

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉLECTRODES ORGANIQUES À BASE DE POLY(3,4-
ÉTHYLÈNEDIOXYTHIOPHÈNE) (PEDOT) FONCTIONNALISÉ POUR LES
ACCUMULATEURS

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
DANNY CHHIN

NOVEMBRE 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

En écrivant ces mots, je peine à réaliser que je vis les derniers moments de mon doctorat. L'écriture de cette thèse n'aurait pas été possible sans la contribution de nombreuses personnes que j'ai rencontrées durant ces cinq dernières années.

Je tiens à remercier mon directeur de recherche le Pr Steen Schougaard qui m'a accordé la chance d'effectuer un doctorat et de la confiance qu'il a témoigné en moi tout le long de mes études graduées.

J'ai apprécié tous les membres de groupe que j'ai côtoyé quotidiennement pendant plus de cinq ans. Des personnes avec qui j'ai eu beaucoup de plaisirs et beaucoup appris. Parmi eux, je voudrais souligner la contribution de David Polcari, Md Sazzad Hossain, Jeremy Dawkins, Islem Asselah, Laura Padilla-Sampson et Vincent Rigaut.

Un clin d'œil à Émeline Benoit et Elsa Deruer avec qui j'ai partagé nos souffrances durant l'écriture de nos thèses de doctorat.

Je voudrais remercier le Pr Ali Nazemi et son groupe pour leur aide dans mon projet final.

Je voudrais remercier la Pr Janine Mauzeroll et son groupe de recherche à McGill.

Je voudrais remercier la Pr Elena Baranova pour m'avoir permis de faire des mesures de IR-RAS et le Dr Evans Monyoncho d'avoir pris de son précieux temps pour m'aider à effectuer ces mesures.

Du Baccalauréat jusqu'au doctorat, j'ai passé plus de 8 ans à l'UQAM. Je tiens à remercier tout le personnel du département de chimie qui sont tous exceptionnels. Mais en particulier je tiens à remercier les techniciennes Jacqueline Tieu et Marie-Claude Giguère qui ont toujours été prêtes à m'aider. Luc Arsenaault du magasin de chimie et Charlotte de la Chevrotière. Alexandre Arnold pour tout ce qui concerne la RMN, le Pr Alexandre Gagnon et évidemment Gwenaël Chamoulaud qui tient Nanoquam sur ses bras.

Je remercie aussi le Pr Mathieu Frenette, le Pr Josh Byers, le Pr Philippe Poizot et le Pr Daniel Bélanger qui ont accepté d'être membre de mon jury et d'avoir évalué ma thèse.

Je voudrais aussi remercier Davanny Oun pour la correction des fautes dans ma thèse.

DÉDICACE

À mes parents, Vong Muy et Thun Chhin



TABLES DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xxv
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xxvii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xxix
RÉSUMÉ	xxxv
INTRODUCTION	1
Électrification des transports.....	1
Électronique flexible	2
Composé redox organique	3
CHAPITRE I ÉTAT DE L'ART.....	5
1.1 Réactions redox organiques réversibles pour les accumulateurs.....	5
1.1.1 Principe redox	5
1.1.2 Composé de <i>type-n</i>	6
1.1.3 Composé de <i>type-p</i>	10
1.2 Polymère.....	13
1.2.1 Masse moléculaire de polymère.....	15
1.2.2 Structure et composition	19
1.2.3 Polymérisation radicalaire.....	21
1.3 Polymère conducteur	25
1.3.1 Structure et propriétés	26
1.3.2 Théorie des bandes.....	27
1.3.3 Polymérisation	36
1.3.4 Polymère conducteur auto-ionisé.....	37
1.3.5 Polymère conducteur redox.....	39

1.4	Spectroscopie vibrationnelle	40
1.4.1	Oscillateur harmonique.....	40
1.4.2	Onde électromagnétique	46
1.4.3	Spectroscopie infrarouge	47
1.4.4	Spectroscopie Raman	49
1.5	Méthodes électrochimiques.....	51
1.5.1	Cellules électrochimiques.....	51
1.5.2	Voltampérométrie.....	56
1.5.3	Microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM).....	62
1.6	Objectif de la thèse.....	68
CHAPITRE II MODÉLISATION DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION		71
2.1	Abstract	73
2.2	Introduction	74
2.2.1	Structure and elemental processes in Li-ion batteries	76
2.2.2	The electrochemical potential.....	77
2.3	Mass transport within solid particles	80
2.3.1	Mass transport by diffusion	80
2.3.2	Diffusion coefficient.....	81
2.4	Electron transfer kinetics.....	82
2.5	Solid phase potential and electron transport	85
2.6	Liquid phase potential and ionic transport.....	87
2.6.1	Diffusion potential.....	87
2.6.2	Nernst-Planck mass transport equation	87
2.6.3	Mass transport for binary electrolyte within the electrode	88
2.6.4	The liquid phase electrostatic potential	90
2.6.5	Tortuosity and apparent transport properties.....	90
2.7	Assembling the puzzle and practical application	91
2.7.1	Numerical method and model approximations.....	91
2.7.2	Practical application: discharge curve of a battery cell	92
2.7.3	Solid phase potential and macroscopic electron transport.....	94
2.7.4	Kinetics of charge transfer and current density	94
2.7.5	Liquid phase potential and mass transport	95
2.7.6	Mass transport inside solid particle	96
2.7.7	Running the simulation.....	97

2.7.8	Results and analysis	98
2.8	Conclusion	102

CHAPITRE III ANCRAGE DU PEDOT SUR DES ÉLECTRODES DE Pt/Ir PAR LA CHIMIE DU DIAZONIUM

3.1	Abstract.....	105
3.2	Introduction.....	106
3.3	Experimental section	108
3.3.1	Materials and Reagents	108
3.3.2	Thienyl aniline and diazonium salt synthesis.....	109
3.3.3	Electrochemical Measurement and Electropolymerization of PEDOT	109
3.3.4	Adhesion Tests	110
3.4	Results and discussions	111
3.4.1	Diazonium Grafting	111
3.4.2	Polymerization of PEDOT	113
3.4.3	PEDOT Adhesion	114
3.4.4	Application to Neural Microelectrodes.....	118
3.5	Conclusions	119
3.6	Acknowledgment.....	120
3.7	Supporting Information	120
3.7.1	¹ H NMR spectra of compounds	121
3.7.2	Diazonium strategy applied to microelectrodes.....	123

CHAPITRE IV ÉLECTRODE À BASE DE COMPOSÉ RÉDOX ORGANIQUE GREFFÉ À UN POLYMÈRE CONDUCTEUR

4.1	Introduction.....	126
4.2	Discussion and results.....	129
4.2.1	Synthesis	129
4.2.2	Electrochemistry	130
4.2.3	Raman spectroscopy.....	133
4.3	Conclusion	134
4.4	Experimental.....	135
4.4.1	Materials and reagents.....	135
4.4.2	Synthesis	136

4.5	Supporting Information	139
-----	------------------------------	-----

CHAPITRE V GAIN EN CAPACITÉ DE POLYMÈRE CONDUCTEUR VIA LE
DOPAGE AVEC DES COPOLYMÈRES BIFONCTIONNEL 147

5.1	Abstract	150
5.2	Introduction	150
5.3	Results and discussion	152
5.3.1	Synthesis of the copolymer	152
5.3.2	Electropolymerization	154
5.3.3	Films compositions by XPS	154
5.3.4	Electrochemical characterizations	157
5.3.5	UV-vis spectroscopy	160
5.3.6	X-ray diffraction	161
5.3.7	Film morphology	162
5.3.8	Cyclability	164
5.4	Conclusion	166
5.5	Experimental section	167
5.5.1	Materials and Reagents	167
5.5.2	Synthesis	168
5.5.3	General electrochemistry	170
5.6	Acknowledgments	174
5.7	Supporting Information	174
5.7.1	NMR spectroscopy	175
5.7.2	Polymer molecular weight average and distribution	180
5.7.3	XPS	181
5.7.4	Electrochemistry	182
5.7.5	UV-Vis spectroscopy	185
5.7.6	Raman	185
5.7.7	EQCM	186

CONCLUSION	189
------------------	-----

RÉFÉRENCES	192
------------------	-----

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Exemples de composés redox organiques. Type-p : Transition de l'état radical à l'état oxoammonium. Type-n : Transition de l'état benzoïde à l'état quinoïde... 6	
1.2 Exemples de CRO de type-n, le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox est indiqué entre parenthèses. A- benzoquinone. B- dianhydride pyroméllétique. C- diimide pyroméllétique. D- 2,5-dilitihium-oxy-p-téréphtalate.(Häupler <i>et al.</i> , 2015 ; Liang <i>et al.</i> , 2012 ; Schon <i>et al.</i> , 2016a ; Song et Zhou, 2013)..... 7	
1.3 Stabilisation de la LUMO. A- Équilibre céto-énolique entre les carbonyles en β . B- Aromatisation par le passage de la structure quinoïde à benzoïde. C- Délocalisation des électrons π entre les groupements carbonyles et les cycles aromatiques. modifiée de (Häupler <i>et al.</i> , 2015)..... 8	
1.4 Comparaison de la réaction redox entre le 1,4,5,8-naphtalènetétracarboxylique diimide (NTCDI) et le pyrène-1,4,5,9-tétraone (PYT). Figure tirée de (Häupler <i>et al.</i> , 2015). 8	
1.5 Variations du potentiel redox pour les isomères de l'antraquinone (1 M LiPF ₆ EC:DMC): A- 9,10-antraquinone. B-1,4-antraquinone. C-1,2-antraquinone. Figure tirée de (Wu <i>et al.</i> , 2015). 10	

- 1.6 Exemples de CRO de type-p : A- (2,2,6,6-tétraméthylepipéridin-1-yl)oxyl. B- 10-méthylphénothiazine. C- tétrathiafulvalène. D- 2,5-di-tert-butyl-1,4-diméthoxybenzène. E- N, N', N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine.(Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013).....11
- 1.7 Diagramme d'orbitales moléculaires des interactions π d'une SOMO : A- Hyperconjugaison. B- Partage d'un doublet libre.11
- 1.8 Cyclabilité du p-diméthoxybenzène (pDMB), 2,5-diméthyl-p-diméthoxybenzène (pdmDMB) et p-diméthoxy-2,5-di-*tert*-butylbenzène (pdtbDMB).....12
- 1.9 Illustration de l'orientation du doublet libre de l'azote dans la conformation H-intra et H-extra de la phénothiazine. Figure tirée de (Golriz, 2013).....13
- 1.10 Variation de la température de fusion et de la résistance à la rupture sous tension selon la masse moléculaire d'un alcane (méthane à polyéthylène). Figure modifiée de (Sperling, 2006).14
- 1.11 Organisation supramoléculaire d'un polymère : Présence de domaine cristallin où les chaînes sont ordonnées et de domaine amorphe où les chaînes sont entrelacées (encadré en pointillé). Figure tirée de (Sperling, 2006).15
- 1.12 Distribution de la masse moléculaire de deux polymères A et B avec une masse moyenne moléculaire identique, mais une distribution différente.17
- 1.13 Principe de séparation de particules de polymère selon leurs tailles dans une colonne de GPC. Figure modifiée de (Neira-Velázquez *et al.*, 2013).....19

1.14 Structure de polymère : A- Linéaire. B- Ramifié. C- Réticulé. Figure modifiée de (<i>Polymers in Electronic Packaging: What Types of Polymers are Used?</i> , 2018).	20
1.15 Structure de copolymère : A- Homogène sous forme aléatoire ou alterné. B- Hétérogène sous forme de bloc ou greffé. Figure modifiée de (<i>Basic Polymer Structure MATSE 81: Materials In Today's World</i>).....	21
1.16 Initiation de la polymérisation radicalaire.....	22
1.17 Propagation de la polymérisation radicalaire	22
1.18 Terminaison de la polymérisation radicalaire	23
1.19 Croissances d'une chaîne par initiation et propagation.....	23
1.20 Formation d'un adduit avec l'agent RAFT : Équilibre de P_m entre la forme active et la forme inactive, puis un nouvel initiateur de radical est libéré.....	24
1.21 Croissance d'une nouvelle chaîne P_n par initiation et propagation.....	24
1.22 A- Équilibre de P_m et P_n entre la forme active et inactive avec l'agent RAFT. B- Terminaison par disproportionation ou recombinaison.	25
1.23 Exemple des polymères conducteurs les plus communs : A- polyacétylène. B- polythiophène. C- poly(3,4-éthylènedioxythiophène). D- polypyrrole. E- polyaniline. F- polycarbazole.....	27

1.24 Formations de bande dans un solide. A- Le recouvrement de N orbitales atomiques s conduit à N orbitales moléculaires B- Dans un solide, les orbitales moléculaires forment des bandes. Figure modifiée de (<i>Molecular Structure: Band Theory</i>). .29	
1.25 Structure des bandes typiques pour un Isolant, un semi-conducteur et un métal	30
1.26 Relations entre la force du lien, le paramètre de maille et la taille de la bande interdite pour les éléments de la période 14 (Carbone (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Étain (Sn)). Figure modifié de (Kittel, 2004).....	31
1.27 A- Illustration du diagramme moléculaire de l'éthylène. Figure modifiée de (<i>Bonding orbitals in Ethylene (Ethene) is loaded</i>). B- Tendance énergétique des orbitales frontières pour les analogues oligomérique de l'éthylène. Figure modifiée de (<i>structure & reactivity</i>).....	32
1.28 Illustrations de l'effet de Peierls pour le polythiophène (PT).	33
1.29 Délocalisations d'électrons π dans le polythiophène par un A- Polaron et B- Bipolaron.	34
1.30 Profil d'énergie entre la forme benzoïde (BV) et quinoïde (BC) du PT.	34
1.31 I- Spectre UV-vis d'un PC aromatique selon le taux d'oxydation où l'absorbance en unité arbitraire (U.A.). II- Transitions électroniques associées au spectre UV-vis où A- Benzoïde \rightarrow Quinoïde B- Polaron C- Bipolaron	35
1.32 Mécanismes de polymérisation du polythiophène	37

1.33 Structure et dopage du poly(3,4-dioxythiophène) : polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS).....	38
1.34 Schématisation de la réorganisation supramoléculaire du PEDOT:PSS traité à H ₂ SO ₄ . Figure modifiée de (Massonnet <i>et al.</i> , 2014).....	39
1.35 Illustrations d'un polymère conducteur redox avec en exemple un copolymère de pyrrole à laquelle une unité de ferrocène est greffée.	39
1.36 Modèle d'un oscillateur harmonique appliqué à l'oscillation entre 2 atomes d'une molécule. Le déplacement est défini par la distance interatomique par rapport à une distance d'équilibre r_0	41
1.37 Transition vibrationnelle fondamentale $E_0 \rightarrow E_1$ et harmonique ($E_0 \rightarrow E_n > 1$ et $E_1 \rightarrow E_n > 1$) pour une molécule. Figure modifiée de (13.5: <i>Vibrational Overtones</i> , 2013).....	43
1.38 Tendances des nombres d'ondes pour les vibrations moléculaires A- selon la force de liaison et B- selon la masse entre les atomes	46
1.39 Illustration de la composante électrique et magnétique d'une onde EM. Figure tirée de (Verhoeven, 2017).....	47
1.40 Absorption de l'énergie par un mode de vibration A- Le mode de vibration doit induire un changement du moment dipolaire ($\Delta\mu$) B- Interaction entre la composante électrique et le dipôle selon l'orientation appropriée. Figure tirée de (Guenzler et Gremlich, 2002).	48

- 1.41 Différentes configurations de la spectroscopie IR pour analyser un échantillon :
A- transmission, B- Réflexion totale atténuée (IR-ATR) et C- Réflexion-absorption (IR-RAS).49
- 1.42 Diagramme de Jablonsky pour les processus de diffusion de la lumière: A- Rayleigh B- Raman Stokes C- Raman Anti-Stokes. Figure modifiée de (*Theory of Raman Scattering - B&W Tek*).50
- 1.43 A- Schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes. Figure modifiée de (Villagrasa *et al.*, 2013). B- Polarisation d'une électrode par rapport au comportement d'une RE idéale.53
- 1.44 Méthode potentiostatique : A- Application d'un potentiel constant pendant une période de temps τ . B- Profil de concentration par rapport à la concentration initiale CO^* . C- Profil du courant en fonction du temps. Figure modifiée de (Bard et Faulkner, 2001).56
- 1.45 Courbes galvanostatiques d'une pile bouton avec une cathode de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) et une anode de Li^0 . A- Charge et décharge et B- Décharges à différents courants. Les résultats sont tirés de travaux non publiés de J. Dawkins du groupe Schougaard.57
- 1.46 Voltampérométrie cyclique pour le couple Fc/Fc^+ . I- Profil du balayage du potentiel. II- Voltamogramme du courant en fonction du potentiel. Figure modifiée de (Elgrishi *et al.*, 2018).59
- 1.47 Voltamogramme de CV : A- Effet de la cinétique de transfert de charge. B- Effet de la vitesse de balayage. Figure modifiée de (*Linear Sweep and Cyclic Voltametry*).61

- 1.48 Illustrations de l'oscillation : A- un matériau piézoélectrique sous l'effet d'un champ électrique alternatif. Figure tirée de (*Piezoelectric Roads*, 2016). B- Une masse attachée sur un ressort. Figure tirée de (*Harmonic motion*). 63
- 1.49 Masse d'un film de PEDOT calculé selon A- La relation de Sauerbray. B-Le modèle viscoélastique. Résultat tiré de (Bund et Schneider, 2002). 65
- 1.50 Électrode de EQCM: un cristal de quartz en forme de disque en sandwich entre deux couches métalliques pour former une électrode. Figure tirée de (*How Piezoelectricity Works | EAGLE | Blog*, 2018). 66
- 2.1 Scheme of discharge in a Li-ion battery for an insertion redox reactions within the structure of LiCoO_2 at the positive electrode and LiC_6 at the negative electrode. 74
- 2.2 Scheme of a porous electrode Li-ion battery: Active material particles in the negative LiC_6 and the LiCoO_2 positive electrodes, binder, carbon additive, separator, current collectors (connected to the external circuit) and electrolyte filling the electrode as well as the separator voids. 76
- 2.3 Scheme of Li-ion battery sub-processes during operation. (See text for labeling) 77
- 2.4 Scheme of diffusional transport in solid (LiCoO_2) via Li^+/e^- pair exchange within the $\square\text{CoO}_2$ sites during discharge. 81
- 2.5 Schematic description of electron transfer reaction of LiCoO_2 , showing free energy surfaces at equilibrium (solid and broken black profiles) and under applied bias η (blue solid and broken black profiles). At *equilibrium* the free energy of the transition state is $\Delta G_{eq} \ddagger$ for both the forward and reverse reactions. *Under non-*

equilibrium, the reactant free energy curve shifts up by the applied potential ηF (blue line). This affects the activation energy of the forward and backward reactions differently, *i.e.* the intercept between the solid and broken lines moves. As a result, the required activation energy for the forward process ΔG_f^\ddagger reduces by ηF while the backward process activation energy ΔG_b^\ddagger is increased by an additional $(1-\alpha)\eta F$ compared to the initial equilibrium free energy ΔG_{eq}^\ddagger84

- 2.6 Scheme of a) Bloc electrode with a well-defined interface and b) porous electrode with a network of interfaces between the solid active material and electrolyte. .85
- 2.7 Scheme a) The volume of the active material probed by a electrode volume element of ∂x thickness b) the corresponding particle surface area, where j_{ct} is generated.86
- 2.8 Scheme of tortuous path travelled by ions in active material as opposed to geometric distance.90
- 2.9 Schematic of Newman's volume average approach: a porous electrode (a) is broken into two parts. A 1D macroscale model consists of grids of width ∂x in series (b), where the solid and liquid phases of electrode are averaged together to form a homogeneous phase. This is then linked to a 2D microscale model to compute and analyze the transport events occurring at the particle scale (c). Changes at this scale is recorded in both radial and linear coordinates to represent the respective space inside a particle (c) and the position of that particle in the electrode (b). .92
- 2.10 Schematic of Li-battery cell domains. Top: Macroscale properties (ϕ^l, ϕ^s, CL_{il} and j_{ct}) are modelled in a 1D domain consisting of intervals delimiting the negative electrode ($x = 0, L_{neg}$), the separator ($x = L_{neg}, L_{neg} + L_{sep}$) and

- the positive electrode ($x = L_{neg} + L_{sep}, L$). Bottom: Li^+ transport in the solid phase (via $\text{CLi} - s$ and $\text{CLi} + s$ etc.) is implemented in a 2D domain constructed with two rectangles, one for each electrode (grey and black), delimited by the average particle radii ($r = 0$ and $r = r_{ps}$), and the respective electrode lengths e.g. ($x = 0, L_{neg}$) and ($x = L_{neg} + L_{sep}, L$). The macro (Top) and microscale (bottom) domains are linked at the reaction interface ($r = r_{ps}$) via the reaction current j_{ct} , where concentrations of Li^+ in the solid phases ($\text{CLi} - s$ and $\text{CLi} + s$) are exchanged in the two submodels..... 93
- 2.11 Discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{LiC}_6$ cell with two different applied current densities j_{cell} 98
- 2.12 Concentration distribution of Li^+ in the electrolyte phase across the cell at time $t \gg 0$ for two different input current densities. The calculations are performed with a $25 \mu\text{m}$ separator sandwiched between two $100 \mu\text{m}$ electrodes. 99
- 2.13 Comparison of Li^+ concentration evolution inside a LiCoO_2 particle in time. Two zones A and B in the positive electrode are marked (a). The occupation characteristics inside a particle at zone A is presented as a function of current density (b). The effectiveness of Li^+ occupation as a function of particle position inside the positive side (at the two extremes - A and B) is shown in (c). The latter is investigated only in the high current limit (-30 mA/cm^2) 100
- 3.1 Two-step process for covalent attachment of PEDOT on a Pt/Ir electrode. Grafting of the diazonium salt onto the Pt electrode surface, followed by polymerization of EDOT initiated on the thiophene moiety of the grafted layer..... 108
- 3.2 Synthesis of (4-thien-2-yl) aniline and (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt. ... 108

- 3.3 Electrochemical grafting of diazonium salt onto a Pt disk macroelectrode. CVs were performed in 5 mM (4-thien-2-yl) diazonium salt in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (15 cycles, -0.5 to 0.5 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. The arrow indicates the direction of subsequent cycles..... 111
- 3.4 Characterization of the electrode surface after diazonium salt grafting. CVs were performed in 5 mM ferrocene in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (0 to 0.8 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. A) Ferrocene redox chemistry on bare Pt (black) vs Pt/Diazo electrode (red). B) Magnification of the Pt/Diazo electrode response..... 112
- 3.5 Electropolymerization of PEDOT onto Pt/Diazo macroelectrode. CVs were performed in 5 mM EDOT in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (20 cycles, 0.3 to 1.4 V, 0.1 V s⁻¹) Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. The arrow indicates the increase in current of subsequent cycles..... 113
- 3.6 Optical micrographs of PEDOT film during electrochemical stress test. A) Pt/PEDOT B) Pt/Diazonium/PEDOT. Scale bars represent 0.5 mm. CVs were performed in PBS solution (1000 cycles, -0.6 to 0.6 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 115
- 3.7 Electrochemical performance of Pt/Diazo/PEDOT electrode during electrochemical stress test (cycle 2, 200, 400, 600, 800, and 1000). CVs were performed in PBS solution (-0.6 to 0.6 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 116
- 3.8 Effect of ultrasonication on PEDOT films. Optical micrographs of PEDOT coating after ultrasonication. A) Pt/PEDOT and B) Pt/Diazo/PEDOT. C) Electrochemical performance of Pt/Diazo/PEDOT electrode before (0 min) and after sonication (5,

- 10, 15 min). CVs were performed in PBS solution (-0.6 to 0.6 V, 0.1 V s^{-1}). Scale bars represent 0.5 mm. Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 117
- 3.9 Optical micrographs of neural microelectrodes before polymerization, after polymerization, and after sonication. The left panel shows a Pt/Ir/PEDOT microelectrode, while the right panel shows a Pt/Ir/Diazo/PEDOT microelectrode. Scale bars represent 20 μ m. 119
- 3.10 1 H NMR spectra ($CDCl_3$, Bruker 300 MHz) of (4-thien-2-yl) aniline 121
- 3.11 1 H NMR spectra ($DMSO$ d_6 , Bruker 300 MHz) of (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt derivative 122
- 3.12 Electrochemical grafting of diazonium salt onto a Pt/Ir microelectrode. CVs were performed in 5 mM (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt in 100 mM TBABF $_4$ in acetonitrile (5 cycles, -0.5 to 1 V, 0.1 V s^{-1}). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 123
- 3.13 Characterization of diazonium surface coverage on Pt/Ir/Diazo microelectrode. CVs were performed in 5 mM ferrocene in 100 mM TBABF $_4$ in acetonitrile (-0.5 to 1.5 V, 0.1 V s^{-1}). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 124
- 3.14 Electropolymerization of PEDOT onto Pt/Ir/Diazo microelectrode. CVs were performed in 5 mM EDOT in 100 mM TBABF $_4$ in acetonitrile (20 cycles, 0.3 to 1.4 V, 0.1 V s^{-1}). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. 124
- 4.1 PEDOT and p-dimethoxybenzene (pDMB) p-type moiety based RACP example to illustrate possible capacity gain. The capacity contribution from the PEDOT backbone was neglected. 128

4.2 p-dimethoxybenzene (pDMB).....	128
4.3 Common pathway for EDOT functionalization(Otero <i>et al.</i> , 2015 ; Scavetta <i>et al.</i> , 2014 ; Zhang <i>et al.</i> , 2014).....	130
4.4 Synthesis scheme of 1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene	130
4.5 A- electropolymerisation from a 5 mM solution in 0.1 M LiClO ₄ EC/DMC on a GC electrode by CV (0.1 V s ⁻¹ , 10 cycles), red lines represent the 1 st cycle. B- film characterisation by CV (0.1 V s ⁻¹ , 0.1 M LiClO ₄ EC/DMC (50:50, m/m)) (10 th cycle shown).....	132
4.6 CV of PEDOT-C ₄ -pDMB with upper limit potentials of 4.3 and 4.5 V vs Li/Li ⁺	133
4.7 Raman spectra of PEDOT-C ₄ -pDMB before and after cycling up to 4.5 V vs Li/Li ⁺ by CV (0.1 V s ⁻¹ , 0.1 M LiClO ₄ EC/DMC (50:50, m/m)). The spectra were obtained from using a 532 nm excitation wavelength and intensity was normalized relative to the most intense peak. A PEDOT spectrum is also shown for comparison. A- 400 to 1200 cm ⁻¹ region is associated with oxyethylene ring deformation. B- 1200 to 1700 cm ⁻¹ region is associated with conjugated backbone vibration.....	134
4.8 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of 2-((4-Bromobutoxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (EDOT-C ₄ -Br)	140
4.9 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of 1-(2-Bromoethoxy)-4-methoxybenzene	141

4.10 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of 1-[2-(4-Iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene.....	142
4.11 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of 1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene	143
4.12 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of EDOT-C ₀ -pDMB.....	144
4.13 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of EDOT-C ₄ -pDMB.....	145
4.14 ¹ H NMR spectra (CDCl ₃ , Bruker 300 MHz) of EDOT-C ₄ -(pDMB) ₂	146
5.1 Synthesis of P(4VC-36) and P(4VC-85).....	152
5.2 Schematic representation of composite polymer PEDOT: P(4VC _x - <i>r</i> -SSH _y).....	153
5.3 XPS spectra (S 2p) of pristine PEDOT films as a function of the dopants.....	156
5.4 A) CV of PEDOT:P(4VC-36) on GC electrode (-0.6 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl at 0.01 V s ⁻¹) in buffer solutions ranging from pH 1 to 7. B) The linear dependence of the half-wave potential as a function of the pH. C) Scheme of 2 e ⁻ and 2 H ⁺ redox process for 4VC.....	158
5.5 A) CV at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ between 0 V and 0.8 V vs. Ag/AgCl of PEDOT as a function of the dopant; the current density was normalized by the film's mass. B) Experimental (filled bar) gravimetric capacities of PEDOT determined by integration of the charge of CV compared to theoretical capacities (entire bar).	159

5.6 Spectroelectrochemistry of PEDOT as a function of the dopant. The films electropolymerized on ITO glass slides were maintained at -0.4 V, 0 V, 0.4V and 0.8 V vs. Ag/AgCl by chronoamperometry.....	161
5.7 XRD diffractograms of PEDOT films as a function of the dopant. The inset shows the magnification of PEDOT:P(4VC) diffractograms for the (100) and the (020) plane.	162
5.8 AFM topography (10 x 10 μm^2) using Bruker Scanasyst mode.....	163
5.9 The cyclability of PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-85) _{HClO4} on GC electrodes was evaluated for 200 cycles. A) CV and B) Charge retention.	164
5.10 Mass change measured by EQCM during CV of PEDOT:P(4VC-36) (0 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.1 V s ⁻¹ , 10 cycles) A) Massogram. B) Overlay of massogram and current variation over time for the first cycle (red box in A). C) Linear dependence between the mass gain and the charge loss per cycle.	165
5.11 ¹ H NMR spectrum of 3,4-dibenzoyloxybenzaldehyde in CDCl ₃	175
5.12 ¹ H NMR spectrum of 1,2-dibenzoyloxy-4-vinylbenzene in CDCl ₃	176
5.13 ¹ H NMR spectrum Poly((1,2-dibenzoyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate) in DMSO-d ₆ A) 36:64. B) 85:15	178
5.14 ¹ H NMR spectrum of poly((4-vinylcatechol-r-styrene sulfonic acid) in DMSO-d ₆ with a ratio of 4VC to SSH A) 36:64. B) 85:15	180

5.15 Refractive index SEC traces of protected copolymer poly((1,2-dibenzyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate) with the ratios of 36:64 and 85:15 (4VC/SSH).....	180
5.16 A) CV in 0.2 M H ₂ SO ₄ of 0.01 M Catechol on bare GC electrode and PEDOT covered GC electrode at 0.1 V s ⁻¹ from 0.1 to 0.8 V vs Ag/AgCl B) CV in 0.2 M H ₂ SO ₄ of PEDOT:(catechol) on GC electrode.....	182
5.17 Polymerization of PEDOT by CV (0.6 to 1.3 V vs Ag/Ag ⁺ , 0.1 V s ⁻¹ , 10 cycles) with a solution of 0.1 M EDOT; 0.1 M P(4VC-36) in ACN/H ₂ O (1:1) and 0.1 M EDOT, 0.1 M P(4VC-85) in ACN/0.025 M HClO ₄ (1:1).....	183
5.18 CV of PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-85) _{HClO₄} on GC electrodes at scan rate varying from 10 to 150 mV s ⁻¹ (0 V and 0.8 V vs. Ag/AgCl in 0.2 M H ₂ SO ₄).	183
5.19 The visual appearance of PEDOT:P(4VC) on ITO glass slides	184
5.20 UV-VIS spectra of dopant P(4VC-36) and P(4VC-85) from a 1 mg/ml in DMSO	185
5.21 Raman mapping (20 x 20 μm ²) of oxyethylene C-O-C vibration at 990 cm ⁻¹ using a 532 nm excitation laser. Raman data were normalized relative to the most intense peak of each sample.	186
5.22 Calibration curve from Cu deposition on 9 MHz gold coated resonator	187

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 État des alcanes selon le nombre de carbones liés.(Sperling, 2006).....	14
1.2 Couple rédox pour les RE les plus communes.(Kahlert, 2010).....	54
4.1 Chemical structure of the synthesized monomer	131
5.1 The molar ratio of PEDOT, SSH, and 4VC in PEDOT films.....	157
5.2 Mass and volume of reagents for copolymerization with 50:50 and 88:12 stoichiometry.....	169
5.3 Elemental analysis obtained from survey spectra by XPS.....	181

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AFM	Microscopie à force atomique
ATR	Réflexion totale atténuée
BC	Bande de conduction
BI	Bande interdite
BV	Bande de valence
CE	Contre-électrode ou électrode auxiliaire
CP/PC	Polymère conducteur
CRO	Composé redox organique
CV	Voltampérométrie cyclique
DMC	Diméthyle carbonate
EC	Éthylène carbonate
EDOT/PEDOT	3,4-éthylènedioxythiophène/ poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
EM	Électromagnétique
EQCM	Balance électrochimique à cristal de quartz
Fc/Fc ⁺	Ferrocène/Ferrocénium

GPC	Chromatographie à perméation de gel
HOMO	Orbitale occupée la plus haute en énergie
IR	Spectroscopie infrarouge
LUMO	Orbitale la plus basse en énergie non occupé
NHE	Électrode standard d'hydrogène
NMR/RMN	Résonance magnétique nucléaire
PSS	poly(styrènesulfonate)
PT	Polythiophène
RAFT	Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RE	Électrode de référence
SCE	Électrode de calomel saturé
SEC	Chromatographie à exclusion stérique
SOMO	Orbitale moléculaire à moitié occupée
UV-vis-NIR	Ultraviolet-visible-proche infra rouge
WE	Électrode de travail
PSS	poly(styrènesulfonate)
PT	Polythiophène
RAFT	Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

(x, y, z)	Coordonnée cartésienne
Å	Angstrom
α	Coefficient de transfert
$\bar{\kappa}$	Conductivité ionique apparente en $S\text{cm}^{-1}$
β	Paramètre de tortuosité
ΔE_p	Séparation des pics de courants en voltampérométrie cyclique en V
δ	Taux de dopage d'un polymère conducteur
$\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger}$	Énergie libre de Gibbs pour un complexe activé
$\Delta_r G$	Énergie libre de Gibbs de réaction
ϵ_l	Fraction volumique de l'électrolyte
ϵ_s	Fraction volumique du matériau actif
η	Surpotentiel en V
γ	Paramètre de tortuosité
κ	Conductivité ionique en $S\text{cm}^{-1}$
λ	Longueur d'onde en m ou nm
C	Capacité totale d'une réaction faradique en Ahg^{-1}

xxx

C_+	Capacité de l'électrode positive en Ahg^{-1}
C_-	Capacité de l'électrode négative en Ahg^{-1}
A	Facteur pré-exponentiel de Arrhenius
D	Coefficient de diffusion apparent en cm^2s^{-1}
R_{SV}	Ratio de surface par volume d'électrode avec des particules sphériques en cm^{-1}
μ	Potentiel chimique en $Jmol^{-1}$
μ_0	Modulus de déformation d'un matériau piézoélectrique en $gcm^{-1}s^{-2}$
ν	Stoichiométrie d'un réactif pour une réaction ou Vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique en Vs^{-1}
ν_{osc}	Fréquence d'oscillation d'un mode de vibration en Hz
$\bar{\mu}$	Potentiel électrochimique en $Jmol^{-1}$
\bar{D}	Coefficient de diffusion moyen en cm^2s^{-1}
φ	Potentiel électrique en V
φ_l	Potentiel électrique en phase liquide en V
φ_s	Potentiel électrique en phase solide en V
ρ	Masse volumique en gcm^{-3}
ρ_0	Masse volumique d'un matériau piézoélectrique en gcm^{-3}
σ^s	Conductivité électronique en Scm^{-1}
\square	Vacance dans un solide
τ	Tortuosité

$\tilde{\nu}$	Nombre d'onde en cm^{-1}
\hat{C}	Concentration maximale en $molL^{-1}$
A	Ampère ou Aire géométrique en ms^{-2}
a	Activité chimique ou Accélération gravitationnelle en ms^{-2}
C	Concentration en $molL^{-1}$ ou Coulomb
c	Vitesse de la lumière en ms^{-1}
C^*	Concentration à l'état initial en $molL^{-1}$
D	Coefficient de diffusion en cm^2s^{-1}
D^{+s}	Coefficient de diffusion dans le matériel actif de l'électrode positive en cm^2s^{-1}
E	Potentiel électrique en V ou Énergie en eV
E°	Potentiel à l'état standard en V
$E^{\circ'}$	Potentiel à l'état standard formel en V
E_0	État fondamental vibrationnelle en ms^{-2}
$E_{1/2}$	Potentiel à mi-chemin en V
E_{eq}	Potentiel à circuit ouvert ou à l'équilibre en V
eV	Électronvolt
F	Constante de Faraday en $Cmol^{-1}$ ou force en N
f	Fréquence d'oscillation en Hz
f_0	Fréquence de résonance d'un matériau piézoélectrique en Hz
g	Gramme

h	Heure ou constante de Planck en $J s^{-1}$
I	Courant en A ou initiateur radicalaire
i_{ct}	Courant de transfert de charge en A
J	Joule ou flux en $mol cm^{-2} s^{-1}$
j_0	Densité de courant d'échange en $A cm^{-2}$
j_{cell}	Densité de courant appliqué à un accumulateur en $A cm^{-2}$
j_{ct}	Densité de courant de transfert de charge en $A cm^{-2}$
j_{ion}	Densité de courant ionique en $A cm^{-2}$
K	Kelvin
k	Constante de force d'une liaison moléculaire en $N m^{-1}$
k_b	Constante d'équilibre de la réaction arrière $cm s^{-1}$
k_b^0	Constante d'équilibre de la réaction arrière à l'état initial en $cm^4 s^{-1} mol^{-1}$
k_f	Constante d'équilibre de la réaction avant $cm s^{-1}$
k_f^0	Constante d'équilibre de la réaction avant à l'état initial en $cm^4 s^{-1} mol^{-1}$
L	Épaisseur totale ($L_{neg} + L_{pos} + L_{sep}$) en μm
L_{neg}	Épaisseur de l'électrode négative en μm
L_{pos}	Épaisseur de l'électrode positive en μm
L_{sep}	Épaisseur du séparateur en μm
M	Masse molaire en $g mol^{-1}$ ou Molarité $mol L^{-1}$ ou monomère

m	Mètre ou Masse en kg
M_n	Masse moléculaire par nombre de chaînes en $gmol^{-1}$
M_w	Masse moléculaire par masse de chaînes en $gmol^{-1}$
N	Nombre de chaînes ou Nombre de degré de liberté
n	Nombres d'électrons échangés ou Nombre entier
Q	Charge électrique en C
R	Constante des gaz parfaits en $Jmol^{-1}K^{-1}$
r	Rayon d'un cercle en m ou distance d'élongation d'une vibration moléculaire par rapport à la distance d'équilibre en Å
r_0	Distance entre deux atomes à l'équilibre pour une vibration moléculaire en Å
r_p^{+s}	Rayon d'une particule de l'électrode positive en μm
r_p^{-s}	Rayon d'une particule de l'électrode négative en μm
S	Siemens
s	Seconde
T	Température en K
t	Temps en s
t_{Li}	Nombre de transport de Li^+
U	Énergie potentielle en J
u	Masse réduite en g
V	Volt

xxxiv

v	Vélocité en cms^{-1}
V_{cell}	Potentiel électrique d'un accumulateur en V
W	Watt
z	Stoichiométrie de charge

RÉSUMÉ

Les accumulateurs lithium-ion permettent d'emmagasiner plus du double de la densité d'énergie par rapport aux autres types d'accumulateurs (Nickel-Cadmium (Ni-Cd), Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH)), et ce, pour des milliers de cycles de charge/décharge. L'accessibilité à autant d'énergie électrique facile à transporter et rechargeable a ouvert la voie aux appareils électroniques portables, à l'électrification des transports et au stockage d'énergie renouvelable.

L'extension naturelle des téléphones intelligents, c'est l'internet des objets, c'est-à-dire étendre la connectivité à tout objet, incluant emballages, cartes, capteurs, médicaments, bijoux, vêtements, lunettes, et bien plus. Mais parmi ces objets, certains sont jetés après un seul usage ou doivent se dégrader dans le corps humain, et d'autres sont produits sur des substrats non rigides et à géométries atypiques. Présentement, les accumulateurs lithium-ion sont trop dispendieux ou manquent de polyvalence pour être mis en œuvre sur une aussi grande variété de substrat.

