

Université de Montréal

**Caractérisation Physico-Chimique
des Composants d'une Supercapacité Electrochimique à Base
de Polymères Conducteurs**

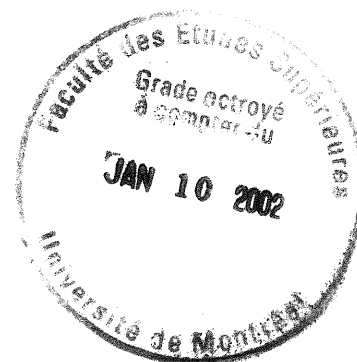
Par

Eric Naudin

Département de chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Etudes Supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en chimie

Juillet 2001



QD

3

U54

2002

v. 001

Université de Montréal

Faculté des Etudes Supérieures

Cette thèse intitulée :

**Caractérisation Physico-Chimique
des Composants d'une Supercapacité Electrochimique à Base
de Polymères Conducteurs**

Présentée par :

Eric Naudin

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Thomas hill ellis
Antonella Badia
Daniel Bélanger
Michel Lafleur
Lê H. Dao

Président de jury
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse
Examineur
Examineur externe

Thèse acceptée le :

13/12/01

Je voudrais dédier cette thèse à titre
posthume à quelqu'un qui m'a beaucoup
marqué par sa gentillesse et sa façon de
voir la vie...

Bertha Ortiz

(« el mundo nos pertenece »)

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi. »

Albert Einstein

A mes parents, mon frère et ma soeur

A la petite Delphinette

Eric

REMERCIEMENTS

Les premières personnes qui me sont venues à l'esprit lorsque j'ai pensé à écrire les remerciements sont mon "papa" et ma "maman". Je ne pourrai pas leur dire tout ce que j'ai sur le cœur car les 150 pages de cette thèse ne suffiraient pas, mais cependant je les remercie de la confiance qu'ils ont eue en moi en me laissant partir au Canada. Les départs ne sont jamais vraiment faciles et ils ont su me donner le courage d'aller jusqu'au bout de cette périlleuse aventure. De plus, je ne leur dirai jamais assez tout l'amour que j'ai pour eux. Je voudrais aussi remercier une personne qui m'est très chère, la petite Delphinette dite la "cocodine". En effet, il est très agréable de savoir que l'on peut compter sur quelqu'un dans les moments difficiles.

Je n'oublie pas non plus mon frère Jean-Luc qui m'a aidé plus souvent qu'à son tour ainsi que ma sœur Christine pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Deux personnes méritent également quelques lignes dans cette thèse, ma mamie et ma tata. Les vacances à Deauville avec elles sont des morceaux de plaisir gravés à jamais dans ma mémoire. J'espère un jour pouvoir les leur rendre à mon tour.

Le laboratoire d'électrochimie, lieu de toutes les convoitises du Département de biochimie et de chimie de l'UQAM. Ce lieu abrite un certain nombre de personnes en blouse blanche buvant régulièrement du café à des heures dont je ne peux parler. Je vais donc énumérer une longue liste de travailleurs dévoués corps et âme à la recherche. Tout d'abord, Dominique Villers, les 3M Matthieu De koninck, Matthieu Toupin, Matthieu D'Amours, Sophie Tan.

Le laboratoire d'électrochimie possède une annexe, celle-ci n'est pas dénuée de personnages intéressants. En effet, malgré le froid glacial de cette salle noire où il nous est interdit de pénétrer, les blouses blanches de ce laboratoire m'ont aidé dans de nombreuses circonstances. Je les citerai donc un par un pour ne pas en oublier: Nicholas Fradette, Khalid Fatih et Ingrid Renard et tous les nouveaux venus dont la liste serait un peu longue à énumérer, sans oublier le grand chef de cette tribu le Dr. Benoît Marsan.

Le laboratoire d'analyse de surface du Dr. Antonella Badia qui est assez dispersé sur plusieurs étages de l'Université de Montréal. Ce laboratoire spécialisé dans les mesures AFM de compact disque, surtout les plages de Zouk, est un repaire de jeunes filles très dynamiques et intelligentes, dont voici les noms : Maritza Volel, Patricia Moraille, Florence Quist, Jacqueline Sanchez sans oublier le seul garçon Yali Liu. Je dois dire que j'ai passé de très agréables moments en leur compagnie.

Avant d'achever cette longue liste, j'aimerais remercier le laboratoire du Dr. Livain Breau pour sa précieuse collaboration. Sans leur aide, ce projet n'aurait jamais pu aboutir...

Et pour finir... Les deux dernières personnes que je voudrais tout particulièrement remercier: "mon boss vénéré", Daniel Bélanger, pour m'avoir fait confiance en m'acceptant dans son laboratoire et le Dr. Antonella Badia qui m'a permis de finir cette collaboration dans de très bonnes conditions. Leurs compétences dans le domaine de l'électrochimie et de l'analyse de surface ne sont plus à faire, de même que leurs qualités de professeur. Leur enthousiasme est communicatif ainsi que leur bonne humeur journalière, m'ont permis de passer quatre agréables années dans leur laboratoire.

RESUME

L'objectif principal de cette recherche est de développer des supercapacités électrochimiques à base de polymères conducteurs possédant de grandes plages de potentiel en utilisant un solvant non aqueux. La polyaniline et les dérivés du polythiophène, tout particulièrement le poly (3-fluoro-4-phénylthiophène) (PFPT), ont été employés comme matériaux actifs d'électrode. En effet, les dérivés du polythiophène ont la particularité de posséder un dopage-p en oxydation et un dopage-n en réduction. Leurs comportements électrochimiques ont été étudiés dans plusieurs solvants et électrolytes supports par diverses méthodes électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique, voltammétrie cyclique, etc.) et spectroscopiques (spectroscopie du photoélectron X, UV visible, etc.).

Dans un premier temps, l'étude de la conductivité de solutions à base de divers solvants (acétonitrile, éthylène carbonate, etc.) et de divers électrolytes supports (tétrafluoroborate de tétraéthyleammonium, etc.) a permis d'obtenir des courbes de conductivité spécifique dont la plus élevée (21,8 mS/cm) a été obtenue avec le Et₄NTFSI dans le système ternaire DME/(DME+EC) pour une concentration de 1 M et 70% en masse de DME.

Par la suite, une étude approfondie du PFPT par spectroscopie du photoélectron X (XPS) couplé à une cellule électrochimique a permis de mieux comprendre les divers phénomènes observés lors du dopage-p et -n, ainsi que les propriétés électroniques du polymère. L'étude du dopage-p et -n par cette technique s'avère très avantageuse. En effet, il est alors possible de déterminer la nature des ions qui sont insérés dans la matrice du polymère lors du dopage mais aussi d'étudier la réversibilité du système. Cette méthode "in situ" a d'ailleurs mis en évidence une composante caractéristique du spectre du soufre 2p pour le polymère dopé n. Ce dernier montre bien la faible délocalisation électronique de la charge négative grâce à l'apparition d'un doublet additionnel à de plus faibles énergies de liaison, ce qui se traduit par une faible conductivité. Une des possibilités d'augmenter cette dernière a été de jouer sur les interactions ion-polymère en variant les électrolytes supports.

Les liquides ioniques (électrolyte support liquide à la température ambiante) ont été testés comme électrolyte support et comme solvant avec ce polymère conducteur. Ces expériences montrent clairement qu'il est possible d'électrodéposer le PFPT dans un liquide ionique pur et d'obtenir un polymère électroactif en dopage-p et -n. Quant à la cyclabilité (charge/décharge galvanostatique) de divers polymères conducteurs tels que la polyaniline, le poly(cyclopenta[2,1-b';3,4-b']dithiophène-4-one (PCDT) et le E- α -[(3-méthyl-2-thiényl)méthylène]-2-thiophène (poly-1), elle a été vérifiée au moyen de divers électrolytes supports dans l'acétonitrile. Qui plus est, les couples Et₄NTFSI/acétonitrile et Et₄NBF₄/acétonitrile offrent une meilleure stabilité en terme de longévité lors de cyclages galvanostatiques.

Finalement, après avoir électrodéposé un polymère conducteur auto-dopé, nous avons pu démontrer que celui-ci était électroactif en dopage-p et -n.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	I
Résumé	III
Table des matières	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	IX

CHAPITRE I

INTRODUCTION	1
1.1 Généralités	1
1.1.1 Les énergies fossiles: sources de tous les maux	1
1.1.2 La technologie des véhicules électriques et hybrides	2
1.1.2.1 Le véhicule électrique à batterie	3
1.1.2.2 Le véhicule électrique hybride	5
1.1.2.3 Le véhicule électrique alimenté par une pile à combustible	6
1.1.3 Les capacités ou les supercapacités dans les véhicules électriques	6
1.2 Les capacités	7
1.2.1 Les capacités de double couche	8
1.2.2 Les supercapacités ou pseudocapacités	9
1.2.2.1 Les oxydes métalliques	10
1.2.2.2 Les polymères conducteurs	11
1.3 Les polymères conducteurs	11
1.3.1 Généralités	11
1.3.2 Le dopage-p et -n	12
1.3.3 Facteurs qui influencent l'énergie de bande interdite	15
1.3.4 Les polymères conducteurs auto-dopés	16
1.3.5 Classification des supercapacités à base de polymère conducteur.	18
1.4 Les électrolytes supports et les solvants	21
1.4.1 Conductivité des solutions	21
1.4.1.1 Facteurs influençant la conductivité ionique	22
1.4.1.1.1 La concentration des ions libres (cations ou anions)	22
1.4.2 Les électrolytes supports les plus usuels	24
1.4.3 Les liquides ioniques	26
1.4.4 Les solvants	28
1.5 Les objectifs de travail	29

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES	32
2.1 Les produits	32
2.2 Les appareils	34
2.3 Les électrodes	35
2.3.1 Les électrodes de platine	35
2.3.2 Les électrodes de papier carbone	36
2.3.3 L'électrode de référence	37
2.3.4 Les contre-électrodes	37
2.3.5 L'électrode d'oxyde d'indium et d'étain	37
2.4 Les électrolytes	38
2.4.1 Synthèses et recristallisation des électrolytes supports	38
2.4.1.1 Le tétrafluoroborate de tétraalkylammonium (Et_4NBF_4)	38
2.4.1.2 Les sels de tétraméthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Me_4NTFSI) et de tétraéthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Et_4NTFSI)	38
2.4.2 Les liquides ioniques	40
2.4.3 Les solvants	41
2.4.4 L'alumine activée	41
2.5 Les monomères	41
2.6 Les méthodes physiques et chimiques	42
2.6.1 La microscopie électronique à balayage	42
2.6.2 La spectroscopie du photoélectron-X	43
2.6.2.1 Principe de base et rappel théorique	43
2.6.2.2 Condition expérimentales	44
2.6.2.3 Analyse des résultats	44
2.6.2. La cellule électrochimique couplée à l'XPS	45
2.7 Les techniques électrochimiques	47
2.7.1 Les mesures de conductivité	47
2.7.1.1 Conductivité ionique des solutions	47
2.7.1.2 Conductivité des polymères	49
2.7.2 Voltammétrie cyclique	49
2.7.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique	50
2.7.3.1 Rappel théorique	50
2.7.3.1 Conditions expérimentales et analyse des résultats	54

CHAPITRE III

CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES SUPPORTS ; ET₄NTFSI ET ME₄NTFSI	58
3.1 Les systèmes binaires	58

3.2 Les systèmes ternaires	60
3.3 Conclusion	63
CHAPITRE IV X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES OF THE ELECTROCHEMICALLY N-DOPED STATE OF A CONDUCTING POLYMER.	64
4.1 Résumé	64
CHAPITRE V ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(3-(4-FLUOROPHENYL)THIOPHENE) IN PURE IONIC LIQUIDS.	91
5.1 Résumé	91
CHAPITRE VI THE EFFECT OF SUBSTRATE AND ELECTROLYTE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ELECTRONICALLY CONDUCTING POLYMERS.	126
6.1 Résumé	126
CHAPITRE VII PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2,3-DIMETHYL-1-(4-THIEN-3- YL BENZYL)-1H-IMIDAZOL-3-IUM BIS((TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL)IMIDE.	152
7.1 Résumé	152
CHAPITRE VIII CONCLUSION	172
CHAPITRE VIII PERSPECTIVES	176
ANNEXES	178
10.1 Annexes du chapitre IV	178
10.2 Annexes du chapitre V	195
REFERENCES	199

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1	Représentation schématique du fonctionnement d'un véhicule électrique à batterie.	4
Figure 1. 2	Représentation schématique du fonctionnement d'un véhicule électrique hybride.	5
Figure 1. 3	A: Voltamétrie cyclique d'une capacité idéale. B: Décharge idéale d'une capacité.	8
Figure 1. 4	Représentation schématique d'une capacité de double couche.	9
Figure 1. 5	Structure de l'interface d'une supercapacité chargée à base d'oxyde dans un électrolyte.	10
Figure 1. 6	Structure chimique du polaron et du bipolaron.	13
Figure 1. 7	Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage-p et -n.	14
Figure 1. 8	Facteurs influençant la valeur de la bande interdite.	15
Figure 1. 9	Représentation schématique du polymère auto-dopé le poly(ω -(3-thienyl)alkanesulfonate de M^+).	17
Figure 1. 10	Voltamogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type I.	18
Figure 1. 11	Voltamogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type II.	19
Figure 1. 12	Voltamogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type III.	20
Figure 1. 13	Diverses formes d'association entre des ions négatifs (-) et positifs (+) avec un solvant (V). A. Contact de la sphère de solvation B. Mise en commun de la sphère de solvation C. Contact entre ions	24
Figure 1. 14	Composés basés sur la structure $CF_3-SO_2^-$.	26
Figure 1. 15	Structure des sels d'alkylimidazonium.	27
Figure 2. 1	Structure du : A. tétraméthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Me_4NTFSI) B. tétraéthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Et_4NTFSI)	40

Figure 2. 2	Structure du: A .1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DMEITFSI) B .1, 3-diéthyl-5-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DEMTFSI)	40
Figure 2. 3	Structure des dérivés de thiophène étudiés dans ce travail : A. poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) (PFPT) B. Poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT) C. poly-E- α -[(2-thiényle)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) acétonitrile (PCTNT) D. bis((trifluorométhyle)sulfonyl)-imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium (POLY-8)	42
Figure 2. 4	Représentation schématique de l'éjection d'un photoélectron	43
Figure 2. 5	Schéma de la cellule électrochimique couplée au spectromètre XPS	46
Figure 2. 6	Diagramme de Nyquist typique observé lors des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à circuit ouvert de Et ₄ NBF ₄ 1M dans le mélange binaire DMC-EC avec 50% de EC.	48
Figure 2. 7	Schéma de la paire de microélectrodes de platine utilisée pour les mesures de conductivité "in situ" des polymères conducteurs.	49
Figure 2. 8	Circuit équivalent de Randles et diagrammes d'impédance schématiques correspondants pour un film de polymère sur une électrode. A. Circuit électronique équivalent d'une réaction électrochimique. B. La résistance de transfert de charge est comparable à la résistance de diffusion dans le circuit de Randles. C. La résistance de transfert de charge est négligeable dans le circuit de Randles. D. Circuit équivalent de la ligne de transmission finie.	53
Figure 3. 1	Variation de la conductivité ionique d'une solution de Et ₄ NTFSI et de Me ₄ NTFSI dans le DMC et DME.	59
Figure 3. 2	Variation de la conductivité ionique d'une solution de Et ₄ NTFSI (1 M) et de Me ₄ NTFSI (1 M) dans les mélanges DMC/(EC+DMC).	61
Figure 3. 3	Varaition de la conductivité ionique d'une solution de Et ₄ NTFSI (1 M) et de Me ₄ NTFSI (1 M) dans les mélanges DME/(EC+DME).	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1	Caractéristiques des supercapacités de types I, II et III	21
Tableau 1. 2	Principaux paramètres des électrolytes supports à base de sels d'alkyle ammonium dans le propylène carbonate.	25
Tableau 2. 1	Liste des produits utilisés.	32
Tableau 2. 2	Liste des appareils utilisés.	34
Tableau 2. 3	Tableau des quantités utilisées lors de la synthèse de Et ₄ NTFSI et Me ₄ NTFSI.	39

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

1.1.1 Les énergies fossiles: sources de tous les maux

“Après moi, le déluge”, telle paraît être la devise de tous les décideurs, qu'ils soient publics ou privés, en matière d'énergie non renouvelable. En effet, chacun sait que les réserves fossiles, comme le pétrole ou le gaz naturel, ne peuvent que s'épuiser un jour. Pourtant, les remèdes qui pourraient réduire la consommation au profit des générations à venir sont bien connus: limitation de la vitesse des véhicules, développement massif des transports en commun, etc. Mais ces mesures se heurtent en permanence à la toute puissance des lobbies des grandes pétrolières ou des industriels⁽¹⁾. Le contrôle des sources énergétiques et les moyens de stockage de celles-ci sont d'une extrême importance et jouent un rôle majeur dans la guerre économique que se livre les grands groupes industriels⁽²⁾. De plus, nos sociétés modernes sont de plus en plus énergivores et rien ne laisse présager un quelconque changement. A cela, il faut tenir compte de l'émergence des pays dits "en voie de développement" qui font craindre une explosion de la consommation d'énergie. Pour cette raison, la recherche de nouvelles sources d'énergie renouvelables reste une priorité pour le vingt et unième siècle.

Une des principales nuisances de ce gaspillage, dû à l'utilisation intensive d'énergie fossile, est sans contredit l'effet sur l'environnement. L'apparition de grands problèmes, comme l'effet de serre ou le trou dans la couche d'ozone, a

mené plus de 178 pays à la conférence de Rio de Janeiro et des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CNUED). Cette conférence a permis de mieux définir le concept de "développement durable", c'est-à-dire d'une croissance économique durable compatible avec les ressources naturelles disponibles. Dans le prolongement de la conférence de Rio de Janeiro, 159 pays se sont à nouveau réunis à Kyoto en décembre 1997 pour adopter un protocole international de lutte contre l'effet de serre, dont la principale origine est l'augmentation des émissions de gaz carbonique liée aux transports et à la production d'énergie⁽³⁾. Dans cette voie, le sommet des Nations Unies sur le changement climatique, tenu en novembre 1998 à Bonn, a permis à plus de soixante états d'accepter de ratifier le protocole de Kyoto. Ainsi, ceux-ci s'engagent à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 %, pendant la période allant de 2008 à 2012. Les objectifs sont la réduction de six gaz jouant un rôle important sur l'effet de serre: le gaz carbonique (CO₂) dont les principales sources sont la voiture à combustion et la production d'énergie électrique via la combustion du charbon, le méthane (CH₄) et l'oxyde nitreux (N₂O) provenant des industries pétrolières, ainsi que trois substituts des chlorofluorocarbones (CFC, interdits par le protocole de Montréal sur la protection de la couche d'ozone): l'hydrofluorocarbone (HFC), le perfluorocarbone (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF₆) qui sont à la base de la réfrigération.

Afin de diminuer la production des gaz à effet de serre, divers intervenants, tels que les états et aussi les industriels, encouragent la recherche sur le concept du véhicule électrique. Celui-ci permettrait d'améliorer la qualité de l'air dans les grandes métropoles, mais également de diminuer considérablement les émissions de gaz carbonique.

1.1.2 La technologie des véhicules électriques et hybrides

Depuis quelques années, les gouvernements et les industriels encouragent la recherche et le développement sur diverses technologies concernant les véhicules électriques et hybrides^(4,5). Les systèmes de stockage de l'énergie tels que les accumulateurs et les supercapacités sont les principaux axes de

recherche pour l'amélioration de ces véhicules. Ainsi, les constructeurs automobiles ont introduit sur le marché des véhicules électriques ou hybrides, première étape qui va surtout servir à modifier les infrastructures et les habitudes du consommateur. De plus, la majorité des constructeurs automobiles continuent à développer et à améliorer les outils de recherche dans le but de pouvoir fabriquer une voiture toute électrique à grande échelle à plus ou moins long terme. Une grande partie de cette recherche vise essentiellement les technologies de stockage de l'énergie électrique. En effet, le principal problème est de trouver des systèmes de stockage d'énergie qui sont viables économiquement et non polluants avec un coût de revient inférieur ou égal à celui d'un véhicule propulsé par un moteur à combustion.

Le terme véhicule électrique recouvre tous les véhicules propulsés par un moteur électrique. Il existe trois classes de propulsion: à batterie, les hybrides et ceux alimentés à l'hydrogène. Le concept de fonctionnement d'un véhicule électrique peut s'expliquer simplement en fonction de ces trois modes de propulsion.

1.1.2.1 Le véhicule électrique à batterie

Un véhicule électrique à batterie (VÉB) utilise l'énergie emmagasinée de celle-ci pour ensuite la fournir à un moteur électrique⁽⁶⁾. Ce dernier convertit l'énergie électrique en énergie mécanique, qui sert à propulser le véhicule (Figure 1. 1). Entre la batterie et le moteur électrique se trouve l'unité de commande. Ce module, semblable au commutateur marche-arrêt, est cependant beaucoup plus complexe, sa fonction principale étant de gérer le débit de puissance électrique circulant des batteries vers le moteur. La recharge des batteries s'effectue via l'unité centrale (soit par le réseau électrique domestique, soit par des dynamos incorporées au véhicule).

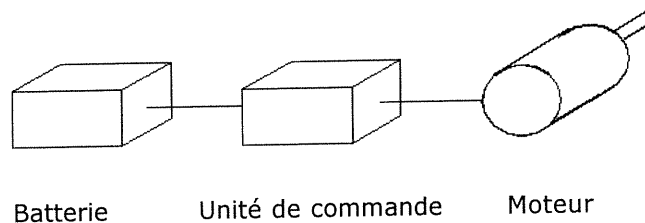


Figure 1. 1 Représentation schématique du fonctionnement d'un véhicule électrique à batterie.

Le VÉB utilise exclusivement la puissance fournie par le bloc-batterie, son autonomie s'accroît au fur et à mesure que sont conçues et commercialisées des batteries plus performantes. Les VÉB actuels peuvent atteindre jusqu'à 300 km entre chaque recharge, ce qui dépasse largement le kilométrage quotidien normal des véhicules utilitaires et peut facilement combler les besoins des particuliers en milieu urbain.

Il existe une très large variété de batteries, les accumulateurs dits "conventionnels" au plomb/acide ou de type nickel/cadmium étant actuellement les plus utilisés. Cependant, des accumulateurs à base de zinc ont également été développés. Leurs principaux avantages sont une bonne performance et des coûts relativement faibles. D'autres systèmes énergétiques, comme les batteries à haute température Na/S développées par Ford pour l'Ecostar van, ont suscité de l'intérêt. Malgré tout, le projet ne sera jamais commercialisé car le rapport investissement/rendement n'est pas viable. Un autre système similaire basé sur le couple Na/NiCl₂ fait l'objet de recherche⁽⁶⁾. Il a comme avantage de pouvoir débiter des puissances énormes pendant de courtes périodes. On peut décharger cette batterie complètement sans nuire à ses caractéristiques. Elle est par ailleurs, facile à entretenir. Les industriels et les divers centres de recherche effectuent d'énormes recherches sur les matériaux d'électrodes fonctionnant avec des électrolytes organiques. En effet, ceux-ci ont montré une capacité à accéder à de grandes densités d'énergie qui devraient être disponibles pour une application pour la voiture électrique dans les dix prochaines années. Les batteries, comme leur homologue le moteur à combustion, n'est pas sans inconvénient pour l'environnement et la sécurité. L'utilisation de matériaux tels que le sodium, le

lithium et des éléments toxiques potentiels constituant une batterie peut devenir problématique lors d'une utilisation à grande échelle.

1.1.2.2 Le véhicule électrique hybride

Un véhicule électrique hybride (VÉH) est tout simplement un VÉB équipé d'un dispositif intégré de génération d'électricité à bord du véhicule. Ce générateur est un moteur à combustion (classique, diesel ou turbomoteur) relié à un alternateur ou une dynamo produisant de l'électricité (Figure 1. 2). Les VÉH présentent l'avantage de pouvoir faire un plein aussi simplement qu'avec un véhicule à moteur à combustion et offrent également une consommation d'essence de deux à trois fois inférieure à celle des véhicules classiques⁽⁶⁾. Les industriels développent différentes configurations afin de répondre à divers critères de rendement énergétique et mécanique. La configuration la plus simple pour un VÉH est celle dite "en série". Le moteur thermique fait tourner une génératrice qui produit de l'électricité servant à recharger les batteries, lesquelles alimentent le moteur électrique. La configuration dite "en parallèle" est la plus prisée par les industriels. Celle-ci est plus complexe que la précédente. En effet, le moteur thermique et les batteries peuvent propulser le véhicule comme le montre la Figure 1. 2.

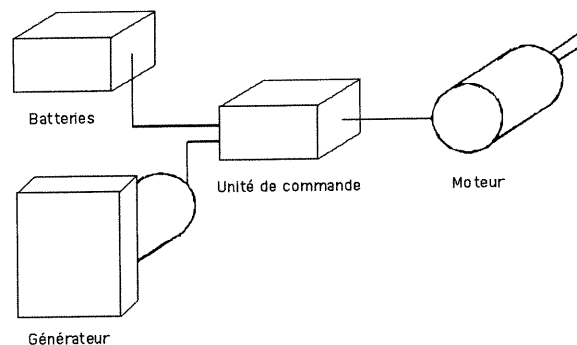


Figure 1. 2 Représentation schématique du fonctionnement d'un véhicule électrique hybride.

1.1.2.3 Le véhicule électrique alimenté par une pile à combustible

Le véhicule électrique alimenté à l'hydrogène (VÉAH) est un véhicule hybride dont l'électricité est fournie par des piles à combustible situées à bord du véhicule. Les piles à combustible les plus simples convertissent l'hydrogène en électricité par un procédé chimique. Le problème majeur des VÉAH est l'obtention de l'hydrogène. En effet, celui-ci provient notamment du cracking de produits pétroliers tels que l'essence, le méthane ou le gaz naturel. Or, le cracking de produits pétroliers dégage énormément de gaz à effet de serre. Afin de contourner ce problème, d'intenses recherches sont faites sur des piles à combustible fonctionnant avec des produits qui peuvent être d'origine non fossile, tels que le méthanol.

1.1.3 Les capacités ou les supercapacités dans les véhicules électriques

La technologie des batteries pose divers problèmes en ce qui concerne la conception de véhicules électriques. En effet, les batteries ont des caractéristiques intrinsèques, comme une charge et une décharge constante en fonction du temps (exception faite des batteries basées sur l'intercalation du lithium), un accès à de faibles densités de puissance (limité par la cinétique) et de bonnes densités d'énergie (proportionnelles à la quantité de matériau actif par électrode, soit 10^4 à 10^8 C.g⁻¹). En outre, elles ne peuvent subir des décharges dites "profondes" qui peuvent endommager les électrodes. De ce fait il a fallu concevoir d'autres systèmes de stockage d'énergie permettant d'accéder à des densités de puissance élevée. Les capacités ou les supercapacités deviennent alors un excellent palliatif. Celles-ci seraient utilisées dans les véhicules électriques comme système d'appoint lors de demande énergétique élevée comme, par exemple, la montée d'une côte ou le dépassement d'un autre véhicule. Cette énergie serait fournie via l'unité centrale (Figures 1. 1 et 1. 2) et la recharge des capacités ou des supercapacités se ferait lors des ralentissements par l'intermédiaire de la dynamo.

1.2 Les capacités

Les capacités ou supercapacités électrochimiques donnent accès à des puissances spécifiques pouvant atteindre $4 \text{ kW.kg}^{-1(7,8)}$ et peuvent emmagasiner jusqu'à $500 \text{ C.g}^{-1(9,10)}$. Les supercapacités électrochimiques ayant une large capacité par unité de masse de matériel actif sont de deux types: les capacités de double couche ou électrostatiques et les supercapacités ou pseudocapacités.

Les capacités de double couche ou capacités électrostatiques permettent d'accéder à des voltages élevés (1,4 V pour les systèmes aqueux et jusqu'à 4,5 V pour les systèmes organiques). Les caractéristiques idéales de ces systèmes sont une charge et une décharge linéaire en fonction du temps (Figure 1. 3, B) et un voltamogramme cyclique particulier (Figure 1. 3, A). Ces dernières sont limitées essentiellement par la décomposition du solvant et de l'électrolyte support. Leur principal avantage réside dans la grande réversibilité lors des cycles charge/décharge pouvant aller jusqu'à 100 000 cycles. Les capacités de double couche permettent d'accéder à des énergies spécifiques assez faibles de l'ordre de 1 à $5 \text{ Wh.kg}^{-1(9)}$.

Les supercapacités ou pseudocapacités quant à elles sont principalement limitées par la cinétique électrochimique du matériau actif d'électrode et par la décomposition des solvants et des électrolytes supports. La réversibilité de ces systèmes lors de cycles charge/décharge est de l'ordre de 1000 cycles^(11,12,13). Lors de la décharge, la capacité sera non constante en fonction du voltage. Ces capacités donnent accès à des énergies élevées, plus de $500 \text{ Wh.kg}^{-1(9)}$.

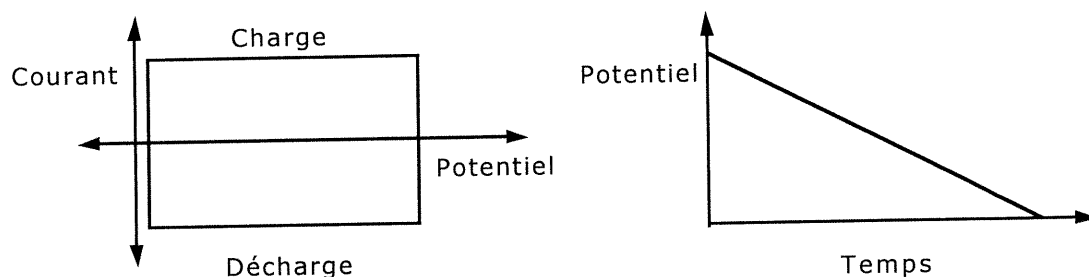


Figure 1. 3 A: Voltamétrie cyclique d'une capacité idéale.
B: Décharge idéale d'une capacité.

1.2.1 Les capacités de double couche

Les capacités de double couche ont la même configuration et sont régies par les mêmes lois physiques que les capacités électrostatiques^(14,15). En effet, une capacité électrostatique est constituée de deux électrodes sous vide où il est possible d'appliquer une différence de potentiel entre les deux. Les capacités de double couche sont formées elles aussi de deux électrodes, ces dernières sont toutefois immergées dans un solvant (aqueux ou organique) avec un électrolyte support (Figure 1. 4). La charge se fait en appliquant un voltage entre les deux électrodes (celui-ci ne devant pas dépasser le potentiel de décomposition de l'électrolyte support ou du solvant). L'habilité à stocker l'énergie dépend en grande partie du matériau utilisé ainsi que de l'électrolyte. Les capacités de double couche sont basées sur les interactions électrostatiques entre les espèces anioniques ou cationiques et la surface active des électrodes. Lors de la polarisation négative d'une électrode, il y a apparition d'un excès de charge négative à l'interface de celle-ci. Afin de conserver l'électroneutralité de l'ensemble, il y aura chargement de la double couche par un excès de cations. Inversement, le même phénomène est observé lors de la polarisation positive d'une électrode avec un excès d'anions du côté de la solution.

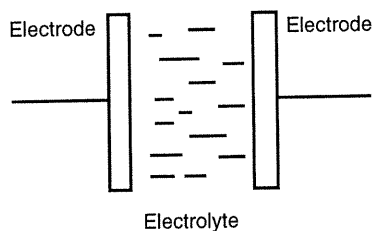


Figure 1. 4 Représentation schématique d'une capacité de double couche.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont des électrodes de carbone possédant une grande surface spécifique. En effet, la surface est un des facteurs important pour augmenter l'énergie pouvant être stockée; plus la surface est grande et plus le nombre d'espèces cationiques ou anioniques pourra être emmagasiné dans la double couche. Les électrolytes sont très variés, ils peuvent être constitués de solution aqueuse acide (H_2SO_4), basique (KOH) ou non aqueuse (carbonate de propylène, acétonitrile) en présence de sels de lithium ou de tétraalkyle ammonium⁽¹¹⁾.

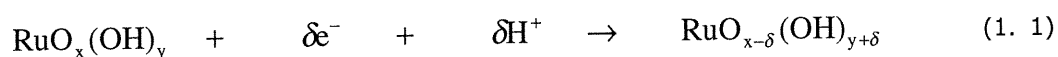
1.2.2 Les supercapacités ou pseudocapacités

L'intérêt des supercapacités ou pseudocapacités réside dans la possibilité de stocker une très grande énergie par rapport aux capacités. Leur application pour des systèmes requérant une grande puissance est envisageable depuis un certain nombre d'années. Les polymères conducteurs⁽¹⁶⁾ sont d'excellents candidats pour la fabrication de supercapacités. Ils doivent supporter des charge-décharge rapides (inférieur à 10 secondes) et maintenir une durée de vie d'au moins 10^5 cycles. Ils sont formés essentiellement à partir des dérivés du polypyrrole, de la polyaniline et du polythiophène⁽¹⁶⁻²¹⁾. Il existe d'autres types de supercapacités basés sur les oxydes de métal, les oxydes de ruthénium étant actuellement les plus étudiés.

1.2.2.1 Les oxydes métalliques

Les pseudocapacités électrochimiques sont basées sur l'électrosorption et les réactions redox à la surface de l'électrode. Les électrodes sont principalement formées d'oxydes de métal tels que RuO_x , IrO_x , Co_3O_4 et des oxydes mixtes du type $\text{RuO}_x + \text{IrO}_x$ ⁽¹⁴⁾.

Lorsque l'anode est polarisée négativement, l'état de valence du métal (cas d'un oxyde de type RuO_x) change et la neutralisation des charges ainsi créées se fait par échange de protons avec la solution, tel que décrit dans l'Equation 1. 1.



La surface de l'oxyde est alors recouverte d'une couche d'hydroxyde (Figure 1. 5). La réaction est de plus réversible. La décomposition électrochimique de l'eau limite la différence de potentiel entre les deux électrodes. Un autre facteur limitant est la surface de l'électrode car l'augmentation de celle-ci est directement reliée à l'énergie que l'on peut stocker. La complexité de chaque système suscite de très nombreuses recherches dans le monde entier⁽¹⁴⁾.

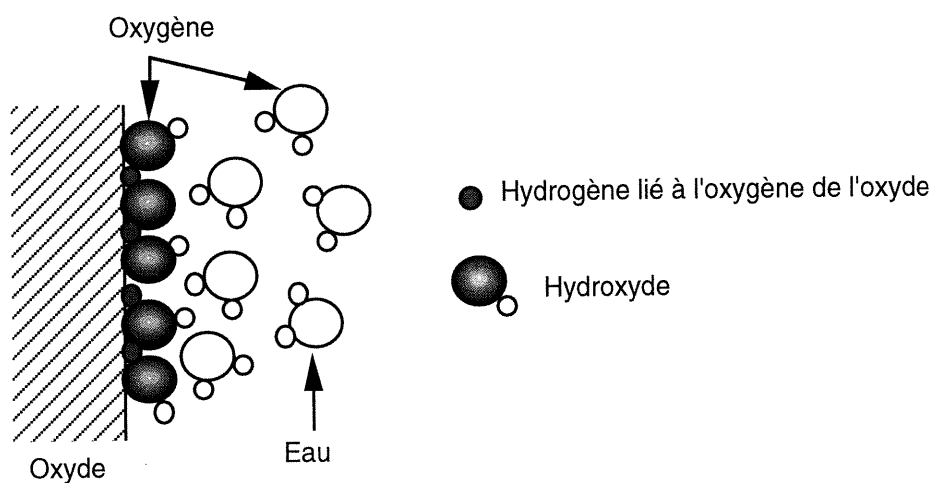


Figure 1. 5 Structure de l'interface d'une supercapacité chargée à base d'oxyde dans un électrolyte.

1.2.2.2 Les polymères conducteurs

Depuis la découverte du polyacétylène et de son comportement "métallique" lors du dopage dans les années 1970⁽¹⁷⁾, les polymères conducteurs électroniques suscitent un grand intérêt, principalement en raison de leurs multiples possibilités d'applications, parmi lesquelles on retrouve: la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène, ainsi que leurs dérivés.

1.3 Les polymères conducteurs

1.3.1 Généralités

Les supercapacités ou pseudocapacités^(18,19) sont basées sur le fait que les propriétés électroniques et la composition chimique de l'électrode de polymère conducteur^(20,21) change avec le degré d'oxydation de ceux-ci. En effet, une des caractéristiques majeures des polymères conducteurs est de posséder un système Π conjugué, étendu sur un très grand nombre d'unités de monomères ainsi qu'une structure en chaîne à trois dimensions. Cette caractéristique permet d'accéder à une grande conductivité électronique comprise entre 1 et 100 S.cm⁻¹ pour l'état oxydé et pouvant aller jusqu'à 10⁵ S.cm⁻¹ pour le polyacétylène. La nomenclature utilisée pour décrire les états rédox des polymères conducteurs est largement inspirée par les semi-conducteurs du type silicium et germanium, ces derniers pouvant être dopés par des éléments ajoutés intentionnellement. On parlera de dopage-n lors de la réduction et de dopage-p lors de l'oxydation. Ces dopage-p et -n seront accompagnés par l'insertion de contre-ions au sein du polymère afin de conserver l'électroneutralité de l'ensemble (Figure 1. 7). Le processus est réversible, l'expulsion des ions s'effectue lorsque la polarisation est inversée. La diffusion des ions au sein du polymère, la morphologie de celui-ci, le solvant ainsi que l'électrolyte support influencent grandement l'aptitude à emmagasiner des charges.

Un autre facteur important pour les supercapacités est l'énergie E emmagasinée ; la relation ci-dessous (Equation 1. 2) explique la variation de cette

énergie en fonction de la tension (ou différence de potentiel, ΔV) généré par la capacité⁽¹⁹⁾ :

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 \quad (1.2)$$

où C est la capacité des électrodes. Une différence de potentiel élevée permettra l'obtention d'une grande énergie, même si elle engendre un autre problème. En effet, la stabilité des polymères conducteurs lors des cycles charge/décharge due à la suroxydation et à la surréduction du polymère ayant comme conséquence une détérioration rapide du polymère en est grandement affectée.

Les polymères du type polypyrrole^(22,23) ou polyaniline^(24,25) possèdent une grande réversibilité et donnent accès à des densités d'énergie plus faibles que les polythiophènes^(26,27,28). Comme pour les autres polymères conducteurs organiques, la recherche sur les polythiophènes a été axée sur le mécanisme de l'électropolymérisation^(29,30), l'électrochimie ou les propriétés optiques du polymère⁽³¹⁾. Une de leurs particularités est leur aptitude à posséder un dopage-p et -n.

1.3.2 Le dopage-p et -n

Les propriétés conductrices des matériaux conventionnels dépendent essentiellement de la structure électronique et de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits⁽¹⁶⁾. Un matériaux est dit isolant lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polymères conducteurs ont la particularité d'avoir une bande soit partiellement vide, soit partiellement remplie avec des gaps compris entre 1,7 et 2.4 eV. Cette caractéristique importante permet l'oxydation des polymères conducteurs avec formation d'un radical cation en faisant passer des électrons de la bande de

valence π à celle de conduction. Le radical cation ainsi formé est partiellement délocalisé sur plusieurs unités de monomères et est appelé polaron. Un bipolaron est la délocalisation de deux charges sur un segment de polymère⁽¹⁶⁾ comme le montre la Figure 1. 6.

Les dérivés du thiophène possèdent des électrons dans la bande de valence π ainsi qu'une bande de conduction vide. Le passage des électrons de la bande de valence à celle de conduction est alors possible. Il y a d'abord formation d'un polaron, puis d'un bipolaron (Figure 1. 6). Les charges sont délocalisées sur le polymère et la compensation de celles-ci se fera par l'insertion d'anions (dopage-p) telle que montré à la Figure 1. 7.

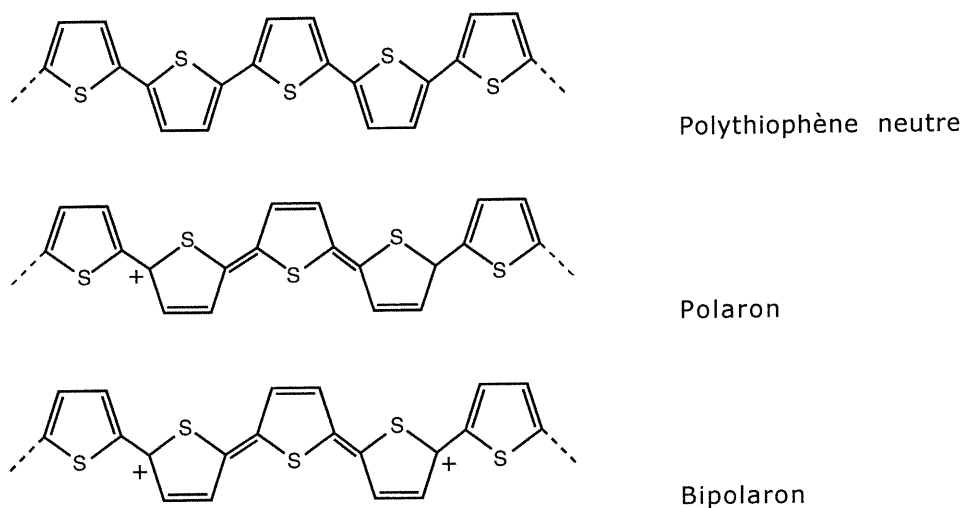


Figure 1. 6 Structure chimique du polaron et du bipolaron.

De même, la bande de conduction étant vide, il sera possible de lui fournir des électrons. La charge négative sera elle aussi délocalisée sur plusieurs segments de monomères. Dans ce cas, la compensation se fera par insertion de cations (dopage-n). Les deux processus sont réversibles comme l'indique la Figure 1. 7.

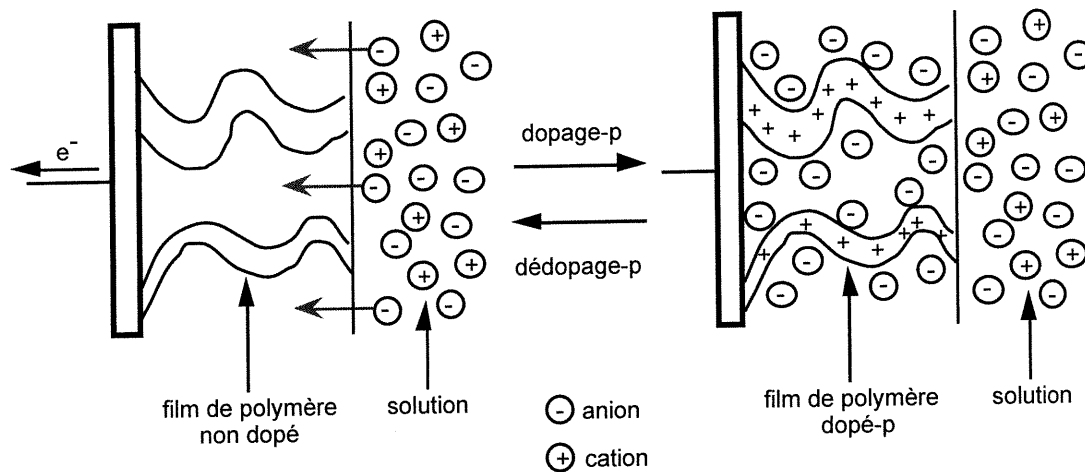
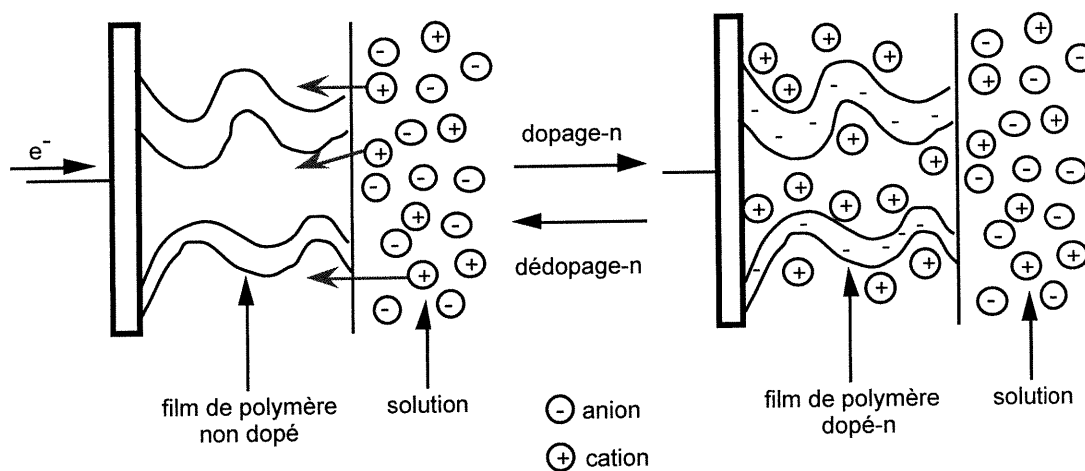
Dopage-p**Dopage-n**

Figure 1. 7 Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage-p et -n.

1.3.3 Facteurs qui influencent l'énergie de bande interdite

Comme nous l'avons déjà mentionné, les polythiophènes ont une structure électronique particulière: la bande de valence possède des électrons et la bande de conduction est vide. L'énergie de la bande interdite (E_g) est la différence entre l'énergie de la bande de conduction et celle de valence⁽¹⁶⁾. L'énergie de la bande interdite pour les dérivés du thiophène est comprise entre 1,5 et 2,5 eV. L'évolution de la structure des bandes électroniques pour le dopage-p est en rapport direct avec la formation du polaron, puis du bipolaron. L'énergie de la bande interdite peut être évaluée soit par voltammétrie cyclique soit par spectroscopie UV-visible. Un grand nombre de facteurs influencent la valeur de la bande interdite d'un système conjugué-pi et ont été répertoriés par Roncali⁽³²⁾. La Figure 1. 8 montre les quatre facteurs prédominants.

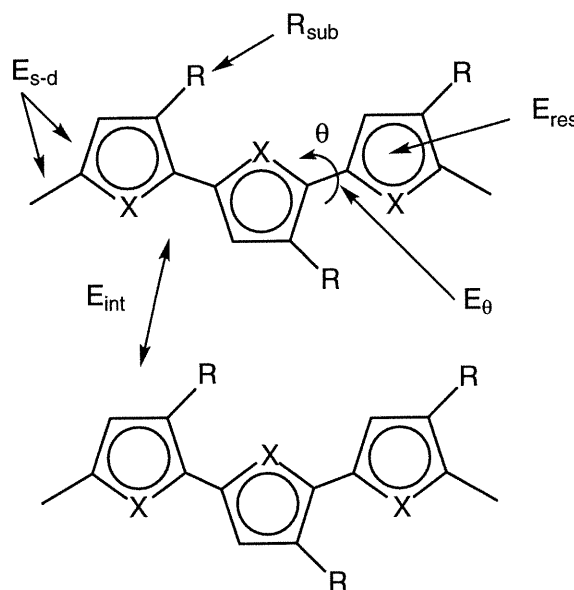


Figure 1. 8 Facteurs influençant la valeur de la bande interdite.

- a. L'énergie reliée à l'alternance de liaisons simples et double (E_{s-d}) représente la contribution majeure pour l'obtention d'une valeur finie de l'énergie de la bande

- interdite. Elle est reliée directement à la différence entre la longueur des liaisons simples et doubles.
- b. L'énergie due à la déviation de la planarité des cycles (E_{θ}). Lorsque ceux-ci subissent une torsion d'un angle θ , il y a augmentation de la valeur de la bande interdite.
 - c. L'énergie de résonance aromatique (E_{res}) joue un rôle important dans la valeur finale de E_g . En effet, l'aromaticité résulte de la compétition entre le confinement des électrons-pi dans les cycles et de leur aptitude à la délocalisation le long de la chaîne du polymère.
 - d. L'effet électronique inductif et mésomérique dû à la présence du groupement R. La possibilité de greffer des groupements avec des effets inductifs et mésomériques (soit positifs, soit négatifs) fera augmenter ou diminuer les niveaux des orbitales HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée).

Les quatre facteurs a, b, c et d ci-dessus influencent grandement la valeur de la bande interdite. Ceux-ci sont largement utilisés par divers groupes de recherche pour l'obtention de polymères conducteurs à faible bande interdite. Par ailleurs, il est possible de mieux stabiliser le dopage-n, surtout pour les polythiophènes, en variant adéquatement ces facteurs.

1.3.4 Les polymères conducteurs auto-dopés

Le concept de polymère conducteur auto-dopé est apparu en 1987 avec la synthèse du poly(3-thiophène- β -éthanesulfonate) et le poly(3-thiophène- β -butanesulfonate) (Figure 1. 9)⁽³³⁾. Ce type de polymère a la particularité de posséder une charge anionique ou cationique greffée sur la chaîne de polymères, en position β du cycle thiophène par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle. Les groupes de type anionique sont essentiellement des sulfonates⁽³³⁾ ou des

carboxylates⁽³⁴⁾ et la présence d'un groupe anionique permet d'obtenir des polymères solubles dans l'eau. De plus, selon le monomère utilisé, il sera possible d'électrodéposer le polymère sans électrolyte support comme pour le 3'-propanesulfonate-terthienyl⁽³³⁾ ou le 3-(ω -carboxyalkyl)thiophène⁽³⁴⁾. La synthèse chimique peut être également utilisée, c'est le cas du poly(3-(3-thienyl)propanesulfonate)⁽³⁵⁾, donnant accès à des poids moléculaires d'environ 10^5 . Diverses études utilisant la spectroscopie d'absorption atomique et des méthodes électrochimiques ont montré qu'il y a expulsion des cations H^+ , Na^+ ou K^+ de la matrice polymère lors du dopage-p^(34,35).

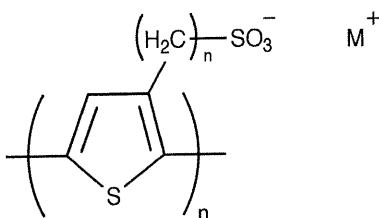


Figure 1. 9 Représentation schématique du polymère auto-dopé: le poly(ω -(3-thienyl)alkanesulfonate de M^+).

Les poly(ω -(3-thienyl)alkanesulfonates) de sodium montrent une faible conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm à l'état neutre mais cette valeur ne diffère pas de celle trouvée pour des polymères homologues non sulfonés. Cette valeur peut atteindre 10^{-2} S/cm lors de l'oxydation chimique par des oxydants conventionnels ($FeCl_3$ ou AsF_5)⁽³⁶⁾. De plus, la conductivité de ces polymères auto-dopés ne varie pas en fonction de la longueur de la chaîne alkyle. Les films de polymères à base de poly(ω -(3-thienyl)alkanesulfonates) sous la forme acide montrent une meilleure stabilité lors des cycles d'oxydation.

