace permettait l'utilisation d'un électrolyte liquide (le liquide ionique EMITFSI). Dans le cas des fibres, un fonctionnement à l'air ambiant est attendu. L'électrolyte, assurant l'apport d'ions nécessaire aux réaction redox entre les 2 brins (WE et CE) devra donc être un gel chargé (ionogel) possédant une bonne conductivité ionique ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  S/cm). Le polymère conducteur utilisé à la contre-électrode pouvant être coloré (par exemple bleu nuit si c'est du PEDOT), la fibre CE devra au préalable être recouverte d'un ionogel blanc (Figure 93).

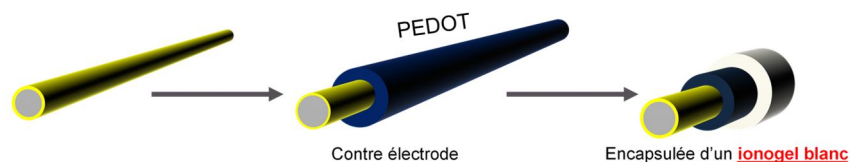


Figure 93 : Préparation de la fibre CE : dépôt de PEDOT sur fibre conductrice puis d'un ionogel blanc.

L'association de fibres textiles électrochromes (1 polymère électrochrome + 1 contre-électrode) dans une architecture "twistée", par l'intermédiaire d'un ionogel transparent pour assurer la tenue mécanique et la conduction ionique entre les deux fibres, permettra d'obtenir des macro-fibres monochromatiques (CMJ) avec des rendus de couleur variés en fonction des tensions appliquées (exemple magenta : Figure 94).

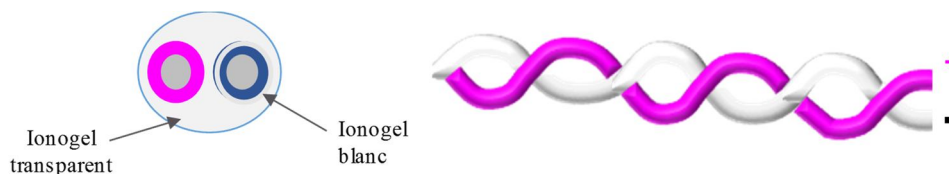


Figure 94 : Fibre textile électrochrome magenta en structure twistée

Les hydrogels ou organogels, composés en majeure partie de solvants, ne sont pas adaptés pour cette application. En effet, la volatilité des solvants utilisés ne permet pas d'envisager une bonne stabilité sur le long terme. Les ionogels à base de liquides ioniques (LI) sont principalement obtenus par mélange d'un (co-)polymère haute masse avec un LI ou formé par réticulation in situ de monomères réticulables en présence d'un LI comparable à un réseau de

polymères gonflé de liquide ionique. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, ces ionogels restent peu utilisables pour notre application. Enfin, les polymères liquides ioniques (PLI) pour lesquels l'entité ionique (partie cationique ou anionique du LI) est fixée de façon covalente à la chaîne de polymère, conduisant généralement à des (co-)polymères en peigne chargés, semblent être une meilleure solution. L'utilisation de PLIs performants (conductivité jusqu'à  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  S/cm) doit permettre de garantir de bonnes vitesses de commutation optique. Pour cela, je compte m'inspirer de travaux réalisés auparavant au laboratoire utilisant des PLIs à base de polyméthacrylate (PM) ou polyoxyde d'éthylène (PEO) fonctionnalisés par des groupements imidazolium ou péripiridinium avec un trifluorométhane sulfonate (Figure 95).[106]

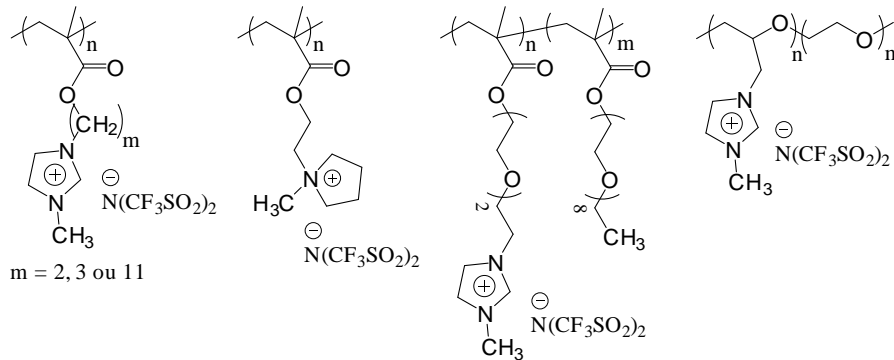


Figure 95 : Exemple de structures de PLIs développés au LPPI

La conductivité ionique mesurée en film de polymères pour ces différents exemples montre une valeur maximale voisine de  $10^{-5}$  S/cm. Pour augmenter cette dernière, la mobilité des ions doit être améliorée par la présence de paires d'ions liquide ionique « libres » à l'intérieur du PLI, sur le même modèle que le LI à l'intérieur d'un réseau de polymère dans les ionogels classiques. Pour cela, 2 approches pourront être menées, faisant appel à la synthèse de nouveaux PLI : (i) l'atome de bore possédant une lacune électronique interagit fortement avec les espèces riches en électrons. Il peut ainsi servir de trappe à anions [107] pour augmenter le caractère ionique. Le but est donc d'introduire des esters boroniques dans les chaînes principales ou latérales d'un PLI. (ii) La seconde méthode envisagée consiste à mélanger la même quantité de PLIs anionique et cationique pour créer une interface dynamique entre les deux polymères libérant 1 molécule de liquide ionique par site anionique ou cationique (Figure 96).

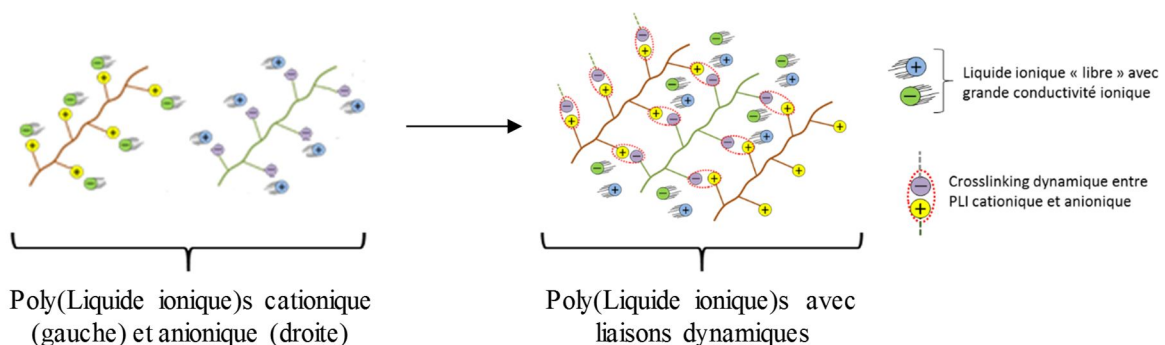


Figure 96 : Principe de préparation des PLIs avec liquide ionique « libre »

Un important travail de synthèse sera nécessaire pour obtenir un PLI présentant le meilleur compromis entre conductivité ionique et tenue mécanique. Je mettrai à profit mon expérience acquise dans ce domaine lors de la synthèse de polymères amphiphiles pendant mon

stage postdoctoral à l'Université de Montréal. Les performances des nouveaux PLI synthétisés pourront être testées dans une architecture trichromatique sur support PET avant d'être caractérisées dans la commutation d'une macro-fibre textile monochromatique.

Enfin l'assemblage de trois macro-fibres monochromatiques CMJ pourra être réalisé en les mixant ensemble pour obtenir une macro-fibre trichromatique (Figure 97).

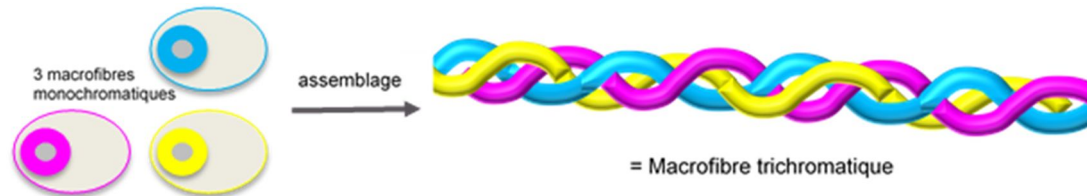


Figure 97 : Formation d'une macro-fibre par assemblage de 3 fibres électrochromes.

A moyen terme, la réalisation d'un petit démonstrateur en guise de preuve de concept est envisagée. Il s'agira de tisser des macro-fibres trichromatiques d'environ 10 à 20 cm de long sur un substrat de tissu blanc.

Ce projet de recherche ambitieux traduit l'évolution d'un savoir-faire sur la conception et la réalisation d'afficheurs dans le visible sur substrats rigides (verre) vers des substrats flexibles (polymère) puis sur des textiles. Pour cette dernière partie, je suis conscient que beaucoup de points bloquants sont d'ores et déjà présents :

- adhésion des polymères CMJ sur les fibres avec la possible nécessité d'améliorer l'état de surface ou de fonctionnaliser les polymères CMJ pour faciliter l'accroche.
- Obtenir des PIL suffisamment conducteurs ioniques pour une commutation rapide.
- Nouveau système de pilotage avec une électronique particulière et des connectiques flexibles par rapport à l'existant au laboratoire

Le transfert de la technologie électrochrome vers les textiles va ouvrir la voie vers plus de conformabilité et de souplesse ce qui représente un véritable challenge. A plus long terme, j'espère convaincre notre partenaire industriel qu'une technologie "textiles électrochromes" est suffisamment mature pour mener au développement à plus grande échelle.

Pour supporter les premiers aspects de cette étude, le financement d'une thèse est d'ores et déjà acquis à partir du 1<sup>er</sup> octobre 2019.