Les composés redox organiques pourraient bien répondre aux exigences requises pour cette nouvelle génération d'applications. Ils sont issus de sources renouvelables, mais ils sont aussi polyvalents en termes de modulation de leurs propriétés et de méthodes de mise en œuvre. Néanmoins, pour mettre pleinement en valeur l'énergie présente dans les composés redox organiques, il est nécessaire de prévenir leur dissolution et d'augmenter leur conductivité électrique. À cet égard, le sujet ma thèse porte sur le développement de nouvelles formulations d'électrodes par l'utilisation du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).

Les limitations thermodynamiques et cinétiques dans un accumulateur sont une réalité incontournable. La compréhension de leurs impacts sur les performances d'un accumulateur est critique pour la conception de toute nouvelle formulation d'électrode. À cet effet, le premier chapitre décrit le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion et pose une analyse de la cinétique suivant le modèle macroscopique de Newman.

Le deuxième chapitre traite de la fonctionnalisation de surface pour améliorer l'adhésion du PEDOT sur une surface de platine. Comme stratégie, un sel de diazonium-thiophène est greffé à la surface d'une électrode via la chimie du diazonium.

Le thiophène fixé à la surface sert ainsi de point d'ancrage lors de la polymérisation du PEDOT par voie électrochimique.

Les deux prochains chapitres décrivent deux approches différentes pour formuler une électrode à partir d'un composé redox organique (CRO) comme matériau actif dans une matrice de PEDOT, l'idée étant de prévenir la dissolution du composé actif et de maximiser la conductivité électrique tout en diminuant la fraction de composante inactive en termes de capacité (agent liant, additif conducteur et collecteur de courant).

Les composés redox organiques sont riches en énergie; les polymères conducteurs sont conducteurs et insolubles. En greffant une unité redox à la charpente d'un PC, il est possible de tirer avantage de leur force respective. Le troisième chapitre présente mes travaux sur la combinaison du PEDOT et du p-diméthoxybenzène comme unité redox.

La formation d'un polymère conducteur nécessite l'apport d'un contre-ion qui agit comme dopant. Typiquement, le dopant est inerte électrochimiquement. Néanmoins, il est possible d'utiliser des dopants qui possèdent une fonctionnalité redox pour étendre la capacité d'un polymère conducteur. Le quatrième chapitre décrit l'utilisation d'un copolymère bifonctionnel qui comporte à la fois des propriétés redox et ioniques comme sel dopant pour l'électropolymérisation du PEDOT. La preuve de concept a été démontrée par l'utilisation d'un copolymère de catéchol et d'acide sulfonique comme unique source de sel pour l'électropolymérisation du PEDOT. De plus, la présence de l'activité faradique du catéchol démontre l'intégration du copolymère bifonctionnel dans le PEDOT. Plus intéressant encore, la structure unique du copolymère bifonctionnel a un impact important sur la conformation du PEDOT. Ce changement de conformation a pu être suivi par spectroscopie UV-vis, diffraction des rayons X et par microscopie à force atomique.

Finalement, l'ensemble de mes travaux sont résumés dans le dernier chapitre. Les directions futures ainsi que mes pensées finales y sont aussi décrites.

Mots clés : Accumulateur lithium-ion, Composé redox organique, Polymère conducteur, PEDOT, Diazonium

INTRODUCTION

Électrification des transports

Face à l'urgence des enjeux climatiques, la décarbonisation de l'énergie est nécessaire afin d'assurer un avenir durable. À cet égard, les accumulateurs lithium-ion sont appelés à jouer un rôle clé.

D'une part, par l'électrification des transports : ce virage électrique ouvre la voie aux énergies renouvelables comme alternatives aux combustibles fossiles.(Nordelöf *et al.*, 2014 ; Notter *et al.*, 2010 ; Yuan *et al.*, 2015) Par conséquent, la production de gaz à effet de serre et la pollution atmosphérique seraient réduites considérablement.

D'autre part, les accumulateurs lithium-ion permettent d'augmenter considérablement l'efficacité des énergies renouvelables.(Diouf et Pode, 2015 ; Poizot et Dolhem, 2011) Dans le cas de l'énergie solaire par exemple, la production d'électricité varie en fonction des périodes d'ensoleillement et non en fonction des besoins de l'homme. L'utilisation d'accumulateurs lithium-ion permet donc d'harmoniser l'apport d'énergie solaire en emmagasinant la production excessive et de la redistribuer selon les besoins.

Néanmoins, l'empreinte écologique des accumulateurs lithium-ion est loin d'être verte.(Peters *et al.*, 2017) Les matériaux d'intercalations, composés actifs des électrodes, sont synthétisés à de très hautes températures (>500 °C), ce qui représente une dépense énergétique significative.

Dans le cas de la cathode, les matériaux d'intercalations sont composés de métaux de transition (Al, Mn, Co, Ni, Fe). Ces métaux proviennent d'extraction minière par des méthodes non écologiques et constituent une ressource non renouvelable. À cet effet, la rareté de certains métaux représente une préoccupation majeure pour l'industrie

automobile. (*Metals and Electric Cars – A Revolution in the Making | Geology for Investors*) Ceci s'avère particulièrement vrai pour le cobalt, un élément présent dans l'ensemble des accumulateurs commerciaux sous la forme du LiCoO_2 ou du $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. (Intelligence, 2018)

Pour un téléphone mobile, la quantité de cobalt se limite à quelques grammes. En revanche, pour un véhicule électrique, ce nombre grimpe à plus de 10 kg. (Intelligence, 2018) Le parc automobile étant estimé à environ 1,4 milliard de véhicules, (*Number of vehicles in use worldwide 2015 | Statistic*) il est clair que les réserves de cobalt ne suffiront pas à subvenir à l'électrification des transports.

Électronique flexible

Dans un autre ordre d'idées, depuis l'arrivée des téléphones intelligents, une nouvelle tendance se dessine : l'électronique flexible pour l'internet des objets. L'attrait réside dans l'intégration de circuits électroniques sur des substrats à géométries atypiques et souples comme des vêtements, des bandages, et même des verres de contact. (Forrest, 2004 ; Kelley *et al.*, 2004 ; Liao *et al.*, 2015 ; Pappa *et al.*, 2018) En connectant ainsi les objets, il est possible de leur conférer une « intelligence artificielle ». Ils peuvent collecter des données en temps réels, être suivis en tout temps et réagir de façon optimale grâce à cette information. On peut penser à des capsules qui contiennent des doses de médicaments qui peuvent être relargués intelligemment. Des applications qui peuvent sembler futuristes, mais qui sont bientôt à notre portée

Cependant, le défi majeur concerne la source d'alimentation. En raison de leur nature cristalline, les matériaux d'intercalations utilisés dans les accumulateurs lithium-ion tendent à être rigides. Pour cette raison, ils ne sont pas bien adaptés aux nouvelles contraintes géométriques et physiques imposées.

Composé redox organique

Ainsi, de nouveaux matériaux actifs pour les accumulateurs sont nécessaires afin d'assurer l'électrification des transports et l'émergence de l'électronique organique. Des matériaux à haute densité énergétique qui proviennent non seulement de ressources abondantes, mais qui sont flexibles et polyvalents. L'inspiration pourrait provenir de la nature par l'utilisation des composés redox organiques (CRO). (Häupler *et al.*, 2015 ; Poizot et Dolhem, 2011 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013)

Étant composés d'éléments organiques (C, O, N, S, H), les CRO sont recyclés naturellement et représentent donc une ressource quasi inépuisable. De nature amorphe, ils peuvent accommoder un large changement de volume. De là la possibilité d'insérer différents contre-ions (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) comme mécanisme de compensation de charge. (Chen *et al.*, 2015 ; Jouhara *et al.*, 2018 ; Pan *et al.*, 2016 ; Schoetz *et al.*, 2017 ; Xu *et al.*, 2018) Également, l'absence de cristallinité leur confère une grande élasticité comparativement aux matériaux d'intercalations.

Finalement, les CRO peuvent être modifiés synthétiquement pour moduler leurs propriétés à des besoins spécifiques, notamment, pour la modification de précurseurs à faibles valeurs marchandes qui sont dérivés de la production agricole, alimentaire et forestière. La lignine, (Ajjan *et al.*, 2016 ; Milczarek et Inganas, 2012) les quinones (Son *et al.*, 2016) et les flavines (Orita *et al.*, 2016 ; Schon *et al.*, 2016b) sont des exemples de produits dérivés qui démontrent un profil intéressant pour être utilisés comme matériel actif. La valorisation de ces sous-produits conduirait à une diminution importante des coûts de production tout en étant plus écologique.

Néanmoins, des problèmes majeurs limitent l'utilisation des CRO comme matériel actif de cathode. Premièrement, les CRO possèdent de très faibles conductivités électroniques. Les électrodes à base de CRO nécessitent donc un apport important de carbone pour assurer le transport d'électrons au sein de l'électrode. Comme le carbone n'est pas actif électrochimiquement, la densité d'énergie de l'électrode est grandement réduite. Deuxièmement, les CRO sont solubles dans l'électrolyte de batterie. Il en résulte alors une perte de capacité au fur et à mesure que les CRO dans l'électrode se dissolvent. Finalement, les conditions qui assurent la stabilité et la bonne performance des CRO formulés en tant qu'électrode sont encore mal comprises.

L'utilisation de CRO comme matériaux d'électrode dans les accumulateurs est un défi qui perdure depuis plus de 50 ans et fait l'objet de ma thèse. (Williams *et al.*, 1969) À cet effet, la suite du chapitre décrit les diverses classes de CRO appelé à être utilisé dans les accumulateurs. Par la suite, les techniques pour les caractériser seront abordées.

CHAPITRE I

ÉTAT DE L'ART

1.1 Réactions redox organiques réversibles pour les accumulateurs

La nature des réactions redox aux électrodes dicte les limites thermodynamiques et cinétiques de tout accumulateur. Dans le cas de matériaux d'intercalation, les réactions redox mettent en jeu le transfert des électrons de valence des orbitales *d* des métaux de transition. En revanche, les CRO impliquent les orbitales *s* et *p* d'éléments organiques (C, O, N, S). Ainsi, le processus redox pour les composés organiques diffère grandement par rapport aux matériaux d'intercalation. (Deuchert et Hünig, 1978) À cet égard, les caractéristiques de diverses classes de CRO vont être abordées dans cette section.

1.1.1 Principe redox

L'ajout ou le retrait d'un électron par une réaction redox se solde en une orbitale moléculaire à moitié occupée (SOMO). (Todres, 2003) En conséquence, toutes réactions redox organiques réversibles électrochimiquement doivent impliquer un état radicalaire stable. Cette transition redox est complétée par la coordination d'un contre-ion pour préserver l'électronéutralité. Dans ce type de réaction, la cinétique de transfert de charge est rapide, car elles impliquent seulement la formation ou le bris d'une liaison π . (Bard et Faulkner, 2001a)

Pourtant, les intermédiaires radicaux sont reconnus pour former des réactions irréversibles. (Todres, 2003) À ce sujet, il est possible de stabiliser un radical pour former un état métastable réversible, mais les mécanismes de stabilisation diffèrent grandement selon la nature du processus redox.

Un CRO est dit de *type-p* lorsqu'il peut être oxydé et stabiliser une déficience de charge (Fig. 1.1). Dans ce cas-ci, un e^- est retiré de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO).

À l'opposé les CRO qui peuvent être réduits et stabiliser un excès de charge sont classés de *type-n* (Fig. 1.1). Ceci implique le transfert d'un électron dans l'orbitale la plus basse en énergie non occupée (LUMO).

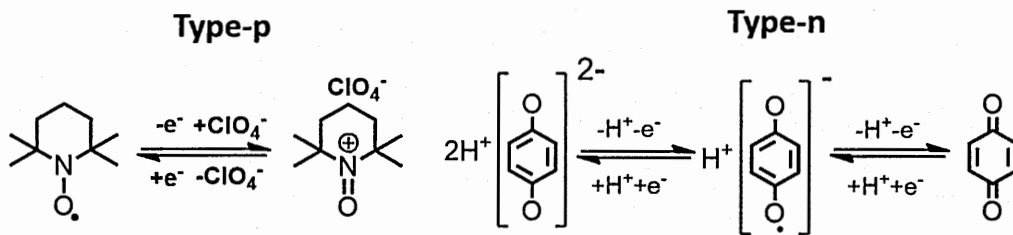


Figure 1.1 Exemples de composés redox organiques. Type-p : Transition de l'état radical à l'état oxoammonium. Type-n : Transition de l'état benzoïde à l'état quinoïde.

1.1.2 Composé de *type-n*

Les quinones, les anhydrides, les imides, les téréphtalates et tous autres composés carbonylés aromatiques sont généralement classifiés de *type-n* (Fig. 1.2). (Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013) Ils tendent à avoir une capacité élevée ($>200 \text{ mAh g}^{-1}$) dû à la possibilité de stabiliser plusieurs

radicaux anions par molécule, mais leurs potentiels redox sont généralement bas (3V-2V vs Li/Li⁺).

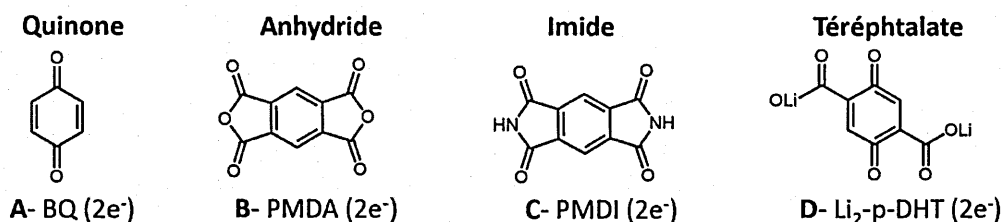


Figure 1.2 Exemples de CRO de type-n, le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox est indiqué entre parenthèses. A- benzoquinone. B- dianhydride pyroméllétique. C- diimide pyroméllétique. D- 2,5-dilithium-oxy-p-téréphtalate. (Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013)

Pour les composés de *type-n*, le potentiel redox est dicté par l'énergie de la LUMO. Ainsi, la stabilisation de l'électron dans la LUMO conduit également à une hausse du potentiel redox. À cet égard, la stabilisation du radical anion peut se faire par l'énolisation, par l'aromatization d'un cycle ou par la conjugaison dans un noyau aromatique (Fig. 1.3). (Häupler *et al.*, 2015) En particulier, la stabilisation d'un radical anion sur l'oxygène d'un groupement carbonyle est favorisée par la polarisabilité du lien C=O. C'est pourquoi les composés de *type-n* sont majoritairement des cycles aromatiques conjugués à des groupements carbonyles.

Néanmoins, la stabilité du radical anion peut varier grandement selon la structure chimique du composé. Par exemple, le 1,4,5,8-naphtalène-tétracarboxylique diimide (NTCDI) possède quatre groupements carbonyles (Fig. 1.4), mais seulement deux d'entre eux peuvent être réduits de façon réversible.

En revanche, pour le pyrène-1,4,5,9-tétraone (PYT) (Fig. 1.4), une molécule similaire au NTCDI, les quatre groupements carbonyles sont réversibles. Ici, la stabilité accrue de la forme réduite du PYT provient de la combinaison de l'effet d'énolisation et de la délocalisation des e^- sur toute sa structure en comparaison à une délocalisation partielle pour la forme réduite du NTCDI (Fig. 1.4).

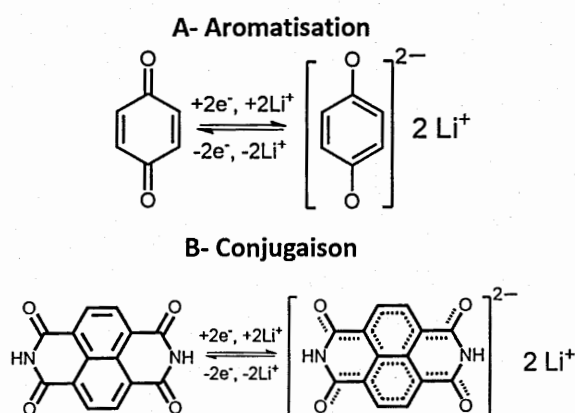


Figure 1.3 Stabilisation de la LUMO. A- Équilibre céto-énolique entre les carbonyles en β . B- Aromatisation par le passage de la structure quinoïde à benzoïde. C- Délocalisation des électrons π entre les groupements carbonyles et les cycles aromatiques. Figure modifiée de (Häupler *et al.*, 2015).

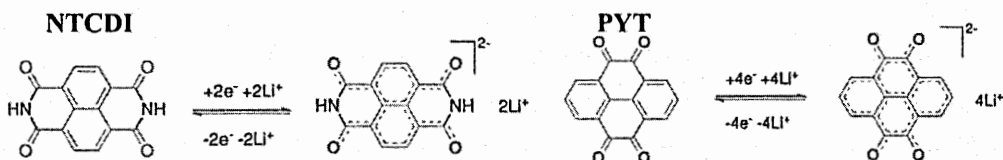


Figure 1.4 Comparaison de la réaction redox entre le 1,4,5,8-naphtalènététracarboxylique diimide (NTCDI) et le pyrène-1,4,5,9-tétraone (PYT). Figure tirée de (Häupler *et al.*, 2015).

La stabilité d'un CRO aromatique est aussi dictée par la règle de Clar. Un système aromatique de 6 électrons π ou sextet de Clar, est considéré comme l'état aromatique le plus stable.(Solà, 2013 ; Wu *et al.*, 2015) En gros, l'aromatisation d'un cycle de 6 électrons π est le facteur qui contribue le plus à abaisser l'énergie de la LUMO.

L'effet de la perte d'aromaticité peut être observé sur le 9,10-anthraquinone (Fig. 1.5 A). Effectivement, sa forme neutre présente deux sextets de Clar, alors que sa forme réduite n'en présente qu'un seul. Lors de la réduction de l'antraquinone, elle perd la contribution stabilisatrice d'un sextet. Conséquemment, la 9,10-anthraquinone possède un potentiel redox inférieur de 190 mV par rapport à son isomère la 1,4-anthraquinone (Fig. 1.5 B).(Wu *et al.*, 2015)

Outre l'aromaticité, la force de coordination du contre-ion peut aussi jouer sur le potentiel redox. Par exemple, dans le cas du 1,2-anthraquinone, le positionnement en ortho des groupements hydroxyles permet une double coordination du contre-ion (Fig. 1.5 C). La double coordination se traduit par un gain de 270 mV (1 M LiPF₆ EC:DMC) du potentiel redox par rapport à une coordination simple du contre-ion.(Wu *et al.*, 2015) Un effet similaire a été observé pour les benzoquinones (DuVall et McCreery, 1999 ; Lin *et al.*, 2015) et les téréphtalates.(Gottis *et al.*, 2014)

Finalement, l'ajout de groupements électroattracteurs tels que les halogénures, les sulfates et les cyanates peuvent aussi être utilisés pour délocaliser les électrons par un effet inductif. L'augmentation du potentiel redox par l'effet inductif a été démontré dans plusieurs travaux.(Wan *et al.*, 2014 ; Yokoji *et al.*, 2014) Cependant, ce gain en potentiel est contrebalancé par une perte en capacité, due à l'ajout en masse d'éléments qui ne contribue pas directement à la capacité.

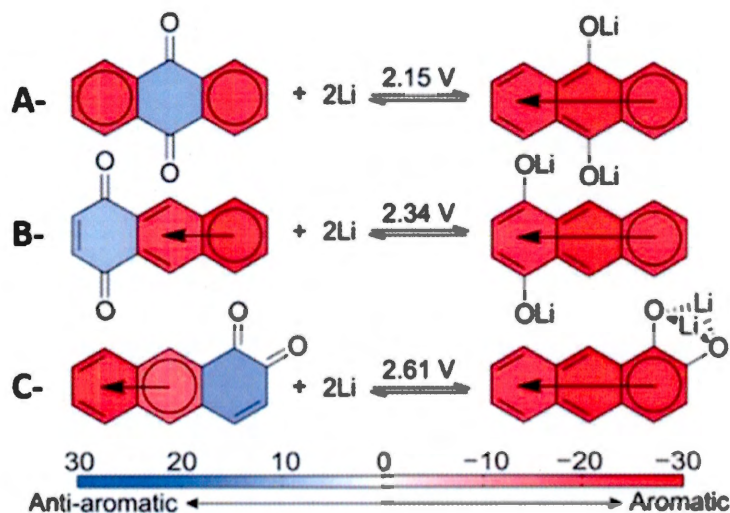


Figure 1.5 Variations du potentiel redox pour les isomères de l'antraquinone (1 M LiPF_6 EC:DMC): A- 9,10-antraquinone. B-1,4-antraquinone. C-1,2-antraquinone. Figure tirée de (Wu *et al.*, 2015).

1.1.3 Composé de *type-p*

Les composés de *type-p* comprennent les nitroxydes (Novak *et al.*, 2004), les phénothiazines, les tétrathiafulvalènes et d'autres composés aromatiques substitués (Fig. 1.6). (Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013) À l'opposé des composés de *type-n*, leur potentiel redox est élevé ($>3\text{V}$ vs Li/Li^+). Cependant, leur capacité est généralement faible ($<150 \text{ mAh g}^{-1}$), compte tenu de la difficulté à stabiliser la forme cationique dans un élément non-métallique. Pour les composés de *type-p*, le potentiel redox est dicté par l'énergie de la HOMO. À l'opposé des composés de *type-n*, la stabilisation de la HOMO contribue à abaisser le potentiel redox. Il faut donc balancer entre la densité d'énergie et la stabilité.

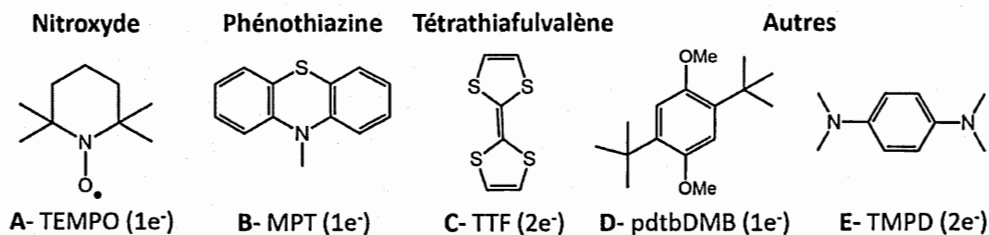


Figure 1.6 Exemples de CRO de type-p : A- (2,2,6,6-tétraméthylepipéridin-1-yl)oxyl. B- 10-méthylphénothiazine. C- tétrathiafulvalène. D- 2,5-di-tert-butyl-1,4-diméthoxybenzène. E- N, N', N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine. (Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013)

L'état oxydé d'un composé de *type-p* peut être stabilisé par des interactions π , notamment par hyperconjugaison, le partage d'un doublet d'électrons ou par la résonance (Fig. 1.7). (3 Factors That Stabilize Free Radicals, 2013 ; Todres, 2003) Bien que l'ajout d'un électron dans l'orbital π^* contribue à déstabiliser le radical cation, le recouvrement des orbitales conduits à un gain net en énergie.

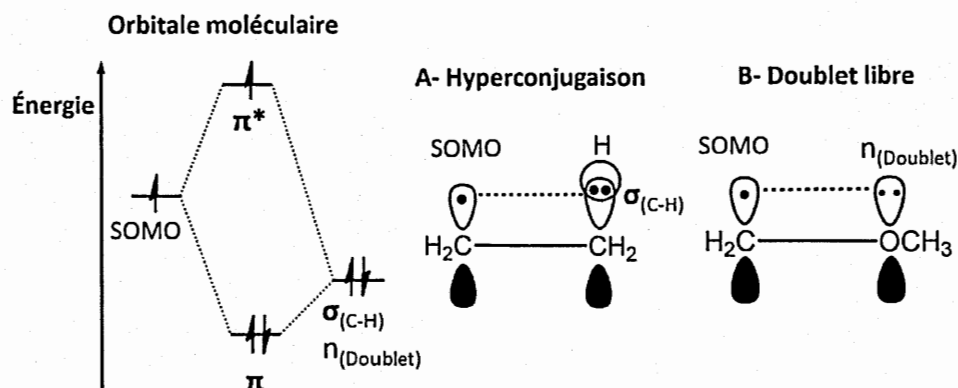


Figure 1.7 Diagramme d'orbitales moléculaires des interactions π d'une SOMO : A- Hyperconjugaison. B- Partage d'un doublet libre.

À cet effet, des études cinétiques ont été menées pour évaluer la capacité de divers substituants à stabiliser un radical. (Nakamura *et al.*, 1980 ; Poutsma, 2011) Bien que ces études aient été effectuées dans le contexte de réactions organiques radicalaires, les tendances qui s'en dégagent s'appliquent bien aux réactions redox de *type-p*.

Il est intéressant de noter que plusieurs substituants électroattracteurs, incluant les groupements nitro et nitrile, possèdent un pouvoir stabilisant plus important que la majorité des substituants électrodonneur. Il apparaît donc que l'apport stabilisateur du recouvrement π des orbitales avec la SOMO est beaucoup plus important que les effets inductifs.

En plus des effets électroniques, les effets stériques sont aussi à considérer. En effet, la présence de fonctionnalités encombrantes peut bloquer l'accès d'espèces réactives au site radicalaire, prévenant ainsi des réactions irréversibles. Par exemple, la cyclabilité du p-diméthoxybenzène augmente par l'ajout de groupement méthyle et par l'ajout de *tert*-butyl (Fig. 1.8). (Buhrmester *et al.*, 2005)

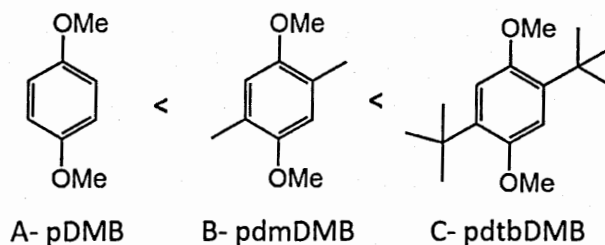


Figure 1.8 Cyclabilité du p-diméthoxybenzène (pDMB), 2,5-diméthyl-p-diméthoxybenzène (pdmDMB) et p-diméthoxy-2,5-di-*tert*-butylbenzène (pdtbDMB).

Finalement, il faut aussi tenir compte des différentes conformations d'une molécule et des changements d'orientations des orbitales qui les accompagnent. Par exemple, les

phénothiazines peuvent être en conformation H-intra ou H-extra, selon la nature de ces substituant (Fig. 1.9). Dans le cas de la conformation H-intra, le doublet libre sur l'atome d'azote est orienté favorablement à la délocalisation des électrons dans le système aromatique de la phénothiazine. De cette façon, l'oxydation de la phénothiazine H-intra est favorisée par rapport à la H-extra (Fig. 1.9).(Golriz, 2013)

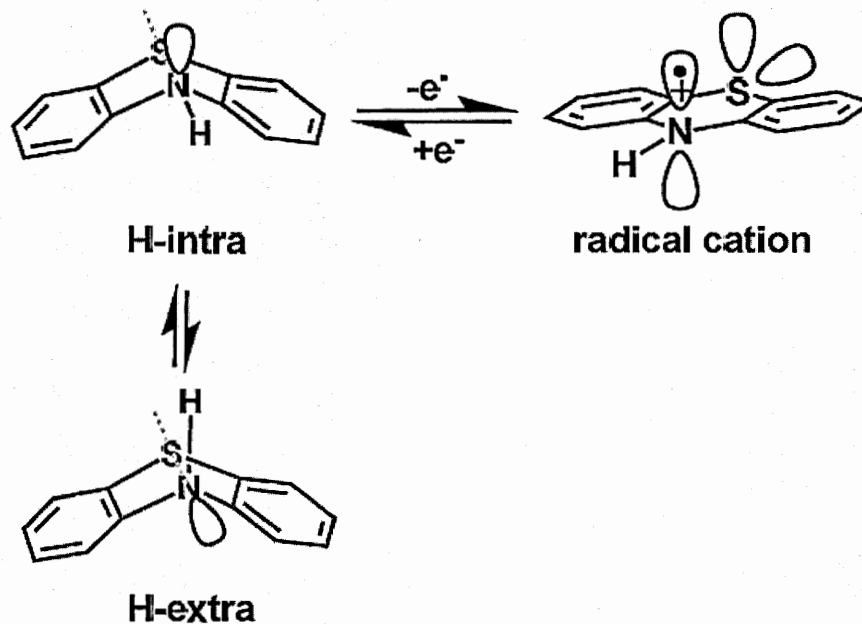


Figure 1.9 Illustration de l'orientation du doublet libre de l'azote dans la conformation H-intra et H-extra de la phénothiazine. Figure tirée de (Golriz, 2013).

1.2 Polymère

Les polymères sont des macromolécules constituées d'unité répétitive, un monomère, lié par des liens covalents. Règle générale, la température de fusion et la résistance à la rupture d'un polymère croissent avec la masse moléculaire jusqu'à ce qu'elles atteignent une limite asymptotique (Fig. 1.10).(Sperling, 2006) Par exemple, les

alcanes sont simplement une série de carbone. Néanmoins, en fonction uniquement du nombre de carbones liés, ils passent de l'état gazeux en un polymère dense et rigide (Tableau 1.1).(Sperling, 2006)

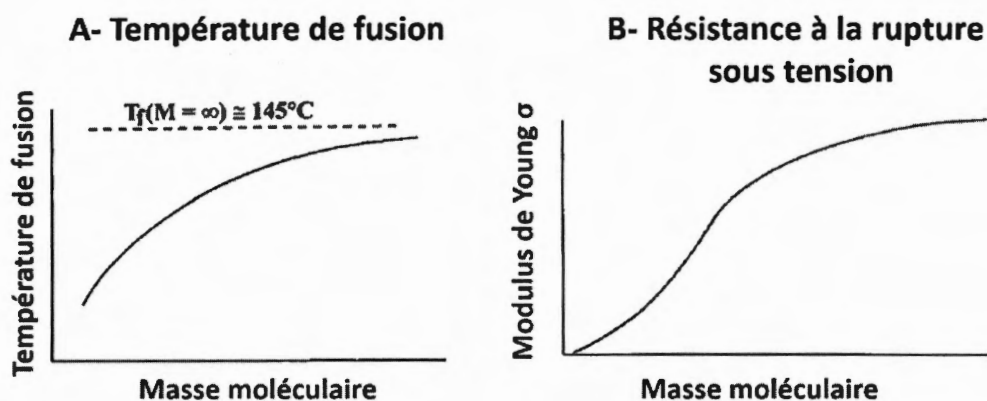


Figure 1.10 Variation de la température de fusion et de la résistance à la rupture sous tension selon la masse moléculaire d'un alcane (méthane à polyéthylène). Figure modifiée de (Sperling, 2006).

Tableau 1.1 État des alcanes selon le nombre de carbones liés.(Sperling, 2006)

États	Nombres de carbones
Gaz	1-4
Liquide	5-16
Cire	16-25
Film flexible	50-1000
Polymère dense	>100 000

À cet égard, la polymérisation de CRO est une stratégie fréquemment employée.(Häupler *et al.*, 2015 ; Liang *et al.*, 2012 ; Schon *et al.*, 2016a ; Song et Zhou, 2013) La polymérisation confère une résistance accrue à la solvataion aux CRO, tout

en préservant leur propriété redox. Également, l'amélioration de la tenue mécanique facilite la mise en œuvre du matériau en électrode. Dans cette section, les particularités des polymères par rapport aux molécules simples seront mises en évidence.

1.2.1 Masse moléculaire de polymère

L'origine des propriétés des polymères réside en partie dans leurs organisations supramoléculaires c'est-à-dire l'orientation et les interactions entre les chaînes polymériques. À l'opposé des molécules simples, les polymères sont de longues chaînes flexibles qui peuvent s'organiser en un amalgame de domaines cristallins et amorphes. (Sperling, 2006) À partir d'une certaine taille (>600 unités), (Sperling, 2006) les chaînes peuvent se lier entre elles par enchevêtrement physique similairement à des fils qui se mélangent (Fig. 1.11). Les chaînes entrelacées lient les chaînes polymériques entre elles, à la façon d'un nœud pour une corde, d'où la résistance accrue des polymères à la rupture. À noter, la fréquence de l'enchevêtrement augmente avec la longueur des chaînes, ce qui explique la tendance des propriétés physiques et mécaniques des polymères à augmenter avec la masse.

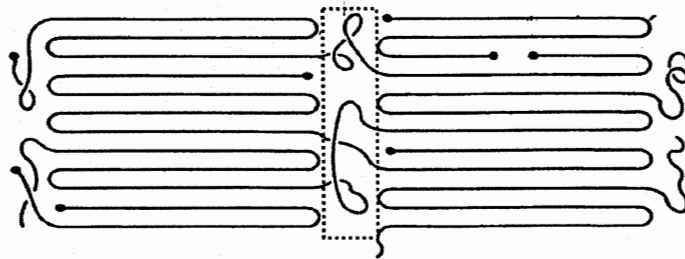


Figure 1.11 Organisation supramoléculaire d'un polymère : Présence de domaine cristallin où les chaînes sont ordonnées et de domaine amorphe où les chaînes sont entrelacées (encadré en pointillé). Figure tirée de (Sperling, 2006).

1.2.1.1 Distribution de la masse moléculaire

Comme vue précédemment, la taille d'un polymère a une incidence importante sur ces propriétés. Cependant, à l'exception de certaines protéines naturelles, la synthèse d'un polymère entraîne une distribution de masses moléculaires. Ainsi, la masse moléculaire d'un polymère ne peut pas être définie par une masse unique. Elle doit plutôt être décrite au moyen d'une distribution statistique (Fig. 1.12). (Neira-Velázquez *et al.*, 2013)

La masse moléculaire moyenne d'un polymère peut être évaluée de plusieurs façons, mais la masse moyenne par nombres de chaînes (M_n) et la masse moyenne pondérée par masse de chaîne (M_w) sont les plus fréquemment utilisées. (Neira-Velázquez *et al.*, 2013) Le choix dépend en fait des propriétés valorisées dans un polymère.

La M_n (eq. 1.1) est obtenue par la moyenne arithmétique de la masse par le nombre total de chaînes. Elle représente bien les propriétés colligatives qui varient en fonction du nombre de molécules. (Neira-Velázquez *et al.*, 2013)

$$M_n = \frac{\sum_1^n M_i N_i}{\sum_1^n N_i} \quad (1.1)$$

Où M_i est la masse moléculaire de la chaîne i en g/mol et N_i est le nombre de chaînes comportant la masse moléculaire M_i .

En ce qui concerne la M_w (eq. 1.2), elle est plus représentative des propriétés de nature diffractives où les chaînes plus massives ont une incidence plus importante. Donc pour M_w , les chaînes sont pondérées selon leur masse. (Neira-Velázquez *et al.*, 2013)

$$M_w = \frac{\sum_1^n M_i^2 N_i}{\sum_1^n N_i} \quad (1.2)$$

En plus de la masse moléculaire moyenne, une mesure de dispersion est nécessaire pour bien décrire la distribution d'un polymère. Pour les polymères, elle est typiquement exprimée par la polydispersité (eq. 1.3). (Neira-Velázquez *et al.*, 2013) Puisque M_z est pondéré par la masse, sa valeur est toujours plus élevée que M_n et cette disparité augmente avec une distribution de masse moléculaire plus large. À l'inverse pour un polymère monodispersé, M_z tend vers M_n , car chaque chaîne va avoir la même pondération et alors la polydispersité approche l'unité.

$$\text{Polydispersité} = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.3)$$

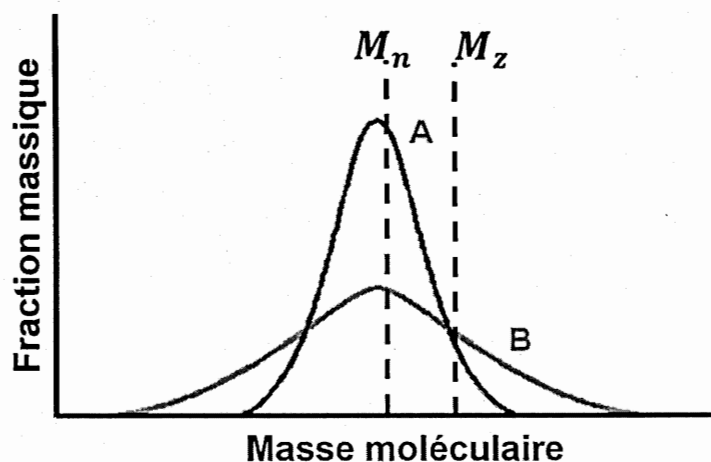


Figure 1.12 Distribution de la masse moléculaire de deux polymères A et B avec une masse moyenne moléculaire identique, mais une distribution différente.

1.2.1.2 Chromatographie à perméation de gel

De nos jours, la chromatographie à perméation de gel (GPC) ou à exclusion stérique (SEC) a supplanté toutes les autres méthodes pour déterminer la distribution de la taille d'un polymère.

Cette méthode sépare les polymères selon leur taille. Effectivement, un polymère en solution diluée ne forme plus un agrégat de chaînes comme à l'état solide; plutôt, chaque chaîne se replie sur soi-même pour former une particule individuelle (Fig. 1.13) dont la taille est directement reliée à la masse.(Teraoka)

La solution de polymère est par la suite éluée dans une colonne comportant des pores de tailles variés. Les polymères dont la taille est inférieure au diamètre des pores peuvent être piégés ce qui allonge le temps de rétention dans la colonne (Fig. 1.13). Au contraire, les polymères de grandes tailles passent directement à travers la colonne. Essentiellement, les polymères de grandes tailles éluent plus rapidement dans la colonne de GPC que les polymères de petites tailles.

Le passage des polymères peut être détecté selon différentes méthodes, dont la viscosité, l'indice de réfraction et l'absorption UV-vis.(Saunders et MacCreath) Finalement, la masse des polymères est déterminée selon le temps de rétention par une courbe de calibration obtenue avec des standards.(Neira-Velázquez *et al.*, 2013)

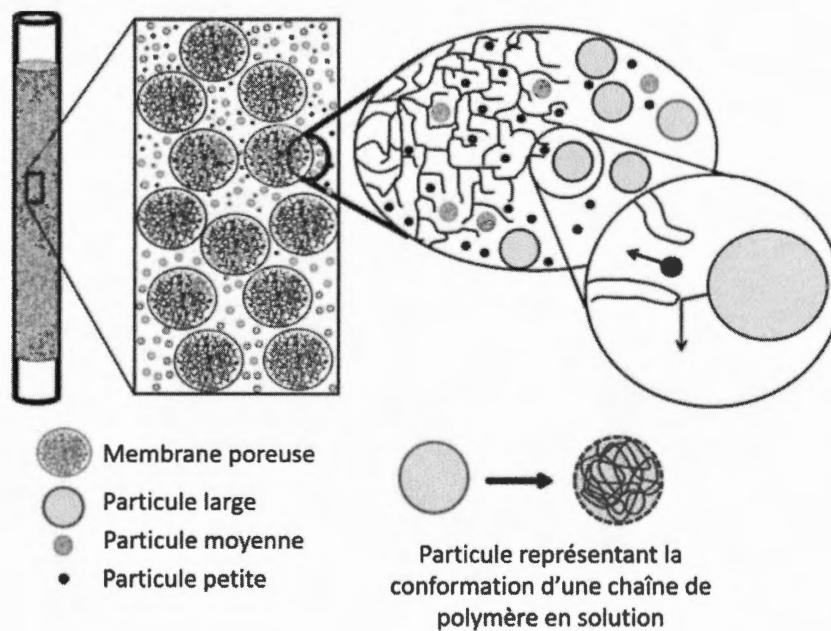


Figure 1.13 Principe de séparation de particules de polymère selon leurs tailles dans une colonne de GPC. Figure modifiée de (Neira-Velázquez *et al.*, 2013).