1.3.5 Classification des supercapacités à base de polymère conducteur.

Les systèmes capacitifs utilisant les polymères conducteurs sont classés en trois types différents énoncés par Rudge *et al.*⁽³⁷⁾. La supercapacité électrochimique du type I est constituée de deux électrodes du même polymère conducteur possédant un dopage-p. Les polymères les plus utilisés sont le polypyrrole^(38,39) et la polyaniline^(40,41). La décharge est alors linéaire comme l'indique la Figure 1. 10 (b). Typiquement, une tension d'au plus 1 V peut être développée par une supercapacité de type I et celle-ci est limitée par le domaine d'électroactivité du polymère conducteur sélectionné. La région Q_1 de la Figure 1. 10 (a) correspond aux charges anodiques et cathodiques impliquées lors du processus de décharge pour les deux électrodes constituant une supercapacité.

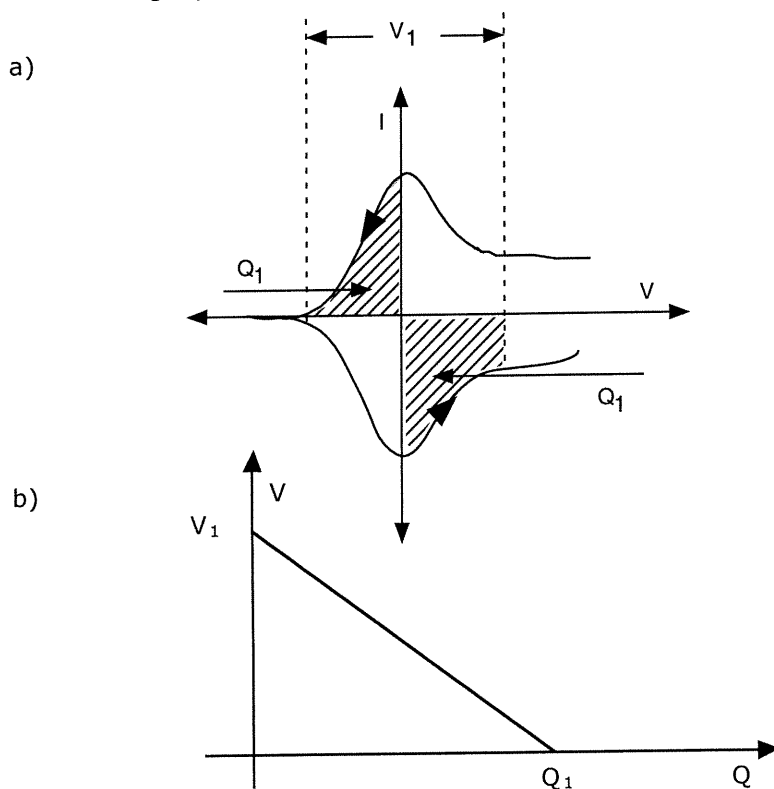


Figure 1. 10 Voltamogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type I.

Une supercapacité de type II est basée sur la différence de la plage de potentiel sur laquelle s'effectue le dopage-p de deux polymères conducteurs (polypyrrole et polyaniline); il y a apparition d'une asymétrie dans le voltamogramme cyclique et la décharge de la supercapacité est linéaire en fonction du temps (Figure 1. 11). Il est généralement admis qu'une tension d'environ 1,5 V est réalisable avec une supercapacité de type II.

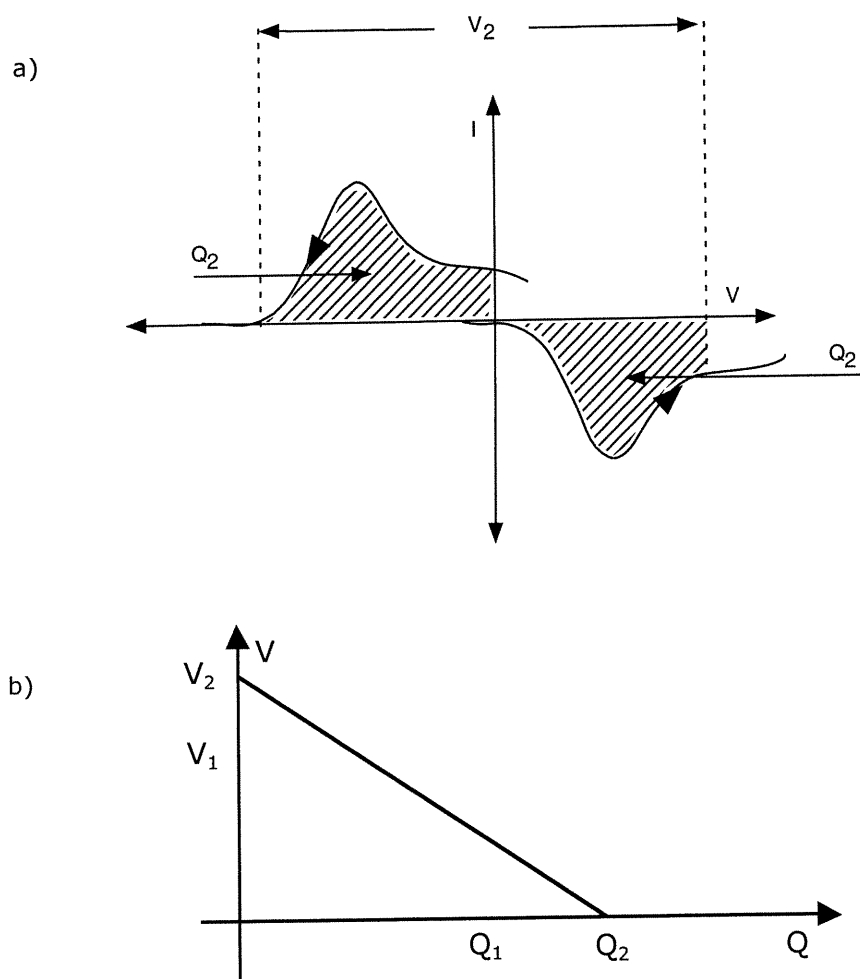


Figure 1. 11 Voltamogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type II.

Les supercapacités de type III sont formées à partir d'un polymère qui possède un dopage-p et -n tel le polythiophène et ses dérivés⁽⁴²⁾. Idéalement, la décharge des supercapacités de type III se fait comme pour les types précédents, de façon linéaire en fonction du temps ou de la charge. Pourtant, ce cas est rarement possible car (Figure 1. 12) le polymère possède une région de potentiel pour lequel il n'est pas électroactif. La tension développée par ce type de supercapacité dépend de la valeur de la bande interdite qui est donnée approximativement par la différence entre les potentiels rédox des dopage-p et -n et peut atteindre 3 V.

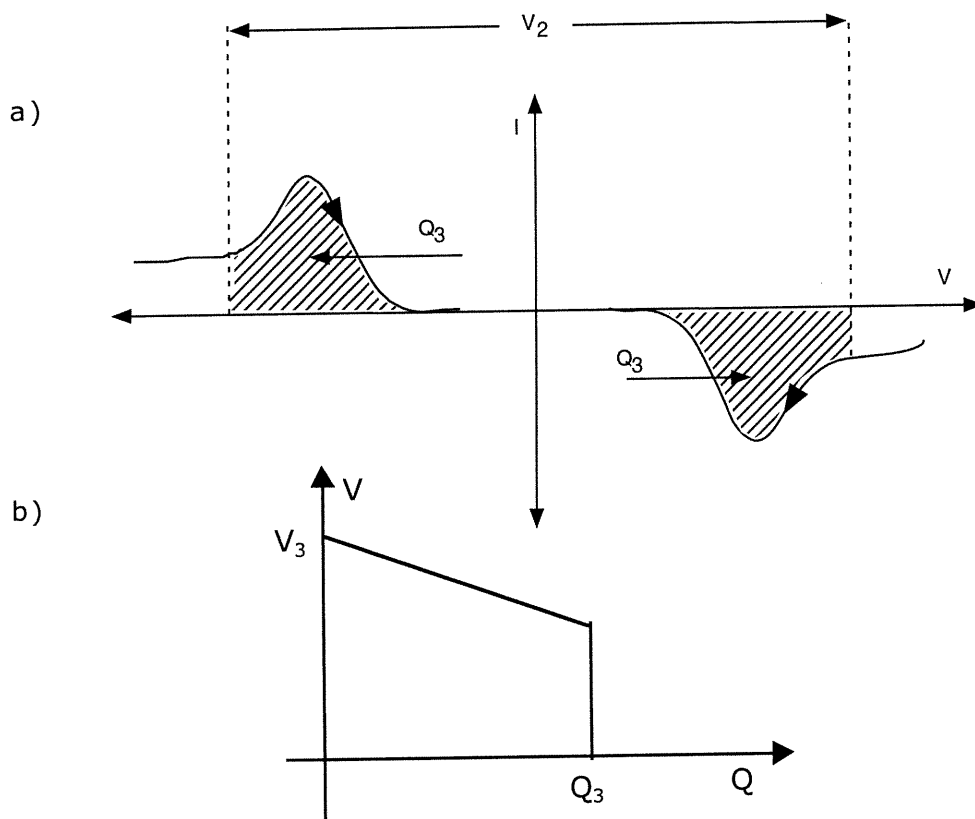


Figure 1. 12 Voltammogramme cyclique (a) et courbe de potentiel, V vs. charge Q (b) pour une supercapacité de type III.

Le type III offre une très grande plage d'utilisation (jusqu'à 3 volts pour des systèmes non aqueux) ce qui correspond, pour un cas idéal ($C = \text{const}$), à un accroissement par un facteur de 9 de la densité d'énergie comparativement au type I (Equation 1. 2). Le Tableau 1. 1 ci-dessous montre les diverses charges et densités d'énergie pour les trois types de supercapacités électrochimiques, pour les polymères électrodéposés sur papier carbone, telles qu'évaluées par Gottesfeld *et al.*⁽³⁸⁾. Par exemple, le type I peut être constitué de polypyrrole, le type II de polypyrrole et de polythiophène et le type III d'un dérivé du polythiophène (le poly-3-(4-fluorophényle)thiophène). Le type III est le système dont la densité d'énergie est la plus élevée. Pour cette raison, il y a de nombreuses recherches pour le développement de nouveaux matériaux d'électrode et des nouvelles technologies dans le but de fabriquer des supercapacités électrochimiques de type III.

Tableau 1. 1

Caractéristiques des supercapacités de types I, II et III⁽³⁷⁾

Type de super capacité	Voltage de la cellule (V)	Densité de charge ^(a) (C/g)	Densité d'énergie ^(a) (Wh/kg)
I	1,0	86	11
II	1,5	120	27
III	3,1	52	39

(a) Le calcul de la densité de charge et de la densité d'énergie ne tient pas compte du poids de l'électrode de carbone, ni de l'électrolyte support.

1.4 Les électrolytes supports et les solvants

1.4.1 Conductivité des solutions

Le choix d'une solution électrolytique (solvant + électrolyte support) se fait en fonction de ses propriétés et des interactions possibles avec les composants

constituant une supercapacité électrochimique. En outre, la solution électrolytique doit posséder une bonne conductivité ionique, car celle-ci joue un rôle important pour le transport des espèces anioniques ou cationiques lors du dopage-p et -n. Lorsque le solvant possède une constante diélectrique élevée et une faible viscosité, cela permet une bonne dissociation de l'électrolyte support et une bonne diffusion des ions. Les solutions électrolytiques doivent être stables sur une grande plage de potentiel, supérieure à 3 V, pour une utilisation dans les supercapacités électrochimiques de type III.

1.4.1.1 Facteurs influençant la conductivité ionique

Les deux facteurs principaux influençant la conductivité ionique d'une solution électrolytique sont la concentration des espèces libres (ions) et la mobilité de ceux-ci.

1.4.1.1.1 La concentration des ions libres (cations ou anions)

L'état de dissociation totale est manifesté par la vérification de la loi de conductivité (Equation 1. 3)⁽⁴³⁾. Cette dernière fut observée par Kohlrausch en 1900 avant d'être déduite de la théorie de Debye et Hückel (1923) et plus tard par Onsager (1926) :

$$\Lambda = \Lambda_0 - k * c^{1/2} \quad (1.3)$$

où Λ est la conductivité équivalente, Λ_0 la conductivité équivalente limite à dilution infinie, c la concentration de l'électrolyte et k le coefficient dont l'expression varie avec la charge des ions de l'électrolyte. Les écarts à cette loi sont interprétés comme des effets de dissociation incomplète et d'interactions ioniques. Mais puisqu'il est difficile d'expliquer une ionisation incomplète d'une substance qui est déjà ionique à l'état pur, on ne peut qu'admettre une association d'une partie plus

ou moins importante des ions au sein du solvant^(44,45). Une paire d'ions de signes inverses, du fait de leur association, ne participe pas à la conductivité ni à la force ionique provoquant les écarts à la loi de Kohlrausch. Ce type d'association par paire d'ions est prépondérant dans la plupart des solvants moléculaires de faible constante diélectrique. En effet, ce sont les interactions électrostatiques coulombiennes, F_{coul} , entre les ions de signes contraires qui en sont responsables, et comme celles-ci augmentent en raison de l'inverse de la constante diélectrique ϵ (Equation 1. 4), un solvant possédant une constante diélectrique faible aura plus d'aptitude à former des paires d'ions.

$$F_{\text{coul}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{d_c \epsilon} \quad (1.4)$$

z_1, z_2 charge des ions 1 et 2
 e , charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
 d_c , distance entre les ions 1 et 2

Par ailleurs, dans les solvants non polaires possédant une très faible constante diélectrique comme le benzène, on a même remarqué l'existence de triplets et de quadruplets d'ions, ces derniers restant en faible proportion par rapport aux paires d'ions. La théorie de Debye et Hückel postule que l'énergie d'interaction électrostatique des ions reste faible vis-à-vis de leur énergie cinétique moyenne. Mais la théorie de Debye et Hückel cesse d'être valable dans le domaine des interactions à faible distance. Ainsi Bjerrum a pu montrer qu'il existe une distance critique d_c pour laquelle deux ions de signes opposés ne peuvent se séparer et constituent ainsi une paire d'ions. La Figure 1. 13 montre les diverses formes d'association pouvant intervenir dans un solvant.

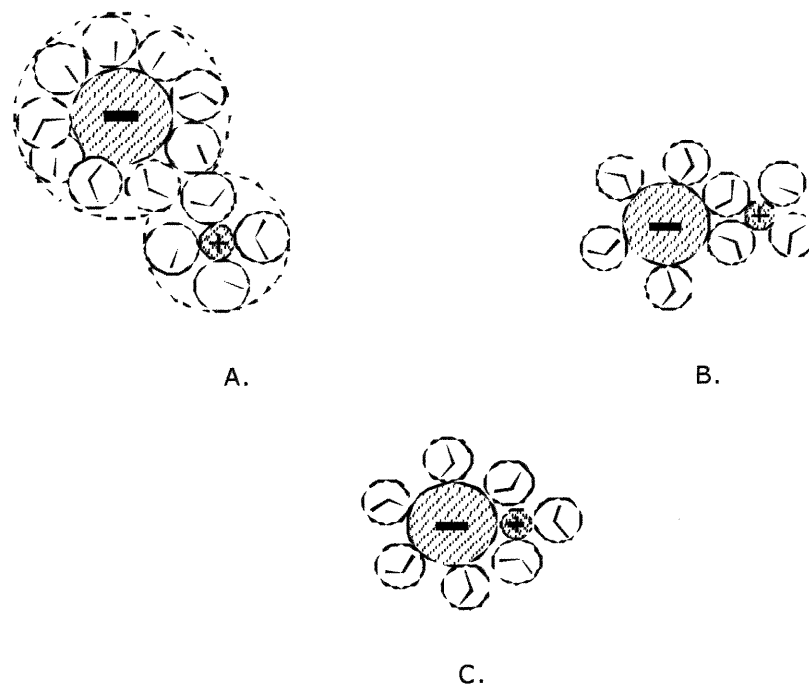


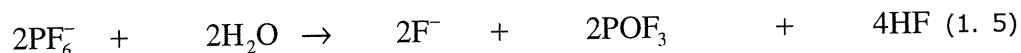
Figure 1. 13 Diverses formes d'association entre des ions négatifs (-) et positifs (+) avec un solvant (V).

- A. Contact de la sphère de solvation**
- B. Mise en commun de la sphère de solvation**
- C. Contact entres ions**

1.4.2 Les électrolytes supports les plus usuels

Les électrolytes supports les plus utilisés pour la recherche sur les supercapacités électrochimiques à base de polymères conducteurs sont essentiellement des tétrafluoroborates (BF_4^-) ou d'hexafluorophosphates (PF_6^-) de tétraalkyles ammonium (R_4N^+). Les cations sont soit des tétraméthyles (Me_4^+), tétraéthyles (Et_4^+), tétrabutyles (Bu_4^+), ou des cations mixtes comme $\text{Me}_{(4-x)}\text{Et}_x^+$, $\text{Me}_{(4-x)}\text{Bu}_x^+$ ou $\text{Et}_{(4-x)}\text{Bu}_x^+$ d'ammonium. L'avantage de ces électrolytes supports est d'avoir des potentiels d'oxydation et de réduction élevés (Tableau 1. 2) et de posséder des conductivités relativement bonnes^(46,47). Mais un des inconvénients

est la dégradation de l'anion en présence de traces d'eau. En effet, l'ion PF_6^- par exemple pourra former de l'acide fluorydrique tel que décrit dans l'équation ci-dessous⁽⁴⁸⁾:



La présence de HF pose évidemment un grand problème lors des cyclages longs des supercapacités à base de polymère conducteur, car il engendre une dégradation irréversible de celui-ci. Pour cette raison, d'autres anions ont fait l'objet de nombreuses recherches^(49,50).

Tableau 1. 2

**Principaux paramètres des électrolytes supports
à base de sels d'alkyle ammonium dans le propylène carbonate.**

Électrolyte support	Limite anodique (V vs. Ag/Ag ⁺)	Limite cathodique (V vs. Ag/Ag ⁺)	Concentration (M)	Conductivité (S/cm)
$\text{Me}_4\text{NPF}_6^{(49)}$			1	2,2
$\text{Et}_4\text{NPF}_6^{(50)}$	-3,7	3	0,65	9,6
$\text{Et}_4\text{NBF}_4^{(50)}$	-3,7	2,8	0,65	10,6
$\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^{(50)}$	-3,8	2,5	0,65	9,2

De nombreux électrolytes supports avec une bonne conductivité et stabilité ont été développés en vue d'une application dans les accumulateurs au lithium et les supercapacités. Ces électrolytes supports sont essentiellement des composés à base de $\text{CF}_3\text{-SO}_2^-$, tel que décrit à la Figure 1. 14^(51,52). Le

groupement $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-}$ est un excellent groupe électroattracteur qui permet d'obtenir des sels très stables⁽⁵³⁾.

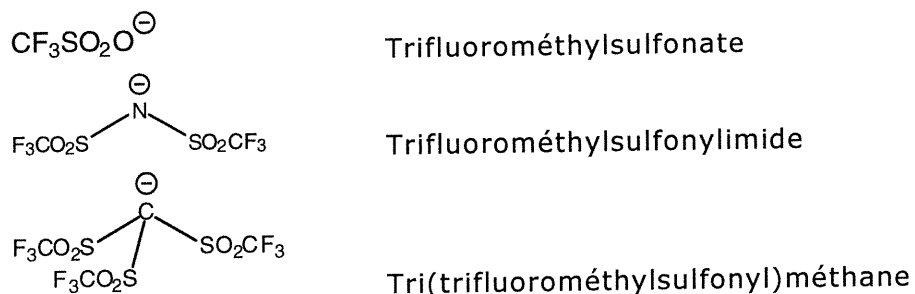


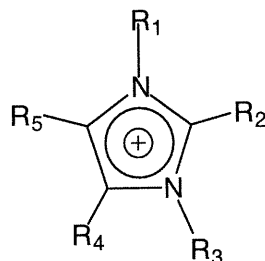
Figure 1. 14 Composés basés sur la structure $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-}$.

1.4.3 Les liquides ioniques

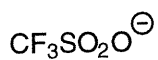
En 1994, Koch *et al.*⁽⁵⁴⁾ ont présenté une nouvelle classe d'électrolyte support liquide à température ambiante, celle-ci étant basée sur les sels AlCl_4^- et Al_2Cl_7^- d'alkylimidazolium^(55,56) (Figure 1. 15). Par la suite, d'autres groupes de recherche étudièrent les sels alkylimidazolium en variant les groupements alkyles et les contre-anions⁽⁵⁷⁾, créant ainsi une nouvelle famille de sel d'alkylimidazolium.

Cette famille permet d'atteindre des potentiels d'oxydation et de réduction plus élevés^(58,59) que ceux indiqués au Tableau 1. 2, ce qui permet une utilisation dans les batteries et les supercapacités électrochimiques.

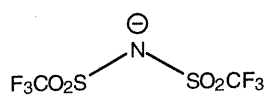
Cation



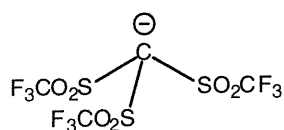
Anions



Trifluorométhylsulfonate



Trifluorométhylsulfonylimide



Tri(trifluorométhylsulfonyl)méthane

Figure 1. 15 Structure des sels d'alkylimidazonium.

Le potentiel d'oxydation de la série formée par ces anions croît avec l'augmentation du groupement $\text{CF}_3\text{-SO}_2$. En effet, cet accroissement est dû à l'augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO (orbitale de plus haute énergie occupée) au fur et à mesure du rajout du groupement $\text{CF}_3\text{-SO}_2$ ⁽¹⁴⁾. Les groupements alkyles R_1 , R_2 , R_3 permettent de stabiliser la charge positive de l'imidazolium par des effets inductifs donneurs⁽⁶⁰⁾. Grâce à ces deux facteurs stabilisateurs, il est possible d'obtenir des sels d'alkylimidazolium possédant une grande plage de potentiel d'utilisation.

1.4.4 Les solvants

Le choix d'un solvant en vue d'une utilisation dans une solution électrolytique est régi par plusieurs facteurs dont le plus important est la limite de décomposition anodique et cathodique de celui-ci. Les solvants peuvent être classés en trois groupes:

- * Solvant aprotique possédant une constante diélectrique élevée (ex : éthylène carbonate, propylène carbonate.)
- * Solvant ayant une constante diélectrique faible (ex : tétrahydrofurane, dioxolane).
- * Solvant pourvu d'une faible constante diélectrique mais très polaire (ex : Toluène, mésitylène).

Les solvants offrant le plus d'intérêt pour une application dans les supercapacités électrochimiques font partie de la classe des solvants aprotiques avec une constante diélectrique élevée. En effet, un solvant aprotique ne détient aucun hydrogène labile ou actif pouvant facilement dégrader les polymères conducteurs ou les électrolytes supports lors du dopage-p et -n. Par cette définition, on peut éliminer les solvants tels que l'eau, les acides organiques, les alcools, toutes les amines ainsi que les cétones possédant un hydrogène en alpha (effet de tautomérie). La constante diélectrique joue un rôle très important lors de la dissociation d'un sel dans un solvant. Une constante diélectrique élevée favorise la dissociation du sel et affaiblit les forces électrostatiques entre les ions permettant une meilleure dispersion de ceux-ci au sein du solvant. Malgré cela, la dissociation d'un sel dans un solvant ne dépend pas uniquement de la constante diélectrique du solvant, il faut aussi tenir compte des interactions d'ordre chimique. Pour tenir compte de ces nouvelles interactions, on utilise le nombre donneur (DN) et accepteur (AN) des solvants (un nombre donneur correspond au pouvoir de solvation envers les cations et un nombre accepteur envers les anions).

1.5 Les objectifs de travail

Depuis une vingtaine d'années, les polymères conducteurs électroniques font l'objet de nombreuses études étant donné leur aptitude à passer d'un état isolant à un état conducteur. En effet, les polymères conducteurs possèdent un système π conjugué, étendu sur un très grand nombre d'unités de monomères ainsi qu'une structure en chaîne à trois dimensions. Cette caractéristique permet d'accéder à une grande conductivité électronique comprise entre 1 et 100 S.cm^{-1} pour l'état oxydé. De ce fait, ils peuvent être utilisés comme matériaux d'électrode pour le stockage de l'énergie électrique tel que les supercapacités électrochimiques. Les polymères conducteurs à base de polythiophène substitué sont de bons candidats du à l'aptitude à être réduit (dopage-n) et oxydé (dopage-p). Le dopage-p des polythiophènes substitués possèdent de bonnes caractéristiques tant au niveau de la capacité à stocker de charges que de la stabilité. Par contre, le dopage-n est, quant à lui, beaucoup plus difficile à réaliser, du fait de la dégradation rapide du polymère en présence d'oxygène et d'eau. De plus, la capacité du dopage-n est nettement inférieure à celle du dopage-p, dû à la faible délocalisation de la charge négative sur la chaîne du polymère. L'obtention d'un dopage-n possédant une bonne capacité et une bonne stabilité est un objectif important pour la mise en œuvre des supercapacités électrochimiques à des fins commerciales.

Le présent travail est principalement axé sur la problématique du dopage-n. Cette étude devra nous permettre de mieux comprendre les paramètres influençant le dopage-n. Pour cela, plusieurs voies de recherche sont explorées. Une étude du dopage-n par diverses méthodes spectroscopiques (Chapitre IV et V) devrait permettre de une meilleure compréhension des phénomènes engendrés lors du dopage-n. Une autre approche consiste à évaluer l'effet de l'électrolyte support sur le dopage-n. En effet, la plupart des supercapacités électrochimiques à base de polymère conducteur utilisent comme solution électrolytique des mélanges de tétrafluoroborates (BF_4^-) ou d'hexafluorophosphates (PF_6^-) de tétraalkyle ammonium (R_4N^+) (Chapitre 1.4.2) dissout dans l'acétonitrile (Chapitre 1.4.4). Le développement de nouvelles solutions électrolytiques tels que les

liquides ioniques ou des sels à base de tri(trifluorométhylsulfonyl)méthane imide a été effectuée afin d'améliorer la stabilité du dopage-n.

Dans un premier temps, une étude préliminaire sera entreprise sur les électrolytes supports tels que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de tétraéthylammonium (Et_4NTFSI). La conductivité de ceux-ci sera mesurée dans divers mélanges de solvants (acétonitrile, oxyde de propylène, diméthyl oxyde) (Chapitre 3).

D'autres électrolytes supports liquides à la température ambiante comme le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium (DMEITFSI) et bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-éthylimidazolium (DEMITFSI) seront utilisés avec le poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) (PFPT), afin de déterminer s'il est possible d'obtenir un dopage-p et -n stable (Chapitre 4).

Dans un deuxième temps, nous axerons notre travail sur le dopage-p et -n du poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) (PFPT) par spectroscopie du photon électron-X in situ avec comme électrolyte support le Et_4NBF_4 /acétonitrile. Celle-ci permettra d'obtenir des informations sur le comportement des cations et des anions lors du dopage-p et n (Chapitre 5) et des propriétés électroniques du PFPT pour les états de dopage-p et -n.

Dans un troisième temps, les performances de la polyaniline, du poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT) et du poly-E- α -[(2-thiényl)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) acétonitrile (PTCNT) seront évaluées grâce à une étude systématique du comportement de ces polymères lors de cycles charge/décharge dans divers électrolytes supports, ce qui devrait permettre de mieux comprendre l'importance de ceux-ci. Cette étude se fera initialement sur le dopage-p de la polyaniline, du PCDT et de PTCNT et sur le dopage-n du PCDT et de PTCNT avec des cycles charge/décharge à trois électrodes. Par la suite, on effectuera des cycles charge/décharge en utilisant la configuration du type I pour la polyaniline et du type III pour PCDT et PTCNT en utilisant les électrolytes supports ayant montré les meilleures performances lors du cyclage du dopage-p et -n (Chapitre 6).

Finalement, une étude du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)-imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thiën-3-ylbenzyle)-1*H*-imidazol-3ium (poly-8) par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique sera effectuée. Celle-ci aura pour but de caractériser un nouveau polymère auto-dopé avec une charge positive (Chapitre 7).

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

2.1 Les produits

Les divers produits utilisés ainsi que leur provenance sont détaillés dans le Tableau 2. 1. ci-dessous.

Tableau 2. 1

Liste des produits utilisés.

Produits	Provenance
Acétate d'éthyle	ACP
Colle Epoxy	Alloycraft
Electrode Ag/AgCl	Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemistry
Electrode Ag/Ag ⁺	Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemistry
Electrode de platine	Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemistry
Méthanol	ACS

Produits	Provenance
Pâte d'alumine 0,05 µm	Tech-Met
Colle Epoxy d'argent	Dynaloy
Nylon de polissage	Buehler
Pâte de diamant 1 µm	Buehler
Pâte d'alumine 0,05 µm	Buehler
Ferricyanure de potassium (K ₃ Fe(CN) ₆) 99%	Aldrich
Electrode de verre enduite d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), 1500 è	Sodalime Glass Coated
Acide chlorhydrique (HCl) 38% ACS	Anachemia Science
Acide nitrique (HNO ₃) 69-71%	Anachemia Science
Acétone (CH ₃ COCH ₃) ACS	ACP chemicals Inc.
Ether éthylique ((C ₂ H ₅) ₂ O) 99%	Anachemia Science
Azote ultra sec (N ₂) 99,99%	Liquid Carbonic Inc.
Acétonitrile (CH ₃ CN) 99,5%	Anachemia Science
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	BDH
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) 95,98%	Anachemia Science
Propylène carbonate anhydre	EM Industries, INC
Ethylène carbonate anhydre	EM Industries, INC
Diméthyle carbonate anhydre	EM Industries, INC

Produits	Provenance
Diéthyle carbonate anhydre	EM Industries, INC
1,2-diméthoxyéthane anhydre	EM Industries, INC
Acétonitrile	EM Industries, INC

2.2 Les appareils

Les divers appareils utilisés dans ce travail sont répertoriés au Tableau 2. 2.

Tableau 2. 2

Liste des appareils utilisés.

Appareils	Modèle	Provenance
Balance (+/- 10 ⁻⁴ g)	B120S-OKR	Sartorius Basic GMBH Gottingen
Balance (+/- 10 ⁻² g)	PJ 3000	Mettler
Table tournante de polissage	Grinder Polisher, Méta Serv	Buehler
Eclipse	Versions 1.7 T et 2	Eclipse
Potentiostat	SI 1287 Electrochemical Interface	Solartron Instruments
Analyseur de fréquence	1255 H.F. Frequency Response Analyser	Solartron Instruments
Multimètre	177 microvolt DMM	Keithley Instruments

Appareils	Modèle	Provenance
Four tubulaire à triple zone	Hevi-Duty SB	Lindberg
Four sous vide	Modèle 5831	National Appliance Company
RMN	Gemini 300	Varian
XPS	Spectromètre Escalab 220i XL	V G
Microscope à balayage électronique	Microscope S-2300 avec détecteur R-X EDAX QUANTUM pour basse énergie, KEVEX	Hitachi
Spectrophotomètre UV-visible	HP8452A Diode Array	Hewlett-Packard

2.3 Les électrodes

2.3.1 Les électrodes de platine

**Électrode de platine servant à l'analyse électrochimique*

L'électrode est constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre scellé dans du verre de grande densité de type pyrex. Le contact électrique entre le fil de platine scellé dans l'électrode de verre et un fil de cuivre relié aux appareils est assuré par une soudure à l'étain. On obtient ainsi une électrode de travail qui possède une surface géométrique de $0,007854 \text{ cm}^2$. L'électrode de platine est nettoyée par polissage sur un nylon avec une pâte de diamant de $1 \mu\text{m}$ et la finition est assurée par polissage sur nylon avec une pâte d'alumine de $0,05 \mu\text{m}$. Une table tournante assure l'homogénéité du polissage. L'électrode est ensuite mise dans un bain à ultra sons pour enlever toute trace d'alumine. La propreté de

l'électrode est évaluée par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$ 5 mM dans KCl 0,1 M) avec un balayage de potentiel entre -0,2 V et 0,5 V à une vitesse de 50 mV/s. Les critères de propreté établis prévoient un courant anodique supérieur à 4 μA et une différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique inférieure à 80 mV. Cette électrode a également été utilisée pour la caractérisation électrochimique du poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) dans les divers liquides ioniques purs et aussi à celle du polymère auto-dopé le 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1H-imidazol-3-ium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide.

**Électrode de platine servant à l'analyse spectroélectrochimique*

L'électrode de platine ayant servi lors des expériences électrochimiques avec le spectromètre du photon électron X est constituée d'une plaque de platine de 0,5 cm x 2 cm. Cette plaque a été préalablement nettoyée par trempage dans l'acide nitrique concentré. L'électrode est ensuite rincée à l'eau Millipore puis passée dans un bain à ultra sons pendant 15 minutes. Par la suite, elle a été séchée à l'étuve.

2.3.2 Les électrodes de papier carbone

Les électrodes de papier carbone servent de substrat pour les électrodépositions des divers polymères lors de la caractérisation pour les cycles charge/décharge galvanostatique et lors des cyclages longs effectués par voltammétrie cyclique. Ces électrodes ont une surface géométrique de 1 cm² et une surface spécifique d'environ 2 m²/g. Avant toute utilisation, ces dernières sont mises au bain à ultra sons dans une solution de méthanol pendant 3 minutes, puis séchées sous vide à une température de 50°C pendant environ 1 heure.

2.3.3 L'électrode de référence

L'électrode d'argent (Ag/Ag^+) sert de référence lors des expériences à l'intérieur de la boîte à gants. Elle est constituée d'un fil d'argent trempé dans une solution de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) 0,1 M et 10 mM de nitrate d'argent (AgNO_3). Son potentiel a été également vérifié par rapport à l'électrode saturée au calomel (+0,3 V vs. SCE). Lorsque l'électrode n'est pas utilisée, elle est vidée de sa solution de travail. Elle est ensuite remplie et entreposée dans une solution similaire mais ne contenant pas de sel d'argent.

2.3.4 Les contre-électrodes

La contre-électrode est constituée d'une grille de platine de grande surface (1 cm^2). Après chaque utilisation, celle-ci est trempée dans de l'acide nitrique et rincée à l'eau Millipore puis séchée à l'étuve. Elle est utilisée pour les expériences de caractérisation électrochimique du poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) dans les divers liquides ioniques et du polymère auto-dopé le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 2,3-diméthyl-1-(4-thiën-3-ylbenzyl)-1H-imidazol-3-ium. Pour les cycles charge/décharge galvanostatiques et les cyclages de longue durée par voltammétrie cyclique des divers polymères, la contre électrode est formée par le polymère conducteur étudié et électrodéposé sur une électrode de papier carbone de surface géométrique de 1 cm^2 .

2.3.5 L'électrode d'oxyde d'indium et d'étain

L'électrode de verre recouverte d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) est d'abord lavée pendant environ 15 minutes dans l'eau régale chaude (mélange 3 pour 1 d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés et dilués à 50 %) à une température d'environ 50°C . Elle est ensuite rincée à l'eau bidistillée, à l'acétone et de nouveau à l'eau bidistillée.

2.4 Les électrolytes

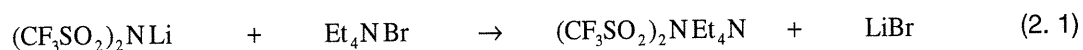
2.4.1 Synthèses et recristallisation des électrolytes supports

2.4.1.1 Le tétrafluoroborate de tétraalkylammonium (Et₄NBF₄)

Le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et₄NBF₄) est recristallisé dans le méthanol. A cette fin, on dissout le sel dans le méthanol à chaud; la précipitation du sel est obtenue lorsque l'on met le mélange au réfrigérateur. Le sel ainsi précipité est filtré sur Buchner, puis séché sur Rotavapeur. Le sel est ensuite mis sous vide dans une étuve à 50°C, pendant 16 heures.

2.4.1.2 Les sels de tétraméthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Me₄NTFSI) et de tétraéthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Et₄NTFSI)

Les sels de tétraméthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Me₄NTFSI) et de tétraéthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Et₄NTFSI) (Figure 2. 1) sont obtenus par échange de cation avec les sels de lithium correspondants en milieu aqueux, suivant la réaction ci-dessous:



Dans un premier temps, on dissout le (CF₃SO₂)₂NLi (environ 300 mL) dans l'eau distillée suivant les proportions décrites dans le Tableau 2. 3. La solution est ensuite filtrée (filtre de 40 µm) sur Buchner. Le Et₄NBr (ou le Me₄NBr) est lui aussi dissout dans 400 mL d'eau distillée. Le mélange (CF₃SO₂)₂NLi/eau doit être

fortement agité lors de l'ajout de Et_4NBr et la température ne doit pas s'élever au-dessus de $35\text{ }^\circ\text{C}$. Les sels Me_4NTFSI et Et_4NTFSI étant insolubles dans l'eau, il est facile par la suite de les obtenir par filtration du mélange final.

Tableau 2. 3
Tableau des quantités utilisées lors de la synthèse
de Et_4NTFSI et Me_4NTFSI .

	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$	Et_4NBr	Et_4NTFSI	Me_4NBr	Me_4NTFSI
Masse Molaire (g/mol)	287,1	210	410	154	354
Masse utilisée (g)	143,5	105		77	
		Masse théorique (g)	205		177
		Masse obtenue (g)	162,9		146
		Rendement après recristallisation (%)	79,5		85,5

Par la suite, la recristallisation s'effectue à chaud ($60\text{ }^\circ\text{C}$) dans 50 mL d'un mélange binaire eau/éthanol (environ 70/30 en volume). Lors du refroidissement du mélange, il y a précipitation du sel. L'étape de recristallisation est répétée trois fois. Les sels sont obtenus avec des rendements de 79,5% pour Et_4NTFSI et de 85,5% pour Me_4NTFSI (Tableau 2. 3).

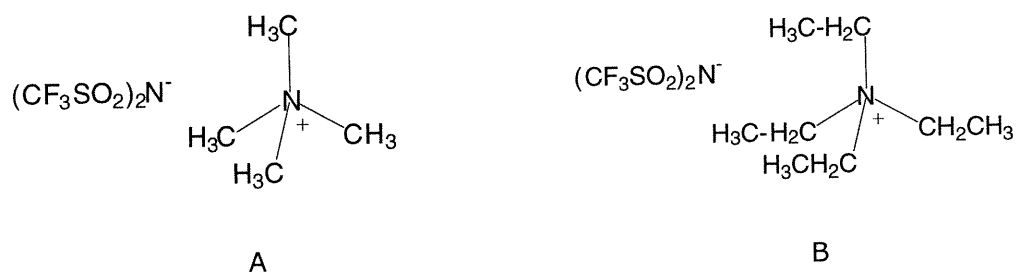


Figure 2. 1 Structure du :
A. tétraméthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Me₄NTFSI)
B. tétraéthylammonium bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (Et₄NTFSI)

2.4.2 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (Figure 2. 2) ont été synthétisés dans le laboratoire du Docteur Livain Breau à l'Université du Québec à Montréal (UQAM) et la méthode de synthèse a été décrite dans un article récent⁽⁶³⁾.

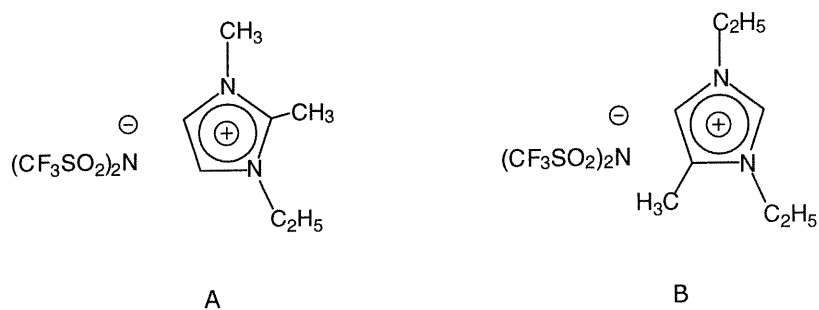


Figure 2. 2 Structure du :
A. 1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DMEITFSI)
B. 1, 3-diéthyl-5-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DEMTFSI)

2.4.3 Les solvants

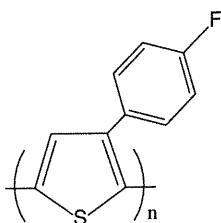
L'acétonitrile (AN) utilisé dans les expériences d'électrochimie en phase organique a été séché par distillation en présence de CaH_2 et la distillation a été effectuée sous atmosphère d'argon. Le mélange a été mis à reflux pendant une nuit avant d'être recueilli dans des bouteilles sous atmosphère d'azote. Les solvants tels que l'éthyle carbonate (EC), le diméthyl carbonate (DMC) et le 1-2-diméthoxy éthane (DME) sont utilisés sans aucun traitement préalable.

2.4.4 L'alumine activée

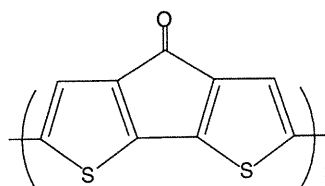
L'alumine activée permet d'enlever toute trace d'eau présente dans les solvants organiques. L'alumine est initialement activée dans un four tubulaire à 1000°C pendant 24 heures, sous un flux d'azote. L'alumine est ensuite transférée dans la boîte à gants. Celle-ci a été utilisée lors des cycles charge/décharge galvanostatiques et les cyclages de longue durée par voltammétrie cyclique des divers polymères.

2.5 Les monomères

La synthèse des divers monomères (Figure 2. 3) a été effectuée dans le laboratoire du Docteur Livain BREAU à l'Université du Québec à Montréal (UQAM).



A. PFPT



B. PCDT

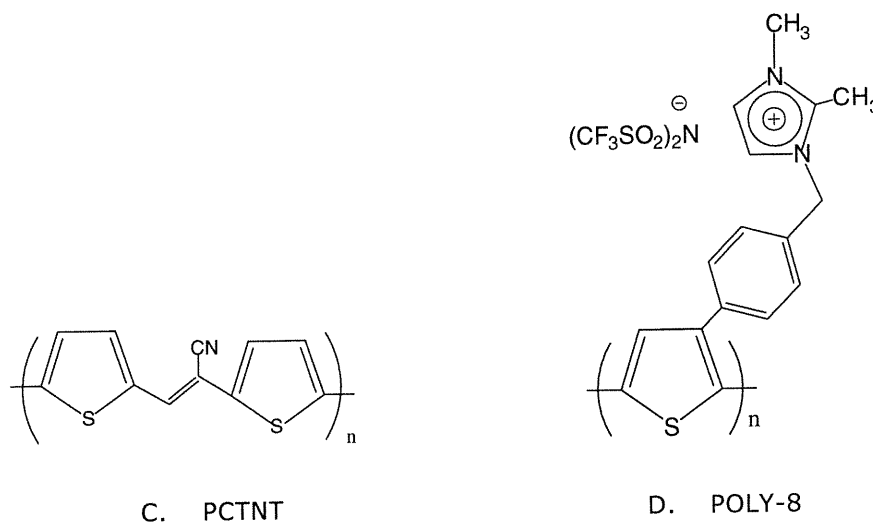


Figure 2. 3 Structure des dérivés de thiophène étudiés dans ce travail :

- A. poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) (PFPT)
- B. Poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT)
- C. poly-E- α -[(2-thiényle)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) acétonitrile (PCTNT)
- D. bis((trifluorométhyle)sulfonyl)-imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thién-3-ylbenzyle)-1*H*-imidazol-3-ium (POLY-8)

2.6 Les méthodes physiques et chimiques

2.6.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (voltage : 20 kV) a été effectuée par R. Mineau du Département des Sciences de la Terre de l'Université du Québec à Montréal (UQAM). Les électrodes utilisées sont des électrodes de platine décrites précédemment (2.3.1). Le contact électrique entre les divers polymères et le support d'échantillon de l'appareil se fait à l'aide d'époxy d'argent.

2.6.2 La spectroscopie du photoélectron-X

2.6.2.1 Principe de base et rappel théorique

L'XPS est une méthode puissante pour l'identification des éléments du tableau périodique excepté pour l'hydrogène et l'hélium. Elle permet la détermination du degrés d'oxydation des éléments et donne des indications sur la structure électronique de l'échantillon. La méthode est basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons atomiques par effet photoélectrique sous l'irradiation d'une raie X monochromatique. L'équation ci-dessous représente le bilan énergétique lors de l'éjection d'un électron.

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_L + \phi_A \quad (2.2)$$

$h\nu$ est l'énergie de la source monochromatique, E_{cin} l'énergie cinétique du photoélectron, ϕ_A représente la fonction d'extraction du spectromètre celle-ci est déterminée pour chaque spectromètre par calibration et E_L représente l'énergie de liaison de l'électron. La figure 2. 5 représente schématiquement le processus d'extraction du photoélectron.

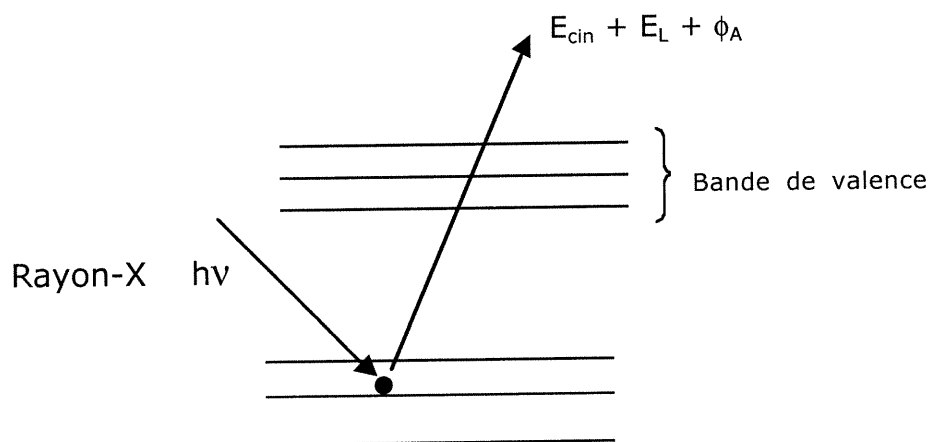


Figure 2. 4 Représentation schématique de l'éjection d'un photoélectron

2.6.2.2 Conditions expérimentales

Les mesures spectroscopiques du photoélectron-X ont été effectuées avec le spectromètre 220i XL d'Escalab équipé d'une source monochromatique (Al, $K\alpha = 1486,6$ eV) et d'un analyseur hémisphérique avec un détecteur multicanaux. Les échantillons étaient sous forme d'un polymère électrodéposé sur une plaque de platine. Les mesures pour les spectres de survol ont été prises à des intervalles de 1 eV tandis que celles des spectres détaillés pour les régions particulières, B_{1s} , F_{1s} , N_{1s} , C_{1s} et O_{1s} , étaient de 50 meV. La pression existante dans la chambre d'analyse était inférieure à 5×10^{-9} torr. Le courant et le voltage utilisés pour les mesures étaient de 10 à 20 mA et 12 à 14 kV, respectivement. Généralement, un seul balayage en énergie était effectué pour les spectres de survol, pour la région 1s du carbone et 1s de l'oxygène, tandis que pour les régions de l'azote, du fluor et du bore, on a mesuré entre 5 et 10 balayages.

2.6.2.3 Analyse des résultats

Les spectres XPS sont déconvolués avec le logiciel ORIGIN 6 (Microcal) en utilisant la procédure suivante. Dans un premier temps, chaque spectre est ramené à une ligne de base commune avec la méthode de Shirley⁽⁶⁴⁾. On suppose dans ce cas que la ligne de base est proportionnelle à l'aire située entre le signal et elle-même. Dans un deuxième temps, les spectres sont décomposés en plusieurs composantes de type gaussien-lorentzien permettant de reconstituer le spectre expérimental. Par exemple, le spectre du S 2p sera décomposé en deux composante gaussien-lorentzien correspondant au couplage spin orbital $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, avec un ratio d'intensité de 2/1⁽⁶⁵⁾. Le principal avantage de cette technique est l'analyse quantitative des divers éléments en tenant compte du coefficients de sensibilité. Cette particularité permet de calculer le taux de dopage-p et -n du polymère, pour cela il suffit d'effectuer les rapports des différentes espèces en tenant compte du facteur de sensibilité.

2.6.2.4 La cellule électrochimique couplée à l'XPS

La Figure 2. 4 décrit la cellule électrochimique couplée à la chambre d'analyse du spectromètre. Le principal avantage de coupler une cellule électrochimique à l'XPS est de pouvoir effectuer des mesures sur un même échantillon sans que celui-ci soit mis en contact avec l'air ambiant. L'étude du poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) a permis d'obtenir les spectres des formes oxydées et réduites du polymère.

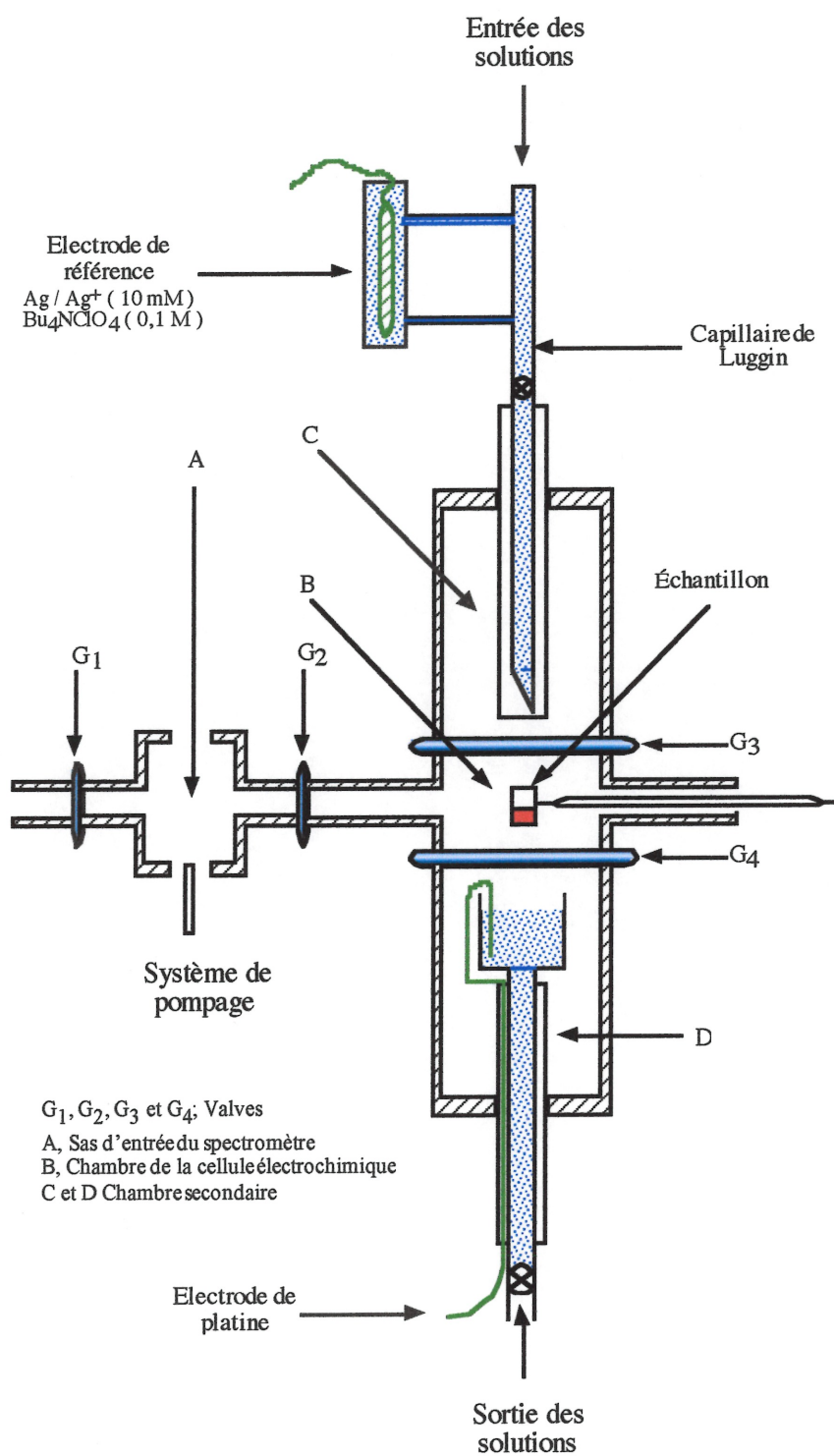


Figure 2. 5 Schéma de la cellule électrochimique couplée au spectromètre XPS

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans la chambre électrochimique, B, les valves G_1 et G_2 sont alors fermées. Les valves G_4 et G_3 sont ouvertes, permettant de remonter la cellule électrochimique, D jusqu'à l'immersion de l'échantillon et de descendre le capillaire de Luggin. En utilisant cette configuration, il est alors possible d'effectuer les diverses expériences électrochimiques. Lorsque celles-ci sont terminées, le capillaire de Luggin est remonté et la cellule électrochimique descendue, les valves G_4 et G_3 sont par la suite fermées. La chambre électrochimique, B est alors soumise au vide de telle façon que la pression de celle-ci soit la même que celle de la chambre d'analyse (5×10^{-9} torr). Il est alors possible de transférer l'échantillon dans la chambre du spectromètre, A, afin d'obtenir les spectres XPS.