### Surfaces à mouillabilité photo-modulable : application en microfluidique discrète

Les recherches actuelles dans le domaine de la microfluidique sont focalisées principalement sur la microfluidique continue. Pour illustrer cette domination, on peut citer la création du nouvel Institut Pierre Gilles de Gennes à Paris, qui réunit ensemble 14 équipes de recherche. Bien que la microfluidique continue soit très mature, elle présente néanmoins quelques désavantages : les différentes manipulations d'une goutte (déplacement, mélange, séparation...) sont impossibles sans l'addition d'éléments externes (pompes, valves...). Afin de surmonter ces désavantages, la microfluidique discrète est une alternative de choix. Cette dernière est dominée par la technologie de l'électromouillage. Très peu d'équipes travaillent sur la modulation de la mouillabilité par d'autres stimuli (lumière, température...). Ainsi, le développement de nouveaux matériaux pour la microfluidique discrète présentant une grande

variation d'angles de contact et un temps de commutation court est un défi passionnant et pertinent dans ce domaine de recherche.

Notre première étude a montré qu'il est possible d'obtenir rapidement de très grands gradients de tension (variation des angles de contact supérieure à  $100^\circ$ ) avec des matériaux hybrides combinant une matrice d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et des acides azobenzène. La rugosité fournie par la matrice à base de nanoparticules  $\text{TiO}_2$  exalte les variations de tension de surface. Les vitesses de commutation de ce système sont néanmoins encore trop lentes pour une utilisation en microfluidique. En outre, bien que la rugosité exalte les variations d'angle de contact, elle peut également favoriser l'ancrage des gouttes et ainsi limiter leur glissement. Pour une utilisation microfluidique, nos matériaux actuels présentent deux défauts majeurs (i) temps de commutation encore trop élevés et (ii) une rugosité limitant le glissement des gouttes.

Afin de surmonter ces inconvénients, deux approches ont été identifiées : des molécules organiques photosensibles originales et des nouveaux substrats innovants. Compte tenu de mes expériences antérieures, je compte en priorité me diriger vers la première. Ainsi, afin de réduire les temps de commutation, je propose à court terme de concevoir et de synthétiser de nouvelles molécules azobenzène appelées push-pull (Figure 98). Ces molécules push-pull ont l'avantage de présenter une seule forme thermodynamique stable (isomère *trans*) contrairement aux molécules utilisées jusqu'à présent qui ont deux formes stables (isomères *trans* et *cis*). Plus précisément, avec ces dernières, deux irradiations lumineuses différentes sont nécessaires : une première irradiation UV pour induire la transition de l'état hydrophobe vers l'état hydrophile (*trans*  $\rightarrow$  *cis*) et une deuxième irradiation visible pour provoquer le retour à l'état hydrophobe initial.

L'utilisation de molécules push-pull ne nécessite a priori qu'un seul stimulus : l'état hydrophile sera induit par l'irradiation UV et l'arrêt de celle-ci provoquera un retour spontané à l'état hydrophobe initial.

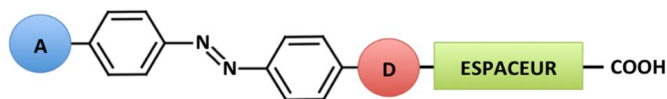


Figure 98 : Structure générale d'un azobenzène Push-Pull (A : groupe accepteur, D : groupe donneur)

Cet effet push-pull est obtenu par la présence de groupes donneur et accepteur des deux côtés de l'unité azobenzène (Figure 98). Pour le groupe donneur, seul un atome d'oxygène entre l'azobenzène et la chaîne alkyle a été utilisé jusqu'à présent. On peut ainsi envisager, par exemple, de substituer celui-ci par un atome d'azote sous forme d'une amine tertiaire afin de renforcer le caractère donneur. Pour l'accepteur, plusieurs choix sont envisageables, parmi lesquels un groupement nitro  $\text{NO}_2$ , cyano  $\text{CN}$  ou trifluorométhyl  $\text{CF}_3$ . Le motif azobenzène offre de plus différentes positions substituables (ortho, meta et para) permettant de moduler la force et l'influence du groupement introduit. Ainsi, la nature, les combinaisons entre les groupes donneur-accepteur, leurs positions sur l'unité azobenzène étant très nombreuses et la synthèse de molécules push-pull nécessitant plusieurs étapes, les molécules d'intérêt seront préalablement modélisées par DFT en phase gazeuse puis associées à un cluster de  $\text{TiO}_2$  (une dizaine d'atomes de titane). Selon les résultats obtenus, seules les molécules présentant les meilleures propriétés push-pull seront synthétisées et caractérisées. Ces dernières seront alors associées à des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et étudiées (propriétés de mouillage) sous irradiation UV sur le même modèle que pour les études antérieures décrites dans ce manuscrit.

D'autres paramètres structuraux seront également examinés : la longueur de l'espaceur entre le groupe photosensible et le point d'ancrage ( $-\text{COOH}$ ) pour une optimisation de l'effet

de l'irradiation sur la transition *trans* → *cis* ou le remplacement de l'acide carboxylique par un acide phosphorique ou sulfonique afin de renforcer l'association des molécules organiques avec l'oxyde métallique. En effet, l'interaction étant de nature physique et non chimique, mettre un groupement d'accroche plus performant pérennise l'ensemble pour une meilleure stabilité de la surface sur le long terme, en particulier lors du déplacement de la goutte. En outre, il a été démontré que l'obtention d'une grande variation de l'angle de contact ne suffit pas à provoquer le déplacement d'une goutte d'eau. Un contrôle de la rugosité du substrat est nécessaire afin que la goutte d'eau déposée ne se bloque pas à l'intérieur des interstices de celle-ci.

Ainsi, des nouveaux substrats suffisamment rugueux (développés par mon collègue Sébastien Péralta), favorisant un état de mouillage dit de Cassie-Baxter (Figure 99), sont à considérer pour exalter la variation de mouillabilité.

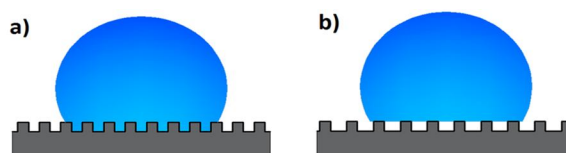


Figure 99 : Modèles a) Wenzel et b) Cassie-Baxter

Dans cet état, la goutte est au sommet des aspérités alors que dans un état de Wenzel, la goutte peut être bloquée dans la rugosité. Le développement de nouveaux substrats devrait nous permettre de maintenir une rugosité élevée en favorisant un état de Cassie-Baxter. Les substrats macro-structurés (Figure 100) à base de TiO<sub>2</sub> sont couramment utilisés dans les domaines de la photo-catalyse, par exemple.

Leurs synthèses, notamment par Sol-Gel, sont donc parfaitement décrites et facilement transposables dans notre système. Ces nouveaux substrats innovants seront associés aux molécules Push-Pull synthétisées précédemment pour former nos nouveaux matériaux hybrides. La modulation photo-induite de la mouillabilité sera également testée sur ces nouvelles surfaces.

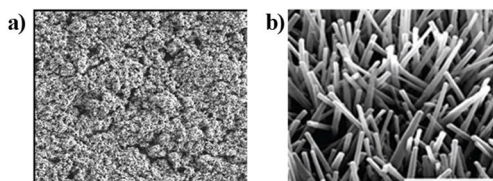


Figure 100 : Morphologies des substrats : a) actuellement et b) macro-structurés

A moyen terme, je propose de remplacer l'azobenzène pour un autre photochrome, le 2H-chromène. Comme j'ai pu le montrer au cours de ma thèse, ces entités photo-stimulables évoluent sous irradiation UV d'une forme fermée vers une forme ouverte avec la création d'un groupement carbonyle C=O (figure 101).

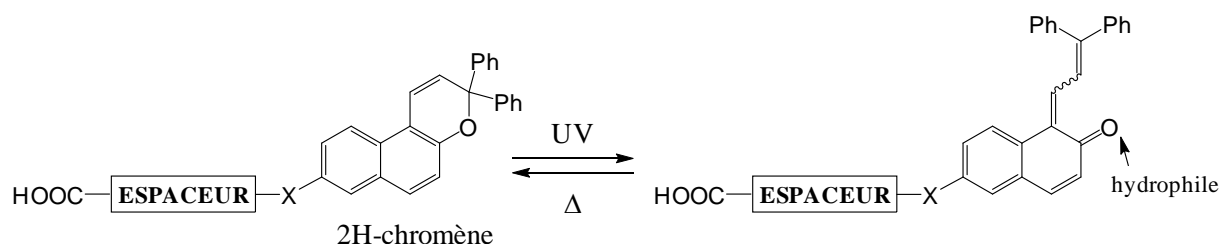


Figure 101 : Équilibre photochimique de 2H-chromène greffable sur TiO<sub>2</sub>

Dans notre système d'étude, le processus d'interaction entre la surface hybride et l'eau étant majoritairement dû à la mise en place de liaisons hydrogène (LH), les 2H-chromène par la création sous irradiation d'un groupement accepteur de LH (hydrophile) offrent cette possibilité. De plus, la forme ouverte ainsi obtenue est thermiquement instable avec un retour quasi-instantané (en solution) vers la forme fermée après arrêt de l'irradiation. Il s'agira ainsi d'optimiser le taux de recouvrement des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avec les nouvelles molécules

synthétisées afin de laisser un espace suffisant pour l'isomérisation tout en garantissant un angle initial hydrophobe. L'irradiation à 365 nm permet d'abaisser la valeur de celui-ci entraînant un mouvement de la goutte. L'arrêt de celle-ci permettant un retour vers l'état initial.

A plus long terme, les matériaux ainsi développés pourront être utilisés dans les laboratoires sur-puce par exemple. Bien que la microfluidique touche beaucoup de secteurs, celui qui pourrait être le plus bénéfique pour la société est celui de la santé. En effet, le traitement d'un patient n'est efficace que si sa maladie est correctement identifiée. De nombreuses maladies peuvent être révélées par la présence d'une entité biologique spécifique dans les liquides physiologiques. La capacité d'effectuer rapidement de nombreuses analyses avec un volume limité d'échantillonnage fournira un diagnostic précis. De plus, la tendance actuelle est à la miniaturisation des appareils de diagnostic, pour les rendre portables, rapides, peu coûteux et autonomes afin de donner la possibilité à un plus grand nombre de personnes, d'être diagnostiqué efficacement. Le procédé microfluidique proposé dans ce projet répond à toutes ces contraintes puisque le stimulus est une source lumineuse, soit une diode laser soit une source LED. Ces dispositifs seront donc facilement miniaturisables et à bas coût.