1.2.2 Structure et composition

Outre la taille, la composition et la structure chimique d'un polymère jouent sur son organisation supramoléculaire. Une chaîne de polymère peut adopter plusieurs structures selon le motif d'agencement des unités monomériques (Fig. 1.14). (Odián, 2004)

Les polymères linéaires consistent en un agencement continu de monomères de façon à former une seule chaîne.

Pour les polymères branchés, plus d'une chaîne peut être attachée à une seule unité, créant ainsi des ramifications. La présence de ramifications perturbe l'alignement des chaînes polymériques et favorise ainsi la formation de domaine amorphe.

Finalement, les polymères sont dits réticulés lorsque les chaînes sont liées entre elles en plus d'un seul point. En conséquence, la réticulation rigidifie un polymère et la rend moins soluble.

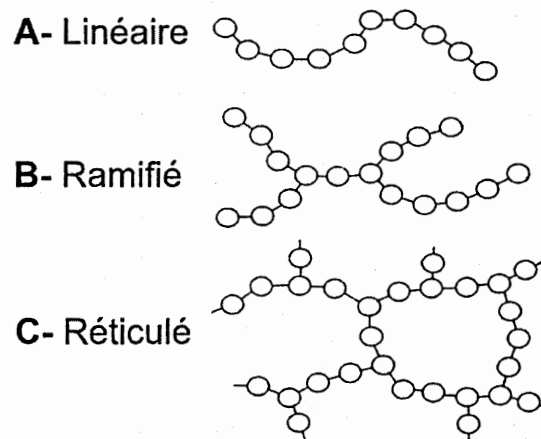


Figure 1.14 Structure de polymère : A- Linéaire. B- Ramifié. C- Réticulé. Figure modifiée de (*Polymers in Electronic Packaging: What Types of Polymers are Used?*, 2018).

1.2.2.1 Copolymère

La composition et la structure d'un polymère peut aussi être complexifiée par l'utilisation de différents monomères pour former un copolymère (Fig. 1.15).

Un copolymère peut être homogène; les monomères de chaque espèce sont alors distribués aléatoirement ou en alternance.

Un copolymère peut aussi être hétérogène; les monomères de chaque espèce sont regroupés ensemble, formant ainsi des blocs distincts qui sont liés l'un à l'autre.

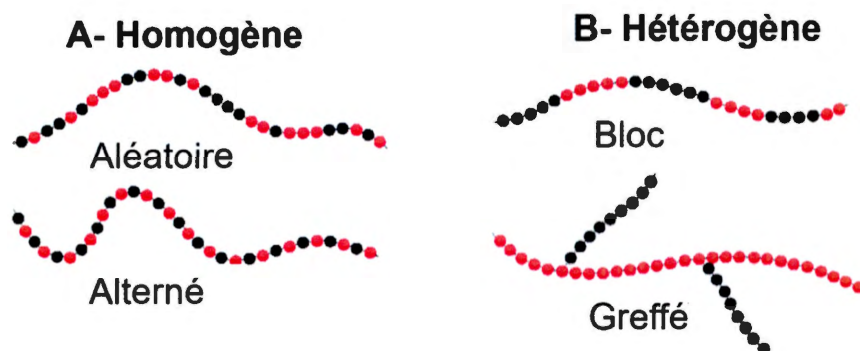


Figure 1.15 Structure de copolymère : A- Homogène sous forme aléatoire ou alterné. B- Hétérogène sous forme de bloc ou greffé. Figure modifiée de (*Basic Polymer Structure* | *MATSE 81: Materials In Today's World*).

1.2.3 Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est la méthode de polymérisation la plus employée due à sa simplicité et robustesse. Elle est compatible avec un grand nombre de fonctionnalités, ce qui conduit à une grande variété de polymères. Puis, comparativement aux autres méthodes de polymérisations, elle tolère beaucoup mieux la présence d'impuretés telle que l'eau et l'oxygène. (O'dian, 2004)

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme d'addition, c'est-à-dire que la cinétique favorise l'addition d'unité monomérique à des chaînes préexistantes. En premier lieu, l'initiateur radicalaire se décompose pour former deux radicaux (Fig. 1.16A). Les radicaux vont par la suite se lier aux monomères pour former le début d'une chaîne (Fig. 1.16B).

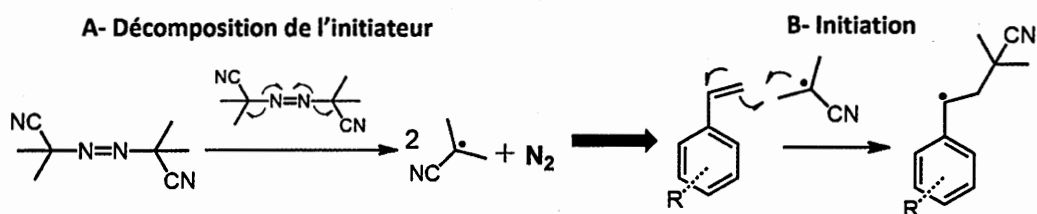


Figure 1.16 Initiation de la polymérisation radicalaire

Par la suite, les chaînes croissent par l'addition subséquente d'unité monomérique par la réaction d'un radical avec les électrons π d'une double liaison (Fig. 1.17). Initialement, l'addition est favorisée, car la concentration en monomère est élevée.

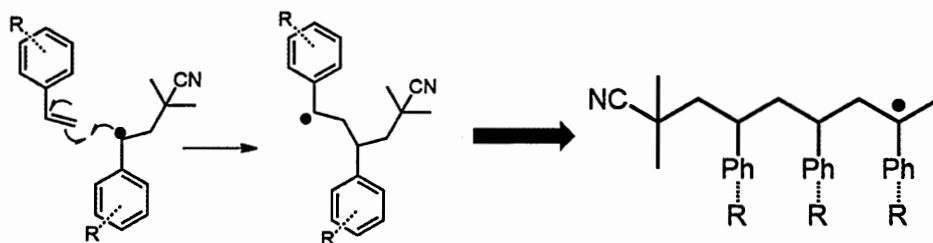


Figure 1.17 Propagation de la polymérisation radicalaire

Cependant, au fur et à mesure que la polymérisation avance, la chance de rencontrer une autre chaîne radicalaire augmente et ils se recombinent pour induire la terminaison du radical (Fig. 1.18A). Alternativement, la rencontre entre deux chaînes peut mener au transfert d'un hydrogène d'une chaîne à l'autre et induit une terminaison du radical par disproportionation (Fig. 1.18B).

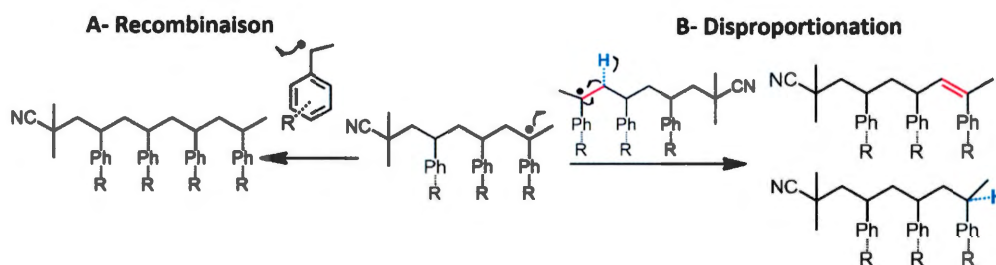


Figure 1.18 Terminaison de la polymérisation radicalaire

Bien que la cinétique de l'initiation soit plus rapide en début de réaction, elle peut néanmoins continuer tout au long de la réaction. De cette façon, les chaînes initiées en début de réaction sont plus longues que celles initiées plus tard, ce qui conduit à une polydispersité élevée. (Odián, 2004)

1.2.3.1 Polymérisation contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation

Une variante de la polymérisation radicalaire consiste à ajouter un agent à transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) capable de réinitialiser la formation d'un radical. (Moad *et al.*, 2008 ; Perrier, 2017) Initialement, la polymérisation RAFT procède exactement comme la polymérisation radicalaire, c'est-à-dire qu'une chaîne P_m croît par initiation et propagation (Fig. 1.19).

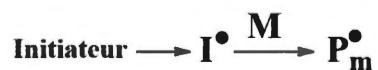


Figure 1.19 Croissances d'une chaîne par initiation et propagation.

Éventuellement, la croissance de P_m est interrompue lorsqu'il forme un adduit avec un agent RAFT par addition radicalaire qui se solde par la libération d'un nouvel initiateur

radicalaire. P_m se retrouve alors dans un équilibre où il alterne entre sa forme active qui peut continuer à polymériser et sa forme inactive (Fig. 1.20).

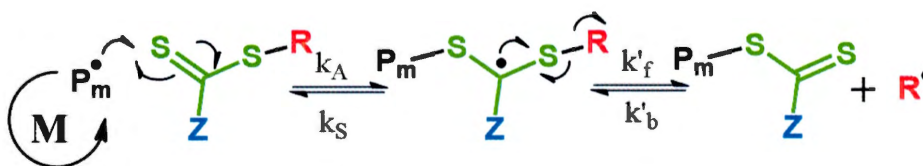


Figure 1.20 Formation d'un adduit avec l'agent RAFT : Équilibre de P_m entre la forme active et la forme inactive, puis un nouvel initiateur de radical est libéré.

En même temps, de nouvelles chaînes (P_n) sont initiées et croissent par propagation (Fig. 1.21).



Figure 1.21 Croissance d'une nouvelle chaîne P_n par initiation et propagation.

Dès lors de multiples chaînes (P_m et P_n) peuvent se retrouver en équilibre avec un agent RAFT (Fig. 1.22A). Dans un cycle alternant entre l'inactivité et la propagation jusqu'à ce qu'ils procèdent à la terminaison soit par disproportionation ou recombinaison (Fig. 1.22B).

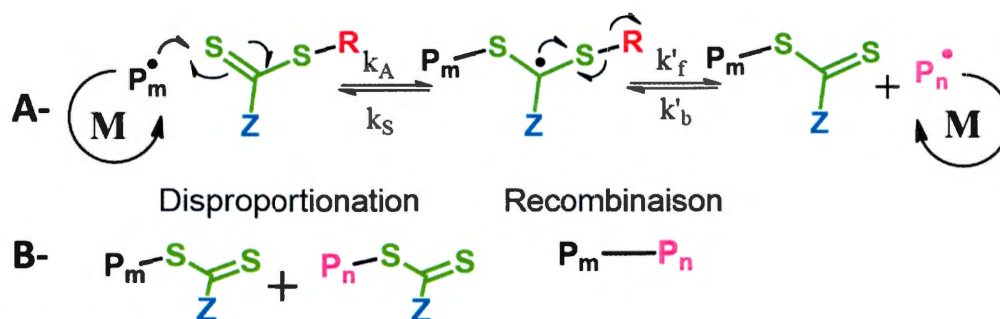


Figure 1.22 A- Équilibre de P_m et P_n entre la forme active et inactive avec l'agent RAFT. B- Terminaison par disproportionation ou recombinaison.

Essentiellement, l'agent RAFT permet de bloquer la croissance de chaîne initiée plus tôt, ce qui permet à chaque chaîne d'avoir une durée de propagation similaire. Également, la concentration de chaîne active est maintenue constante, ce qui permet de contrôler le taux de recombinaison. De cette façon, il en résulte une distribution de masse moléculaire plus contrôlée.

Additionnellement, la polymérisation RAFT permet la synthèse de copolymère complexe. Effectivement, la majorité des chaînes sont dites vivantes, c'est-à-dire qu'elles sont réactives tout le long de la réaction et même après la polymérisation. Seules, les recombinaisons désactivent une chaîne complètement. Donc, la polymérisation pour la majorité des chaînes peut être poursuivie par l'ajout additionnel d'un autre monomère à n'importe quel moment. (Moad *et al.*, 2008 ; Perrier, 2017)

1.3 Polymère conducteur

Bien que la polymérisation améliore la résistance à la solubilité et la tenue mécanique de CRO, la conductivité des électrons reste problématique.

Les polymères conducteurs (PC) sont parmi les rares composés organiques permettant le transport d'électrons. La découverte des propriétés conductrices du polyacétylène en 1977, par A. MacDiarmid, A.J. Heeger et H. Shirakawaa, leur ont valu le prix Nobel en 2000.(Shirakawa *et al.*, 1977) Les PC génèrent un intérêt immense dû à la possibilité de conférer des propriétés de semi-conducteur sur des matériaux organiques. Comparativement aux semi-conducteurs traditionnels, ils sont légers, composés d'éléments renouvelables, flexibles, mais surtout polyvalents en termes de modulation de leurs propriétés.(Groenendaal *et al.*, 2000)

Ces qualités font des PC, une classe de matériau particulièrement intéressante pour les accumulateurs. Néanmoins l'exploitation de ces propriétés n'est pas simple. Plus de 40 ans après leur découverte, les principes derrière le fonctionnement des PC ne font pas encore l'unanimité. Cette section jette un regard sur leur fonctionnement et leurs propriétés.

1.3.1 Structure et propriétés

Les PC sont composés d'unités répétitives, mais à la différence des polymères non conducteurs, ils sont conjugués l'un à l'autre. La conjugaison des liens rigidifie la structure des PC et par le fait même, les rend insolubles et infusibles.(Groenendaal *et al.*, 2000)

La 1^{re} génération de PC, incluant le polyacétylène, se dégradait rapidement à l'air après oxydation, ce qui limitait grandement leurs usages. Ainsi, le développement de PC s'est axé autour de structures aromatiques conjuguées qui sont beaucoup plus stables à l'air libre (Fig. 1.23). Notamment, le poly (3,4-dioxythiophène) (PEDOT), un PC où les oxygènes sur la structure agissent comme éléments électrodonneurs et permettent de stabiliser l'état oxydé du thiophène.(Groenendaal *et al.*, 2000)

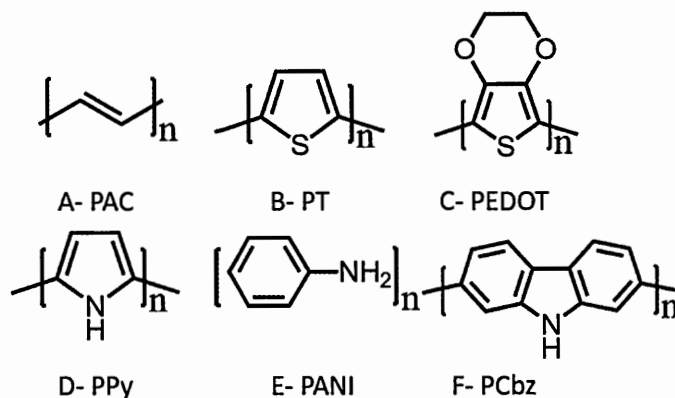


Figure 1.23 Exemple des polymères conducteurs les plus communs : A- polyacétylène. B- polythiophène. C- poly(3,4-éthylènedioxythiophène). D- polypyrrole. E- polyaniline. F- polycarbazole.

Bien qu'ils soient appelés PC, à leur état natif et neutre, ils ne sont pas électriquement conducteurs. Ce n'est qu'une fois "dopé", qu'ils acquièrent leur conductivité qui s'accompagne aussi d'un changement de couleur (électrochromisme). (Heinze *et al.*, 2010a)

Le dopage consiste en l'introduction d'un excès/déficiences de charge par la réduction/oxydation réversible du PC. L'électronneutralité du système est préservée par l'insertion concomitante d'un contre-ion de charge opposée qui cause également un changement de volume dans la structure du PC. Cependant, le taux de dopage (δ) réversible dans un PC est typiquement restreint à 20-65%, ce qui limite grandement leur capacité. (Heinze *et al.*, 2010a)

1.3.2 Théorie des bandes

À ce jour, la théorie des bandes est l'un des modèles qui expliquent le mieux l'origine des propriétés extraordinaires des PC. (Otero, 2013a) À l'échelle atomique, l'état énergétique des électrons est décrit de façon unique par les nombres quantiques (n, l ,

m_l, m_s). Pour un atome isolé, ça se traduit par des niveaux d'énergies discrètes qui sont bien définis.

Dans le cas d'une molécule, le recouvrement d'orbitales atomiques conduit à une redistribution des orbitales atomiques selon la théorie des orbitales moléculaires. Comme dans les orbitales atomiques, les électrons sont répartis selon le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que chaque orbitale peut accepter 2 électrons de spin opposé au maximum (Fig. 1.24A).(Böhm, 1992)

À la différence d'une molécule, un composé à l'état solide comprend le recouvrement de l'ordre de 10^{22} orbitales atomiques, par conséquent les niveaux d'énergies sont extrêmement rapprochés. Ils forment ainsi des états d'énergies presque continues d'où l'appellation de bande pour une orbitale moléculaire dans un solide.(Böhm, 1992)

Par analogie aux orbitales moléculaires, la bande de valence (BV) correspond à la HOMO et la bande de conduction (BC) à la LUMO. Alors que la bande interdite (BI) consiste en une gamme d'énergie que les électrons ne peuvent pas occuper (Fig. 1.24 B).

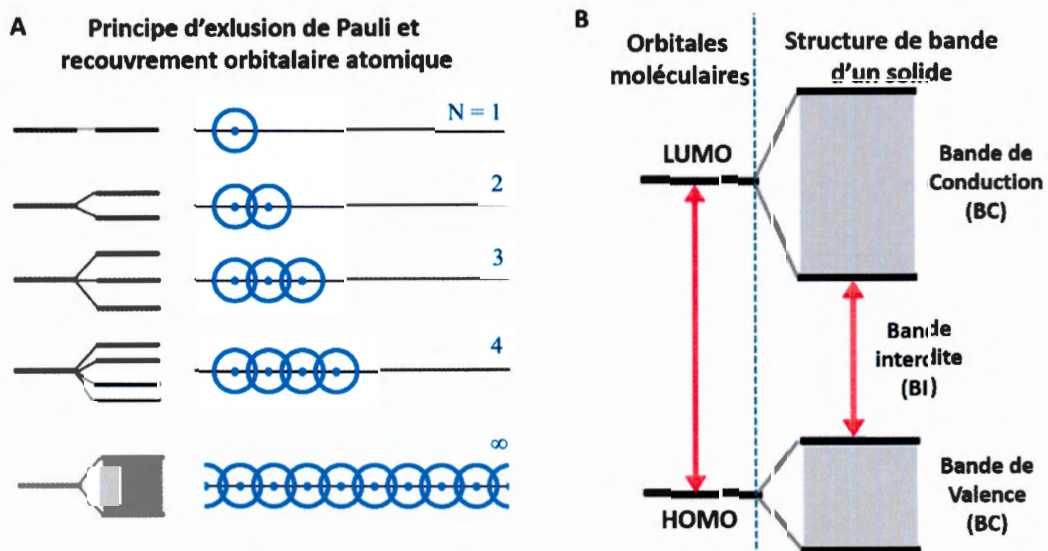


Figure 1.24 Formations de bande dans un solide. A- Le recouvrement de N orbitales atomiques s conduit à N orbitales moléculaires B- Dans un solide, les orbitales moléculaires forment des bandes. Figure modifiée de (*Molecular Structure: Band Theory*).

La nature d'un matériau et sa conductivité électronique peut alors être classée selon la taille de sa BI (Fig. 1.25). Effectivement, le transport d'un e^- à l'échelle microscopique peut être décrit par le déplacement des e^- libres de l'attraction électrostatique des noyaux atomiques qui composent le matériau. Autrement dit, les e^- libres sont ceux qui ont accès à la bande de conduction et leurs nombres dépendent de la taille de la BI.

Dans le cas d'un métal, la BV et la BC se recourent et les e^- ont directement accès aux orbitales vides de la BC, d'où la conductivité intrinsèque des métaux. Pour un matériau isolant ou un semi-conducteur, il y a une BI entre une BV pleine et une BC vide (Fig. 1.25). Pour assurer la conduction, les e^- doivent être excités pour passer de la BV à la BC. La distinction entre un isolant et un semi-conducteur dépend alors de la taille de

la BI. Typiquement, un matériau est considéré comme un isolant lorsque la BI est au-dessus de 3 eV. (Böhm, 1992)

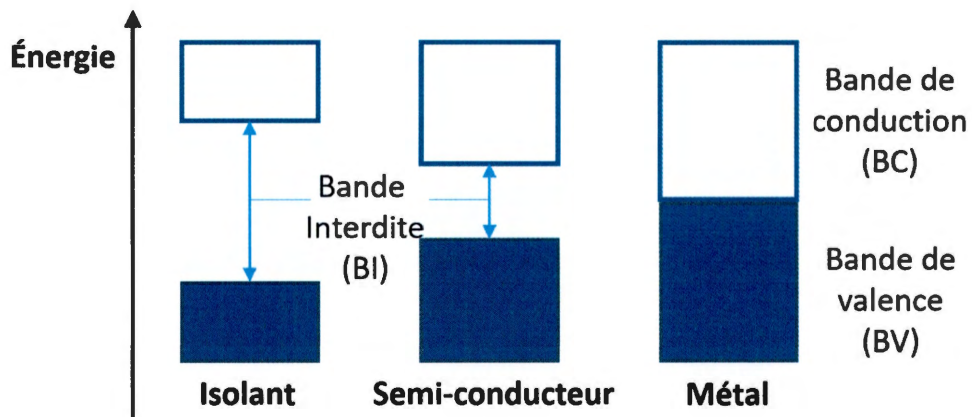


Figure 1.25 Structure des bandes typiques pour un Isolant, un semi-conducteur et un métal

Il est possible de déterminer l'énergie des bandes en se basant sur les fonctions d'ondes de Bloch et en assumant qu'un solide peut être bien décrit par une structure périodique. Néanmoins, sans calculs complexes, il est possible de prédire les tendances de la BI selon la nature du recouvrement orbitalaire.

Un recouvrement de nature σ implique une plus courte distance de liaison, un lien plus fort et donc une BI plus grande. Intuitivement, des e^- liés fortement sont plus stables et demandent plus d'énergie pour passer à la BV. Par exemple, pour le groupe 14 du tableau périodique la bande interdite décroît en descendant la période (Carbone \rightarrow Silicium \rightarrow Germanium \rightarrow Étain) (Fig. 1.26).

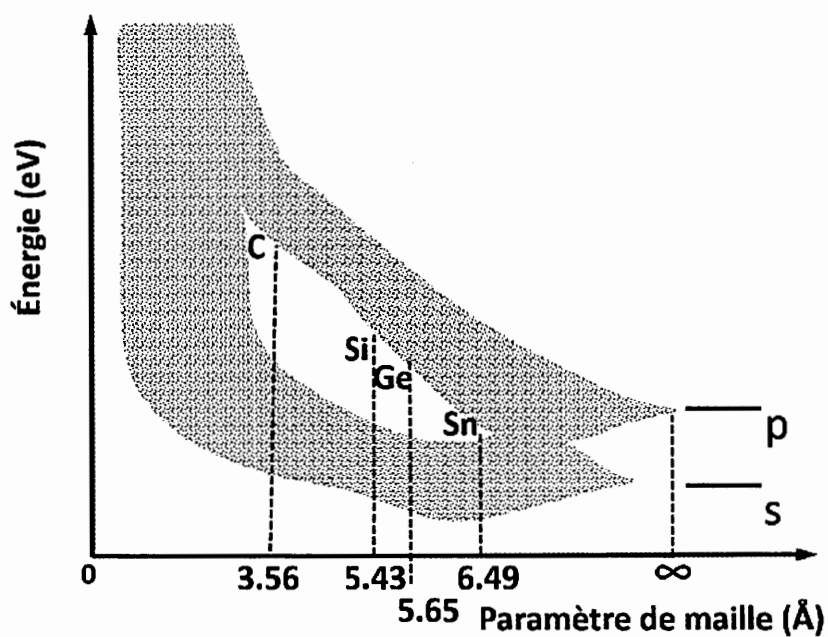


Figure 1.26 Relations entre la force du lien, le paramètre de maille et la taille de la bande interdite pour les éléments de la période 14 (Carbone (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Étain (Sn)). Figure modifié de (Kittel, 2004)

En revanche, la conjugaison d'orbitales π contribue à réduire la taille de la BI. Ce principe peut être illustré par la famille d'oligomères composés d'unités d'éthylènes (Fig. 1.27) À mesure que le nombre d'unités conjugué augmentent, l'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO diminue. Lorsque le nombre de conjugaisons tend vers l'infini, la BV et la BC pourraient en principe se recouper. En réalité, dû à la transition de Peierls, il en est autrement. (Böhm, 1992 ; Kittel, 2004)

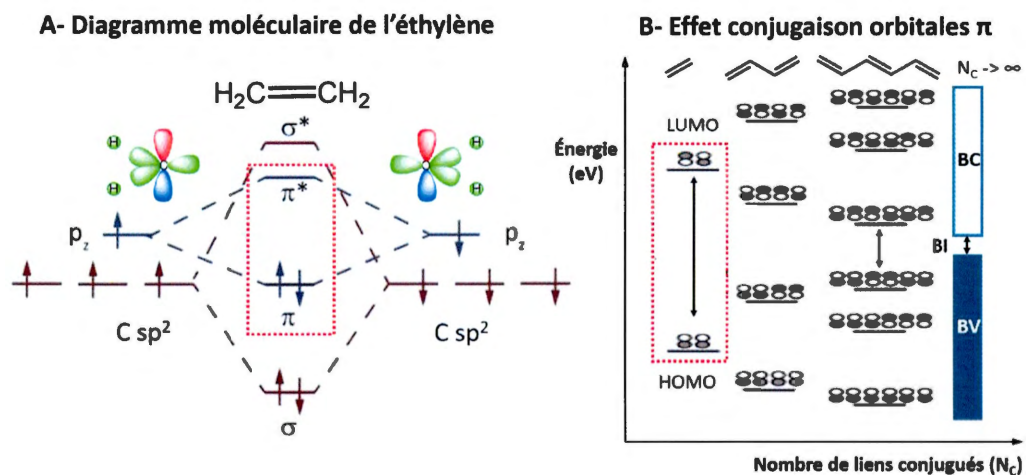


Figure 1.27 A- Illustration du diagramme moléculaire de l'éthylène. Figure modifiée de (*Bonding orbitals in Ethylene (Ethene) is loaded*). B- Tendance énergétique des orbitales frontières pour les analogues oligomérique de l'éthylène. Figure modifiée de (*structure & reactivity*).

Effectivement, pour une molécule simple conjuguée ou aromatique comme le benzène, les électrons π sont délocalisés. Cependant, pour un matériau en 1D comme les PC, Peierls avait calculé qu'il était plus favorable en termes d'énergie pour les électrons π de ne pas être délocalisé dans un système conjugué. (Brédas, 1985) Par exemple, pour les PC aromatiques comme le polythiophène (PT), l'état délocalisé consiste en l'hybride de l'état benzoïde (BV) et l'état quinoïde (BC). Cependant, l'énergie de transition étant trop élevée, le PT se retrouve préférentiellement sous la forme benzoïde (Fig. 1.28).

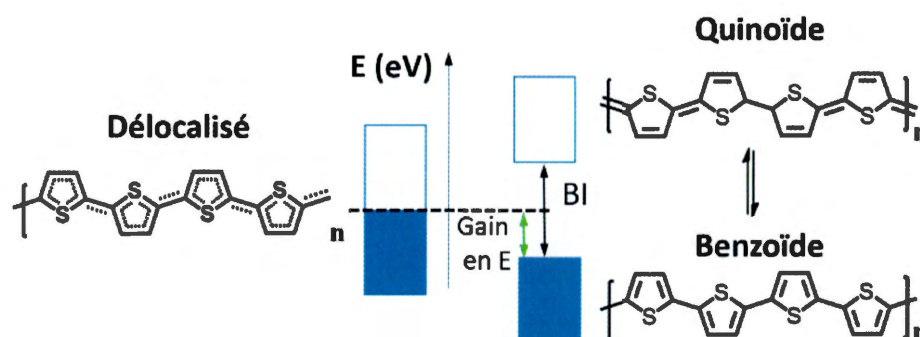


Figure 1.28 Illustrations de l'effet de Peierls pour le polythiophène (PT).

1.3.2.1 Polaron, Bipolaron et conductivité électronique

Bien qu'il soit non-conducteur à l'état neutre, la conductivité d'un PC peut être induite par le dopage. L'oxydation d'un PC brise un lien π , créant ainsi un radical cation délocalisé, c'est-à-dire un polaron (Fig. 1.29A). L'oxydation du PC induit un changement de géométrie locale qui se traduit par une diminution de l'énergie de transition entre la forme benzoïde et quinoïde (Fig. 1.30). (Roth et Carroll, 2013) En d'autres mots, la perte d'un lien π favorise la délocalisation et le réarrangement des liens, car elle permet d'abaisser l'énergie d'un radical cation.

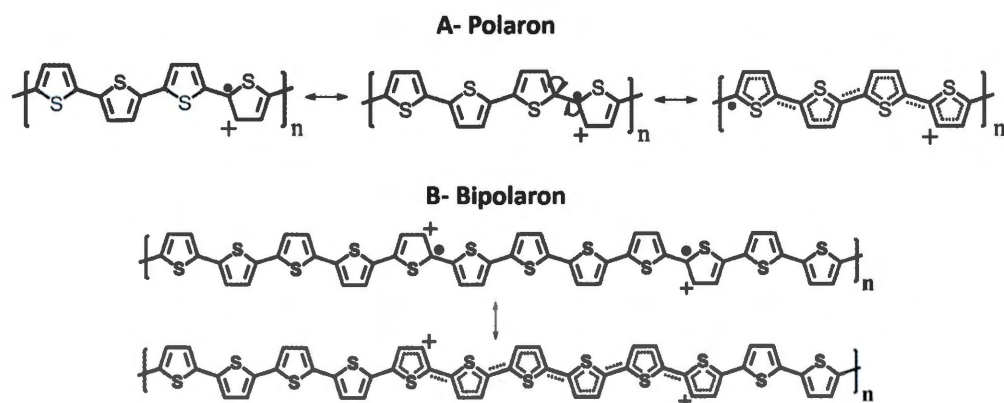


Figure 1.29 Délocalisations d'électrons π dans le polythiophène par un A- Polaron et B- Bipolaron.

Lorsque le taux d'oxydation augmente, la concentration en polarons augmente et éventuellement, ils se combinent pour former un bipolaron (Fig. 1.29B). Conséquemment, un PC consiste en un mélange de nombreux états (benzoïde, quinoïde, polaronique et bipolaronique) dont l'énergie varie selon la taille de la délocalisation. (Bredas et Street, 1985)

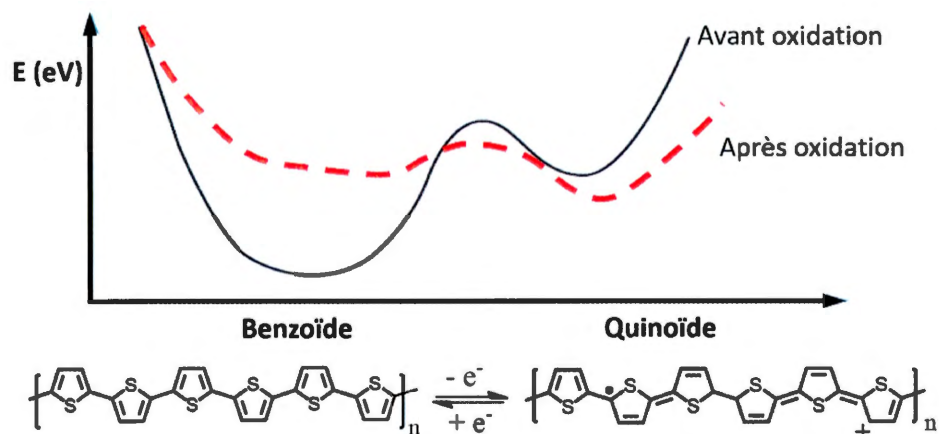


Figure 1.30 Profil d'énergie entre la forme benzoïde (BV) et quinoïde (BC) du PT.

1.3.2.2 Électrochromisme et spectroscopie UV-Vis-NIR

L'énergie des multiples états d'un PC (benzoïde, quinoïde, polaronique et bipolaronique) peuvent être sonder au moyen de la spectroscopie UV-vis-NIR (spectre ultraviolet-visible-infrarouge proche). Où l'intensité de l'absorption est reliée à la population de ces états et varie selon le taux d'oxydation du PC (Fig. 1.31). Plus spécifiquement, la différence d'énergie entre la forme benzoïde et quinoïde correspond à une transition électronique aux environs de 500 à 600 nm (Fig. 1.31A). Les états polaroniques et bipolaroniques sont des états dont l'énergie se situe entre celles de l'état benzoïde et quinoïde. Par conséquent, elles produisent des transitions plus basses en énergies qui se situent entre 800 à 1000 nm pour les polarons (Fig. 1.31B) et 1000 à 3000 nm pour les bipolarons (Fig. 1.31C). (Hwang *et al.*, 2003) L'énergie de ces transitions peut varier selon la longueur et la conformation des chaînes; tous deux des facteurs qui jouent sur l'énergie de délocalisations. Par exemple, une conformation non-planaire brise la conjugaison d'un PC et limite la longueur de délocalisation des bipolarons.

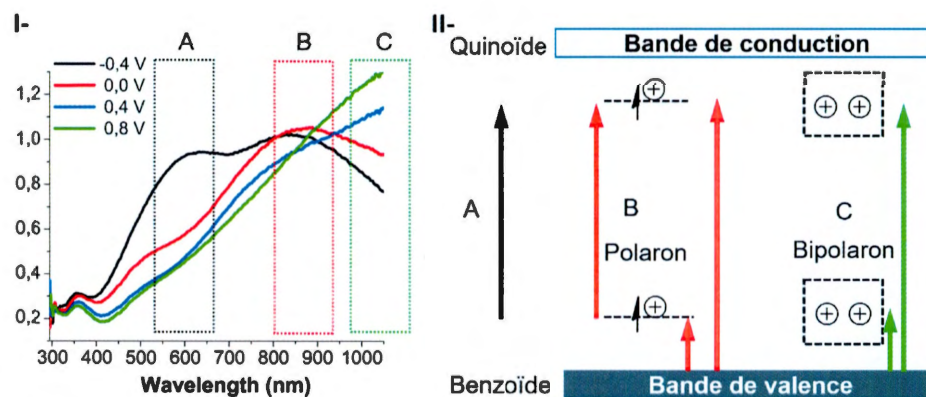


Figure 1.31 I- Spectre UV-vis d'un PC aromatique selon le taux d'oxydation où l'absorbance en unité arbitraire (U.A.). II- Transitions électroniques associées au spectre UV-vis où A- Benzoïde → Quinoïde B- Polaron C- Bipolaron

Finalement, bien que la théorie des bandes permette d'expliquer une grande partie des propriétés des PC, elle comporte certaines lacunes importantes. Elle prédit un comportement métallique lorsque les PC atteignent un état d'oxydation avancé. En revanche, c'est l'opposé qui se produit. Les PC se dégradent et leur conductivité électronique diminue au-dessus d'un certain taux d'oxydation. Également, la théorie des bandes ne tient pas en compte des phénomènes physiques occasionnés par le mouvement des chaînes polymériques lors de l'insertion/désinsertion d'ions. (Ibanez *et al.*, 2018 ; Otero et Abadías, 2007)

1.3.3 Polymérisation

Les PC sont obtenus principalement par voie oxydative au moyen d'un oxydant chimique ou électrochimique. La polymérisation est amorcée par l'oxydation de monomères en radical cation (Fig. 1.32). En présence de deux radicaux cations, les monomères s'additionnent et le couplage se termine par la perte de deux protons (H^+). Par la suite, la chaîne croît par addition de monomère, de dimère, de trimère etc. Le mécanisme exact dépend grandement des conditions de polymérisation. (Heinze *et al.*, 2010a)

L'oxydation du monomère, la solubilité des oligomères intermédiaires et la déprotonation peuvent être affectées, selon la nature du solvant et la concentration du monomère. Ce qui peut avoir une incidence sur la masse moléculaire, la conductivité et la morphologie du PC. (Poverenov *et al.*, 2010)

Additionnellement, le processus de dopage s'amorce dès la polymérisation, où l'insertion de contre-ion dans la structure se fait parallèlement à la croissance des chaînes. Ainsi, la nature des contre-ions peut jouer sur la porosité et l'organisation des chaînes d'un PC. (Wang *et al.*, 2010)

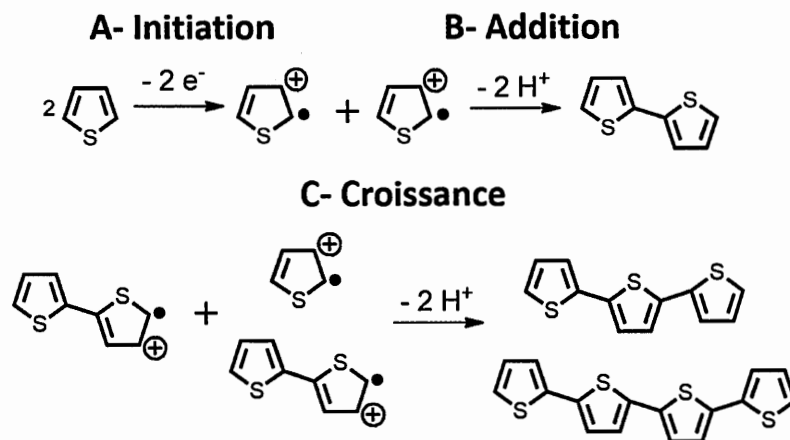


Figure 1.32 Mécanismes de polymérisation du polythiophène

1.3.4 Polymère conducteur auto-ionisé

L'utilisation d'un contre-ion polymérique tel que le polystyrène sulfonate (PSS) lors de la polymérisation permet de former un polymère conducteur dit auto-ionisé (self-ionized conducting polymer). Dans ce cas, lors de la polymérisation, le contre-anion polymérique est lié au PC de façon indissociable par des interactions électrostatiques et par enchevêtrement physique (Fig. 1.33). (Groenendaal *et al.*, 2000)

Le fait qu'un dopant polymérique soit immobilisé a pour effet d'inverser la nature du dopage dans un PC auto-ionisé. Effectivement, pour préserver la neutralité des charges dans un PC auto-ionisé, les contre-ions servent plutôt à contre-balancer la charge du dopant polymérique. Par exemple, lors de la l'oxydation du PEDOT, le dopage est assuré principalement par le mouvement d'anions dans la structure du PEDOT chargée positivement. Ce qui n'est pas le cas pour le PEDOT:poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS), un PC auto-ionisé. Lors de l'oxydation, les charges positives sont compensées par le PSS déjà présent. Cependant, lors de la réduction du PEDOT:PSS, le PEDOT se retrouve à l'état neutre, le PSS étant immobile le mouvement de cation est nécessaire pour rétablir l'électroneutralité du système. (Fig. 1.33).

L'avantage principal de l'auto-ionisation réside dans la possibilité de disperser les PC en tant que suspension colloïdale. Typiquement un PC est non-soluble ce qui prohibe l'utilisation de nombreuses méthodes de mise en œuvre appliquée à grande échelle dans l'industrie. La formulation d'un PC en tant que suspension colloïdale permet de contourner ce problème.