La cellule électrochimique couplée à l'XPS, possède plusieurs avantages. En effet, la possibilité d'effectuer des expériences électrochimiques sous atmosphère d'argon et d'exécuter par la suite les spectres XPS sans que l'échantillon ne soit mis au contact de l'oxygène et de l'eau. Cela permet d'éliminer certains problèmes de contamination et de dégradation du polymère lorsque celui-ci est dans son état oxydé ou réduit.

2.7 Les techniques électrochimiques

2.7.1 Les mesures de conductivité

2.7.1.1 Conductivité ionique des solutions

Les mesures de conductivité ionique ont été prises en utilisant une cellule de conductivité (ORION 018010) constituée de deux électrodes de platine platinisées. La cellule a été calibrée à 20°C à l'aide d'une solution standard de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ de résistivité $1022 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (VWR Scientific) et la constante de cellule ainsi déterminée est égale à $0,98 \text{ cm}^{-1}$. La conductivité ionique des électrolytes liquides a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique entre 65000 et 1 Hz à une amplitude de 10 mV et à circuit ouvert. La valeur de

conductivité (σ) à été déterminée à partir de la résistance de l'électrolyte (R_e) tirée du diagramme d'impédance grâce à la relation suivante:

$$\sigma = \frac{l}{R_e A} = \frac{k'}{R_e} \quad (2.3)$$

où l , A , k' représentent respectivement la distance entre les deux électrodes (cm), leur surface géométrique (cm²) et la constante de la cellule (cm⁻¹). Le diagramme de Nyquist (Figure 2. 5) permet de déterminer la résistance de l'électrolyte R_e en utilisant le point d'intersection à haute fréquence avec l'axe des impédances réelles (Z').

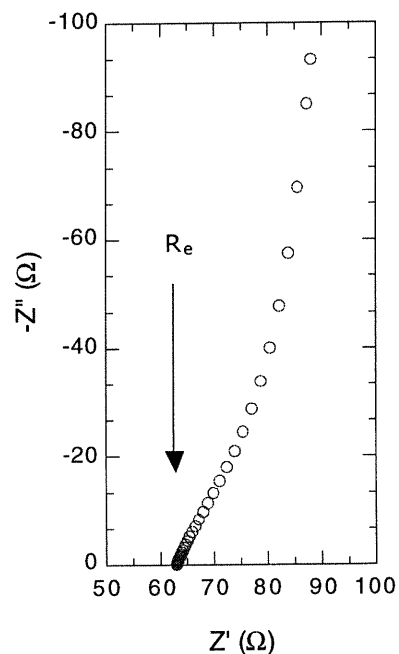


Figure 2. 6 Diagramme de Nyquist typique observé lors des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à circuit ouvert de Et_4NBF_4 1M dans le mélange binaire DMC-EC avec 50% de EC.

Cette cellule de conductivité a été utilisée pour mesurer la conductivité des solutions de Et_4NTFSI et Me_4NTFSI dans les solvants DMC et DME et également celle des mélanges binaires DMC/EC et DME/EC avec les mêmes électrolytes supports.

2.7.1.2 Conductivité des polymères

Les mesures de conductivité ont été effectuées avec une paire de microélectrodes de platine telles que décrite dans la Figure 2. 6. L'oxydation ou la réduction du polymère est contrôlée par le voltage V_G , en utilisant un balayage de potentiel de 0 à 0,9 V pour l'oxydation et de -1 à -1,5 V pour la réduction. Une petite différence de potentiel, V_D (5 à 25 mV) est alors appliquée entre les deux électrodes de platine lors du balayage. Celle-ci a pour effet d'induire un courant, i_D , entre les deux électrodes de platine. L'intensité de ce courant est fonction de la conductivité du polymère et augmente lorsque la conductivité de celui-ci augmente.

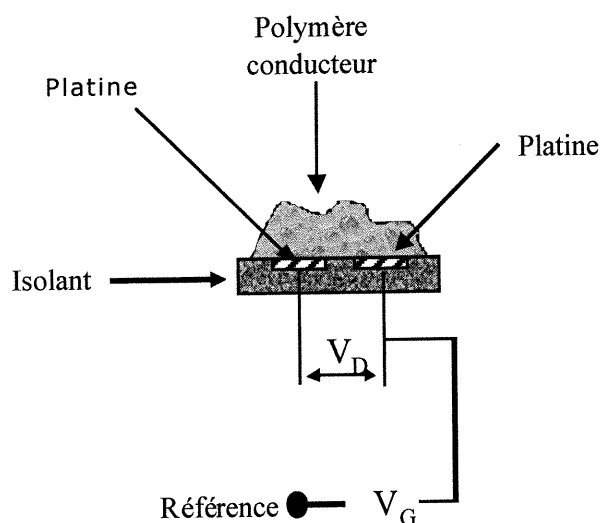


Figure 2. 7 Schéma de la paire de microélectrodes de platine utilisée pour les mesures de conductivité "in situ" des polymères conducteurs.

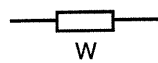
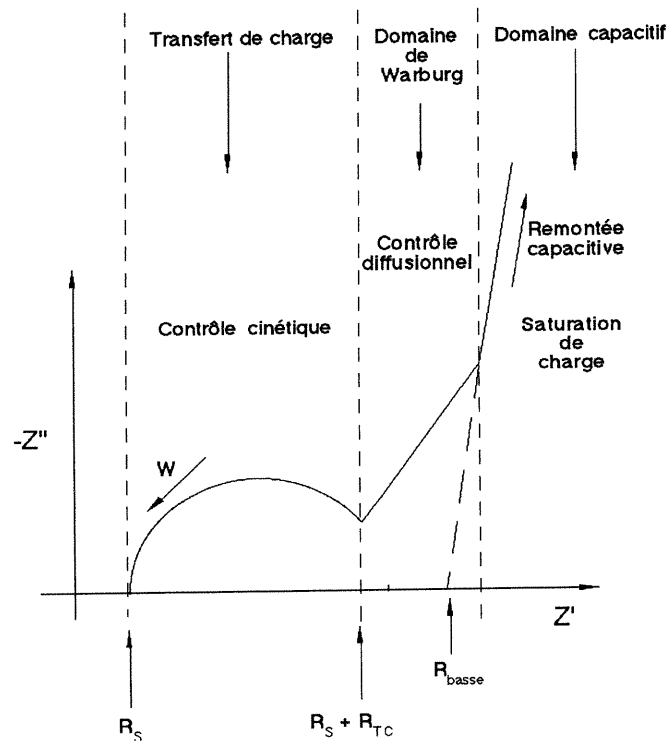
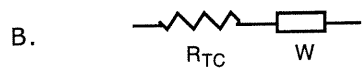
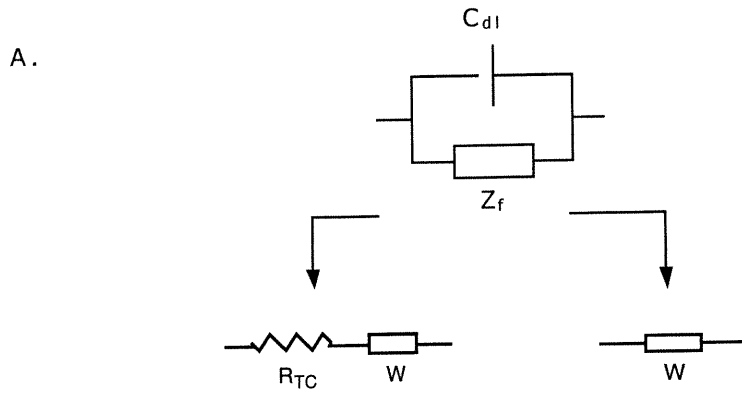
2.7.2 Voltammétrie cyclique

Les diverses expériences de voltammétrie cyclique sont réalisées dans les solvants tels que l'acétonitrile ou les liquides ioniques purs. Le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de tétraéthylammonium (Et_4NTFSI), ainsi que les liquides ioniques comme le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium (DMEITFSI) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-éthylimidazolium (DEMITFSI) ont été utilisés comme électrolyte support. La plage de potentiel utilisée est de -0,4 à 0,8 V pour les expériences avec la polyaniline et de -2,7 à 1 V pour celles avec les dérivés du thiophène. Dans les deux cas, l'électrode de référence est celle de Ag/Ag^+ décrite à la Section 2.3.3.

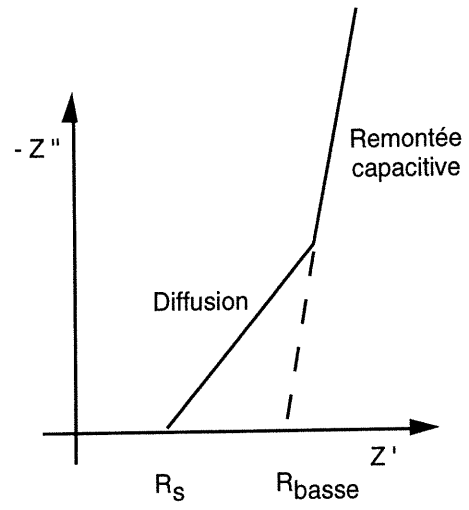
2.7.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

2.7.3.1 Rappel théorique

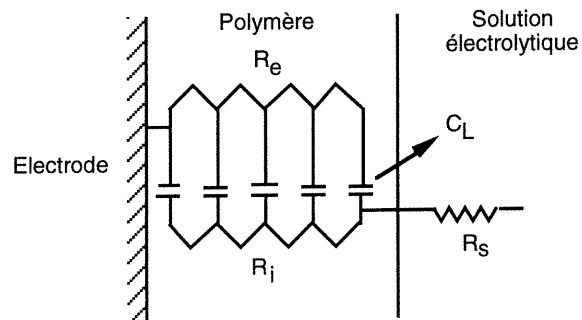
La spectroscopie d'impédance électrochimique est devenue une technique importante dans l'étude des polymères conducteurs. Elle permet l'accès à diverses informations telles que la cinétique et les mécanismes de transfert de charge. L'interprétation des résultats expérimentaux permet d'expliquer des phénomènes physiques et celle-ci dépend essentiellement du choix du circuit équivalent qui modélise le film de polymère sur l'électrode. Un très grand nombre de circuits équivalents sont proposés dans la littérature et ceux-ci dépendent principalement du mode de transport des charges dans le polymère. La Figure 2.7. représente trois circuits équivalents et les spectres d'impédance correspondants pour un film de polymère conducteur sur une électrode dont les réactions électrochimiques se produisent par l'intermédiaire d'insertion et de désinsertion d'ions⁽⁶⁶⁾. Le circuit équivalent couramment utilisé est celui de Randles^(67,68).



C.



D.



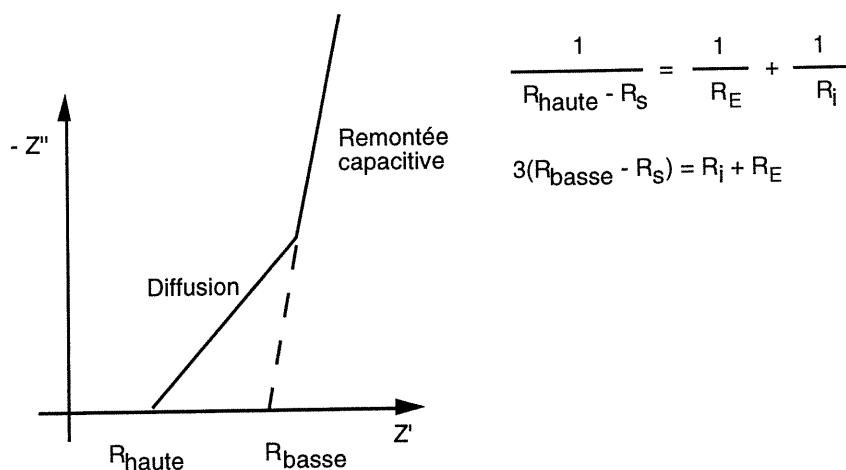


Figure 2. 8 Circuit équivalent de Randles et diagrammes d'impédance schématisés correspondants pour un film de polymère sur une électrode. A. Circuit électronique équivalent d'une réaction électrochimique. B. La résistance de transfert de charge est comparable à la résistance de diffusion dans le circuit de Randles. C. La résistance de transfert de charge est négligeable dans le circuit de Randles. D. Circuit équivalent de la ligne de transmission finie⁽⁶⁶⁻⁷⁰⁾.

La Figure 2. 7, A montre le circuit correspondant pour une réaction électrochimique où C_{dl} représente la capacité de la double couche et Z_f l'impédance faradique. Le circuit de Randles propose de définir l'impédance faradique comme étant composée d'une résistance de transfert de charge R_{TC} et d'une impédance de Warburg, W , en série (Figure 2. 7, B). Ce circuit décrit le comportement dynamique de la réaction d'oxydo-réduction dans le cas de la diffusion semi-infinie. L'impédance de Warburg intervient dans les réactions d'électrode mettant en jeu un transport de matière par diffusion dans une phase volumique. Le graphe de l'impédance de ce circuit, dans le plan de Nyquist, est représenté par la Figure 2. 7, B dans le cas où la résistance de transfert de charge est non négligeable alors que la Figure 2. 7, C représente l'impédance lorsque l'on peut négliger celle-ci. La Figure 2. 7, B peut être divisée en trois parties: un domaine contrôlé par la cinétique pour les hautes fréquences (transfert de charge), un autre contrôlé par la diffusion (domaine de Warburg) pour les moyennes

fréquences et un domaine purement capacitif pour les basses fréquences (domaine capacitif).

Le circuit de Randles a été modifié par Pickup *et al.* pour l'étude du polypyrrole et de ses dérivés^(69,70,71). En effet, pour un film de polymère électroactif au contact d'une solution ne contenant pas de couple d'oxydo-réduction, l'impédance due à la diffusion dans le film (cas de l'impédance de Warburg), peut être électriquement équivalente à l'impédance d'une ligne de transmission finie (Figure 2. 7, D).

Les diagrammes d'impédance dans le plan complexe se compose de plusieurs parties attribuables à divers processus. Le demi-cercle dans les hautes fréquences (Figure 2. 7, A) est associé aux composantes de capacité de la double couche C_{dl} et du transfert de charge R_{tc} se produisant à l'interface polymère/électrode. Dans les fréquences intermédiaires, la droite à 45° définissant le domaine de Warburg représente la diffusion ou la migration des ions⁽⁷²⁾. Les basses fréquences sont le domaine de la remontée capacitive, elles sont caractérisées par une droite proche de 90°. La déviation de l'impédance à basse fréquence par rapport à la verticale observée généralement pour les polymères conducteurs est principalement due à une épaisseur de film non uniforme.

Lorsque la résistance de transfert de charge est négligeable par rapport à la diffusion des ions, le demi-cercle diminue jusqu'à disparaître (Figure 2. 7, B). Le comportement de l'électrode observé sur le spectre d'impédance (Figure 2. 7, B) est alors proche de celui du modèle de la ligne de transmission finie (Figure 2. 7, C).

2.7.3.2 Conditions expérimentales et analyse des résultats

Les spectres d'impédance électrochimique des dérivés du thiophène sont obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 65000 et 0,05 Hz avec une tension sinusoïdale de 10 mV, les potentiels d'électrode choisis se situent généralement dans une plage de potentiel correspondant au domaine

d'électroactivité du polymère. L'électrode est stabilisée par un pré-traitement de 50 s au potentiel choisi avant chaque mesure d'impédance.

Pour chaque spectre, la spectroscopie d'impédance permet d'accès aux résistances ioniques R_i et électroniques R_E (Chapitre V). La résistance ionique donne accès à la conductivité ionique σ_i en utilisant l'Equation 2. 3.

$$\sigma_i = \frac{d}{R_i A} \quad (2.4)$$

σ_i représente la conductivité ionique, d l'épaisseur du film et A la surface géométrique de l'électrode. Selon le modèle de la ligne de transmission, la résistance ionique R_i est calculée à partir de l'intersection de la zone proche de la verticale à basse fréquence avec l'axe d'impédance réel (R_{basse}) selon l'Equation 2. 4.

$$R_i = 3(R_{basse} - R_S) \quad (2.5)$$

Lorsque la résistance électronique est négligeable. La résistance ionique peut également être obtenue à partir des données du domaine de Warburg en traçant le graphique Z^2 en fonction de $1/f$ ($Z^2 = R_i / (2\pi f C_L)$). R_i est obtenu en utilisant l'Equation 2. 5 où C_L est la capacité à basse fréquence et Z^2 représente le module de l'impédance au carré ($Z^2 = Z''^2 + Z'^2$).

$$R_i = 2 \pi \text{ pente } C_L \quad (2.6)$$

Le calcul de la résistance électronique (R_E) et de la résistance ionique (R_i) lorsque l'on ne veut pas négliger R_E devant R_i est effectué en résolvant les Equations 2. 6 et 2. 7.

$$\frac{1}{R_{\text{haute}} - R_s} = \frac{1}{R_E} + \frac{1}{R_i} \quad (2.7)$$

$$3 (R_{\text{basse}} - R_s) = R_E + R_i \quad (2.8)$$

A cette fin, on utilise les résistances R_{basse} et R_{haute} qui sont respectivement l'intersection avec l'axe d'impédance réel pour les basses et les hautes fréquences du spectre d'impédance électrochimique. La détermination de R_E et R_i ne peut se faire que dans le domaine capacitif où le circuit équivalent de la ligne de transmission est applicable.

De très nombreux travaux pour modéliser le transport de charge dans un polymère conducteur par le modèle de ligne de transmission sont décrits dans la littérature^(69,72). Un tel circuit est donné à la Figure 2. 7, C avec son spectre caractéristique associé. Lors de la réduction, des électrons sont injectés dans le polymère, ce phénomène est traduit par l'apparition d'une résistance électronique (R_E). L'insertion d'ions permettant de contrebalancer les charges négatives au sein du polymère est associée à une résistance de transport ionique R_i , et finalement, le transport des ions dans la solution est influencé par la résistance de la solution R_s . La capacité du polymère (C_L) du film possède deux composantes: la pseudocapacité faradique et la capacité de la double couche bien que la véracité de cette dernière ait été très sérieusement mise en doute⁽⁷¹⁾. L'utilisation des spectres d'impédance ne peut se faire que si l'on considère un polymère possédant une structure suffisamment fine et régulière, pour admettre qu'il n'existe pas de chute de potentiel au sein de celui-ci dans les régions électroniquement et ioniquement conductrices. De plus, si l'on admet que le transport de charge est un processus de diffusion, les résistances R_i et R_E peuvent être attribuées aux coefficients de diffusion du transport d'électrons et d'ions, représentant respectivement la résistance ionique et la résistance électronique.

La résistance R_{haute} représente l'intersection à haute fréquence de la région de Warburg avec l'axe d'impédance réel alors que R_{basse} représente l'intersection à basse fréquence avec l'axe d'impédance réel.

La détermination de la capacité à basse fréquence C_L utilise le modèle dit de "diffusion finie" appliqué à l'analyse d'impédance électrochimique. Ce modèle peut être appliqué aux systèmes de film de polymère sous certaines conditions. En effet, dans le domaine des basses fréquences ($\omega l^2/D \ll 1$), l'angle de phase approche $\pi/2$ et la capacité tend alors vers une valeur qui est indépendante de la fréquence (C_L). C_L peut être déduit à partir de la pente du tracé Z'' versus $1/f$ (Equation 2. 8).

$$\frac{dZ''}{d(1/f)} = \frac{1}{2\pi C_L} \quad (2.9)$$

Une autre méthode permettant d'accéder à la capacité basse fréquence C_L est la voltamétrie cyclique en utilisant l'Equation 2. 9.

$$C = I/v \quad (2.10)$$

où I est l'intensité de courant anodique ou cathodique à un potentiel donné et v la vitesse de balayage utilisée. La valeur de la capacité obtenue par cette méthode est généralement supérieure à celle déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le fait que la capacité calculée par spectroscopie d'impédance soit inférieure à celle déduite par voltamétrie cyclique peut s'expliquer de plusieurs manières. Une explication revient à dire que la nature des phénomènes observés n'est pas purement capacitive. Mais cette différence peut aussi s'expliquer par le fait que l'on soit en régime plus stationnaire pour la spectroscopie d'impédance électrochimique comparativement à la voltamétrie cyclique.

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES SUPPORTS ;

Et₄NTFSI ET Me₄NTFSI

Comme il a été décrit dans le chapitre I (1. 4), les propriétés thermodynamiques et de transport des solutions diluées sont en règle générale très bien comprises. Les concentrations utilisées dans les supercapacités sont très élevées et peu de théories sont actuellement disponibles pour expliquer les comportements observés. Ce chapitre est une étude préliminaire des électrolytes Et₄NTFSI et Me₄NTFSI dans les solvants tels que le diméthyl carbonate (DMC) et le 1,2-diméthoxyéthane (DME). Ces travaux ont pour but de trouver un couple (électrolyte support, solvant) permettant d'obtenir une conductivité élevée similaire à celle du système Et₄NBF₄/acétonitrile.

3.1 Les systèmes binaires

La conductivité spécifique des électrolytes en fonction de la concentration des sels tels que représentés par la Figure 3. 1 montre une augmentation régulière de la conductivité pour atteindre un maximum dans le cas du DMC et d'un début de plateau ou de maximum pour le DME. La position de ce maximum dépend du solvant aprotique utilisé. En effet, les travaux de Brouillette⁽⁷³⁾ ont montré que la position du maximum est variable et dépend de la nature du solvant aprotique. Pour les solvants ayant des constantes diélectriques et des viscosités élevées, le maximum apparaîtra entre 0,3 et 1,0 mol/kg et pour ceux donc la constante

diélectrique et la viscosité est faible, le maximum sera compris entre 1,0 et 2,5 mol/l.

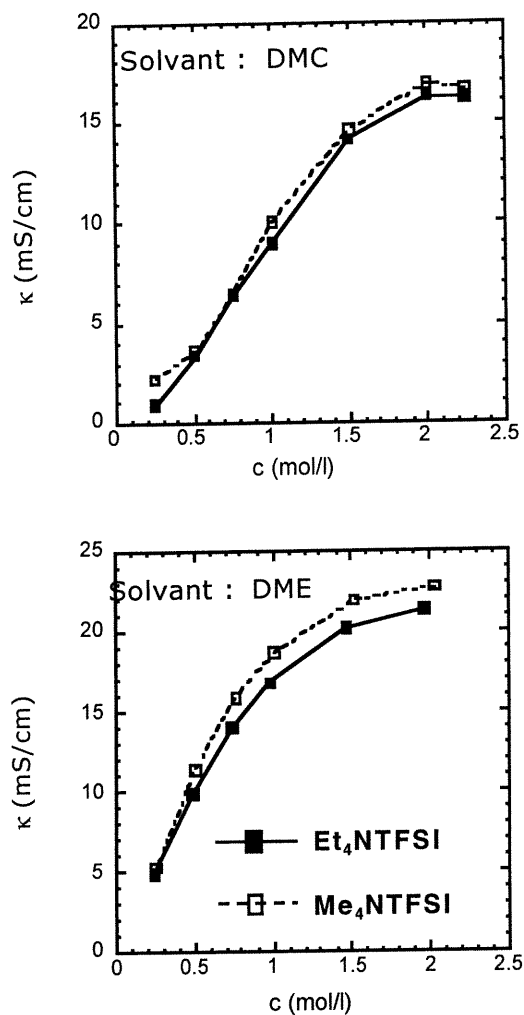


Figure 3. 1 Variation de la conductivité ionique de Et₄NTFSI et de Me₄NTFSI dans le DMC et DME.

L'augmentation régulière de la conductivité spécifique avant ce maximum est attribuée à l'accroissement de la concentration d'ions libres lorsque la concentration en sel augmente. Après le maximum, la concentration en sel devient trop grande, il y a alors apparition de paires d'ions dans la solution faisant chuter la conductivité du mélange. En effet, les paires d'ions ne sont pas porteurs de charge et donc ne contribuent pas à la conductivité.

Il existe plusieurs théories pouvant décrire les courbes de conductivité. Ces théories sont le plus souvent des théories semi-empiriques comme le modèle de Casteel-Amis⁽⁷⁴⁾ (Equation 3. 1). Celui-ci permet d'obtenir le maximum de conductivité connaissant les paramètres du solvant et de l'électrolyte support. Ce modèle prend en compte d'autres grandeurs physiques tel que la densité et la viscosité. Une étude plus poussée avec des mesures de densité et de viscosité serait nécessaire pour appliquer ce modèle aux électrolytes supports Et₄NTFSI et Me₄NTFSI.

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{m}{m_{\max}} \right)^a \exp \left[b(m - m_{\max})^2 - \frac{a}{m_{\max}} (m - m_{\max}) \right] \quad (3. 1)$$

κ , conductivité spécifique
 κ_{\max} , conductivité spécifique maximale
 m_{\max} , molalité au maximum de conductivité spécifique
 a, b , constantes empiriques

3.2 Les systèmes ternaires

D'après la théorie de Barthel⁽⁷⁵⁾, les mélanges pouvant donner un gain de conductivité appréciable sont les mélanges d'un solvant ayant une forte constante diélectrique comme l'éthylène carbonate (EC) avec un solvant de faible viscosité comme le DME et le DMC. Cette hypothèse fonctionne assez bien avec les deux électrolytes supports utilisés (Et₄NTFSI, Me₄NTFSI) ; une augmentation plus ou moins importante de la conductivité spécifique est observée comme le montre les Figures 3. 2 et 3. 3. La chute de conductivité avant ce maximum provient exclusivement de l'augmentation de la viscosité du fait de l'ajout de EC. Le Et₄NTFSI donne accès à une conductivité de l'ordre de 21,8 mS/cm dans le mélange DME/(DME+EC) pour une concentration de 1 M et 70% en masse de DME.

Il serait intéressant d'effectuer des cycles charge/décharge avec ce mélange afin de comparer la stabilité du polymère conducteur en terme de

longévité vis-à-vis d'électrolytes supports plus communs comme le tétrafluoroborate d'éthylammonium.

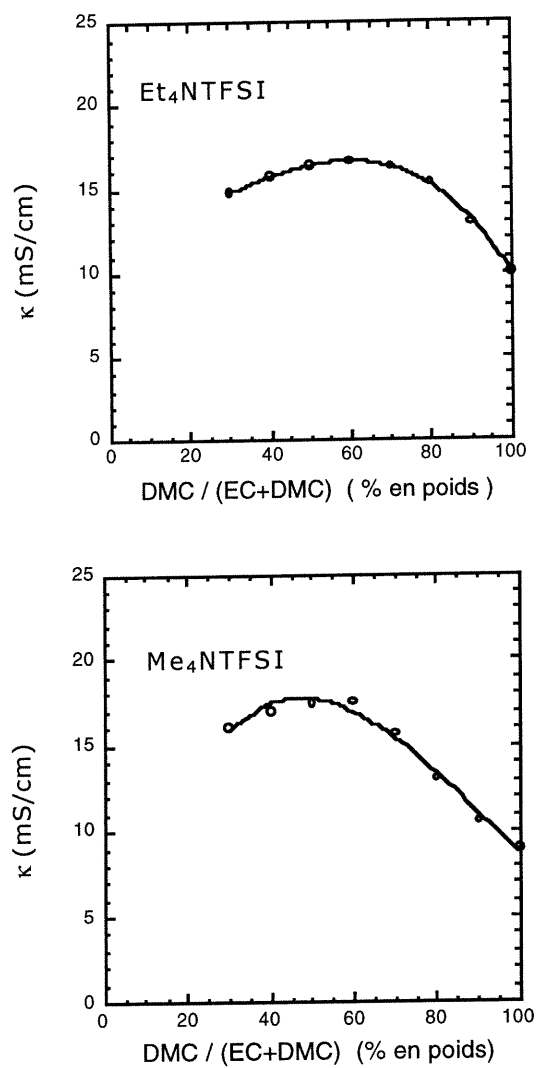


Figure 3. 2 Variation de la conductivité ionique de Et₄NTFSI (1 M) et de Me₄NTFSI (1 M) dans les mélanges DMC/(EC+DMC).

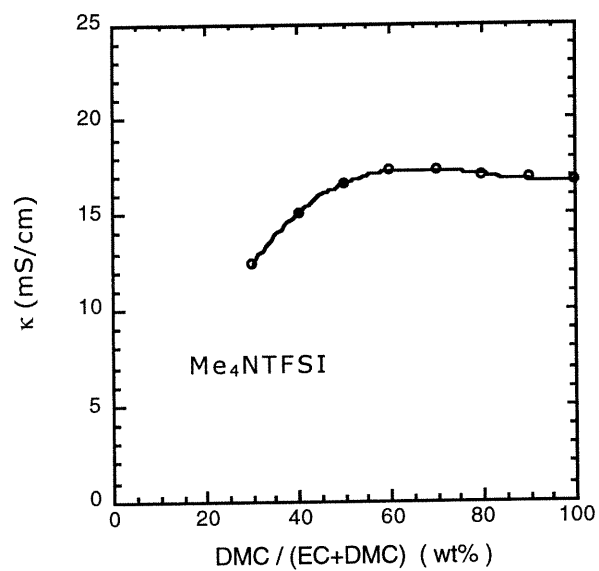
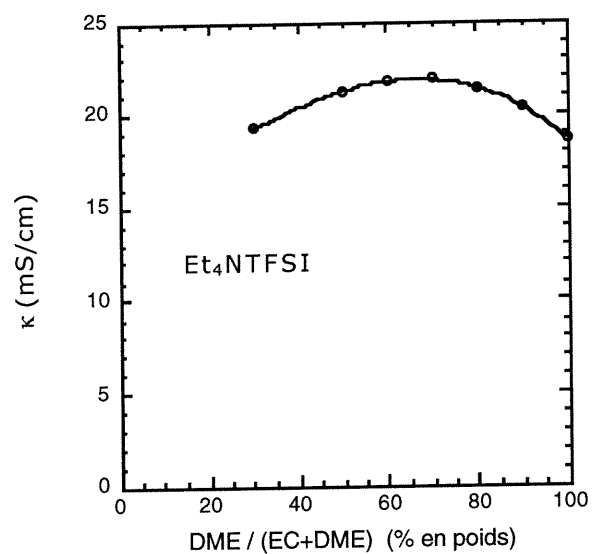


Figure 3. 3 Variation des conductivités ioniques du Et₄NTFSI (1 M) et du Me₄NTFSI (1 M) dans les mélanges DME/(EC+DME).

3.3 Conclusion

L'étude préliminaire des électrolytes supports Et_4NTFSI et Me_4NTFSI permet d'obtenir des conductivités inférieures au système $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acétonitrile}$. En effet, la meilleure conductivité 21,8 mS/cm est obtenue avec Et_4NTFSI dans le système ternaire DME/(DME+EC) pour une concentration 1 M et 70% en masse de DME. Par conséquent, une étude du comportement électrochimique de Et_4NTFSI comme électrolyte support avec divers polymères conducteurs serait envisageable, ce qui permettrait de savoir si l'utilisation de Et_4NTFSI apporte certains avantages pour les polymères conducteurs, comme un meilleur taux de dopage-p et -n, une durée de vie des cycles charge/décharge plus longue.

CHAPITRE IV

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES OF THE ELECTROCHEMICALLY N-DOPED STATE OF A CONDUCTING POLYMER

La spectroscopie du photoélectron-X (XPS) a largement contribué à la compréhension de la structure électronique et des phénomènes apparaissant au cours du dopage dans les polymères conducteurs. L'étude du dopage-p et -n du poly(3-(4-fluorophényl) thiophène) par cette méthode spectroscopique nous permettra de mieux comprendre les phénomènes d'insertion et d'éjection des cations et des anions.

4.1 Résumé

Les spectroscopies du photoélectron-X (XPS) et du photoélectron-UV (UPS) ont été utilisées pour caractériser le dopage-p et -n du poly(3-(4-fluorophényl) thiophène), PFPT. Le polymère électrodéposé sur des électrodes de platine a été étudié par voltammétrie cyclique dans une cellule électrochimique couplée à l'antichambre du spectromètre. Cette configuration permet de ne pas exposer le film à l'air ambiant qui dégraderait le polymère. En effet, le polymère réduit est très sensible à l'eau et à l'oxygène. L'UPS a été utilisée pour déterminer le niveau de Fermi du film de PFPT dopé ainsi que sa fonction de travail lorsqu'il est dopé p et n. Le spectre du soufre S $2p$ pour l'état dopé n montre un doublet à des énergies de liaison absolues de 167.6 ($2p_{3/2}$) et de 168.9 ($2p_{1/2}$) eV, ce doublet disparaît lors de l'oxydation (dopage-p) et est de nouveau observé lorsque le polymère est à nouveau réduit (dopage-n). La présence de ce doublet à de hautes énergies de liaison peut être expliquée par une grande délocalisation de la

charge pour le dopage-p comparativement au dopage-n. Ces résultats sont en accord avec les mesures de conductivité montrant une conductivité dix fois supérieure pour le dopage-p comparativement au dopage-n. De plus, l'XPS a confirmé l'insertion et l'expulsion des ions durant le dopage du polymère et a permis d'évaluer les taux de dopage. Les valeurs du taux de dopage ainsi obtenues sont en accord avec celles trouvées par électrochimie.

[soumis à **Chemistry of Materials**]

**X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES OF THE ELECTROCHEMICALLY
n-DOPED STATE OF A CONDUCTING POLYMER**

Eric Naudin¹, Pierre Dabo², Daniel Guay^{2*}, Daniel Bélanger^{1*}

1. Département de Chimie, UQAM, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec) Canada, H3C 3P8.
2. INRS-Énergie et Matériaux, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, C.P.1020, Varennes (Québec), Canada J3X 1S2

*To whom all correspondence should be sent.

ABSTRACT

X-Ray photoelectron (XPS) and UV-photoelectron (UPS) spectroscopies were used to characterize the electrochemically n- and p-doped states of poly [3-(4-fluorophenyl) thiophene], PFPT. The polymer was electrochemically grown on platinum electrode from the corresponding monomer. The polymer was characterized by cyclic voltammetry in an electrochemical cell that was attached to the antechamber of the spectrometer in order to avoid as much as possible exposure to ambient air since the n-doped state is very air and water sensitive. UPS was used to evaluate the position of the Fermi level of the doped PFPT's which allows for the determination of their work functions. The work function of p- and n-doped PFPT are 4.3 and 2.6 eV, respectively. The S 2*p* core level spectrum of the n-doped polymer shows a main doublet at absolute binding energies of about 167.6 (2*p*_{3/2}) and 168.9 (2*p*_{1/2}) eV and a second doublet at lower binding energy which disappears upon oxidation to the p-doped state and is only observed for the reduced n-doped polymer. The presence of this low binding energy doublet can be explained by a higher charge localization for the n-doped state relative to the p-doped state and is consistent with the lower conductivity (by a factor of about 10) of the former. XPS was also used to investigate ion-exchange during redox switching of polymers and evaluate the doping levels of polymer. In most cases, the later values were found to be in relatively good agreement with those computed from the electrochemical data.

INTRODUCTION

Conducting polymers such as polythiophenes are displaying n-doping and p-doping capabilities that are of great interest for applications in electroluminescent devices, electrochromic displays and electrochemical capacitors [1-7]. The electronic properties of the p-doped state (oxidized form) of polythiophenes has been extensively investigated by X-ray photoelectron (XPS) and UV photoelectron (UPS) spectroscopies [7-25]. Indeed, XPS allowed for the detection of oxidized sulfur species which were evidenced by the presence of a S $2p$ doublet at higher binding energy relative to that of neutral sulfur [6a, 13, 20]. Interestingly, the relative contribution of the oxidized sulfur compared to the total sulfur allows for the evaluation of the p-doping level. In addition, doping levels can be also obtained from the ratio of the response of any atom of the doping species (eg. BF_4^-) to that of sulfur of the polymer [6a, 10, 12, 19].

On the other hand, very little is known about the electronic properties of the n-doped state because its relatively low stability prevents its investigation by conventional techniques. Indeed, the electrochemical reduction of electronically conducting polythiophene derivatives in the presence of trace amounts of water and oxygen led to the irreversible loss of the electroactivity of the polymer for both the n- and p-doped forms [26]. Accordingly, rigorous experimental conditions are required to observe the n-doped state. Nevertheless, X-ray photoelectron spectroscopy measurements have been reported for poly[3-(4-octylphenyl)thiophene] (POPT) that were chemically n-doped with various reducing agents [11]. The C $1s$ core level XPS spectra for POPT was shifted by about 0.6 eV toward lower binding energy upon doping at maximum level with potassium whereas the binding energy of the K $2p$ peak was consistent with the presence of ionic potassium.

In this paper, we report an XPS and UPS investigation of poly-(3-(4-fluorophenyl)thiophene), PFPT, in both the oxidized and reduced states. The experiments were performed with a spectrometer to which is connected an anaerobic electrochemical cell to permit the analysis of the reduced (n-doped) polymer without exposure to oxygen and water from air. In a first step, the Fermi level of the doped polymers was evaluated and used to determine their

corresponding work function. This allowed for a meaningful comparison of the absolute binding energies of the core level spectra. The S 2p core level spectrum of the n-doped PFPT showed some features which suggest that the injected charge is localized on the sulfur atoms of the thiophene units, in agreement with its low conductivity.

EXPERIMENTAL

Chemicals and electrodes.

The 3-(4-fluorophenyl)thiophene monomer was synthesized and purified according to a previously described procedure [2b]. Acetonitrile (HPLC grade) was used as received. Tetraethylammonium tetrafluoroborate, Et₄NBF₄, was recrystallized in methanol and dried under vacuum before use.

The working electrodes were 1 mm diameter platinum disk for electrochemical characterization and 0.4 cm² area platinum plate for spectroscopic measurements. The electrode assembly for the in-situ conductivity measurements consists of two platinum band electrodes (3 x 0.12 mm for each band) with interband spacing of 60 μm (Mylar films, Dupont) to be bridged by the deposited material [27-30]. The electrodes were polished with 0.05 μm alumina slurry (Buehler) and washed with water and cleaned ultrasonically before use. All potentials were referenced against a 10⁻² M Ag⁺/Ag electrode. A platinum gauze was used as counter electrode.

Procedure.

Polymer films were prepared galvanostatically on Pt plate or disk electrodes by anodic oxidation at a current density of 12 mA/cm² corresponding to an electropolymerization potential of approximately 1.15 V, and with a charge of 100 mC/cm² from a 0.1 M solution of the monomer in acetonitrile containing 0.5 M Et₄NBF₄. These electrochemical polymerization conditions produced films approximately 0.5 μm thick. For the in-situ conductivity measurements, the polymer was grown for a charge sufficient to bridge the two-closely spaced Pt band

electrodes. These conductivity measurements were performed by measuring the drain current, I_D , flowing between the two Pt band electrodes when a drain voltage of 25 mV was applied between them (with a Pine Instruments RDE 4 bipotentiostat) and at various electrode potential by scanning the potential at 5 mV/s. Since the geometry (distance between electrodes and film thickness) is not very well characterized, only the I_D -potential curves are reported.

X-ray photoelectron spectroscopy measurements were performed with a VG Escalab 220i-XL spectrometer equipped with an Al K_{α} monochromatic source and a hemispherical analyzer with a multi-channel detector. The base pressure of the analysis chamber was 3×10^{-10} Torr. The analyzed area was 1 mm^2 .

The electropolymerization, cyclic voltammetric studies and in-situ conductivity measurements were performed with an electrochemical cell inside a dry box by using a potentiostat model 1287 Solartron Electrochemical Interface coupled to a PC with Corrware Software for Windows (Scribner Associates, version 2.1b). The oxidation and reduction of the polymer was conducted in an electrochemical cell with a potentiostat-galvanostat (EG&G, model 273A) interfaced with a PC and with the Corrware software (Scribner Associates, version 2) attached to the spectrometer chamber through a large preparation chamber. The design of the electrochemical cell is analogous to that of Liang *et al.* [31].

The strategy used in the data analysis and the deconvolution procedure were similar to that presented by Sherwood [32]. In brief, the experimental data were analyzed by a method of nonlinear least-square fitting. Each data set was first corrected for the non-linear emission background by a Shirley function. The data were then fitted with a (series of) mixed Lorentzian-Gaussian function. The interested reader will find more details on the use of this function in Ref. 32. The semiquantitative evaluation of the relative atomic surface concentration was obtained by considering the appropriate sensitivity factors: C $1s = 1.00$, S $2p = 1.677$, N $1s = 1.8$ and F $1s = 4.43$.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic voltammetry and conductivity.

A thin film of poly-(3-(4-fluorophenyl)thiophene) (PFPT) was electropolymerized galvanostatically from a 0.1 M monomer and 0.5 M Et_4NBF_4 /acetonitrile electrolyte solution. The electropolymerization was carried out inside a nitrogen-filled glove box. Following growth, the polymer was rinsed with acetonitrile, dried, put in a sealed nitrogen-filled bottle and transferred to the antechamber of the XPS by avoiding as much as possible exposure to ambient air.

The chemical state of the PFPT polymer was first checked in the electrochemical cell attached to the spectrometer by recording several cyclic voltammograms (CV's) in a deaerated 1 M Et_4NBF_4 /acetonitrile electrolyte. These measurements were performed until no further change was observed between two successive CV's. Figure 1 depicts the CV recorded in the electrochemical cell attached to the spectrometer once a steady state was reached. This CV is similar to that recorded with an electrochemical cell placed inside a dry box on a similar film immediately after its preparation [19]. It is characterized by two sets of redox waves centered at 0.68 V for p-doping and - 1.97 V for n-doping and the n- and p-doping levels evaluated from this CV, recorded at a scan rate of 50 mV/s, are 0.11 and 0.22, respectively. The p-doping level is in fairly good agreement with literature data [2d, 3, 19] but the n-doping level is somewhat smaller. On the other hand, CV's of PFPT recorded at slower scan rate yielded comparable p- and n-doping levels. These observations can be taken as an indication that the n-doping process is limited by transport of ionic species in and out of the polymer matrix which is due to stronger reduced polymer-cation interactions.

X-ray photoelectron spectroscopy.

The C 1s core level spectra of PFPT in the oxidized and reduced states are shown in Figure 2. The major difference between these two spectra resides in the position of their peak maximum. In the oxidized state, the maximum of the C 1s core level peak is located at 284.4 eV, while it appears at 286.0 eV for reduced PFPT.

The F $1s$ and S $2p$ core level spectra of n- and p-doped PFPT are shown in Figure 3 and 4, respectively. In the reduced state, the F $1s$ peak maximum is located at 688.7 eV, while the peak maximum of p-doped PFPT is at 687.1 eV. Similarly, the major S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ components of the S $2p$ core level of oxidized PFPT appear at 163.6 and 167.8 eV, while they are located at 165.0 and 166.3 eV for n-doped PFPT. There is thus a 1.5-1.6 eV difference between the main components of the F $1s$ and S $2p$ core level peaks between the reduced and oxidized forms of PFPT, the component of the n-doped polymer being located on the high binding energy side of the p-doped polymer. At first sight, this would suggest that the electron density of the C atoms of n-doped PFPT is significantly smaller than that of the carbon atoms on the p-doped PFPT, which is just the opposite of what one would have expected by considering the nature of the doping process (addition and removal of electrons to and from the polymer backbone during n- and p-doping, respectively).

In XPS, the energy position of the various core levels of a specimen are measured with respect to the Fermi level of the photoelectron spectrometer since the Fermi level of the sample lines up with that of the spectrometer. Thus, in cases when the Fermi level shifts because of some chemical modifications of the sample, it is necessary to account for the change in the Fermi level before interpreting the core level spectra since this is the binding energy with respect to the vacuum level which conveys a chemical significance. Examples of systems where this effect is important include the intercalation of graphite [33], the p-doping of conjugated polymer [34, 35] and the deposition of low work function metals on polymers [8, 36]. As shown elsewhere, the binding energy shift can appear to be in the wrong direction if the shift of the Fermi level is not taken into account [34, 35].

The position of the Fermi level of the doped PFPT can be deduced from UPS by measuring the position of the zero kinetic energy cut-off of the secondary electron distribution [8]. The vacuum level can be located by adding the photon energy (He I = 21.2 eV) to the secondary electron cut-off energy. Measuring down from the vacuum level energy to the known position of the Fermi energy (E_F) determines the work function of the substrate (Φ_s). The absolute values of the various core levels are then given by adding Φ_s to the corresponding binding energy

(E_b). The work functions of p- and n-doped PFPT are 4.3 and 2.6 eV, respectively. Thus, the chemically meaningful chemical shift of the polymer line must be referenced with respect to the vacuum level (E_{vac}), according to the relation $E_{vac} = E_b + \Phi_s$. When this is done, one finds that the actual position of the major component of the C $1s$, F $1s$ and S $2p$ core level peaks is almost invariant when the polymer is switched between the n- and p-doped states.

Another way of looking at the same phenomenon is to calculate the binding energy difference between the peak maximum of the various core level peaks. Again, according to the previous relation, $E_b = E_{vac} - \Phi_s$. Thus, in the reduced state

$$\begin{aligned} E_{b\ F\ 1s\ red} - E_{b\ C\ 1s\ red} &= (E_{vac\ F\ 1s\ red} - \Phi_{s\ red}) - (E_{vac\ C\ 1s\ red} - \Phi_{s\ red}) \\ &= (E_{vac\ F\ 1s\ red} - E_{vac\ C\ 1s\ red}) \end{aligned}$$

Likewise, in the oxidized state,

$$\begin{aligned} E_{b\ F\ 1s\ oxi} - E_{b\ C\ 1s\ oxi} &= (E_{vac\ F\ 1s\ oxi} - \Phi_{s\ oxi}) - (E_{vac\ C\ 1s\ oxi} - \Phi_{s\ oxi}) \\ &= (E_{vac\ F\ 1s\ oxi} - E_{vac\ C\ 1s\ oxi}) \end{aligned}$$

These relations show that a chemically significant shift in the core level position can be evaluated by computing ΔBE , the difference between the binding energy of two core level peaks. This procedure eliminates the need to measure the work function of the sample. This procedure was applied to the four samples studied here (PFPT-r, PFPT-o, PFPT-rr, PFPT-oo) and the results are shown in Figure 5 for the F $1s$, C $1s$ and S $2p$ core level peaks. In each cases, the main component of the core level spectra has been considered.

In the case of the F $1s$ and C $1s$ core level peaks, ΔBE is almost constant at 402.7 ± 0.1 eV and does not exhibit any systematic variation with the doping state of PFPT. This indicates that, if the main components of the F $1s$ and C $1s$ core

level peaks are indeed affected by the doping state of PFPT, there are affected in the same way. This assertion does not hold true when the S $2p$ core level peaks are taken into consideration. As shown in Figure 5, there seems to be a small but systematic variation of ΔBE (C $1s$ - S $2p$) and ΔBE (F $1s$ - S $2p$) between the n- and p-doped PFPT, with ΔBE (C $1s$ - S $2p$) and ΔBE (F $1s$ - S $2p$) values being larger for the n-doped polymer (for PFPT-r and PFPT-rr). This would indicate that the main component of the F $1s$, C $1s$ and S $2p$ core level peaks experiences dissimilar chemical shifts when PFPT is either n- or p-doped. Since it was shown previously that ΔBE (F $1s$ - C $1s$) does not vary with the nature of the doping, this indicate that the change in the electron density of the S atoms is not identical to that experienced by C or F.

Detailed analysis of the core level spectra.

The C $1s$ core level peak of p-doped PFPT shows two distinct peaks located at 288.7 and 290.5 eV as indicated in Table 1 (since the chemically significant energy of the various core level must referred to the vacuum level, only those values will be used from now on). These components are roughly in the ratio 4 : 1. The presence of these two components indicates that there is at least two chemically different carbon atoms in p-doped PFPT. The component at 290.5 eV must belong to carbon atom linked to the F atom of the phenyl ring of the fluorophenyl thiophene monomer unit. The difference in binding energy for these two peaks (1.8 eV) is consistent with that reported (2.2 eV) for C-F and C-H components of C₆H₅F [37]. On the other hand, the 4:1 ratio for the C₂ and C₃ peaks is not consistent with this attribution and the expected ratio (9:1) if one assumes that the other carbon atoms of the phenyl and thiophene rings give rise to the C₂ peak. Therefore, it seems that not only the carbon atom directly linked to the fluorine atom contribute to the C₃ peak and it appears that a deconvolution with additional components is needed to get meaningful ratios. In addition, the presence of some oxygen in the sample can contribute to the C $1s$ signal in this region despite the care taken to avoid it.

There is no change in the C₂ and C₃ components upon n-doping of PFPT. During the deconvolution procedure however, it was impossible to obtain a very good fit of the experimental data without adding a small component on the low

binding energy side of the peak. This component is located at 287.4 eV and carries about 3% of the total intensity of the C 1s core level peak. Since it occurs at a lower binding energy than the main C 1s peak, it indicates that the injection of charge in PFPT (n-doping) leads to an increase electron density on some of the carbon atoms. However, additional experiments for various doping levels would be required to confirm this observation.