Pour supporter cette étude, le financement d'une thèse et d'un stage postdoctoral de 2 ans est d'ores et déjà acquis à partir de fin 2019.

#### A moyen et plus long terme :

Par la suite, je souhaiterais utiliser mon expertise dans un domaine de recherche mêlant les liaisons faibles et mes compétences initiales de chimiste organicien pour la conception et la synthèse de molécules et/ou de polymères. En gardant le contrôle par stimuli (photo- ou électrochimique) opérationnel, je propose d'ajouter une fonction d'auto-cicatrisation aux matériaux dans le but de développer des dispositifs innovants.

La diminution programmée de la disponibilité du pétrole, duquel est issu la grande majorité des monomères et polymères synthétiques, représente un défi majeur sur le devenir et l'utilisation de ces matériaux. Ainsi, la science des polymères doit s'orienter de plus en plus, du fait de la future raréfaction des ressources, vers le développement durable. Parallèlement à l'identification de ressources alternatives renouvelables, la mise au point de nouveaux matériaux capables d'avoir un impact réduit sur l'environnement est particulièrement importante et recherchée. De plus, les interactions humain-technologie sont de plus en plus présentes conduisant au développement de dispositifs portables pouvant subir des déformations importantes et des dommages mécaniques. Par conséquent, ces nouveaux dispositifs intégrés doivent être conformables avec une résistance mécanique robuste mais également si possible auto-cicatrisants, afin de récupérer rapidement leurs propriétés après des dommages externes. Ces deux conditions sont de plus en plus nécessaires à la réalisation de dispositifs flexibles afin de prolonger leur durée de vie et de réduire le coût des appareils. Le terme d'auto-guérison ou auto-cicatrisation se réfère à la capacité de se réparer spontanément suite à des dommages. Le premier exemple de polymères auto-cicatrisant à température ambiante a été réalisé par l'équipe de Leibler [108]. En 2013, le forum économique mondial a même nommé les matériaux auto-réparables parmi les 10 premières technologies émergentes. Les applications possibles se retrouvent dans diverses industries comme l'automobile, l'électronique, l'énergie ou l'aérospatiale....

### - Afficheurs électrochromes aux propriétés auto-cicatrisantes

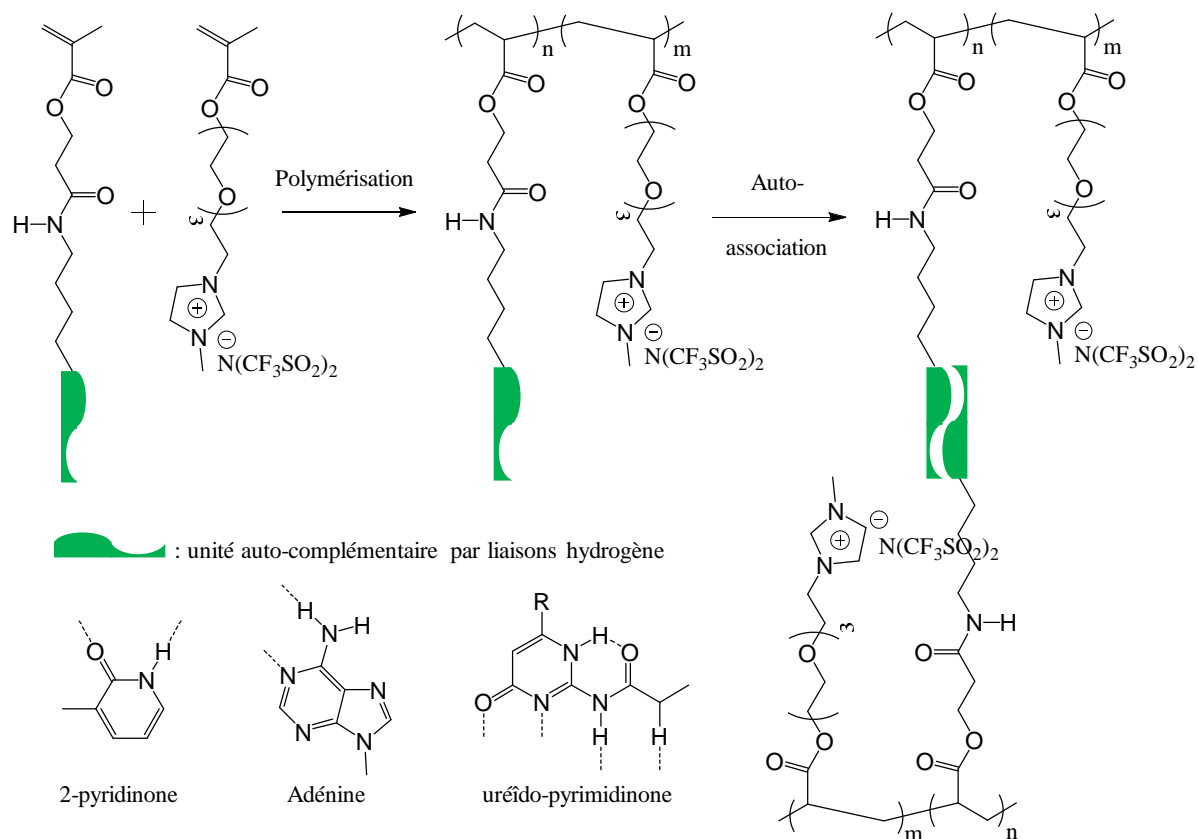
Les polymères conducteurs électroniques (PCE) sont des matériaux fonctionnels d'importance centrale pour un éventail abondant d'applications allant de la conversion et le stockage d'énergie aux dispositifs électroniques comme les afficheurs. Depuis quelques années, des nouveaux domaines de recherche, notamment l'électronique flexible ou la robotique douce (capteurs et actionneurs), apparaissent avec comme matière active des PCE. La fiabilité et la sécurité d'utilisation de ces différents dispositifs sont étroitement associées à la diminution des déchets électroniques, entraînant ainsi une plus grande préservation des matières premières. La fracture mécanique est l'une des premières limites à la fiabilité et donc à la durée de vie des dispositifs électroniques. Pour répondre à cette problématique, les exemples de matériaux conducteurs étirables et auto-réparants commencent à être développés pour différentes applications, dont certaines à base de polymères conducteurs [109]. Pour atteindre les objectifs d'une auto-cicatrisation, une synergie des caractéristiques du matériau d'intérêt pour les applications visées est nécessaire : une bonne conductivité électronique, une capacité d'autoréparation à température ambiante, une résistance et flexibilité acceptables, des propriétés mécaniques et électriques retrouvées et reproductibles...

Les matériaux conducteurs auto-réparables à base de polymères sont généralement composés de polymères conducteurs et d'une composante supramoléculaire. La nature dynamique des liaisons faibles apportée par cette dernière par des processus d'association/dissociation conduit à la flexibilité de l'ensemble. Au cours des dernières décennies, comme j'ai pu moi-même l'utiliser dans mes premières années de recherche, la chimie supramoléculaire a connu un développement important de structures et assemblages réversibles basés sur les caractéristiques hautement directionnelles et prévisibles d'association par l'intermédiaire par exemple d'un cation métallique (liaison métal-ligand) ou par liaisons hydrogène. Pour l'application de matériaux auto-cicatrisants, ces structures supramoléculaires, directionnelles et conjuguées liées par des forces intermoléculaires, pourraient s'auto-assembler de façon contrôlée en réseaux pour former des gels supramoléculaires. Par la suite, en raison de l'énergie de liaisons faibles entre les différents partenaires des supramolécules, les gels supramoléculaires peuvent dynamiquement s'assembler ou se défaire, s'associer ou se dissocier à faible température, introduisant ainsi une fonction auto-curative au matériau fonctionnel.

De par mon vécu scientifique au LPPI, je souhaite exploiter et appliquer ce concept aux matériaux électrochromes présentant une signature dans le visible. Les complexes métal-ligand étant généralement colorés, je m'orienterai préférentiellement vers la liaison hydrogène comme élément structurant. Deux classes principales de matériaux conducteurs auto-réparants peuvent être distinguées, ceux impliquant des polymères auto-cicatrisants extrinsèques ou intrinsèques. Dans le premier cas, un réseau supramoléculaire auto-assemblé est ajouté au polymère ou réseau conducteur tant dis que dans le second, l'entité supramoléculaire est directement greffée sur la chaîne de polymère conducteur.