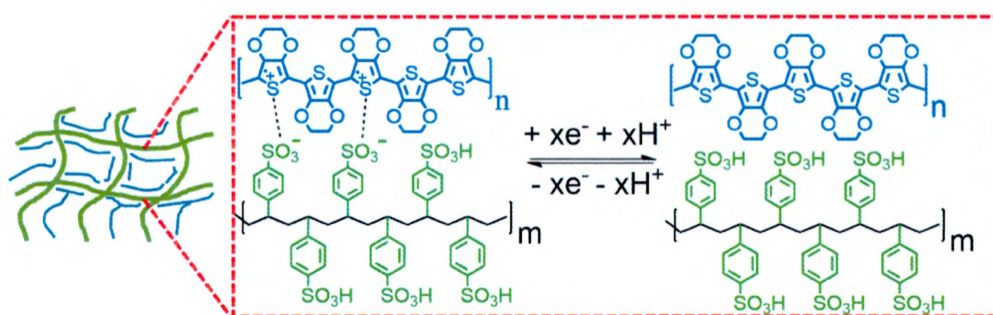


Figure 1.33 Structure et dopage du poly(3,4-dioxythiophène) : polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS)

Le traitement de film de PEDOT :PSS avec des solvants organiques polaires (DMSO, alcools ou le polyéthylène glycol), suivis d'un recuit permet d'augmenter la conductivité électronique de plusieurs ordres de grandeur.(Shi *et al.*, 2015) d'ailleurs des études ont démontré que l'amélioration de la conductivité résultait de la réorganisation du PEDOT et du PSS en des domaines distincts (Fig. 1.34).(Lee *et al.*, 2016 ; Ouyang *et al.*, 2005 ; Zhu *et al.*, 2016) Ces études ont surligné l'importance de la relation entre l'organisation supramoléculaire d'un PC et de ses propriétés.

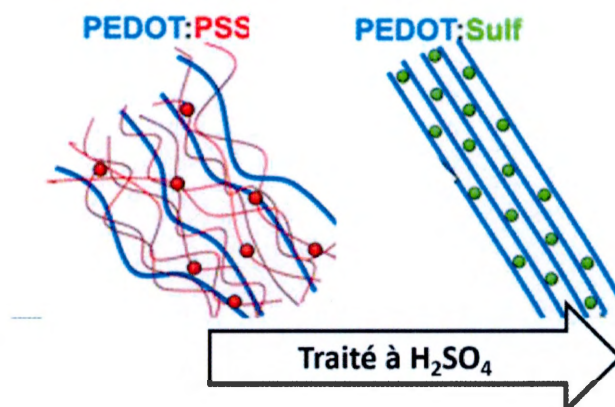


Figure 1.34 Schématisation de la réorganisation supramoléculaire du PEDOT:PSS traité à H_2SO_4 . Figure modifiée de (Massonnet *et al.*, 2014).

1.3.5 Polymère conducteur redox

Bien que la capacité des PC soit limitée par un dopage partiel, il est possible d'étendre leur capacité par le greffage chimique d'une fonctionnalité redox. De cette façon, le PC agit comme un fil moléculaire qui permet la conduction e^- aux sites redox greffés tout en prévenant leur dissolution (Fig. 1.35).

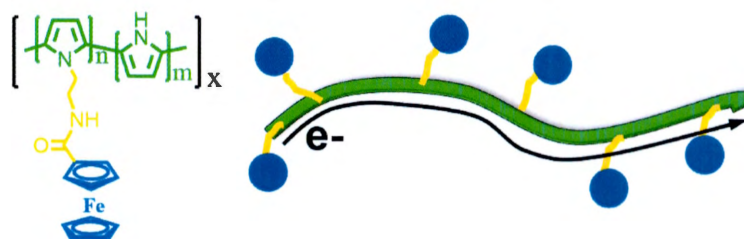


Figure 1.35 Illustrations d'un polymère conducteur redox avec en exemple un copolymère de pyrrole à laquelle une unité de ferrocène est greffée.

Jusqu'à maintenant, la majorité des polymères conducteurs redox étudiés sont affligés par une mauvaise cyclabilité. (Casado *et al.*, 2016 ; Conte *et al.*, 2013 ; Emanuelsson *et*

al., 2017 ; Park *et al.*, 2007 ; Pham *et al.*, 1998 ; Rodríguez-Calero *et al.*, 2016 ; Sterby *et al.*, 2017) Possiblement que des répulsions stériques et coulombiques entre le squelette de PC et de l'unité redox greffé produisent des effets indésirables. Entre autres, par la perturbation de la délocalisation des électrons dans le PC ou par un changement dans la conformation de l'unité redox qui est défavorable à son activité électrochimique.

1.4 Spectroscopie vibrationnelle

Encore une fois, la clé à de meilleures performances pourrait provenir d'une meilleure compréhension de l'organisation supramoléculaire du matériau. Cependant, les PC étant infusibles et insolubles, les méthodes de caractérisation sont restreintes. L'outil par excellence pour sonder les solides, la diffraction des rayons X, révèle généralement peu d'information due à la nature semi-cristalline des PC. De plus, les éléments organiques sont difficiles à distinguer par de nombreuses techniques spectroscopiques comme la fluorescence de rayons X. Dès lors, les spectroscopies vibrationnelles sont parmi les rares techniques qui permettent de sonder la structure d'un matériau organique à l'état solide.

À l'échelle moléculaire, les atomes d'une molécule vibrent constamment sous l'effet des mouvements des liaisons interatomiques. Ces vibrations moléculaires sont sensibles à des changements de nature chimique et électronique. Conséquemment, l'organisation structurale d'un matériau peut être sondée au moyen de la spectroscopie vibrationnelle.

1.4.1 Oscillateur harmonique

Le mouvement d'une vibration moléculaire diatomique est similaire à l'oscillation de deux masses connectées à un ressort autour d'un point d'équilibre r_0 (Fig. 1.36). Pour

ces raisons, l'oscillateur harmonique fut utilisé pour modéliser les vibrations moléculaires (eq. 1.4).(Stuart, 2019)

$$F = -k\Delta r \quad (1.4)$$

Où F est la force en N , m est la masse en g , Δr est le déplacement en m , k est la constante de force d'une liaison en $N m^{-1}$

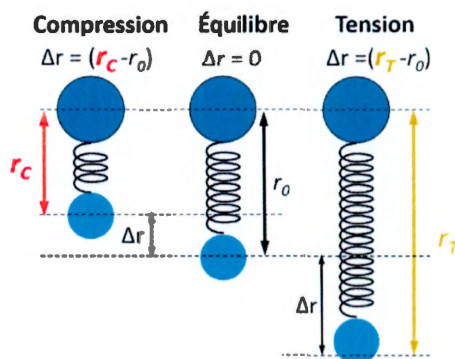


Figure 1.36 Modèle d'un oscillateur harmonique appliqué à l'oscillation entre 2 atomes d'une molécule. Le déplacement est défini par la distance interatomique par rapport à une distance d'équilibre r_0 .

Pour un oscillateur harmonique, toute dissipation d'énergie par des résistances comme la friction est négligée. Sous cette condition, l'énergie totale du système est toujours préservée et l'énergie potentielle peut être décrite en fonction du déplacement (eq. 1.5)

$$U(\Delta r) = \frac{1}{2}\Delta r^2 \quad (1.5)$$

Où $U(r)$ est l'énergie potentielle par rapport au déplacement en J , Δr est le déplacement en m .

À la différence d'un oscillateur harmonique à l'échelle macroscopique, l'énergie d'une vibration est restreinte à des niveaux discrets. En utilisant le profil de l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique pour résoudre l'équation de Schrödinger, il est possible de déterminer les niveaux d'énergies permises pour une vibration moléculaire (eq. 1.6).

$$E_n = h\nu_{osc}(n + 1/2) \quad (1.6)$$

Où E_n sont les états d'énergies quantiques des vibrations en J , h est la constante de Planck 6.626×10^{-34} Js, ν_{osc} est la fréquence de l'oscillation d'une liaison moléculaire en Hz, n est un nombre entier (1, 2, 3, ... n).

Selon l'équation 1.6, l'énergie de l'état fondamentale est de $E_0 = \frac{h\nu_{osc}}{2}$ et les niveaux des états excités sont séparés par des sauts en énergie de $nh\nu_{osc}$ (Fig. 1.37). Les énergies d'une vibration sont alors directement liées à sa fréquence d'oscillation.

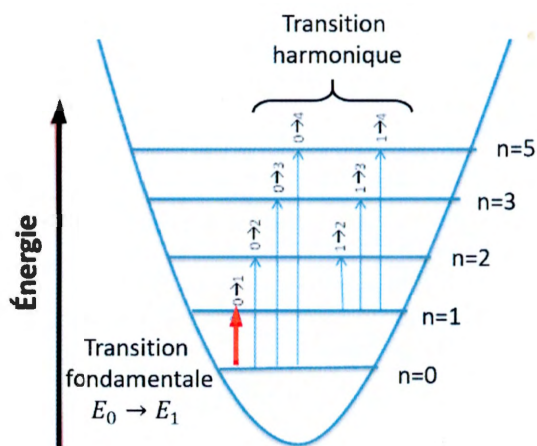


Figure 1.37 Transition vibrationnelle fondamentale ($E_0 \rightarrow E_1$) et harmonique ($E_0 \rightarrow E_{n>1}$ et $E_1 \rightarrow E_{n>1}$) pour une molécule. Figure modifiée de (13.5: *Vibrational Overtones*, 2013).

1.4.1.1 Mode de vibrations et degrés de liberté.

Pour une molécule polyatomique, une vibration implique normalement l'oscillation de plusieurs liaisons simultanément. Cependant, il est possible de distinguer un ensemble de vibrations qui oscillent indépendamment par rapport à d'autres vibrations, c'est ce qu'on appelle un mode de vibrations. (Stuart, 2019)

Le nombre de modes de vibrations indépendantes varie selon le degré de liberté. Dans un système cartésien, la position de chaque atome peut être indiquée par 3 coordonnées (x,y,z). Naturellement, pour décrire la position d'une molécule composée de N atomes, il faut $3N$ coordonnées, d'où le concept de degrés de liberté.

Parmi ces $3N$ degrés de liberté, 3 servent purement à décrire la translation entière de la molécule et 3 (2 pour une molécule linéaire) servent à décrire la rotation de la molécule sur elle-même. Ces déplacements n'induisent aucun mouvement vibrationnel. Donc, il

il y a $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) nombres de modes vibrationnelles dans une molécule.

Ces modes vibrationnelles décrivent uniquement les transitions fondamentales ($E_0 \rightarrow E_1$). Des absorptions supplémentaires qui ne sont pas directement liées à une vibration peuvent découler de modes vibrations harmoniques ($E_0 \rightarrow E_{n>1}$ et $E_1 \rightarrow E_{n>1}$) ou de combinaison de modes de vibrations (Fig. 1.37).

1.4.1.2 Fréquence d'oscillation et nature de la liaison

La spectroscopie vibrationnelle permet de sonder un matériau en se basant sur la fréquence d'oscillation qui se situe dans la région de l'infrarouge entre 10 et 10 000 cm^{-1} . Contrairement à la spectroscopie UV-Vis, le nombre d'onde ($\tilde{\nu}$) est préférentiellement utilisé à la longueur d'onde dans la spectroscopie vibrationnelle. À la différence de la fréquence, le nombre d'onde est directement proportionnel à l'énergie d'un mode de vibration (eq. 1.7). (Stuart, 2019)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.7)$$

Où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde en cm^{-1} et λ est la longueur d'onde en cm

La fréquence d'oscillation d'un mode de vibration varie en fonction de la force d'une liaison et de la masse des atomes. Cette dépendance peut être déduite du modèle d'oscillateur harmonique. En absence de force de dissipation, l'oscillation périodique est sous la contrainte unique de la force initiale (eq. 1.8).

$$F = ma = m \frac{\partial(\Delta r)}{\partial t^2} = -k(\Delta r) \quad (1.8)$$

Où F est la force en N , m est la masse en g , a est l'accélération en $m\ s^{-2}$, Δr est le déplacement en m , k est la constante de force d'une liaison en $N\ m^{-1}$

La résolution de cette équation différentielle donne une relation entre la fréquence d'oscillation et la masse. En d'autres mots, dans un système harmonique l'amplitude et la fréquence d'une oscillation sont découplées (eq. 1.9).

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.9)$$

Où ν_{osc} est la fréquence de l'oscillation en s^{-1} , k est la constante de force d'une liaison en $N\ m^{-1}$, μ est la masse réduite en g . (Pour décrire un corps composé de deux masses ponctuelles, la masse (m) est remplacée par le concept de masse réduite $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$).

Selon l'équation 1.9, la fréquence d'oscillation augmente avec la force d'une liaison. Par conséquent, elle est affectée par la structure électronique d'une molécule notamment la nature d'un lien (simple, double, triple) (Fig. 1.38A), l'hybridation et la délocalisation des électrons π .

Également, la fréquence d'oscillation diminue avec l'augmentation de la masse atomique. Ceci inclut non seulement une différence de masse induite par une différence dans la nature des éléments atomiques (Fig. 1.38B), mais aussi par les isotopes. L'effet isotopique est particulièrement prononcé pour les éléments légers comme l'hydrogène. En combinant ces informations, il est possible d'identifier des groupements fonctionnels spécifiques.

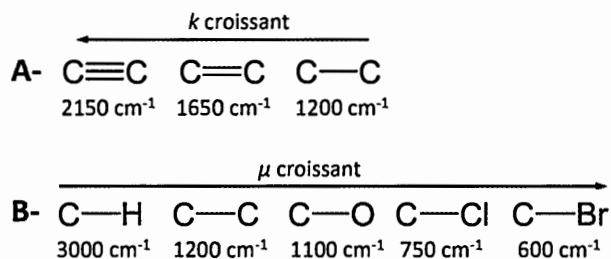


Figure 1.38 Tendence des nombres d'ondes pour les vibrations moléculaires A- selon la force de liaison et B- selon la masse entre les atomes

1.4.2 Onde électromagnétique

Les modes de vibrations moléculaires sont capables de capter l'énergie sous la forme d'une onde électromagnétique (onde EM). Une onde EM consiste en l'oscillation en phase d'un champ électrique et électromagnétique qui sont perpendiculaire l'une à l'autre (Fig. 1.39). (Verhoeven, 2017)

Elle a la particularité de se propager dans le vide à la vitesse de la lumière dans la direction perpendiculaire à sa composante électrique et magnétique. Elle peut être décrite par sa longueur d'onde qui consiste en la distance entre deux sommets d'amplitude et l'énergie d'une onde EM peut être directement liée à sa longueur d'onde (eq. 1.10).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.10)$$

Où E est l'énergie d'une onde en J, h est la constante de Planck 6.626×10^{-34} Js, c est la vitesse de la lumière ($299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$) et λ est la longueur d'onde en m .

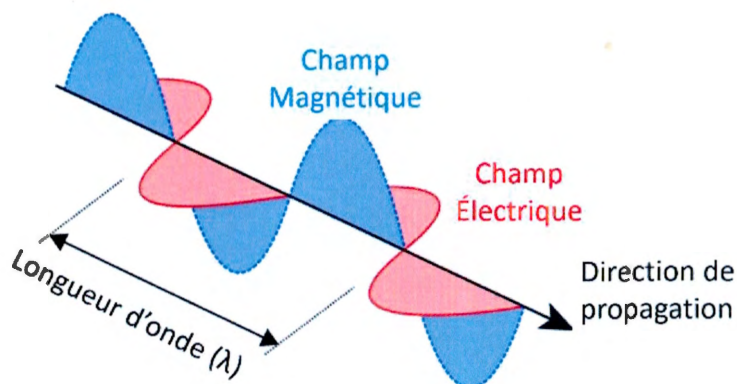


Figure 1.39 Illustration de la composante électrique et magnétique d'une onde EM. Figure tirée de (Verhoeven, 2017)

Pour observer les modes de vibrations moléculaires, il existe deux types de techniques, la spectroscopie infrarouge et Raman. Ces deux techniques spectroscopiques complémentaires se distinguent principalement selon la nature de l'interaction avec une onde EM.

1.4.3 Spectroscopie infrarouge

Pour la spectroscopie infrarouge (IR), un mode de vibration est détecté par l'absorption directe de l'énergie d'une onde électromagnétique lorsque leur fréquence d'oscillation est similaire. Le transfert d'énergie s'effectue par une interaction entre la composante électrique de l'onde avec le dipôle du mode de vibration.

Néanmoins, pour que l'absorption soit permise, le mode de vibration moléculaire doit induire un changement du moment dipolaire ($\vec{\mu}$) (Fig. 1.40A). Autrement il ne sera pas visible par spectroscopie infrarouge. (Guenzler et Gremlich, 2002) Également, le $\vec{\mu}$ du mode de vibration et la composante électrique de l'onde EM doivent être orientés parallèlement l'un à l'autre (Fig. 1.40B).

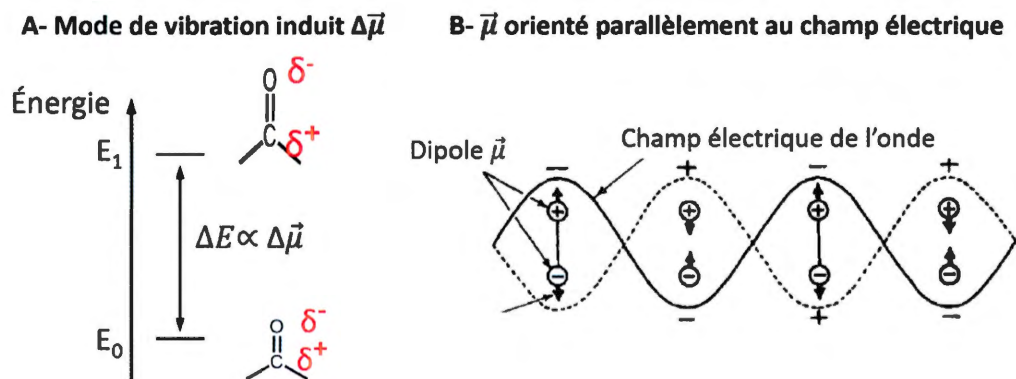


Figure 1.40 Absorption de l'énergie par un mode de vibration A- Le mode de vibration doit induire un changement du moment dipolaire ($\Delta\mu$) B- Interaction entre la composante électrique et le dipôle selon l'orientation appropriée. Figure tirée de (Guenzler et Gremlich, 2002).

L'échantillonnage de l'absorption IR peut s'effectuer de différentes façons suivant la nature et la géométrie de l'échantillon. Chaque méthode d'échantillonnage ayant leur propre particularité. La méthode la plus commune consiste en la transmission directe du faisceau infrarouge au travers de l'échantillon (Fig. 1.41A). Alternativement, l'échantillon peut être sondé au moyen d'un faisceau infrarouge qui se propage par réflexion à l'intérieur d'un cristal, selon le principe de la réflexion totale atténuée (IR-ATR) (Fig. 1.41B). Finalement, le faisceau infrarouge peut aussi être réfléchi à l'interface de l'échantillon et du substrat au détecteur selon le principe de la spectroscopie infrarouge par réflexion-absorption (IR-RAS) (Fig. 1.41C).

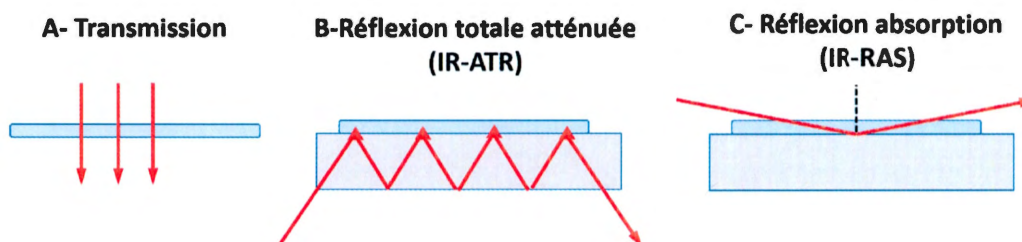


Figure 1.41 Différentes configurations de la spectroscopie IR pour analyser un échantillon : A- transmission, B- Réfexion totale atténuée (IR-ATR) et C- Réfexion-absorption (IR-RAS).

1.4.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique d'une onde électromagnétique. La diffusion de la lumière consiste en la polarisation du nuage électronique d'une molécule sous l'effet de la composante électrique d'une onde EM. Cette polarisation des électrons se reflète par une transition électronique interdite à un état dit virtuel. Suivant aussitôt une relaxation presque instantanée par la réémission de l'onde dans une nouvelle direction (Fig. 1.42). (Edwards, 2005)

De manière générale, le temps de vie de cet état virtuel et interdit est extrêmement court par rapport à une transition électronique ou à une vibration moléculaire. Donc, la relaxation s'effectue typiquement en l'absence de transfert d'énergie et elle est connue sous la diffusion de Rayleigh (Fig. 1.42A).

Dans de rares cas ($1/10^8$ photon), la relaxation électronique interdite s'accompagne d'un mode de vibration moléculaire. Lorsque ce mode de vibration induit un changement dans la polarisation des e^- de la molécule, un transfert d'énergie correspondant à l'énergie du mode de vibration est possible.

Une perte d'énergie dite décalage de Stokes (Fig. 1.42B) se produit si la transition s'effectue de l'état fondamental à l'état virtuel et relaxe à un état vibrationnel excité. À l'opposé, un gain d'énergie dit décalage anti-Stokes se produit si la transition s'effectue de l'état vibrationnel excité à l'état virtuel à l'état virtuel et relaxe jusqu'à l'état fondamental (Fig. 1.42C). Typiquement, l'intensité du décalage de Stokes est plus intense que le décalage anti-Stokes étant donné que les vibrations se retrouvent majoritairement à leur état fondamental.

Pour résumer, l'intensité de la diffusion de Raman dépend de la variation de la polarisabilité d'une molécule induite par un mode de vibration moléculaire.

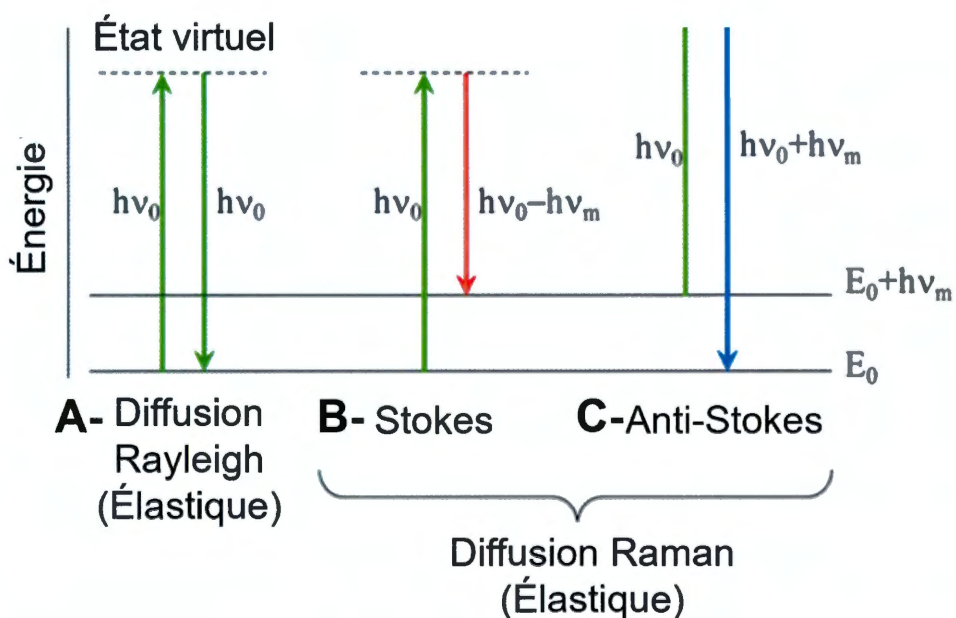


Figure 1.42 Diagramme de Jablonsky pour les processus de diffusion de la lumière: A- Rayleigh B- Raman Stokes C- Raman Anti-Stokes. Figure modifiée de (*Theory of Raman Scattering - B&W Tek*).

Contrairement à la spectroscopie infrarouge, l'excitation de l'échantillon en spectroscopie Raman nécessite uniquement une seule longueur d'onde. Mais puisque la source de rayonnement se situe dans le visible, elle peut également induire des transitions électroniques. Par conséquent, les phénomènes de fluorescences peuvent entrer en compétition avec la diffusion de Raman. Il est alors nécessaire d'utiliser des longueurs d'onde d'excitation différentes lorsque la fluorescence est problématique.

Paradoxalement, le couplage de la diffusion Raman avec une transition électronique permet aussi d'amplifier fortement le signal Raman. Le passage d'un électron à un état excité a pour effet d'augmenter la polarisabilité de la vibration impliquée et par le fait même l'intensité de la diffusion Raman. Selon la nature du composé, l'effet de résonance entre une transition électronique permise et la diffusion Raman surpasse l'atténuation du signal par la fluorescence. C'est notamment le cas des PC, où les modes de vibrations des liens benzoïdes et quinoïdes sont dominants lorsque la longueur du laser d'excitation est entre 400 nm et 785 nm.(Edwards, 2005)

1.5 Méthodes électrochimiques

Ultimement, tous matériaux rédox destinés à être utilisés dans un accumulateur sont jugés selon leurs performances électrochimiques, notamment par leur densité d'énergie et par leur cyclabilité.

Cette section va introduire les principales méthodes électrochimiques utilisées durant ma thèse incluant les méthodes voltampérométriques et la microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM).

1.5.1 Cellules électrochimiques

La cellule électrochimique est une partie intégrante d'un circuit électrochimique. À la différence d'un circuit purement électrique, le transport de charge est assuré à la fois

par des e^- et des ions. Les e^- circulent dans un circuit externe, alors que les ions se déplacent dans l'électrolyte et les électrodes servent de jonction entre les deux phases (Fig. 1.43A).

Les réactions électrochimiques sont dites hétérogènes, car les réactions rédox sont localisées à la surface de l'électrode, où l'échange d'électrons se produit. Globalement, le taux de la réaction à la surface de l'électrode est contrôlé par :

1. La cinétique électrochimique de la réaction. Elle comprend le transfert d'électron à la surface de l'électrode et toute transformation physique ou chimique rattachée au processus rédox.
2. L'apport des réactifs à la surface des électrodes. Le transport de masse est assuré par une combinaison des processus de diffusion, migration et convection.

1.5.1.1 Électrode de travail

Une réaction rédox implique deux composés, mais il arrive fréquemment de s'intéresser uniquement à l'une d'entre elles. En ce sens, il est pratique de briser une réaction rédox en deux demi-réactions; la demi-réaction du composé qui donne les e^- (agent réducteur) et la demi-réaction du composé qui reçoit les e^- (agent oxydant). Ainsi, la demi-réaction d'intérêt est étudiée à l'électrode de travail (WE), alors que la demi-réaction complémentaire s'effectue à la contre-électrode (CE).

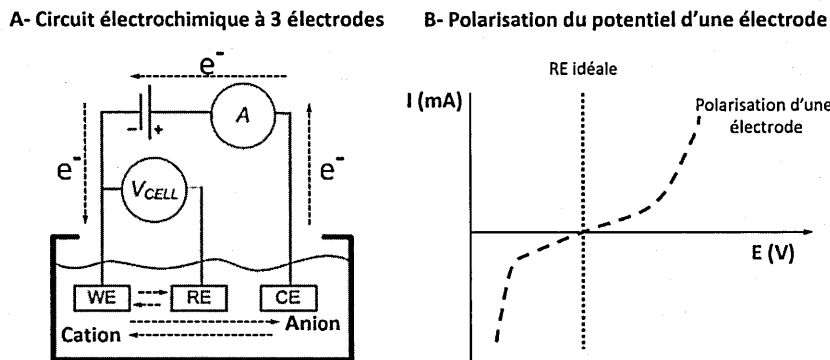


Figure 1.43 A- Schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes. Figure modifiée de (Villagrasa *et al.*, 2013). B- Polarisation d'une électrode par rapport au comportement d'une RE idéale.

1.5.1.2 Électrodes de références

Bien que 2 électrodes soient suffisantes pour compléter une cellule électrochimique, l'opération d'une cellule induit une polarisation qui affecte le potentiel mesuré entre les deux électrodes au cours de l'expérience. La polarisation de l'électrode dérive des limitations cinétiques et de transport de masses de la réaction électrochimique.

Alors une électrode de référence (RE) qui possède un potentiel fixe est idéalement utilisée comme 3^e électrode pour mesurer exclusivement le potentiel à la WE (Fig. 1.43B). (Kahlert, 2010) Typiquement, les RE sont basés sur des demi-réactions stables dont le potentiel à l'équilibre peut être décrit par l'équation de Nernst (eq. 1.11). (Bard et Faulkner, 2001)

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (1.11)$$

Où E est le potentiel de la demi-réaction en V , $E^{0'}$ est le potentiel formel de la demi-réaction à l'état standard en V (le potentiel formel est défini par rapport à la

concentration au lieu de l'activité chimique), R est la constante des gaz parfait en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, T est la température en K , F est la constant de Faraday en $C \text{ mol}^{-1}$, n est le nombre e^- transféré, C_O est la concentration du composé rédox sous la forme oxydée en (mol L^{-1}) et C_R est la concentration du composé rédox sous la forme réduite en (mol L^{-1})

Une RE idéale n'existe pas en réalité, mais sa polarisation peut être minimisée par l'utilisation d'un courant très faible. Additionnellement, la variation de l'activité chimique peut être réduite en maintenant la demi-réaction dans un milieu hautement concentré.

Étant donné qu'il est impossible de déterminer le potentiel absolu d'une demi-réaction, le potentiel rédox est toujours mesuré relativement à une autre demi-réaction. Par convention, les potentiels ont été établis par rapport à la demi-réaction d'hydrogène (NHE) à $\text{pH}=0$ et à fugacité unitaire de l'hydrogène. Cependant, c'est une RE compliquée à utiliser expérimentalement. En pratique, d'autres demi-réactions dont le potentiel est connu par rapport à la NHE sont utilisées en tant que RE.

Tableau 1.2 Couple rédox pour les RE les plus communes.(Kahlert, 2010)

Couple rédox	Potentiel	Couple rédox	Potentiel
Hydrogène (NHE) $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0 V		
Calomel saturé (SCE) $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^-$	0.248 V vs NHE	Argent 0.1M AgNO_3 (Ag/Ag ⁺) $\text{Ag} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} + e^-$	0.800 V vs NHE
Chlorure d'argent saturé (Ag/AgCl) $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + e^-$	0.202 V vs NHE	Lithium (Li/Li ⁺) $\text{Li} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{LiX} + e^-$	

1.5.1.3 Électrode de Quasi-référence

Dans certains cas, il est préférable d'utiliser une simple électrode métallique comme quasi-référence. Par exemple, lorsqu'il n'existe aucune RE compatible avec les conditions particulières d'une expérience.

Le potentiel d'une quasi-référence est typiquement stable au cours d'une expérience, cependant il n'est pas bien défini thermodynamiquement. En d'autres mots, il n'est pas possible de déterminer avec exactitude le potentiel d'une quasi-référence par rapport à la NHE. Pour contourner ce problème, le potentiel de la quasi-référence peut être évalué par un médiateur rédox avec un potentiel bien défini comme le couple Fc/Fc^+ .(Newman et Thomas-Alyea, 2004)

1.5.1.4 Électrolyte et chute ohmique

Finalement, l'électrolyte assure le transport de charge sous forme d'ions et consiste habituellement en un sel dissout dans un solvant liquide.

Pour éviter d'interférer avec l'étude d'un composé rédox, il est primordial que l'électrolyte soit inerte électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel étudiée.

Additionnellement, l'électrolyte doit posséder une bonne conductivité ionique pour minimiser la chute ohmique causée par le transport d'ions. Cette chute ohmique ou résistance non compensée interfère avec la mesure du potentiel réel. Elle peut être réduite en minimisant la distance entre la WE et la RE. Mais aussi, par l'ajout d'un sel inerte électrochimiquement comme sel de support.(Myland et Oldham, 2000)

1.5.2 Voltampérométrie

Le potentiostat est l'outil de base pour sonder le transfert de charge entre une phase électronique et une phase ionique. Il permet de contrôler le taux de transfert des e^- d'une réaction rédox dans une cellule électrochimique par l'application d'un potentiel électrique entre deux électrodes. Selon le type de contrôle exercé sur le potentiel et le courant, différentes informations peuvent être tirées du même système électrochimique.

1.5.2.1 Méthode potentiostatique

La méthode potentiostatique consiste à appliquer un potentiel constant qui est maintenu pendant une période de temps τ (Fig. 1.44A). Lorsqu'un potentiel assez élevé est appliqué, la cinétique du composé rédox atteint un taux capable de consommer tous les composés électroactifs à la surface de l'électrode (Fig. 1.44B). À ce stade, le courant devient limité par le transport de masses en composés rédox à la surface de l'électrode (Fig. 1.44C). Notamment, dans des conditions où la convection et la migration sont négligeables, le courant se trouve alors à être limité uniquement par la diffusion.

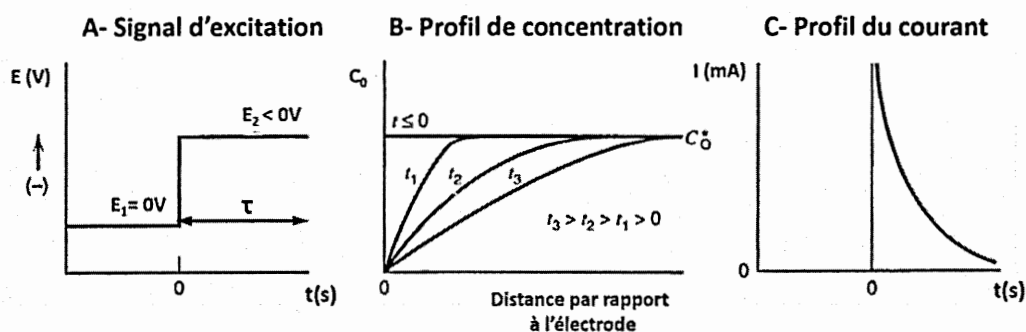


Figure 1.44 Méthode potentiostatique : A- Application d'un potentiel constant pendant une période de temps τ . B- Profil de concentration par rapport à la concentration initiale C_0^* . C- Profil du courant en fonction du temps. Figure modifiée de (Bard et Faulkner, 2001).

1.5.2.2 Méthode galvanostatique

La méthode galvanostatique consiste à maintenir un courant constant pendant un temps τ ou jusqu'à ce que le courant ne puisse plus être maintenu. Ce type de mesure est fréquemment utilisé pour évaluer les performances d'un accumulateur et sont souvent référés comme étant des courbes de charge et de décharge (Fig. 1.45A). Dans ce cas, le potentiel est préférablement décrit en fonction de la capacité gravimétrique (mAh/g) afin de faciliter les comparaisons en performance.

Notamment, la puissance peut être caractérisée par des courbes galvanostatiques à des courants successivement plus intenses. La chute de potentiel et la perte de capacité dans les courbes galvanostatiques à courants plus élevés reflètent la convolution des limitations cinétiques et de transport de masses de l'accumulateur (Fig. 1.45B). (Cornut *et al.*, 2015 ; Doyle *et al.*, 1996)

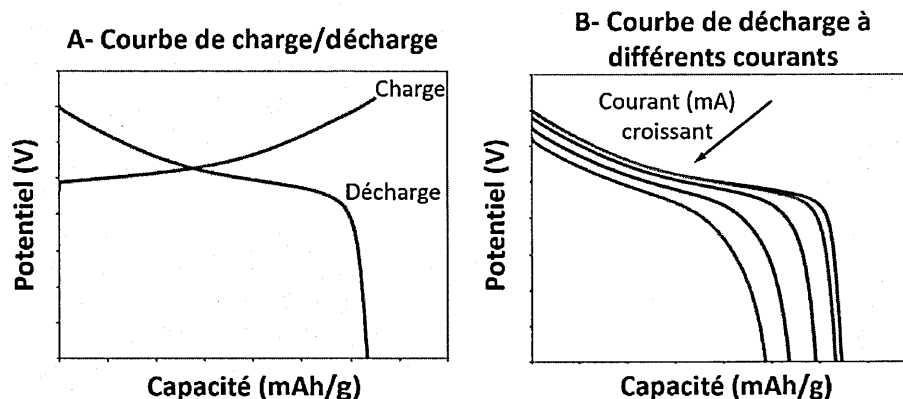


Figure 1.45 Courbes galvanostatiques d'une pile bouton avec une cathode de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) et une anode de Li^0 . A- Charge et décharge et B- Décharges à différents courants. Les résultats sont tirés de travaux non publiés de J. Dawkins du groupe Schougaard.

1.5.2.3 Voltampérométrie cyclique

Finalement, la voltampérométrie cyclique (CV), consiste à balayer une plage de potentiel en variant le potentiel linéairement avec le temps (eq. 1.12). (Elgrishi *et al.*, 2018)

$$E = vt \quad (1.12)$$

Où E est le potentiel en V , v est la vitesse de balayage en $V s^{-1}$ et t est le temps en s

C'est la technique électrochimique la plus utilisée, car elle permet très rapidement de déterminer les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'un composé rédox.

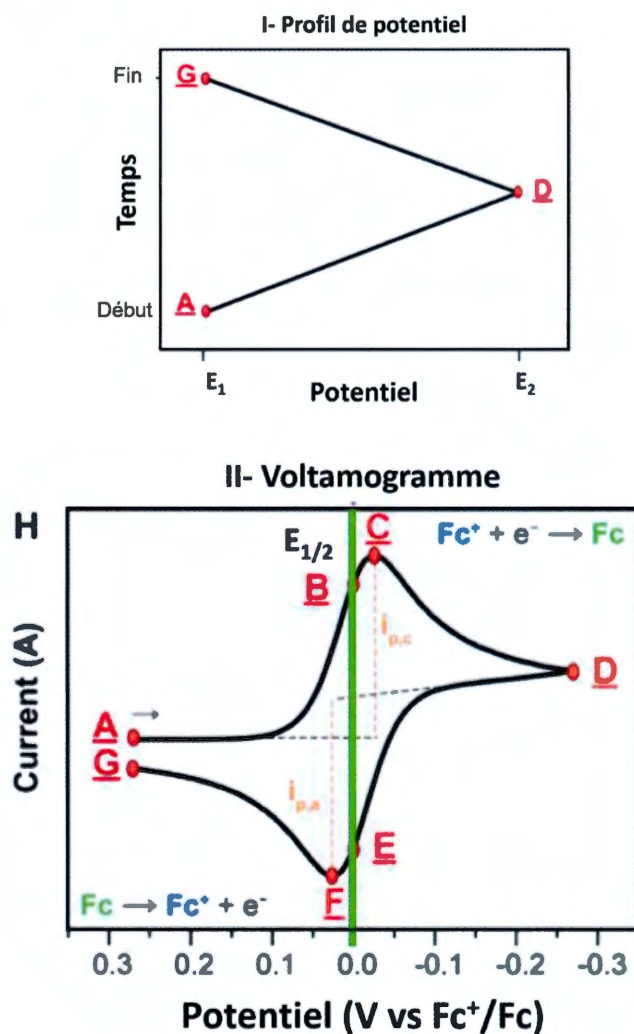


Figure 1.46 Voltampérométrie cyclique pour le couple Fc/Fc^+ . I- Profil du balayage du potentiel. II- Voltamogramme du courant en fonction du potentiel. Figure modifiée de (Elgrishi *et al.*, 2018).

Prenons comme exemple, le CV d'une réaction rédox simple à 1 e^- comme le couple ferrocène (Fc)/Ferrocénium (Fc^+). Initialement, la solution contient uniquement du Fc et seule l'oxydation en du Fc en Fc^+ est possible.

En balayant le potentiel vers des valeurs positives (Fig. 1.46A-D), la cinétique d'oxydation du Fc en Fc^+ est favorisée (Fig. 1.47A-B).

En contrepartie, la concentration locale de Fc, à l'électrode, est appauvrie au profit du Fc^+ (Fig. 1.47A-B). À ce point, la transition entre les limitations de la cinétique électrochimique et du transport de masses se produit (Figure 1.46B-C).

D'où la diminution du courant (Fig. 1.47C-D) et la formation d'un pic avec un courant anodique maximal (I_A) au potentiel (E_A) (Fig. 1.46C).

Une fois le potentiel au point D atteint, le potentiel est balayé en sens inverse (Fig. 1.46D-G) et maintenant la cinétique de réduction du Fc^+ en Fc est favorisée en suivant le même processus que pour l'oxydation. Similairement pour la réduction, il y a un pic avec un courant cathodique maximal (I_C) au potentiel (E_C) (Figure 1.46F).