It is interesting to note also that there are some low intensity structure that are visible on the high binding energy side of component C3. These small peaks, which are labelled C4 and C5 in Figure 3, appears at an absolute energy of 292.7 eV and 295.5 eV, respectively. These peaks are shown in Figure 6 on a more appropriate scale. The zero binding energy refers to the position of the peak maximum of the major component of the C 1s core level spectrum of p-doped PFPT. The bottom curve shows the same region of the C 1s core level spectrum of n-doped PFPT. In both cases, the zero of energy is located at the position of the peak maximum of the major component of the corresponding C 1s core level spectra (286 eV for n-doped PFPT and 284.4 eV for p-doped PFPT in Figure 2). The major difference between these two curves is the almost complete disappearance of the first shake up transition at about 4 eV. There is hardly any change in the intensity and the energy position of the second shake up transition, which would indicate that it arises from a part of the polymer which is not perturbed by the filling and depleting of electrons during the doping of the polymer. According to the literature, the second shake up transition must originate from from $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the phenyl ring of the monomer unit [8, 36a]. This is consistent with the fact that one does not expect this part of the monomer to be affected during the doping process. A similar observation was made on other polymers [8, 36a].

The F 1s core level spectrum of oxidized PFPT shows two distinct components, indicating that there is two chemically different F atoms in the p-doped polymer. In the case of the n-doped polymer, there is only one component (at 691.4 eV in Table 1) which is attributed to the fluorine atom on the phenyl ring of the thiophene. On the other hand, the F 1s core level spectrum of the p-doped PFPT shows a second component (C1 on Figure 3 and at 689.7 eV in Table 1) that must be related to BF_4^- anions being incorporated in the oxidized polymer to preserve electroneutrality. The relative area of the C1 and C2 peaks of Figure 3

can be used to evaluate the doping level. By taking into account that there is 4 F atoms per BF_4^- anion, a p-doping level of 0.26 can be computed. This indicates that there is one such BF_4^- anion for every four 3-(4-fluorophenyl)thiophene units.

The S $2p$ core level spectra of p- and n-doped PFPT are shown in Figure 4. The S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ components of the sulfur atom of the thiophene unit are not entirely resolved in PFPT. Previous studies have shown that the S $2p$ envelope of oxidized polythiophene can be deconvoluted with positive and neutral sulfur atom components [6a, 13, 20]. The presence of the former suggests that some of the sulfur atoms are positively charged as result of polymer oxidation. Obviously, this is not the case for the data of Figure 4 or at least the main envelope of both spectra should be deconvoluted with the same number of components. This suggests that the difference between n- and p-doped PFPT spectra (for the main envelope) lies in the small shift of the main component by about 0.3 eV to higher binding energy for the later. This interpretation would require an extended charge delocalization over the thiophene units of the polymer. Clearly more work with other polymers and by varying experimental conditions (eg. electrode potential) is needed to confirm this hypothesis and determine to which polymers it may be applicable.

The major difference between the spectra of n- and p-doped PFPT is the presence of a low binding energy component of the S $2p_{3/2}$ and S $2p_{1/2}$ doublet which appears at 164.2 and 165.5 eV, respectively and which is 3.4 eV lower than the main envelope. The presence of this low binding energy doublet clearly points to the fact that there is two chemically distinct sulfur atoms in n-doped PFPT. The low binding energy doublet indicates a higher electronic density on some sulfur atoms of the n-doped PFPT, as expected for n-doped polymer. In addition, the relatively larger difference in binding energy between the negatively charged sulfur and the main envelope suggests that the charge is highly localized on these sulfur atoms. Upon oxidation of n-doped PFPT, this component disappears and reappears when PFPT is reduced again. The doping level for the n-doped state was evaluated from the ratio of the area of the negatively charged sulfur doublet to that of the total sulfur atoms and a value of about 0.12 was obtained.

It is interesting to note that a shake up structure is observed on the high energy side of component C2 in the S $2p$ core level spectrum of p-doped PFPT

(see Figure 6). This component occurs at the same energy as that observed on the corresponding C $1s$ core level spectrum. This structure is absent on the S $2p$ core level spectrum of n-doped PFPT, which is similar to the situation found on the corresponding C $1s$ core level peak.

Doping level.

At this point it might be interesting and useful to compare the various doping levels that could be calculated from the XPS and electrochemical data. The p-doping level of 0.2 computed from the charge passed during oxidation of PFPT at 0.8 V is in reasonable agreement with that obtained from the XPS data with the F $1s$ core level spectrum (0.26, *vide supra*). In addition, a p-doping level of 0.23 can be calculated by taking the ratio of the F $1s$ component of the BF_4^- anions and the total S $2p$ envelope. The agreement is also good for the n-doping level obtained from the charge during reduction at - 2.1 V (0.08) and that calculated from the S $2p$ core level spectrum (0.12). On the other hand, the doping level of 0.31 computed by taking the ratio of the N $1s$ component (at 406 eV) of the tetraethylammonium (Et_4N^+) cations and the total S $2p$ envelope is much higher. In the case of the n-doped PFPT, the Et_4N^+ cations act as dopant for the negatively charged PFPT. Upon oxidation of the n-doped PFPT, the N $1s$ component at 406.0 eV disappears completely. The higher doping level obtained by the last approach can be explained by the fact that only a thin outerlayer of the polymer is probed by XPS and that the dopant is not uniformly distributed over the film thickness.

In-situ conductivity measurements.

Figure 1 also shows the drain current (I_d) - potential curve (dashed curve) corresponding to the cyclic voltammogram for two closely spaced Pt electrodes bridged with electrochemically grown PFPT. The conductivity of the polymer at any potential is proportional to I_d [27-30]. Figure 1 shows that the maximum conductivity observed upon reduction is about 10 times smaller than upon oxidation. A smaller conductivity for the n-doped state has been reported for poly(3-methylthiophene) in acetonitrile or liquid ammonia [38] and seems to be a general trend for conducting polymers since the same behaviour was also reported for polyacetylene [39]. The lower conductivity for the n-doped state reflects a

more extended localization of the charge relative to the p-doped state and is in agreement with the S $2p$ core level data (*vide supra*) and previous observations [40] and suggestion [41] in the literature.

CONCLUSION

In this work, we have demonstrated that some new features can be observed on the XPS spectra of electrochemically n-doped PFPT when the measurements are performed by avoiding exposure to air by using an electrochemical cell that is connected directly to the antechamber of the spectrometer.

The electronic properties of n-doped polymer cannot be easily studied due to its instability in the presence of oxygen and water. Thus, the number of investigations that are dealing with the n-doping of polymer is rather limited. This is exemplified by a recent study where only the XPS spectra of the p-doped state of a polythiophene derivative was reported despite the fact that this polymer displayed both p- and n-doping redox processes [20]. Up to now, only chemically n-doped polymers have been characterized by XPS mainly because the metal dopants can be deposited under vacuum and then transferred to the XPS without exposure to air. On the other hand, additional work is needed to gain more insight into the electronic properties of n-dopable polymers. Future work will focus, on the electrochemical preparation of the polymer in the electrochemical cell that is connected to the spectrometer in order to completely avoid exposure to room atmosphere. In addition, it will be also relevant to investigate polymers with various electronic conductivities to confirm the hypothesis on charge delocalization for the p-doped PFPT that was put forward on the basis of the S $2p$ spectra.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by a Collaborative Grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and from "le Fonds FCAR-Soutien aux Equipes" of the Québec government. Funds from NSERC for the XPS (Equipment Grant) is also acknowledged.

REFERENCES

1. (a) *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. 2nd Eds.; Marcel Dekker: New York, **1998**; (b) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Transport, Photophysics and Applications*; Nalwa, H.S., Ed.; Wiley, New York, **1997**, Vol. 4; (c) Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **1999**.
2. (a) Rudge, A.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J.P. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 273. (b) Guerrero, D. J.; Ren, X.; Ferraris, J. P. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1437; (c) Ferraris, J. P.; Eissa, M. M.; Brotherson, F. D.; Loveday, D. C. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3528; (d) Ferraris, J. P.; Eissa, M. M.; Brotherson, F. D.; Moxey, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 459, 57; (e) Loveday, D. C.; Hmyene, M.; Ferraris, J. P. *Synth. Met.* **1997**, 84, 245.
3. (a) Sarker, H.; Gofer, Y.; Killian, J. G.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *Synth. Met.* **1997**, 88, 179; (b) Gofer, Y.; Killian, J. G.; Sarker, H.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 443, 103.
4. (a) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 2223; (b) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 21; (c) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L.; Paraventi, R. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 331; (d) Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Paraventi, R.; Zanelli, A. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 407; (e) Mastragostino, M.; Paraventi, R.; Zanelli, A. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3167.
5. Naoi, K.; Suematsu, S.; Manago, A. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 420.
6. (a) Fusalba, F.; El Mehdi, N.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2743; (b) Fusalba, F.; Ho, H.A.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2581; (c) Fusalba, F.; Gouérec, P.; Villers, D.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 148, A1; (d) Soudan, P.; Lucas, P.; Ho, H.A.; Jobin, D.; Breau, L.; Bélanger, D. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 773; (e) Naudin, E.; El Mehdi, N.; Soucy, C.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 634; (f) Soudan, P.; Ho, H.A.; Breau, L.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, accepted for publication.
7. Bélanger, D.; Ren, X.; Davey, J.; Uribe, F.; Gottesfeld, J. *Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2923.
8. Löglund, M.; Dannetun, P.; Salaneck, W.R. in *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. 2nd Eds.; Marcel Dekker, **1998**, Chap. 23, 667-694.
9. Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Tan, K.L., in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Spectroscopy and Physical Properties*; Nalwa, H.S., Ed.; Wiley, New York, **1997**, Vol. 3; Chap. 3, 121-181.

10. Bach, C.C.G.; Reynolds, J.R., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13636.
11. Xing, K.Z.; Fahlman, M.; Lögdlund, M.; Berggren, M.; Inganäs, O.; Andersson, M.R.; Boman, M.; Stafström, S.; Iucci, G.; Bröms, P.; Johansson, N.; Salaneck, W.R., *Synth. Met.* **1996**, 80, 59.
12. Fabre, B.; Kanoufi, F.; Simonet, J., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 434, 225.
13. Aeiyaich, S.; Bazzaoui, E.A.; Lacaze, P.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 434, 153.
14. Ng, S.C.; Chan, H.S.O., Miao, P.; Tan, K.L. *Synth. Met.* **1997**, 90, 25.
15. Xing, K.Z.; Fahlman, M.; Chen, X.W.; Inganäs, O.; Salaneck, W.R. *Synth. Met.* **1997**, 89, 161.
16. Mangeney, C.; Lacroix, J.-C.; Chane-Ching, K.I.; Jouini, M.; Aeiyaich, S.; Lacaze, P.-C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2755.
17. Ryder, K.S.; Schweiger, L.F.; Glidle, A.; Cooper, J.M. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1785.
18. Khan, M.A.; Armes, S.P.; Perruchot, C.; Ouamara, H.; Chehimi, M.M.; Greaves, S.J.; Watts, J.F. *Langmuir* **2000**, 16, 4171.
19. Soudan, P.; Lucas, P.; Breau, L.; Bélanger, D., *Langmuir* **2000**, 16, 4362.
20. Ng, S.C.; Xu, J.M.; Chan, H.S.O. *Macromolecules* **2000**, 33, 7349.
21. Lachkar, A.; Selmani, A.; Sacher, E.; Leclerc, M.; Mokhliss, R. *Synth. Met.* **1994**, 66, 209.
22. Seung, H.Y.; Whitten, J.E. *Synth. Met.* **2000**, 114, 305.
23. Greczynski, G.; Kugler, T.; Salaneck, W.R. *Thin Solid Films* **1999**, 354, 129.
24. Sabbatini, L.; Malitesta, C.; De Giglio, E.; Losito, I.; Torsi, L.; Zambonin, P.G. *J. Electron Spect. Rel. Phenom.* **1999**, 100, 35.
25. Malitesta, C.; Losito, I.; Sabbatini, L.; Zambonin, P.G. *J. Electron Spect. Rel. Phenom.* **1998**, 97, 199.
26. Pud, A.A. *Synth. Met.* **1994**, 66, 1.
27. Bartelt, J. E.; Deakin, M. R.; Amatore, C.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2167.
28. Shiavon, G.; Sitran, S.; Zotti, G. *Synth. Met.* **1989**, 32, 209.
29. Zotti, G. *Synth. Met.* **1998**, 97, 267.

30. McCoy, C. H.; Lorkovic, I. M.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6934.
31. Liang, Y.; Paul, D.K.; Xie, Y.; Sherwood, P. M. A. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2276.
32. Sherwood, P.M.A., in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D.; Seah, M.P., Eds.; John Wiley and Sons, New York, **1983**, p. 446.
33. Wertheim, G.K.; Van Attedum, P.M.T.M.; Basu, S. *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1127.
34. Salaneck, W. R.; Erlandsson, R.; Prejza, J.; Lundstrom, I.; Inganas, O. *Synth. Met.* **1983**, 5, 125.
35. Lazzaroni, R.; Lögdlund, M.; Stafstrom, S.; Salaneck, W.R.; Bredas, J.L. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4433.
36. (a) Dannelun, P.; Lögdlund, M; Fredriksson, C.; Lazzaroni, R.; Fauquet, C.; Stafstrom, S.; Spangler, C. W.; Brédas, J. L. ; Salaneck, W. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 6765; (b) Fahlman, M.; Beljonne, D.; Lögdlund, M; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Bredas, J. L.; Salaneck, W. R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 327; (c) Fahlman, M.; Broms, P.; dos Santos, D. A.; Moratti, S. C.; Johansson, N.; Xing, K.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Bredas, J. L.; Salaneck, W. R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8167; (d) Dannelun, P.; Fahlman, M.; Fauquet, C.; Kaerijama, K.; Sonoda, Y.; Lazzaroni, R.; Bredas, J. L.; Salaneck, W. R. *Synth. Met.* **1994**, 67, 133; (e) Lögdlund, M; Dannelun, P.; Fredriksson, C.; Salaneck, W. R.; Bredas, J. L. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 16327.
37. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Chastain, J., Ed.; Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, **1992**.
38. Crooks, R.M.; Chyan, O.M.R.; Wrighton, M.S. *Chem. Mater.* **1989**, 1, 2.
39. Ofer, D.; Park, L.Y.; Schrock, R.R.; Wrighton, M.S. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 573.
40. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S. *Synth. Met.* **1995**, 72, 275.
41. Mastragostino, M.; Soddu, L. *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 463.

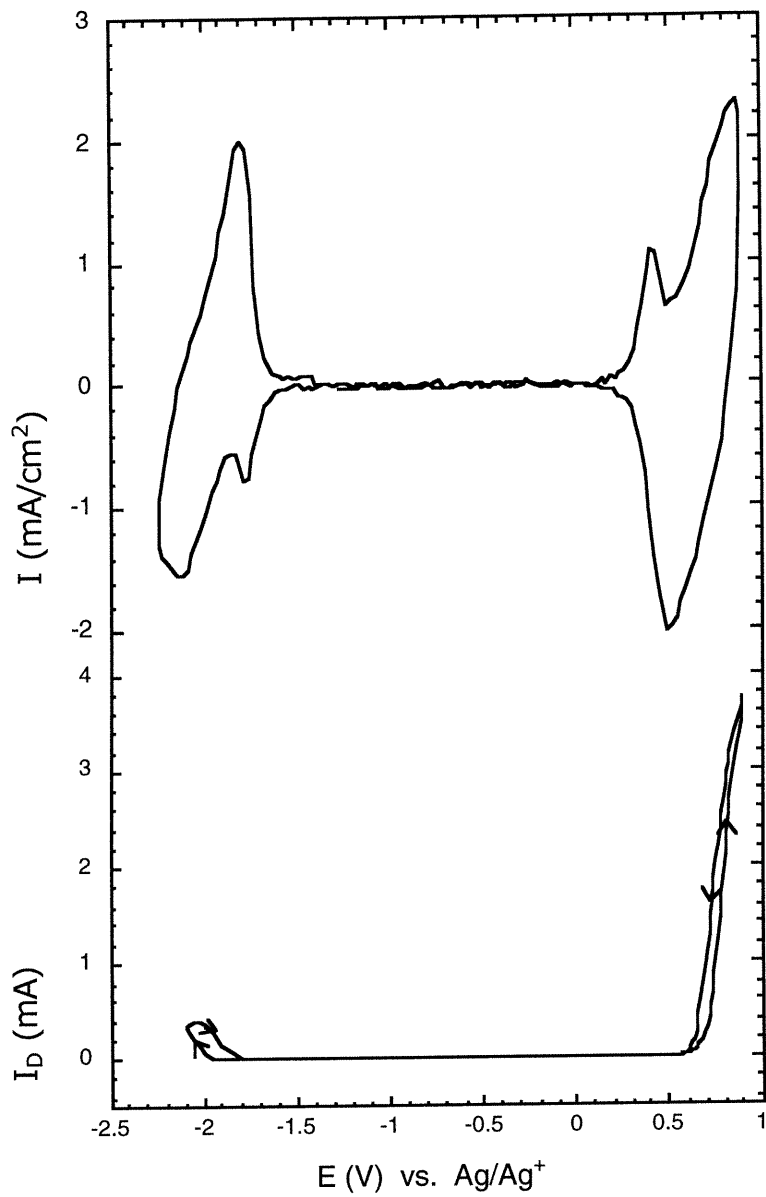
Table 1

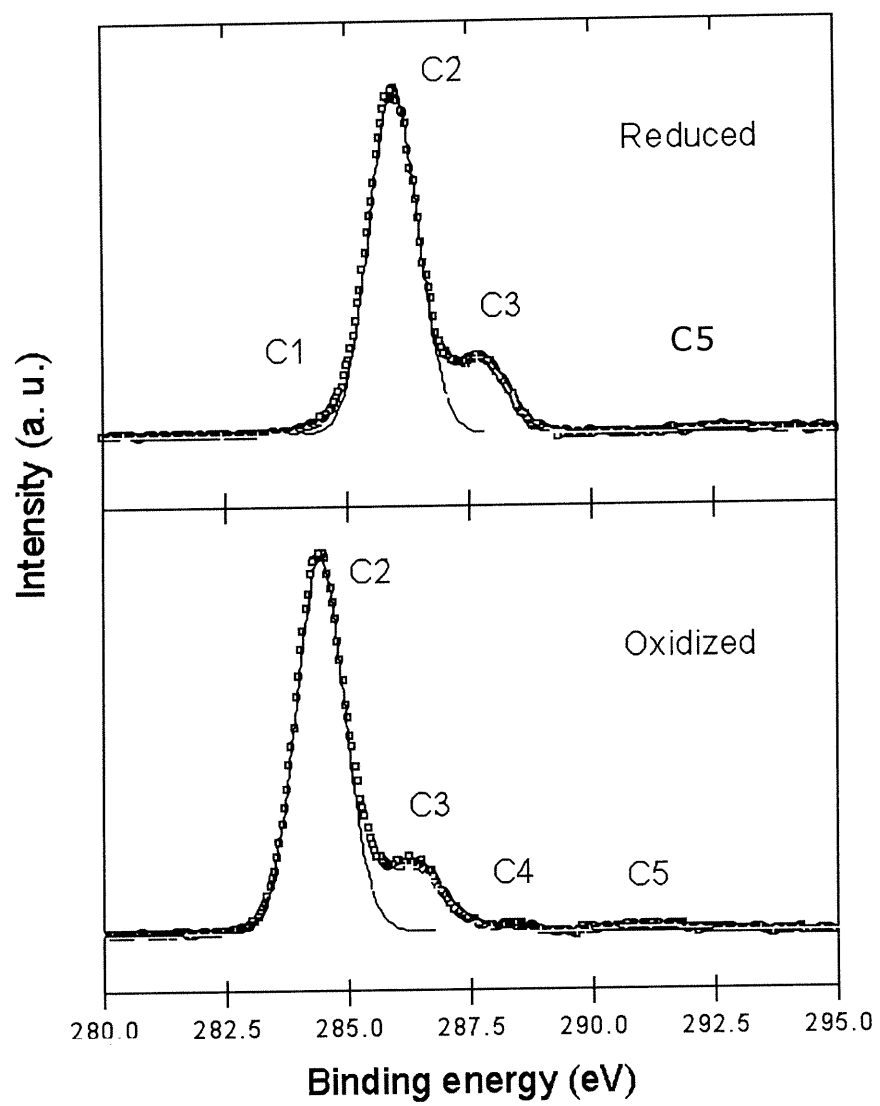
		Poly[3-(4-fluoropheny)thiophene] †					
		n-doped			p-doped		
		component 1	component 2	component 3	component 1	Component 2	Component 3
F 1s	x _c		691.3		689.7	691.4	
	w		1.4		1.5	1.4	
	mu		0.3		0.0	0.0	
C 1s	x _c	287.4	288.6	290.3		288.7	290.5
	w	1.2	1.2	1.3		1.2	1.7
	mu	0.0	0.0	0.0		0.1	0.0
S 2p _{3/2}	x _c	164.2	167.6			167.9	
	w	1.0	1.1			1.1	
	mu	0.0	0.0			0.0	
S 2p _{1/2}	x _c	165.5	168.9			169.1	
	w	1.0	1.0			1.0	
	mu	0.4	0.0			0.0	

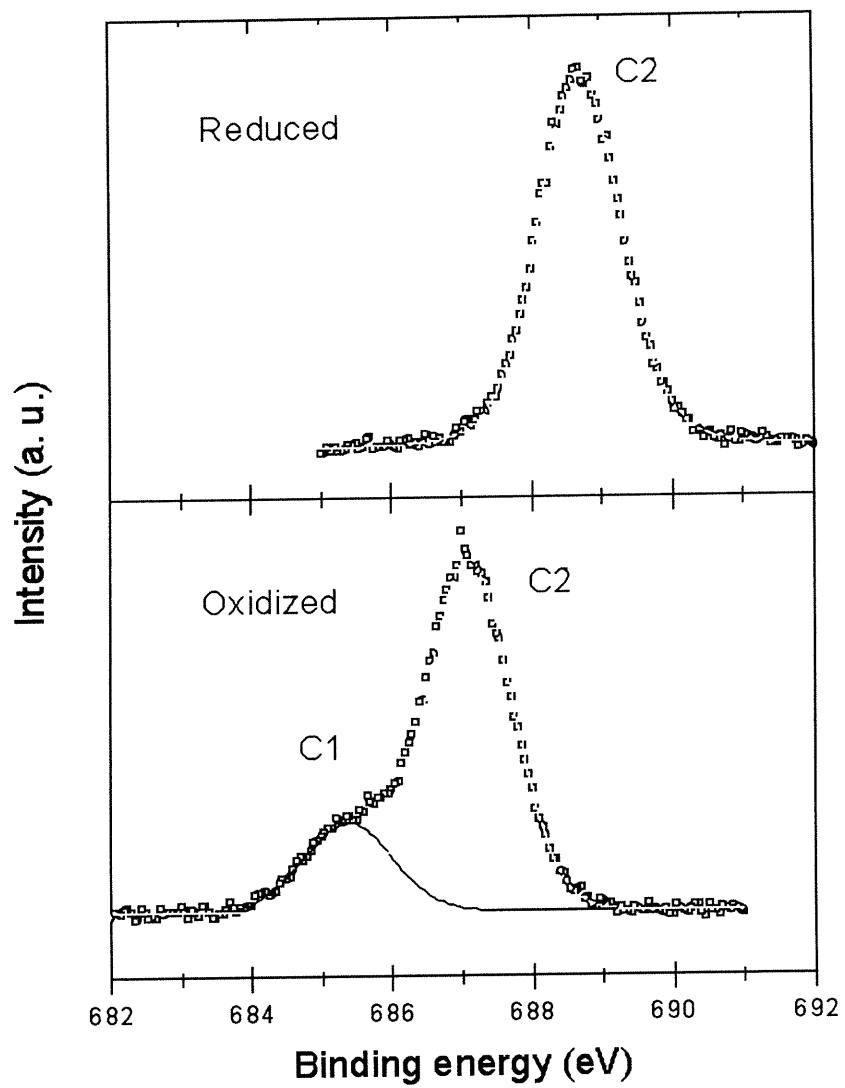
† The parameters used in the deconvolution procedure have the following meaning : x_c is the position of the peak, w is the width of the peak and mu indicates the relative proportion of gaussian and Lorentzian components (mu = 1 for pure gaussian and mu = 0 for pure Lorentzian). The absolute energy of the peak is given according to the relation E_{vac} = E_b + Φ_s , where Φ_s = 4.3 and 2.6 eV for p-doped and n-doped PFPT, respectively.

FIGURES CAPTIONS

- Fig. 1 Cyclic voltammogram of a PFPT-coated platinum plate electrode, grown galvanostatically at 5 mA/cm^2 for a charge of 100 mC/cm^2 , in $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$ at a scan rate of 50 mV/s ; I_d -potential for a drain voltage of 25 mV for a pair of closely spaced Pt band electrodes bridged with PFPT. Scan rate = 5 mV/s . Please note that the potential limit of the voltammogram for n-doping is more negative than for the I_d -potential plot due to the higher scan rate employed for the former which is needed to electrochemically address the polymer.
- Fig. 2 C $1s$ core level spectra of n- and p-doped PFPT. The spectrum with the energy referenced to the vacuum level is given as Supplementary Material.
- Fig. 3 F $1s$ core level spectra of n- and p-doped PFPT. The spectrum with the energy referenced to the vacuum level is given as Supplementary Material.
- Fig. 4 S $2p$ core level spectra of n- and p-doped PFPT. The spectrum with the energy referenced to the vacuum level is given as Supplementary Material.
- Fig. 5 Difference between the binding energy of the main component of the F $1s$, C $1s$ and S $2p$ core level peaks of PFPT as a function of their doping state : (1) reduced, PFPT-r; (2) oxidized, PFPT-o ; (3) reduced for the second time, PFPT-rr; and (4) oxidized for the second time, PFPT-oo.
- Fig. 6 High binding area of the C $1s$ and S $2p$ core level spectra of n- and p-doped PFPT. The zero binding energy refers to the position of the peak maximum of the major component of the corresponding core level spectrum (see Figures 2 and 4).

**FIGURE 1**

**FIGURE 2**

**FIGURE 3**

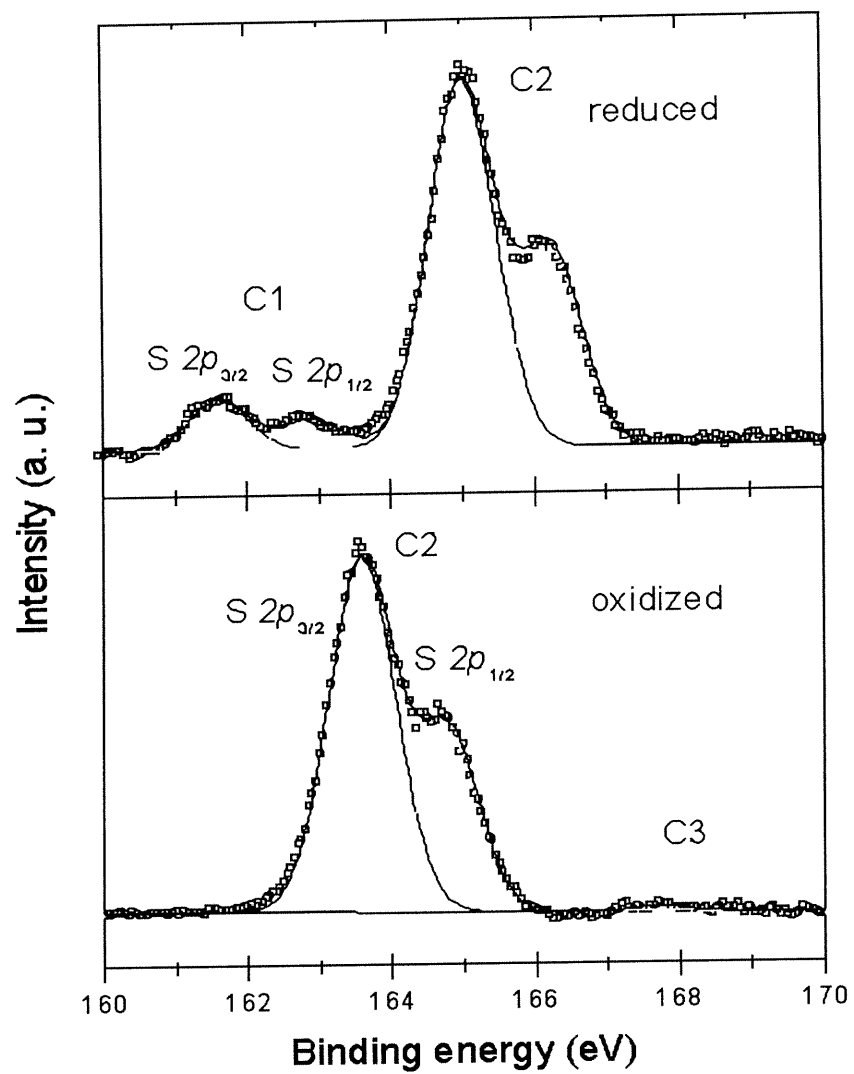


FIGURE 4

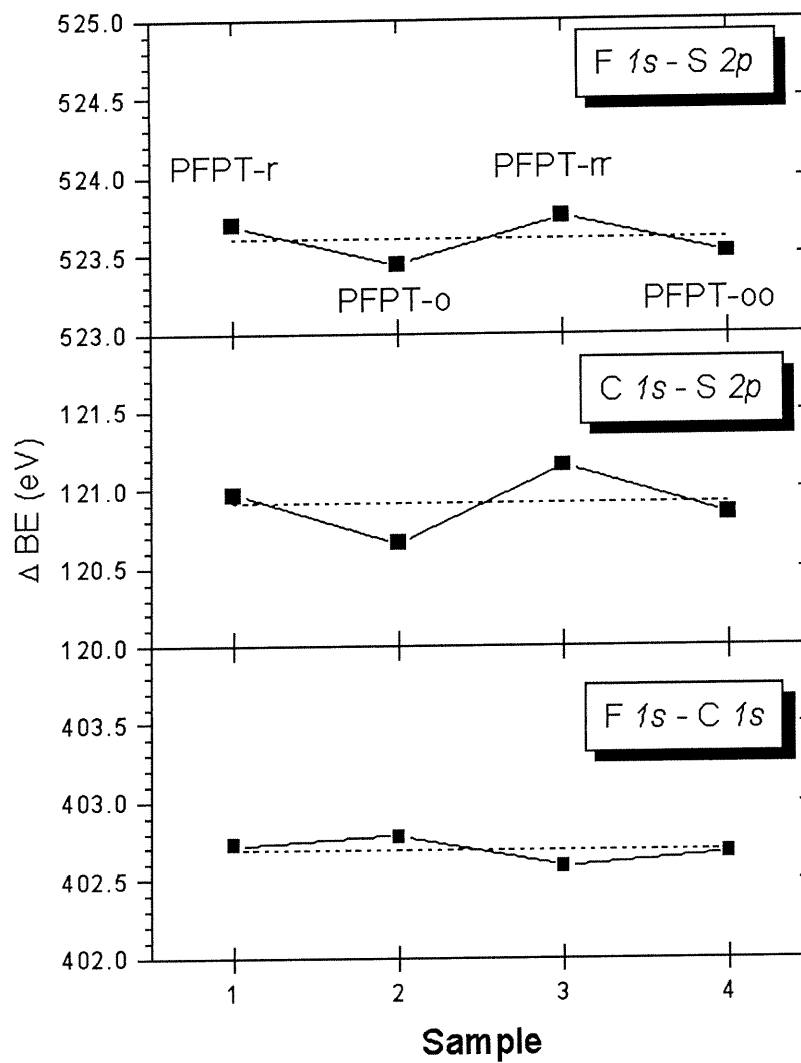
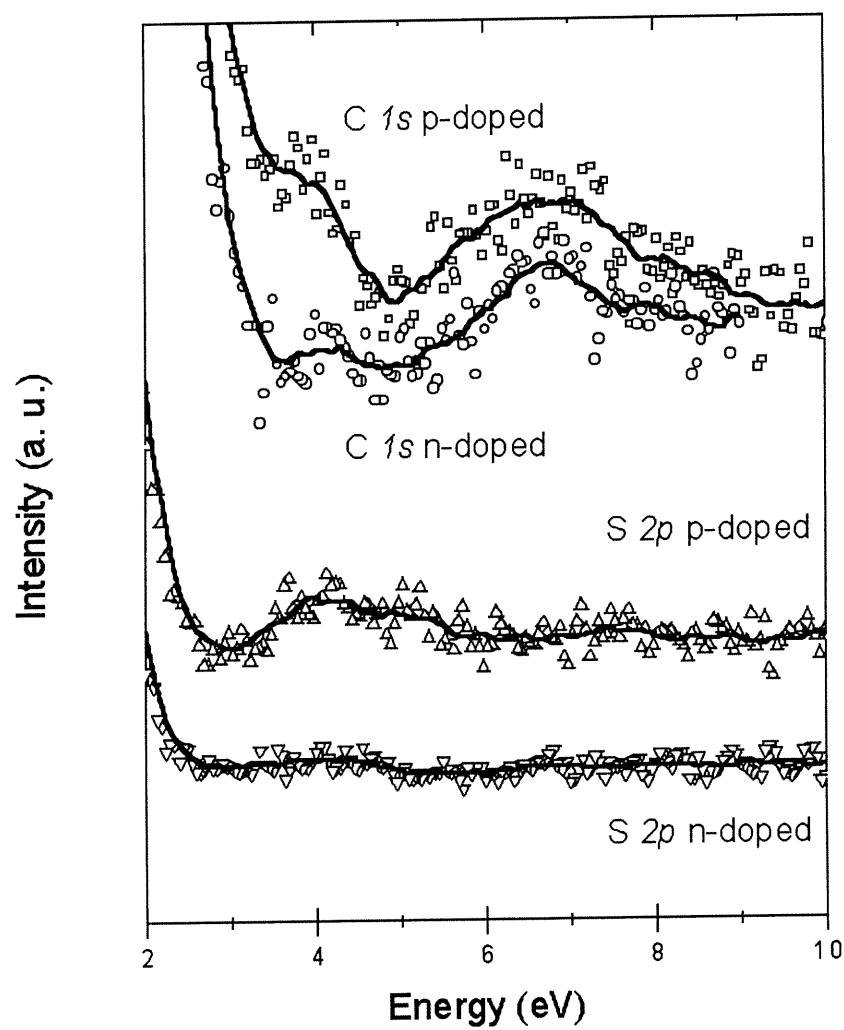


FIGURE 5

**FIGURE 6**

CHAPITRE V

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(3-(4-FLUOROPHENYL)THIOPHENE) IN PURE IONIC LIQUIDS

Les électrolytes supports liquides à température ambiante sont une autre alternative aux électrolytes usuels. Le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium (DMEITFSI) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-éthyl-2-méthyl-3-éthylimidazolium (DEMITFSI) sont utilisés avec le poly(3-(4-fluorophényle)thiophène) (PFPT), afin de déterminer s'il est possible d'obtenir un dopage-p et -n stable.

5.1 Résumé

Cet article porte sur l'électrodéposition du monomère 3-(4-fluorophényl)thiophène (FPT) sur électrode de platine, en utilisant comme électrolyte support les liquides ioniques ; 1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DMEITFSI) et 3-diéthyl-5-méthylimidazolium de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide (DEMTFSI). Le poly(3-(4-fluorophényl)thiophène) (PFPT) ainsi obtenu a été par la suite étudié par diverses méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et spectroscopique (spectroscopie du photoélectron-X). Cette étude a permis de mettre en évidence qu'il n'y a pas de différence majeure entre le PFPT électrodéposé avec les solutions électrolytiques ordinaires comme le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium dissout dans l'acétonitrile et les liquides

ioniques. La spectroscopie du photoélectron-X a permis de montrer l'insertion des anions lors du dopage-p et leur expulsion lors du dédopage. De même, l'insertion des cations lors du dopage-n et leur expulsion lors du dédopage-n, ont été mis en relief avec la même méthode.

[accepté dans **Journal of Physical Chemistry B**]

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(3-(4-FLUOROPHENYL)THIOPHENE) IN PURE IONIC LIQUIDS

Eric Naudin¹, Hoang Anh Ho², Livain Breau^{2a*} and Daniel Bélanger^{1b*}

1. Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec) Canada H3C 3P8
2. Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec) Canada H3C 3P8

*to whom correspondence should be addressed ; E-mail: [REDACTED]

[REDACTED]

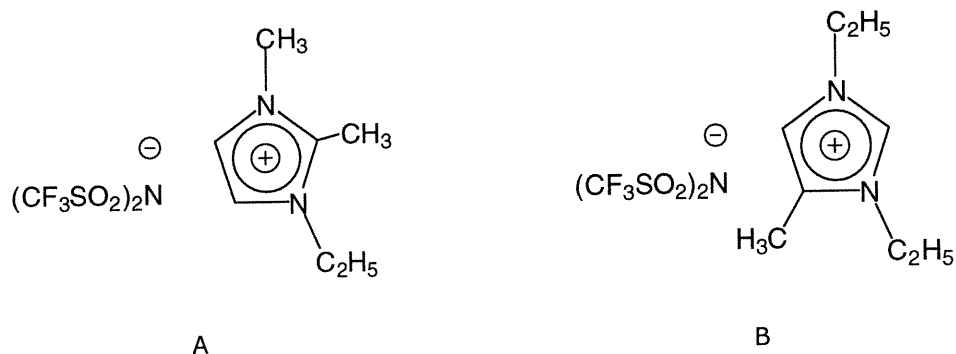
ABSTRACT

The electrochemical oxidation of 3-(4-fluorophenyl) thiophene (FPT) at a platinum electrode in pure 1-ethyl-2-methyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DMEITFSI and 1,3-ethyl-5-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DEMITFSI yielded an electroactive polymer. This polymer (PFPT) was similar to that prepared from common non aqueous media such as tetratethylammonium tetrafluoroborate/acetonitrile but it was characterized by slower ion insertion kinetics. A rapid loss of electroactivity of the polymer was observed upon cycling in pure ionic liquid and that, was attributed to gradual deswelling of the polymer. X-ray photoelectron spectroscopy measurements demonstrated that the doping processes of PFPT when cycled in pure ionic liquid were similar to those occurring in acetonitrile-based electrolyte and involved the incorporation of the anions (TFSI⁻) of the ionic liquid when the polymer was oxidized to the p-doped state. The expulsion of these anions and the incorporation of the ionic liquid cationic species were observed upon reduction of the polymer to the fully n-doped state.

INTRODUCTION

Conducting polymers are currently attracting significant interest worldwide due to their potential applications in energy storage devices, electrochromic devices and light emitting diodes [1, 2]. These polymers were prepared either by chemical or electrochemical polymerization. The electrochemical synthesis offers several advantages, including rapidity, simplicity, generation of polymer in the doped state and easy control of amount (film thickness) generated [3]. Despite these advantages, some drawbacks limit the application of this approach to all monomers. For instance, the monomer might be insoluble in the solvent or the resulting polymer is soluble rather than being generated at the electrode surface. Of course the later is critical if one objective is to grow a polymer on the electrode surface. Solvents such as water and acetonitrile have been commonly used for the electropolymerization of conjugated polymers [1]. On the other hand, these polymers have been also grown from less common media such as liquid ammonia [4] and chloroaluminate melts [5, 6].

Room temperature ionic liquids are becoming a solvent of choice for several chemical applications as they can replace classic organic solvents which may be too volatile and/or hazardous [7-16]. For example, they can be used as solvents for industrially important organic reaction such as regioselective alkylation [12], Friedal-Crafts acetylations [13] and biphasic hydrogenation [14]. Ionic liquids are also able media for the development of novel liquid-liquid extraction processes [7]. In addition, a new class of ionic liquids comprising substituted imidazolium cations and the bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide anion (Scheme I) (in place of the air unstable and undesirable AlCl_4^- anions) have been recently investigated for applications in various electrochemical systems because they are stable over a wide potential window [15, 16]. Thus, ionic liquid may become a solvent of choice for the electrochemical generation of conjugated polymers. As mentioned above, polypyrrole can be electrochemically grown from a pyrrole, $\text{AlCl}_3/\text{N-1-butylpyridinium}$ (or $\text{AlCl}_3/1\text{-methyl-(3-ethyl-imidazolium chloride)}$, solution [5, 6].



Scheme I. Structure of the ionic liquids;

- A. 1-ethyl-2-methyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DMEITFSI
- B. 1,3-ethyl-5-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DEMITFSI

In this paper, we wish to demonstrate the usefulness of two pure ionic liquids, 1-ethyl-2-methyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DMEITFSI and 1,3-ethyl-5-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl) amide, DEMITFSI as solvent and electrolyte with conducting polymer electrode such as poly(3-(4-fluorophenyl) thiophene) (PFPT). The latter has been studied in great detail in conventional non aqueous media based on acetonitrile as solvent [17-25]. In this work, the electropolymerization of PFPT in the aforementioned ionic liquids was investigated with the aim of determining the effect of the ionic liquid on the electropolymerization process. Some effect might be anticipated because the electropolymerization process involves electrogenerated cation radical as the reactive species and that several species (ions, solvent) might promote or interfere with the polymerization process. The resulting polymer was characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the ionic transport upon redox switching between the p- and n-doped states in pure ionic liquid was investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. The synthesis of 3-(4-fluorophenyl) thiophene, FPT [21], 1-ethyl-2-methyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, DMEITFSI [15, 26] and 1,3-diethyl-5-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide [15, 26] have been performed according to published procedures. Acetonitrile (HPLC grade) from Aldrich was used without further purification. Tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4) (Aldrich, 99%) was recrystallized three times from methanol and dried under vacuum at 140°C for 12 h prior to use.

Materials. A platinum disk (diam. = 1 mm) sealed inside a glass tube or epoxy and a platinum grid (area = 1 cm^2) were used as working and counter electrodes. The reference electrode was Ag/Ag^+ (10 mM AgNO_3 , 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate in acetonitrile). The electrode assembly for the in-situ conductivity measurements consists of two platinum band electrode ($3 \times 0.12\text{ mm}$ for each band) with interband spacing of $60\text{ }\mu\text{m}$ (Mylar films, Dupont) to be bridged by the deposited material [27-30]. The electrodes were polished with $0.05\text{ }\mu\text{m}$ alumina slurry (Buehler) and washed with water and cleaned ultrasonically before use.

Procedure and electrochemical measurements. All electrochemical measurements were performed in a glove box under a dry and N_2 atmosphere, in a closed three-electrode cell. Electrochemical impedance spectroscopy data were collected at various electrode potentials over a frequency range of $65\text{ kHz} - 0.05\text{ Hz}$ using a 10 mV amplitude sine-wave. The polymer electrode was polarized at the appropriate potential for about 60 s before the impedance measurements were taken in order to insure that the polymer film electrode had reached equilibrium.

X-ray photoelectron spectroscopy. For the XPS measurements, the polymers were removed from either the monomer/ionic liquid solution (for the as-grown polymer) or the pure ionic liquid (p- and n-doped) and rinsed thoroughly with CH_2Cl_2 . It is essential to rinse the polymer with this solvent due to the viscous nature and low vapor pressure of the ionic liquid which remained at the electrode surface because an XPS spectrum of the ionic liquid is recorded. Initial attempts to rinse the polymer with acetonitrile were unsuccessful as a significant amount of ionic liquid

remained at the polymer surface. The XPS data were obtained at room temperature and typically the operating pressure in the analysis chamber was below 1×10^{-9} torr. XPS spectra were recorded for various PFPT film-coated platinum electrodes after being freshly electrodeposited (as-grown), reduced at -2.07 V and oxidized at 0.8 V in pure ionic liquid. Survey scans in the range of 0 to 1000 eV were recorded at a pass energy of 100 eV with a step size of 1 eV. Core level spectra were obtained for C 1s, S 2p, F 1s and N 1s with a pass energy of 20 eV and a step size of 50 meV. Typically, one to four detailed scans were recorded. Curve fitting of the XPS data was carried out with Origin software (version 6.0). A semi-quantitative evaluation of relative atomic surface concentrations was obtained by considering their corresponding sensitivity factors: C 1s (1.0), S 2p_{1/2} (0.567), S 2p_{3/2} (1.11), F 1s (4.43) and N 1s (1.8). The binding energies were corrected for surface charging by referencing them to the designated hydrocarbon C 1s binding energy at 284.5 eV. Although, the deconvolution of the XPS core level spectra is not straightforward, it could be performed with good confidence by considering that TFSI⁻ has a contribution to the N 1s, S 2p and F 1s spectra. Thus, it is possible to evaluate the contribution of the residual ionic liquid and consequently the ionic content (as dopant ions) of the p- and n-doped PFPT.

Electropolymerization and electrochemical characterization. The polymer films were grown on a platinum electrode from a solution containing 0.17 M of 3-(4-fluorophenyl)thiophene (FPT) in pure DMEITFSI (or DEMITFSI) ionic liquid and 0.17 M FPT in 1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile. The electropolymerization was performed galvanostatically at current densities of 1 to 12.7 mA/cm². The films were then washed (with pure ionic liquid or acetonitrile) in order to remove any soluble species from the film and cycled in a monomer free solution of a pure ionic liquid or 1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile.

The in-situ conductivity measurements were performed by measuring the drain current, I_D , flowing between the two Pt band electrodes when a drain voltage of 25 mV is applied between them and at various electrode potentials by scanning the potential at 5 mV/s. Since the geometry (distance between electrodes and film thickness) is not very well characterized, only the I_D -potential curves are reported.

Equipment. Cyclic voltammetric studies were performed using a potentiostat (model 1287 Solartron Electrochemical Interface) coupled to a PC with Corrware Software for Windows (Scribner Associates, version 2.1b). Electrochemical impedance measurements were performed with a model 1255 Solartron Frequency Response Analyser coupled to a model 1287 Solartron Electrochemical Interface. Data were collected and analyzed using a PC and Zplot Software for Windows (Scribner Associates, version 2.1b). X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, measurements were performed with a VG Escalab 220i-XL system equipped with an hemispherical analyzer and an Al anode (K_{α} X-rays at 1486.6 eV) at 10 kV and approximately 15 mA. The morphology of the deposited films was observed by scanning electron microscopy, SEM, using a Hitachi model S-5300 microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical polymerization. Figure 1 shows the cyclic voltammograms at a scan rate of 100 mV/s for a platinum electrode in a 0.17 M FPT solution in pure ionic liquid (DMEITFSI). The first cycle is characterized by an irreversible anodic and a cathodic wave at 1.28 and 0.42 V, respectively. The anodic wave is attributed to the oxidation of FPT to its cation radical. Alternately, PFPT can be deposited galvanostatically from the same solution and also with other ionic liquid (DEMITFSI) as solvent. When PFPT was deposited at current density 12.7 mA/cm², a constant potential of 1.16 and 1.22 V was maintained during polymer formation in DMEITFSI and DEMITFSI, respectively (Table I). The oxidation of FPT in ionic liquid occurs at more positive potential relative to other solvents (propylene carbonate and acetonitrile) containing electrolytes salt such tetraethylammonium tetrafluoroborate and tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate [20, 22]. For instance, polymerization potentials of 0.98 V [20] and 1.1 V [22] have been reported for FPT in propylene carbonate and acetonitrile, respectively. The higher oxidation potential in ionic liquids reflects the fact that the cation radical is much less stabilized in these media. Clearly, the solvent (acetonitrile and propylene carbonate) can play a significant role in the stabilization of the cation radical and these observations suggest that different polymers may be grown from acetonitrile and pure ionic liquid media. The cathodic

wave at 0.42 V on the first scan refers to the reduction of polymer being deposited at the electrode surface on the forward scan. On subsequent scans, the increase of both the anodic (0.70 V) and cathodic (0.31 V) waves confirms the growth of polymer at the electrode surface. A significant peak potential separation is noticeable between the anodic and cathodic peak upon polymer growth and this feature will be discussed below.

Scanning electron microscopy. SEM. Photomicrographs of PFPT grown in the presence of the two ionic liquids are shown in Figure 2. Both films appear fairly smooth and clearly, the polymer is not very porous. This might be a drawback for use of such PFPT as electrode material that typically involves movement of ions in and out of the polymer during redox switching. This aspect will be discussed further below.

Cyclic voltammetry of PFPT. Figure 3 (curve - - -) depicts the cyclic voltammogram of PFPT (deposited charge = 200 mC/cm²) in pure DMEITFSI ionic liquid at a scan rate of 100 mV/s. It is characterized by two sets of redox waves centered at about 0.56 V for p-doping and at -1.92 V for n-doping. The data of Table I suggest that the kinetics of the redox processes for a PFPT film electrode grown from a pure ionic liquid solution are more sluggish in an ionic liquid relative to an electrolyte such as Et₄NBF₄/acetonitrile. This is evidenced by the larger anodic and cathodic peak potential separation for the p-doping and p-dedoping waves of 0.41 V in DMEITFSI ionic liquid compared to 0.09 V in Et₄NBF₄/acetonitrile. A similar trend can be observed for the n-doping redox waves. The uncompensated solution resistance contributes also to the larger potential peak separation found in the presence of the ionic liquid but cannot solely explain the observed difference. It should be noted that the ionic conductivity of the pure ionic liquids is smaller than that of the 1 M Et₄NBF₄/acetonitrile solution. Specific conductivity in the range of 3.2 and 6.6 mS/cm were reported for DMEITFSI and DEMITFSI [15] in comparison to 43 mS/cm for 1 M Et₄NBF₄/acetonitrile [31]. In addition, a well-defined n-doping wave cannot be obtained albeit an n-dedoping wave is observed in ionic liquid. It should be mentioned that the negative limit of -2.1 V should not be exceeded, otherwise no n-dedoping wave is observed. This is due to the fact that the n-doping wave overlaps with the onset of irreversible degradation of the ionic liquid [15]. In the

case of the PFPT film grown and cycled in pure DEMITFSI, the cyclic voltammogram of Figure 3 (curve —) exhibits an anodic peak at slightly more positive potential (0.88 V) than when DMEITFSI is used. Hence the effect of the cations is observed despite that the TFSI⁻ anions should be mostly involved in the charge compensation of as-grown PFPT and during the redox cycling in the p-doped state. Clearly, the charge compensation mechanism is more complex and perhaps might involve cationic species. Despite these differences and limitations, an electroactive PFPT film electrode can be clearly grown and cycled in neat ionic liquid. This is in agreement with previous reports dealing with polypyrrole in chloroaluminate melts [5, 6]. However, the kinetics of switching of this polypyrrole film was reportedly faster in the molten salt than in a conventional acetonitrile-based solution. The difference was explained by higher porosity and a loss of permselectivity of the polymer in the ionic liquid. On the contrary, our data which suggest slower kinetics in ionic liquids are in agreement with the more compact polymer as observed by SEM photomicrographs (see Figure 2).