Comme il a été mentionné précédemment dans le manuscrit, pour les dispositifs électrochromes, en plus d'une bonne conductivité électrique, une bonne conductivité ionique doit être présente pour compenser les charges créées lors de la réaction redox. Ainsi, pour rendre les afficheurs auto-réparants, j'imagine une association entre le polymère conducteur coloré permettant le transport d'électrons et un certain renforcement mécanique avec un complexe supramoléculaire contribuant à la propriété d'auto-guérison (présence de liaisons hydrogène) mais aussi à une bonne conductivité ionique. Cette dernière serait apportée par la présence de

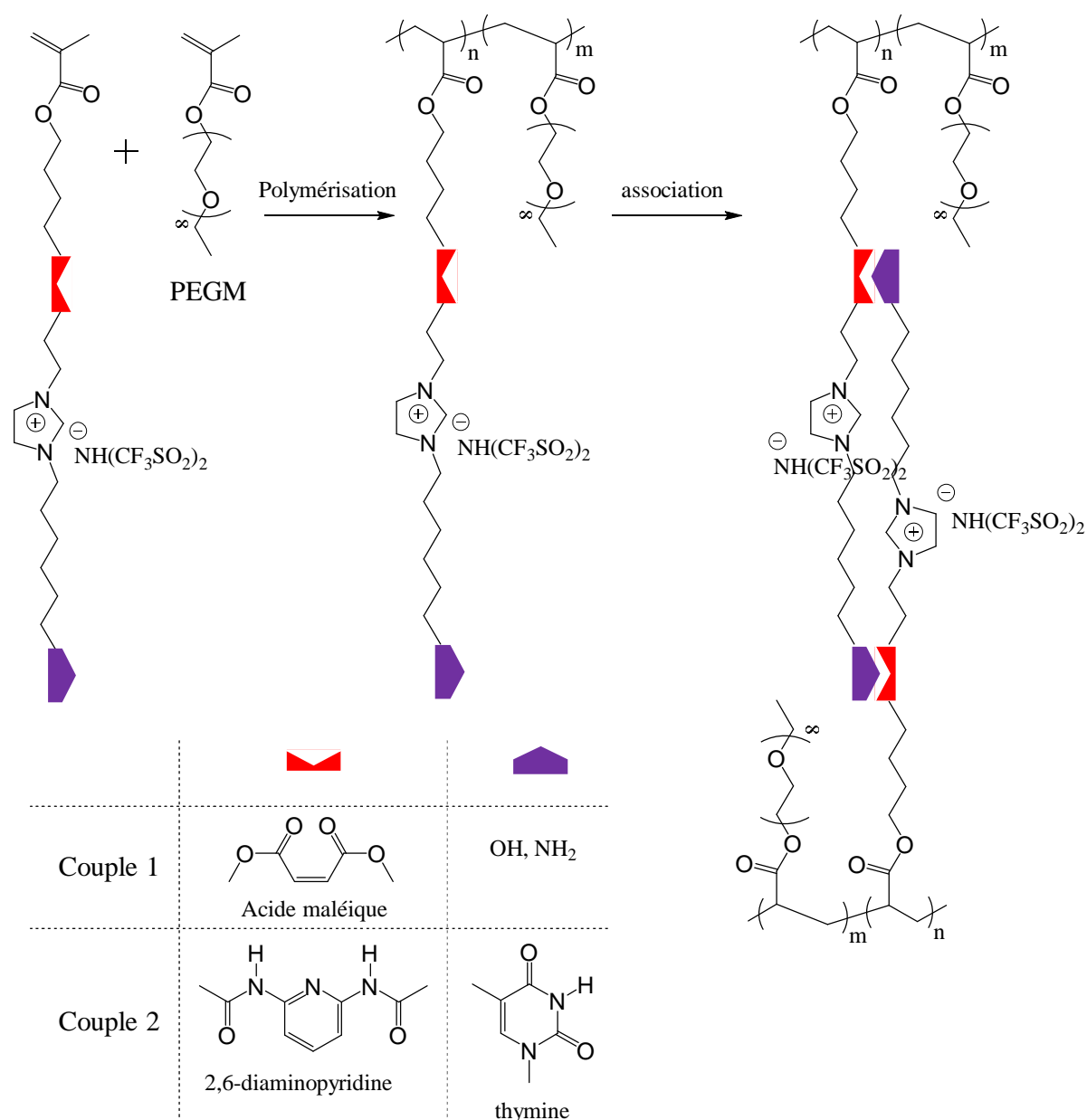
paires ions semblables à celles rencontrées dans les liquides ioniques. La première structure de complexes supramoléculaires proposée repose sur un co-polymère méthacrylate en peigne comportant des chaînes latérales dotées à leur extrémité d'unités de reconnaissance moléculaire et d'autres possédant la paire d'ions liquide ionique (Figure 102). L'introduction de chaîne PEO va dans le sens d'une augmentation de la conductivité ionique. Concernant les unités associatives, celles-ci devront être auto-complémentaires pour permettre l'établissement de liaisons faibles entre les différentes chaînes de polymères (Figure 102). Pour répondre à cette exigence, les groupements donneurs (D) ou accepteurs (A) de liaisons hydrogène (LH) sur chacune des unités complexantes devront être en nombre pair. Le motif 2-pyridinone permet la formation de 2 LH entre deux unités. Lorsqu'on évoque la complexation par liaisons hydrogène, les bases nucléiques de l'ADN (adénine, thymine, cytosine et guanine) représentent des possibilités. L'adénine, par exemple, est capable de s'auto-associer par l'intermédiaire de 2 liaisons hydrogène. De plus, pour renforcer si nécessaire l'association en augmentant le nombre de sites de LH, l'unité uréido-pyrimidinone bien connue est capable de former un complexe supramoléculaire avec un réseau de 4 liaisons hydrogène (Figure 102).



**Figure 102** : Réseaux de polymères supramoléculaires par auto-assemblage de liaisons hydrogène

La viscoélasticité (tenue mécanique) du réseau pourra être ajustée par la structure moléculaire (longueur des chaînes pendantes et nature de l'unité complexante) et la masse molaire du polymère non conducteur. Ces deux paramètres représentent les éventuels points bloquants à l'obtention des bonnes propriétés mécaniques. Une alternative architecturale est envisageable par l'introduction d'éléments de reconnaissance par liaisons hydrogène complémentaires, sur la même chaîne latérale, placés de part et d'autre de la paire d'ions liquide ionique (Figure 103). La co-polymérisation avec un dérivé polyéthylèneglycolméthacrylate (PEGM) conduira à la deuxième famille de polymère pouvant former des réseaux

supramoléculaires conducteurs ioniques. L'association par liaisons hydrogène (LH) dans de telles structures macromoléculaires doit se faire par l'intermédiaire d'un nombre impair (1 ou 3) de groupements accepteur (A) ou donneur (D) de LH (Figure 103). Différents couples peuvent ainsi être envisagés pour donner plus ou moins de force à la complexation. L'introduction par exemple d'une entité d'acide maléique au cœur de la chaîne pourra être associée avec un alcool ou une amine en position terminale. Pour plus d'association, une unité 2,6-diaminopyridine peut se complexer avec une thymine terminale pour conduire à un assemblage par formation de trois LH (Figure 103).



**Figure 103** : Polymères supramoléculaires avec éléments de reconnaissance et paire d'ions liquide ionique placés sur la même chaîne latérale

L'autre voie possible est d'introduire les éléments de reconnaissance par liaisons hydrogène directement sur les polymères électrochromes et ainsi obtenir des polymères auto-cicatrisants intrinsèques. En effet, les polymères cyan, magenta et jaune (CMJ) décrits précédemment dans le manuscrit, dont les structures sont rappelées sur la Figure 104, possèdent

en périphérie de la chaîne principale conductrice des fragments octyl (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) ou éthylhexyl (EtHx) pour permettre leur solubilité dans les solvants organiques classiques.

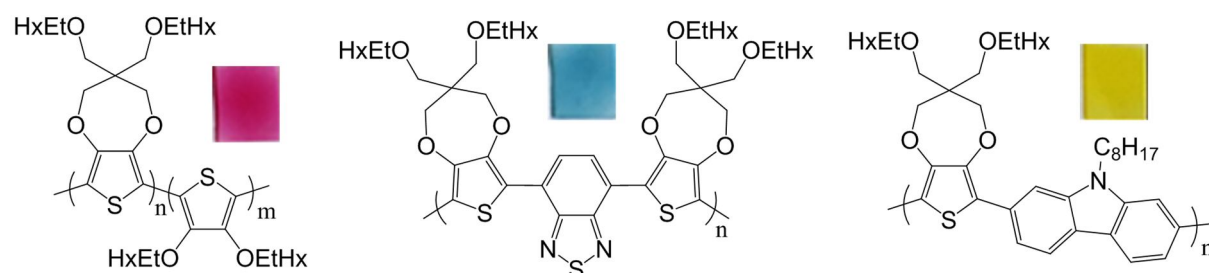


Figure 104 : Structures chimiques des polymères magenta, cyan et jaune

En sachant que la couleur obtenue dépend principalement de l'enchaînement des motifs pi-conjugués et peu de la nature des chaînes latérales, des unités permettant un auto-assemblage par liaisons hydrogène peuvent être imaginées à leurs extrémités sans pour autant avoir d'influence, a priori, sur le rendu colorimétrique (Figure 105A).

Les trois polymères CMJ ont en commun l'unité ProDOT(CH<sub>2</sub>-O-EtHx)<sub>2</sub>. Dans le but d'optimiser au maximum la synthèse de nouveaux polymères, l'introduction d'entités complexantes devra prioritairement se faire sur celle-ci. Cette modification chimique peut s'avérer délicate par le nombre d'étapes supplémentaires à envisager. Ainsi, je propose de commencer par l'ajout de fonctions acides carboxyliques COOH permettant l'établissement de 2 liaisons hydrogène par entité en bout de chaînes. Les principales étapes de synthèse d'un polymère jaune sont montrées sur la figure 105B. Par la suite, d'autres unités, parmi celles évoquées ci-dessus par exemple, pourront être à leur tour envisagées.

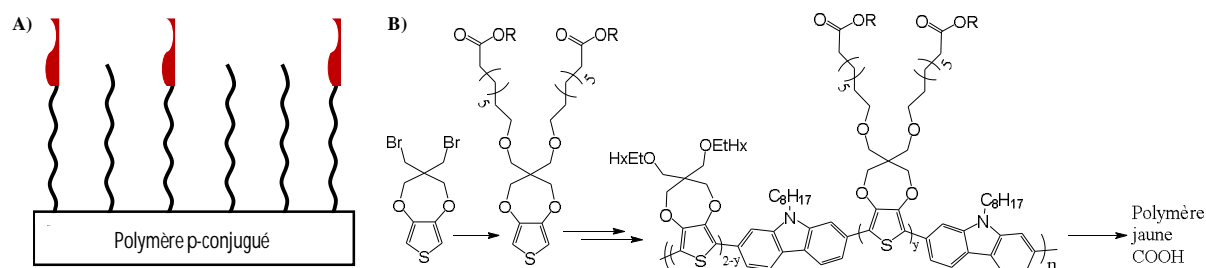


Figure 105 : A) Polymère électrochrome auto-cicatrisant B) Exemple pour le polymère jaune

Associé à un polymère liquide ionique (PIL) développé pour les textiles (voir ci-dessus), l'ensemble formerai un semi réseau de polymères supramoléculaire.