Un voltamogramme révèle de multiples informations sur un système électrochimique. La charge anodique ou cathodique est obtenue par l'intégration du pic respectif. Également, le potentiel formel du composé rédox à l'état standard $E^{0'}$ est donné par le potentiel à mi-chemin entre E_A et E_C ($E_{1/2}$) (Fig. 1.46 trait vert).

L'allure du voltamogramme reflète aussi les limitations cinétiques (ohmique, transport de masse et transfert de charge) de la réaction rédox. Généralement, elles sont qualifiées en termes de réversibilité électrochimique, c'est-à-dire l'aptitude du couple à cycliser entre la forme réduite et oxydée. À la différence de la réversibilité chimique qui tient uniquement compte de l'équilibre thermodynamique, la réversibilité électrochimique prend en compte également la cinétique du système. Concrètement, elle se mesure par la séparation en potentiel des pics maximaux anodique et cathodique (ΔE_p). Une cinétique électrochimique lente se traduit par une séparation des pics plus importante et un courant moins intense. Par exemple, pour un processus rédox

réversible à $1 e^-$ dans les conditions standards, l'équation de Nernst (éq. 1.11) prédit un ΔE_p de 59 mV. En revanche, lorsque la cinétique de transfert de charge est lente (quasi réversible ou irréversible), ΔE_p peut augmenter considérablement au-delà de 59 mV (Fig. 1.47A).

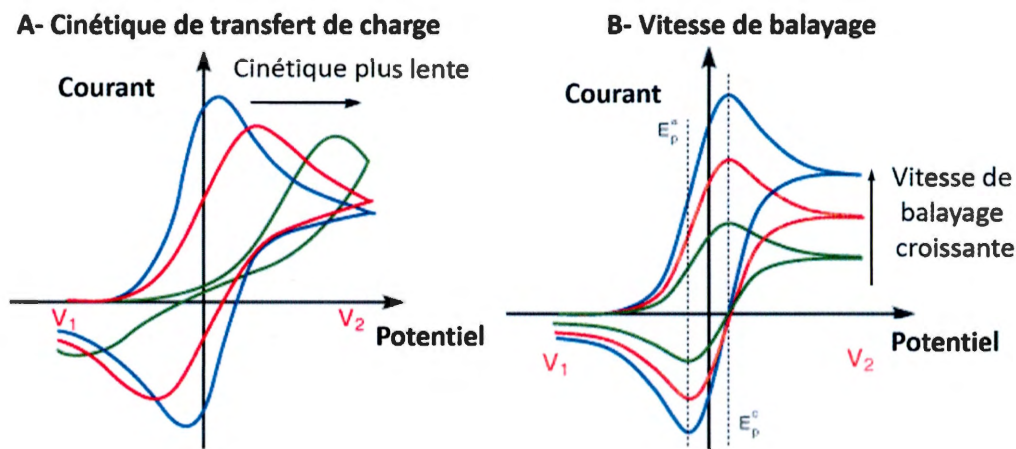


Figure 1.47 Voltammogramme de CV : A- Effet de la cinétique de transfert de charge. B- Effet de la vitesse de balayage. Figure modifiée de (*Linear Sweep and Cyclic Voltametry*).

Dans le cas particulier, où la résistance de transfert de charge est négligeable et que la diffusion est l'unique mécanisme de transport de masse, le signal typique d'un CV prend la forme d'un « canard » (Fig. 1.46, 1.47). Cette allure particulière du CV reflète les limitations cinétiques de la diffusion semi-infinie d'une espèce rédox. Le terme diffusion semi-infinie réfère au fait que les dimensions de la région de diffusion sont négligeables par rapport aux dimensions de la cellule et du « bulk » de l'électrolyte.

Pour ce qui est des pics de courants, I_A et I_C , ils varient en fonction de la vitesse de balayage (Fig. 1.47B). Lorsque la vitesse de balayage augmente, le surpotentiel pour favoriser la cinétique de transfert de charge est atteint plus rapidement par rapport au

taux de croissance de la couche de diffusion. Conséquent, les pics de courant I_A et I_C sont plus élevés à des vitesses de balayage plus rapide.

Finalement, pour une réaction réversible et sous limitation diffusionnelle, il est possible de lier linéairement les pics de courants, I_A et I_C , à la racine de la vitesse de balayage par la relation de Randles-Sevcik (eq. 1.13). (Randles, 1948)

$$I_{A \text{ ou } C} = 2.69 \times 10^5 ACn^{3/2} \sqrt{Dv} \quad (1.13)$$

Où D est le coefficient de diffusion du composé rédox en $cm^2 s^{-1}$, A est la surface électrochimique de l'électrode en cm^2 , v est la vitesse de balayage en $V s^{-1}$ et C est la concentration du composé rédox en $mol cm^{-3}$.

1.5.3 Microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM)

La microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM) consiste à coupler les techniques électrochimiques à des mesures gravimétriques. Cette méthode permet de suivre *in situ* les changements de masses reliées aux processus électrochimiques avec une limite de détection dans le nanogramme.

1.5.3.1 Matériau piézoélectrique

Le principe de la EQCM repose sur l'oscillation engendrée par l'effet piézoélectrique. C'est-à-dire que pour certains matériaux, l'application d'un stress mécanique génère un champ électrique. À l'inverse, l'application d'un champ électrique génère une déformation mécanique. Plus particulièrement, en présence d'un champ électrique alternatif, un matériau piézoélectrique oscille dans un cycle de tension et compression similairement à l'oscillation d'une masse attachée à un ressort (Fig. 1.48). (Buttry et Ward, 1992)

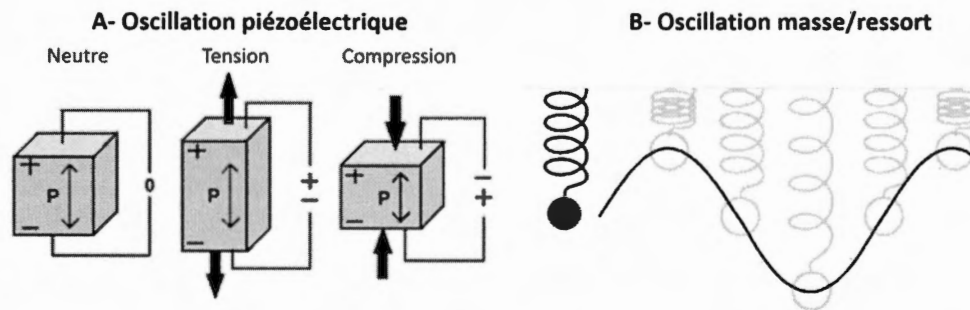


Figure 1.48 Illustrations de l'oscillation : A- un matériau piézoélectrique sous l'effet d'un champ électrique alternatif. Figure tirée de (*Piezoelectric Roads*, 2016). B- Une masse attachée sur un ressort. Figure tirée de (*Harmonic motion*).

1.5.3.2 Oscillateur harmonique et relation de Sauerbray

Dans un système réel, l'énergie du mouvement se dissipe après chaque oscillation, sous l'effet de résistances. Alors, une variation de la masse du système induit à la fois une variation de la fréquence et de l'amplitude de l'oscillation. Ce qui nécessite une analyse mathématiquement complexe de l'impédance du système pour relier sa variation de masse à son oscillation. (Bund et Schneider, 2002) Néanmoins, il existe une fréquence de résonance (f_0) à laquelle un matériau piézoélectrique se comporte comme une oscillation harmonique (voir section 1.5.1 pour le traitement d'un oscillateur harmonique).

Dans ce cas particulier, une variation de la masse du système induit uniquement une variation de la fréquence. Également, l'oscillation harmonique pour un matériau piézoélectrique est préservée si la variation de masse est

1. Répartie uniformément sur la surface du matériau piézoélectrique.
2. Se comporte comme un matériau rigide.
3. Ne dépasse pas 10% de la masse du matériau piézoélectrique.

Alors, la variation de la masse du matériau piézoélectrique peut être reliée à la variation de la fréquence d'oscillation du matériau piézoélectrique au moyen d'une simple relation linéaire, l'équation de Sauerbrey (eq. 1.14). (Sauerbrey, 1959)

$$\Delta f = \frac{\Delta m f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (1.14)$$

Où Δf est la variation de la fréquence d'oscillation par rapport à f_0 en Hz, Δm est la variation de la masse du matériau piézoélectrique en g, f_0 est la fréquence de résonance du matériau piézoélectrique en Hz, A est la surface électroactive en cm^2 , μ_q est le modulus de déformation du matériau piézoélectrique en $g\ cm^{-1}\ s^{-2}$, ρ_q est la densité du matériau piézoélectrique en $g\ cm^{-3}$.

1.5.3.3 Considérations expérimentales

Dans bien des cas, les surfaces d'intérêts sont non-rigides, incluant les polymères. Comme mentionné précédemment, l'analyse gravimétrique doit donc inclure l'effet d'atténuation de l'oscillation piézoélectrique. L'atténuation dérive notamment de comportement viscoélastique, de l'interaction solvants/film et de la rugosité du film. Pour des masses élevées, la relation de Sauerbray dévie fortement du modèle viscoélastique (Fig. 1.49). Néanmoins, lorsque la masse du film est limitée à de très faibles masses ($< 1\ \mu g$), la relation de Sauerbray reste valide.

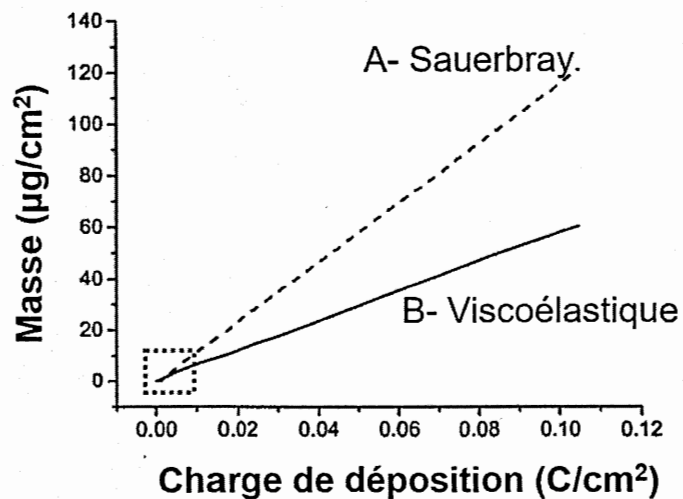


Figure 1.49 Masse d'un film de PEDOT calculé selon A- La relation de Sauerbray. B- Le modèle viscoélastique. Résultat tiré de (Bund et Schneider, 2002).

En pratique, une électrode de EQCM consiste en un matériau piézoélectrique, typiquement un cristal de quartz, sur lequel sont déposées deux minces couches métalliques (Fig. 1.50). Les deux faces métalliques agissent comme des électrodes et elles sont nécessaires pour introduire un champ électrique alternatif. En même temps, il est possible de s'en servir simultanément comme électrode de travail pour une cellule électrochimique. Cependant, il est nécessaire d'isoler une des faces métalliques de la solution électrolytique pour prévenir l'interférence du potentiel électrique alternatif qui sert à faire osciller le matériau piézoélectrique.

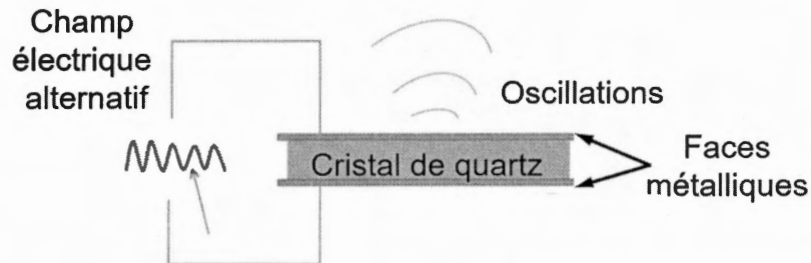


Figure 1.50 Électrode de EQCM: un cristal de quartz en forme de disque en sandwich entre deux couches métalliques pour former une électrode. Figure tirée de (*How Piezoelectricity Works | EAGLE | Blog, 2018*).

Bien que l'équation de Sauerbray décrive bien la variation de masse, il est préférable de calibrer l'électrode d'une EQCM. La calibration permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'électrode et de déterminer sa surface électrochimique. La calibration s'effectue par le dépôt d'une fine couche métallique de cuivre, d'argent ou de plomb sous un potentiel cathodique. La masse déposée peut être obtenue par la loi de Faraday (eq. 1.15), en connaissant la charge associée au dépôt. (Buttry et Ward, 1992)

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{nF} \quad (1.15)$$

Où m est la masse déposée en g, M est la masse molaire du substrat déposée en $g \text{ mol}^{-1}$, Q est la charge de dépôt en C, n est le nombre d'électrons échangés et F est la constante de Faraday en $C \text{ mol}^{-1}$.

1.5.3.4 Masse équivalente par charge

Il est possible de coupler la variation de masse à la variation de charge associée à un processus électrochimique afin de déterminer la masse équivalente par charge (M_{eq}) (eq. 1.16). (Snook et Chen, 2008)

$$M_{eq} = F \frac{\partial m}{\partial Q} \quad (0.16)$$

Où M_{eq} est la masse équivalente en $g \text{ mol}^{-1}$, $\frac{\partial m}{\partial Q}$ est la variation de la masse déposée par charge $g \text{ C}^{-1}$ et F est la constante de Faraday en $C \text{ mol}^{-1}$.

La M_{eq} indique ainsi la variation de masse associée à une mole de charge. Ce qui permet de déterminer l'efficacité faradique ou la nature des composés associée à un processus électrochimique selon l'analyse de la masse molaire des espèces en jeu. Par exemple, la polymérisation électrochimique du PEDOT implique l'oxydation de la chaîne en croissance et d'une unité monomérique pour effectuer l'addition d'un monomère, suivi de la perte de deux protons. En tenant, aussi compte du processus de dopage lors de la polymérisation et de la masse du contre-anion, pour chaque mole de charge, la M_{eq} attendue théoriquement pour le dépôt d'un film de PEDOT est de (Snook et Chen, 2008) (eq. 1.17)

$$M_{eq} = \frac{(M_{EDOT} - 2M_H) + \delta M_{Dopant}}{(2 + \delta)} \quad (1.17)$$

Où M_{EDOT} est la masse molaire du monomère EDOT en $g \text{ mole}^{-1}$, M_H est la masse molaire d'un proton en $g \text{ mole}^{-1}$, δ est le taux de dopage du PEDOT (20-35%) et M_{Dopant} est la masse molaire du contre-anion dopant en $g \text{ mole}^{-1}$.

L'efficacité faradique peut alors être déterminée par le ratio de M_{eq} obtenue expérimentalement par rapport à la valeur théorique. Pour le PEDOT, l'efficacité faradique varie entre 90-100% selon les conditions de polymérisation.(Snook et Chen, 2008)

1.6 Objectif de la thèse

En vertu de leur faible conductivité et de leur solubilité dans l'électrolyte de batterie, le défi principal pour les CRO consiste à développer une formulation d'électrode capable d'exploiter pleinement leur énergie électrochimique. Effectivement, mes travaux de recherches visent à développer de nouvelles formulations en exploitant les propriétés uniques des polymères conducteurs (PC). Notamment, le PEDOT pourrait servir de matrice idéale pour la formulation d'une électrode à base de CRO. Le PEDOT est un PC reconnu pour sa stabilité électrochimique, sa haute conductivité électronique et sa polyvalence en termes de mise en œuvre. Elle permettrait ainsi de produire des cathodes à la fois insolubles, électroniquement conductrices et à haute densité d'énergie.

Les résultats de mes travaux sont divisés en quatre chapitres :

Chapitre I

Le premier chapitre décrit le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion et l'analyse de la cinétique suivant le modèle macroscopique de Newman.

Chapitre II

Le deuxième chapitre porte sur la fonctionnalisation de surface par un sel de diazonium-thiophène pour améliorer l'adhésion du PEDOT sur une surface de platine.

Chapitre III

Le troisième chapitre porte sur le greffage de composé rédox sur la charpente d'un polymère conducteur.

Chapitre IV

Le quatrième chapitre porte sur l'ajout de fonctionnalité rédox au PEDOT via le dopage en utilisant un copolymère bifonctionnel qui possède à la fois des propriétés rédox et ioniques.

CHAPITRE II

MODÉLISATION DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

Les dernières décennies ont mis en valeur, la relation entre la structure des matériaux à l'échelle nano et ses propriétés. Les matériaux de batteries n'y échappent pas. L'interface électrochimique d'un accumulateur lithium-ion consiste en une structure poreuse complexe qui joue fortement sur la cinétique des réactions électrochimiques. Les équations explicites (fermées) ne s'appliquent plus à des cas aussi complexes et la modélisation est devenu un outil nécessaire. Ce chapitre introduit les processus thermodynamiques et cinétiques dans un accumulateur lithium-ion et leur impact sur la performance d'un accumulateur.

Contribution des auteurs

Ce chapitre a été adapté d'un chapitre de livre

Modelling of lithium-ion batteries du livre ADVANCED MATERIALS par De Gruyter 2019.

Les auteurs ayant contribué à ce chapitre sont : Danny Chhin, Md Sazzad Hossain et Steen B. Schougaard.

Danny Chhin

L'auteur principal a écrit les sections 2.2, 2.4, 2.5 et 2.6 de ce chapitre, a réalisé les figures, a effectué les simulations dans COMSOL multiphysics et à la révision du manuscrit.

Md Sazzad Hossain

Le premier co-auteur a fait la mise en page du manuscrit dans le format LaTeX, a contribué à la réalisation des figures, a participé aux discussions et à la révision du manuscrit.

Steen Schougaard

L'auteur correspondant a écrit la section 2.1 et 2.3 de ce chapitre, a participé aux discussions et a effectué les révisions du manuscrit.

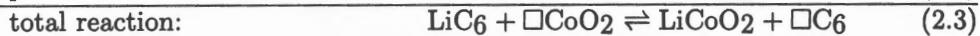
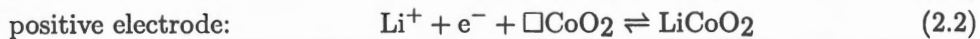
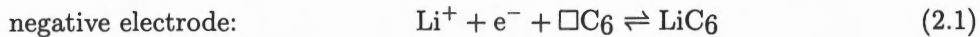
2.1 Abstract

Batteries are a complex system. Their performance depends not only on the kinetics of the active material but also on mass transport limitations. Thus, the way the active material is processed into a composite electrode, as well as the cell characteristics, can impact overall battery performance significantly. As the lithium-ion battery is poised to become a multi-billion-dollar industry that spans over portable electronics, electric vehicles, and storage of renewable energy, qualitative assessment of these limitations is critical for future improvement. As such, simulations have become an invaluable tool in the field of lithium-ion battery research.

The following chapter introduces the Newman volume average approach for lithium-ion battery simulation. Notably, this includes the description of fundamental processes occurring during lithium-ion battery operation, typical characterization methods to obtain key simulation parameters and a complete simulation example.

2.2 Introduction

Lithium-ion battery has been at the heart of mobile revolution, that has integrated well with our society over the past two decades. As energy storage devices, they offer good safety with catastrophic failure per produced unit in the parts per billion (ppb) range, good cyclability with thousands of cycles before decaying to 80% of the initial capacity, low cost and most importantly, high energy density. (Blomgren, 2017) The basis of high energy density in Li-ion batteries is their unique insertion redox reactions, where the solid state materials can retain their structural integrity during repeated insertion and release of Li^+/e^- couples. (Armand, 1980 ; Whittingham, 1976) From Fig. 2.1, it is clear that the potential energy available per charge is related to the chemical energy difference between Li^+ and e^- residing in the structure of the positive electrode *vs.* the structure of the negative electrode. In a typical cell phone battery based on graphite anode (Fong et al., 1990 ; Yazami et Touzain, 1983) and lithium cobalt oxide cathode (Mizushima et al., 1980) this translates into the following half cell redox reactions:



where \square is a vacancy or space within the structure that can accommodate Li^+ .

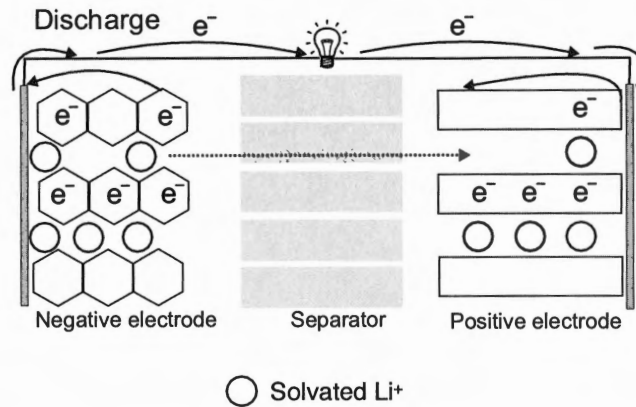


Figure 2.1: Scheme of discharge in a Li-ion battery for an insertion redox reactions within the structure of LiCoO_2 at the positive electrode and LiC_6 at the negative electrode.

Our objective is to setup a numerical framework that allows us to analyze and predict Li-ion battery performance, of batteries like the one in Fig. 2.1. The first parameter to evaluate is the theoretical limit for how much energy can be stored per mass. To this end, we must evaluate 1) the maximum amount of work we can do per charge transferred from

the negative to the positive electrode during discharge and 2) how much charge can be stored per unit mass.

The maximum amount of work that can be derived from a chemical reaction as in equation (2.3) at fixed pressure and temperature is the Gibb's free energy ($\Delta_r G$). Similarly, the maximum amount of work that can be derived from moving an electronic charge between the two electrodes is equal to the electrostatic potential difference between the two, also known as the **voltage** E measured in volts ($V = J/C$). Thus, the relationship between electric potential energy and chemical energy becomes

$$-\Delta_r G = nFE \quad (2.4)$$

where, F is Faraday's constant, *i.e.* the charge of one mole of electrons (96845 C/mol). n is the number of electrons transferred, which in equation (2.3) is one. Importantly, $\Delta_r G$ can be calculated from first principles, thermodynamic tables or other parameterized tables.

The amount of charge that can be stored per unit mass of material, also known as the **capacity**, can be established by dividing the number of electrons that can be stored per formula unit (n) with its molecular mass, again converting moles of electrons in to charge using F . Common units are mAh/g or Ah/g , but not C/g . Importantly, the capacity is often reported selectively for one of the two electrode materials. However, to form a battery requires both half-cells; and capacity based on the total reaction therefore becomes

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (2.5)$$

The theoretical energy density can now be calculated as the product of the voltage and capacity derived from (2.4) and (2.5), respectively. However, as we are interested in the energy storage performance of practical batteries, an analysis of the energy used to drive charge transport and chemical reaction is required. This in turn demands detailed knowledge of the operation processes of Li-battery as well as it's physical structure, which is the subject of our discussion in the next sections.

Before continuing, a number of features related to our presentation should be underlined. Emphasis has been put on providing the most pedagogical introduction. As such, to simplify the formula toolbox, dilute solution theory is used throughout this text; concentrations rather than activities are therefore employed. Similarly, formulas are provided for the specific case of one electron ($n = 1$) redox reaction, as these are the most common in Lithium batteries. For a more complete treatment see (Newman et Thomas-Alyea, 2004). Finally, to simplify the nomenclature each variable is introduced with a minimal amount of dependencies in sub and super script as these should be clear from the text. As the presentation progresses, these are introduced only when absolutely necessary to avoid ambiguity.

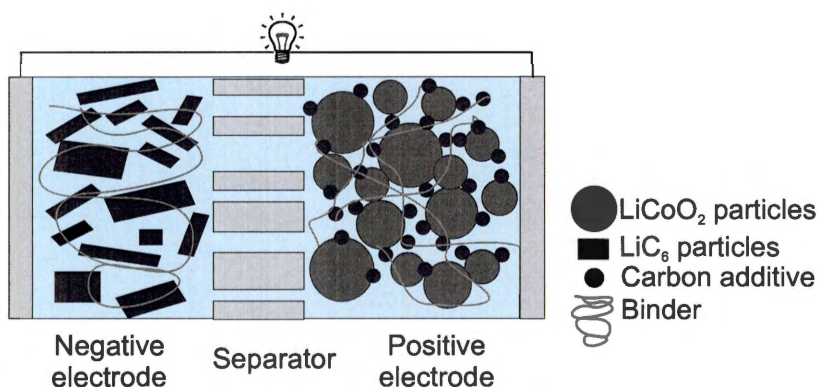


Figure 2.2: Scheme of a porous electrode Li-ion battery: Active material particles in the negative LiC_6 and the LiCoO_2 positive electrodes, binder, carbon additive, separator, current collectors (connected to the external circuit) and electrolyte filling the electrode as well as the separator voids.

2.2.1 Structure and elemental processes in Li-ion batteries

Batteries in practical applications do not use a single block or monolith of active material as electrodes. Rather, the active material is cast into a porous composite with a conductive additive and a polymer binder which adhere to a metallic current collector. To prevent short circuit, the two electrodes must be kept electrically separated. This is done by placing a porous glass or plastic membrane, known as the separator, between the two, thus forming a sandwich-type structure. The electrode and separator void is subsequently filled with electrolyte when the battery is assembled (Fig. 2.2) The composite has the advantage compared to a monolith electrode in that it is more conducting for both electrons and ions, and it is more apt to accommodate the volume changes associated with Li^+ insertion and release. (Bruce et al., 2008)

Examining the operation principle of the composite electrode battery yields a series of sub-processes required to transfer Li^+ and e^- from an electroactive particle in the negative electrode to a particle in the positive one during discharge (Fig. 2.3). These include: 1) Transport of the Li^+/e^- pair from the bulk of the particle to the surface, 2) Charge transfer at the particle surface *i.e.* redox reaction separating the Li^+ and e^- into different phases, 3) Transport of Li^+ through the electrolyte that fills the porous electrode and separator, 4) Transport of e^- through the solid part of the porous electrode and the external circuit, 5) Charge transfer *i.e.* reassembly of the Li^+/e^- pair at the surface of the positive electrode particle, and 6) Transport of the pair into the particle. Sub-processes 5 and 6 are the reverse of processes 2 and 1 and can be treated using the same formalism. Combined processes 1-6 form a full circuit, nevertheless, processes 1-2 and 5-6 must be treated at the particle or micro scale, while the electron and ion transport can be treated at the macro

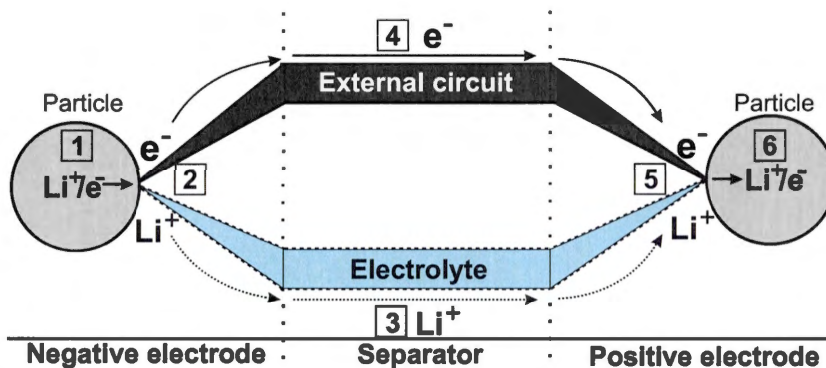


Figure 2.3: Scheme of Li-ion battery sub-processes during operation. (See text for labeling)

level. This approach is consequently known as multi-scale modelling.

Before any detailed analysis can be done, a formalism is required that allows the total energy from both chemical processes and electrostatics to be evaluated at any location and time within the battery. To this end the theoretical construct of electrochemical potential has been developed.

2.2.2 The electrochemical potential

A convenient concept to evaluate the potential energy available to drive charge transport and the redox processes within the battery as well as the devices inserted in the external circuit is the electrochemical potential ($\bar{\mu}$) (Bard et Faulkner, 2001) defined as

$$\bar{\mu}_i(x) = \mu_i(x) + z_i F \phi(x) \quad (2.6)$$

where i is the chemical species, F is Faraday's constant, z is the charge, ϕ is the electrostatic potential, and μ the chemical potential, x is the location. In short the electrochemical potential is simply the sum of the potential free chemical energy of species i , also known as the chemical potential and the electrostatic energy due to its charge z_i . Examining the definition of $\bar{\mu}$ leads to the following observations:

$$\text{For neutral species } (z_i = 0): \quad \bar{\mu}_i = \mu_i \quad (2.7)$$

$$\text{For electrons: } (z_i = -1): \quad \bar{\mu}_e = \mu_e^\ominus - F\phi \quad (2.8)$$

where (2.8) makes use of the fact that the concentration of electrons available in a metallic conductor is normally large and unaffected by the redox process taking place at the surface.

At equilibrium the driving force for all mobile species (i) within a single phase must be zero, thus

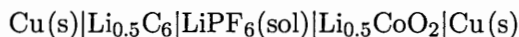
$$\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x} = 0. \quad (2.9)$$

At a phase boundary, where a charge transfer reaction can take place, the free energy of the reactants must equal that of the products at equilibrium. Thus, the electrochemical potential can simply substitute the chemical one to account for the electrostatic energy, so that the familiar equilibrium conditions becomes

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (2.10)$$

where ν_i is the coefficient for species i in the reaction, signed negative for reactants and positive for products.

We can examine how this works in practice by deriving the voltage of a half charged cell phone battery. In standard electrochemical cell notation the battery becomes



The solvent (sol) is most often a mixture of organic carbonates like dimethyl carbonate (DMC) mixed with ethylene carbonate (EC). The voltage measured at open circuit, is equal and opposite to the electrostatic potential that must be supplied if the circuit is closed and equilibrium is to be maintained *i.e.* no reaction or charge movement. To avoid confusion, the Cu connectors will be labeled left and right, respectively in the following. We will now examine the equilibrium condition over each phase boundary from left to right:

Cu(s)|Li_{0.5}C₆

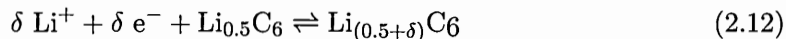
The only species that is present in both phases and is freely mobile over the interphase is electrons, thus

$$\bar{\mu}_e^{\text{Cu, left}} = \bar{\mu}_e^{\text{Li}_{0.5}\text{C}_6} \quad (2.11)$$

Since equilibrium is observed and the electrochemical potential is constant within the phase (2.9), the position variable can unambiguously be substituted for the phase label.

Li_{0.5}C₆|LiPF₆(sol)

Across this interphase there is the possibility of the charge transfer reaction



where δ is a small amount that does not affect the equilibrium significantly. This yields *via* equation (2.10)

$$\bar{\mu}_{\text{Li}_{(0.5+\delta)}\text{C}_6} - \delta \bar{\mu}_e^s - \delta \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^l - \bar{\mu}_{\text{Li}_{0.5}\text{C}_6} = 0 \quad (2.13)$$

where phase labels l and s refer to the solid and liquid phase respectively. $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ and $\text{Li}_{0.5+\delta}\text{C}_6$ are neutral and (2.7) applies. Using the short hand notation Li for the Li^+ and e^- pair added to $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ yields a purely chemical potential

$$\delta \mu_{Li}^{Li_{0.5}C_6} = \bar{\mu}_{Li_{(0.5+\delta)}C_6} - \bar{\mu}_{Li_{0.5}C_6} \quad (2.14)$$

so that equation (2.13) combined with (2.11) becomes

$$\bar{\mu}_e^{Cu,left} = \mu_{Li}^{Li_{0.5}C_6} - \bar{\mu}_{Li^+}^l \quad (2.15)$$

LiPF₆(sol)|Li_{0.5}CoO₂

Again there is the possibility of charge transfer reaction across the interphase, thus using the same approach as above yields

$$\bar{\mu}_e^s = \mu_{Li}^{Li_{0.5}CoO_2} - \bar{\mu}_{Li^+}^l \quad (2.16)$$

Li_{0.5}CoO₂|Cu(s)

Similar to the first interphase, there is free movement of the electrons across the phase barrier, thus

$$\bar{\mu}_e^{Li_{0.5}CoO_2} = \bar{\mu}_e^{Cu,right} \quad (2.17)$$

Combined equations (2.17) and (2.16) yields

$$\bar{\mu}_e^{Cu,right} = \mu_{Li}^{Li_{0.5}CoO_2} - \bar{\mu}_{Li^+}^l \quad (2.18)$$

which now can be combined with equation (2.15) to yield

$$\bar{\mu}_e^{Cu,right} - \bar{\mu}_e^{Cu,left} = \mu_{Li}^{Li_{0.5}CoO_2} - \mu_{Li}^{Li_{0.5}C_6} \quad (2.19)$$

Using the fact that the concentration of electrons is large in metals (equation (2.8)) and that both connectors are made in the same material yields

$$\phi_e^{right} - \phi_e^{left} = \frac{1}{F} \left(\mu_{Li}^{Li_{0.5}CoO_2} - \mu_{Li}^{Li_{0.5}C_6} \right) \quad (2.20)$$

where the left side of (2.20) is the voltage difference between the two battery connectors. The right side of (2.20) describes difference in potential energy of a Li⁺/e⁻ pair residing in the positive electrode relative to the negative one. Consequently, equation (2.20) is equivalent to (2.4); however it was obtained by keeping track of both chemical and electrostatic energy at every point within the electrochemical cell. This methodology will be central as we move from equilibrium to charging and discharging the battery.

2.3 Mass transport within solid particles

In heterogeneous electron transfer reactions, it is important to accurately describe the transport of reactants, like Li^+ ions, to the reaction surface. Since material is displaced, this is also known as mass transport. As detailed in section 2.2, the active material in a lithium-ion battery such as LiCoO_2 and LiFePO_4 *etc.* typically has an intercalation structure that allows transport of Li^+ through the material during electrochemical processes. (Massé et al., 2017) During charging, Li^+ and vacancies exchange position in the particle to allow Li^+ ions to diffuse from the bulk of the active material particle to its surface or *vice versa* (Mehrer, 2007). If the rate of mass transport (*i.e.* of Li^+ and/or vacancies) through active material to the particle surface is insufficiently high it may become the limiting step in the overall electrochemical process, thus limiting performance.

2.3.1 Mass transport by diffusion

Diffusion in solids can be described by atoms “hopping” from one vacant site to another in the matrix of the crystal structure (Mehrer, 2007). In the case of intercalation materials, although Li^+ and e^- travel in unison to preserve charge neutrality, they each have their own transport mechanisms in the material. While Li^+ hops from site to site to diffuse, the movement of electrons typically require a more intricate pathway. For example, in LiCoO_2 , the electrons are transported by what chemists recognize as a cascade of redox reactions (Armand, 1980), that converts Co^{IV} ions into Co^{III} ions, while the Li^+ ions diffuse through vacancies in close proximity to the converted Co^{IV} ions as illustrated in Fig. 2.4.

On a macroscopic scale, the net *flux* of the Li^+ and e^- pair *i.e.* number of “*Li*” particles traveling through an area per unit time, is driven by a chemical potential gradient since “*Li*” is neutral. This chemical potential gradient is generated by the surface reaction intake or release of Li^+ and e^- during charge/discharge process. Within an active material particle, diffusion may be used to describe the “*Li*” transport. As such it follows Fick’s law, (Fick, 1995) stated in one dimension as

$$\frac{\partial C^s(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^s \frac{\partial C^s(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.21)$$

where, C^s and D^s are the concentration and diffusion coefficient of “*Li*” in the solid (active material) system, respectively, while x defines the location in space, and t the time.

Typically, an active material particle can be assumed to have a spherical shape, which allows equation (2.21) to be reformulated in spherical coordinates assuming isotropic diffusion. (Crank, 1975) As such, the “*Li*” gradient in a particle may be tracked along a single variable, it’s radius, r , which can greatly simplify calculations. In spherical coordinates, equation (2.21) can be rewritten as

$$\frac{\partial C^s(r, t)}{\partial t} = D^s \left(\frac{\partial^2 C^s(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C^s(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2.22)$$

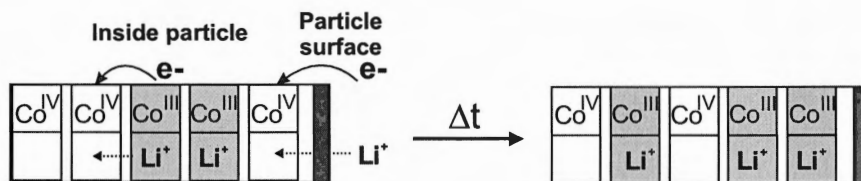


Figure 2.4: Scheme of diffusional transport in solid (LiCoO_2) via Li^+/e^- pair exchange within the $\square\text{CoO}_2$ sites during discharge.

where the second term on the right accounts for convergent diffusion.

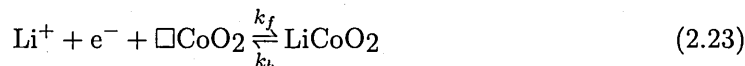
2.3.2 Diffusion coefficient

The diffusion coefficient is a function of the active material crystal structure, the temperature and the local concentration of lithium species in the lattice. (Armand, 1980 ; Massé et al., 2017 ; Van der Ven et al., 2013) For example, in LiCoO_2 , the diffusion coefficient remain mostly constant. (Levi et al., 1999 ; Nakamura et al., 2000 ; Xia et al., 2006) In other systems such as LiFePO_4 , (Churikov et al., 2010 ; Prosini et al., 2002 ; Srinivasan et Newman, 2004) $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$, (Verde et al., 2016) $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ (R. Szczech et Jin, 2011) *etc.* the insertion-disinsertion reaction is more complicated due to phase changes. (Zeng et Bazant, 2014) However, a simple diffusion model may still be a good compromise between calculational complexity and accuracy. (Lepage et al., 2014)

Typically, it is challenging to measure pure diffusion characteristics within a particle. Often, diffusion coefficients of an active material is measured using galvanostatic intermittent titration technique (GITT) (Wen et al., 1979) or electrochemical potential step methods. (Tang et al., 2011) However, great care must be taken when interpreting the results in these experiments, since both the ionic and electronic connection to the particles *i.e.* electrode effects, or charge transfer reaction at the particle surface of particles may dominate the response. As such, literature values are found to vary over several orders of magnitude. (Tang et al., 2011) Alternately, measurements in single crystals are possible in favourable cases. (Amin et al., 2007) Their usefulness is however often limited by accessibility to only a very restricted range of lithium ion concentrations. Finally, electrochemical potential step may be emulated by a chemical oxidation or reduction, (Lepage et al., 2014) which alleviate concerns about transport of electrons and ions to the particle surface.

2.4 Electron transfer kinetics

For the half cell reaction to occur, Li^+ ions from the electrolyte, and electrons as well as Li^+ ions (or vacancies in a relative sense) from the particle bulk must be transported to the surface of the particle (Fig. 2.3). However once these components arrive, their rate of transformation is determined by the speed at which the electrons are taken up or released at the surface through electrochemistry. Again, examining the lithium cobalt oxide reaction



we, in accordance with most presentations, consider the electron concentration as constant in the following. This is justified by the fact that each LiCoO_2 particle is surrounded by a network of carbon additive in the electrode, which ultimately connects to the metallic current collector. This entire network thus presents a large pool of electrons. The current generated at the particle surface area (A), also known as the current density (Erdey-Grúz, 1972 ; Eyring et al., 1980 ; Gardiner, 1972 ; Johnston, 1966 ; Thirsk et Harrison, 1972) is therefore

$$j_{ct} = \frac{i_{ct}}{A} = F(k_f C_{\text{Li}}^l C_{\square}^{+s} - k_b C_{\text{Li}}^{+s}) \quad (2.24)$$

where, C refers to the concentrations in the immediate vicinity of the surface. Since we are dealing with several species in several different phases, the notation becomes slightly complicated. Here the subscript on C , ϕ etc. refers the species, while the superscript describes the phase or position. Hence, C_{Li}^l denotes the concentration of Li^+ in the liquid electrolyte (l), whereas C_{\square}^{+s} gives the concentration of vacant sites in the positive *solid* electrode ($+s$). Moreover, to simplify the notations, the “+” sign Li^+ is dropped in the remainder of the chapter.