It is also interesting to compare the voltammetric charge (evaluated by integration of the voltammetric waves) and the doping level (charge being stored by repeated monomer unit) of PFPT, grown from pure ionic liquid solution when cycled in ionic liquid and in Et₄NBF₄/acetonitrile (Table I). The voltammetric charge and the doping levels are comparable in some instances but some noticeable differences can be observed. The observation of similar doping levels is surprising since higher values were expected in Et₄NBF₄/acetonitrile owing to an expected better swelling of the polymer in the presence of acetonitrile as solvent. The lower n-doping level in DMEITFSI and p-doping level in DEMITFSI stem primarily from the potential limit that was selected for the cyclic voltammetry experiment that does not allow for the complete redox switching of the polymer. As indicated above, this is related to the slower ion transport kinetics and poorer swelling of the polymer in the presence of the ionic liquid that translates into a shift of the anodic wave, poor reversibility of the n-doping process and poorer cyclability (see below). On the other hand and as expected, it will be shown below that faster kinetics were observed for a thinner PFPT film electrode.

The cyclability of PFPT in pure ionic liquid was investigated by cyclic voltammetry at 100 mV/s over the complete range of electroactivity of both the n-

and p-doped states of the polymer. A rapid loss of electroactivity was observed and more than 75 % of the initial voltammetric charge was lost after only 50 cycles. In this case, the deswelling (loss of ionic liquid from the film) of the PFPT film in pure ionic liquid upon cycling leads to a loss of electroactivity. In comparison, the loss of voltammetric charge over 50 cycles is negligible in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$. Swelling of the polymer is required to allow facile and fast transport of ionic species in and out of the polymer during its potential cycling. As mentioned above, anion ingress is occurring during p-doping and expulsion during p-dedoping and alternately cations are inserted upon n-doping and expelled upon n-dedoping. In the case of the ionic liquid, the loss of electroactivity could be also due to ion trapping during the dedoping process. This phenomenon is clearly demonstrated in Fig. 3 and Table I by the significant charge imbalance between the n-doping and n-dedoping charges for the DEMITFSI ionic liquid.

Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS. Complex plane impedance plots for PFPT-coated platinum electrode in pure DMEITFSI are shown in Figure 4 for the p and n-doping states. Impedance plots for electrode potential of 0.8 and 0.9 V are characterized by a high frequency straight line with a 45° angle (Warburg-type region) and a nearly vertical line (90°) at low frequency. A similar impedance plot was recorded for PFPT at - 1.7 V and is in agreement with those reported for conducting polymers in their conducting (either p- or n-doped) states. On the other hand, at more negative potential (eg. - 2.1 V) a semicircle appeared at high frequencies in addition to the features mentioned above at lower frequencies. This high frequency semicircle indicates that an interfacial charge transfer process has become slow [32-35]. The same trend was observed with PFPT-coated platinum electrodes in the other pure ionic liquid, DEMITFSI.

The low frequency capacitance of the polymer electrode can be evaluated from the impedance data from the slope of a plot of the imaginary component of the impedance, at low frequency, as a function of the reciprocal of the frequency [21, 22, 34-36] and are presented in Table II. The capacitance values are similar for DMEITFSI and DEMITFSI and are in the average of 15 mF/cm^2 . These values compare well with those previously reported for PFPT in acetonitrile-based electrolyte [22] and for other conducting polymers [37].

The high frequency real axis intercept R_{high} , the low frequency limiting real impedance R_{low} (in the absence of a high frequency semicircle) and the solution resistance, R_s were evaluated and used for the determination of the ionic, R_{ion} , and electronic, R_e , resistances with the corresponding equations (1 and 2) of the transmission line model [21, 33]:

$$\frac{1}{R_{High} - R_s} = \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ion}} \quad (1)$$

$$3(R_{Low} - R_s) = R_{ion} + R_e \quad (2)$$

The electronic and ionic resistances extracted from the impedance data are included in Table II for the PFPT-coated in platinum in DMEITFSI and DEMITFSI. Table II clearly indicates smaller ionic resistances for the p-doped state relative to the n-doped PFPT. A similar difference has been already observed for other polythiophene derivatives [21, 22]. This is attributed to the slower transport of cations ($DMEI^+$ and $MDEI^+$) during the n-doping process relatively to the anion ($(CF_3SO_2)_2N^-$) in the p-doped polymer. Furthermore, these ionic resistances for the p-doped state are slightly higher than those previously reported for PFPT in Et_4NBF_4 /acetonitrile [21]. This seems to demonstrate a slower transport of anions ($(CF_3SO_2)_2N^-$) and cations ($DMEI^+$, $MDEI^+$) in the polymer in the presence of the ionic liquids as electrolyte compared to the Et_4NBF_4 /acetonitrile electrolyte. This might be due to the more compact film generated in the ionic liquid. In addition, the lower conductivity of the ionic liquid relative to the acetonitrile-based electrolyte also contributes to these lower values since it was previously demonstrated that the ionic conductivity of a conducting polymer is proportional to the solution conductivity [38]. On the other hand, Table II shows a smaller electronic resistance for p-doped PFPT relative to the n-doped state but no significant difference between the two ionic liquids. In a previous study with PFPT with acetonitrile as solvent, the limiting case for a highly conducting state with $R_e \ll R_I$ was considered and only the ionic resistance was computed [21, 22]. However, the impedance data for PFPT in ionic liquids show a shift of the high frequency

intercept (between 0.7 and 0.9 V and - 1.8 and - 2 V) that is consistent with a variation of both the electronic and ionic resistances. Nevertheless, some caution is needed for the analysis of these R_e and R_I values since they are subjected to significant uncertainties which are linked to the solution resistance values that were used for the calculation. This was clearly demonstrated in a recent study with PCDT [35]. Nonetheless, the higher conductivity for the p-doped state relative to the n-doped form is in agreement with literature data and will be confirmed below by the in-situ conductivity measurements.

In situ conductivity measurements of PFPT films (deposited charge 1.3 mC/cm²) were performed in the pure ionic liquids. Figure 5 reports the variation of the drain current, I_D (which is proportional to the electronic conductivity) as a function of electrode potential together with the corresponding cyclic voltammograms. Firstly, the cyclic voltammograms are similar to those reported above in Figure 2 but a smaller peak potential separation is observed due to the thinner polymer films and the slower scan rate. Secondly, the I_D -E curves are characterized by a sigmoidal shape and an increase of I_D occurs at the onset of doping processes; the latter being indicated by the increase of the current of the cyclic voltammogram. The drain current or the electronic conductivity for the p-doped state is about an order of magnitude higher than for the n-doped state. The trend is in qualitative agreement with the impedance data albeit the ratio between the electronic conductivity of the p- and n-doped states computed from the I_D -E data is somewhat higher. Finally, the electronic conductivity in the presence of Et₄NBF₄/acetonitrile [39] is also slightly higher than with the ionic liquids.

X-ray photoelectron spectroscopy, XPS. XPS is a powerful tool to characterize the electronic properties of conducting polymers and the chemical (ionic) surface composition of conducting polymers. In this work, XPS was used to characterize as-grown PFPT and PFPT in both the p- and n-doped states when a pure ionic liquid was used as electrolyte. The XPS survey spectrum (Supplementary Material, Chapitre 10) of the as-grown PFPT shows the characteristic C 1s (285 eV), S 2p (165 eV), S 2s (230 eV) and F 1s (685 eV) peaks of the polythiophene derivative. The as-grown polymer is obtained in the oxidized (p-doped) state and the expected presence of TFSI⁻ as dopant gives rise to the N 1s peak at 400 eV and these anionic species contribute also to the S 2p, S 2s and F 1s peaks.

Similar spectra were recorded for PFPT in the p- and n-doped states although some differences are evident. These differences will be more clearly detected and analyzed further with the aid of the core level spectra below.

Figures 6-9 depict the C 1s, F 1s, N 1s and S 2p core level spectra, respectively, for the as-grown PFPT and both the p- and n-doped polymers. The spectra for the as-grown and the p-doped PFPT are very similar but differ significantly from those of the n-doped polymer. These spectra are complicated by the presence of common atoms in both the polymer backbone, the cationic and anionic species of the ionic liquid. For example, N is found in both ionic species whereas F is present in the polymer and the anions. In addition, some residual ionic liquid is always present even though that the polymer electrode is thoroughly rinsed with dichloromethane. Nonetheless, it will be demonstrated below that a careful analysis of the XPS data allow for the determination of the surface composition of the PFPT electrode. A qualitative description of the core level spectra will be initially presented and will be followed by a more quantitative analysis of the data. The deconvolution results can be found in the Supplementary Material (Chapitre 10).

The C 1s core level spectra show the characteristic C 1s peak at 284.5 eV, a second peak at 286.3 eV and a third one at 292.0 eV (Figure 6). The latter is clearly observed for the as-grown and the p-doped polymers and is attributed to the carbon atoms that are bonded to fluorine of the TFSI⁻ anions. This is consistent with the fact that TFSI⁻ anions act as dopant for the oxidized PFPT.

The F 1s spectra of the as-grown and p-doped PFPT shown in Figure 7 can be fitted with three components that are attributed to the fluorinated polymer at 687.2 eV, the TFSI⁻ doping anions at 688.2 eV and the residual ionic liquid (DMEITFSI) at 688.7 eV. The second peak is absent for the n-doped PFPT. Qualitatively, this is consistent with the incorporation of TFSI⁻ in the p-doped polymer and its expulsion in the n-doped form.

The N 1s spectra show two major peaks that can be deconvoluted with three components (Figure 8). The peak at lower binding energy is related to the TFSI⁻ anions and the one at higher binding energy is attributed to the DMEI⁺ cations. The low binding energy peak requires two components for the as-grown

and p-doped polymers whereas the same is true for the high binding energy peak for the n-doped PFPT. The core level spectra of the as-grown and oxidized PFPT should have only one N 1s component that would be related to the presence of TFSI⁻ doping anions. The additional pair of peaks for DMEI⁺ and TFSI⁻ with a 2:1 ratio (two N in DMEI⁺ and one N in TFSI⁻) is explained by the presence of residual ionic liquid in the polymer or at the polymer surface. The N 1s spectrum of the n-doped PFPT also shows a peak at 401.5 eV that is linked to the presence of the DMEI⁺ doping cations. The presence of some residual ionic liquid in the n-doped film is indicated by the doublet at 398.7 and 400.8 eV. This represents a slight shift to lower binding energies in comparison to the as-grown and oxidized films. A similar shift of the F 1s component of the ionic liquid to lower binding energy was also noticed for the n-doped film. The reasons for this shift are not clear for the moment and require further investigation.

The S 2p core level spectra shown in Figure 9 show two sets of doublets. The first one at low binding energy is attributed to the sulfur of the thiophene whereas the one at higher binding energy represents the contribution of the TFSI⁻ anions. In the case of the n-doped PFPT, the high binding energy component is very weak in agreement with an absence of TFSI⁻ anions in the n-doped material except for some residual ionic liquid. Firstly, the low binding energy envelope can be fitted with two pairs of doublets. In the case of the as-grown and p-doped PFPT, a low binding energy doublet with binding energies of 163.5 and 164.6 eV with a 2:1 ratio is attributed to the neutral sulfur atoms of PFPT. A second doublet at 165.3 and 166.2 eV is assigned to the oxidized sulfur. In the case of the n-doped PFPT, the later is not observed but instead a low binding energy doublet with binding energies of 162.6 and 163.3 eV is detected. This doublet is attributed to negatively charged sulfur atoms of the n-doped polymer. A similar doublet for negatively charged sulfur atoms was recently observed for polycyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-one, PCDT, [35] and PFPT [39] when these polythiophene derivatives were reduced in Et₄NBF₄/acetonitrile. However, in the latter cases the low binding energy components were observed at lower values (160.1 and 161.4 eV). The difference might be attributed to a spontaneous dedoping [41] of PFPT in ionic liquids. Alternatively, it seems more plausible to assume that the interaction between the negatively charged and solvated polymer with solvated cations differs from those between the polymer and the cations in the ionic liquid.

Indeed, the higher charge delocalization on the DEMI⁺ and MDEI⁺ cations should give rise to a S 2p doublet at slightly higher binding energies as compared with the Et₄N⁺ cations. Secondly, the S 2p component at higher binding energy can be fitted into two pairs of doublets; the one at lower binding energies (S 2p_{3/2} at 169.1 eV and S 2p_{1/2} at 169.9 eV) is attributed to the TFSI⁻ dopant anions and that at higher energy is related to the TFSI⁻ anions of the residual ionic liquid.

The surface doping level of the polymers can be evaluated with the XPS data [39, 41, 42] and are given in Table III. The doping level of the as-grown and oxidized PFPT is about 0.2 whereas that of the n-doped PFPT is smaller at about 0.1. The doping level can be obtained from the positively or negatively charged fraction of the S 2p envelope of the thiophene units (eg. low binding energy peak). For example, in the case of the p-doped PFPT values of 0.2 and 0.24 are obtained with the S 2p data by taking the S_{PFPT}^+/S_{PFPT} and S_{TFSI^-}/S_{PFPT} ratios, respectively. In addition, the presence of different atoms in the dopant ions provide alternative ways for the evaluation of the doping level. Table III shows that the various approaches that have been used to evaluate the doping level yielded similar values with one exception for the as-grown polymer. For the p-doped PFPT, the doping level can be obtained from the N 1s/S 2p ratio (0.20) by taking the ratio of the N 1s contribution of the TFSI⁻ dopant and the total S 2p envelope of PFPT. The ratio of the F 1s component of the TFSI⁻ dopant to that of the F 1s component of PFPT also yield the doping level (0.21 in Table III) by assuming the presence of 6 fluorine atoms for the anions. In the case of the n-doped PFPT, the agreement between the various methods is very good. These doping levels are determined from the appropriate ratios of the contributions of: the negatively charged S 2p fraction of PFPT and total PFPT contribution to the S 2p envelope and that of the N 1s of DMEI⁺ and F 1s of PFPT.

The presence of residual ionic liquid in the films was confirmed by the XPS data. Previous studies have shown that as-grown and electrochemically cycled conducting polymers may contain a high concentration of additional electrolyte [43]. Presumably the same phenomenon can occur for PFPT cycled in ionic liquids but the extent of salt inclusion arising solely from a similar mechanism is difficult to assess due to the viscous nature of the ionic liquid which make it difficult to remove completely from the polymer surface by rinsing.

CONCLUSION

It is clear from the data presented here that PFPT can be grown and cycled in pure ionic liquids. The electrochemical behavior reported here is very similar to that observed in common non-aqueous electrolyte (eg. tetraalkylammonium salt in acetonitrile). However, the kinetics of the redox processes are slightly slower and the polymer is less stable upon repeated potential cycling. These differences are attributed to a less swollen PFPT film in ionic liquids. X-ray photoelectron spectroscopy measurements revealed that the surface composition of PFPT can be modulated by potential cycling. The oxidized PFPT is charge compensated by anions of the ionic liquid whereas the n-doped form is neutralized by cations of the ionic liquid. This is in agreement with the accepted model of conducting polymer doping. However, the XPS analysis is complicated by the fact that it is difficult to remove excess ionic liquid from the film surface by rinsing due to their high viscosity and low vapor pressure.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada through a strategic grant (to L.B. and D.B.) and an equipment grant for an XPS spectrometer (to D.B. and nine others). The financial contribution of UQAM is also acknowledged. We thank R.Mineau from UQAM (Département des Sciences de la Terre) for the SEM analysis. E. N. acknowledged the "Département de Chimie de l'UQAM" for a fellowship.

REFERENCES

1. Handbook of Conducting Polymers; T. Skotheim, R. L. Elsembaumer, J. R. Reynolds, 2nd Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998.
2. Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers: Transport, Photophysics and Applications; H. S. Nalwa; Wiley, New York, vol. 4, 1998.
3. Roncali, J. J. *Mater. Chem.* 1999, 9, 1875.
4. Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; tsintavis, C. *New. J. Chem.* 1988, 12, 181.
5. Pickup, P. G.; Osteryoung, R. A. *J. Electroanal. Chem.* 1985, 195, 323.
6. Pickup, P. G.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2294.
7. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 1765.
8. Kelley, C.S.; Carlin, R.T. *J. Electrochem.Soc.* 1993, 140, 1607.
9. Yu, C.L.; Winnick, J.; Kohl, P.A. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 139, 699.
10. Fung, Y.S.; Chau, S. M. *J. Appl. Electrochem.* 1993, 23, 346.
11. Fuller, J.; Carlin, R.T.; De Long, H.C.; Haworth, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 299.
12. Earle, M.J.; McCormac, P.M.; Seddon, K.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 2245.
13. Adams, C.J.; Earle, M.J.; Roberts, G.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 2097.
14. Welton, T. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071.
15. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168.
16. McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 1687.
17. Sarker, H.; Gofer, Y.; Killiam, J. G.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *Synth. Met.* 1999, 88, 179.
18. Gofer, Y.; Killiam, J. G.; Sarkeer, H.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 443, 103.
19. Killiam, J. G.; Gofer, Y.; Sarker, H.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1075.

20. Sarker, H.; Gofer, Y.; Killian, J. G.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. *Synth. Met.* 1998, 97, 1.
21. Guerrero, D. J.; Ren, X.; Ferraris, J. P. *Chem. Mater.* 1994, 6, 1437.
22. Ferraris, J. P.; Eissa, M. M.; Brotherston, I. D.; Loveday, D. C.; Moxey, A. A. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 459, 57.
23. Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F. *J. Power Sources* 1999, 80, 142.
24. Ferraris, J. P.; Eissa, M. M.; Brotherston, I. D.; Loveday, D. C. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3528.
25. Soudan, P.; Lucas, P.; Breau, L.; Bélanger, D. *Langmuir*, 2000, 16, 4362.
26. Lucas, P.; Mehdi, N. El; Ho, H. A.; Bélanger, D.; Breau, L. *Synthesis*, 2000, 9 1253.
27. Bartelt, J. E.; Deakin, M. R.; Amatore, C.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2167.
28. Shiavon, G.; Sitran, S.; Zotti, G. *Synth. Met.* 1989, 32, 209.
29. Zotti, G. *Synth. Met.* 1998, 97, 267.
30. McCoy, C. H.; Lorkovic, I. M.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6934.
31. Naudin, E. Caractérisation physico-chimique des composants d'une supercapacité électrochimique à base de polymères conducteurs, Université de Montréal, Canada, in preparation.
32. Albery, W. J.; Elliott, C. M.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem.* 1990, 15, 288.
33. Pickup, P. G. J. *Chem. Soc. Faraday. Trans.* 1994, 90, 1115.
34. Ren, X.; Pickup, P. G. J. *Electroanal. Chem.* 1997, 420, 251.
35. Fusalba, F.; Mehdi, N. El; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* 1999, 11, 2743.
36. Fusalba, F.; Ho, H. A.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* 2000, 12, 2581.
37. Garcia, B.; Fusalba, F.; Bélanger, D. *Can. J. Chem.* 1997, 75 1536.
38. Ren, X.; Pickup, P.G. *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 2102.
39. Naudin, E.; Dabo, P.; Guay, D.; Bélanger, D. in preparation.

40. Levi, M.D.; Gofer, Y.; Aurbach, D.; Lapkowski, M.; Vieil, E.; Serose, J. J. *Electrochem. Soc.* 2000, 147, 1096.
41. Fusalba, F.; Bélanger, D. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 9044.
42. G. Bach, C. M.; Reynolds, J. R. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 13636.
43. Duffitt, G. L.; Pickup, P. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990, 88, 1417.

Table I: Voltammetric cyclic data for FPT and PFPT in pure ionic liquids and 1 M Et₄NBF₄/acetonitrile.

Electrolyte	E _{pa} (V)	E _{gal} (V)	E _{p⁺/p⁻} (V)	E _{n⁺/n⁻} (V)	Q _{n⁺/Q_{n⁻} (mC/cm²)}	Q _{p⁺/Q_{p⁻} (mC/cm²)}	x _p /x _n
DMEITFSI	1.28	1.16	0.77/0.36	-2.1/-1.74	17.2/10.4	28.1/27.9	0.33/0.11
DEMITFSI	1.29	1.22	0.88/0.55	-2.02/-1.7	3.3/16.2	10.3/15.7	0.11/0.18
1 M Et ₄ NBF ₄ / ACN			0.71/0.62	-2.01/-1.93	17.1/23.7	23.7/16.5	0.27/0.27

E_{pa}: Anodic peak potential at a platinum electrode for a 0.17 M FPT, electrolyte solution at a scan rate of 100 mV/s.

E_{gal}: Stabilization potential during galvanostatic deposition at 12.7 mA/cm² at a platinum electrode from a 0.17 M FPT, electrolyte solution.

E_{p⁺}: Anodic potential peak for p-doping.

E_{p⁻}: Cathodic potential peak for p-doping.

E_{n⁺}: Anodic potential peak for n-doping.

E_{n⁻}: Cathodic potential peak for n-doping.

Q_{p⁺}: Charge of the anodic wave for p-doping.

Q_{p⁻}: Charge of the cathodic wave for p-doping.

Q_{n⁺}: Charge of the anodic wave for n-doping.

Q_{n⁻}: Charge of the cathodic wave for n-doping.

x_p: Doping level for p-doping.

x_n: Doping level for n-doping.

Table II: Electrochemical impedance spectroscopy parameters for PFPT in pure ionic liquids.

Electrode potential (V vs. Ag/Ag ⁺)	DMEITFSI ^a (R _s = 6.5 Ω.cm ²)			MDEITFSI ^a (R _s = 8.0 Ω.cm ²)		
	Low frequency capacitance C _{LF} (mF/cm ²)	Ionic ^b resistance R _I (Ω.cm ²) Linear transmission line model	Electronic ^b resistance R _e (Ω.cm ²) Linear transmission line model	Low frequency capacitance C _{LF} (mF/cm ²)	Ionic ^b resistance R _I (Ω.cm ²) Linear transmission line model	Electronic ^b resistance R _e (Ω.cm ²) Linear transmission line model
-2.0	13.8	76.5	11.8	14.3	76.5	13.7
-1.9	18.9	79.5	12.4	18.9	79.5	13.6
-1.8	4.5	223.2	15.7	6.5	223.2	16.1
0.7	15.8	174.3	5.1	13.9	164.6	5.4
0.8	17.2	55.4	4.2	14.4	51.6	5.0
0.9	14.6	48.2	3.8	15.7	50.0	4.9

- a. Growth conditions of PFPT: Deposited charge 200 mC/cm², 0.17 M FPT and $i = 12.7 \text{ mA/cm}^2$.
- b. $(R_{\text{High}} - R_s)^{-1} = R_E^{-1} + R_I^{-1}$ and $(R_{\text{Low}} - R_s) = R_E + R_I$ with $R_{\text{High}} =$ Warburg diffusion line intercept with the real impedance axis.

Table III. Doping level deduced from the XPS data.

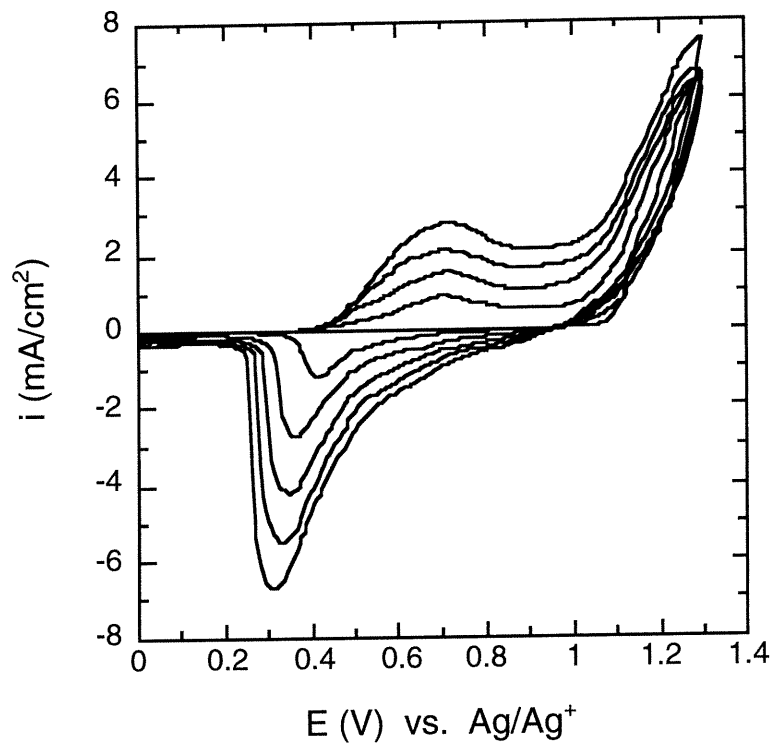
Doping level, x			
As grown	p-doped	n-doped	
0.20	0.20		$(S\ 2p)_{PFPT}^+ / (S\ 2p)_{PFPT}$
0.29	0.24		$(S\ 2p)_{TFSI}^- / (S\ 2p)_{PFPT}$
		0.08	$(S\ 2p)_{PFPT}^- / (S\ 2p)_{PFPT}$
0.28	0.21		$(N\ 1s)_{TFSI}^- / (S\ 2p)_{PFPT}$
		0.09	$(N\ 1s)_{DMEI}^+ / (S\ 2p)_{PFPT}$
0.23	0.20		$(F\ 1s)_{TFSI}^- / (F\ 1s)_{PFPT}$
		0.07	$(N\ 1s)_{DMEI}^+ / (F\ 1s)_{PFPT}$

FIGURE CAPTIONS

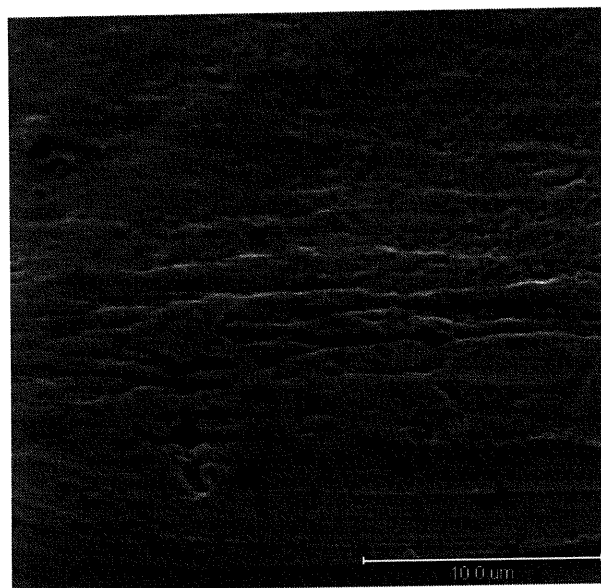
- Figure 1 Cyclic voltammograms during electropolymerization for a platinum electrode in 0.17 M of 3-(4-fluorophenyl)thiophene (FPT) in pure DMEITFSI ionic liquid. Scan rate = 100 mV/s
- Figure 2 Photomicrograph of PFPT grown at a current density of 12.7 mA/cm² for a charge of 200 mC/cm² at the surface of a platinum foil electrode in: a- 0.17 M FPT and pure DMEITFSI and b- 0.17 M FPT in pure DMEITFSI.
- Figure 3 Cyclic voltammogram of a PFPT thin film on a Pt disk electrode in: pure DMEITFSI (- - -) and DMEITFSI (—) at a scan rate of 100 mV/s. Growth conditions: Current density = 12.7 mA/cm²; Deposited charge = 200 mC/cm²; Deposition solution : 0.17 M FPT in pure ionic liquid. The same ionic liquid was used for the electropolymerization and for recording the cyclic voltammogram.
- Figure 4 Complex plane impedance plots for PFPT films grown on platinum electrode in pure DMEITFSI ionic liquid at various electrode potentials. Deposited charge = 200 mC/cm².
- Figure 5 Variation of the drain current, I_d with the electrode potential for a PFPT film electrode in pure ionic liquids. The drain voltage was set at 25 mV. The cyclic voltammogram and the I_d -potential curve were recorded at a scan rate of 5 mV/s. Deposited charge = 1.3 mC/cm² at a current density of 5.2 mA/cm².
- Figure 6 XPS C 1s core level spectra of PFPT films: (a) as grown, (b) oxidized at 0.8 V in the p-doped state and (c) reduced at - 2.07 V in the n-doped state.
- Figure 7 XPS F 1s core level spectra of PFPT films: (a) as grown, (b) oxidized at 0.8 V in the p-doped state and (c) reduced at - 2.07 V in the n-doped state.

Figure 8 XPS N 1s core level spectra of PFPT films: (a) as grown, (b) oxidized at 0.8 V in the p-doped state and (c) reduced at - 2.07 V in the n-doped state.

Figure 9 XPS S 2p core level spectra of PFPT films: (a) as grown, (b) oxidized at 0.8 V in the p-doped state and (c) reduced at - 2.07 V in the n-doped state.

**FIGURE 1**

DEMITFSI



DMEITFSI

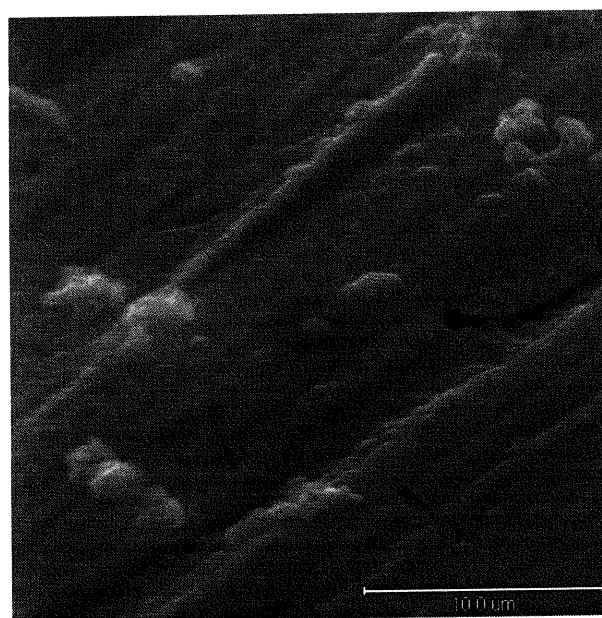
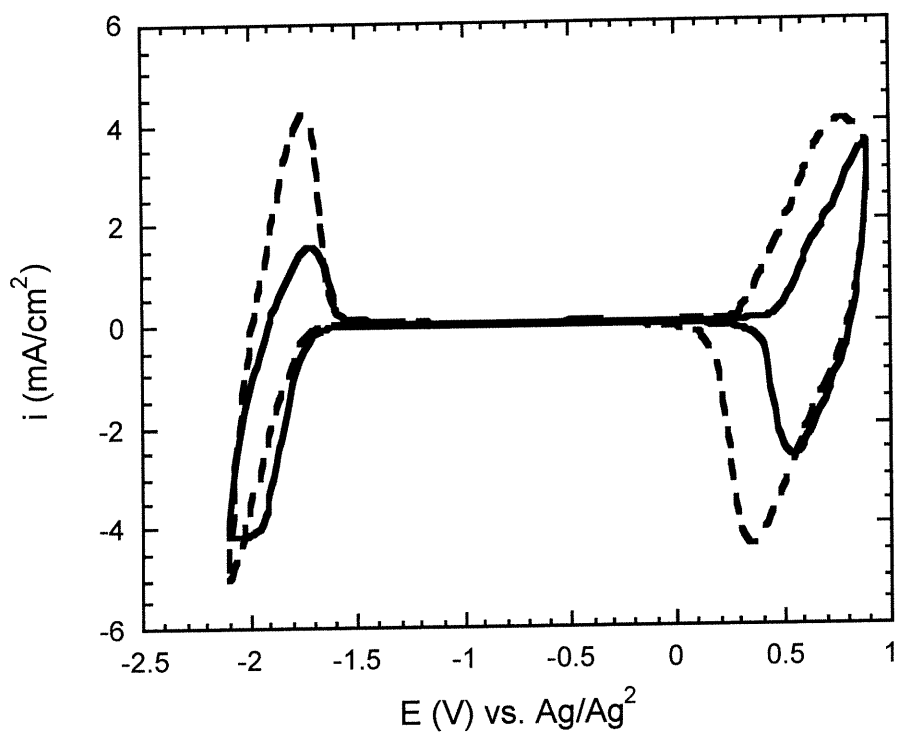
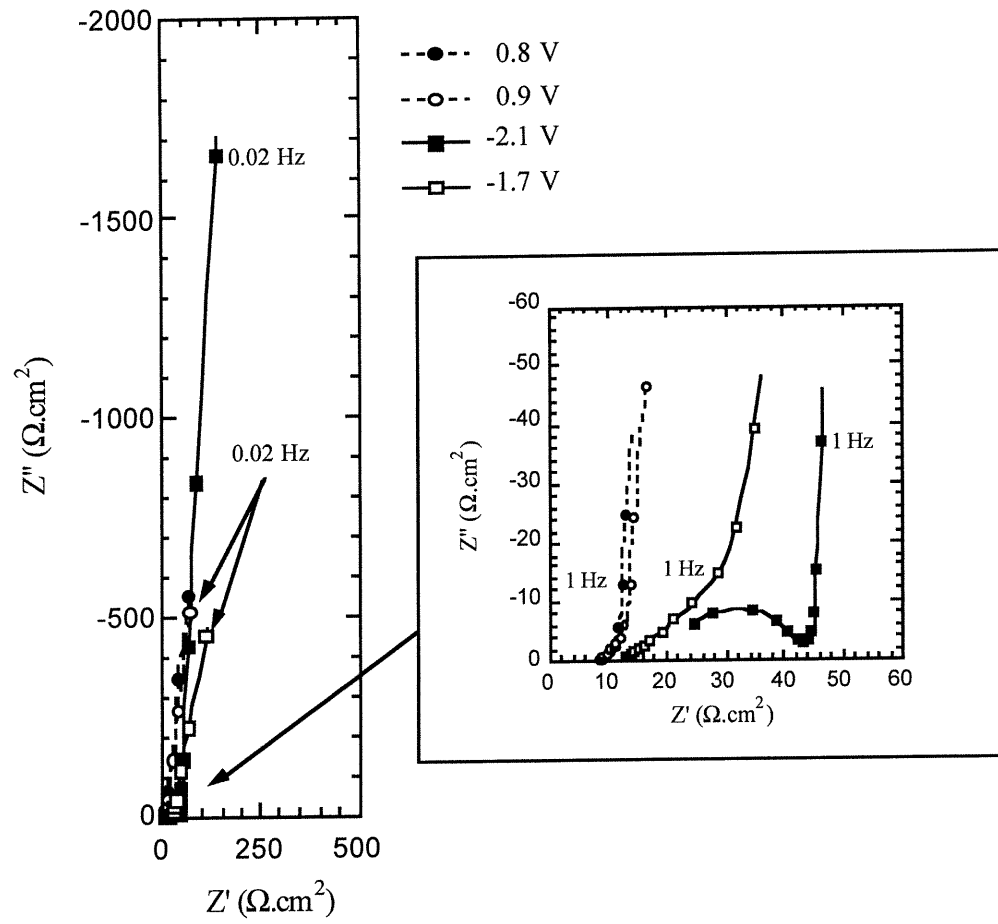
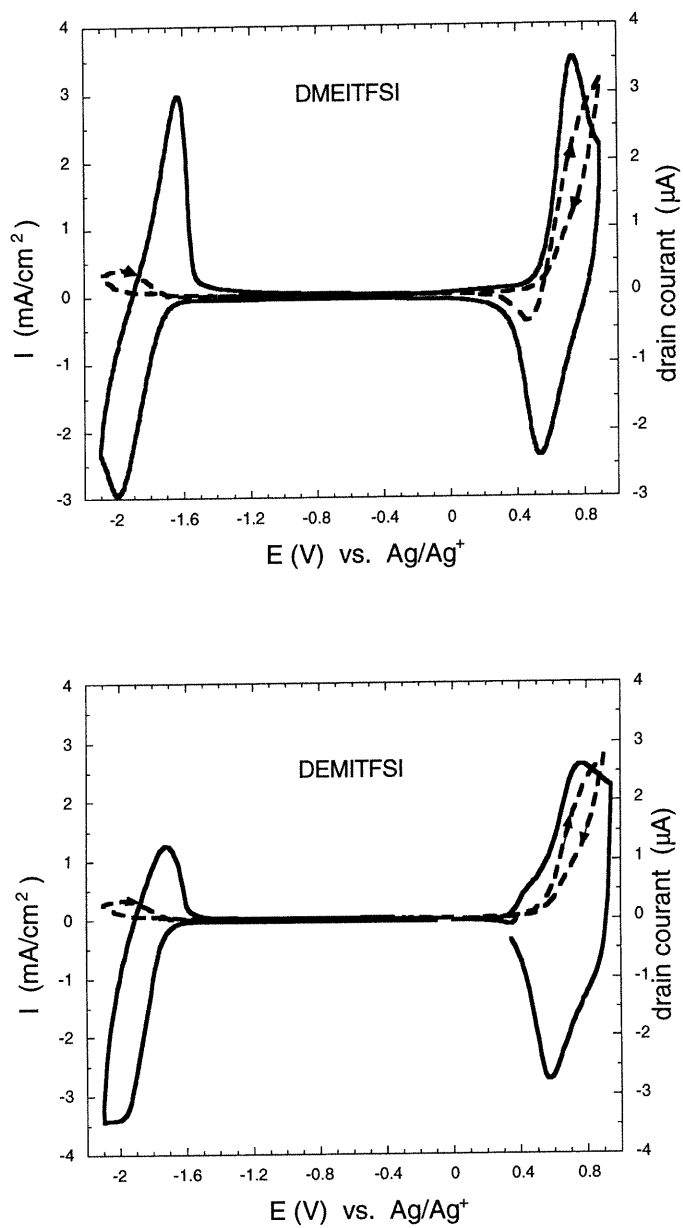
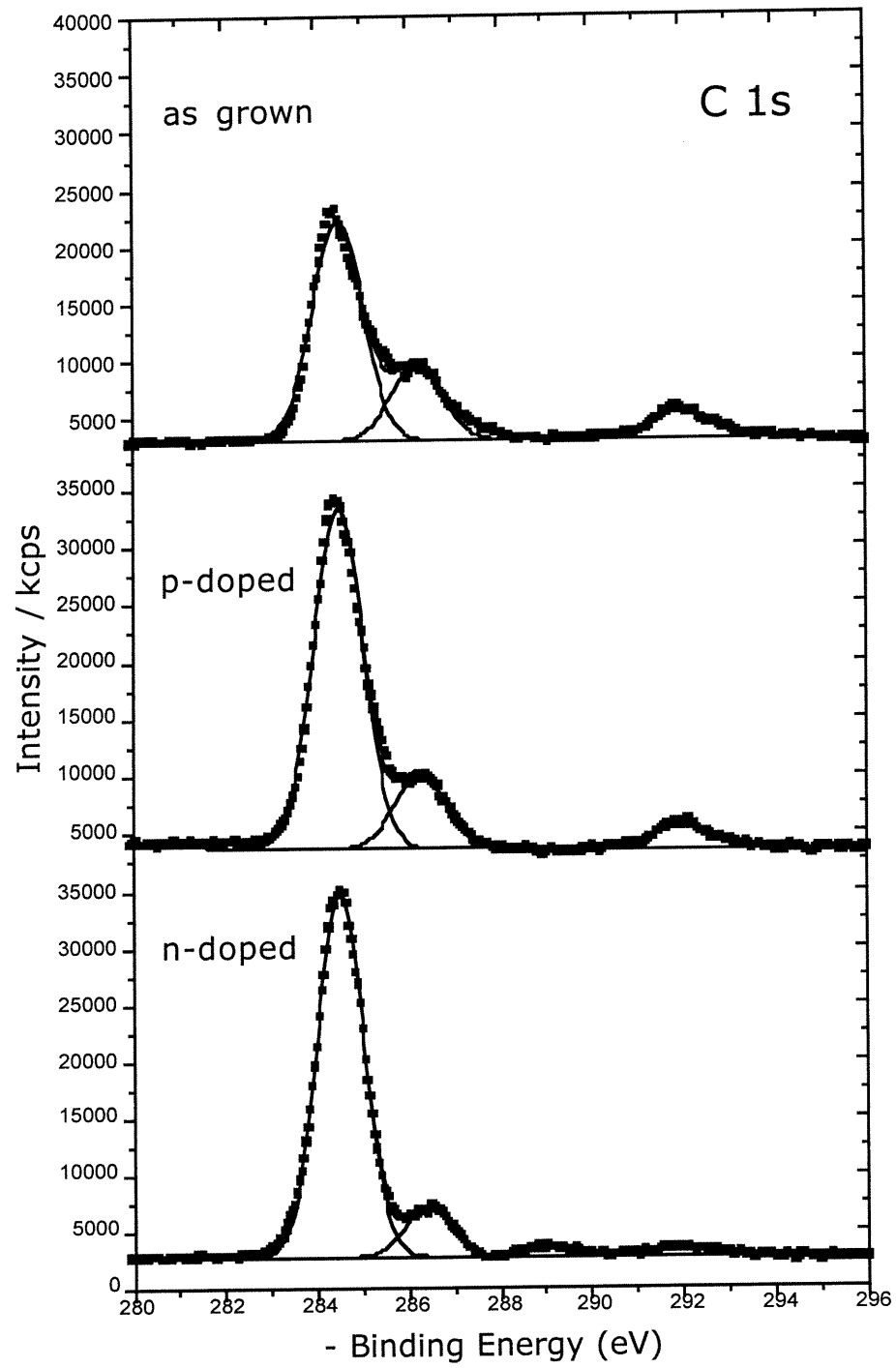


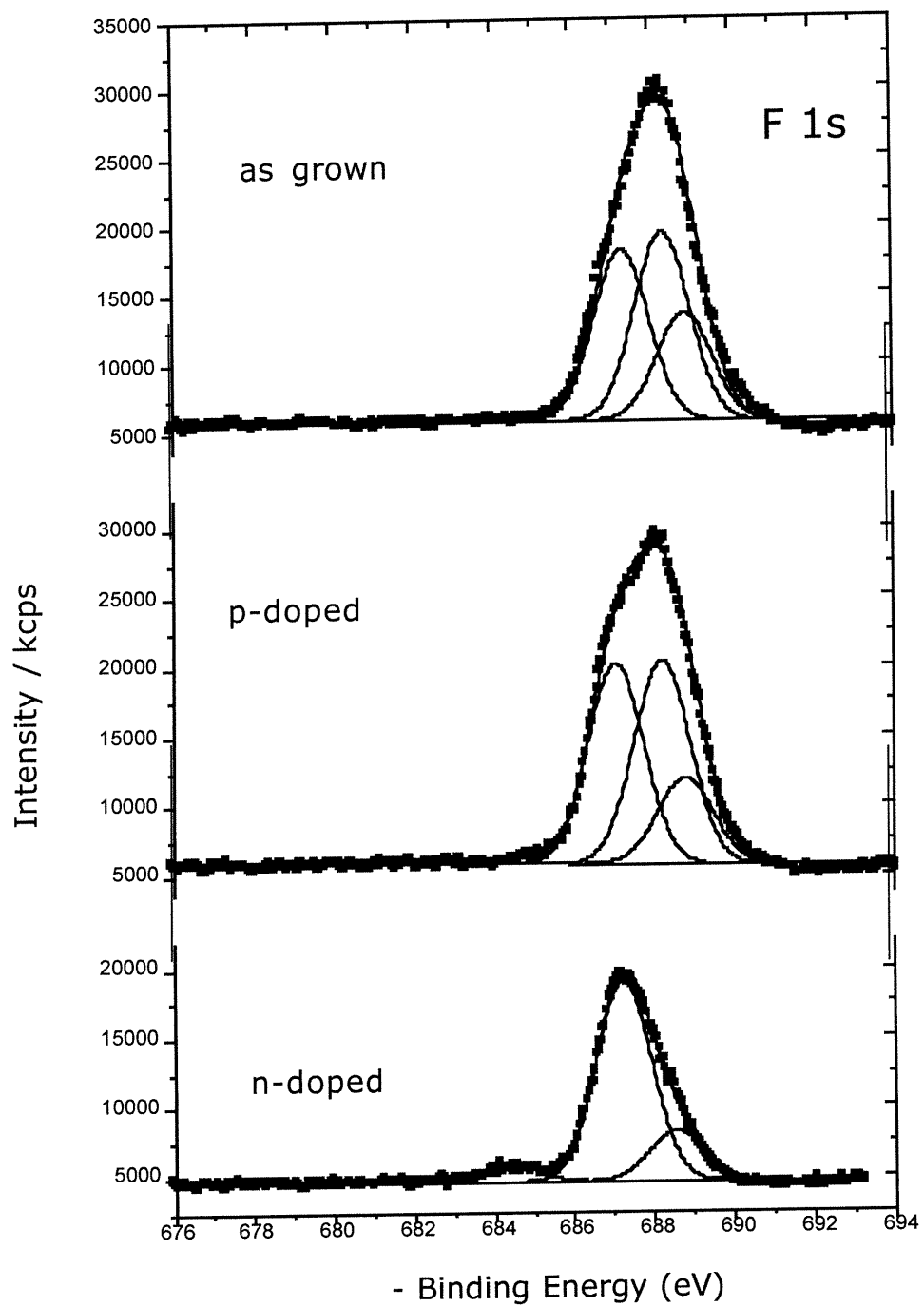
FIGURE 2

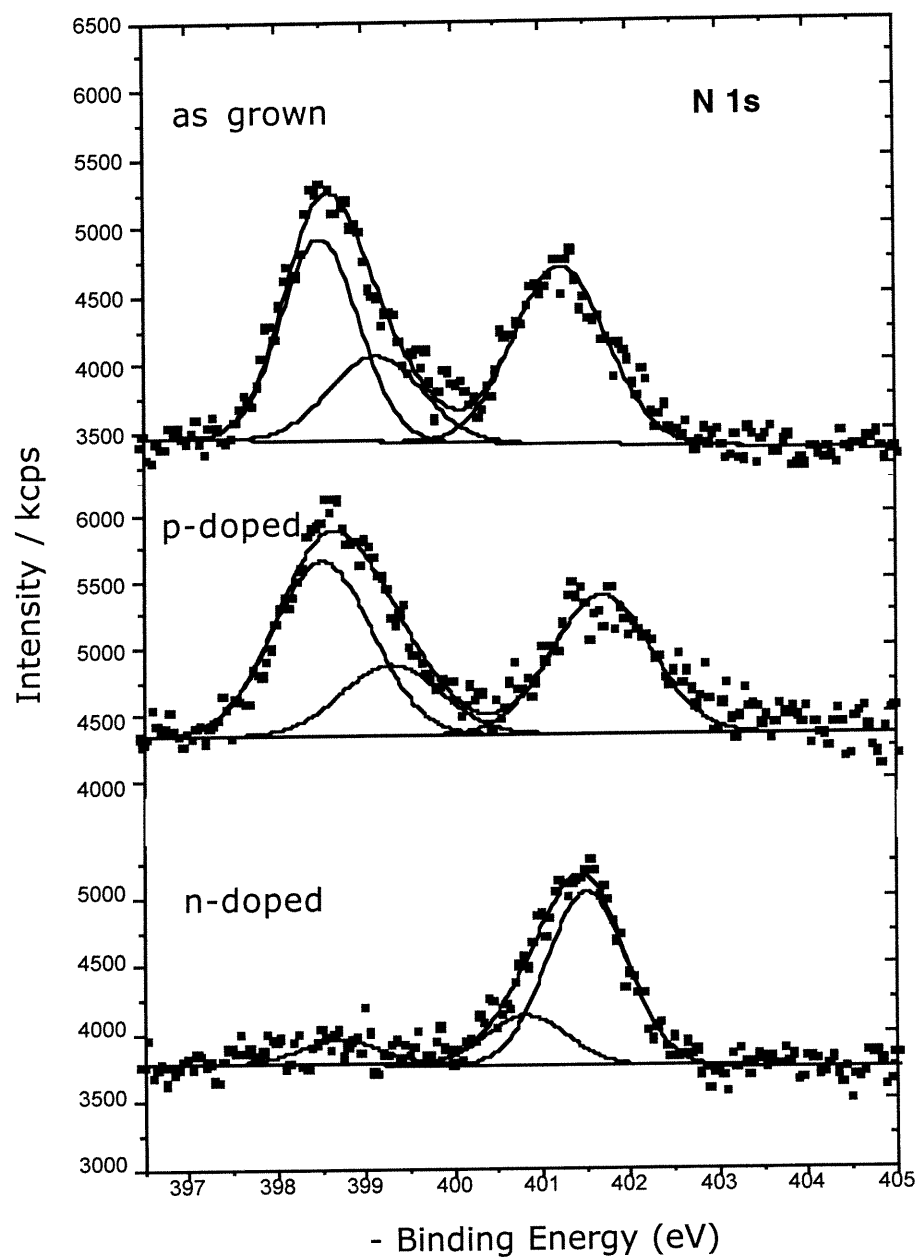
**FIGURE 3**

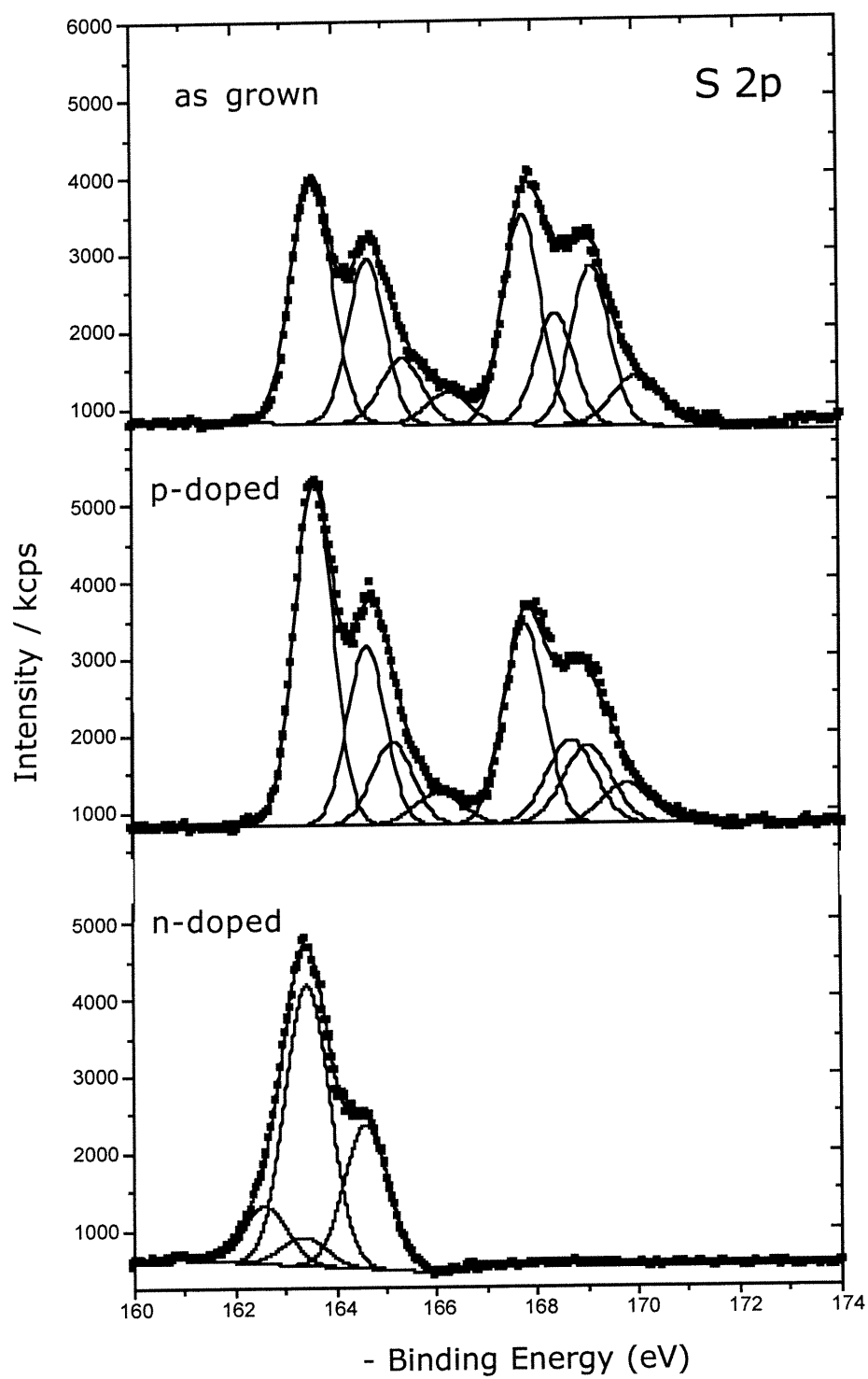
**FIGURE 4**

**FIGURE 5**

**FIGURE 6**

**FIGURE 7**

**FIGURE 8**

**FIGURE 9**

CHAPITRE VI

THE EFFECT OF SUBSTRATE AND ELECTROLYTE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ELECTRONICALLY CONDUCTING POLYMERS.