Après les dispositifs électrochromes, ce concept de matériaux auto-cicatrisants peut également être étendu aux surfaces fonctionnelles

#### - Surfaces à mouillabilité variable auto-réparantes

La superhydrophobie, correspondant à un angle de contact  $\theta > 150^\circ$  avec l'eau, est la condition initiale des surfaces à mouillabilité photo-modulable que nous développons au LPPI (voir partie 2.5. ci-dessus). Celle-ci se produit en combinant des structures rugueuses micro/nanométriques avec des matériaux à faible énergie de surfaces pour conduire à une surface hydrofuge. Comme montré précédemment dans le manuscrit, les surfaces actuelles sont obtenues à partir de différentes couches à base de TiO<sub>2</sub>, permettant une meilleure adhésion successive ainsi que la création de la rugosité. Ce matériau rigide, déposé sur substrat de verre, empêche toute

évolution vers des substrats flexibles. Sur ces derniers, la durée de vie des surfaces actuelles serait par conséquent courte. L'intégration d'une surface avec une capacité extensible et auto-réparante peut être une solution pour des applications pratiques. Quelques surfaces hydrophobes auto-cicatrisantes ont été développées jusqu'à présent dans la littérature pour des applications auto-nettoyantes ou anticorrosion. Huang et *coll.* ont par exemple greffé de longues chaînes alkyles ( $C_{18}H_{37}$ ) sur des nanoparticules de  $TiO_2$  puis déposées sur la surface en présence de précurseurs de PDMS [110]. Tu et *coll.* ont associé les nanoparticules de  $TiO_2$  avec des polymères perfluorés. Les nanocomposites ainsi obtenus sont étalés sur un substrat de PDMS [111]. A ma connaissance, aucun exemple dans la littérature ne présente une mouillabilité modulable. Je propose donc d'adopter une stratégie d'auto-guérison afin de pérenniser la durée de vie de surfaces à mouillabilité photo-modulable. Je propose ainsi d'utiliser des nanoparticules (NP) organiques polymères cœur-couronne possédant une enveloppe dotée de reconnaissance moléculaire par liaisons hydrogène (LH). Ces nanoparticules pourront posséder par exemple un cœur polystyrène (PS) et une enveloppe poly (acide acrylique) (PAA). Les fonctions acides de surfaces permettront le greffage covalent d'une quantité définie de molécules photochrome (azobenzène par exemple). Un mélange de ces NP avec 2 monomères réticulables (photo-)chimiquement, dont l'un contient des groupements complémentaires par LH (pyridine ou amide...), conduirait après réaction de réticulation et association à une surface rugueuse (Figure 106).

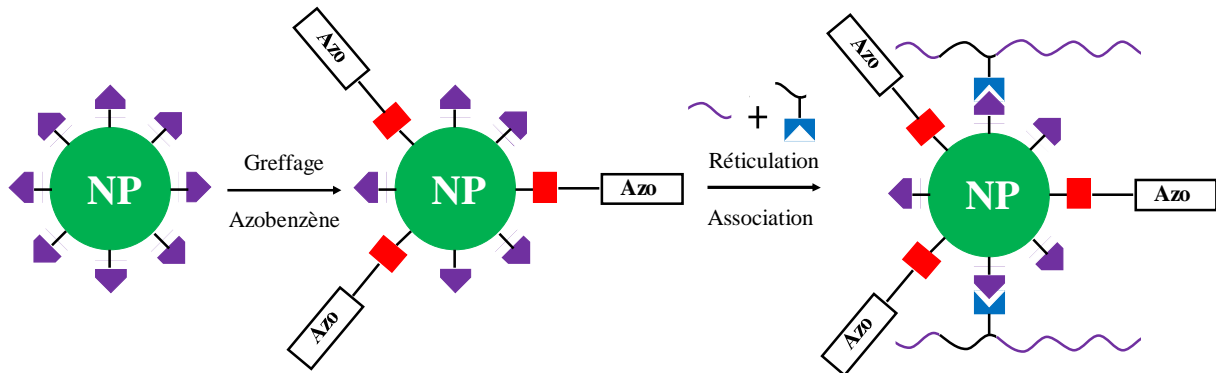


Figure 106 : Schéma de formation de surfaces à mouillabilité photo-modulables auto-réparantes.

Ainsi, dans le cas d'une contrainte mécanique, celle-ci se reporterait en premier lieu sur les liaisons hydrogène permettant une réversibilité et donc l'auto-guérison.

Suite à ces différentes voies de recherche explorées sur l'auto-cicatrisation de matériaux, mon objectif à plus long terme sera de réaliser des matériaux pi-conjugués, issus des bio-ressources, qui soient auto-réparants (longue durée de vie), flexibles et robustes. Les différentes composantes nécessaires à leur conception, faisant appel à mes savoir-faire en chimie de synthèse, chimie supramoléculaire, polymères conducteurs, dispositifs... conduiront à des matériaux possédant des propriétés électroniques élevées pour des possibilités d'applications d'électrochromisme, de stockage d'énergie... mais également au-delà, en médecine par exemple.



## 2.7. Références bibliographiques

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, (1995).
- [2] S. Hoffman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1013.
- [3] J. A. Zerkowski, J. C. McDonald, C. T. Seto, D. A. Vierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2382.
- [4] E. Fisher, Y. Hirschberg, *J. Chem. Soc.*, (1952) 5422.
- [5] R. S. Becker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5931.
- [6] B. van Gemert, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti eds, Plenum : New York, 1 (1999) 111.
- [7] H. Durr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism : Molecules and systems*, Elsevier Amsterdam, (1995).
- [8] C. Lenoble, R. S. Becker, *J. Photochem.*, 33 (1986) 178.
- [9] J. L. Fourrey, J. Beauhaire, C. W. Yuan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1987) 1841.
- [10] J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, W. Giroladini, L. Wis, M. Goto, M. Kishimoto, H. Fukumura, *Chem. Commun.*, (2000) 1339.
- [11] S. Delbaere, G. Vermeersch, *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003) 259.
- [12] S. Delbaere, B. Luccioni-Houze, C. Bochu, Y. Teral, M. Campredon, G. Vermeersch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1998) 1153.
- [13] G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vögtle, K. Heuzé, J. L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40 (2001) 3164.
- [14] K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Homori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 6664.
- [15] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, (1998).
- [16] a) P. Masson, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 362 (2001) 313. b) X. Lu, C. He, A. C. Griffin, *Macromolecules*, 36 (2003) 5195. c) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Ang. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) 38.
- [17] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 4148.
- [18] P. Y. Vuillaume, C. G. Bazuin, J. C. Galin, *Macromolecules*, 33 (2000) 781.
- [19] C. G. Bazuin, C. Brodin, *Macromolecules*, 37 (2004) 9366.
- [20] J. R. Asasi, L. CL Cesteros, I. Katime, *Macromolecules*, 27 (1994) 2200.
- [21] O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J.-P. Lère-Porte, J. P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4892.
- [22] G. Wantz, O. J. Dautel, R. Almairac, L. Hirsh, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J.-P. Lère-Porte, J. P. Parneix, J. J. E. Moreau, *Org. Electro.*, 7 (2006) 38.
- [23] B. Fan, X. Du, F. Liu, W. Zhong, L. Ying, R. Xie, X. Tang, K. An, J. Xin, N. Li, W. Ma, C. J. Brabec, F. Huang, Y. Cao, *Nature Energy*, 3 (2018) 1051-1058.
- [24] <https://www.asca.com/cellule-solaire-souple-transparente/>
- [25] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [26] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 334 (2011) 629.
- [27] P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 609.
- [28] a) H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591. b) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, 338 (2012) 643.
- [29] R. Senadeera, N. Fukuri, Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.*, (2005) 2259.
- [30] L. B. Roberson, M. A. Poggi, J. Kowalik, G. P. Smestad, L. A. Bottomley, L. M. Tolbert, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1491.