Returning to equation (2.24), the next step is to identify how k_f and k_b is dependent on the electrostatic potentials at the surface. Importantly, in electron transfer reactions, there exist for any combination of concentrations a set of surface potentials that allow for equilibrium to be established *i.e.* the $j_{ct} = 0$ condition. Using the same methodology as in section 2.2.2, where we examined the equilibrium condition explicitly, the surface potential *at equilibrium* (E_{eq}) for equation (2.24) is

$$\phi^s - \phi^l = \frac{1}{F} \left(\mu_{\text{Li}}^{+s} - \mu_{\text{Li}}^l - \mu_e^{+s} \right) = E_{eq}, \quad (2.25)$$

which is dependent on the concentration of the chemical species, temperature *etc.* When dealing with electron transfer reactions, a particularly convenient concept is overpotential (η) which is used to describe energy added or removed by the surface potential to drive the reaction away from equilibrium. (Bard et Faulkner, 2001b ; Newman et Thomas-Alyea, 2004) Consequently,

$$\eta = \phi^s - \phi^l - E_{eq} \quad (2.26)$$

has a significant effect on the rate constants. Let us now focus on this connection. We begin with the microscopic activated complex theory that describes most electron transfer reactions, (Haring, 1942 ; Laidler et King, 1983) and the entailing Arrhenius behaviour. We examine the *special* equilibrium case defined by the relation

$$k_f^{eq} C_{Li}^l C_{\square}^{+s} = k_b^{eq} C_{Li}^{+s} \quad (2.27)$$

The relation signifies a second order behaviour in the forward direction (k_f) while a first order reaction in the backward direction (k_b). Therefore, a single standard rate constant *e.g.* k_0 cannot be defined to express the equilibrium condition. As such, the rate constants for the forward and backward processes under equilibrium are given as

$$k_f^{eq} = \mathcal{A}_f \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger}}{RT}\right) \quad \text{and} \quad k_b^{eq} = \mathcal{A}_b \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger}}{RT}\right), \quad (2.28)$$

respectively. Here, \mathcal{A}_f and \mathcal{A}_b are the preexponential factors of the Arrhenius equations, $\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger}$ is the free energy of the activated complex, where the overline serves as a reminder that it includes the electrostatic energy, RT is the ideal gas constant-temperature product.

Bringing the system out of equilibrium requires $\eta \neq 0$, however only the free energy of the charged species in the reaction are affected by the electrostatic energies *i.e.* Li^+ in the liquid electrolyte and e^- in the solid. It is therefore only the free energy curve of the reactants that is shifted by η (Fig. 2.5 blue line). This affects the activation energy *i.e.* the intercept of the reactants and product free energy curves (Fig. 2.5) such that

$$k_f = \mathcal{A}_f \exp\left(\frac{-(\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger} + \alpha\eta F)}{RT}\right) = k_f^{eq} \exp\left(\frac{-\alpha\eta F}{RT}\right) \quad (2.29a)$$

$$k_b = \mathcal{A}_b \exp\left(\frac{-(\overline{\Delta G_{eq}^\ddagger} - (1-\alpha)\eta F)}{RT}\right) = k_b^{eq} \exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right) \quad (2.29b)$$

where, α is the transfer coefficient, a measure of the symmetry of the energy barrier around the activated complex. (Bard et Faulkner, 2001b ; Newman et Thomas-Alyea, 2004) Typically, $\alpha = 0.5$ is assumed in Lithium ion battery work. (Bazant et al., 2005) Inserting equations (2.29a) and (2.29b) into (2.24) yields the desired relation between the electrostatic potentials and the current density

$$j_{ct} = F \left(k_f^{eq} C_{Li}^l C_{\square}^{+s} \exp\left(\frac{-\alpha\eta F}{RT}\right) - k_b^{eq} C_{Li}^{+s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right) \right) \quad (2.30)$$

Reliable measurement of k_f^{eq} and k_b^{eq} are difficult to obtain. Experimental methods include electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Swiderska-Mocek et Lewandowski, 2017 ; Zhao et al., 2010) and Tafel plots. (Fang et Liu, 2014) These techniques however yield

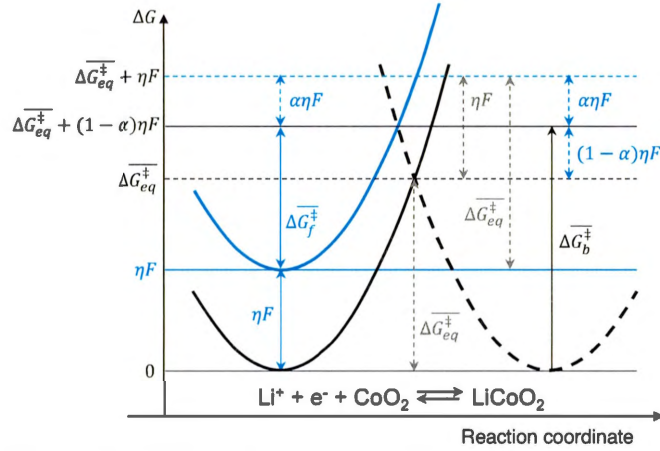


Figure 2.5: Schematic description of electron transfer reaction of LiCoO_2 , showing free energy surfaces at equilibrium (solid and broken black profiles) and under applied bias η (blue solid and broken black profiles). *At equilibrium* the free energy of the transition state is ΔG_{eq}^\ddagger for both the forward and reverse reactions. *Under non-equilibrium*, the reactant free energy curve shifts up by the applied potential ηF (blue line). This affects the activation energy of the forward and backward reactions differently, *i.e.* the intercept between the solid and broken lines moves. As a result, the required activation energy for the forward process (ΔG_f^\ddagger) reduces by $\alpha\eta F$, while the backward process activation energy (ΔG_b^\ddagger) is increased by an additional $(1 - \alpha)\eta F$ compared to the initial equilibrium free energy ΔG_{eq}^\ddagger .

directly what is known as exchange current density (j_0). j_0 is the theoretical current associated with the forward *or* the backward reaction at equilibrium. Importantly, j_0 can be measured at concentrations different from the (2.27). (2.30) is therefore often in battery work recast into

$$j_{ct} = j_0 \left(\frac{C_{Li}^l C_{\square}^{+s}}{C_{Li}^{*l} C_{\square}^{*+s}} \exp\left(\frac{-\alpha\eta F}{RT}\right) - \frac{C_{Li}^{+s}}{C_{Li}^{*+s}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right) \right) \quad (2.31)$$

where C^* refer to the surface concentrations at equilibrium where $\eta = 0$ and j_0 was measured, whereas C simply refers to the actual surface concentration for which j_{ct} is calculated. j_0 may also be calculated from the rate constants if these are know *via*

$$j_0 = F k_f^0(1-\alpha) k_b^0(\alpha) C_{Li}^{*l(1-\alpha)} C_{\square}^{*+s(1-\alpha)} C_{Li}^{*+s(\alpha)} \quad (2.32)$$

Here, k_f^0 and k_b^0 are the standard rate constants for the reaction (2.23) in the absence of the surface potentials *i.e.* $\phi^s - \phi^l = 0$.

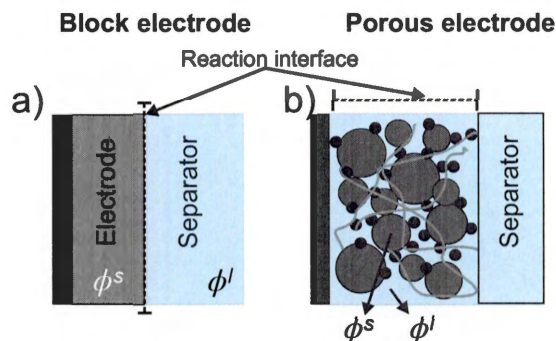


Figure 2.6: Scheme of a) Bloc electrode with a well-defined interface and b) porous electrode with a network of interfaces between the solid active material and electrolyte.

2.5 Solid phase potential and electron transport

Up until now, we have looked at processes occurring at the particle scale, but electrons consumed or released from the particles will travel across the whole cell from one electrode to the other through the external circuit. Although it might be clear how electrons moves in the external circuit, one might wonder how they behave in a mixed phase medium like a porous electrode containing both liquid (electrolyte) and solid (graphite, LiCoO_2) phases. In this section we discuss some salient features of electrochemical operations in porous electrodes.

The composite electrodes used in lithium-ion batteries leads to a electron transfer reaction interface that is distributed within the entire volume of the electrode. This means that the distance traversed by both e^- and Li^+ to arrive at the reacting particle varies significantly. As such, the energy lost to e^- and Li^+ transport is dependent on where the particle is located in the electrode. (Newman et Tobias, 1962) Moreover, the microscopic inhomogeneity of the composite gives rise to a rather complicated potential distribution within the porous solid structure.

2.5.1 Solid phase potential and current distribution

The driving force for electron transport is the free energy differences between different locations within the electrode. Fortunately, we only need to examine the electrostatic potential in the solid (ϕ^s) when dealing with electrons, which can be derived from Ohm's law. Assuming constant electrical conductivity (σ^s), differentiating Ohm's law twice yields the current that is injected or removed by the charge transfer reaction (j_{ct}) discussed in section 2.4. Since, the variation in electrostatic potential (ϕ^s) is observed at the macroscale, the associated charge transfer current (j_{ct}) is averaged from all the particles contained within the *electrode volume element* of thickness dx and can be expressed as (Newman et

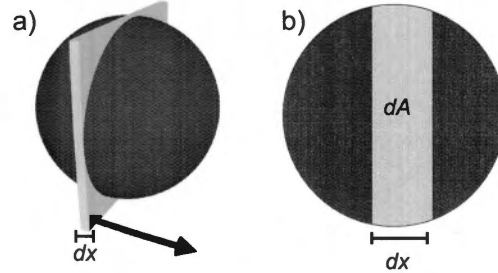


Figure 2.7: Scheme a) The volume of the active material probed by a electrode volume element of dx thickness b) the corresponding particle surface area, where j_{ct} is generated.

Tobias, 1962)

$$-\sigma^s \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi^s = \mathcal{R}_{sv} j_{ct} \quad (2.33)$$

where, the right-hand side gives the average charge transfer current density values. The factor \mathcal{R}_{sv} is here employed to convert the current density j_{ct} which is a function of the *particle* surface area into the current density generated within an *electrode* volume element of thickness dx at the macroscale (Fig. 2.7). Therefore, \mathcal{R}_{sv} serves as a link between the macro and the particle scale, and can be calculated assuming spherical particle geometry *via*

$$\mathcal{R}_{sv} = \frac{3}{r} \epsilon_s \quad (2.34)$$

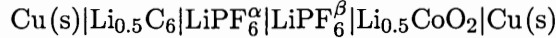
Where, $3/r$ represents the surface area to volume ratio ($4\pi r^2 / (4/3)\pi r^3$) of a sphere, and ϵ_s is the volume fraction of the active material within the (positive) electrode, as only a fraction of the electrode space is occupied by the active material.

Experimental measurement of electrode scale conductivity of the solid phase (σ^s in (2.33)) is quite challenging. (Peterson, 2015) A typical technique is four-point probe measurements, which requires free standing electrodes without current collector that are difficult to fabricate. This is compounded by volume change during repeated charge discharge, and swelling due to electrolyte uptake, as well as differences in the imposed pressures found in commercial batteries. (Lanterman et al., 2015 ; Thorat et al., 2011) Alternative techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement tend to measure both the electronic and ionic components of the conductivity. (Meyers et al., 2000 ; Ogihara et al., 2015)

2.6 Liquid phase potential and ionic transport

2.6.1 Diffusion potential

The electronic transport was described previously using Ohm's law which is appropriate for electrons since their concentration is large and constant. This unfortunately is not the case for the ionic conductivity, which greatly complicates transport modelling as we need to take concentration into account. Arguably, the simplest concentration gradient is two volumes with different concentrations, labeled α and β here, separated by a sharp phase barrier. Our standard battery cell from section 2.2.2 then becomes:



Using the analysis technique from the same section,

$$\phi_{right} - \phi_{left} = \frac{1}{F} \left(\bar{\mu}_{Li}^{Li_{0.5}CoO_2} - \bar{\mu}_{Li}^{Li_{0.5}C_6} \right) + \frac{1}{F} \left(\mu_{LiPF_6}^\beta - \mu_{LiPF_6}^\alpha \right) \quad (2.35)$$

since the electrolyte electrochemical potential no longer cancels out. From the new electrochemical potential term, there is an electrostatic contribution ($\phi_{LiPF_6}^\beta - \phi_{LiPF_6}^\alpha$) called the diffusion potential, which entail a detailed analysis of mass transport. (Newman et Thomas-Alyea, 2004 ; Smyrl et Newman, 1968)

2.6.2 Nernst-Planck mass transport equation

In the electrolyte, the movement of ions is driven by the electrochemical potential. This follows from classical mechanics as in general a force is exerted upon a object then its displacement will result in an potential energy change ($\partial E / \partial x \propto \mathcal{F}$). (Atkins et De Paula, 2009) This force, exerted by the electrochemical potential is opposed by the frictional force generated from collision with other species (solvent molecules or ions) in the environment. The size of this force is fv where v is the velocity and f is known as the frictional coefficient, dependent on the solvated ionic size and the viscosity. As the ions accelerate, they will reach what is know as the drift velocity, where the frictional force is equal and opposite to the electrochemical one ($\mathcal{F}_{\bar{\mu}}$).

$$fv = -\mathcal{F}_{\bar{\mu}} \quad (2.36)$$

$$= \frac{\partial \bar{\mu}_i(x, t)}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln C_i^l(x, t)}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \phi^l(x, t)}{\partial x} \quad (2.37)$$

In general, charge carriers speed combined with their concentration yield the current. As such (2.36) can be reformulated in terms of the ionic current density ($j_{ion,i}$) of species i , consisting of a diffusional and migrational term

$$j_{ion,i} = \underbrace{-z_i F D_i \frac{\partial C_i^l}{\partial x}}_{\text{diffusion}} - \underbrace{z_i^2 F^2 \frac{D_i^l}{RT} C_i^l \frac{\partial \phi^l}{\partial x}}_{\text{migration}} \quad (2.38)$$

where, D_i is the diffusion coefficient of the ionic species i in the liquid phase. Typically, one may find the use of mobility u_i instead of D_i in the definition of the migration term, which can easily be correlated with the associated diffusion *via* the Einstein relation $u_i = z_i F D_i / RT$. While both representations converge into the same physical meaning, there appears to be distinct conventions for units adopted by various well-known authors in literature. For instance, Newman *et al.* employs normalized mobility *via* Faraday's constant F in transport expressions that corresponds to a unit $cm^2 mol / CVs$, while Bard *et al.* maintain the absolute mobility (cm^2 / Vs). To avoid any confusion in this regard, we chose herein to represent transport properties using the diffusion constant D_i exclusively. Going back, the diffusion and migration based transport from all the charged species across an area gives rise to the total ionic current density in the form

$$j_{ion} = \sum_{i=1}^n j_{ion,i} = -z_i F \sum_i D_i^l \frac{\partial C_i^l}{\partial x} - F^2 \frac{\partial \phi^l}{\partial x} \sum_i z_i^2 \frac{D_i^l}{RT} C_i^l \quad (2.39)$$

Here, the fraction of the total migrational current carried by a single ionic species i is known as the transport number (t_i) and it is defined as

$$t_i = \frac{|z_i^2| D_i^l C_i^l}{\sum_i |z_i^2| D_i^l C_i^l} = F^2 \frac{|z_i^2| D_i^l C_i^l}{\kappa RT} \quad (2.40)$$

where, κ is the ionic conductivity of the liquid phase.

2.6.3 Mass transport for binary electrolyte within the electrode

As equation (2.39) gives the current of ionic species in the liquid electrolyte, we can move forward to establish how the spatial concentration of ionic charges evolve in time (dC^l/dt), mainly due to the electrochemical processes in the cell. While this can be calculated using the mass-transport equation in a straightforward manner, an appropriate expression must also capture the changes in ion (*i.e.* Li^+) concentration due to the redox processes at the solid-electrolyte interface that leads to insertion or release of Li^+ . This requires the addition of charge transfer current in the mass-transport expression yielding,

$$\frac{\partial C_i^l}{\partial t} = \frac{1}{z_i F} \left(-\frac{\partial j_{ion,i}}{\partial x} + \mathcal{R}_{sv} j_{ct} \right) \quad (2.41)$$

which is derived by analyzing the ionic current moving over a distance δx between x and $x + \delta x$ through an area A while allowing for $\delta \rightarrow 0$, and adding the average current density (electronic) as an additional source term. (Atkins et De Paula, 2009) Let us now analyze transport of the $Li^+ PF_6^-$ electrolyte system based on this expression. First, we couple equation (2.41) with our ionic current density formulation (2.39) to obtain the evolution of Li^+ concentration (C_{Li}^l) in electrolyte over time

$$\frac{\partial C_{Li}^l}{\partial t} = D_{Li} \frac{\partial^2 C_{Li}^l}{\partial x^2} + z_{Li} \frac{D_{Li}}{RT} F \frac{\partial}{\partial x} \left(C_{Li}^l \frac{\partial \phi^l}{\partial x} \right) + \frac{\mathcal{R}_{sv} j_{ct}}{z_{Li} F}. \quad (2.42)$$

recalling that the source term in this equation for Li^+ stems from the Li^+ insertion and release during the redox process with solid particles. The counter ion PF_6^- however, does not participate in any interfacial redox processes (Fig. 2.6). Hence, the expression for concentration changes for the PF_6^- groups can be written *via* mass transport alone without any additional source term

$$\frac{\partial C_{PF_6}^l}{\partial t} = D_{PF_6} \frac{\partial^2 C_{PF_6}^l}{\partial x^2} + z_{PF_6} \frac{D_{PF_6}}{RT} F \frac{\partial}{\partial x} \left(C_{PF_6}^l \frac{\partial \phi^l}{\partial x} \right) \quad (2.43)$$

In a binary lithium electrolyte like LiPF_6 , the concentrations of Li^+ and PF_6^- remain equal at the macroscale to preserve electroneutrality. Therefore, we can generalize $C_{Li}^l = C_{PF_6}^l \equiv C^l$, and thus have the condition

$$\frac{\partial C_{Li}^l}{\partial t} = \frac{\partial C_{PF_6}^l}{\partial t} \equiv \frac{\partial C^l}{\partial t}, \quad (2.44)$$

which allows us to extract a definition for the potential dependent term ($d\phi^l/dx$) by combining equations (2.42) and (2.43). That expression can be reinserted back into either one of these two equations to obtain

$$\frac{\partial C^l}{\partial t} = \left(\frac{2D_{Li}D_{PF_6}}{D_{Li} + D_{PF_6}} \right) \frac{\partial^2 C^l}{\partial x^2} + \frac{j_{ct} \mathcal{R}_{sv}}{F} \left(\frac{D_{PF_6}}{D_{Li} + D_{PF_6}} \right) \quad (2.45)$$

considering $z_{Li} = 1$ and $z_{PF_6} = -1$. Here, we see that replacing the potential expression (not shown) in either Li^+ or PF_6^- yields a concentration equation without any migration term. This is a consequence of electroneutrality in a binary electrolyte system where both ions move together, which otherwise may generate a non-trivial potential difference. The fact that diffusion and migration are coupled together, leads us to an average coefficient of diffusion (\bar{D}), where mobilities of both ions are averaged *via* the transport number (t_{Li}). This means we can describe mass transport of both ions conveniently using a single equation for binary electrolytes instead of describing each ionic species individually. Thus, we can reform (2.45) to redefine the terms in parentheses to obtain (Newman et Thomas-Alyea, 2004)

$$\epsilon_l \frac{\partial C^l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C^l}{\partial x} \right) + \frac{(1 - t_{Li})}{F} j_{ct} \mathcal{R}_{sv} \quad (2.46)$$

where, $\bar{D} = 2D_{Li}D_{PF_6}/(D_{Li} + D_{PF_6})$ is the average diffusion coefficient picked from equation (2.45), while $t_{Li} = D_{Li}/(D_{Li} + D_{PF_6})$ in accordance with both equation (2.40) and the argument preceding (2.44). Here, the introduced term ϵ_l on the left represent the volume

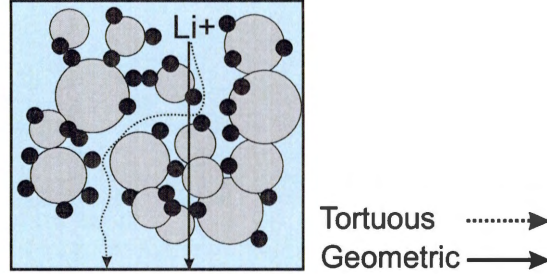


Figure 2.8: Scheme of tortuous path travelled by ions in active material as opposed to geometric distance.

fraction occupied by the electrolyte as opposed to ϵ_s for the volume fraction occupied by the solid particles. The first term on the right in (2.46) contributes to the concentration changes due to mass transport in the liquid phase, while the second term represents the loss or gain of Li^+ through charge transfer reaction at the active material surface. The change in form of the first term from equation (2.45) stems from the possible variation of \bar{D} as a function of C_{Li}^l in the electrolyte.

2.6.4 The liquid phase electrostatic potential

With the concentration profile at hand, we can now include the diffusion potential (for a complete derivation, see (Newman et Thomas-Alyea, 2004)) in the description of current. Coupled with the ionic conductivity κ in liquid, the diffusion potential gives the corresponding current averaged over volume. This can now be incorporated along with the migration of ions driven by liquid phase electrostatic potential ϕ^l , to obtain the final current density (Chen et al., 2018 ; Newman et Thomas-Alyea, 2004 ; Smyrl et Newman, 1968)

$$-\underbrace{\frac{RT(1-2t_{\text{Li}})}{F}\kappa\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \ln C_{\text{Li}}^l}{\partial x}\right)}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\left(\kappa\frac{\partial \phi^l}{\partial x}\right)}_{\text{migration}} = \mathcal{R}_{sv} j_{ct} \quad (2.47)$$

where t_{Li} is the transport number of Li^+ given by (2.40).

2.6.5 Tortuosity and apparent transport properties

For a simple binary electrolyte such as LiPF_6 in a mixture of carbonate based solvent *e.g.* propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), ethylene carbonate (EC) *etc.*, mass transport is described *via* transport number t_{Li} , the diffusion coefficient \bar{D} and the ionic conductivity κ . (Nyman et al., 2008 ; Valøen et Reimers, 2018) These properties can be obtained *via* the Hittorf method, (Nyman et al., 2008 ; Valøen et Reimers, 2018)

electrochemical polarization-relaxation methods, (Nyman et al., 2008 ; Valøen et Reimers, 2018) EIS (Zugmann et al., 2011) and pulsed-field gradient NMR technique (Klett et al., 2012 ; Krachkovskiy et al., 2017) *etc.* In general, electrolyte concentration as well as temperature dependences complicate these measurements when concentrated electrolytes and environments relevant to practical battery operation are investigated.

Furthermore, the electrode microstructure affect the ionic transport as the ions (Li^+ and PF_6^-) must “go around” the solid phase of the composite structure (Fig. 2.8). To capture this effect, the concept of *tortuosity* (τ) has been introduced, which is the ratio of the average travel distance of an ion relative to the shortest possible geometric path (Fig. 2.8). The relationship often used to derive this parameter is the Bruggeman relation, which relates the electrode porosity and average particles size to tortuosity. (Chung et al., 2013 ; Matyka et al., 2008 ; Tjaden et al., 2016) Therefore, all transport properties can be adjusted from their intrinsic values to reflect effective transport in a porous electrode such that

$$\tau = \frac{\gamma}{(\epsilon_l)^\beta}, \quad \mathcal{D} = \frac{\bar{D}\epsilon_l}{\tau}, \quad \text{and} \quad \bar{\kappa} = \frac{\kappa\epsilon_l}{\tau} \quad (2.48)$$

where γ and β are adjustable parameter that can be determined by fitting into experimental data. Typically, in Li-cell porous electrode $\gamma = 1$ and $\beta = 0.5$ is considered. (Thorat et al., 2009 ; Zacharias et al., 2013) This is followed by adjustment of both the average diffusion constant \bar{D} and electrolyte conductivity κ by τ , which gives an *apparent* diffusion coefficient \mathcal{D} and an apparent liquid conductivity $\bar{\kappa}$.

2.7 Assembling the puzzle and a practical application

2.7.1 Numerical method and model approximations

Thus far, a set of governing equations for the Li-ion cell has been defined, so that all the processes in Fig. 2.3 can be described qualitatively. At this point, our attention can therefore be turned into solving these equations within a representative geometry. Unfortunately, the problem is too complex to find closed form solutions, as such, numerical methods must be employed. These begins by dissecting the complex battery structure into smaller discrete elements. Within the discrete elements, the differential equations can be approximated in a polynomial representation. These are then solved as a set of algebraic equations in a matrix using a numerical solver such as COMSOL or MATLAB. For more information on numerical methods for solving partial differential equation see (Ames, 2014 ; Versteeg et Malalasekera, 2007)

Examining Fig. 2.3, suggests that each particle must be modelled individually, while taking into account the interaction with all other particles in the battery. At present, the computing power required to simulate an electrode of near-practical configuration with tens of thousands of particles is far beyond the capacity of a desktop computer. However,

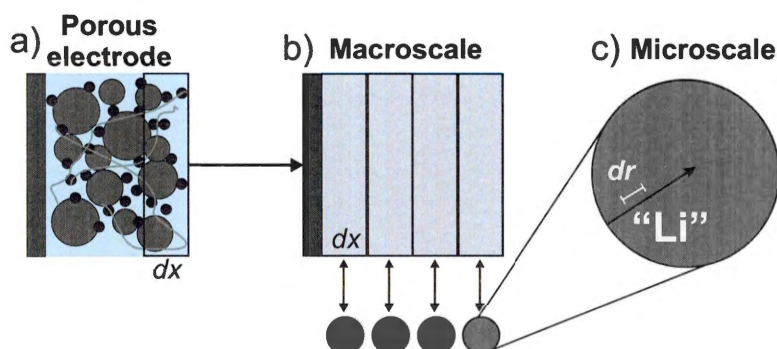


Figure 2.9: Schematic of Newman's volume average approach: a porous electrode (a) is broken into two parts. A 1D macroscale model consists of grids of width dx in series (b), where the solid and liquid phases of electrode are averaged together to form a homogeneous phase. This is then linked to a 2D microscale model to compute and analyze the transport events occurring at the particle scale (c). Changes at this scale is recorded in both radial and linear coordinates to represent the respective space inside a particle (c) and the position of that particle in the electrode (b).

the computing resources needed for simulation can be significantly reduced by applying two key approximations.

The first of these approximations is to perform simulation in only one dimension (1D) at the macro scale. The cell is thus approximated as a series of slices, arranged in parallel with the current collectors. This is justified on the basis that the major changes in potentials, as well as, in electronic and ionic currents are perpendicular to these planes. The second approximation is to use Newman's porous electrode volume averaging technique (Fig. 2.9). This model ignores the direct microstructural details of a porous electrode, instead the electrode is modelled as a theoretical homogeneous material with transport properties that are superposition of the solid and liquid phase fractions. As such, the electrostatic potential and the current transport can be effectively modelled. To account for the currents generated/consumed by the charge transfer reaction, requires that the concentration profile at the particle scale is known. The model therefore becomes pseudo 2D, with the second variable being r . (Fuller et al., 1994 ; Newman et Thomas-Alyea, 2004 ; Newman et Tobias, 1962) In the next section, we will systematically implement this approach to simulate the discharge curve in a $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ full cell (Fig. 2.1).

2.7.2 Practical application: discharge curve of a battery cell

Discharge curve are a widely investigated performance-metric in the characterization of overall cell-behaviour. This is a galvanostatic technique, where the cell voltage (V_{cell}) is measured as a function of time in response to an applied constant current density J_{cell} .

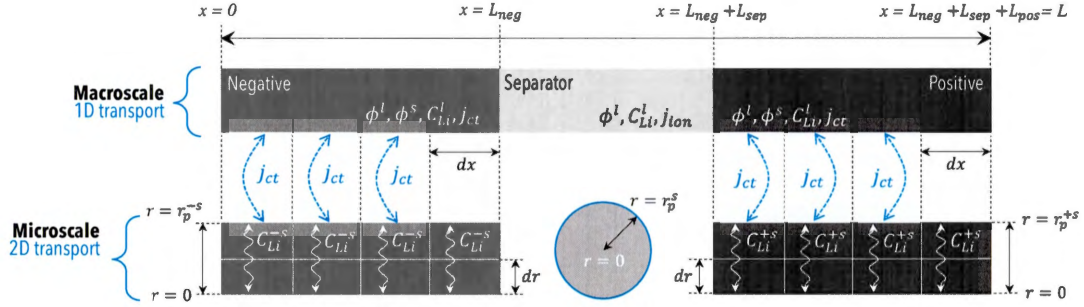


Figure 2.10: Schematic of Li-battery cell domains. Top: Macroscale properties (ϕ^l , ϕ^s , C_{Li}^l and j_{ct}) are modelled in a 1D domain consisting of intervals delimiting the negative electrode ($x = 0, L_{neg}$), the separator ($x = L_{neg}, L_{neg} + L_{sep}$) and the positive electrode ($x = L_{neg} + L_{sep}, L$). Bottom: Li^+ transport in the solid phase (via C_{Li}^{-s} and C_{Li}^{+s} etc.) is implemented in a 2D domain constructed with two rectangles, one for each electrode (grey and black), delimited by the average particle radii ($r = 0$ and $r = r_p^s$), and the respective electrode lengths e.g. ($x = 0, L_{neg}$) and ($x = L_{neg} + L_{sep}, L$). The macro (Top) and microscale (bottom) domains are linked at the reaction interface ($r = r_p^s$) via the reaction current j_{ct} , where concentrations of Li^+ in the solid phases (C_{Li}^{-s} and C_{Li}^{+s}) are exchanged in the two submodels.

This current is applied for a certain discharge time or until the cell potential reaches a set voltage limit. In this section, we simulate the underlying physical processes to implement this technique. While most of the required expressions have been presented already in the earlier sections, the associated boundary conditions and their correlation to physical behaviour and limitations in the cell are discussed in this section.

To implement this technique, first we need to define the variables and place them within the cell geometry. The respective parameters and their connection between the macroscale and microscale regimes are outlined in Fig. 2.10. Beginning from the macroscale, the battery is divided into three distinct areas: the negative electrode, the separator and the positive electrode, with thicknesses L_{neg} , L_{sep} and L_{pos} , respectively (Fig. 2.10). Therefore, the points $x = 0$ and $x = L_{neg} + L_{sep} + L_{pos} \equiv L$ define the system boundaries enclosed by the negative and positive current collectors.

Inside the domains, the solid ($\phi^s(x, t)$) and liquid phase ($\phi^l(x, t)$) electrostatic potentials, and the electrolyte concentration ($C^l(x, t)$) scalar values are defined via the differential equations defined in the previous sections. The challenge is now to identify the boundary conditions that will allow us to solve these equations, such that $V_{cell}(t) = \phi^s(L, t) - \phi^s(0, t)$ can be found. We begin with the macroscopic transport.

2.7.3 Solid phase potential and macroscopic electron transport

The solid state electrostatic potential (ϕ^s) distribution within the solid regime is calculated from equation (2.33). The boundary conditions employed to solve this expression are established based on an analysis of the electronic current flowing through the two current collectors at $x = 0$ and at $x = L$. Under galvanostatic measurement, this corresponds to the imposed cell's current J_{cell} and then the boundary conditions can, using Ohm's law, be defined as

$$\sigma^s \frac{\partial \phi^s}{\partial x} = -J_{cell}, \quad \text{at } x = 0, \quad \text{and} \quad (2.49)$$

$$\sigma^s \frac{\partial \phi^s}{\partial x} = J_{cell}, \quad \text{at } x = L \quad (2.50)$$

At $x = L_{neg}$ and $x = L_{neg} + L_{sep}$ (Fig. 2.10), the current is purely ionic, since the electrolyte in the separator does not conduct electrons. Therefore,

$$\sigma^s \frac{\partial \phi^s}{\partial x} = 0, \quad \text{at } x = L_{neg}, \quad \text{and at } x = L_{neg} + L_{sep}. \quad (2.51)$$

for the negative and positive electrode interfaces with the separator, respectively. The initial potentials ϕ^s at the two electrodes are calculated from the equilibrium potential (E_{eq}) defined on the basis of the initial concentrations of Li^+ inside the two electrodes *i.e.* LiCoO_2 and LiC_6 at $t = 0$. In the calculations discussed here, we assumed an initial 95% occupation of the concentration maximum (\widehat{C}^{-s}) in the negative electrode (LiC_6), while 45% of the maximum possible occupation (\widehat{C}^{+s}) on the positive side (LiCoO_2). To solve equation (2.33) and find the ϕ^s using the boundary conditions in (2.49) – (2.51), requires the charge transfer current $j_{ct}(x)$, as defined in section 2.4. Before continuing, we note that the solid-state conductivity σ^s is generally not the same for the two electrode materials.

2.7.4 Kinetics of charge transfer and current density

From section 2.4 we know that charge transfer current $j_{ct}(x)$ can be calculated for a given position x from equation (2.30). This equation requires the evaluation of the concentration (C) terms under nonequilibrium conditions ($|\eta| > 0$) to find the updated charge transfer current j_{ct} . Therefore, below we address the expressions to solve the concentration terms in (2.30).

For the Li^+ transport in liquid phase that drives the charge transfer reaction at the solid-liquid interface, the governing equation is (2.46). This was derived in section 2.6 from macroscale mass transport in electrolyte, and is coupled to the solid state transport *i.e.* of C_{\square}^{+s} and C_{Li}^{+s} at the particle-scale. Before we discuss the required conditions to solve these expressions, we turn our attention momentarily to the overpotential $\eta = \phi^s - \phi^l - E_{eq}$ as defined in equation (2.26). The components of this relation are strongly related to the transport characteristics in equation (2.30).

Here, E_{eq} is given for the predefined initial equilibrium, as discussed in section 2.4. This initial state E_{eq} can be defined on the basis of the thermodynamics of a given domain; *e.g.* concentrations of charged species at time $t = 0$ under zero bias. More complex measures of E_{eq} at different C_{\square}^{+s} concentrations *i.e.* the *state of charge (SOC)* are often used. The effect using other equilibrium conditions is however rarely rigorously implemented into the exchange current (j_0), instead the same Nernst equation approximation as was used in section 2.4 is implemented. In the next section, we put specific focus on liquid and solid phase parameters that drive the ultimate battery operation in a cell.

2.7.5 Liquid phase potential and mass transport

Within the battery, the liquid phase *i.e.* the electrolyte permeates both the electrodes and the separator (Fig. 2.6). As such, the defining electrostatic potential distribution (ϕ^l) across all three domains (Fig. 2.10) must be considered using equation (2.47). To solve (2.47), we first look at the two boundaries (Fig. 2.10) at $x = 0$ (negative current collector) and at $x = L$ (positive current collector). Since ions can not permeate the current collector the boundary condition becomes

$$\bar{\kappa} \frac{\partial \phi^l}{\partial x} = 0, \quad \text{at } x = 0 \text{ and } x = L \quad (2.52)$$

Interestingly, the *absolute* value of the liquid phase potential ϕ^l is not important, as only its derivative enters the transport equation (2.47), and therefore does not affect the target $V_{cell}(t)$. Hence, for the computation we set a reference potential arbitrarily to “0” at the negative current collector ($x = 0$) such that at all times

$$\phi^l(0, t) = 0 \quad (2.53)$$

Under zero bias condition ($|\eta| = 0$) we assume that $\phi^l(x, 0) = 0$, such that E_{eq} is determined from ϕ^s as discussed above. With these boundary definitions, equation (2.47) is solved directly in the numerical solver *e.g.* COMSOL.

In the code/solver, equations (2.46) and (2.47) must be solved iteratively to obtain the concentration C_{Li}^l and potential ϕ^l in a self-consistent manner. To elaborate, while (2.47) allows us to calculate ϕ^l , its distribution in the macroscopic cell space depends on the Li^+ concentration in electrolyte (C_{Li}^l). Therefore, it needs to be coupled with Li^+ mass transport across the cell via (2.46) that capture the evolution of C_{Li}^l under nonequilibrium conditions ($|\eta| > 0$). The initial conditions for this implementation may conveniently be chosen as

$$C_{Li}^l(x, 0) = C_{LiPF_6} \quad (2.54)$$

Typically, the electrolyte (LiPF_6) concentration in carbonate based solvents is 1 M. Given that the simulation begins with the battery in a state of equilibrium, the initial concentration C_{Li}^l can be rendered uniform across the electrolyte between $x = 0$ and $x = L$. Just as

above, the current would be zero at these two boundaries, since the liquid phase does not permeate the current collectors. This allows us to define

$$\mathcal{D} \frac{\partial C_{Li}^l}{\partial x} = 0, \quad \text{at } x = 0, \text{ and at } x = L \quad (2.55)$$

With the liquid phase characteristics defined, we move on to transport inside the particle where Li^+ and e^- combines along with a vacant site in the CoO_2 matrix to complete the reaction (2.23). This obviously requires capturing diffusional transport of Li^+ . Here we remind the reader that the characteristics are dealt with at the particle-scale.

2.7.6 Mass transport inside solid particle

For the analysis of mass transfer in individual particles, a 2D domain is required, where linear coordinate (x) indicates the position of a given particle in the cell, and radial coordinate (r) describes the position of species *i.e.* “ Li ” inside that particle (Fig. 2.10). Thus, the concentration profile of “ Li ” inside a particle at the negative (C_{Li}^{-s}) and the positive (C_{Li}^{+s}) electrodes can be calculated using equation (2.22) as a function of r , assuming no direct diffusional communication between the particles along the x axis.

The boundary conditions for the radial form of equation (2.22) are derived from the fact that the flux of Li^+ at the particle surface ($r = r_p^s$) is given by the charge transfer current density $j_{ct}(x, t)$, and that the diffusion is radial, *i.e.* symmetric in all directions from the particle center, such that there can be no concentration gradient at $r = 0$. In the adopted formulation, the radius of solid particles are averaged in such a way that all the particles from the negative electrode have the same radius r_p^{-s} , while the positive electrode particles have radius r_p^{+s} . For the negative electrode ($x = 0$ and $x = L_{neg}$) the boundary conditions are therefore

$$-D^{-s} \frac{\partial C_{Li}^{-s}}{\partial r} = \frac{j_{ct}(x, t)}{F}, \quad \text{at } r = r_p^{-s} \text{ and} \quad (2.56)$$

$$-D^{-s} \frac{\partial C_{Li}^{-s}}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0. \quad (2.57)$$

Similarly, for the positive electrode region ($x = L_{neg} + L_{sep}$ and $x = L$),

$$-D^{+s} \frac{\partial C_{Li}^{+s}}{\partial r} = \frac{j_{ct}(x, t)}{F}, \quad \text{at } r = r_p^{+s} \text{ and} \quad (2.58)$$

$$-D^{+s} \frac{\partial C_{Li}^{+s}}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0. \quad (2.59)$$

Recalling the initial equilibrium state of the battery in (2.55), we enforce the same initial condition, that there is no concentration gradient of C_{Li}^{+s} within the particle. As mentioned already, for the solid phase potential, the initial “ Li ” occupation is limited to 95% of the

maximum concentration (\widehat{C}^{-s}) in the negative (LiC_6) electrode, while it is set to 45% of the maximum concentration (\widehat{C}^{+s}) on the positive side (LiCoO_2). The maximum concentration of “Li” in the solid (\widehat{C}_{Li}^{+s}) is given by

$$\widehat{C}_{Li}^{+s} \equiv C_{Li}^{+s}(r, t = 0) = \frac{\rho}{nM} \quad (2.60)$$

where M is the molar mass of the active material, n is the number of Li^+ that can be released or taken up from one formula unit and ρ is the material density. Importantly, equation (2.22) does not require solving for the vacancy concentration C_{\square}^{+s} since the condition

$$\widehat{C}_{Li}^{+s}(r, t) = C_{Li}^{+s}(r, t) + C_{\square}^{+s}(r, t) \quad (2.61)$$

must be conserved at all times.