La polyaniline, le poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT) et le poly-E- α -[(2-thiényl)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) acétonitrile (PTCNT) sont évalués grâce à une étude systématique du comportement de ces polymères lors de cycles charge/décharge dans divers électrolytes supports. Des cycles charge/décharge en utilisant la configuration du type I pour la polyaniline et du type III pour PCDT et PTCNT seront effectués avec les électrolytes supports ayant montré les meilleures performances lors du cyclage du dopage-p et -n (Chapitre 6).

6.1 Résumé

Le comportement électrochimique de la polyaniline, du poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT) et du poly-E- α -[(2-thiényl)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) (PTCNT) électrodéposés sur des électrodes de platine et de papier carbone a été étudié dans divers électrolytes supports. Ces électrolytes supports sont le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4), le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de tétraéthylammonium (Et_4NTFSI) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) dissouts dans acétonitrile. Les meilleures performances ont été obtenues par voltammétrie cyclique lorsque les polymères ont été électrodéposés sur le papier carbone plutôt que sur platine. Cette différence provient essentiellement d'une meilleure efficacité d'électrodéposition

sur le papier carbone. La forme des divers voltammogrammes des trois polymères ne varie pas en fonction des électrolytes supports. En outre, la stabilité des polymères durant les cycles galvanostatiques de charge/décharge est supérieure dans Et_4NTFSI /acétonitrile et dans Et_4NBF_4 /acétonitrile comparativement à EMITFSI /acétonitrile.

[soumis à **Synthetic Metals**]

THE EFFECT OF SUBSTRATE AND ELECTROLYTE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ELECTRONICALLY CONDUCTING POLYMERS.

Éric Naudin¹, Hoang Anh Ho², Livain Breau² and Daniel Bélanger^{1*}

1. Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8
2. Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8

*to whom correspondence should be addressed.

E-mail: 

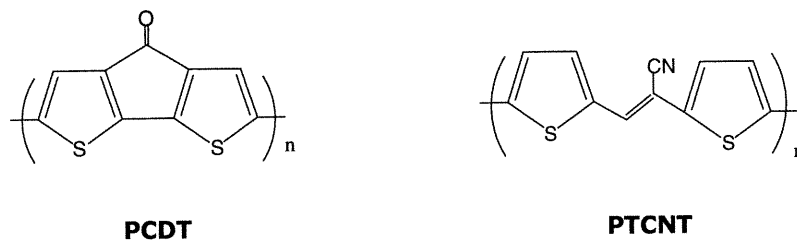
ABSTRACT

The electrochemical behavior of polyaniline (PANI), poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene-4-one) (PCDT) and poly-E- α -[(2-thienyl)methylene]-2-thiopheacetonitrile (PTCNT) electrochemically grown on platinum and carbon paper electrodes was investigated in the presence of various electrolytes. These electrolytes consist in tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4), tetraethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (Et_4NTFSI) and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (EMITFSI) dissolved in acetonitrile. The improved cyclic voltammetry performance for the polymers when carbon paper was used as the electrode substrate relative to a platinum electrode stemmed from a higher polymerization yield and to thinner polymer film on the former substrate. The shape of the cyclic voltammogram of the three polymers is not significantly affected by the nature of the electrolyte. However, the stability of the polymers during galvanostatic charge/discharge cycling in Et_4NTFSI /acetonitrile and Et_4NBF_4 /acetonitrile is superior to that of the EMITFSI/acetonitrile electrolyte.

INTRODUCTION

Electronically conducting polymers have been extensively investigated due principally to their potential applications in energy storage systems such as light weight batteries and electrochemical supercapacitors [1-4]. The realization of high energy and power density polymer-based supercapacitors requires conducting polymers which can be p- and n-doped over a large potential window (up to 3 V). Poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) and their derivatives can generate such a cell voltage, but the n-doping process occurs at a large negative potential and very pure electrolytes are required to avoid their irreversible degradation [5-14]. Recently, many works have been devoted to low bandgap polythiophene derivatives [14-19], such as poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene-4-one) (PCDT) [18] and poly-E- α -[(2-thienyl)methylene]-2-thiopheneacetonitrile (PTCNT) [19] for which the n-doping occurs at less negative values and presumably leads to an increase of their stability. On the other hand, polyaniline (PANI) has attracted much attention because of its high doping level and relatively good stability upon cyclic voltammetry experiments or galvanostatic charge/discharge cycling despite that a capacitor based on PANI is generating a lower cell voltage [6, 20, 21].

The performance of conducting polymers is dictated by a combination of number of factors such as polymer morphology, the substrate onto which the polymer is grown and the supporting electrolyte used for electrodeposition and during the galvanostatic cycling or cyclic voltammetry.



Scheme 1. Structure of the low bandgap polymers investigated in this study.

In this manuscript, we wish to report the cyclic voltammetry behavior of three polymers (PANI, PCDT and PTCNT) grown on either platinum or carbon paper electrodes in the presence of various electrolytes. These electrolytes included tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4), tetraethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (Et_4NTFSI) and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (EMITFSI) dissolved in acetonitrile. The long-term stability of these polymers during charge/discharge galvanostatic cycling in a single electrode configuration was evaluated. Finally, the polymer/electrolyte systems which have presented the best performances during single electrode galvanostatic charge/discharge were tested in type III (PCDT and PTCNT) or I (PANI) capacitors.

EXPERIMENTAL

Chemicals. Acetonitrile (ACN) (EM Science, Omnisolv® < 9.9 ppm water) was used as received. Tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4) (Aldrich, 99%) was recrystallized from methanol and dried under vacuum at 140°C prior to use. Tetraethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (Et_4NTFSI) was synthesized from lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and tetraethylammonium bromide. 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (EMITFSI) and cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene-4-one (CDT) were synthesized according published procedures [22]. E- α -[(2-thienyl)methylene]-2-thiopheneacetonitrile (TCNT) was synthesized according to a previously reported procedure [19].

Procedure and equipment. All measurements were performed in a glove box under a dry nitrogen atmosphere, in a closed three-electrode cell (except for the capacitor prototype, see below). These experiments were carried out with a PAR 263A potentiostat-galvanostat coupled to a PC running Corrware Software for Windows (Scribner Associates, version 2.1b). The working electrode consisted of: i) a platinum disk (diam. = 1 mm, area = 0.00785 cm²) sealed inside a glass tube or epoxy and low density (0.48 g/cc) and ii) low specific surface area (1-2 m²/g) carbon paper (Spectracorp). The carbon paper electrode (0.5 cm x 1 cm and a

thickness of 0.010 inch) weighs 6.3 mg and its approximate surface area is 60-120 cm². Prior to any measurements, the platinum disk electrode was cleaned with diamond polishing paste to the 1 μm level with an aqueous alumina slurry (Techmet, Canada). The carbon paper electrodes were washed in methanol in an ultrasonic bath for 3 minutes and dried under vacuum at 50°C for 1 h. The reference electrode was a Ag/Ag⁺ (10 mM AgNO₃, 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate in acetonitrile) and the counter electrode was a platinum grid (area = 1 cm²).

Polymer film electrodeposition. A polyaniline film was deposited by electrochemical oxidation of aniline in aqueous acid solution on working electrode under an electric current of 5 mA/cm². The electrolyte solution contained 1 M hydrofluoroboric acid and 0.5 M aniline. This film was immersed in 1 M hydrazine hydrochloride for 24 h and then dipped in an aqueous solution containing 30% w/v hydrazine for 48 hr. The film was washed with acetonitrile and dried under vacuum at 80°C for 24 hr [23]. PCDT films were grown from a solution containing 20 mM of CDT and 0.5 M of Et₄NBF₄/ACN and the electropolymerization was performed galvanostatically at a current density of 0.5 mA/cm² [18]. PTCNT films were deposited galvanostatically at a current density of 0.1 mA/cm² and the electrolyte solution contained 20 mM of monomer TCNT and 0.5 M of Et₄NBF₄/ACN [19].

Charge/discharge cycling. The single electrode galvanostatic charge/discharge cycling experiments were performed with two polymer-coated carbon paper electrodes separated by about 0.3 cm and immersed in the electrolyte. A Ag/Ag⁺ reference electrode was also used to monitor the potential of each electrode during cycling. For PANI and PCDT, the capacitors were charged and discharged at 3 mA/cm² from 0 to 0.6 V for PANI and from 0 to 1.1 V and 0 to -1.5 V for the p and n-doping, respectively of PCDT. PTCNT was charged and discharged at 5 mA/cm² from 0 to 1.1 V and 0 to -1.8 V for the p- and n-doping, respectively. The capacitor consisted of the same cell mentioned above with two identical polymer-coated carbon paper electrodes. The capacitor was cycled at 3 mA/cm² for PANI from 0 to 0.75 V, PCDT from 0.2 to 2.6 V at 5 mA/cm² and PTCNT from 0.3 to 2.8 V at 3 mA/cm².

The stability of PANI-PANI, PCDT-PCDT and PTCNT-PTCNT capacitors was evaluated using constant charge/discharge cycling. Power and energy densities were evaluated for PANI, PCDT and PTCNT loading of 1 C/cm^2 for the negative electrode and 1, 0.5 and 0.7 C/cm^2 for PANI, PCDT and PTCNT respectively for the positive electrode. This was done to account for the smaller n-doping level compared to the p-doping level and therefore insuring similar charge capacity for each electrodes of the capacitor. Energy and power density data were calculated taking into account the weight of only the electroactive polymers.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic voltammetry for polymers grown on a platinum electrode.

The cyclic voltammetry behavior of two low bandgap polythiophene derivatives, PCDT and PTCNT, and polyaniline prepared by electrochemical deposition on platinum ($Q_{\text{dep}} = 200 \text{ mC/cm}^2$) were evaluated in three different supporting electrolytes (Et_4NBF_4 , Et_4NTFSI and EMITFSI). Following polymerization, the polymer electrodes were initially characterized by cyclic voltammetry in $0.5 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$ to insure that the films investigated were similar.

Figure 1 A illustrates the cyclic voltammograms (CV's) of a polyaniline (PANI) coated platinum electrode in acetonitrile containing $0.5 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, $0.5 \text{ M Et}_4\text{NTFSI}$ and 1.25 M EMITFSI at a scan rate of 100 mV/s . The CV's are characterized by at least one set of major waves for the three supporting electrolytes. The onset of oxidation is almost independent of the nature of the supporting electrolyte but some differences are observed for the oxidation waves. Indeed, one anodic peak appears at about -0.07 V in Et_4NBF_4 , whereas two anodic peaks can be seen at -0.12 to 0.1 V in Et_4NTFSI and -0.1 to 0.05 V in EMITFSI . These peaks correspond to the oxidation of the fully reduced to the semiquinone form of polyaniline. On the other hand, previous studies have clearly demonstrated that the shape and the range of electroactivity of PANI in organic and aqueous media are significantly different [24-31]. Thus CV's like those shown

in Fig. 1 A are observed when the positive potential limit is set at a low value of about 0.6-0.8 V whereas a second wave followed by a decrease of current is seen when the potential limit is extended to about 1 V. The latter situation is usually avoided in order to limit the oxidative degradation of the polymer. Table I reports the anodic, $Q_{ox(p)}$ and cathodic $Q_{red(p)}$ voltammetric charges for the p-doping for the polyaniline grown on platinum. The charge ratio $Q_{ox(p)}/Q_{red(p)}$, is close to 1 (> 0.90) indicating a good reversibility for the redox process during potential cycling in the three supporting electrolytes. Moreover, doping levels of 0.18 to 0.20 are evaluated for PANI grown on platinum assuming a polymerization efficiency of 100%. These doping levels values are smaller than that usually found for PANI ($\approx 0.4-0.5$). This is due to a polymerization efficiency lower than 100% as evidenced by the formation of highly colored oligomers and to some loss of electroactivity of PANI as a result of the dehydration treatment of PANI following the electropolymerization in aqueous anodic media (see Experimental). Presumably, the former is the most important since higher doping levels were obtained for PANI grown on carbon paper (vide infra).

A set of cyclic voltammograms for a PCDT coated platinum in the same electrolyte solution is shown in Figure 1 B and is characterized by two sets of redox waves. The redox waves between 0 and 1.1 V are associated with the p-doping process and the n-doping redox waves are centered at -1.4 V. The p- and n-doping redox waves are almost identical for the three supporting electrolytes. The shape of these CV's is similar to that reported by Lambert and Ferraris [32,33] and Fusalba *et al.* [18]. The potential window of electroactivity for PCDT can be estimated at 2.6 V, which represents a very interesting value for application in electrochemical supercapacitors since it corresponds approximately to the cell voltage of such a polymer-based device. Table I reports the voltammetric charges for the anodic, $Q_{ox(p)}$ and cathodic $Q_{red(p)}$, branches of the p-doping wave and the cathodic $Q_{red(n)}$ and for anodic $Q_{ox(n)}$, branches of the n-doping process for PCDT grown on platinum. The ratio of doping-dedoping charge ($Q_{ox(p)}/Q_{red(p)}$ and $Q_{red(n)}/Q_{ox(n)}$) is always less than unity and average values of about 0.94 and 0.83 can be calculated from the data of Table I for the p- and n-doping, respectively. Table I indicates that the n-doping level (0.05 to 0.06) is clearly smaller than the p-doping level (0.16 to 0.20).

Figure 1 C illustrates the cyclic voltammograms of a PTCNT-coated platinum electrode in the three supporting electrolytes over a potential window of about 2.8 V. The CV's are characterized by two sets of redox waves for p- and n-doping, centered at 0.75 and - 1.5 V, respectively, in agreement with a previous report [19]. Fig. 1 C shows that the p-doping redox process is well defined in comparison to the irreversible n-doping process. In addition, the doping/dedoping charge ratios are much smaller (< 0.5) than for PANI and PCDT. The doping levels for PTCNT reported in Table I were fairly low in comparison to those usually found for polythiophenes [6-12].

The lower n-doping level relative to the p-doping one for PCDT and PTCNT can be attributed to slower ionic transport in the n-doped polymer resulting from a stronger interaction of negative polarons of the polymer with the cations (Et_4N^+ and EMI^+) in comparison with that of anions (BF_4^- and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) in the p-doped polymer. It is interesting to note that a higher n-doping level can be achieved for these two polymers grown on carbon paper (vide infra).

In conclusion, the data of Figure 1 and Table I for the three polymers do not show significant differences between the three electrolytes with respect to the doping level. However, the data presented above with a platinum electrode as substrate for polymer deposition differ somewhat from that reported in the literature for a carbon paper electrode with $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$ as electrolyte [18, 19]. Therefore, the study was extended to other electrolytes to gain some insight into these differences and the relevant results will be presented below.

Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge cycling for polymers grown on carbon paper electrodes.

The polymers (PANI, PCDT and PTCNT), grown on carbon paper electrodes, were characterized by galvanostatic charge/discharge cycling in both the n- and p-doped potential windows of electroactivity (Figure 2) and also by cyclic voltammetry at various stages of the cycling (Figure 3) in order to get some insight into the redox changes that might be occurring to the polymers. The shape of the charge/discharge curves will be discussed and correlated with the CV's. Carbon paper was used as the substrate for the polymers because it is more appropriate than platinum for application of the substrate/polymer assembly in

practical systems such as electrochemical capacitors due to its low cost and relatively higher surface area (1-2 m²/g).

The shape of the CV's for PANI is similar whether platinum or carbon paper is used as the substrate but a much higher doping level (0.45) was obtained with the PANI-coated carbon paper electrode. On the other hand, noticeable differences were found for PCDT and PTCNT as the voltammetric charge for n-doping became almost comparable to that of p-doping and the n-doping process for PTCNT is much more reversible. Two factors can be invoked to explain these differences. Firstly, a higher local concentration of cation radicals can be generated within the porous carbon paper electrode, thus leading to a higher voltammetric charge and higher apparent doping level. Secondly, the higher surface area carbon paper electrode by at least three order of magnitude, led to be formation of thinner films (even if the deposited charge is larger, 1 vs. 0.2 C/cm²) and faster charge transport. Thus, the approximate deposited charge for the carbon paper is smaller than 1 mC/cm². The second hypothesis can also explain the increase of capacity for n-doping which in some cases became comparable to that for p-doping (see Figure 3). It is also worth noting that in a recent study, doping levels of 0.28 (instead of about 0.10) were found for chemically grown PTCNT electrodes, and these were unambiguously evaluated by weighing the mass of polymer used for the fabrication of the electrodes [34].

Representative charge/discharge curves are presented in Figures 2 A and B for PTCNT in 0.5 M Et₄NBF₄/acetonitrile for the n- and p-doped redox processes, respectively. Two categories of charge/discharge curves can be observed. In the first example, the curve is almost linear as illustrated in Figure 2A for the discharge of the n-doped PTCNT between - 1.8 and - 0.6 V and corresponds to that expected for a capacitor. The same shape was observed for PANI (charge and discharge) and also for PCDT or PTCNT when the potential cycling was limited to the range of electroactivity of the polymer. This is clearly seen when one compares the charging of PTCNT in the n-doped state and its CV (Figure 3 C). Indeed, the CV indicates that redox processes are occurring between - 1.8 and - 0.5 V which is the range of potential spanned during the constant current charge/discharge cycle. On the other hand, the second category resembles more that of a battery with a sudden potential drop or increase at the end of the

discharge or the beginning of the charge, respectively and the remainder of the charge/discharge is strictly linear. This is the case for the charge/discharge in the p-doped state (Figure 2 B) and the charge step of the n-doping of PTCNT (Figure 2 A). For this second category, the sudden change of potential occurs over a potential range where the polymer does not display significant electroactivity.

Figure 4 illustrates the evolution of the doping level during galvanostatic charge/discharge cycling. A monotonous loss of electroactivity is observed for the three polymers. From the CV and doping level data of Figures 3 and 4, several observations can be made in addition to the loss of electroactivity mentioned above. Firstly, the polymer electrodes cycled in the presence of Et₄N⁺TFSI⁻ showed superior performance (eg. more stable) with the exception of the n-doping of PCDT where Et₄N⁺BF₄⁻ was better than Et₄N⁺TFSI⁻ whereas the least stable system was clearly in the presence of EMITFSI. Secondly, the p-doping state is much more stable than the n-doping state for PCDT and PTCNT. Thirdly, only decrease of the envelope of the CV is observed for PCDT whereas a transformation (eg. shift of the redox waves) of the CV is clearly noticeable for PANI and PTCNT. Fourth, the initial doping levels are higher and the CV is much more reversible with the carbon paper electrode compared to the platinum electrode (see Table I). This has been discussed above and in addition it might be taken as an indication that the kinetics of monomer oxidation (and polymer formation) differs for these two substrates.

Several factors can be invoked to explain the decay of the doping level upon cycling. These include irreversible degradation of the polymers and ion trapping due to incomplete dedoping during the discharge and loss of mechanical and electrical contact with the carbon support [9]. During the charge/discharge cycling experiments, the polymers undergo chemical changes that are brought about by the ingress/expulsion of counterions (dopant ions). Thus, cations from the electrolyte are inserted upon n-doping charge and expelled during n-doping discharge whereas the p-doping process involved electrolyte anions. Consequently, the interaction between the charged (oxidized or reduced) polymer and the dopant may influence the stability of the polymers upon cycling. Previous studies have suggested higher charge localization in the case of the n-doped state. This was demonstrated by the lower electronic conductivity of n-doped state and by X-ray photoelectron spectroscopy measurements of the S 2p core

level spectra of polythiophene derivatives [19,33]. For example, it is well known that n-doping of polythiophene in the presence of Li^+ is very unstable due to the strong Li^+ /negatively charged polymer interaction [35]. Thus, a similar explanation might be invoked to explain the poorer stability in the presence of the smaller EMI^+ cations relative to Et_4N^+ [36]. As mentioned above, this would favor the ion trapping phenomenon for the EMI^+ -based system. A similar argument can be used to explain the superior stability of the p-doping relative to the n-doping. In addition to its large size, the high charge delocalization of the TFSI^- anions should improve the stability of the p-doping state. Finally, the superior stability of the polymers with the $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ anions compared to BF_4^- (similarly to PF_6^-) can be explained by the reaction of BF_4^- with residual water of the electrolyte to form HF [37]. A gradual decrease of the CV without any change in the position of the redox waves or apparition of new waves indicates that the polymers degrade to electroinactive forms or that electrical contact with the substrate is lost. On the other hand, a modification of the CV might also imply the presence of electroinactive forms that contribute to a shift of the waves due to their higher resistances. In addition, a difference in the doping kinetics might be attributed to the fact that some redox sites of the polymers are compensated by trapped dopant ions.

The polymers were also characterized by cyclic voltammetry at various scan rates to evaluate the rate at which these materials can be discharged. CV's recorded at a scan rate of 25 mV/s (Figures 3 A, B, C) corresponds to a discharge time of about 30 s which is compatible with this application of the polymers in an electrochemical supercapacitor. The CV's of the conducting polymers were recorded at 50, 100 and 200 mV/s in the potential window - 0.4/0.6 V for PANI, 0/1.1 V for PCDT and PTCNT (not shown). The capacitance loss at the fastest scan rate was limited to $\approx 15\%$ compared to the charge recovered at 25 mV/s. On the other hand, the capacity loss upon cycling within the same scan rate range in the n-doped state is higher (45%). This is in agreement with the slower kinetics of the n-doping process as discussed above.

Evaluation of supercapacitor based on PTCNT, PCDT and PANI.

In order to get some insight in the ability of PANI, PCDT and PTCNT to be used as an electrode material in Type I and III supercapacitors, constant current charge/discharge cycling was performed in the two-electrode configuration. These experiments were realized with the electrolytes with which the polymers were found to be the most stable. Figure 5 illustrates the galvanostatic charge/discharge cycle of a PTCNT capacitor between 0.3 and 2.8 V at 5 mA/cm² in Et₄NTFSI/acetonitrile which is characteristic of a Type III capacitor [6]. A similar charge/discharge pattern is observed for a PCDT capacitor. The sudden potential drop at the end of discharge and the increase at the beginning charge appears for the cell voltage smaller than 1 V because PTCNT does not display electroactivity between - 1 and 0.3 V whereas PCDT is not electroactive between - 1.2 and 0.2 V. On the other hand, an almost linear variation of the cell voltage was observed during the charge/discharge of PANI capacitor because each PANI electrode of the capacitor is cycled over its range of electroactivity.

The initial energy and power densities presented in Table II for PANI, PCDT and PTCNT capacitors in Et₄NTFSI and Et₄NBF₄ electrolytes are in agreement with those previously reported in the literature [18,19,21]. Thus, the use of Et₄NTFSI does not lead to any significant improvement of the performance of the capacitors. The loss of performance upon charge/discharge cycling observed from the data of Table II has several causes, as was discussed above. In addition, a shift of the potential of the electrodes to more negative values is observed during cycling in the two-electrode configuration. This has the most adverse consequence for the negative electrode which then reached a potential region of lower charge capacity. Eventually, the fully charged state might be obtained unless the negative electrode potential is driven further to values that exceed the range of relatively stable electroactivity displayed in Figures 1 and 3. A final CV characterization of each electrode after the charge/discharge cycles revealed a loss of charge greater than 50% for the negative electrode whereas the positive electrode retained at least 95% of its initial charge. The stability of the polymers evaluated in the single electrode configuration (see Figure 4) contrasts with that observed in Table II for the two-electrode capacitor that showed no significant difference between Et₄NBF₄ and Et₄NTFSI electrolytes. This suggests

that the potential drift of the negative electrode is a major contributor to the degradation of the performance of the capacitor.

CONCLUSION

In this paper, we have demonstrated that the shape of the cyclic voltammogram of PANI, PCDT and PTCNT was not significantly affected by the nature of the electrolyte. On the other hand, the improved cyclic voltammetry performance for the polymers grown on carbon paper electrodes compared to platinum stemmed from a higher polymerization yield and that a thinner polymer film is generated on the former substrate. The stability of the polymers during galvanostatic charge/discharge cycling in $\text{Et}_4\text{NTFSI}/\text{acetonitrile}$ and $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$ is superior to that of the $\text{EMITFSI}/\text{acetonitrile}$ electrolyte. The energy (about 5 Wh/kg) and power (1000 W/kg) densities developed by these conducting polymers-based capacitor are comparable to those reported in the literature for carbon paper coated electrodes [18, 19]. However, much higher energy (40 Wh/kg) and power (12 kW/kg) density values were recently reported [34, 38] for capacitors using chemically synthesized PTCNT indicating that this polymer is a potential candidate for electrode materials in electrochemical capacitors provided the stability problem is circumvented.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada through a Strategic grant (to D. B. and L. B.). E. N. also wishes to acknowledge UQAM for a fellowship.

Table I. Electrochemical data for the three polymers grown on platinum electrodes.

Polymer	[Monomer] (mM)	Deposition current (mA/cm ²)	Supporting electrolyte	Q _{ox(p)} /Q _{red(p)} ^(a) (mC/cm ²)	Q _{red(n)} /Q _{ox(n)} ^(a) (mC/cm ²)	Doping level, x ^(b)	
						p	n
PANI	500	5	Et ₄ NBF ₄	16.3/15.9		0.18	
			Et ₄ NTFSI	18.5/17.2		0.20	
			EMITFSI	16.7/15.5		0.18	
PCDT	20	0.5	Et ₄ NBF ₄	32.2/30.5	13.9/11.6	0.18	0.06
			Et ₄ NTFSI	35.4/33.7	13.2/11	0.20	0.06
			EMITFSI	29.7/27.6	12.3/10.2	0.16	0.05
PTCNT	20	0.1	Et ₄ NBF ₄	15.7/4.5	9.5/1.8	0.08	0.05
			Et ₄ NTFSI	16.6/6.4	11.5/5.9	0.09	0.06
			EMITFSI	19.7/4.4	7.6/1.7	0.11	0.05

- (a) Scan rate for 0.2 C/cm² is 100 mV/s; Q_{ox(p)} = oxidation charge of the p-doping; Q_{red(p)} = reduction charge of the p-doping; Q_{red(n)} = oxidation charge of the n-doping and Q_{ox(n)} = reduction charge of the n-doping
- (b) For PANI, calculated from: $x = 2(Q_{CV}/Q_{dep}) / (1 - (Q_{CV}/Q_{dep}))$; For PCDT and PTCNT, calculated from: $x = (Q_{CV}/Q_{dep}) / (1 - (Q_{CV}/Q_{dep}))$ with $Q_{CV} = Q_{ox(p)}$ or $Q_{red(n)}$ and assuming efficiency of 100% and the doping levels corresponding to $Q_{ox(p)}$ and $Q_{red(n)}$.

Table II. Performances of supercapacitors based on PANI, PCDT and PTCNT grown on carbon electrodes.

Polymer (mass of both electrodes) (+,-) ^(a)	Supporting electrolytes	I ^(b) (mA/cm ²)	cycles	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
PANI (2 mg) (1, 1)	Et ₄ NBF ₄	3	10	3.9	920
			400	1.0	250
	Et ₄ NTFSI	3	10	3.1	750
			400	0.93	225
PCDT (1.35 mg) (0.9, 0.45)	Et ₄ NBF ₄	3	10	5.7	1380
			700	2.1	500
	Et ₄ NTFSI	3	10	6.0	1430
			700	2.0	480
PTCNT (1.53 mg) (0.9, 0.63)	Et ₄ NBF ₄	5	10	4.4	1060
			700	1.7	400
	Et ₄ NTFSI	5	10	4.6	1090
			700	2.0	470

- a. Mass of the (positive, negative) electrodes
b. Charge/discharge current.

REFERENCES

1. T. Skotheim, R. L. Elsembaumer, J. R. Reynolds (Eds.) Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998.
2. H. S. Nalwa (Ed.) Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers: Transport, Photophysics and Applications, Wiley, New York, Vol. 4, 1997.
3. P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, O. Hass, Chem. Rev. 97 (1997) 207.
4. R. Kötzt, M. Carlen, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483.
5. A. Rudge, I. Raistrick, J. Davey, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, J. Power Sources 47 (1994) 89.
6. A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, Electrochim. Acta 39 (1994) 273.
7. D. J. Guerrero, X. Ren, J. P. Ferraris, Chem. Mater. (1994) 1437.
8. J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, A. A. Moxey, J. Electroanal. 459 (1998) 57.
9. J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, Chem. Mater. 10 (1998) 3528.
10. H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killiam, T. O. Poehler, P. C. Searson, Synth. Met. 88 (1999) 179.
11. Y. Gofer, J. G. Killiam, H. Sarkeer, T. O. Poehler, P. C. Searson, J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 103.
12. J. G. Killiam, Y. Gofer, H. Sarker, T. O. Poehler, P. C. Searson, Chem. Mater. 11 (1999) 1075.
13. A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J. F. Fauvarque, J. Power Sources 80 (1999) 142.
14. M. Mastragostino, C. Arbizzani, R. Paraventi, A. Zanelli, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 407.
15. C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mengazzini, Electrochim. Acta 40 (1995) 1871.
16. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, Electrochim. Acta 41 (1996) 21.

17. G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* 10 (1998) 551.
18. F. Fusalba, N. El Mehdi, L. Breau, D. Bélanger, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2743.
19. F. Fusalba, H. A. Ho, L. Breau, D. Bélanger, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2581.
20. D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2923.
21. F. Fusalba, P. Gouérec, D. Villers, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 1.
22. P. Lucas, N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Bélanger, L. Breau, *Synthesis* 9 (2000) 1253.
23. D. Villers, D. Bélanger, work in progress.
24. P. Fiordiponti, G. Pistoia, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 215.
25. J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2727.
26. K. Kanamura, Y. Kawai, S. Yonezawa, Z.-i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2894.
27. K. Yamada, K. Teshima, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *J. Electroanal. Chem.* 394 (1995) 71.
28. S. Yonezawa, K. Kanamura, Z.-i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3309.
29. N. Pekmez, A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 121.
30. B. Garcia, F. Fusalba, D. Bélanger, *Can. J. Chem.* 75 (1997) 1536.
31. E. Naudin, P. Gouérec, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.* 459 (1998) 1.
32. T.L. Lambert, J.P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991)752.
33. J.P. Ferraris, T.L. Lambert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991)1268 .
34. P. Soudan, H.A. Ho, L. Breau, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* in revision.
35. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, *Synth. Met.* 72 (1995) 275.
36. A. B. Mc Ewen, H. L. Ngo, K. Le Compte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687.
37. C. G. Barlow, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 362.

38. P. Soudan, P. Lucas, H.A. Ho, D. Jobin, L. Breau, D. Bélanger, J. Mater. Chem. 11 (2001) 773.

FIGURE CAPTIONS

- Figure 1. Cyclic voltammograms for: (A) PANI, (B) PCDT and (C) PTCNT ($Q_{\text{deposited}} = 0.2 \text{ C/cm}^2$) on platinum electrodes in the three supporting electrolytes with acetonitrile as solvent at a scan rate of 100 mV/s.
- Figure 2. Potential-time curves recorded during galvanostatic charge/discharge cycling of PTCNT between: (A) -0.5 to -1.8 V for the n-doping and (B) 0 and 1.1 V for the p-doping in 0.5 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$. Current density: 5 mA/cm^2 . The cycle number (#) is indicated on the curves.
- Figure 3. Cyclic voltammograms for: (A) PANI, (B) PCDT and (C) PTCNT ($Q_{\text{deposited}} 1 \text{ C/cm}^2$) recorded at a scan rate of 25 mV/s at different stages of galvanostatic charge/discharge cycling (the cycle number, #, is indicated) in 1.25 M EMITFSI, 0.5 M Et_4NTFSI and 0.5 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$. The constant current during charge/discharge cycling was 3 mA/cm^2 for PANI and PCDT and 5 mA/cm^2 for PTCNT.
- Figure 4. Evolution of the p- (A) and n-doping (B) levels for PCDT, PTCNT and PANI in the three supporting electrolytes (only p-doping for PANI).
- Figure 5. Galvanostatic charge/discharge cycle for PTCNT-PTCNT supercapacitor in 1 M $\text{Et}_4\text{NTFSI}/\text{ACN}$ at 5 mA/cm^2 .

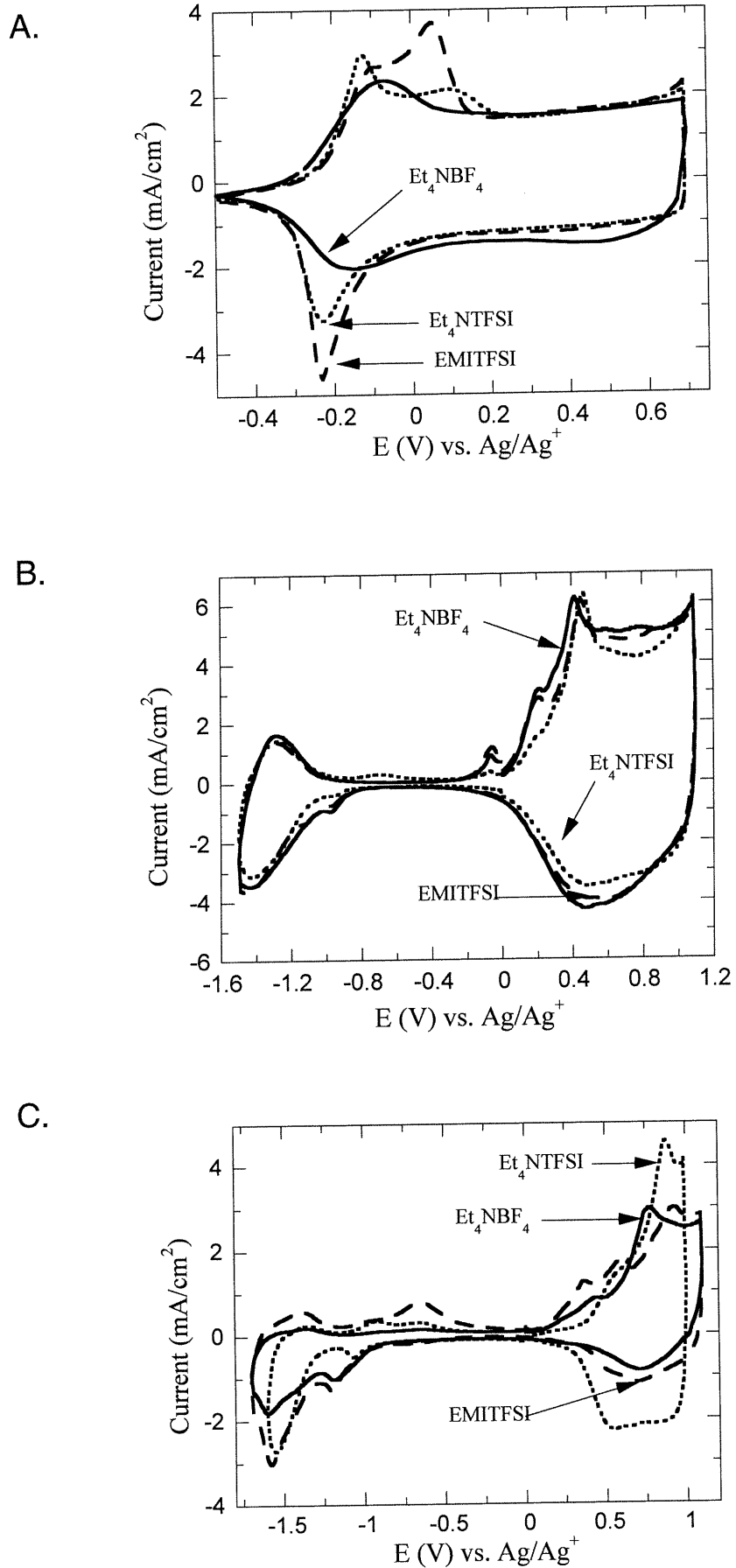
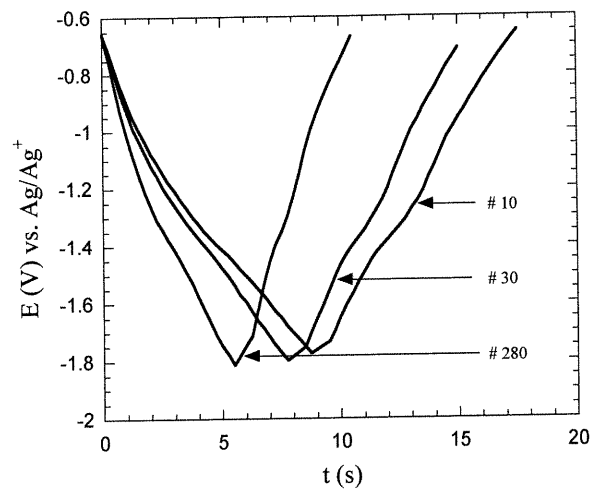


Figure 1

A.



B.

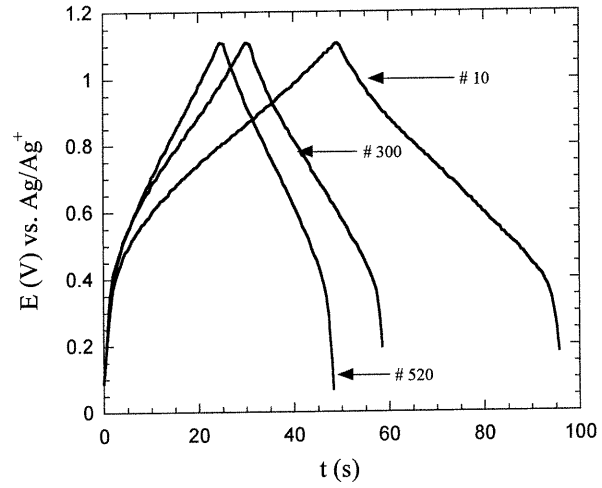
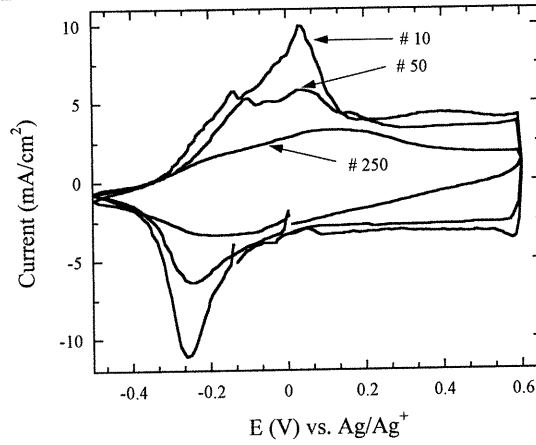


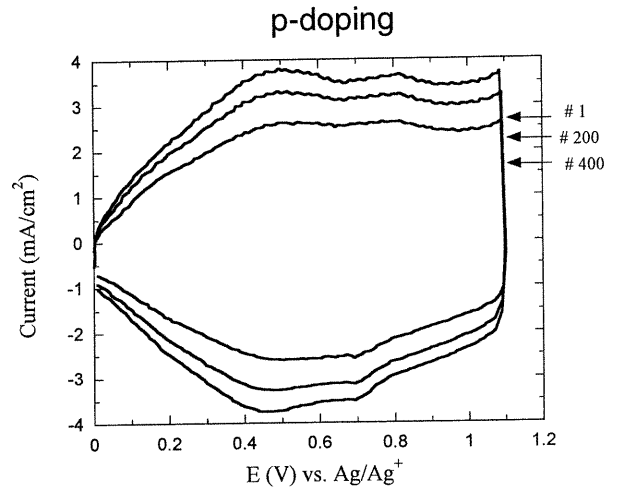
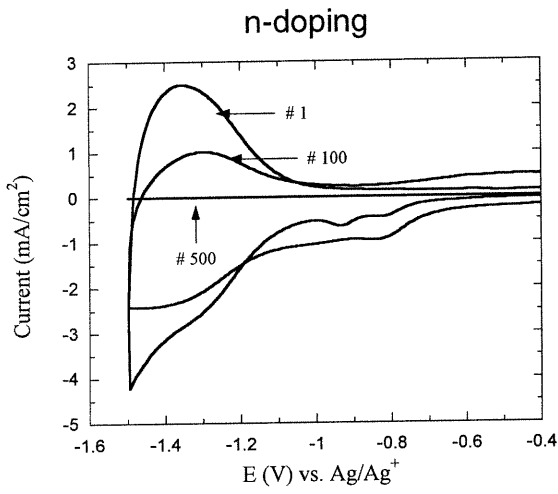
Figure 2

A. PANI/EMITFSI



149

B. PCDT/Et₄N⁺TFSI



C. PTCNT/Et₄N⁺BFB₄

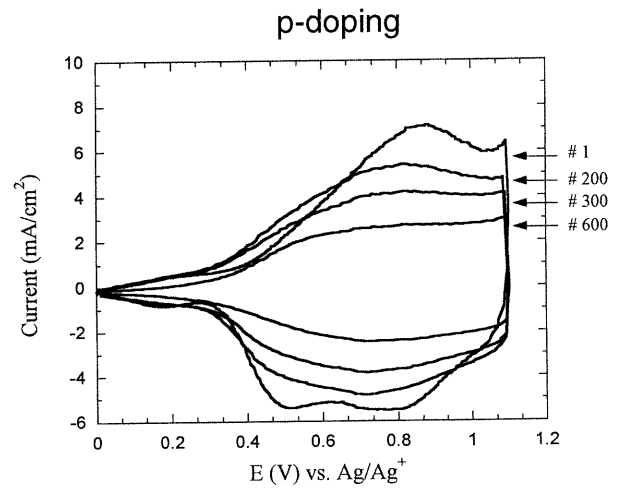
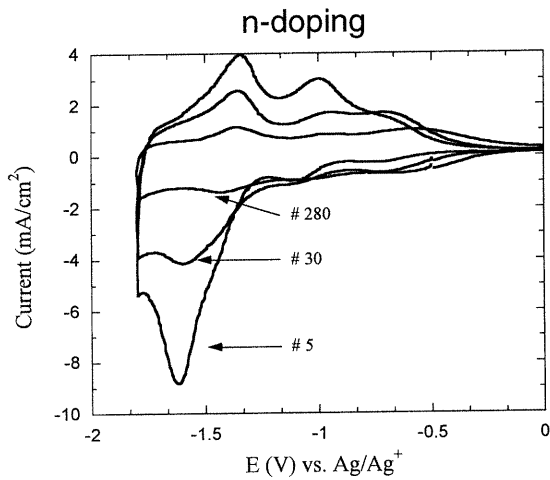


Figure 3

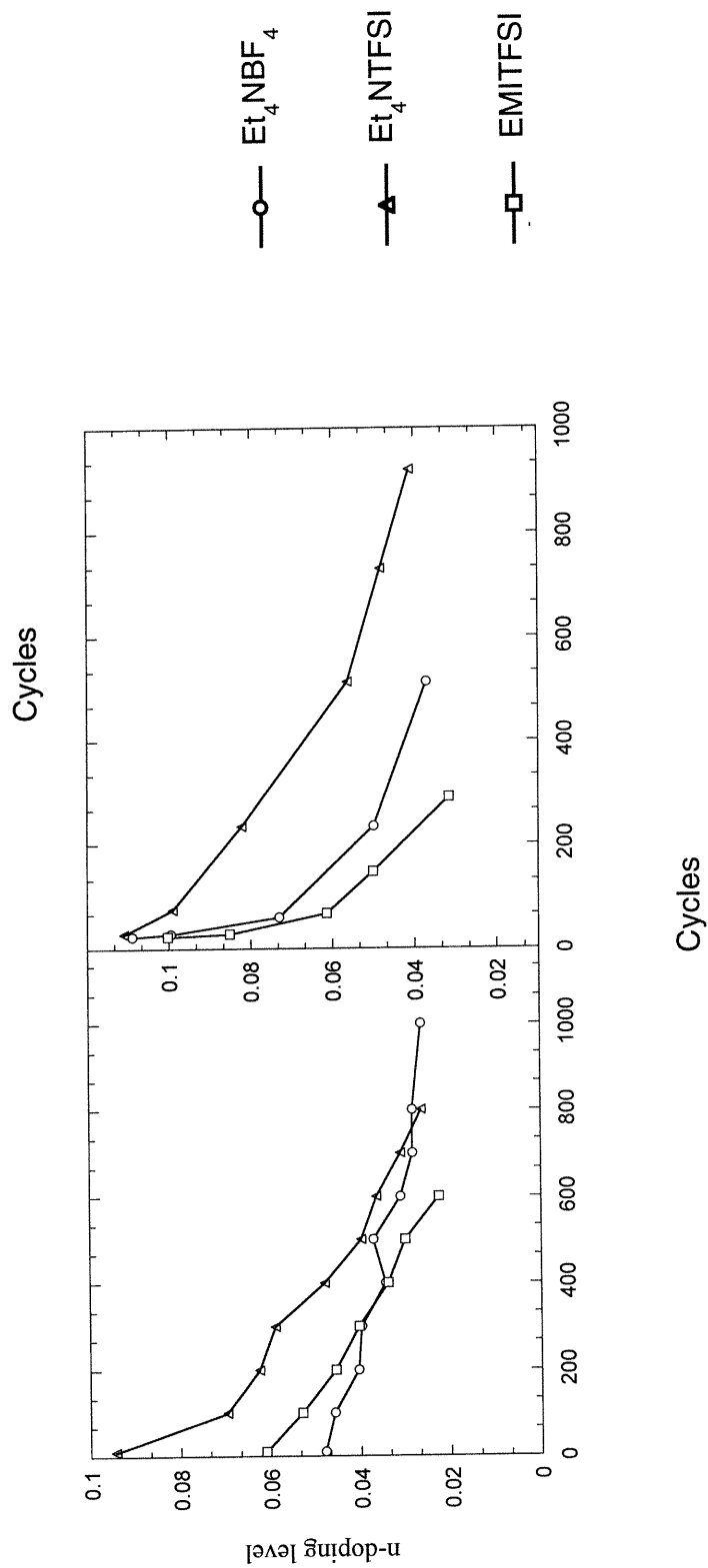
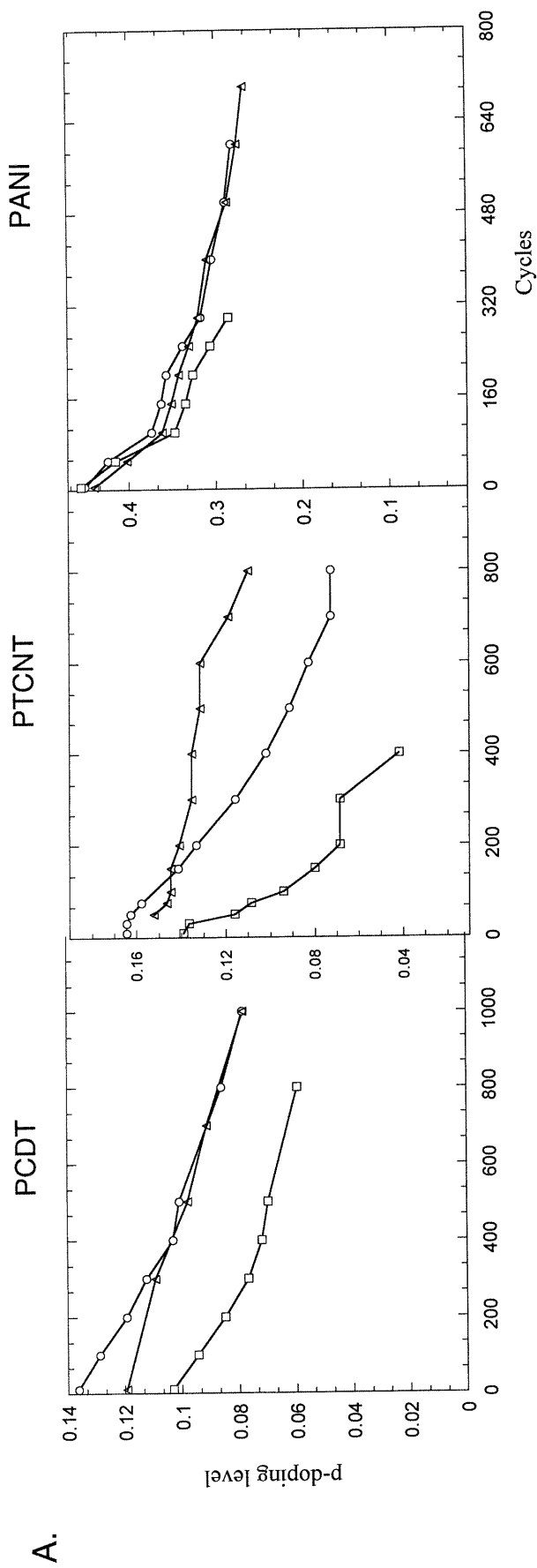


Figure 4

Cycles

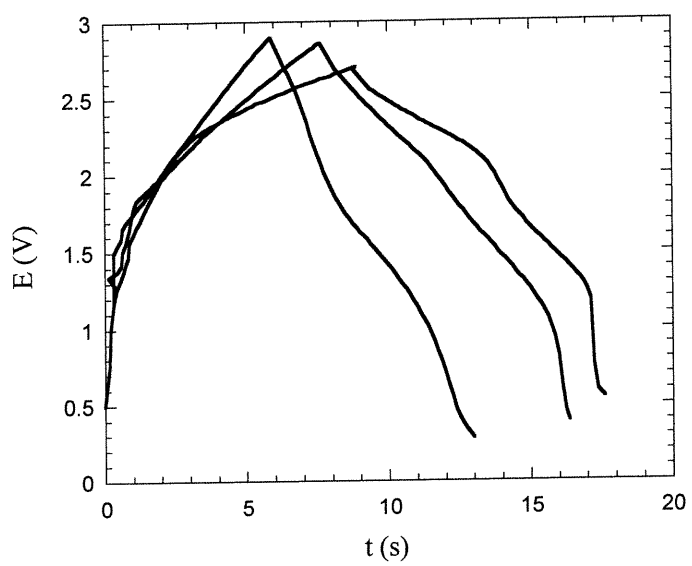


Figure 5

CHAPITRE VII

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2,3-DIMETHYL-1-(4-THIEN-3-YLBENZYL)-1H-IMIDAZOL-3-IUM BIS((TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL)IMIDE.