- [31] a) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, 395 (1998) 583. b) R. Aich, F. Tran-Van, F. Goubard, L. Beouch, A. Michaleviciute, J. V. Grazulevicius, B. Ratier, C. Chevrot, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7260.
- [32] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 18042.
- [33] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics*, 26 (2018) 3.
- [34] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *Chem. Commun.*, (2006) 2245.
- [35] I. McCulloch, M. Heeney, K. Genevicius, D. Sparrowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 1078.
- [36] X. Zhang, M. Köhler, A. Matzger, *Macromolecules*, 37 (2004) 6306.
- [37] T. Leijtens, I. K. Ding, T. Giovenzana, J. T. Bloking, M. D. McGehee, A. Sellinger, *ACS Nano*, 6 (2012) 1455.
- [38] D. Alberga, G. F. Mangiatordi, F. Labat, I. Ciofini, O. Nicolotti, G. Lattanzi, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 23890.
- [39] a) P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, L. J. Sorriero, *Chem. Phys.*, 195 (1995) 435. b) J. L. Maldonado, M. Bishop, C. Fuentes-Hernandez, P. Caron, B. Domercq, Y. D. Zhang, S. Barlow, S. Thayumanavan, M. Malagoli, J.-L. Bredas, S. R. Marder, B. Kippelen, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 994.
- [40] D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, G. Sini, A. Bucinskas, V. Jankauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, *Dyes and Pigments*, 106 (2014) 58.
- [41] V. Mimaite, J. V. Grazulevicius, R. Laurinaviciute, D. Volyniuk, V. Jankauskas, G. Sini, *J. Mat. Chem. C*, 3 (2015) 11660.
- [42] T.K. Hatwar, J. Spindler, Development of White OLED Technology for Application in Full-Color Displays and Solid-State Lighting, in: *Lumin. Mater. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, (2008) 111.
- [43] U. Tatsuo, *Jap. J. Appl. Phys.*, 53 (2014) 03CA02.
- [44] P. Kipfer, R. Klappert, H.P. Herzig, J. Grupp, R. Dandliker, *Opt. Eng.*, 41 (2002) 638.
- [45] a) K. Blankenbach, M. Jentsch, J. Rawert, D. Jerosch, A. Bitman, F. Bartels, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 42 (2011) 1527–1530. b) K.A. Dean, M.R. Johnson, E. Howard, K. Zhou, J. Heikenfeld, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 40 (2009) 772.
- [46] J. Gandhi, J.H. Kim, N. Hagood, L. Steyn, J. Fijol, T. Brosnihan, S. Lewis, G. Fike, M. Halfman, R. Payne, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 41 (2010) 834
- [47] G. Duthaler, J. Au, M. Davis, H. Gates, B. Hone, A. Knaian, E. Pratt, K. Suzuki, S. Yoshida, M. Ueda, T. Nakamura, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 33 (2002) 1374.
- [48] a) P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 268-320. b) G. Gunbas, L. Toppare, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 1083-1101. c) R.J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.*, 26 (1997) 147.
- [49] A. Samat, R. Guglielmetti, Chromogenic Materials, Thermochromic, in: *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2004).
- [50] A. Giraldo, J. Aubert, N. Bergeron, E. Derckx, B.J. Feenstra, R. Massard, J. Mans, A. Slack, P. Vermeulen, *J. Soc. Inf. Disp.*, 18 (2010) 317.
- [51] T. Koch, D. Hill, M. Delos-Reyes, J. Mabeck, J. Yeo, J. Stellbrink, D. Henze, Z. Zhou, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 40 (2009) 738.
- [52] Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, J. Goodman, in : *Tech. Dig. – Int. Electron Devices Meet.*, IEEE (2002) 389.
- [53] a) C.G. Granqvist, *Electrochim. Acta.*, 44 (1999) 3005. b) M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 11.
- [54] a) J. Palenzuela, A. Viñuales, I. Odriozola, G. Cabañero, H.J. Grande, V. Ruiz, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6 (2014) 14562. b) N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura, H. Urano, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 92 (2008) 136.
- [55] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Prussian Blue: *Its Systems and Analogues*, in: *Electrochromism*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, (1995) 101.
- [56] a) H.K. Song, E.J. Lee, S.M. Oh, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2232. b) P. Schottland, K. Zong, C.L. Gaupp, B.C. Thompson, C.A. Thomas, I. Giurgiu, R. Hickman, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 33 (2000) 7051.

- [57] R. Sève, *Science de la couleur : Aspect Physique et Perceptif*, ed. Chalagam, 2009.
- [58] a) N. Ohta, *J. Opt. Soc. Am.*, 62 (1972) 185. b) N. Ohta, A. Robertson, *Colorimetry Fundamentals and Applications*, (2005).
- [59] B.D. Reeves, C.R.G. Grenier, A.A. Argun, A. Cirpan, T.D. McCarley, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 37 (2004) 7559.
- [60] D. Caras-Quintero, P. Baeuerle, *Chem. Commun.*, 22 (2002) 2690.
- [61] M.T. Otley, F.A. Alamer, Y. Zhu, A. Singhaviranon, X. Zhang, M. Li, A. Kumar, G.A. Sotzing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 1734.
- [62] A.L. Dyer, E.J. Thompson J.R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 1787.
- [63] a) A.L. Dyer, M.R. Craig, J.E. Babiarz, K. Kiyak, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 43 (2010) 4460. b) T. Dey, M.A. Invernale, Y. Ding, Z. Buyukmumcu, G.A. Sotzing, *Macromolecules*, 44 (2011) 2415.
- [64] M.I. Özkut, M.P. Algi, Z. Öztaş, F. Algi, A.M. Önal, A. Cihaner, *Macromolecules*, 45 (2012) 729.
- [65] M.I. Özkut, in Graduate School of natural and applied sciences of Middle East technical university (2011), Middle East technical university.
- [66] a) Ö. Çelikbilek, M. İçli-Özkut, F. Algi, A.M. Önal, A. Cihaner, *Org. Elect.*, 13 (2012) 206. b) S. Tarkuc, Y.A. Udum, L. Toppare, *Polymer*, 50 (2009) 3458.
- [67] M. Nikolou, A.L. Dyer, T.T. Steckler, E.P. Donoghue, Z. Wu, N.C. Heston, A.G. Rinzler, D.B. Tanner, J.R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 5539.
- [68] P.M. Beaujuge, S.V. Vasilyeva, S. Ellinger, T.D. McCarley, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 42 (2009) 3694.
- [69] a) T.T. Steckler, P. Henriksson, S. Mollinger, A. Lundin, A. Salleo, M.R. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 1190. b) A. Corradini, A.M. Marinangeli, M. Mastragostino, B. Scrosati, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1738. c) O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, E.A. Aydin, L. Toppare, *J. Elect. Chem.*, 591 (2006) 53.
- [70] C.M. Amb, J.A. Kerszulis, E.J. Thompson, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, *Polymer Chem.*, 2 (2011) 812.
- [71] J.A. Kerszulis, C.M. Amb, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, *Macromolecules*, 47 (2014) 5462.
- [72] R.W.G. Hunt, *The Reproduction of Color*, John Wiley, 2004.
- [73] T. Yashiro, S. Hirano, Y. Najjoh, Y. Okada, K. Tsuji, M. Abe, T. Hiroyuki, K. Fujimura, H. Kondoh, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 11 (2011) 42.
- [74] R. H. Bulloch, J. A. Kerszualis, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 6623.
- [75] W. Mokrzycki, M. Tatol, *Mach. Graph. Vis.*, 20 (2011) 383.
- [76] a) J. Jensen, M.V. Madsen, F.C. Krebs, *J. Mater. Chem. C*, 1 (2013) 4826. b) N. Ljungqvist, T. Hjertberg, *Macromolecules*, 28 (1995) 5993.
- [77] D.E. Shen, A.M. Österholm, J.R. Reynolds, *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 9715.
- [78] R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, P. Walzel, *Langmuir*, 21 (2005) 956.
- [79] L. Introzzi, J.M. Fuentes-Alventosa, C.A. Cozzolino, S. Trabattoni, S. Tavazzi, C.L. Bianchi, A. Schiraldi, L. Piergiovanni, S. Farris, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3692.
- [80] X. Li, J. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 5282.
- [81] J. Rogers, *Technol. Rev.*, 2 (2004) 32.
- [82] W. C. Nelson, C.-J. Kim, *J. Adhesion Sci. and Technology*, (2012) 1.
- [83] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Macromolecules*, 39 (2006) 1300.
- [84] Z. Wang, L. Zhu, W. Li, H. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 4808.
- [85] a) Y. Jiang, P. Wan, M. Smet, Z. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 1972. b) W. Sun, S. Zhou, B. You, L. Wu, *Macromolecules*, 46 (2013) 7018.
- [86] M. Chen, F. Besenbaker, *ACS Nano*, 5 (2011) 1549.
- [87] X. Pei, A. Fernandes, B. Mathy, X. Laloyaux, B. Nysten, O. Riant, A.M. Jonas, *Langmuir*, 27 (2011) 9403.
- [88] S. Patra, S. Sarkar, S.K. Bera, G.K. Paul, R. Ghosh, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010), 083507.
- [89] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikumi, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, 388 (1997) 431.

- [90] H.S. Lim, D. Kwak, D.Y. Lee, S.G. Lee, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 4128.
- [91] a) K. Ichimura, *Science*, 288 (2000) 1624. b) N. Delorme, J.-F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, *Langmuir*, 21 (2005) 12278.
- [92] A. Athanassiou, M.I. Lygeraki, D. Pisignano, K. Lakiotaki, M. Varda, E. Mele, C. Fotakis, R. Cingolani, S.H. Anastasiadis, *Langmuir*, 22 (2006) 2329.
- [93] S. Abrakhi, S. Peralta, S. Cantin, O. Fichet, D. Teyssié, *Colloid Polym.Sci.*, 290 (2011) 423.
- [94] W. Sun, S. Zhou, B. You, L. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 3146.
- [95] H.S. Lim, J.T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14458.
- [96] J.M. Pettibone, D.M. Cwiertny, M. Scherer, V.H. Grassian, *Langmuir*, 24 (2008) 6659.
- [97] C.L. Feng, Y.J. Zhang, J. Jin, Y.L. Song, L.Y. Xie, G.R. Qu, L. Jiang, D.B. Zhu, *Langmuir*, 17 (2001) 4593.
- [98] R. Rosario, D. Gust, A. Garcia, M. Hayes, J.L. Taraci, T. Clement, J.W. Dailey, S.T. Picraux, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12640.
- [99] R. Aich, F. Tran-Van, F. Goubard, L. Beouch, A. Michalevicuite, J.V. Grazulevicius, B. Ratier, C. Chevrot, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7260.
- [100] A. Fhami, C. Minot, *Surf. Sci.*, 304, 1994, 343.
- [101] N. Sakar, S. Bhatta, S. Sivaram, *Langmuir*, 13 (1997) 4142.
- [102] C. Jin, R. Yan, J. Huang, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 17519.
- [103] a) L. Meunier, Création et réalisation d' afficheurs électrochromes textiles flexibles, (2013) 1. b) F. M. Kelly, L. Meunier, C. Cochrane, V. Koncar, *J. Disp. Technol.*, 9 (2013) 626.
- [104] Y. Wei, X. Wang, R. Torah, J. Tudor, *Electron. Lett.*, 53 (2017) 779.
- [105] Y. Zhou, J. Fang, H. Wang, H. Zhou, G. Yan, Y. Zhao, L. Dai, T. Lin, *Adv. Electron. Mater.*, 4 (2018) 1800104.
- [106] a) D. O. Ponkratov, E. I. Lozinskaya, P. S. Vlasov, P.-H. Aubert, C. Plesse, F. Vidal, Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, *Electrochim. Acta.*, 281 (2018) 777. b) A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, P.-H. Aubert, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, L. I. Komarova, C. Wandrey, Y. S. Vygodskii, *Electrochim. Acta.*, 57 (2011) 74.
- [107] J. Shim, J. S. Lee, J. H. Lee, H. J. Kim, J. C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 27740 ; M. Jin, Y. Zhang, C. Yan, Y. Fu, Y. Guo, X. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 46.
- [108] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science*, 334 (2011) 965.
- [109] a) M. U. Ocheje, B. P. Charron, A. Nyayachavadi, S. Rondeau-Gagné, *Flex. Print. Electron.*, 2 (2017) 043002. b) E. Skovroinski, R. J. de Oliviera, A. Galenbeck, *J. Coll. And Interfaces Sci.* 533 (2019) 216. c) S. Zhang, F. Cicoira, *Adv. Mater.*, 19 (2017) 1703098.
- [110] Z. Huang, R. Gurney, T. Wang, D. Liu, *J. Coll. Interfaces Sci.*, 527 (2018) 107.
- [111] K. Tu, X. Wang, L. Kong, H. Guan, *Materials and Design*, 140 (2018) 30.