2.7.7 Running the simulation

With all the parameters, boundary conditions and initial states defined and formulated, the model can now be implemented in a numerical solver to simulate and analyze battery operation and performances. The process begins with a selected cell current that remains constant throughout the calculation. This current drives Li^+ across the phases and domains, which in turn causes changes in potential values in solid and liquid. In the simulation, time is divided into small steps, where the state *before* the time step serves to calculate the projected set of concentration and potential values *after* the time step. These updated values can then be utilized to repeat the process over the next time-step. The size of the time step is chosen in such a way that the simulation time is practical, while the model remains numerically stable. The numerical stability also depends on the required spatial resolution. For instance, a coarse resolution will generally allow for larger time steps.

During the simulation, the performance-parameter recorded is the cell potential,

$$V_{cell}(t) = \phi^s(L, t) - \phi^s(0, t) \quad (2.62)$$

where $L = (L_{neg} + L_{sep} + L_{pos})$ is the width of the cell. This relation captures the difference in solid-phase potential between the points $x = 0$ and L . The simulation can be chosen to continue until a preset discharge time is reached. Most often, it is preferable to set a potential as the breaking point for the simulation. In the example below, the breaking point is $V_{cell}(t) = 3 \text{ V}$. The cell potential is recorded as a function of time (or concentration), which is easily convertible to *capacity* in mAh , using the imposed current J_{cell} .

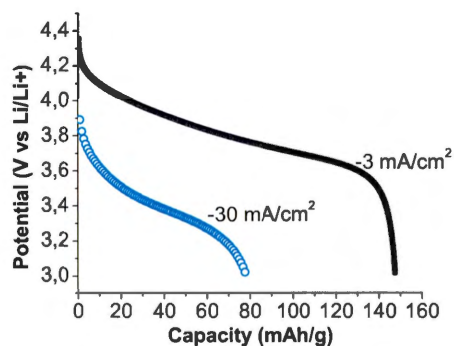


Figure 2.11: Discharge curves for $\text{LiCoO}_2/\text{LiC}_6$ cell with two different applied current densities J_{cell} .

2.7.8 Results and analysis

On the basis of the method discussed above, the discharge curves in Fig. 2.11 are recorded, which show the cell potential as a function of capacity at two different applied current densities (J_{cell}). Under higher current rate (-30 mA/cm^2), both capacity and cell potential diminishes at a significantly higher rate compared to those under the lower applied current (-3 mA/cm^2). This clearly predicts a greater energy loss under high discharge current, which is well in accordance with experimental observations. Moreover, the final capacity under the high-current case ($\sim 78 \text{ mAh/g}$) seems to be only half of that ($\sim 148 \text{ mAh/g}$) for the low-current case. The calculated lower cell potential at the beginning of the process under high current (3.9 V vs 4.3 for the low current rate) stems directly from Ohm's law, demanding more potential to drive the higher current under constant resistance. This overconsumption of energy for transport leads to a lower output voltage *i.e.* V_{cell} , since the chemical energy available to drive all process in the battery is fixed by thermodynamics (see section 2.2). To comprehend and optimize these variations, it is important to analyze the coupled electrochemical and mass transport events taking place at particular phases in different parts of the system.

Li⁺ concentration in liquid across the cell

Beginning with the analysis of Li^+ concentration and its evolution in time under the two applied current rates in the electrolyte phase ($C_{Li}^l(x, t)$) across the entire cell (Fig. 2.12). The constant initial concentration represents the 1 M LiPF_6 introduced into the system at $t = 0$, which dissociates into 1 M of Li^+ and 1 M of PF_6^- ions. Hence, one can establish $C_{Li}^l(x, 0) = 1$. It is important to keep in mind that this quantity does not represent the Li^+ residing inside the solid phases *i.e.* graphite and LiCoO_2 . However, as soon as the current is applied, the resident Li^+ in the solid gets directly involved. Further investigation with the high current, shows the -30 mA/cm^2 driving Li^+ from the negative

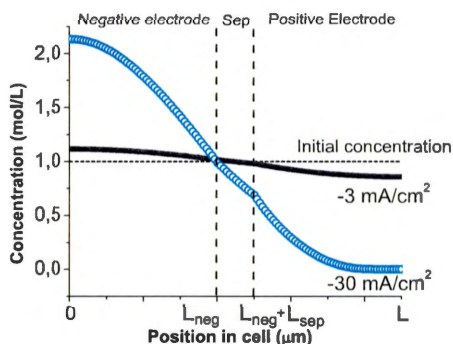


Figure 2.12: Concentration distribution of Li^+ in the electrolyte phase across the cell at time $t \gg 0$ for two different input current densities. The calculations are performed with a $25 \mu\text{m}$ separator sandwiched between two $100 \mu\text{m}$ electrodes.

to the positive electrode, revealing that the rate of Li^+ transport in the liquid is not strong enough to support the *high* cell current. The sluggish transit problem is compounded by the simultaneous electrochemical release of Li^+ from the layers of graphite ($x \leq L_{\text{neg}}$) into the electrolyte phase (equation (2.23)). Coupled, these two factors inevitably raise the local concentration of Li^+ at the negative electrode well beyond the original 1 M, such that $C_{\text{Li}}^l(x < L_{\text{neg}}, t) \geq 1 \text{ M}$. This is shown by the blue profile in Fig. 2.12 on the negative side.

This mechanism continues along the cell into the positive electrode ($x \geq L_{\text{neg}} + L_{\text{sep}}$) as well. The difference here is that the initially unoccupied sites in the positive electrode *take up* Li^+ during discharge. Just as before, the Li^+ transport in the electrolyte is insufficient to compensate the loss in C_{Li}^l at the positive side, which entail a significant concentration variation over the positive region of the cell (Fig. 2.12). Combined the concentration profiles in the two electrodes inevitably give rise to a steep concentration gradient under the high cell current scenario.

In the low -3 mA/cm^2 current example, the challenges related to the large concentration gradient, like poor conductivity due to increased viscosity or lack of charge carries, are greatly reduced 2.12. This is because the intrinsic rate of Li^+ diffusion inside the solid match the flow of Li^+ in electrolyte from the negative to positive side. Hence, concentration buildup at the solid-liquid interface is much less likely. Under low cell current therefore, simultaneous release(negative electrode) and uptake (positive electrode) of Li^+ by the solid at the two electrodes are less consequential compared to the high-current case.

At this stage, an important investigation is how the spatial variation of Li^+ in the electrodes lead to the predicted variation in the capacity and voltage of the battery (Fig. 2.11). Typically, this can be analyzed from the viewpoints of three major transport characteristics. The first one, as apparent from the discussion above, is the lack of uniformity in Li^+ concentration at the liquid phase within the electrodes. The second one is the electronic conductivity through the porous solid network inside the electrode to/from the current

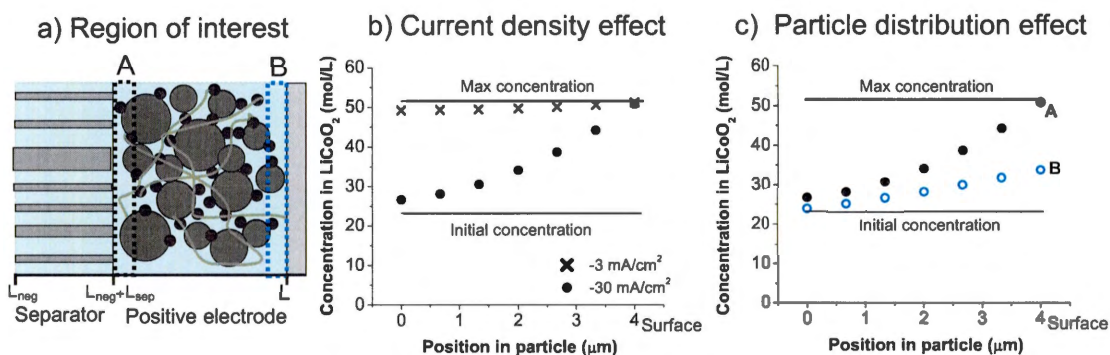


Figure 2.13: Comparison of “Li” concentration evolution inside a LiCoO₂ particle in time. Two zones A and B in the positive electrode are marked (a). The occupation characteristics inside a particle at zone A is presented as a function of current density (b). The effectiveness of Li⁺ occupation as a function of particle position inside the positive side (at the two extremes - A and B) is shown in (c). The latter is investigated only in the high current limit (-30 mA/cm^2).

collector. This can often be an issue if an electrode lacks quality *e.g.* poor distribution of carbon particles in establishing conductive network. While of great practical interest this subject beyond the scope of this chapter. The third issue, the Li⁺ distribution within the active particle at different applied current will be addressed in the next section as it plays an important role in the observed cell response of Fig. 2.11 and in general.

Li⁺ concentration inside active material

As discussed in the previous sections, the liquid phase Li⁺ transport is strongly correlated to its intercalation/deintercalation inside the active material. Considering Li⁺ moving into a particle, it is clear that the rate of “Li” diffusion inside the solid following the charge transfer reaction (2.23) is a crucial determinant of the final capacity of a battery (Fig. 2.11).

To capture this effect, a LiCoO₂ particle located at a zone neighbouring the separator/positive electrode interface will be analyzed. This particle is marked with the box A in Fig. 2.13(a). The particles in this zone intuitively experience the maximum flux of Li⁺ through the surrounding liquid phase. Under different current rates *i.e.* -30 and -3 mA/cm^2 , calculations predict a significant variation in the build-up of “Li” inside a particle. This is shown in Fig. 2.13(b). Under high cell-current, “Li” accumulate to its maximum capacity only at the surface region, as its diffusion toward the centre of the particle is not fast enough in relation to the “Li” arriving at the surface through the charge transfer process. This difference in rate generates a high C_{Li}^{+s} gradient in the particle and results in poor particle utilization by means of the *leftover* unoccupied sites C_{\square}^{+s} . This can

be correlated back to the poor capacity predicted in Fig. 2.11 for high cell current. The situation much improves under the low current rate (-3 mA/cm^2) scenario, where “Li” diffusion rate inside the particle is close to the rate of “Li” arrival at the surface. This produces a rather uniform “Li” occupation in the particle with near maximum utilization of its capacity (Fig. 2.13(b)).

The discussion thus far has given important insights into the role played by the coupled dynamics of “Li” in the positive electrode particle. This analysis is further complicated by the location of the particle within the electrode as can be seen from the comparative study of “Li” occupation inside LiCoO_2 particles at the two extreme ends of the positive electrode. These two zones at $x = L_{neg} + L_{sep}$ and at $x = L$ are marked with boxes *A* and *B* in Fig. 2.13, respectively. Focusing on the “Li” occupation trend at high cell current (-30 mA/cm^2) exclusively (Fig. 2.13(c)), the first observation is that for both regions the incoming “Li” is predominantly localized in the surface region. The concentration decays consistently inward ending up with a trivial occupation density at the particle centre. Secondly, the surface concentration is maximized for particles neighbouring the separator, whereas particles near the current collector experience around $\sim 50\%$ occupation of the available sites near the surface (marked with “*Max concentration*” in the figure). This clearly establishes the presence of a negative concentration gradient of “Li” in the liquid phase at $|\eta| > 0$ during discharge within the positive electrode from separator towards current collector, caused by sluggish “Li” diffusion through the liquid. These predictions and analyses provide a strong justification for the application of porous and thinner electrodes in battery systems for high power, keeping in mind the possible loss of energy density due to an increase in the mass fraction of inactive components (current collector, separator, cell casing *etc.*).

While $\text{LiCoO}_2/\text{LiC}_6$ cell was used as case-study of galvanostatic discharge here, the same numerical framework may be applied to battery systems in general. These can include positive electrode materials such as LiFePO_4 , (Li et al., 2015 ; Smith, 2017 ; Srinivasan et Newman, 2004) $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (Wu et al., 2012) *etc.* Moreover, the governing equations and the boundary conditions of the model can be adapted to allow simulation of electrochemical methods such as cyclic voltammetry (Mei et al., 2017) and EIS. (Huang et al., 2006 ; Meyers et al., 2000) The numerical framework discussed here however, incorporates electrochemical processes only. Therefore, effects such as temperature, (Cai et White, 2011 ; Kupper et Bessler, 2017) particle size distribution, (Albertus et al., 2009 ; Thomas-Alyea, 2008) concentrated electrolyte theory (Doyle et al., 1996 ; Farkhondeh et al., 2014 ; Newman et Thomas-Alyea, 2004) and capacity fading from secondary reactions (Kupper et Bessler, 2017 ; Ramadass et al., 2003 ; Zhu et al., 2012), *etc.* are beyond the scope of this chapter. These may however be integrated into the framework by including the appropriate governing equations. The capacity of the final form, whether the present one or an extended framework depends on the the interest and needs of the user.

2.8 Conclusion

Despite the inherent complexity in modeling multiple electrochemical and physicochemical processes, numerical simulations can accurately depict Li-ion battery performances under the appropriate framework. Hence, it is used in the battery industry, to analyze the limiting factors in cell design like electrode thickness, active material mass loading, electrode porosity *etc.* By doing so, a great number of battery configurations can be tested in a short period of time to optimize battery performance in accordance to their intended application such as portable electronics or electric vehicles.(Danner et al., 2016 ; Doyle et al., 1996 ; Ramadesigan et al., 2010) In addition, simulations can be used to investigate parameter that are difficult to determine experimentally, such as the *in operando* electrolyte concentration gradient.(Farkhondeh et al., 2014 ; Masoudi et al., 2015 ; Nyman et al., 2010) Similarly, effects that occur over long timescale like battery decay over thousands of cycles *i.e.* multiple years can be simulated within a few weeks.(Delacourt et Safari, 2012 ; Ramadass et al., 2003) With continual improvement in Li-ion battery characterization along with availability in computing power, the accuracy and the range of effects that can be numerically simulated is bound to increase. Hence, numerical simulation will become a critical skill and tool in the field of Li-ion battery research, as we move to incorporate these devices in more wide spread applications, like storage of renewable energy, electric vehicles and energy recovery.

CHAPITRE III

ANCRAGE DU PEDOT SUR DES ÉLECTRODES DE Pt/Ir PAR LA CHIMIE DU DIAZONIUM

La chimie du diazonium est parmi les méthodes les plus employées pour la fonctionnalisation de surface. L'habileté à manipuler les propriétés de surfaces est inestimable dans tous les aspects de l'électrochimie, incluant les accumulateurs. Ce chapitre démontre la polyvalence du diazonium par la fonctionnalisation d'une surface de Pt/Ir, un alliage extrêmement stable chimiquement. Notamment, en améliorant l'adhésion du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) sur des électrodes destinées à être implanté dans le cerveau.

Contribution des auteurs

Ce chapitre a été adapté d'un article scientifique :

Chhin, D., Polcari, D., Guen, C. B.-L., Tomasello, G., Cicoira, F. et Schougaard, S. B. (2018). Diazonium-Based Anchoring of PEDOT on Pt/Ir Electrodes via Diazonium Chemistry. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (12), G3066-G3070. doi: 10.1149/2.0061812jes

Les auteurs ayant contribué à cet article sont : Danny Chhin, David Polcari, Côme Bodart-Le Guen, Gaia Tomasello, Fabio Cicoira et Steen B. Schougaard.

Danny Chhin

L'auteur principal a développé le concept, a effectué les synthèses des sels de diazonium, a optimisé la méthode de dépôt, a effectué les caractérisations et a rédigé le manuscrit.

David Polcari

Le premier co-auteur a planifié et effectué les tests d'adhésions des films. Il a préparé les figures qui s'y rattachent et a aussi participé à la rédaction du manuscrit.

Côme Bodart-Le Guen

Le deuxième co-auteur a contribué à l'optimisation des procédures électrochimiques et a effectué les procédures électrochimiques sur des microélectrodes

Gaia Tomasello

La troisième co-auteure a participé au développement du concept, a participé à l'optimisation de la méthode de dépôt et a participé aux caractérisations électrochimiques.

Fabio Cicoira

L'auteur correspondant a fourni les micro-électrodes, a participé à la discussion de résultats et à la révision du manuscrit.

Steen B. Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, participé à la discussion de résultats et à la révision du manuscrit.

3.1 Abstract

Conducting polymers, specifically poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), have recently been coated onto Pt/Ir electrodes intended for neural applications, such as deep brain stimulation (DBS). This modification reduces impedance, increases biocompatibility, and increases electrochemically active surface area. However, direct electropolymerization of PEDOT onto a metallic surface results in physically adsorbed films that suffer from poor adhesion, precluding their use in applications requiring *in vivo* functionality (i.e. DBS treatment). In this work, we propose a new attachment strategy, whereby PEDOT is covalently attached to an electrode surface through an intermediate phenylthiophene layer, deposited by electrochemical reduction of a diazonium salt. Our electrodes retain their electrochemical performance after more than 1000 redox cycles, whereas physically adsorbed films begin to delaminate after only 40 cycles. Additionally, covalently attached PEDOT maintained strong adhesion even after 10 minutes of ultrasonication (vs. 10 s for physically adsorbed films), confirming its suitability for long-term implantation in the brain. The simple two-step covalent attachment strategy proposed here is particularly useful for neural applications and could also be adapted to introduce other functionalities on the conducting surface.

3.2 Introduction

The advancement of medical science and technology has tremendously improved life expectancy and quality of life. Nevertheless, the increasing prevalence of neurological diseases is a growing concern, especially considering the limited effectiveness of drug and psychotherapy treatments.(Weaver et al., 2009) Deep brain stimulation (DBS) has shown promising results for the treatment of movement disorders, such as Parkinson's disease, dystonia, and essential tremor,(Benabid, 2003; Deuschl et al., 2006; Rodriguez-Oroz et al., 2005) and it is being expanded to other types of mental illness.(Aló et Holsheimer, 2002; Mayberg et al., 2005) DBS involves the stimulation of specific regions of the brain (e.g. sub-thalamus nucleus or Broadman Area 25 via electrical impulses(Butson et McIntyre, 2005; Group, 2001) and requires permanent surgical implantation of microelectrodes.(Mcintyre et al.) Platinum/iridium (Pt/Ir) electrodes have become the gold standard for DBS, as they exhibit excellent electrical conductivity, mechanical strength, and long-term electrochemical stability, in addition to greater resistance to fouling compared to other materials.(Andrews, 2003; Geddes et Roeder, 2003; Gimsa et al., 2005; Petrossians et al., 2016) Current efforts are focused on improving these electrodes using conducting polymer coatings such as poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).(Fattahi et al., 2014; R. A. Green et al., 2008; R. Green et Abidian, 2015; Wellman et al., 2017) The addition of a PEDOT layer is expected to increase electrochemical performance (e.g. higher surface area and improved impedance), which would lead to enhanced electrical stimulation and decreased battery usage. Furthermore, the PEDOT layer serves as a soft organic interface that greatly improves the biocompatibility of the Pt/Ir electrode within the brain.(Fattahi et al., 2014; R. Green et Abidian, 2015; Ludwig et al., 2006) Unfortunately, common polymer deposition techniques such as spin coating are not well suited to microelectrodes geometries. Similarly, in the case of direct electropolymerization on metal surfaces, there are only weak physical interactions

between the metallic and polymer surfaces (i.e. physisorption), which lead to rapid delamination of the PEDOT film.(R. A. Green et al., 2008; Ludwig et al., 2006) These issues have been partially addressed through improving the adhesion of the conducting polymer coating via the addition of functional groups (Wei et al., 2015) or nanopatterning of the electrode surface.(Boehler et al., 2017; R. A. Green et al., 2012; Pranti et al., 2017) While these approaches improve PEDOT adsorption, chemical bonding would be preferable for DBS electrodes, which must be robust and remain active for many years. Covalent modification of conducting surfaces using diazonium chemistry has been thoroughly explored since their introduction by the Pinson research group.(Allongue et al., 1997; Bélanger et Pinson, 2011; Pinson et Podvorica, 2005)

However, the majority of this work was performed on carbon surfaces, and there has been much fewer reports of successful diazonium salt grafting on noble metals.(Adenier et al., 2001; Bernard et al., 2003; Ouyang et al., 2017) Herein, we propose the covalent attachment of PEDOT onto Pt and Pt/Ir electrodes using a two-step process, consisting of grafting of (4-thien-2-yl) diazonium salt onto the electrode using electrochemical reduction, followed by electropolymerization of PEDOT (Fig. 3.1). The electrode surface coverage is measured using the redox chemistry of ferrocene. The adhesion strength and stability of the PEDOT films with or without the grafted thienyl-derivative layer is evaluated using electrochemical cyclic voltammetry (CV) stress tests and ultrasonication.

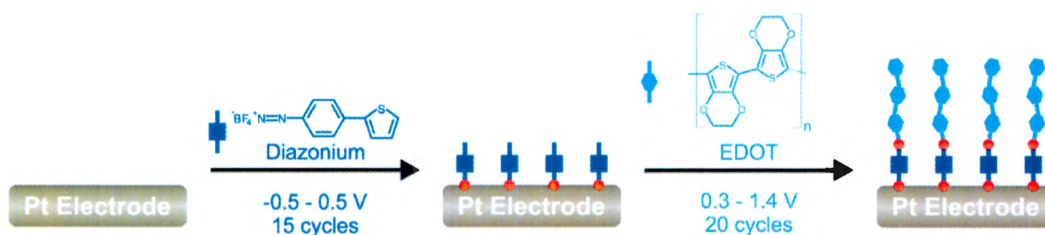


Figure 3.1 Two-step process for covalent attachment of PEDOT on a Pt/Ir electrode. Grafting of the diazonium salt onto the Pt electrode surface, followed by polymerization of EDOT initiated on the thiophene moiety of the grafted layer.

3.3 Experimental section

3.3.1 Materials and Reagents

All chemicals and solvents were ACS grade and used as received unless specified. 2-thiopheneboronic acid, 4-bromoaniline and tetrakis(triphenylphosphine) palladium (stored under Ar) were purchased from AK Scientific (Union City, USA). 3,4-ethylenedioxythiophene, tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄) and sodium nitrite were purchased from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada). Tetrafluoroboric acid (50%) were purchased from Alfa Aesar (Tewksbury, USA). Pt disk macroelectrodes were purchased from BASi (1.6 mm; Lafayette, USA) or CH Instruments (2 mm; Austin, USA). Pt/Ir microelectrodes were purchased from WPI Inc (PTM23B05; Sarasota, USA).

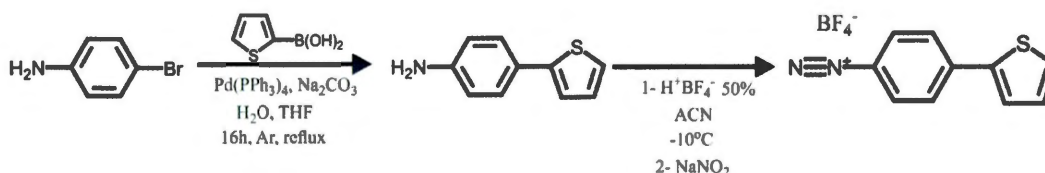


Figure 3.2 Synthesis of (4-thien-2-yl) aniline and (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt.

3.3.2 Thienyl aniline and diazonium salt synthesis

(4-thien-2-yl)aniline was synthesized according to previously reported procedures (Fig. 3.2). (Swords *et al.*, 2016) Briefly, 75 mL THF/Water (4:1 v/v) in a 250 mL three-neck flask was deoxygenized with argon for 1 h. Then, 4-iodoaniline (3.81 g, 17.4 mmol), thienylboronic acid (2.61 g, 20.4 mmol), sodium carbonate (19 g, 170 mmol) and tetrakis (triphenylphosphine) palladium (200 mg, 0.17 mmol) were added sequentially under argon. The reaction was stirred under reflux and argon for 16 h. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂ and the organic phase was dried with MgSO₄. After removal of the solvent, a brown liquid was purified by flash chromatography, hexane/ethyl acetate (8:1), producing an orange liquid, which was recrystallized in ethanol/water (1:1) to produce white crystals in a 61% yield. ¹H NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 7.42 (d, 2H, J = 6 Hz), 7.16 (dd, 2H, J = 6 Hz), 7.03 (t, 1H, J = 6 Hz), 6.70 (d, 2H, J = 9 Hz), 3.73 (s, 2H). (Fig. 3.10)

Diazotization of (4-thien-2-yl)aniline was performed according to previously reported procedures (Fig. 3.2). (Hermans *et al.*, 2006) Tetrafluoroboric acid 50% (124 μL, 1 mmol) was added to (4-thien-2-yl) aniline (175 mg, 1 mmol) with dropwise addition of acetonitrile until dissolution. The solution was then cooled to -5 °C. An aqueous solution of saturated sodium nitrite (69 mg, 1 mmol) was added dropwise to the (4-thien-2-yl) aniline solution. The resulting suspension was filtered and was rinsed with cold ether. ¹H NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 8.52 (d, 2H, J = 4.5 Hz), 8.15 (d, 2H, J = 4.5 Hz), 7.94 (d, 1H, J = 3 Hz), 7.90 (d, 1H, J = 3 Hz), 7.24 (t, 1H, J=4.5 Hz). (Fig. 3.11)

3.3.3 Electrochemical Measurements and Electropolymerization of PEDOT

Electrochemical measurements were performed using a Bio-Logic VMP3 multi-channel potentiostat. Potentials were recorded relative to a saturated Ag/AgCl

reference electrode in a three-electrode setup using stainless steel mesh or Pt wire (0.5 mm) counter electrode.

Pt disk macroelectrodes were manually polished using 0.05 μm alumina on a microcloth (Buehler, Binghamton, USA) and rinsed with deionised water and acetonitrile. All solutions for cyclic voltammetry (CV) were prepared using 100 mM LiClO_4 in acetonitrile with no degassing and all CV measurements were performed at a scan rate of 0.1 V s^{-1} . Diazonium reduction was performed using CV (15 cycles, -0.5 to 0.5 V , 0.1 V s^{-1}) in a 5 mM solution of (4-thien-2-yl) diazonium salt. PEDOT electropolymerization was obtained from a 5 mM EDOT solution using CV (20 cycles, 0.3 to 1.4 V , 0.1 V s^{-1}). Surface coverage investigations were performed using a 5 mM ferrocene solution.

Pt/Ir microelectrodes were coated and characterized using the same parameters as for macroelectrodes, except for only 10 PEDOT polymerization cycles and the use of TBABF_4 as an electrolyte instead of LiClO_4 .

3.3.4 Adhesion Tests

The adhesion of PEDOT films was investigated using electrochemical stress tests and ultrasonication. For electrochemical stress tests, electrodes were immersed in phosphate-buffered saline (PBS, 0.1 M, pH 7.2) and subjected to 1000 stress cycles using CV (-0.6 to 0.6 V , 0.1 V s^{-1}). *In situ* images of the electrode surface were acquired every 10 cycles using an inverted optical microscope (Electrochemical Probe Scanner 3, Heka Elektronik, Lambrecht, Germany). For ultrasonication, electrodes were immersed in deionized water for up to 10 min in a Branson 2510 Ultrasonic Cleaner (70W). Images of the electrode surface were obtained using a customized Axio Vert.A1 inverted microscope (Zeiss, Oberkochen, Germany)

3.4 Results and discussions

3.4.1 Diazonium Grafting

The electrochemical grafting of diazonium salt on Pt disk macroelectrodes was performed using cyclic voltammetry (Fig. 3.3). The voltammogram shows a broad irreversible reduction peak during the first cycle, centered at approximately -0.15 V vs. Ag/AgCl. This irreversible peak corresponds to formation of a radical, which reacts with the electrode surface to form a covalent metal-carbon bond. (Adenier *et al.*, 2001 ; Allongue *et al.*, 1997 ; Bernard *et al.*, 2003) During subsequent cycles, this reduction peak is no longer observed, indicating the formation of a semi-permeable layer on the electrode surface i.e. the grafted diazonium salt forming a thin phenylthiophene film.

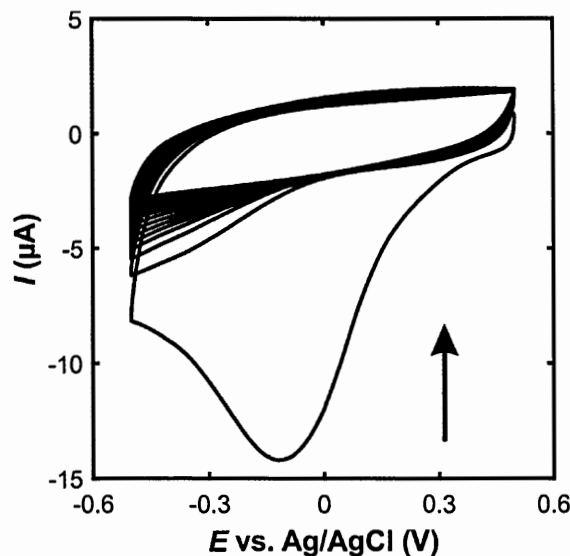


Figure 3.3 Electrochemical grafting of diazonium salt onto a Pt disk macroelectrode. CVs were performed in 5 mM (4-thien-2-yl) diazonium salt in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (15 cycles, -0.5 to 0.5 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. The arrow indicates the direction of subsequent cycles.

The surface coverage of the semi-permeable layer was further investigated using ferrocene (Fc), a redox mediator with well-defined reversible peaks. The electrochemical response of the disk macroelectrodes was measured before (Pt) and after (Pt/Diazo) diazonium grafting (Fig. 3.4). The modified electrode (henceforth named Pt/Diazo) shows a substantial decrease of the redox current compared to the bare Pt, thereby confirming the presence of a film on the electrode surface (Fig. 3.4A). Nevertheless, a small redox wave can still be detected on the magnified CV (Fig. 3.4B), demonstrating that the grafted film is still slightly permeable to ferrocene molecules. The semi-permeable film allows for the oxidation of the thiophene moiety and initiation of the electropolymerization of PEDOT.

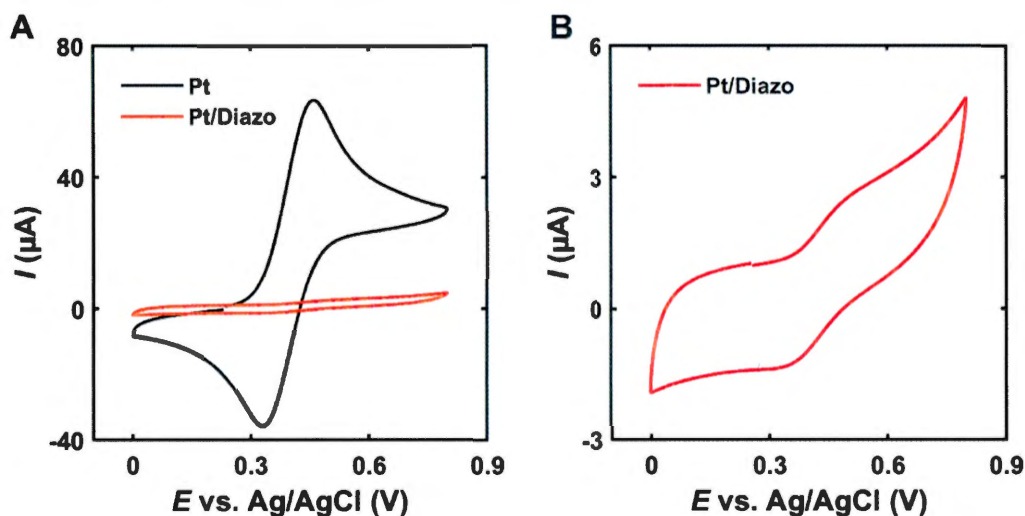


Figure 3.4 Characterization of the electrode surface after diazonium salt grafting. CVs were performed in 5 mM ferrocene in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (0 to 0.8 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl. A) Ferrocene redox chemistry on bare Pt (black) vs Pt/Diazo electrode (red). B) Magnification of the Pt/Diazo electrode response.

3.4.2 Polymerization of PEDOT

After confirming the grafting of the diazonium layer, we carried out electropolymerization of PEDOT on the Pt/Diazo electrode. Despite the presence of the semi-permeable diazonium layer, the polymerization occurs readily and behaves similarly to PEDOT polymerization on a bare electrode surface (Fig. 3.5). Using positive potentials, an irreversible oxidation peak appears at approximately 1.2 V, corresponding to the oxidation of the thiophene units covalently anchored to the electrode surface, followed by initiation of polymerization of the EDOT monomer in solution. Subsequent scans show an increase in current density for this peak, as the PEDOT film grows thicker and its electrochemical surface area increases.

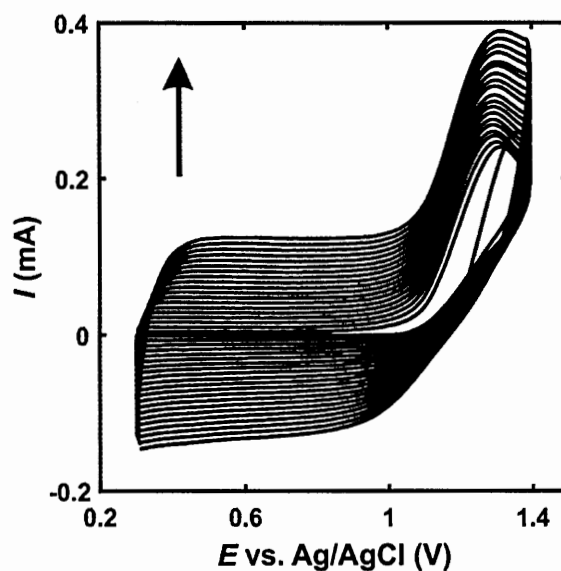


Figure 3.5 Electropolymerization of PEDOT onto Pt/Diazo macroelectrode. CVs were performed in 5 mM EDOT in 100 mM LiClO₄ in acetonitrile (20 cycles, 0.3 to 1.4 V, 0.1 V s⁻¹) Potentials are reported *vs* saturated Ag/AgCl. The arrow indicates the increase in current of subsequent cycles.

3.4.3 PEDOT Adhesion

In order to evaluate the adhesion of the PEDOT films, Pt/PEDOT (i.e. physically adsorbed) and Pt/Diazo/PEDOT electrodes were subjected to two tests: electrochemical stress and ultrasonication.

During repeated oxidation/reduction cycles, conducting polymers maintain charge neutrality by uptake or release of ions and solvent, resulting in substantial volume change and thus physical stress.(Smela Elisabeth et Gadegaard Nikolaj, 1999) Pt/PEDOT and Pt/Diazo/PEDOT electrodes were subjected to extensive voltammetric cycling in PBS. This electrochemical stress test is an accelerated analogue to the working environment of implanted neural electrodes. The adhesion of the PEDOT film on each electrode was measured *in situ* using an inverted optical microscope (Fig. 3.6). The physically adsorbed PEDOT films (Pt/PEDOT) begin to delaminate after 40 cycles, and all tested electrodes were completely delaminated before 200 cycles (n = 5). Unlike the work of Boehler and coworkers,(Boehler *et al.*, 2017) there was no apparent damage to the films before delamination, which may be due to the use of a different counter ion for polymerization i.e. PSS vs perchlorate. In the case of covalently attached films (Pt/Diazo/PEDOT), all seven tested electrodes maintained their initial morphology beyond 1000 cycles. This comparison clearly demonstrates the improved adhesion properties resulting from the covalent attachment of the PEDOT films on the Pt electrode.

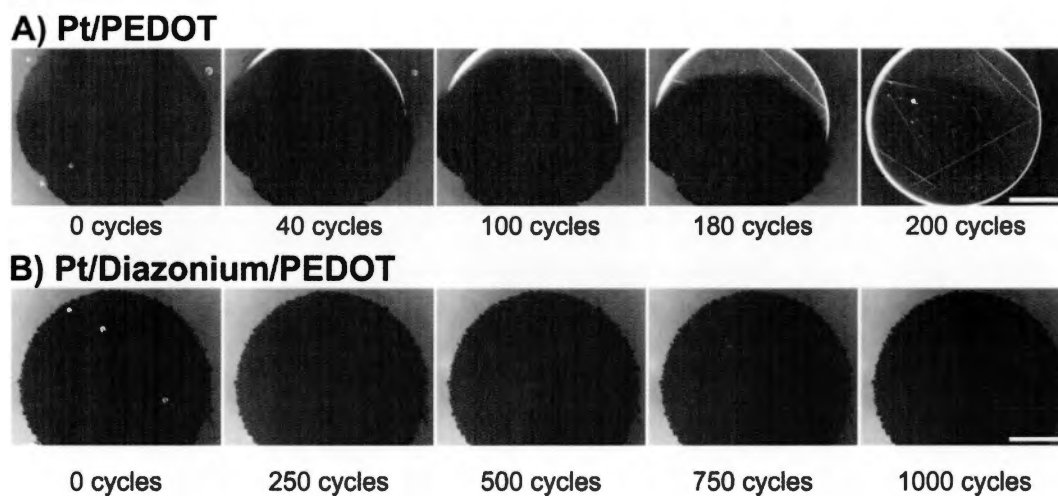


Figure 3.6 Optical micrographs of PEDOT film during electrochemical stress test. A) Pt/PEDOT B) Pt/Diazonium/PEDOT. Scale bars represent 0.5 mm. CVs were performed in PBS solution (1000 cycles, -0.6 to 0.6 V, 0.1 V s $^{-1}$). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

Beyond their morphology, Pt/Diazo/PEDOT electrodes also maintained their electrochemical performance, showing only a 20% decrease in current density after 1000 cycles (Fig. 3.7).

In addition to the improved adhesion on metal, demonstrated by electrochemical stress testing, conducting polymer coatings for implanted neural electrodes need to show long lifetime. Therefore, Pt/PEDOT and Pt/Diazo/PEDOT electrodes were subjected to ultrasonication, i.e. a much harsher aging test, to determine their long-term viability (Fig. 3.8 A-B). As expected, physically adsorbed films (Pt/PEDOT) completely delaminated after 10 s (Fig. 3.8A). However, (Pt/Diazo/PEDOT) withstood ultrasonication for more than 10 min with no apparent damage (Fig. 3.8B). Furthermore, similar to the results of the electrochemical stress testing, Pt/Diazo/PEDOT electrodes maintained their electrochemical performance after 15 min of ultrasonication (Fig. 3.8C). Considering that they could survive this extremely

harsh environment, covalently attached PEDOT films are mechanically and electrochemically viable for long-term implantation.