La synthèse et la caractérisation d'un nouveau polymère, le bis((trifluorométhyle)sulfonyl)-imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1*H*-imidazol-3-ium, auto-dopé avec une charge positive est effectuée selon diverses méthodes électrochimiques. Celle-ci a pour but de déterminer s'il est possible d'utiliser ce polymère auto-dopé dans les supercapacités.

7.1 Résumé

Cette article porte sur la synthèse du bis((trifluorométhyle)sulfonyl)imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1*H*-imidazol-3-ium. La synthèse s'effectua en plusieurs étapes, donc une déterminante qui est l'addition du 3-[4-(bromométhyle)phényle]thiophène sur le 1,2-diméthylimidazole. Le sel de bis[trifluorométhyle)sulfonyl]imide (TFSI) est obtenu par échange de l'anion bromure et du sel de lithium correspondant, le LiTFSI. L'oxydation de ce monomère dans le dichlorométhane permet l'obtention d'un polymère électroactif en dopage-p et -n. Les processus redox sont accompagnés d'un changement du spectre d'absorption UV-visible confirmant la modification des propriétés électroniques du polymère lors du dopage-p et -n

[accepté à **Macromolecules**]

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2,3-DIMETHYL-1-(4-THIEN-3-YLBENZYL)-1H-IMIDAZOL-3-IUM BIS((TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL)IMIDE.

Eric Naudin¹, Hoang Anh Ho², Marc-André Bonin², Livain Breau^{2*}, Daniel Bélanger^{1*}

1. Département de Chimie, Université du Québec à Montréal (UQAM), Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec) Canada, H3C 3P8.
2. Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, UQAM, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec) Canada, H3C 3P8.

*To whom all correspondence should be sent.

E-mail : 

ABSTRACT

A new 3-phenylthiophene derivative bearing a cationic imidazolium group in para position of the phenyl ring was synthesized by a multi steps procedure which involves in a key step, the reaction of 3-[4-(bromomethyl)phenyl]thiophene with 1,2-dimethylimidazole. The bis[trifluoromethyl)sulfonyl]imide (TFSI) salt was obtained by anion exchange of the imidazolium bromide precursor with LiTFSI. The electrochemical oxidation of the title monomer in dichloromethane afforded an electronically conducting polymer displaying both p- and n-doping redox waves. These redox processes were also accompanied by a change in the absorption spectra that confirmed the modification of the electronic properties of the polymer upon both p- and n-doping.

INTRODUCTION

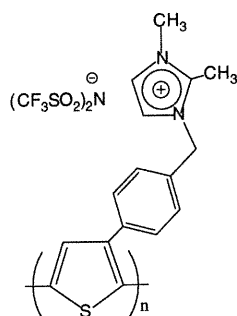
In the past 20 years, considerable effort has been devoted to the electrochemical study of electronically conducting polymers such as polypyrrole, polyaniline and polythiophene. These conducting polymers have attracted great interest due to their potential use as electrode materials in electrochromic devices, sensors, light emitting diodes, batteries and supercapacitors.¹

An interesting class of conducting polymers is the so-called self-doped polymers for which the charge-compensating ion is covalently bound to the polymer backbone.²⁻⁸ The first self-doped polymers used sulfonate groups as ionic sites and part of the substituents of polythiophene derivatives.³ An interesting characteristic of these polymers, compare to their counterpart having no such ionic sites, is that the charge compensation upon electrochemical oxidation involves the expulsion of cationic species instead of anion incorporation. The presence of an ionic group on the polymer backbone can also impart solubility properties to the polymer in both the doped and undoped states. In addition, charged redox active sites were also incorporated on the polymer backbone.⁶

In our laboratory, we are interested in evaluating conducting polymers as active electrode materials for electrochemical supercapacitors.⁹ The use of self-doped polymers for this purpose is limited to a polythiophene derivative having a trimethylamino group in the para position of 3-phenylthiophene.¹⁰ Such a polymer having a positively charged group covalently bound to the thiophene unit is very interesting since charge compensation in both the n- and p-doped states should only involve anionic species. Consequently, problems associated with depletion of salt from the electrolyte for polymers having cations and anions ingress during n- and p-doping, respectively should be solved.¹¹

In this work, we report the synthesis of a 3-phenylthiophene derivative having an imidazolium group in the para position on the phenyl ring (Scheme 1) and preliminary electrochemical (cyclic voltammetry) and spectroscopic (UV-visible) studies of the electrochemical generated polymer. Interestingly, this ionic group forms an ionic liquid in the presence of an appropriate anions¹² and we postulate that it might be interesting to prepare a polymer having a substituent which is the

cationic species of a salt. Such a polymer might be also useful for applications requiring the presence of permanent positive charge on the polymer backbone.



Scheme 1. Structure of 2,3-dimethyl-1-(4-thien-3-ylbenzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide.

EXPERIMENTAL

Chemicals and electrodes.

Acetonitrile (HPLC grade) was used as received. Tetraethylammonium bis(trifluoromethyl)sulfonyl)imide, (Et_4NTFSI) was synthesized from lithium bis(trifluoromethyl)sulfonyl)imide (used as-received from 3M) and tetraethylammonium bromide (Aldrich Chemical Co.). 3-bromothiophene, 4-bromobenzyl alcohol, *t*-butyldimethylsilyl chloride (TBDMSCl), tetrabutylammonium fluoride hydrate, phosphorus tribromide, imidazole and 1,2-dimethylimidazole were obtained from Aldrich Chemical Co. and were used without further purification. THF and diethyl ether were dried over sodium benzophenone ketyl anion radical and distilled under a dry nitrogen atmosphere immediately prior use. All reactions involving organometallic reagents were carried out under nitrogen.

A 1 mm diameter platinum disk and platinum gauze were used as working and counter electrode, respectively. The Pt disk electrode was polished with 0.05

μm alumina slurry (Buehler) and washed with water and cleaned ultrasonically before use. A transparent tin oxide-coated glass electrode was used for the spectroscopic measurements of the polymer. Prior to polymer deposition, the transparent electrode was cleaned by soaking in a 1 M HNO_3 aqueous solution for one hour. All potentials were referenced against a 10^{-2} M Ag^+/Ag electrode.

Synthesis.

[(4-Bromobenzyl)oxy](*t*-butyldimethyl)silane 2.

To a solution of 4-bromobenzyl alcohol, 1, (5.00 g, 26.7 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) was added imidazole (1.93 g, 28.3 mmol) followed by TBDMSCl (4.27 g, 28.3 mmol) in three portions. The mixture was stirred for 45 min. and quenched by the addition of Na_2CO_3 (10%), stirred for 20 min. and extracted in CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). The combined organic extracts were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 , filtered and evaporated. The crude yellow mass was dissolved into petroleum ether (40 mL), filtered, evaporated and kugelrohr distillation affording 7.15 g (89%) of 2, as a colorless oil. b.p. 131°C (3 mmHg). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.46 (dt, $J=8.5, 1.9$ Hz, 2H, H-3 + 5), 7.22 (bd, $J=8.5$ Hz, 2H, H-2 + 6), 4.71 (s, 2H, CH_2O), 0.96 (s, 9H, 3 x $\text{CH}_3\text{-C}$) and 0.12 (s, 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-Si}$). ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , ppm): 140.40 (C), 131.23 (2 CH), 127.67 (2 CH), 120.54 (C), 64.27 (CH_2), 25.88 (3 CH_3), 18.34 (C), -5.31 (2 $\text{CH}_3\text{-Si}$). GC-MS (70 eV) m/z (rel int): 302 (1%, M^{+81}Br); 300 (1%, M^{+79}Br); 245 (100%, ^{81}Br); 243 (100%, ^{79}Br), 215 (26%, M^{+81}Br); 213 (26%, M^{+79}Br), 171 (47%, ^{81}Br); 169 (47%, ^{79}Br) and 90 (10%).

***Tert*-Butyldimethyl[4-thien-3-ylbenzyl)oxy] silane 4.**

A solution of 4-benzyloxy-(*t*-butyldimethyl)silyl magnesium bromide, 3, was freshly prepared from [(4-bromobenzyl)oxy](*t*-butyldimethyl)silane 2 (0.904 g, 3.0 mmol), and magnesium turnings (0.108 g, 4.5 mmol) in refluxing tetrahydrofuran (10 mL) for two hours. After cooling the Grignard reagent 3 to room temperature, 3-bromothiophene (0.28 mL, 3.0 mmol) was added along with $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ (55 mg, 0.10 mmol) which was added four times at intervals of 5 min. The mixture was

refluxed for 3 h and then was carefully hydrolyzed with H₂O (5 mL) followed by ammonium chloride saturated solution (25 mL). The mixture was diluted with ether (40 mL) and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ether (3 x 15 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the dark crude residue was purified on a plug of silica gel (5 g) using petroleum ether. The yellow mass thus obtained was separated on silica gel (chromatotron, 2 x 4 mm, petroleum ether) to afford 610 mg (67 %) of the title compound, **4**, as a colorless crystalline solid. m.p.: 76-79 °C; I.R. (cm⁻¹): 3092, 2925, 2850, 1466, 1255, 1097, 1051, 864, 836 776 and 767. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.59 (bd, J=8.4 Hz, 2H, H-3,+ 5), 7.45 (dd, J=2.2, 1.9 Hz, 1H, H-2'), 7.41-7.39 (m, 2H, H-4', + 5'), 7.37 (d, J=8.4 Hz, 2H, H-2 + 6), 4.78 (s, 2H, CH₂O), 0.98 (s, 9H, 3 x CH₃-C) .72 (s, 1H, OH) and 0.13 (s, 6H, 2 x CH₃-Si). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, ppm): 142.24 (C), 140.36 (C), 134.50 (C), 126.50 (2 CH), 126.33 (CH), 126.28 (2 CH), 126.10(CH), 119.96 (CH), 64.74 (CH₂), 25.96 (3 CH₃), 18.42 (C), -5.23 (2 CH₃-Si). GC-MS (70 eV) m/z (rel int): 304 (M⁺ 2), 247 (22), 173 (100).

(4-Thien-3-ylphenyl)methanol **5**

A solution of **4** (530 mg, 1.74 mmol) in THF (10 mL) was treated with Bu₄NF•H₂O (820 mg) and the mixture was stirred at 25°C for 45 min. The resultant solution was diluted with water (25 mL) and EtOAc (25 mL). The phases were separated and the aqueous one was extracted with EtOAc (3 x 15 mL). The combined organic extract were dried (MgSO₄), filtered, and concentrated *in vacuo*. Chromatography (chromatotron, SiO₂, CH₂Cl₂/EtOAc, 95:5) provided **5** (310 mg, 1.63 mmol, 94 %) as a white shiny solid: m.p.: 154-155°C; I.R. (cm⁻¹). 3315, 3216, 3095, 2912, 2855, 1046, 1011, 866, 824, 774 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.61 (dt, J=8.2, 1.9 Hz, 2H, H-3), 7.47 (t, J=2.2Hz, 1H, H-2'), 7.42 (m, 4H, H-3 + 4,5), 4.73(s, 2H, CH₂O) and 1.72 (s, 1H, OH). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, ppm): 141.95 (C), 139.68 (C), 135.27(C), 127.49 (2 CH), 126.60 (2CH), 126.28 (CH), 126.26 (CH), 120.30 (CH) and 65.11 (CH₂OH). GC-MS (70 eV) m/z (rel int): 190 (M⁺ 100), 173 (25), 161 (60), 128 (45) and 115 (29).and 77(9). Anal. Calcd for C₁₁H₁₀S: C, 69.4; H, 5.30; S,16.85. Found: C, 69.10; H, 5.38; S, 16.83.

3-[4-(Bromomethyl)phenyl]thiophene 6.

To a stirred solution of [4-(3-thienyl)phenyl]methanol 5 (0.64 g, 3.36 mmol) in 20 ml of freshly distilled ether held at 0°C, was added, dropwise, phosphorus tribromide (0.95 ml, 10 mmol). The mixture was then stirred at room temperature for 24 hours at which time was added a saturated aqueous solution of sodium carbonate (20 mL). The aqueous layer was extracted with ether and the combined ethereal layers were washed with water, dried (MgSO₄), filtered and evaporated under reduced pressure to yield 0.43 g (51%) of 6 as a white powder.

¹H RMN (CD₃Cl) δ: 7.58 (dt, J= 8; 2 Hz, 2H); 7.47 (dd, J= 2.6; 1.6 Hz, 1H); 7.44 (dt, J= 8; 2 Hz, 2H); 7.4 (d, J= 2.6 Hz, 1H); 7.39 (d, J= 1.6 Hz, 1H); 4.54 (s, 2H).
¹³C NMR (CD₃Cl) δ: 141.60; 136.54; 135.99; 129.55 (2C); 126.80 (2C); 126.40; 126.22; 120.74; 33.41. GC-MS (70 eV) m/z (rel int): 254 (3%, M⁺⁸¹Br); 252 (3%, M⁺⁷⁹Br); 173 (100%, M^{+ Br}), 128 (8%), 86 (10%).

2,3-dimethyl-1-(4-thien-3-ylbenzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide, 7.

A solution of 6 (0.21 g, 0.83 mmol) and 1,2-dimethylimidazole (0.09g, 0.91 mmol) in toluene (10 ml), was refluxed for 3 hours and the white crystals formed were decanted from the hot solution. The toluene phase was removed via canula. The solid product was washed four times with ethyl acetate and dried under reduced pressure to yield 0.29 g (100%) of 7 as a white powder.

¹H RMN (DMSO-d₆) δ: 7.89 (dd, J= 2.8; 1.4 Hz, 1H); 7.74 (m, 3H); 7.64 (m, 2H); 7.55 (dd, J= 5.1; 1.4 Hz, 1H); 7.36 (d, J= 8 Hz, 2H); 5.41 (s, 2H); 3.75 (s, 3H); 2.60 (s, 3H).

2,3-dimethyl-1-(4-thien-3-ylbenzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)-imide, 8.

To a stirred solution of 7 (0.29 g, 0.83 mmol) in deionised water (6 mL), was added lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide (0.26g, 0.91 mmol). The reaction mixture was refluxed for four hours. The white powder was decanted, filtered, washed four times with deionised water and then dried over P₂O₅ under reduced pressure to yield 0.34 g (75%) of 8 as a white powder.

UV (DMSO) λ_{\max} : 267 nm. ^1H RMN (DMSO- d_6) δ : 7.89 (dd, $J=3.0; 1.4$; Hz, 1H); 7.74 (d, $J=8$ Hz, 2H); 7.71 (d, $J=2.2$ Hz, 1H); 7.64 (m, 2H); 7.55 (dd, $J=5.2; 1.4$ Hz, 1H); 7.35 (d, $J=8$ Hz, 2H); 5.44 (s, 2H); 3.81 (s, 3H); 2.62 (s, 3H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 144.88; 140.90; 135.56; 133.51; 128.69 (2C); 127.57; 126.82 (2C); 126.39; 122.93; 121.80; 121.46; 119.50 (q, $J_{\text{C-F}} = 320$ Hz, 2C); 50.59; 35.07; 9.71. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_3$: C, 39.34; H, 3.12; N, 7.65; S, 17.5. Found: C, 39.33; H, 2.98; N, 7.68; S, 17.7.

Procedure and apparatus.

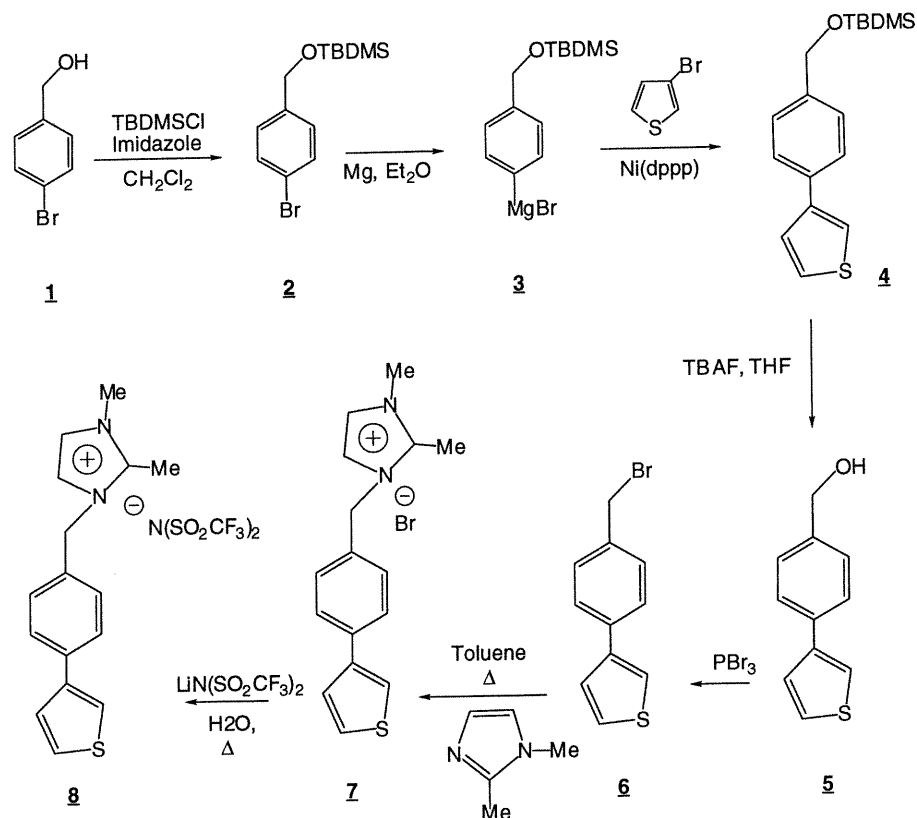
Polymer films were prepared galvanostatically on a Pt disk by anodic oxidation at an appropriate current density from a monomer solution in dichloromethane or acetonitrile containing 0.5 M $\text{Et}_4\text{N}_4\text{TFSI}$. The electrochemical studies were performed with an electrochemical cell inside a dry box by using a potentiostat, model 1287 Solartron Electrochemical Interface coupled to a PC with Corrware Software for Windows (Scribner Associates, version 2.1b).

^1H NMR spectra were recorded using a Varian 300 MHz spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million (δ) and the signals were designated as follows: s (singlet), d (doublet), t (triplet) and m (multiplet). Melting points were determined with a Fisher-Johns melting point apparatus and are uncorrected. Mass spectra were obtained using a GC-MS (GCD plus gas chromatography-electron ionization detector, HPG 1800A GCD system) equipped with a 5% crosslinked Ph Me silicone HP 19091 J-433 column. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1600 FTIR instrument. Separations were carried out on silica gel (7749 Merck) using circular chromatography (chromatotron[®], model 7924, Harrison Research). In situ UV-visible spectra were measured with a Hewlett Packard spectrophotometer (model HP 8452A). For the spectroscopic measurements, the polymer was electrochemically grown on a tin oxide coated glass electrode at a current density of 14 mA/cm² from a 82 mM monomer solution containing 0.5 M Et_4NTFSI in dichloromethane.

RESULTS AND DISCUSSION

*Synthesis of monomer **8**.*

The monomer **8** was prepared via a Kumada¹³ coupling reaction (i.e., a nickel-catalyzed Grignard-Wurtz cross-coupling reaction) between 3-bromothiophene and the Grignard reagent **3**, derived from [(4-bromobenzyl)oxy]-t-butyltrimethylsilane as shown in Scheme **2**. The latter is obtained directly from the silylation of 4-bromobenzyl alcohol **1**. Treatment of the ether **4**, thus obtained, with fluoride ions afforded (4-thien-3-ylphenyl)methanol, **5** which was subsequently transformed into the corresponding bromo derivative **6** by the action of phosphorus tribromide. The synthesis of the imidazolium salt was an adaptation of our previously published procedure for liquid salt.¹² Thus N-alkylation of 1,2-dimethylimidazole with 3-[4-(bromomethyl)phenyl]thiophene **6** provided the imidazolium bromide **7**, and an anion exchange with lithium bis(trifluoromethyl)sulfonyl imide gave the corresponding 2,3-dimethyl-1-(4-thien-3-ylbenzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)-imide, **8**.



Scheme 2.

Electrochemical oxidation of the monomer.

The electrochemical oxidation of the monomer salt **8** (82 mM) at a platinum electrode was investigated by cyclic voltammetry at a scan rate of 50 mV/s in non aqueous media (acetonitrile or dichloromethane) containing 0.5 M TEATFSI. The first cyclic voltammogram shows an irreversible anodic wave at 1.49 V which corresponds to the formation of the cation radical. The oxidation potential can also be obtained from the potential-time curve recorded during galvanostatic deposition. In this case, the oxidation potential varies from 1.28 V for a deposition current of 2.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to 1.41 V for 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. These values are noticeably higher than those found for 3-phenylthiophene^{9e,14} and reflects the steric effect of the imidazolium substituent. In a recent study on substituted 3-arylthiophene, the substituent size was not an important contributor to the shift of

the oxidation potential of the monomer.¹⁴ On the other hand, for substituents such as methyl, fluoro and methylsulfonyl, the variation of the oxidation potential was explained by the resonance and inductive effects of the substituents on the phenyl ring. The inductive effect of the imidazolium group should be negligible due to the presence of the intervening methylene group that linked it to the phenyl ring. Therefore, the observed shift of the oxidation potential of the monomer is most likely due to steric effect of the imidazolium moiety. In addition, the counter ion (TFSI⁻) of the cationic thiophene monomer 8 may also contribute to the steric effect, especially if the monomer salt is not completely dissociated.

On the return scan, a reduction wave is apparent at 0.64 V and is attributed to the reduction of the polymer that was formed on the forward scan. On the second scan, the oxidation of the polymer gives rise to an additional anodic wave at 0.65 V. Both polymer waves grow upon continuous cycling indicating the deposition of a polymer at the electrode surface.

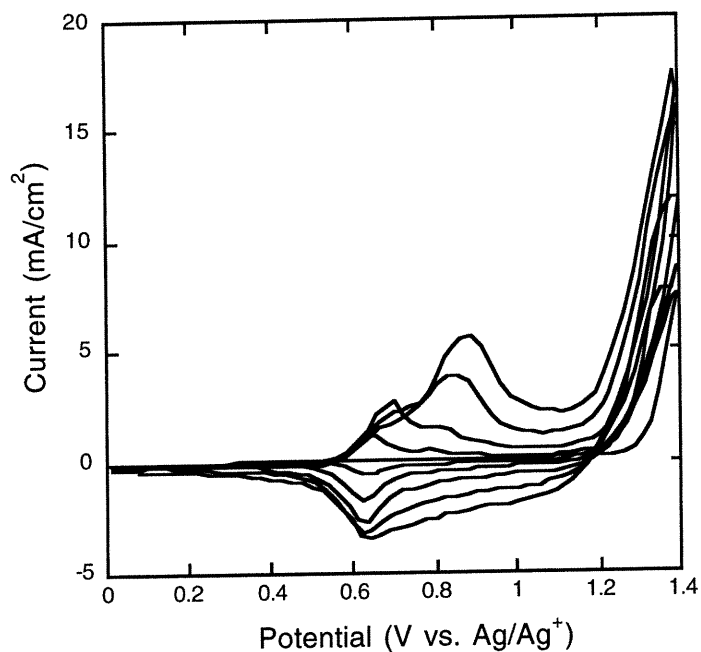


Figure 1. Cyclic voltammetry for the monomer (82 mM) at a platinum electrode in 0.5 M TEATFSI/dichloromethane). Scan rate = 50 mV/s.

Electrochemistry of the polymer.

Figure 2 shows the cyclic voltammogram for poly-8 in 0.5 M Et₄N⁺TFSI⁻/dichloromethane which is characterized by the redox waves centered for p-doping at 0.65 V and n-doping at -2.0 V. In comparison to PPT or PFPT, the redox waves potential are barely affected for poly-8. This is to be contrasted with the difference noted above for the oxidation of the corresponding monomers. A similar trend was recently noticed for a series of substituted arylthiophene and poly arylthiophenes.¹⁴ The electrochemical band gap of about 1.7 eV that could be deduced from the difference between the onset of the p- and n-doping is in reasonably good agreement with that of PPT.^{9e} These observations suggest that,

as expected, the imidazolium is not involved in conjugation with the phenylthiophene system. The fact that similar band gap values are found for PPT and poly-8 may seem at odds with the cyclic voltammetry data of the monomer and the spectroscopic data. However, the higher oxidation potential and reactivity of monomer 8 in comparison to 3-phenylthiophene apparently led to polymers with similar conjugation length despite the steric demand of the imidazolium group.

A meaningful doping level could not be determined due to the low polymerization efficiency which is evidenced by the formation of highly colored oligomers diffusing in the deposition solution. The well-defined pre-peaks that are clearly observed at 0.09 and - 1.72 V are absent when the potential cycling is limited to only the p- or n-doping states. The presence of these pre-peaks on the cyclic voltammogram of polythiophene derivatives is well documented in the literature^{9a,9b,15} and will not be discussed further here.

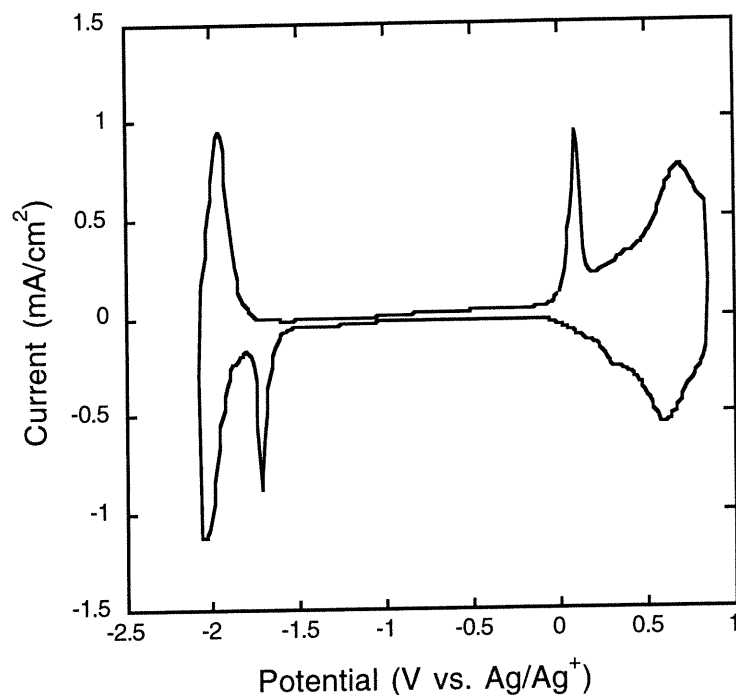


Figure 2. Cyclic voltammogram for poly-8 in 0.5 M Et₄NTFSI/dichloromethane at a scan rate of 100 mV/s.

UV-visible spectroscopy of the polymer for the p- and n-doped states.

Figures 3 and 4 show a series of in-situ absorbance spectra of poly-8 films on a tin oxide electrode in 0.5 M Et₄NTFSI/dichloromethane taken at different applied voltages for both the p- and n-doped states, respectively. The neutral films (applied potential of 0.1 V and -1.5 V) have an absorption maximum around 515 nm which is attributed to the $\pi-\pi^*$ transition of the polymer. The oscillator strength of this band decreases upon increasing the oxidation potential but another transition is observed at lower energy (around 800 nm). Also, the peak at 515 nm shifts toward higher energy by increasing the oxidation level. Such modifications of the spectra are commonly observed for polythiophene derivatives

and are related to the formation of radical cations and dimerized radical cations upon oxidation of the polymer.¹⁶⁻¹⁸ Similar features are seen in the absorption spectra during the reduction of the polymer (Figure 4) but a close look at the evolution of the spectra with charging electrode potentials revealed some differences. A decrease of the intensity of the main absorption band is noticed upon reduction. On the other hand, and in contrast to what was observed for the p-doped state, the main transition shifts to lower energy and the bleaching of this band is not as complete. Also, no well-defined bands seem to be apparent above 650 nm despite that a constant increase of absorbance is found in this spectral region. These observations indicate that the n-doped polarons are relatively unstable compare to the p-doped polarons. The optical band gap was also evaluated by considering the onset of the $\pi - \pi^*$ transition.^{9e} A value of 1.7 eV was determined and is in very good agreement with that obtained from the electrochemical data.

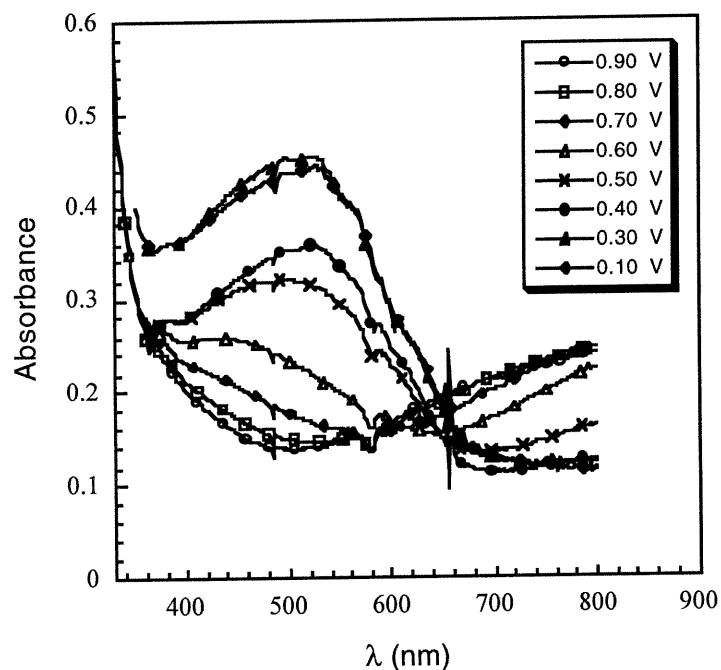


Figure 3. In situ absorption spectra dependence on applied potential for poly-8 on a tin oxide electrode in 0.5 M Et₄NTFSI/dichloromethane. The oxidation potential range from 0.1 to 0.9 V vs. Ag/Ag⁺.

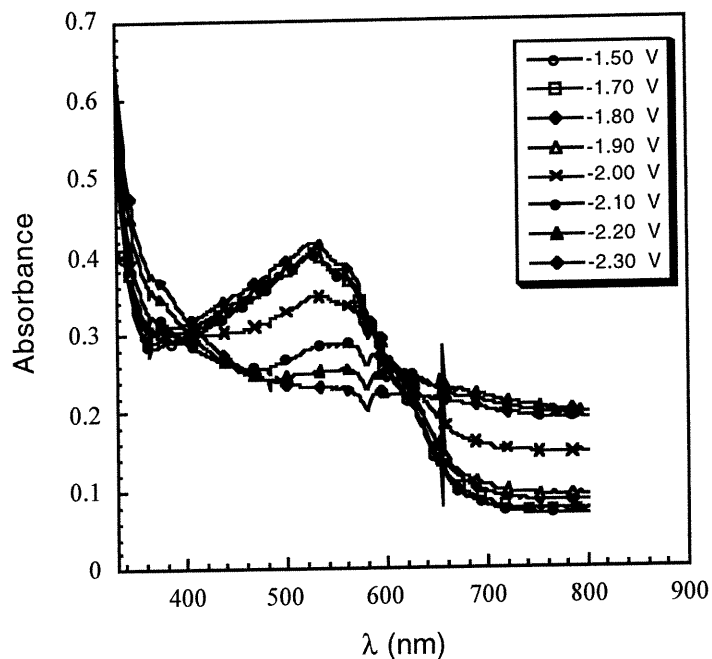


Figure 4. In situ absorption spectra dependence on applied potential for poly-g on a tin oxide electrode in 0.5 M Et₄NTFSI/dichloromethane. The reduction potential range from - 1.5 to - 2.3 V vs. Ag/Ag⁺.

CONCLUSION

In this work, we have shown that a bis(trifluoromethyl)sulfonyl)imide salt of a 3-phenylthiophene derivative bearing a positively charged imidazolium group can be oxidized in dichloromethane to yield an electroactive polymer. The resulting polymer displayed both p- and n-doping redox activity. The presence of a permanent positive charge on the polymer may be useful for the development of electrochemical supercapacitors where charge compensation of the oxidized or reduced may be mainly achieved by anions from the supporting electrolyte.¹⁰ In a recent study, Ferraris and coworkers have presented cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance studies for a poly 3-phenylthiophene derivative having a trimethylamino substituent in para position.¹⁰ Their data

suggest that anions are primarily involved in the charge compensation mechanism as mass loss and mass gain have been recorded during n- and p-doping, respectively. Further studies on charge transport and conductivity of the polymer will be required to get more insight on the usefulness of poly-8 for some potential applications.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Strategic and Research Grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and from "le Fonds FCAR-Soutien aux Equipes" of the Québec government. M.-A.B. thanks NSERC for the award of an Undergraduate Student Research fellowship and E.N. also acknowledges the financial contribution of UQAM for a fellowship.

REFERENCES

1. a) *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. 2nd Eds.; Marcel Dekker: New York, **1998**; (b) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Transport, Photophysics and Applications*; Nalwa, H.S., Ed.; Wiley, New York, **1997**, Vol. 4; (c) Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **1999**.
2. (a) Roncali, J. in *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. 2nd Eds.; Marcel Dekker, **1998**, Chap. 12, 311-341; (b) Ferraris, J.P.; Guerrero, D.J. in *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. 2nd Eds.; Marcel Dekker, **1998**, Chap. 10, 259-276.
3. Patil, A.O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1858.
4. Ikenoue, Y.; Saida, Y.; Kira, M.-a.; Tomozawa, H.; Yahima, H.; Kobayashi, M. *J. Chem. Soc. Commun.* **1990**, 1694.
5. Bäuerle, P.; Gaudl, K.-U.; Würthner, F.; Sariciftci, N.S.; Neugebauer, H.; Mehring, M.; Zhong, C.; Doblhofer, K. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 490.
6. Hable, C.T.; Crooks, R.M.; Valentine, J.R.; Giasson, R.; Wrighton, M.S. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6060.
7. Hua, M.-Y.; Yang, S.-W.; Chen, S.-A. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2750.
8. Zotti, G.; Zecchin, S.; Berlin, A.; Schiavon, G.; Giro, G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 43.
9. (a) Fusalba, F.; El Mehdi, N.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2743; (b) Fusalba, Ho, H.A.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2581; (c) Fusalba, F.; Gouérec, P.; Villers, D.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 148, A1; (d) Soudan, P.; Lucas, P.; Ho, H.A.; Jobin, D.; Breau, L.; Bélanger, D. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 773; (e) Naudin, E.; El Mehdi, N.; Soucy, C.; Breau, L.; Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 634; (f) Soudan, P.; Ho, H.A.; Breau, L.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A775.
10. Ferraris, J.P. in *The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Devices*, Wolsky, S.P.; Marincic, N., Eds., Deerfield Beach, Florida, December 8-10, 1997.
11. Zheng, J.P.; Huang, J.; Jow, T.R. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2026.
12. Lucas, P.; El Mehdi, N.; Ho, H.A.; Bélanger, D.; Breau, L. *Synthesis* **2000**, 9, 1253.
13. Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3347-3354.

14. Guerrero, D. J.; Ren, X.; Ferraris, J. P. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1437.
15. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S. *Synth. Met.* **1995**, 72, 275.
16. Donnat-Bouillud, A.; Mazerolle, L.; Gagnon, P.; Goldenberg, L.; Petty, M.C.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2815.
17. Agrawal, A.K.; Jenekhe, S.A. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 579.
18. Ferraris, J.P.; Henderson, C.; Torres, D.; Meeker, D. *Synth. Met.* **1995**, 72, 147.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

L'article (Chapitre IV) sur les mesure XPS "in situ" du polymère conducteur PFPT électrodéposé a permis de mettre en évidence une composante caractéristique sur le spectre du soufre 2p pour le polymère dopé n. Cette technique offre la possibilité d'effectuer des mesures XPS sur des échantillons qui ont préalablement subi un traitement électrochimique, sans qu'ils n'aient jamais été mis en contact avec l'air. Cette particularité est importante puisque la forme dopée n d'un polymère est très sensible à l'eau et à l'oxygène. Pour cette raison, les propriétés électroniques d'un polymère dopé n sont très difficiles à caractériser. L'apparition d'un doublet à de plus faibles énergies de liaison pour le polymère dopé n montre bien la faible délocalisation électronique pour cet état. La faible délocalisation de la charge négative pour l'état dopé n se traduit par une faible conductivité électronique du polymère dopé n. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de conductivité obtenues en électrochimie qui montrent une conductivité 10 fois supérieure pour le polymère à l'état dopé p comparativement à l'état dopé n. Cette différence de conductivité entre l'état dopé p et n engendre divers problèmes. En effet, pour les supercapacités de type III, les deux électrodes sont conçues avec le même polymère conducteur, or le processus de dopage ne se fera pas à la même vitesse aux deux électrodes, du fait des différences de conductivité entre le dopage-p et -n. A cela, il faut rajouter le problème des taux de dopage. En effet, le taux de dopage du dopage-p est environ deux fois supérieur à celui du dopage-n, ce qui implique d'électrodéposer au minimum deux fois plus de polymère sur l'électrode négative pour contrebalancer cette différence. Cependant, l'ajout de polymères sur l'électrode négative engendre des problèmes de cinétique lors de l'insertion des cations au sein du polymère. L'état dopé n d'un polymère conducteur doit être étudié plus en détails afin de comprendre par quel mécanisme il est possible d'augmenter le taux de dopage-n ainsi que sa conductivité électronique.

L'article du chapitre V montre clairement qu'il est possible d'électrodeposer le PFPT dans un liquide ionique pur. Le potentiel engendré lors de l'électrodéposition par voie galvanostatique est légèrement supérieur à celui obtenu pour le Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile. Cette différence reflète une plus grande réactivité du radical cation formé en milieu liquide ionique. En effet, le solvant peut jouer un rôle important sur la stabilité du radical cation et par conséquent sur le polymère qui en résulte. Les propriétés du film ainsi obtenu ne sont pas différentes de celles observées avec des électrolytes plus communs tels que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile. Toutefois, on remarquera que la cinétique des processus redox est plus lente. Ce phénomène peut facilement s'expliquer par la grosseur des anions et des cations mis en jeu lors du dopage-p et -n par la structure compacte du film de polymère comme le montrent les photographies du microscope électronique à balayage. Par ailleurs, la spectroscopie du photoélectron-X a permis de déterminer la composition de la surface du PFPT en fonction des divers états redox du polymère. Lors de l'oxydation du PFPT, les charges formées au sein du polymère sont contrebalancées par l'insertion d'anions, alors que pour le dopage-n il y a insertion de cations. Les taux de dopage extraits des spectres XPS donnent un taux de dopage-p de l'ordre de 0.2 et de 0.10 pour le dopage-n. Les taux de dopage ainsi obtenus restent en accord avec ceux évalués pour d'autres électrolytes supports par d'autres chercheurs⁽⁴⁶⁵¹⁾. L'analyse XPS est rendue difficile et complexe du fait de la difficulté à enlever l'excès de liquide ionique à la surface du polymère conducteur.

L'étude des supercapacités à base de polymères conducteurs du type polyaniline, poly(cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophène-4-one) (PCDT) et du poly-E- α -[(2-thiényl)méthylène]-2-(3-méthylthiophène) (PTCNT) a été effectuée dans divers électrolytes supports tel que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4), le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de tétraéthylammonium (Et_4NTFSI) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) dissout dans l'acétonitrile. Lors de cette étude, il a été démontré que l'utilisation du papier carbone comme substrat permet d'obtenir de meilleurs résultats en terme de taux de dopage en voltammétrie cyclique comparativement au platine. Cette différence peut être imputée au fait que le rendement d'électrodéposition est plus élevé sur le papier carbone que sur

platine. En fait, la voltammétrie cyclique des divers polymères conducteurs ne montre pas de grande divergence quant à l'électrolyte support utilisé. Par contre, la stabilité lors de cyclage galvanostatique est nettement meilleure lors de l'utilisation des électrolytes supports Et_4NTFSI /acétonitrile et Et_4NBF_4 /acétonitrile. Cette différence peut être attribuée à la différence de grosseur du cation comme le EMI^+ comparativement à celui du Et_4N^+ . Enfin, la conductivité est différente d'un électrolyte support à l'autre et cela peut influencer la stabilité du polymère. En effet, plus il y a d'espèces ioniques disponibles, plus rapide est la compensation des charges formées au sein du polymère.

Le Chapitre VII montre la possibilité de greffer le 1,2-diméthylimidazole en position para sur le 3-phénylthiophène. L'échange anionique du bromure de 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1H-imidazol-3-ium par le bis[(trifluorométhyle)sulfonyl]imide (TFSI) permet l'obtention du monomère bis((trifluorométhyle)sulfonyl)imide de 2,3-diméthyl-1-(4-thièn-3-ylbenzyle)-1H-imidazol-3-ium. L'électrodéposition de ce dernier donne accès à un polymère électroactif en dopage-p et -n. La présence d'une charge positive au sein du polymère peut être très utile dans le développement des supercapacités électrochimiques. En effet, de récentes études⁽⁷⁶⁾ de voltammétrie cyclique et microbalance à cristal de quartz sur le poly-3-phénylthiophène substitué en para par un triméthylamino montrent une compensation partielle des charges formées au sein du polymère lors du dopage-p et -n. Il y a par la suite insertion de cations et d'anions provenant de la solution permettant de balancer le reste des charges.

L'objectif principal de ce projet portait sur une meilleure compréhension des phénomènes engendrés lors du dopage-n. En effet, les polymères conducteurs pouvant servir comme matériaux d'électrodes dans les supercapacités électrochimiques doivent posséder un dopage-n stable et une bonne capacité de stockage des charges. L'étude XPS (Chapitre IV) du PFPT "in situ" à permis de mettre en évidence la faible délocalisation de la charge lorsque le polymère est dopé n, ce qui conduit à un polymère possédant une conductivité pour l'état dopé n qui est dix fois plus faible que celle de l'état dopé p. Pour cette raison, le choix du polymère et de l'électrolyte support est primordial. L'utilisation d'électrolyte support favorisant une meilleure délocalisation de la charge négative lors du

dopage-n (interaction polymère réduit-cations) permettrait d'obtenir de meilleure conductivité. Les électrolytes supports tels que les liquides ioniques (Chapitre V et VI) montre bien la possibilité d'obtenir des polymères possédant un dopage-n comparable à ceux électrodéposés dans des électrolytes supports usuels. Par contre, une étude plus approfondie serait nécessaire afin de déterminer si cette classe d'électrolyte permet d'obtenir un dopage-n possédant de meilleures caractéristiques comme par exemple une bonne longévité lors de cycles charge/décharge. Un autre facteur important est le taux de dopage qui représente l'aptitude d'un polymère conducteur à emmagasiner des charges. En effet, celui-ci est parfois deux fois plus faible pour le dopage-n que pour le dopage-p. Pour pallier à cette différence, on devra électrodéposer deux fois plus de polymère sur l'électrode négative que sur l'électrode positive, ce qui engendre un autre problème. Lors de la charge d'une supercapacité, il y a consommation de cations à l'électrode négative et d'anions à l'électrode positive, cela a pour effet de diminuer la concentration de l'électrolyte support causant l'augmentation de la résistance interne de la cellule. Les polymères auto-dopés (chapitre VII) permettent de palier à ce problème. Un polymère auto-dopé cationique possède des anions servants à contrebalancer les charges cationiques sur les chaînes de polymères. Ces anions seront partiellement éjectés lors de la charge contrebalançant ainsi les anions consommés lors du dopage-p à l'électrode positive. Le chapitre VII montre bien la possibilité d'utiliser les polymères auto-dopé comme matériau d'électrode.

CHAPITRE IX

PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail peuvent suivre plusieurs axes de recherche.

Les études XPS du PFPT "in situ" (Chapitre IV) pourraient être approfondies de diverses façons. L'électrodéposition du PFPT "in situ" doit être réalisée car elle permettrait de ne jamais mettre l'échantillon à analyser au contact de l'oxygène et de l'eau. De plus, l'analyse du PFPT dopé n à divers potentiels permettrait de suivre l'évolution des pics du soufre réduit. L'utilisation d'un polymère possédant une conductivité nettement inférieure pour le dopage-p que celle du PFPT permettrait de voir la composante du soufre oxydé. L'utilisation des liquides ioniques (Chapitre V et VI) demeure une bonne alternative aux électrolytes supports usuels. Des recherches portant sur la modification des substituants de l'imidazole doit être envisagées afin d'augmenter la conductivité et de diminuer la viscosité des liquides ioniques. L'étude du polymère auto-dopé (Chapitre VIII) pourrait être approfondie en variant l'anion, mais aussi la nature de la charge cationique afin d'obtenir un polymère possédant de meilleures propriétés électrochimiques. De plus, la microbalance à cristal de quartz permettrait d'étudier le transport des ions lors du dopage-p et -n du polymère auto-dopé.

Les méthodes de synthèse des polymères conducteurs utilisées dans ce projet sont exclusivement électrochimiques. Il serait intéressant d'effectuer une étude identique (chapitre IV) en utilisant des voies de synthèse chimique. En effet, les méthodes de synthèse chimique permettent d'obtenir des polymères tout à fait réguliers, qui devraient posséder des propriétés. La nature du support (papier carbone) utilisé lors de l'électrodéposition des polymères conducteurs pourrait être optimisée, avec pour objectif, la recherche de nouveau support possédant une grande surface active.

Sur un plan plus fondamental, la technique de la microbalance à cristal de quartz électrochimique devrait permettre d'éclaircir le rôle des ions lors du dopage-p et -n. De plus, la résonance paramagnétique électronique pourrait permettre de confirmer l'état de dopage-n. Pour l'ensemble des polymères évalués, des tests en cellule doivent être envisagés. Ces tests permettront d'estimer plus précisément les puissances spécifiques et les densités d'énergie en considérant l'ensemble de la supercapacité (électrolyte support, boîtier, collecteur de courant, etc.).

ANNEXES

10.1 Annexes du chapitre IV

Table 1. Deconvolution parameters of the F1s, N1s, C1s, S2p core level spectra of PFPT.