Chapitre 3

# **Production scientifique**

---



## 3.1. Publications

### Articles dans des journaux à comité de lecture (ACL)

Le facteur h est de 13 au 31 août 2019 avec 527 citations (source Web of Science)

- [ACL-1] “*Conducting and stretchable PEDOT:PSS electrodes: Role of additives on self-assembly, morphology, and transport*” Dauzon E., Mansour A. E., Niazi M., Munir R., Smilgies D.-M., Sallenave X., Plesse C., Goubard F., Amassian A., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, 11(19), 17570-17582.
- [ACL-2] “*Sensitivity of redox and optical properties of electroactive carbazole derivatives to the molecular architecture and methoxy substitutions*” Sallenave X., Bucinskas A., Salman S., Volyniuk D., Bezikonny O., Mimaite V., Grazulevicius J. V., Sini G., *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122(18), 10138-10152.
- [ACL-3] “*Triphenylamine/oxadiazole hybrids differing by the substitution pattern: Influence on the electroluminescence properties of yellow and green emitting diodes*” Lepeltier M., Sallenave X., Tondelier D., Sini G., Goubard F., Gigmes D., Geffroy B., Dumur F., *Synthetic Metals* **2018**, 240, 21-29.
- [ACL-4] “ *$\pi$ -conjugated dithienophosphole derivatives as high performance photoinitiators for 3D printing resins*” Al Mousawi A., Garra P., Sallenave X., Dumur F., Toufaily J., Hamieh T., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.-P., Lalevee J., *Macromolecules* **2018**, 51(5), 1811-1821.
- [ACL-5] “*Understanding the colorimetric properties of quinoxaline-based  $\pi$ -conjugated copolymers by tuning their acceptor strength: a joint theoretical and experimental approach*” Fagour S., Thirion D., Vacher A., Sallenave X., Sini G., Aubert P.-H., Vidal F., Chevrot C., *RSC Advances* **2017**, 7(36), 22311-22319.
- [ACL-6] “*Role of LiTFSI in high Tg triphenylamine-based hole transporting material in perovskite solar cell*” Cho A.-N., Kim H.-S., Bui T.-T., Sallenave X., Goubard F., Park N.-G., *RSC Advances* **2016**, 6(72), 68553-68559.
- [ACL-7] “*Carbazole-based molecular glasses as hole-transporting materials in solid state dye-sensitized solar cells*” Bui T.-T., Shah S. K., Abbas M., Sallenave X., Sini G., Hirsch L., Goubard F., *ChemNanoMat* **2015**, 1(3), 203-210.
- [ACL-8] “*Di(p-methoxyphenyl)amine end-capped tri(p-thiophenylphenyl)amine based molecular glasses as hole transporting materials for solid-state dye-sensitized solar cells*” Bui T.-T., Shah S. K., Sallenave X., Abbas M., Sini G., Hirsch L., Goubard F., *RSC Advances* **2015**, 5(61), 49590-49597.
- [ACL-9] “*Fast and reversible photo-responsive wettability on TiO<sub>2</sub> based hybrid surfaces*” Petroffe G., Wang C., Sallenave X., Sini G., Goubard F., Peralta S., *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **2015**, 3(21), 11533-11542.
- [ACL-10] “*LED-induced polymerization (385, 405, and 455 nm) using star-shaped tris(4-(thiophen-2-yl)phenyl)amine derivatives as light-harvesting photoinitiators*” Zhang J., Sallenave X., Bui T.-T., Dumur F., Xiao P., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.-P., Lalevee J., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, 216(2), 218-227.
- [ACL-11] “*A star-shaped molecule as hole transporting material in solution-processed thin-film transistors*” Diallo A. K., Metri N., Brunel F., Sallenave X., Goubard F., Margeat, O., Ackermann J., Videlot-Ackermann C., *Synthetic Metals* **2013**, 184, 35-40.
- [ACL-12] “*Multicolor photoinitiators for radical and cationic polymerization: monofunctional vs polyfunctional thiophene derivatives*” Xiao P., Dumur F., Thirion D., Fagour S., Vacher

A., Sallenave X., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.-P., Gignes D., Lalevee J., *Macromolecules* **2013**, 46(17), 6786-6793.

- [ACL-13] “Electrochemical and optical properties of poly(3,4-dimethylthiophene) and its copolymers with 3-methylthiophene in ionic liquids media” Lagoutte S., Aubert P.-H., Tran-Van F., Sallenave X., Laffaiteur C., Sarrazin C., Chevrot C., *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 13-22.
- [ACL-14] “Carbazol-N-yl and diphenylamino end-capped triphenylamine-based molecular glasses: synthesis, thermal, and optical properties” Bui T.-T., Beouch L., Sallenave X., Goubard F., *Tetrahedron Letters* **2013**, 54(32), 4277-4280.
- [ACL-15] “Comprehensive analysis of fragment orbital interactions to build highly  $\pi$ -conjugated thienylene-substituted phenylene oligomers” Flores J.-C., Lacour M.-A., Sallenave X., Serein-Spirau F., Lère-Porte J.-P., Moreau J. J. E., Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Flot D., *Chemistry - A European Journal* **2013**, 19(23), 7532-7546.
- [ACL-16] “Processable star-shaped molecules with triphenylamine core as hole-transporting materials for dye-sensitized solar cells” Metri N., Sallenave X., Plesse C., Beouch L., Aubert P.-H., Goubard F., Chevrot C., Sini G., *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(5), 3765-3772.
- [ACL-17] “New star-shaped molecules derived from thieno[3,2-*b*]thiophene unit and triphenylamine” Metri N., Sallenave X., Beouch L., Plesse C., Goubard F., Chevrot C., *Tetrahedron Letters* **2010**, 51(50), 6673-6676.
- [ACL-18] “Tuning and transcription of the supramolecular organization of a fluorescent silsesquioxane precursor into silica-based materials through direct photochemical hydrolysis-polycondensation and micropatterning” Sallenave X., Dautel O. J., Wantz, G., Valvin P., Lère-Porte J.-P., Moreau J. J. E., *Advanced Functional Materials* **2009**, 19(3), 404-410.
- [ACL-19] “Photogeneration of an ADADA H-bonding cleft based on a naphthopyran-decorated triazine” Sallenave X., Vermeersch G., Sevez G., Pozzo J.-L., Delbaere S., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2008**, 200(1), 68-73.
- [ACL-20] “Multi-addressable supramolecular gels based on linear amino acid and bithienylcyclopentene” Sevez G., Gan J., Pan J., Sallenave X., Colin A., Saadoui H., Saleh A., Vögtle F., Pozzo J.-L., *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, 20(11), 888-893.
- [ACL-21] “5-Nitrogenated-naphthopyrans: toward photoinduced hydrogen-bonded complexes” Sallenave X., Delbaere S., Vermeersch G., Pozzo J.-L., *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, 20(11), 872-877.
- [ACL-22] “Interplay of ionic, hydrogen-bonding, and polar interactions in liquid crystalline complexes of a pyridylpyridinium polyamphiphile with (azo)phenol-functionalized molecules” Sallenave X., Bazuin C. G., *Macromolecules* **2007**, 40(15), 5326-5336.
- [ACL-23] “Thermotropism in tail-end (dimethylamino)pyridinium polymethacrylates with bromine and octylsulfonate counterions” Vuillaume P. Y., Sallenave X., Bazuin C. G., *Macromolecules* **2006**, 39(24), 8339-8346.
- [ACL-24] “Photoswitch based on remarkably simple naphthopyrans” Sallenave X., Delbaere S., Vermeersch G., Saleh A., Pozzo J.-L., *Tetrahedron Letters* **2005**, 46(18), 3257-3259.
- [ACL-25] “5-ureido-3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-*b*]pyrans: Photoswitchable self-assembling architectures” Sallenave X., Delbaere S., Ahmed S., Vermeersch G., Pozzo J.-L., *International Journal of Photoenergy* **2004**, 6(4), 169-173.

- [ACL-26] “*Supramolecular control of [2+2] photodimerization via hydrogen bonding*” Darcos V., Griffith K., Sallenave X., Desvergne J.-P., Guyard-Duhayon C., Hasenknopf B., Bassani D. M., *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, 2(11), 1152-1161.
- [ACL-27] “*Multiaddressable self-assembling organogelators based on 2H-chromene and N-acyl-L,ω-amino acid units*” Ahmed S. A., Sallenave X., Fagès F., Mieden-Gundert G., Mueller W. M., Mueller U., Vögtle F., Pozzo J.-L., *Langmuir* **2002**, 18(19), 7096-7101.
- [ACL-28] “*Templated photochemical synthesis of a uracil vs. thymine receptor*” Bassani D. M., Sallenave X., Darcos V., Desvergne J.-P., *Chemical Communications* **2001**, (16), 1446-1447.

### Chapitre de livre (BC)

- [BC-1] “*Polymers as light-harvesting dyes in dye-sensitized solar cells*” Bui T.-T., Sallenave X., Goubard F., *Dyes and Chromophores in Polymer Science* **2015**, 183-212.