F 1s

	PFPT	DMEITFSI	TFSI ⁻
As grown	687.3 (21276.0)	688.8 (13392.0)	688.3 (23497.1)
oxidized	687.1 (25187.4)	688.8 (10809.1)	688.2 (25566.6)
reduced	687.2 (24889.5)	688.6 (6180.7)	

N 1s

	DMEITFSI		Dopant	
	TFSI ⁻	DMEI ⁺	TFSI ⁻	DMEI ⁺
As grown	399.1 (826.6)	401.2 (1702.0)	398.5 (1623.9)	
oxidized	399.3 (733.0)	401.7 (1441.4)	398.5 (1819.8)	
reduced	398.7 (208.8)	400.8 (414.7)		401.5 (1449.2)

C 1s

As grown	284.5	286.2	292.0	
	(26431.5)	(9395.3)	(3942.4)	
oxidized	284.5	286.2	292.0	
	(39764.3)	(8847.3)	(3160.7)	
reduced	284.5	286.4	291.9	289.0
	(40660.5)	(5605.0)	(960.8)	(1059.6)

S 2p

	PFPT		PFPT ⁺		PFPT ⁻		DMEITFSI		TFSI ⁻	
	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}
As grown	163.6 (3256.8)	164.7 (1947.7)	165.4 (872.2)	166.3 (435.1)			169.1 (1959.1)	170.0 (783.7)	167.8 (2578.7)	168.4 (1374.5)
oxidized	163.6 (4242.9)	164.6 (2215.5)	165.2 (1108.2)	166.1 (500.9)			169.0 (1214.7)	169.8 (623.4)	167.8 (2643.9)	168.7 (1301.8)
reduced	163.4 (4020.3)	164.6 (2059.3)			162.6 (823.6)	163.3 (410.8)				

as grown

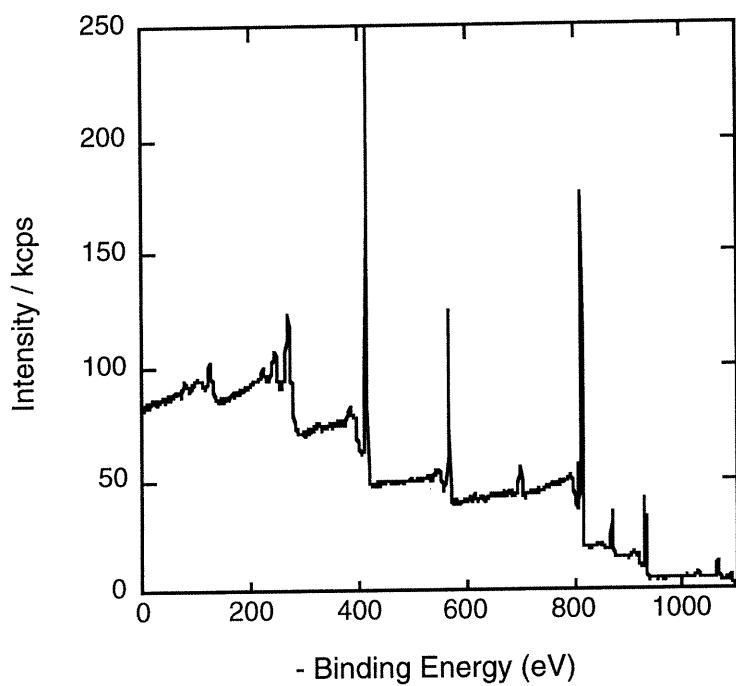


Figure 1A. XPS survey spectrum for as-grown PFPT

Supplementary material

p-doped

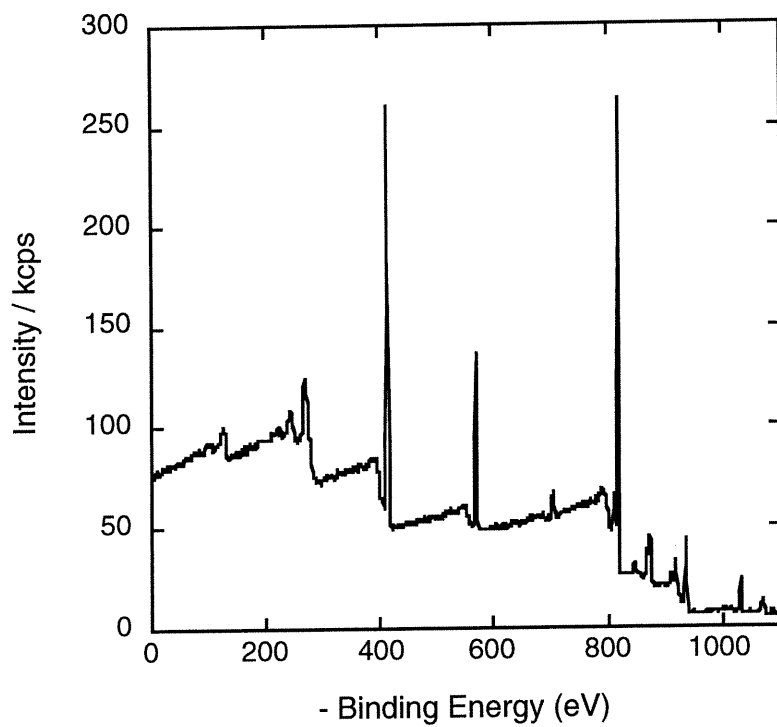


Figure 2A. XPS survey spectrum for p-doped PFPT

Supplementary material

n-doped

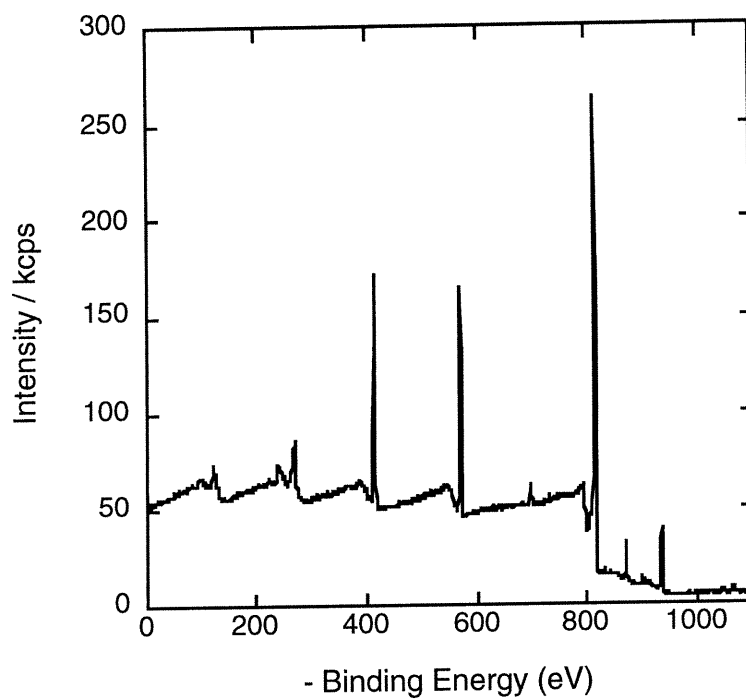
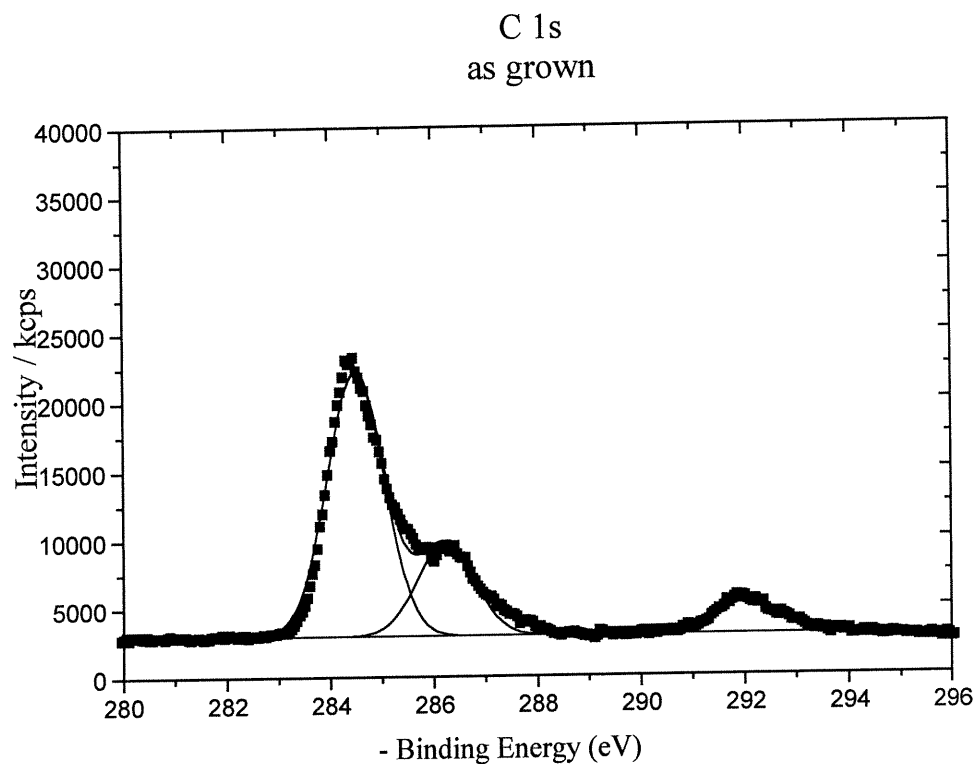


Figure 3A. XPS survey spectrum for n-doped PFPT

Supplementary material

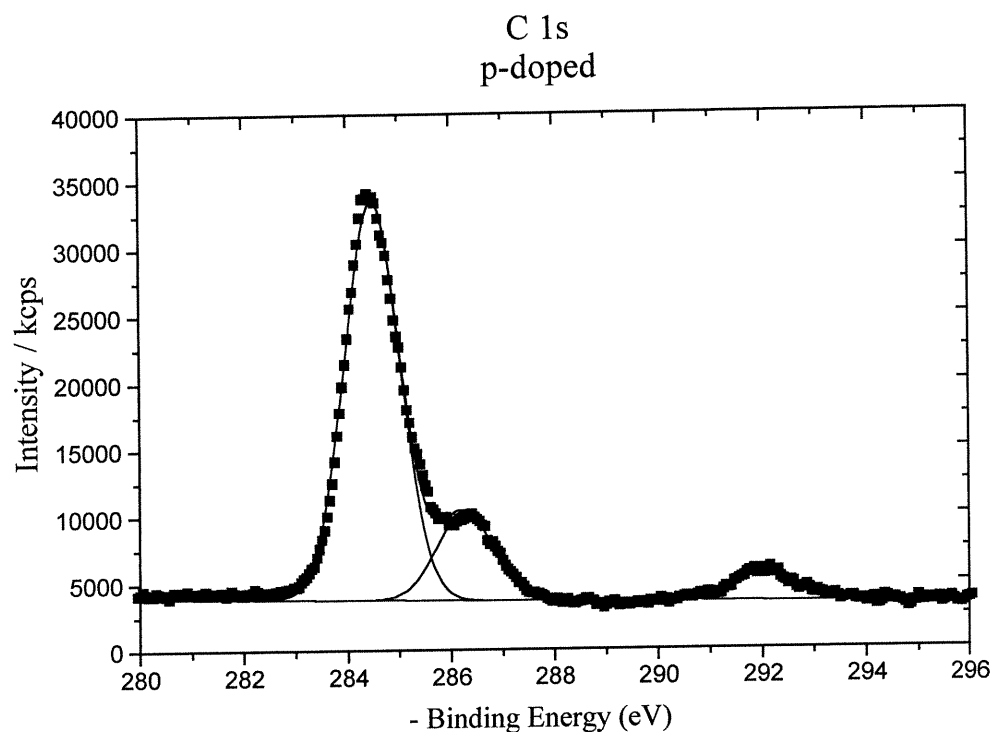


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	26431.48116	1.28873	19267.56803	284.497	66.46224
2	Gaussian	9395.33961	1.28873	6848.85361	286.23561	23.62468
3	Gaussian	3942.3506	1.4724	2515.33914	292.02672	9.91308
		39769.17136				

Figure 1B. Deconvoluted C1s core level spectrum for as-grown PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

Supplementary material

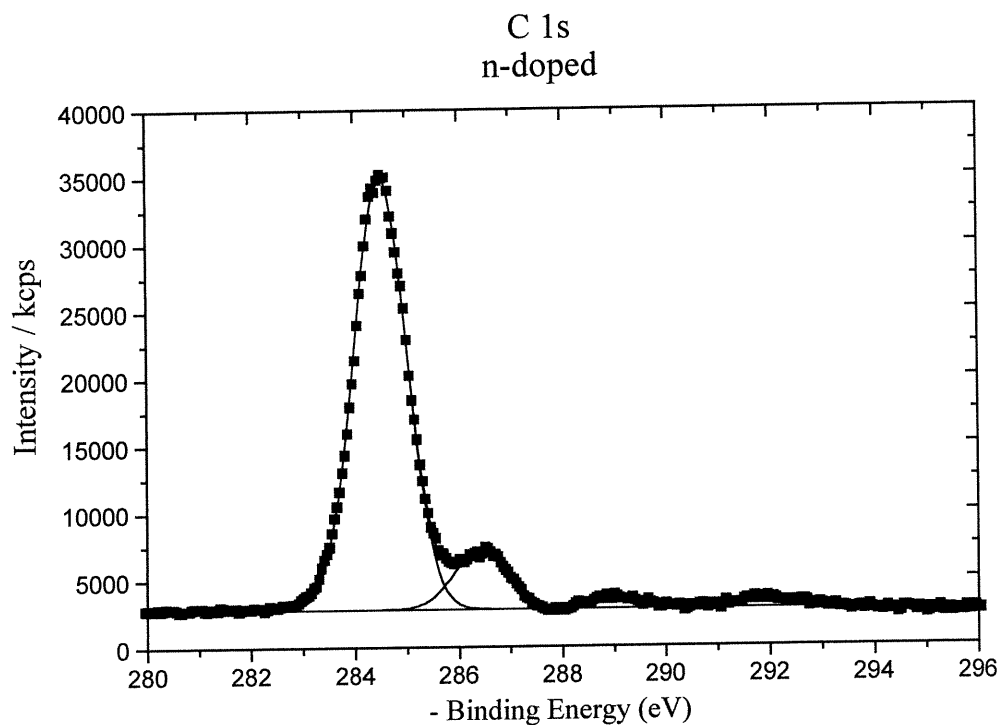


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	39764.27585	1.25633	29734.25536	284.48846	76.80608
2	Gaussian	8847.28467	1.25633	6615.67239	286.26482	17.08884
3	Gaussian	3160.73889	1.25633	2363.48369	292.01933	6.10508
		51772.29941				

Figure 2B. Deconvoluted C1s core level spectrum for p-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

Supplementary material

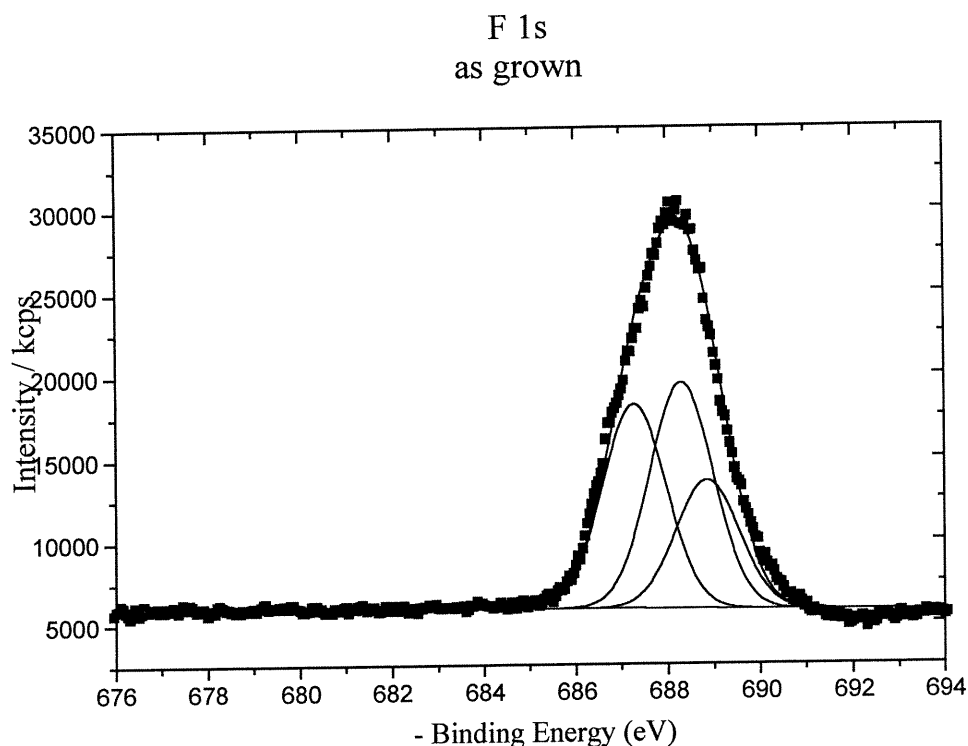


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	40660.48094	1.18508	32232.50891	284.50386	84.20785
2	Gaussian	5604.97253	1.18508	4443.19208	286.4119	11.6079
3	Gaussian	1059.59128	1.18508	839.96265	289.02998	2.19441
4	Gaussian	960.80919	1.18508	761.65579	291.92674	1.98984
		48285.85393				

Figure 3B. Deconvoluted C1s core level spectrum for n-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

Supplementary material

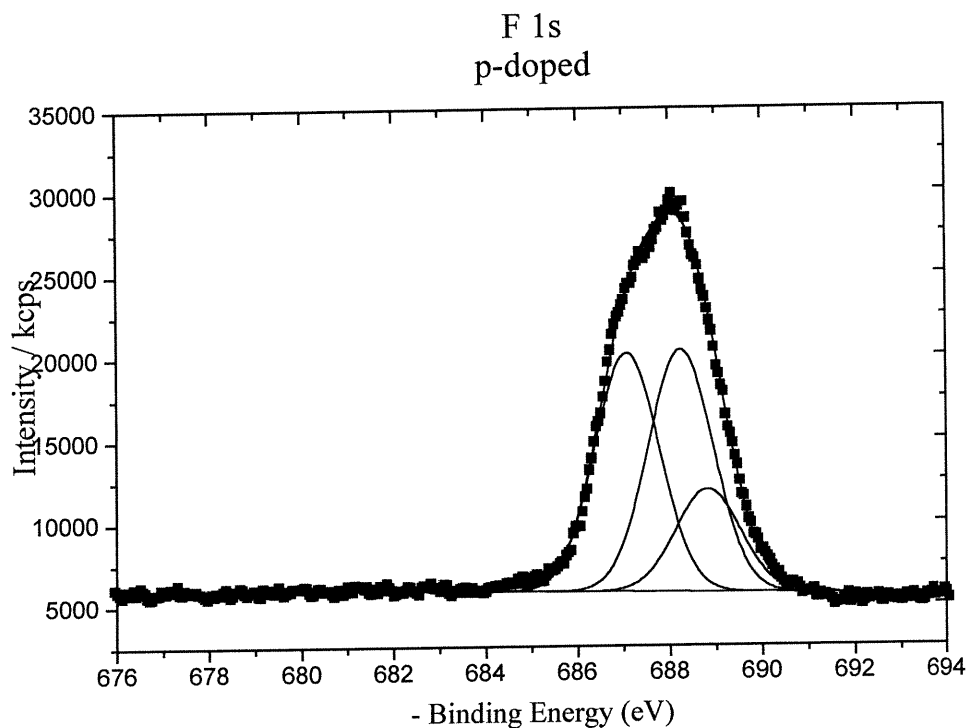


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	21276.01033	1.61974	12339.9409	687.27596	36.57865
2	Gaussian	23497.11574	1.61974	13628.16689	688.30219	40.39728
3	Gaussian	13391.97306	1.61974	7767.25304	688.8593	23.02407
		58165.09913				

Figure 1C. Deconvoluted F1s core level spectrum for as-grown PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

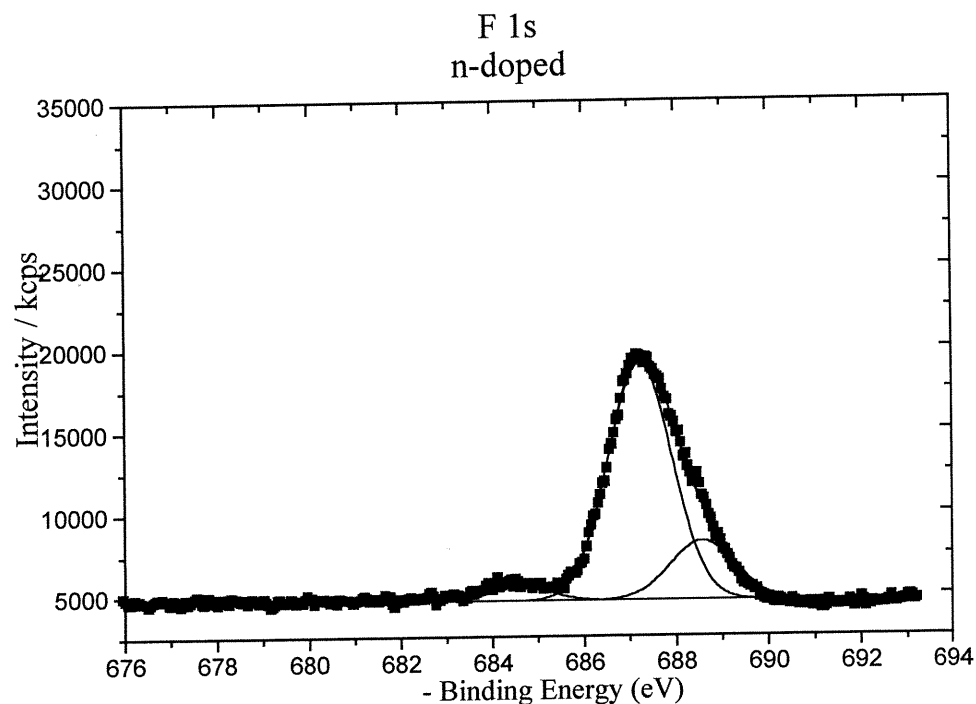
Supplementary material



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	25187.40953	1.64449	14388.6888	687.07056	40.91309
2	Gaussian	25566.64398	1.64449	14605.33222	688.23601	41.5291
3	Gaussian	10809.1502	1.64449	6174.8906	688.81786	17.55781
		61563.20371				

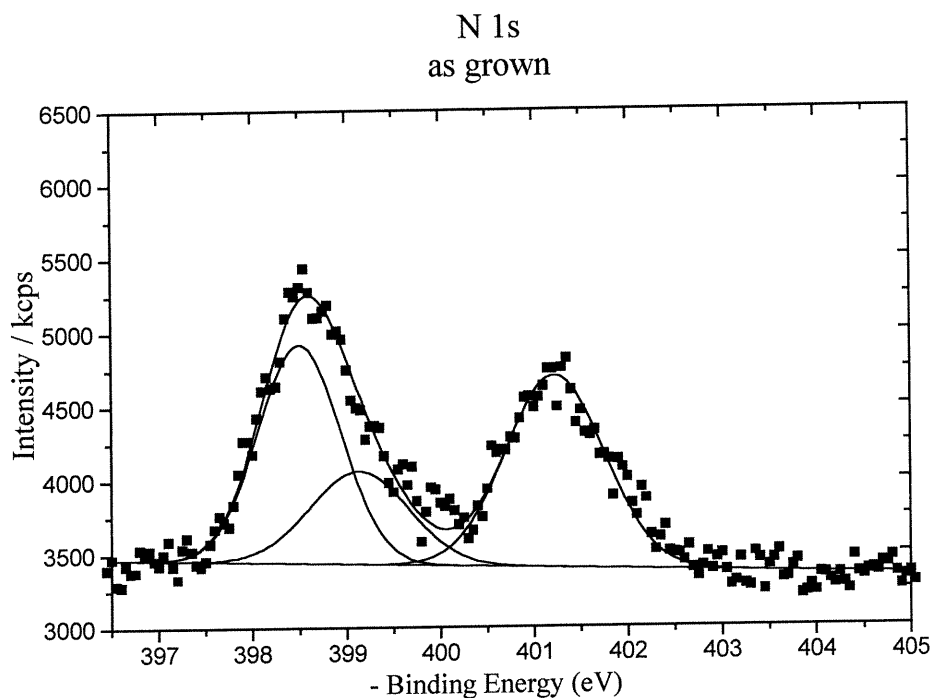
Figure 2C. Deconvoluted F1s core level spectrum for p-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	6180.69345	1.62626	3570.39719	688.5661	18.69225
2	Gaussian	24889.45321	1.62626	14377.86833	687.22779	75.27309
3	Gaussian	1995.39219	1.62626	1152.67643	684.40587	6.03466
		33065.53884				

Figure 3C. Deconvoluted F1s core level spectrum for n-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

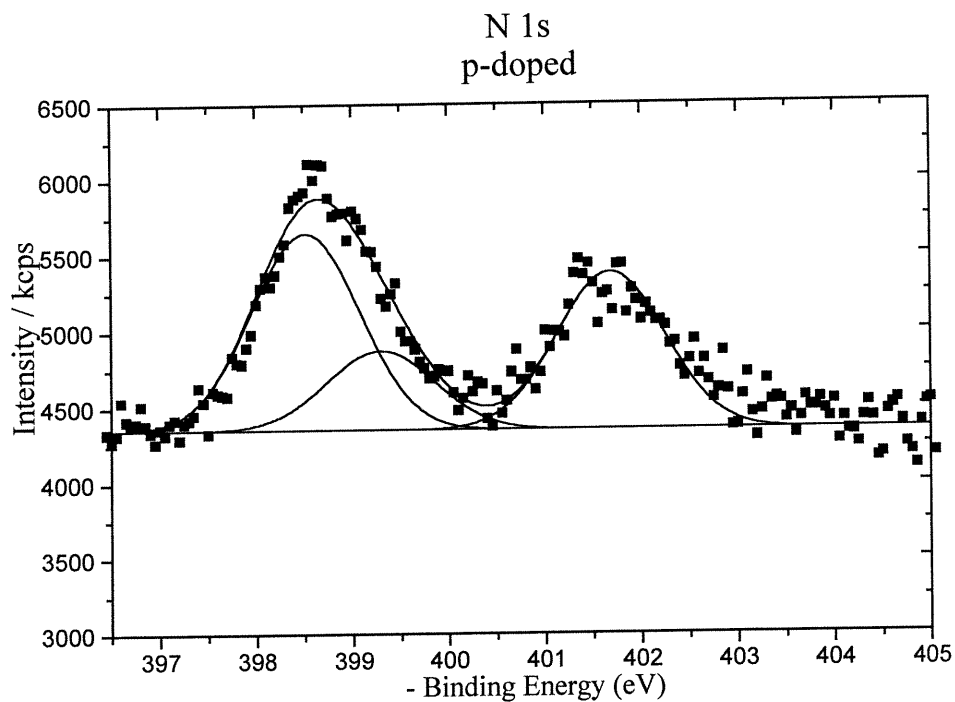


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	1623.90786	1.03207	1478.15647	398.50394	39.10671
2	Gaussian	826.55031	1.23207	630.23361	399.138	19.90486
3	Gaussian	1702.04627	1.23207	1297.78762	401.22714	40.98843
		4152.50444				

Figure 1D. Deconvoluted N1s core level spectrum for as-grown PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

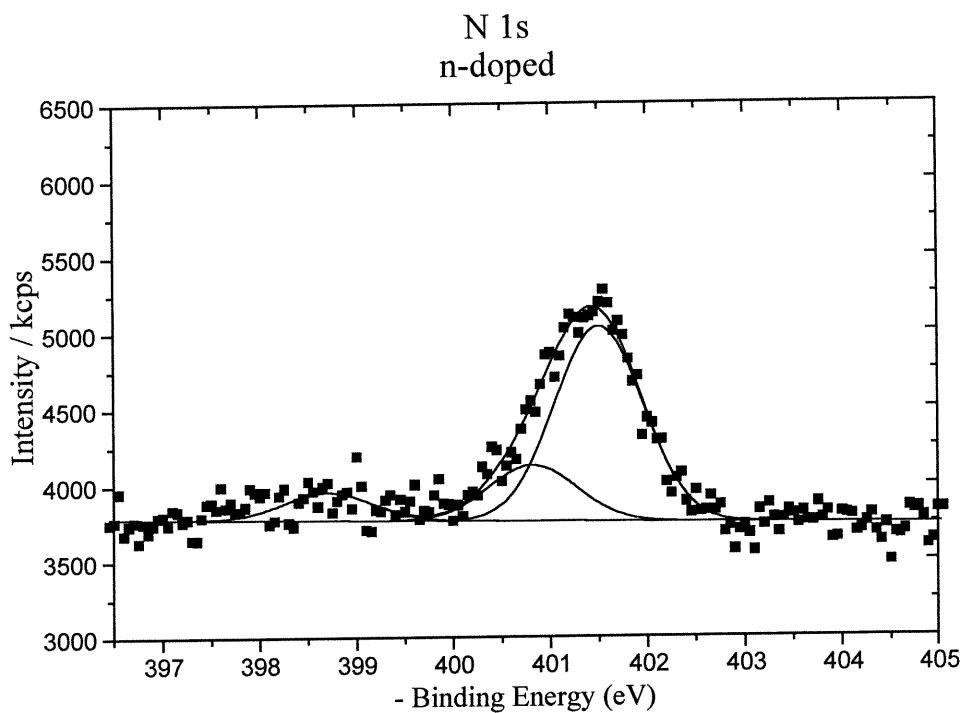
Supplementary material



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	1819.79787	1.31754	1297.5596	398.51844	45.56093
2	Gaussian	733.02642	1.31754	522.66511	399.29693	18.35224
3	Gaussian	1441.38244	1.31754	1027.73963	401.68411	36.08683
		3994.20673				

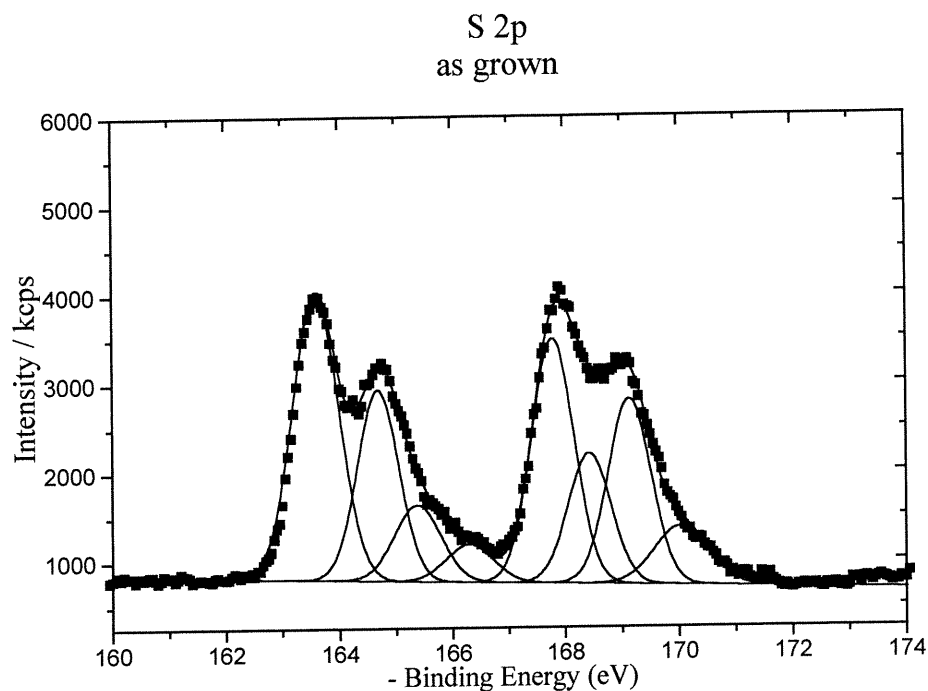
Figure 2D. Deconvoluted N1s core level spectrum for p-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	208.846	1.06554	184.13024	398.71001	10.07594
2	Gaussian	414.65545	1.06554	365.58329	400.81848	20.00539
3	Gaussian	1449.2175	1.06554	1277.71068	401.50276	69.91867
		2072.71895				

Figure 3D. Deconvoluted N1s core level spectrum for n-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

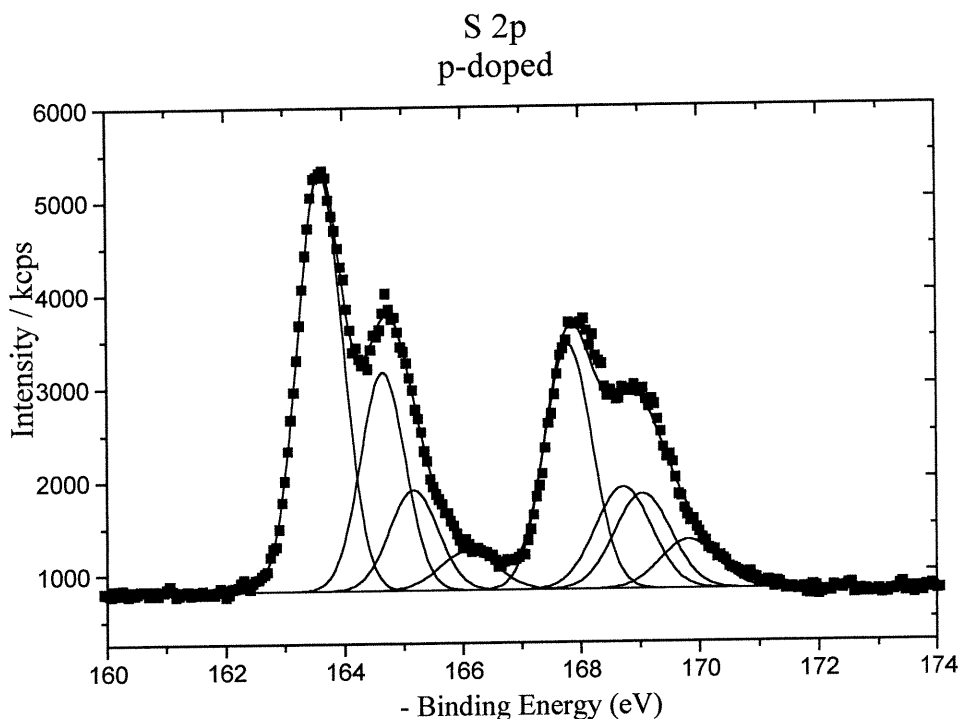


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	3256.8424	0.95192	3214.13592	163.5911	24.65817
2	Gaussian	1947.72862	0.8518	2148.13245	164.68711	14.74662
3	Gaussian	872.18969	0.95854	854.80601	165.38102	6.60351
4	Gaussian	435.13503	0.97541	419.08596	166.30336	3.29449
5	Gaussian	2578.74828	0.88352	2741.94871	167.78616	19.52419
6	Gaussian	1374.49894	0.88352	1461.48641	168.43017	10.40659
7	Gaussian	1959.15714	0.88352	2083.14569	169.13812	14.83315
8	Gaussian	783.66286	1.12252	655.85002	170.04894	5.93326
		13207.96295				

Figure 1E. Deconvoluted S2p core level spectrum for as-grown PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

Supplementary material

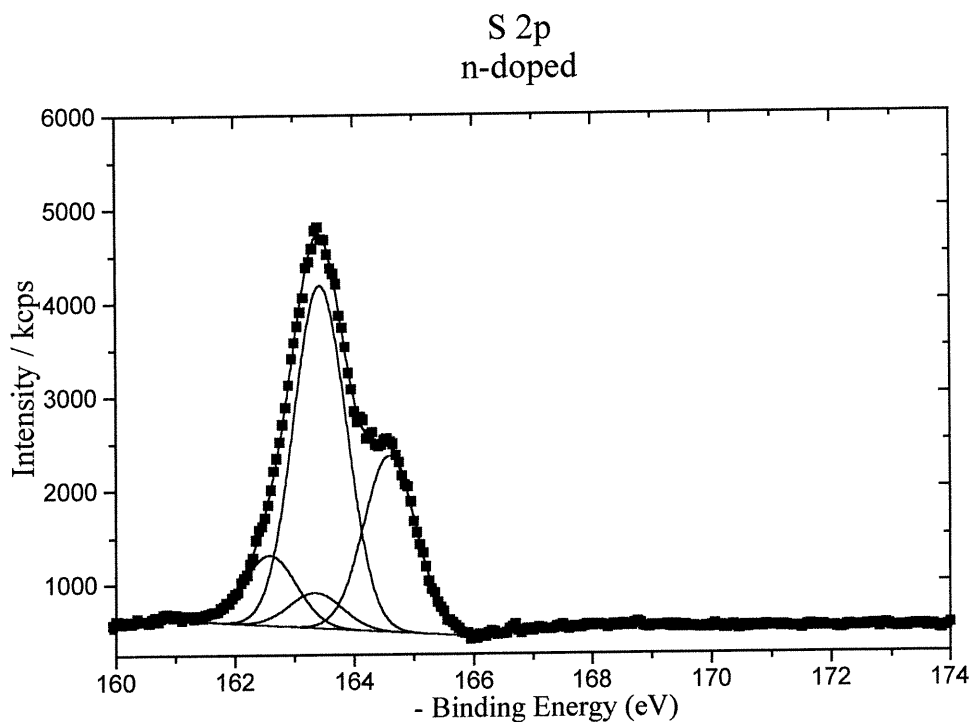


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	4242.88326	0.8882	4487.64453	163.60865	30.63172
2	Gaussian	2215.5148	0.88939	2340.19454	164.65292	15.99503
3	Gaussian	1108.18622	0.96421	1079.71384	165.16946	8.00061
4	Gaussian	500.88177	1.11869	420.62422	166.09353	3.61614
5	Gaussian	2643.94865	0.95073	2612.53642	167.79161	19.08813
6	Gaussian	1301.77026	1.11869	1093.18431	168.71622	9.3982
7	Gaussian	1214.69417	1.11869	1020.06064	169.04516	8.76955
8	Gaussian	623.39236	1.11869	523.50462	169.81863	4.50061
		13851.27149				

Figure 2E. Deconvoluted S2p core level spectrum for p-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

Supplementary material



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	823.59168	1.03397	748.2951	162.58806	11.2606
2	Gaussian	410.77394	1.03397	373.21913	163.3535	5.61633
3	Gaussian	4020.28499	1.03397	3652.73165	163.43203	54.96753
4	Gaussian	2059.27569	1.03397	1872.31805	164.59769	28.15554
		7313.9263				

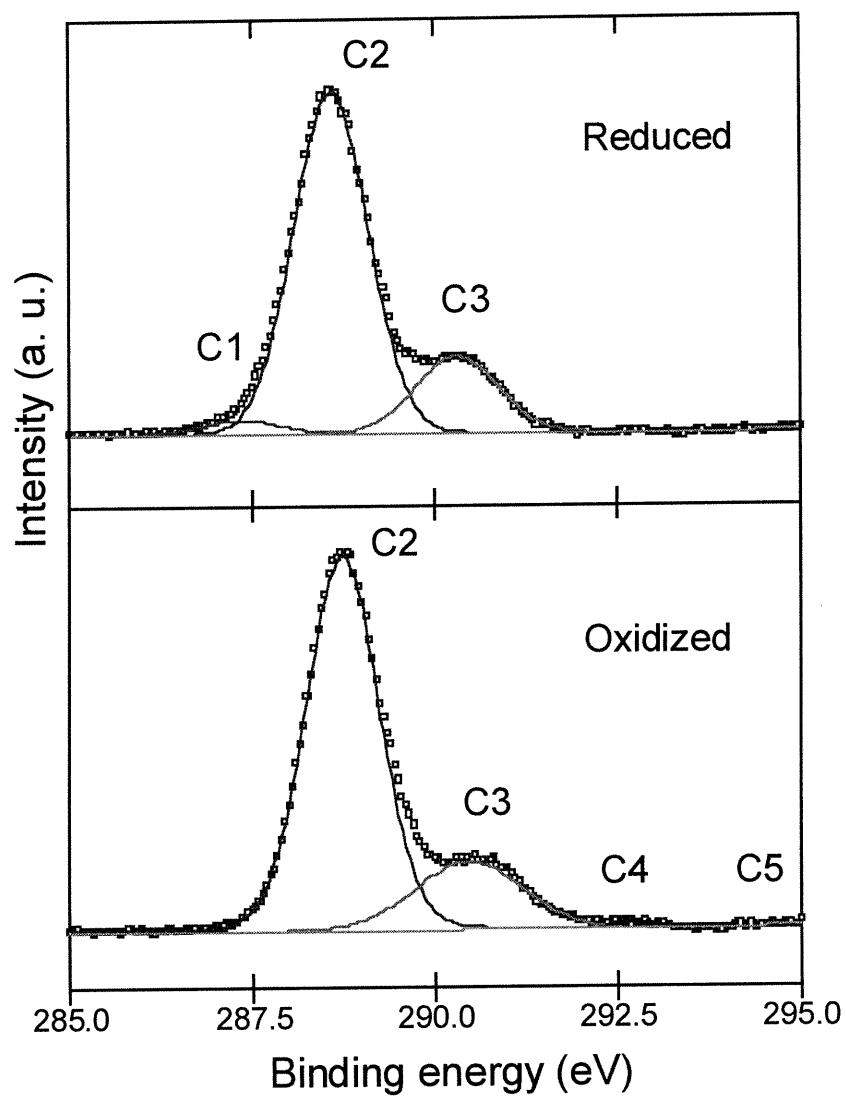
Figure 3E. Deconvoluted S2p core level spectrum for n-doped PFPT and fitting results including the absolute area (AreaFitT), full width half maximum in eV (FWHM), height of the peak (MaxHeight), peak position in eV (CenterGrvty) and percentage area of a peak (AreaFitTP).

10.2 Annexes du chapitre V

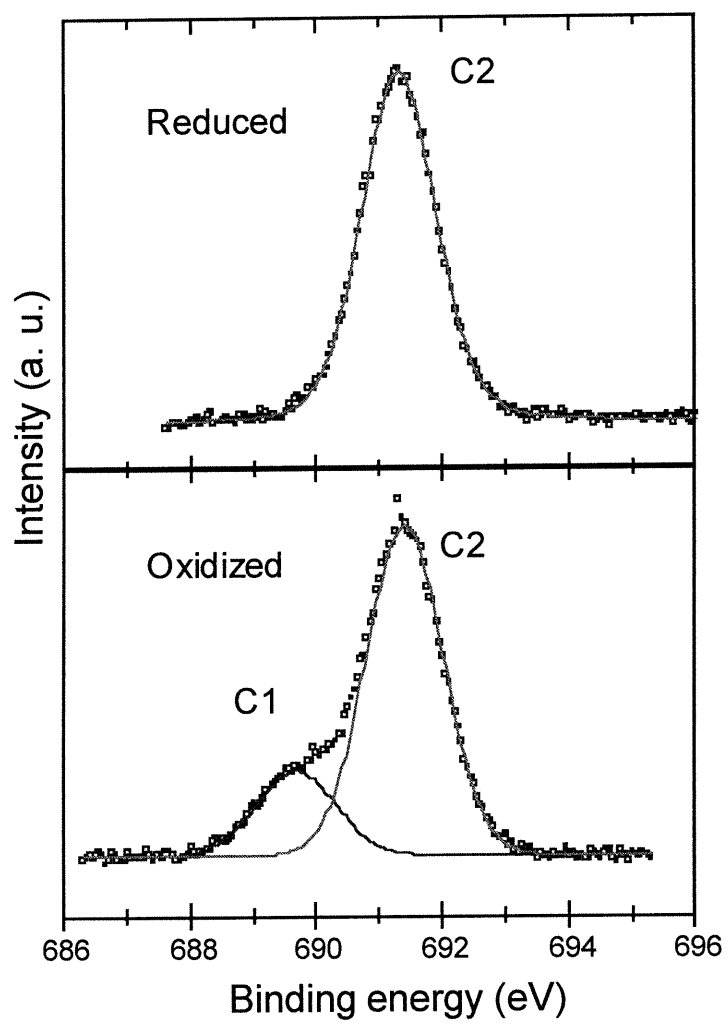
Fig. 1 C $1s$ core level spectra of n- and p-doped PFPT with the energy referenced to the vacuum level.

Fig. 2 F $1s$ core level spectra of n- and p-doped PFPT with the energy referenced to the vacuum level.

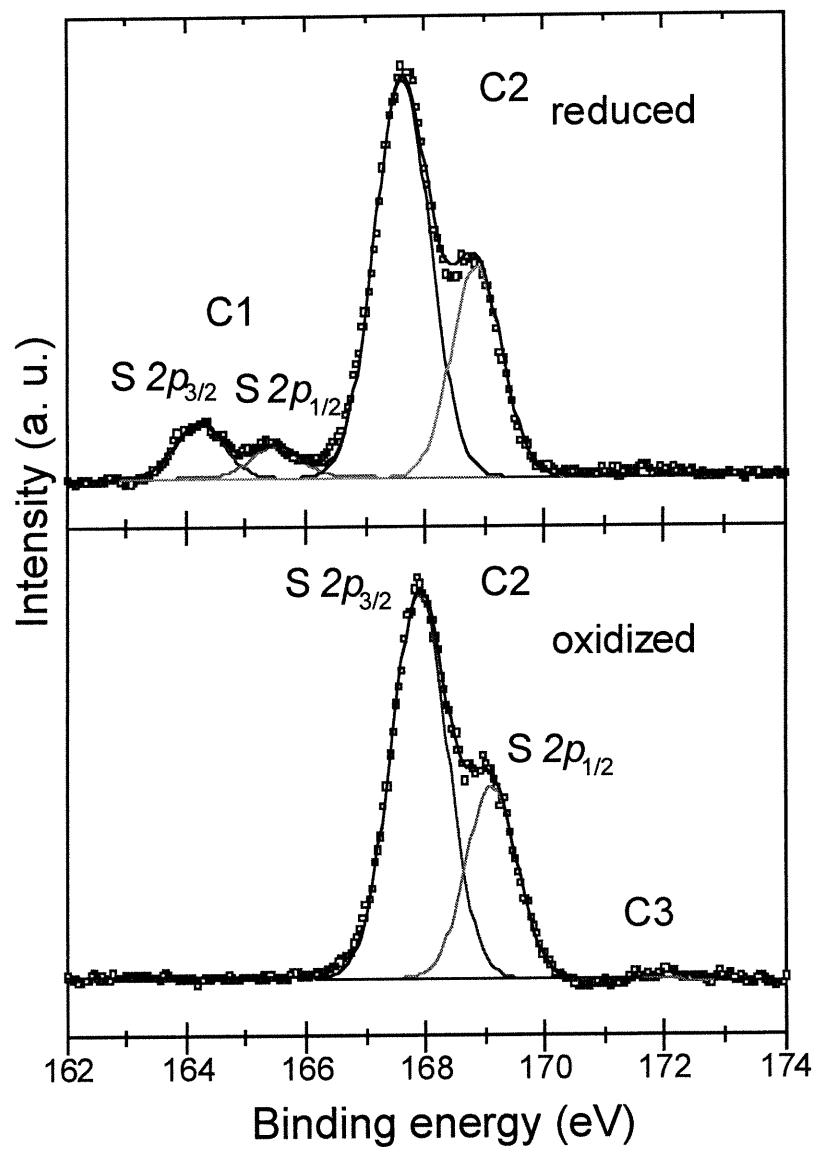
Fig. 3 S $2p$ core level spectra of n- and p-doped PFPT with the energy referenced to the vacuum level.



Supplementary material Fig. 1



Supplementary material Fig. 2



Supplementary material Fig. 3

REFERENCES

- 1 Énergie, l'heure des choix (Ed. Cercle d'art, Paris), Nancy Dolhem, 1999.
- 2 Géopolitique du chaos (ed. Gallimard, Folioactuel), Ignacio Ramonet, 1999.
- 3 La terre se réchauffe (ed. Le monde), S. Schneider, 26, 27, 28 novembre 1997.
- 4 The International Energy Agency. *Implementing Agreement for Electric Vehicle, Technologies and Programmes*, Annual Report 1995, Ed. Frans H. Koch, pp. 1-4.
- 5 Burke, A. F. *Commercialisation of Ultracapacitors for Electric and Hybrid Vehicules*, Electric Vehicle Technologies and Programmes, The International Energy Agency, Août 1997, pp. 40-58.
- 6 EVS 17, *Branché sur l'avenir*, Magazine officiel du 17^e Symposium international du véhicule électrique, Vol. 1, no 1, octobre 2000.
- 7 S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith & A. B. Laconti, J. Power Sources, 29, 355, 1990.
- 8 K. Kinoshita, *Proceedings of the Worksshop on Carbon for Li-ion Batteries and Supercapacitors*, 19-20 Mai 1995, Reno NV, Août 1995.
- 9 A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld & J. P. Ferraris, Electrochim. Acta, 39, 273, 1994.
- 10 J. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher & D. R. Rolison, Langmuir, 15, 780, 1999.
- 11 M. Ue, M. Takeda, M. Takehara & S. Mori, J. Electrochem. Soc. 144, 2684, 1997.
- 12 S. Trasatti & P. Kurzweil, Platinum Metal Rev., 38, 46, 1994.
- 13 A. Rudge, J. Davey, F. Uribe, J. Landeros, Jr. & S. Gottesfeld, Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida, 1993.
- 14 *The Fourth International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Volume 4, 12-14 Décembre 1994, Floride (USA).
- 15 B.E., Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999

- 16 The Applications of Electroactive Polymers (Ed: B. Scrosati), Chapman & Hall, London 1993.
- 17 T. Ito, H. Shirokawa & S. Ikeda, *J. Polym. Sci.*, 12, 11, 1974.
- 18 B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 15, 1993.
- 19 B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539, 1991.
- 20 T. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, M. Pomerantz, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds ; Marcel Dekker : New York, 1998.
- 21 *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers : Transport, Photophysics and Applications*, H. S. Nalva, 1997.
- 22 A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan & W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115, 1981.
- 23 T. F. Otero, R. Tejada & A. S. Elola, *Polymer*, 28, 651, 1987.
- 24 S. Gottesfeld, A. Redondo & S.W. Feldberg, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 271, 1987.
- 25 M. Kalaji, L.M. Peter, L.M. Abrantes & J.C. Mesquita, *J. Electroanal. Chem.*, 274, 289, 1989.
- 26 C. Arbizzani, M. Mastragostino & L. Meneghello, R. Paraventi, *Adv. Mater.*, 8, 331, 1996.
- 27 A. F. Diaz, *Chem. Scr.*, 17, 142, 1981.
- 28 G. Tourillon & F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173, 1982.
- 29 R. J. Waltman & J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64, 76, 1986.
- 30 Z. Adamcova & L. Dempirova, *Prog. Org. Coat.*, 16, 295, 1989.
- 31 A. O. Patil, A. J. Heeger & F. Wudl, *Chem. Rev.*, 88, 183, 1988.
- 32 J. Roncali, *Chem. Rev.* 97, 173, 1997.
- 33 A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl & A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1858, 1987.
- 34 P. Bäuerle, K.-U Gaudi, F. Würthner, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, M. Mehring, C. Zhong & K. Doblhofer, *Adv. Mater.* 10, 239, 1991

- 35 Y. Ikenoue, Y Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima & M. Kobayahsi, *J. Chem. Soc. Commun.* 1694, 1990.
- 36 M. I. Arroyo, G. Diaz-Quijada, M. S. A. Adbou & S. Holdcroft, *Macromolecules*, 28, 975, 1995.
- 37 A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick & S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, 47, 89, 1994.
- 38 A. Clemente, S. Paero, E. Spila & B. Scrosati, *Solid State Ionics*, 85, 273, 1996.
- 39 S. Panero, E. Spila & B. Scrosati, *J. Electroanal. Chem.*, 396, 385, 1995.
- 40 C. Arbizzani, M. Mastragostino & L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, 41, 21, 1996.
- 41 Y. L. Kogan, G. C. Gedrovich, M. I. Rudakova & L. S. Fokeeva, *Russian J. Electrochem.*, 31, 689, 1995.
- 42 C. Arbizzani, M. Mastragostino & L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, 40, 2223, 1995.
- 43 P. W. Atkins, *Physical Chemistry, 4ème édition*, Ed. W. H. Freeman and Company, New York, 1990.
- 44 V. Gutmann, *The donor-acceptor Approach to Molecular Interactions*, Ed. Plenum Press, New York, 1978.
- 45 K. Burger, *Solvation, Ionic and Complex Formation Reaction in Non-aqueous Solvent*, Ed. Elsevier Scientific Pub. Co., Budapest, 1983.
- 46 D. J. Guerrero, X. Ren & J. P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 6, 1437, 1994.
- 47 H. O. House, E. Feng & N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, 35, 2371, 1971.
- 48 C. G. Barlow, *Electrochem. Solid State. Lett.*, 2, 8, 362, 1999.
- 49 M. Ue, K. Ida & S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 11, 1994.
- 50 M. Ue & S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 8, 1995.
- 51 J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, A & A. Moxey, *J. Electroanal. Chem.*, 459, 57, 1998.
- 52 H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killian, T. O. Poehler & P. C. Searson, *Synth. Met.*, 97, 1, 1998.

- 53 M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 11, 1996.
- 54 V. R. Koch. C. Nandjundiah, in *Proc. Fourth intl. Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, S. Wolsky and N. Marincic, eds., Florisa Educational Seminar, Boca Raton, Fla. 1994.
- 55 T. J. Melton & R. J. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3865, 1990.
- 56 J. Robinson & R. Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 323, 1979.
- 57 P. Koronaios, D. King & R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 37, 2028, 1998.
- 58 A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte & J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1687, 1999.
- 59 P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel & M. Armand, *Inorg. Chem.*, 35, 1168, 1996.
- 60 V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi & B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 7, 1995.
- 61 F. Fusalba, *Supercapacités électrochimiques à base de polymères conducteurs*, INRS, septembre 1999.
- 62 D. Villers, D. Bélanger, en rédaction.
- 63 P. Lucas, N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Bélanger & L. Breau, *Synthesis*, 9, 1253, 2000.
- 64 D. A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, 5, 4709, 1972
- 65 D.T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 230, 1997.
- 66 K. Kanamura, Y. Kawai, S. Yonezawa & Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2894, 1995.
- 67 T. Komura, H. Sakabayashi & K. Takabashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 476, 1995.
- 68 T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota & T. Momma, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2853, 1992.
- 69 X. Ren & P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.*, 97, 5356, 1993.
- 70 P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 3631, 1990.
- 71 X. Ren & P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2097, 1992.

- 72 X. Ren & P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 321, 1993.
- 73 D. Brouillette, *Etude du milieu electrolytique pour les piles au lithium*, INRS, 1999
- 74 J. F. Casteel et E. S. Amis, *J. Chem. Eng. Data*, 17, 55, 1972.
- 75 J. Barthel, H.-J. Gores, G. Scheer & R. Wachter, *Topics Currents Chem.*, 111, 3, 1983.
- 76 J.P. Ferraris, in *The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Devices*, Wolsky, S.P.; Marincic, N., Eds., Deerfield Beach, Florida, December 8-10, 1997.