## 3.2. Communications

### Dans des conférences internationales (CCI)

- [CCI-1] “*Study on optical properties on two series of conducting polymers*” A. Dupres-Demorsy, K. Nakamura, X. Sallenave, F. Vidal, P. H. Aubert, N. Kobayashi, “13<sup>th</sup> International Meeting on Electrochromism” (IME-13), Chiba University, Japan (2018).
- [CCI-2] “*Stretchable transparent conducting electrodes for photovoltaics and beyond*” E. Dauzon, C. Plesse, X. Sallenave, F. Goubard, A. Amassian. “Interface Properties in Organic Electronics: Key Challenges” (IPOE-17), Cergy-Pontoise, France (2017).
- [CCI-3] “*Structural optimization and stability study of a yellow-to-transmissive poly(ProDOT-carbazole) conjugated polymer*” C. Ernest, X. Sallenave, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, “First Transpyrenean Encounter on Advanced Materials – TEAM1, Materials and Devices”, Sète, France (2017)
- [CCI-4] “*Triphenylamine hole transporting materials for hybrid perovskite solar cells: synthesis, characterization and photovoltaic properties.*” T.-T. Bui, A.-N. Cho, H.-S. Kim, X. Sallenave, G. Sini, S. K. Shah, M. Abbas, L. Hirsch, F. Goubard, N.-G. Park. “International Conference on Synthetic Metals” (ICSM), Guangzhou, China (2016).
- [CCI-5] “*Stability of a yellow-to-transmissive poly(ProDOT-carbazole) conjugated polymer : an electrochemical and colorimetric study*” C. Ernest, X. Sallenave, G. Sini, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, “12<sup>th</sup> International Meeting on Electrochromism” (IME-12), Delft, Netherlands (2016).
- [CCI-6] “*Tuning the color of blue, cyan and green pi-conjugated copolymers by jointly playing the acceptor strength and the steric hindrance*” S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, G. Sini, J. F. Decarreau, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, “ICFPAM Conference”, Daon Jeong, South-Korea (2016).
- [CCI-7] “*Advances in molecular glasses for photovoltaic applications*” T.-T. Bui, X. Sallenave, G. Sini, F. Goubard, “International Conference on Advanced Polymers for Science and Technology (APST)”, Vellore, India (2016).
- [CCI-8] “*Molecular glasses as hole transporting materials in solid state dye-sensitized solar cells*” T.-T. Bui, S. K. Shah, M. Abbas, X. Sallenave, G. Sini, L. Hirsch, F. Goubard. “International Conference on Advances in Functional Materials”, Stony Brook University, Long Island, New York, USA (2015).

- [CCI-9] *“Tunning the neutral state color of blue, cyan and green p-conjugated copolymers by jointly playing the acceptor strength and the steric hindrance”* S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, G. Sini, J. F. Decarreau, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, “22<sup>th</sup> ECS Meeting”, Chicago, USA (2015).
- [CCI-10] *“Star-shaped hole transporting materials with triphenylamine core for perovskite solar cells with 12.38% conversion efficiency”* A.-H. Cho, H.-S. Kim, T.-T. Bui, X. Sallenave, F. Goubard, N.-G. Park, “4<sup>th</sup> IWNN-APCBM International Conference”, Da Nang, Vietnam (2015).
- [CCI-11] *“Stabilization of organic photovoltaic cells by semi-interpenetrating networks (IPN)”* S. Taleb Dehkordi, O. Zapata Arteaga, T.-T. Bui, C. Vancaeyzeele, X. Sallenave, C. Plesse, F. Goubard, “4<sup>th</sup> IWNN-APCBM International Conference”, Da Nang, Vietnam (2015).
- [CCI-12] *“Synthesis and study of pi-conjugated copolymers based on donor-acceptor architecture. Prediction of CIELAB colorimetric coordinates through a DFT analysis”* S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, G. Sini, J.-F. Decarreau, P.-H. Aubert, F. Vidal and C. Chevrot, “Pure and Applied Chemistry International Conference” (PACCON), Bangkok, Thailand (2015).
- [CCI-13] *“Conjugated polymers with cyan, magenta and yellow colors: Application to electrochromic devices”* S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, G. Sini, “11<sup>th</sup> International Meeting on Electrochromism” (IME-11), Taipei, Taiwan (2014).
- [CCI-14] *“Revisiting the screening effect in dye sensitized solar cells”* G. Sini, T. T. Bui, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P.-H. Aubert, H. Melhem, J. Bouclé, F. Goubard, “Baltic Polymer Symposium 2014”, LauLasmaa, Estonia (2014).
- [CCI-15] *“Elaboration of suitable hole transporter molecular glasses as potential substitutes of liquid electrolytes in DSSC”* T. T. Bui, S. K. Shah, L. Beouch, C. Plesse, P.-H. Aubert, M. Abbas, X. Sallenave, G. Sini, L. Hirsch, F. Goubard, “International Conference on Synthetic Metals” (ICSM), Turku, Finland (2014).
- [CCI-16] *“Synthesis and modeling of  $\pi$ -conjugated donor-acceptor copolymers with cyan, blue and green colors: Application to electrochromic devices”* S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, J.-F. Decarreau, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, G. Sini, “E-MRS spring meeting”, Lille, France (2014).
- [CCI-17] *“Development of suitable molecular glasses as potential good candidates to substitute liquid electrolytes in dye sensitized solar cells (DSSCs)”* N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, P.-H. Aubert, L. Beouch, S. Peralta, F. Goubard and C. Chevrot. “International Conference on Synthetic Metals” (ICSM), Kyoto, Japan (2010).

### Dans des conférences nationales (CCN)

- [CCN-1] *“Molecular glasses as hole transporting materials in solid state dye-sensitized solar cells”* X. Sallenave, T.-T. Bui, G. Sini, F. Goubard, “Science et Technologie des Systèmes p-conjugués” (SPIC), Angers, France (2015).
- [CCN-2] *“Molécules conjuguées en forme d'étoile comme verre moléculaire dans les cellules solaires à colorant (DSSCs)”* X. Sallenave, T.-T. Bui, L. Beouch, F. Goubard, “Matériaux Nanostructures pi-Conjuguées” (MNPC), Annecy, France (2013).
- [CCN-3] *“Verres moléculaires à base de biscarbazoles : synthèse, caractérisations et propriétés photovoltaïques”* L. Beouch, T.-T. Bui, X. Sallenave, J. Bouclé, F. Tran-Van, F.

Goubard, C. Chevrot, "Matériaux Nanostructures pi-Conjuguées" (MNPC), Annecy, France (2013)

- [CCN-4] "Approche oligomère pour améliorer la cyclabilité électrochimique des polymères conducteurs. Exemples avec des dérivés de 3-méthylthiophène et de 3,4-diméthylthiophène" F. Tatard, C. Laffaiteur, X. Sallenave, P.-H. Aubert, "Journées d'Electrochimie", Paris, France (2013)
- [CCN-5] "Synthèse et modélisations de copolymères  $\pi$ -conjugués de type donneur-accepteur de couleur cyan. Application aux dispositifs électrochromes" S. Fagour, D. Thirion, A. Vacher, X. Sallenave, J.-F. Decarreau, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, G. Sini, "Matériaux Nanostructures pi-Conjuguées" (MNPC), Annecy, France (2013).
- [CCN-6] "Synthèse et caractérisations de systèmes conjugués en forme d'étoile comme candidat potentiel aux cellules solaires à colorant (DSSCs)" N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P.-H. Aubert, G. Sini, F. Goubard, C. Chevrot, "Matériaux et Nanostructures p-conjugués" (MNPC), Obernai, France (2011).
- [CCN-7] "Synthèse de molécules en étoiles p-conjuguées triphénylamine/thiéno[3,2-b]thiophène pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques hybrides" N. Métri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P.-H. Aubert, G. Sini, F. Goubard, C. Chevrot, "Journées DIELOR", Hyères, France (2010).

### Antérieures à ma nomination (CAN) au LPPI

- [CAN-1] "Récepteurs et assemblages supramoléculaires : vers la conception d'objets à propriétés spécifiques" Université Paris 6, Jussieu, France (2008)
- [CAN-2] "Systèmes Thiénylène-Phénylène sous l'œil du physico-chimiste. Apport du couplage SPE UV/Quantochimie" Matériaux et Nanostructures p-conjugués (MNPC), Le Grau du Roi, France (2007).
- [CAN-3] "Liquid Crystalline Behavior of Hydrogen-Bonded Complexes of Poly(pyridylpyridinium dodecyl methacrylate) Bromide and Functionalized Molecules" 89<sup>th</sup> Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Halifax, Canada (2006).
- [CAN-4] "Synthesis and studies of new sulfonated surfactomesogen / polyelectrolyte complexes" 27<sup>th</sup> Canadian Meeting of Polymers, Aylmer, Canada (2005).
- [CAN-5] "Studies of azo-based surfactomesogen / polyelectrolyte complexes" Journées CSACS/CRMAA, Montréal, Canada (2005).
- [CAN-6] "Photoswitches based on remarkably simple chromènes" 4<sup>th</sup> International Meeting of Photochromic Compounds, Arcachon, France (2004).
- [CAN-7] "Photocontrolled self-assembly of rationally designed dinaphthopyrans" 4<sup>th</sup> International Meeting of Photochromic Compounds, Arcachon, France (2004).
- [CAN-8] "Design, synthesis and <sup>19</sup>F NMR study of photochromic receptors" 2<sup>nd</sup> Mediterranean Meeting of Photochemistry, Taormina, Italy (2003).
- [CAN-9] "Récepteurs photomodulables : synthèse et étude par RMN <sup>19</sup>F" Journées annuelles de Photochimie, Bordeaux, France (2002).
- [CAN-10] "2H-chromènes photocomplexants par liaisons Hydrogène" GDR Photochromes organiques, Marseille, France (2002).
- [CAN-11] "Antennes supramoléculaires photomodulables" Journées de Chimie Organiques, Palaiseau, France (2001).