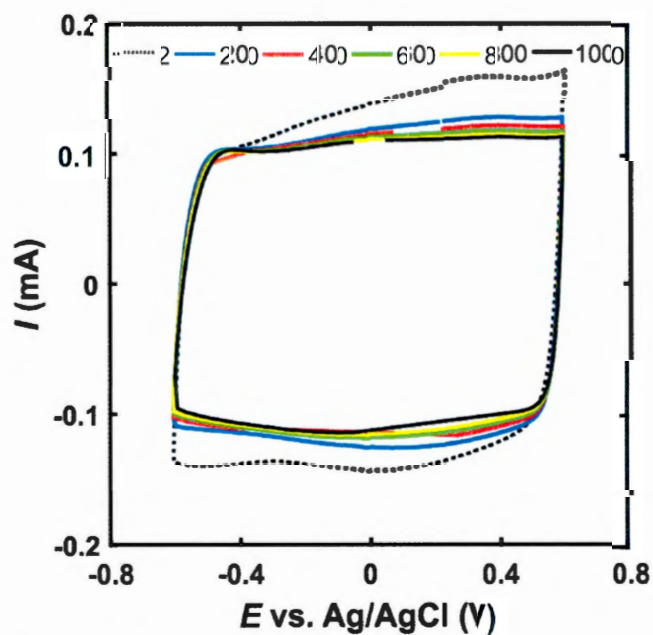


Figure 3.7 Electrochemical performance of Pt/Diazo/PEDOT electrode during electrochemical stress test (cycle 2, 200, 400, 600, 800, and 1000). CVs were performed in PBS solution (-0.6 to 0.6 V, 0.1 V s^{-1}). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

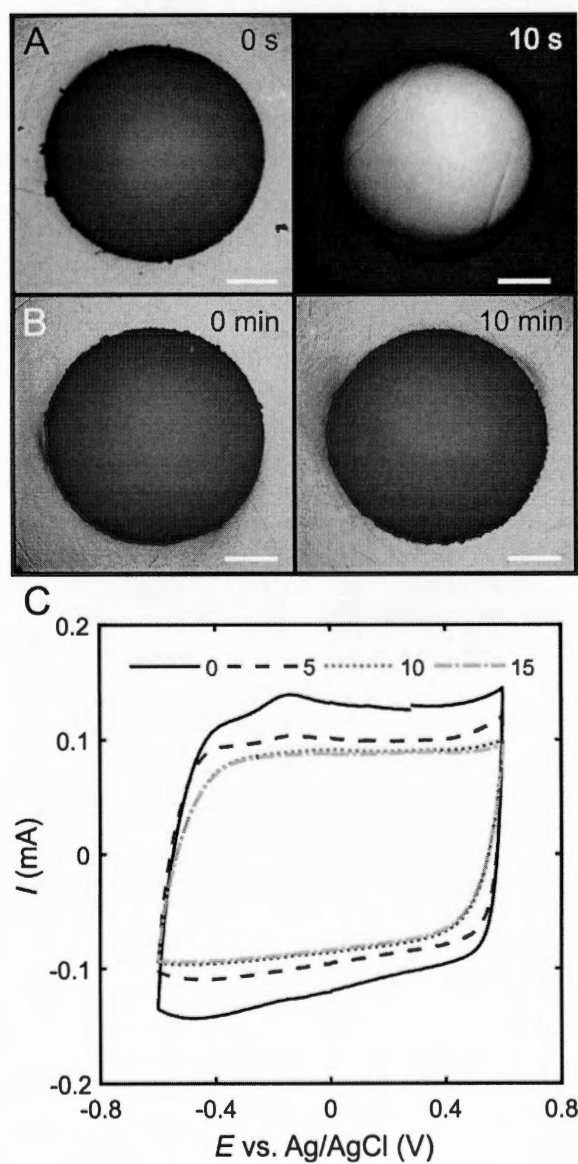


Figure 3.8 Effect of ultrasonication on PEDOT films. Optical micrographs of PEDOT coating after ultrasonication. A) Pt/PEDOT and B) Pt/Diazo/PEDOT. C) Electrochemical performance of Pt/Diazo/PEDOT electrode before (0 min) and after sonication (5, 10, 15 min). CVs were performed in PBS solution (-0.6 to 0.6 V, 0.1 V s^{-1}). Scale bars represent 0.5 mm. Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

3.4.4 Application to Neural Microelectrodes

Having confirmed the substantially improved adhesion and stability of covalently attached PEDOT films on Pt disk macroelectrodes, the two-step process was applied to the fabrication of microelectrodes destined for brain implantation. These commercially available conical microelectrodes consisted of a Pt/Ir core surrounded by a parylene insulating layer. Despite large differences in electrode geometry (disk vs. conical), dimensions (2 mm vs. 1-2 μm diameter), and composition (Pt vs. Pt/Ir), the covalent attachment of PEDOT using an intermediate diazonium layer was also successful on these microelectrodes (Fig. 3.9). Similar to the results on the large Pt macroelectrode, covalently attached PEDOT withstood aggressive sonication, unlike physically adsorbed PEDOT. It should be noted that during electropolymerization, the growth of the PEDOT layer seems to extend beyond the Pt/Ir tip, over the parylene insulating layer. This may be due to the use of organic solvent for diazonium salt grafting and electropolymerization, which could cause a swelling of the thin insulating parylene layer, resulting in a relatively poor insulation. Nevertheless, after only 1 min of sonication, the physically-adsorbed PEDOT film completely delaminated from the Pt/Ir tip (Fig. 3.9, bottom left panel), while the covalently attached PEDOT remained on the microelectrode tip after more than 10 minutes of sonication, although part of the deposited polymer was removed. Consequently, the proposed diazonium attachment strategy was successful at both the macro and microscale. Equivalent electrochemistry data for microelectrodes is included in supporting information (Fig. 3.12 and 3.14).

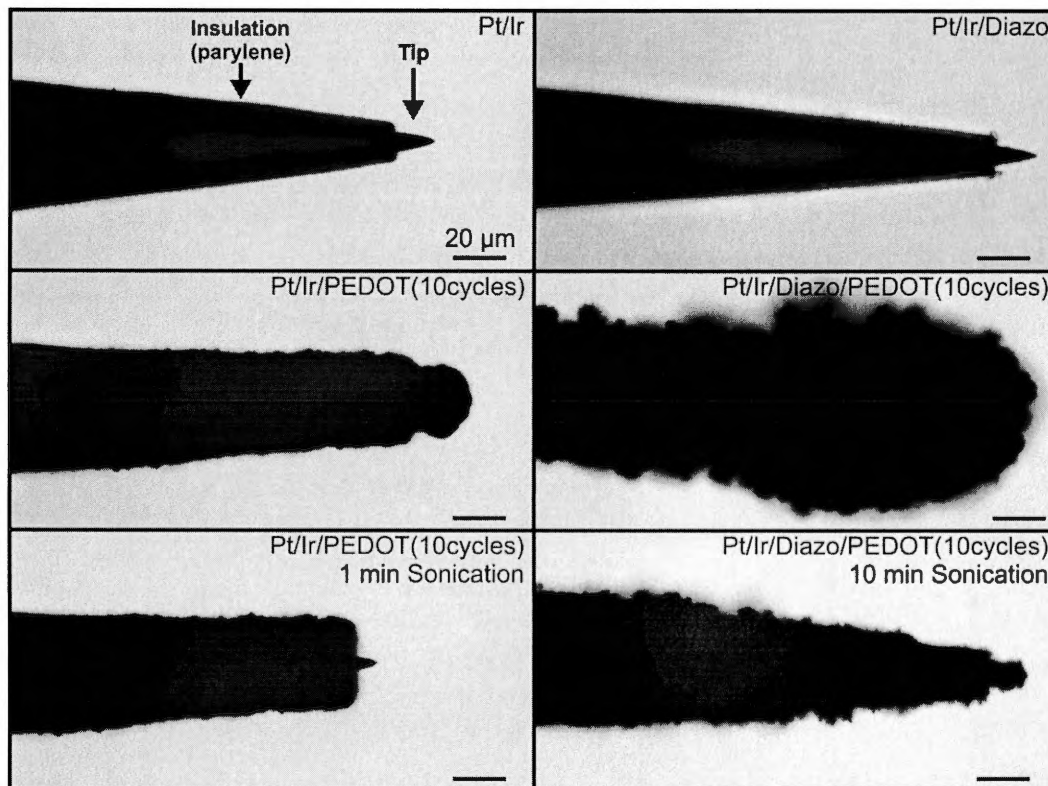


Figure 3.9 Optical micrographs of neural microelectrodes before polymerization, after polymerization, and after sonication. The left panel shows a Pt/Ir/PEDOT microelectrode, while the right panel shows a Pt/Ir/Diazo/PEDOT microelectrode. Scale bars represent 20 μm .

3.5 Conclusions

We have shown that a PEDOT film can be covalently attached to a Pt or Pt/Ir electrode surface by depositing an intermediate layer of phenylthiophene using diazonium salt reduction. Covalently attached PEDOT showed superior adhesion properties compared

to physically adsorbed PEDOT, withstanding over 1000 cycles of CV and 10 min of ultrasonication without losing any significant electrochemical performance. This new electrode architecture will be particularly useful for applications requiring long-term stability, such as DBS. This simple two-step attachment strategy can be readily adapted to different surface functionalization of Pt and Pt/Ir, given the wide variety of diazonium salts already available.

3.6 Acknowledgment

Funding for this project was provided by grants NSERC Discovery (F. C. and S. B. S) and FRQNT Équipe (F.C. and S. B. S.) The authors thank Professor Janine Mauzeroll (McGill University) for use of her SECM and sonication system and Professor Daniel Bélanger (University of Québec at Montreal) for fruitful discussion.

3.7 Supporting Information

¹H NMR spectra of (4-thien-2-yl) aniline and its diazonium salt derivative.
Electrochemical grafting of diazonium salt onto a Pt/Ir microelectrode.
Characterization of diazonium surface coverage on Pt/Ir/Diazo microelectrode.
Electropolymerization of PEDOT onto Pt/Ir/Diazo microelectrode.

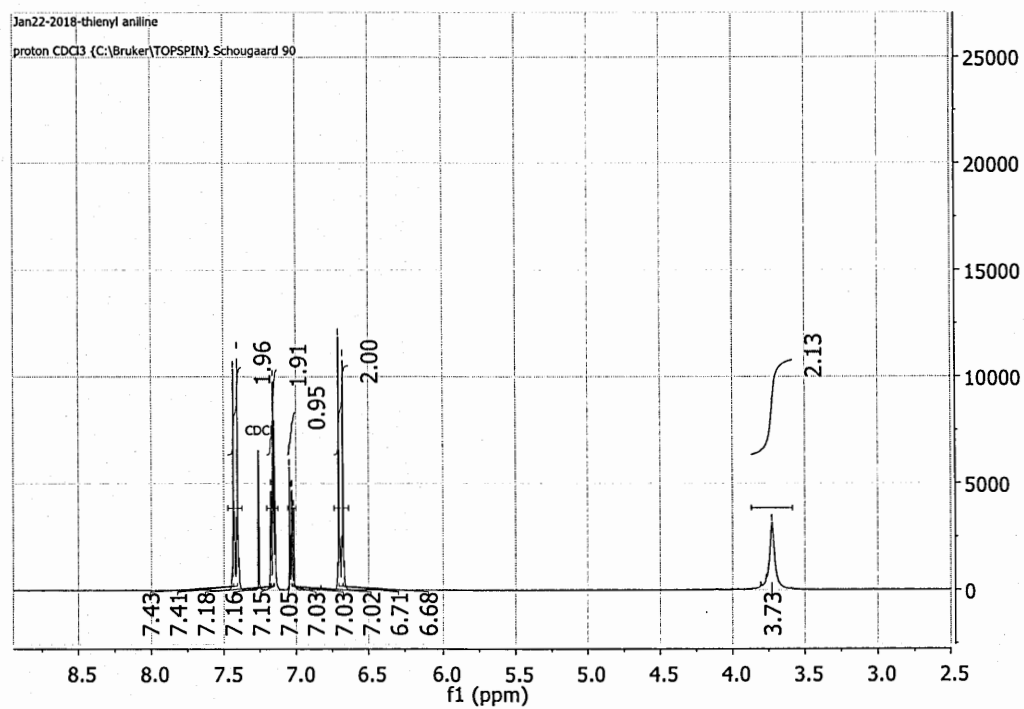
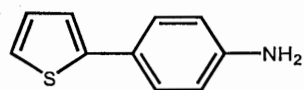
3.7.1 ^1H NMR spectra of compounds

Figure 3.10 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of (4-thien-2-yl) aniline

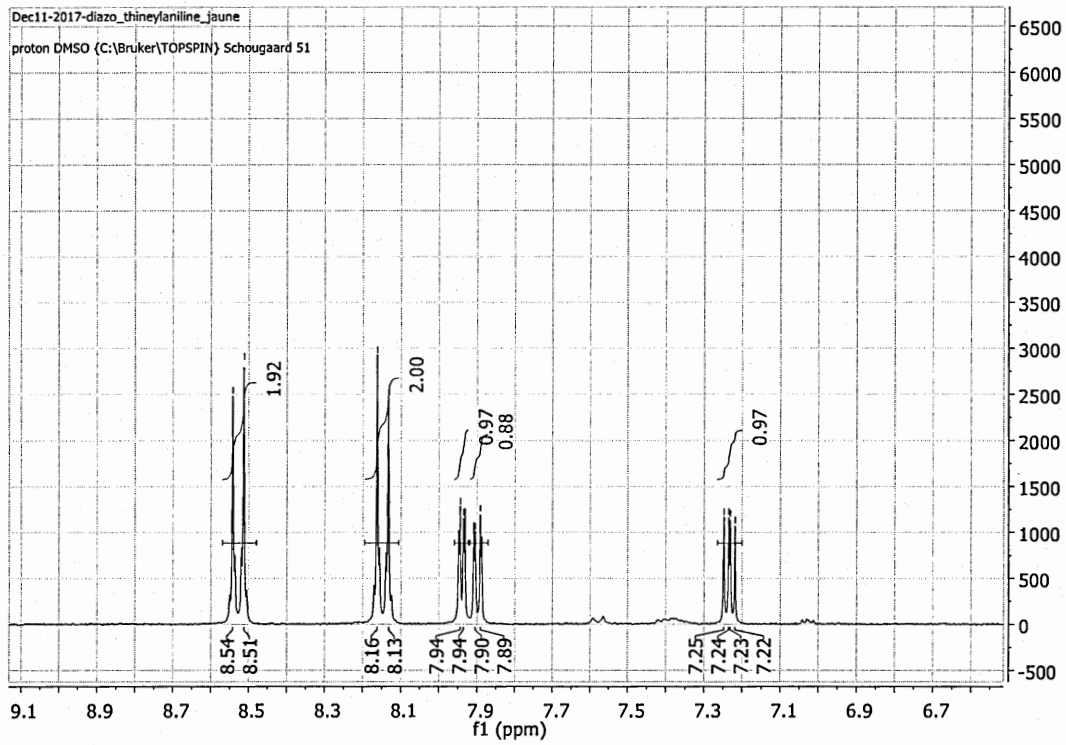
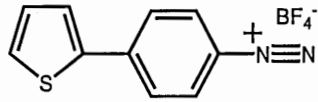


Figure 3.11 ¹H NMR spectra (DMSO d₆, Bruker 300 MHz) of (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt derivative

3.7.2 Diazonium strategy applied to microelectrodes

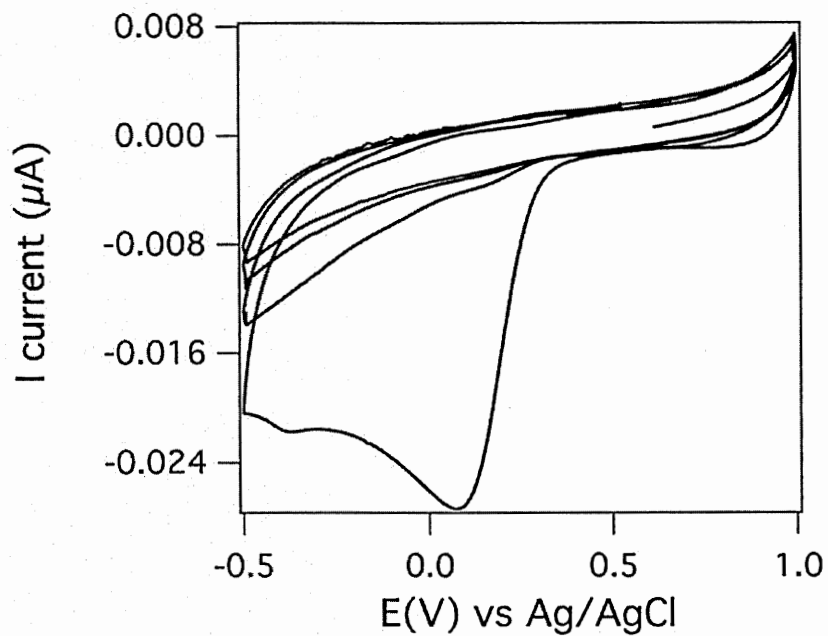


Figure 3.12 Electrochemical grafting of diazonium salt onto a Pt/Ir microelectrode. CVs were performed in 5 mM (4-thien-2-yl) aniline diazonium salt in 100 mM TBABF₄ in acetonitrile (5 cycles, -0.5 to 1 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

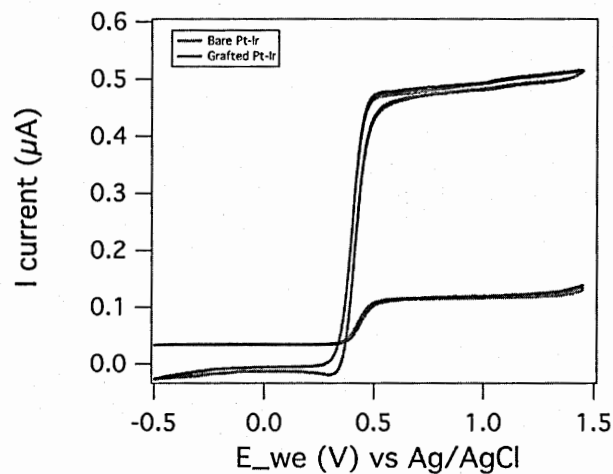


Figure 3.13 Characterization of diazonium surface coverage on Pt/Ir/Diazo microelectrode. CVs were performed in 5 mM ferrocene in 100 mM TBABF₄ in acetonitrile (-0.5 to 1.5 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

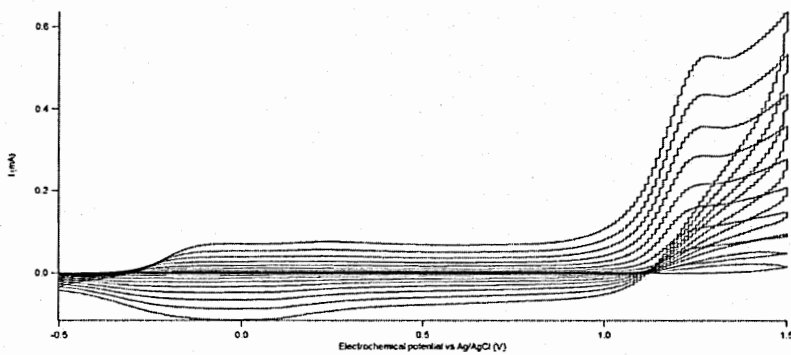


Figure 3.14 Electropolymerization of PEDOT onto Pt/Ir/Diazo microelectrode. CVs were performed in 5 mM EDOT in 100 mM TBABF₄ in acetonitrile (20 cycles, 0.3 to 1.4 V, 0.1 V s⁻¹). Potentials are reported vs saturated Ag/AgCl.

CHAPITRE IV

ÉLECTRODE À BASE DE COMPOSÉ RÉDOX ORGANIQUE GREFFÉ À UN POLYMÈRE CONDUCTEUR

La polymérisation de composé rédox organique est la voie la plus commune pour prévenir leur dissolution dans l'électrolyte, mais la conductivité électronique reste problématique. En absence d'un moyen efficace pour disperser un agent conducteur, la composition typique d'une électrode contient moins de 50 % de matériau actif. Le greffage d'un composé rédox organique à la charpente d'un polymère conducteur assure une distribution homogène des électrons à l'échelle moléculaire. Il est alors possible de mettre à profit la densité d'énergie d'un composé rédox organique en exploitant la conductivité et l'insolubilité d'un PC. Ce chapitre présente mes travaux sur la combinaison de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) avec des unités de p-diméthoxybenzène.

Contribution des auteurs

Les auteurs ayant contribué à ce chapitre sont : Danny Chhin et Steen Schougaard

Danny Chhin

Le premier auteur a réalisé toutes les expériences et a écrit ce chapitre.

Steen Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé cette étude et révisé le manuscrit.

4.1 Introduction

Despite considerable progress in the field of lithium-ion batteries in the last 25 years, the cathode active material is still heavily reliant on cobalt layered structures. Due to the electrification of transport and the need to store electricity from renewable energy sources, there is a massive growth in lithium-ion batteries consumption. Thus, the usage of cobalt cannot be sustainable, hence the interest in renewable organic sourced materials. However, organically based electrodes suffer from lower energy density, compared to their inorganic counterparts. The poor conductivity of redox-active molecules and their solubility in common organic electrolyte severely limit the loading of active material, *i.e.*, the addition of carbon in electrode formulation and a high molecular weight from polymer backbone to prevent dissolution in battery electrolyte. Both problems can be addressed by polymerizing through a conjugated backbone.

The concept has been proven through grafting of quinone,(Emanuelsson *et al.*, 2017 ; Karlsson *et al.*, 2014 ; Sterby *et al.*, 2017 ; Yamamoto et Etori, 1995) radical nitroxide,(Casado *et al.*, 2016) ferrocene (Park *et al.*, 2007) and several aromatic p-type compounds (Conte *et al.*, 2013 ; Shen *et al.*, 2017) on either Polypyrrole or PEDOT backbone. However, the performances from redox-active conducting polymer (RACP) have been below expectations, especially compared to the effort spent on synthesis. The conductivity and insolubility gains are mostly offset by the loss in capacity due to the high molecular mass of conducting polymer relative to a non-conjugated backbone.

Furthermore, the number of suitable redox pendant moiety is quite limited. Effectively, conducting polymer electronic conductivity is inherently tied to their oxidation state. Thus, to fully benefit from the increased conductivity, the pendant moiety redox potentials need to be within the conducting polymer oxidation window.(Emanuelsson

et al., 2017 ; Segura *et al.*, 2006) This precludes a vast number of n-type redox active compounds as they usually have a low redox potential.

On the other hand, p-type aromatics have sufficiently high potential. However, their oxidation into the radical cation state can interfere with the polymerization of the monomer.(Conte *et al.*, 2013) The use of a longer linker to mitigate interaction between the pendant redox unit and the conducting polymer has proven to be effective but at the cost of energy density due to a molecular weight increase of the RACP.(Conte *et al.*, 2013 ; Karlsson *et al.*, 2015) The ideal case would be to use a p-type compound with a redox potential above the polymerization potential of the conducting polymer. However, they are very few stable p-type compounds with a redox potential above 4 V vs Li/Li⁺. (Buhmester *et al.*, 2005 ; Han *et al.*, 2009 ; Polcari *et al.*, 2016) Considering the difficulty in synthesis, the moderate gain in energy density and few effective redox pendant moieties available, it is not surprising that there have been very few reports of successful RACP.

To improve upon the design of RACP and make them more attractive, we propose grafting multiple redox pendant moieties per monomer to increase the energy density significantly (Fig. 4.1). As the first step to demonstrate this concept, requires proof that two redox-active moieties per monomer can be fully or almost fully utilized. Herein, we describe the synthesis and electrochemical characterization of an EDOT monomer with two p-dimethoxybenzene p(DMB) attached as a pendant moiety.

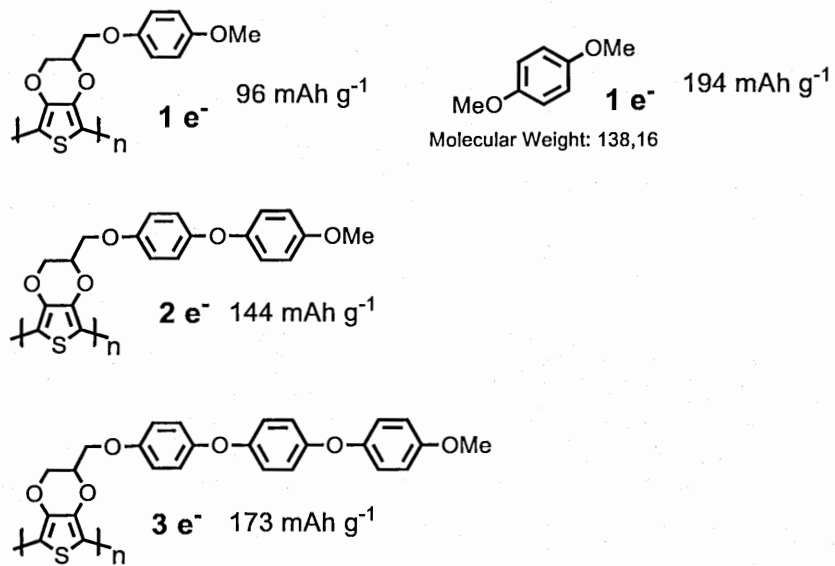


Figure 4.1 PEDOT and p-dimethoxybenzene (pDMB) p-type moiety based RACP example to illustrate possible capacity gain. The capacity contribution from the PEDOT backbone was neglected.

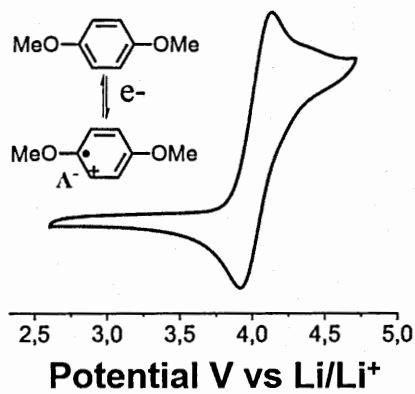


Figure 4.2 p-dimethoxybenzene (pDMB)

4.2 Discussion and results

4.2.1 Synthesis

PEDOT is known to be among the most stable conducting polymer backbones for RACP because it can be functionalized the furthest away from its polymerization site.(Conte *et al.*, 2013) Whereas pDMB was chosen because of its high energy density, high redox potential and flexible synthesis pathway to graft on PEDOT (Fig. 4.2).

Among the common pathway for EDOT functionalization, EDOT-C₄-Br was chosen here since a pendant moiety can be attached via a simple Williamson etherification (Fig. 4.3).

To prepare the pendant moiety, first, 1,3-dibromopropane was selectively monoalkylated with 1,4-methoxyphenol by using an excess of 1,3-dibromopropane (Fig. 4.4). Followed by alkylation with 1,4-iodophenol to obtain 1-[2-(4-Iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene which can be hydroxylated (Thakur et Sekar, 2011) afterward for tethering to EDOT-C₄-Br.

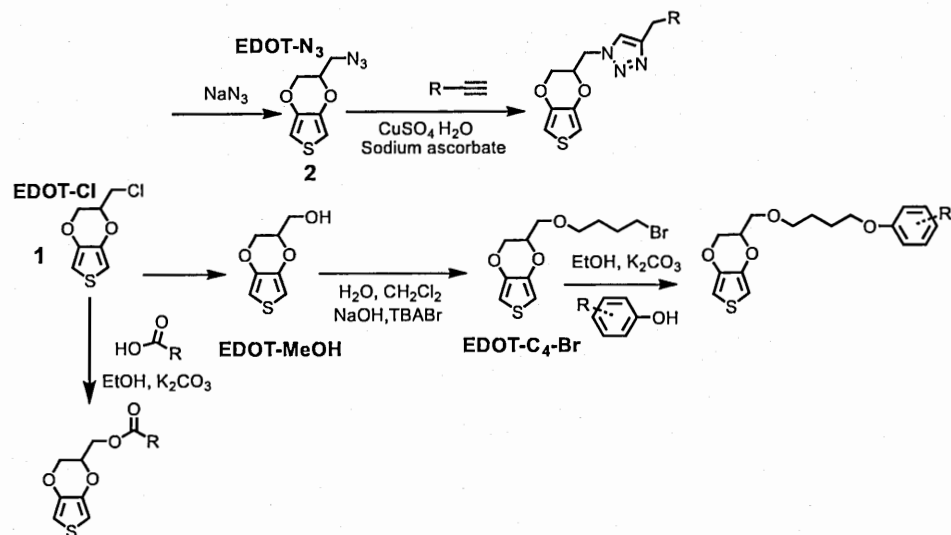


Figure 4.3 Common pathway for EDOT functionalization(Otero *et al.*, 2015 ; Scavetta *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2014)

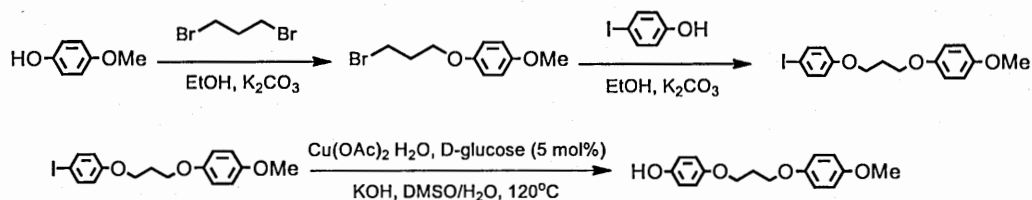
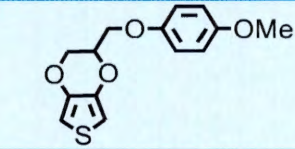
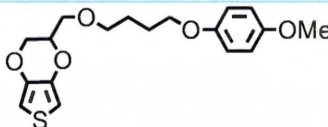
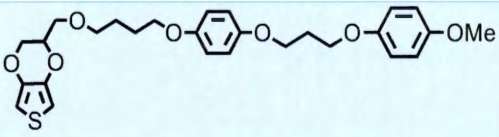


Figure 4.4 Synthesis scheme of 1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene

4.2.2 Electrochemistry

To serve as a comparison, monomers with only one pDMB grafted were also synthesized (Table 4.1). The monomers were then electropolymerized by cyclic voltammetry in a glovebox. All RACP electropolymerized without any apparent issue, despite the presence of a pendant moiety on the monomer. The voltammogram shows a typical monomer oxidation peak with an onset potential $\sim 4,05$ V vs Li/Li⁺ and then an increase in current density at each cycle (Fig. 4.5A).

Tableau 4.1 Chemical structure of the synthesized monomer

Monomer structure	Name
	EDOT-C ₀ -pDMB
	EDOT-C ₄ -pDMB
	EDOT-C ₄ -(pDMB) ₂

There are significant differences in the PEDOT backbone pseudo-capacitive current response from each polymer (Fig. 4.5B). This can be indicative of structural changes in CP such as conjugation length or conformation through the influence of the attached pendant moiety. The presence of a redox peak when the films are cycled up to 4.3 V vs Li/Li⁺ clearly shows that pDMB moieties have been successfully grafted on PEDOT (Fig. 4.5B). However, the redox behavior of pDMB is not stable, there are significant changes in the electrochemistry over cycling. On the 1st cycle, there is almost no reductive current, but with subsequent cycling the reduction peak grows (Fig. 4.6). This is typical of the “breaking in” effect, where the electrolyte infiltrates the film structure to access more redox sites. But there is also the emergence of another redox peak centered at ~3.8 V vs Li/Li⁺ with continued cycling. The effect is even more apparent when the film is cycled to a higher potential (4.5 V vs Li/Li⁺) (Fig. 4.6). This curious redox behavior applies to all three RACP and the length of the linker nor the presence of two pDMB units seems to have any visible effect. In presence of such unpredictable redox response it was not possible to correctly evaluate the capacity of the synthesized RACP and confirm the redox activity of the second pDMB moiety. In light of these

results, a more stable redox unit is needed to test the concept of multiple redox units per monomer.

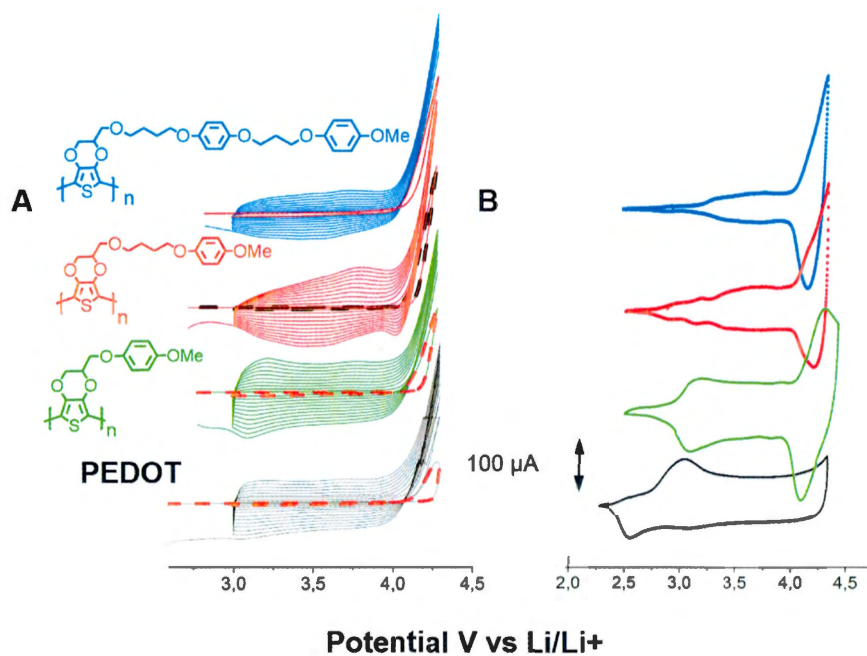


Figure 4.5 A- electropolymerisation from a 5 mM solution in 0.1 M LiClO₄ EC/DMC on a GC electrode by CV (0.1 V s⁻¹, 10 cycles), red lines represent the 1st cycle. B- film characterisation by CV (0.1 V s⁻¹, 0.1 M LiClO₄ EC/DMC (50:50, m/m)) (10th cycle shown)

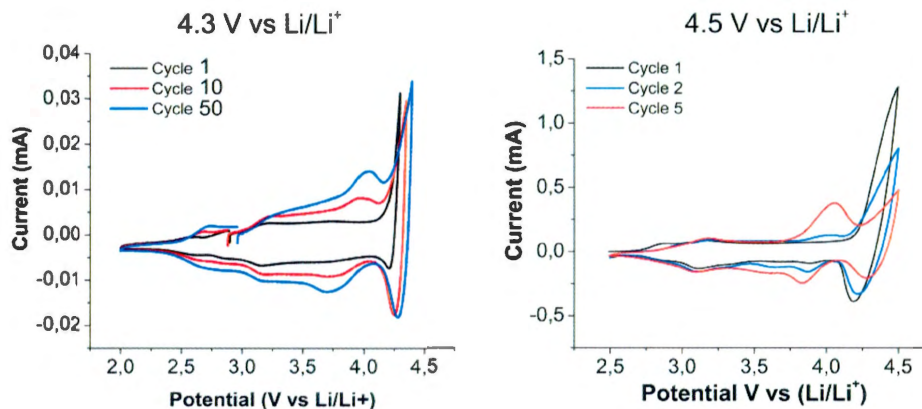


Figure 4.6 CV of PEDOT-C₄-pDMB with upper limit potentials of 4.3 and 4.5 V vs Li/Li⁺.

4.2.3 Raman spectroscopy

In order to investigate, the redox behavior of pDMB, we looked at the Raman spectra of PEDOT-C₀-pDMB before and after cycling at 4.5 V vs Li/Li⁺ for 5 cycles were collected. Typically, Raman spectra of PEDOT are normalized to the C-O-C deformation as it is not affected by the oxidation state of PEDOT. (Shi *et al.*, 2017) However, the C-O-C and oxyethylene ring deformation of PEDOT-C₀-pDMB cannot be observed, most likely due to the influence of the tethered pDMB (Fig. 4.7A).

The spectra of PEDOT-C₀-pDMB before and after cycling does not show significant difference as both spectra are almost overlapping. Since Raman is very sensitive to the conjugation of the CP backbone and we observe no change, it seems that the electrochemical changes observed by CV are not affecting the CP backbone. This would suggest that the unusual redox behavior is solely related to pDMB. We speculate that the pDMB units are dimerizing when they are oxidized, which would explain the shift in potential.

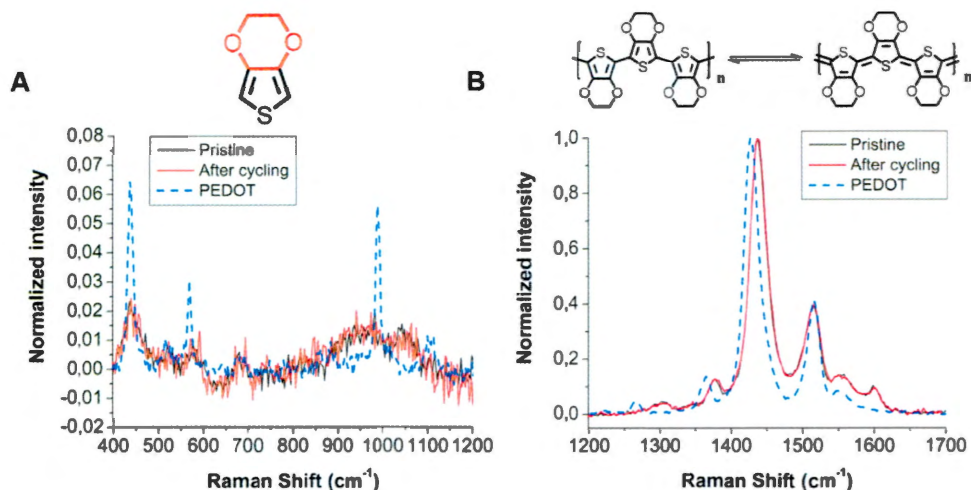


Figure 4.7 Raman spectra of PEDOT-C₄-pDMB before and after cycling up to 4.5 V vs Li/Li⁺ by CV (0.1 V s⁻¹, 0.1 M LiClO₄ EC/DMC (50:50, m/m)). The spectra were obtained from using a 532 nm excitation wavelength and intensity was normalized relative to the most intense peak. A PEDOT spectrum is also shown for comparison. A- 400 to 1200 cm⁻¹ region is associated with oxyethylene ring deformation. B- 1200 to 1700 cm⁻¹ region is associated with conjugated backbone vibration.

4.3 Conclusion

In this work, we were able to synthesize and electropolymerize EDOT-C₄-(pDMB)₂, to obtain a PEDOT derivative with two pendant pDMB. The presence of pDMB moieties was confirmed by its redox activity but the oxidation is not fully reversible, especially at high potential. Because of this, we were not able to determine the utilization of pDMB moieties on PEDOT-C₄-(pDMB)₂. Recognizing the challenge to build a fully integrated system that includes redox activity, conductivity, and insolubility on a single molecule, we have rethought our strategy. Instead, we aim for a more flexible system where the ratio of PEDOT to redox-active species can be controlled externally and will be the topic of next chapter.

4.4 Experimental

4.4.1 Materials and reagents

All solvents were ACS grade and used as received unless specified. 3,4-dibromothiophene, 1,4-iodophenol, 1,4-iodoanisole were purchased from Ak Scientific. Sodium tert-butoxide (stored in glovebox), 1,3-dibromopropane, 1,4-dibromopropane, 3-chloro-1,2-propanediol, p-toluenesulfonic acid were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrabutyl ammonium bromide was purchased from Acros. Battery grade LiClO_4 , ethylene carbonate, and dimethyl carbonate were purchased from BASF.

Electropolymerization and electrochemical measurements were performed in a glovebox using a Bio-Logic VMP3 multi-channel potentiostat, using an unstirred three-electrode setup with a stainless-steel mesh as a counter electrode and potentials were recorded vs metallic lithium. The electropolymerization solution was prepared from 5 mM of monomer in 0.1M LiClO_4 in EC/DMC (50:50, m/m). All films were electropolymerized by CV (10 cycles, 3 V to 4.3 V vs Li/Li^+ , 0.1 V s^{-1}) on GC electrode or ITO on glass and all electrochemical characterizations were done in 0.1M LiClO_4 in EC/DMC (50:50, m/m) solutions.

Raman spectroscopy was performed using a Renishaw confocal spectrometer with a 532 nm excitation wavelength laser on PEDOT film grown on ITO glass slides. The laser was focused with a 50 X objective from a Leica microscope with a 2 μm resolution.

Nuclear Magnetic Resonance spectra were recorded on a Bruker 300 MHz instrument. All ^1H NMR experiments are reported in units, parts per million (ppm).

4.4.2 Synthesis

EDOT-Cl (Caras-Quintero et Bäuerle, 2004) and EDOT-MeOH (Zhang *et al.*, 2014) have been synthesized as per the reported procedure.

2-((4-Bromobutoxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (EDOT-C₄-Br)
(M. Otero *et al.*, 2015)

EDOT-MeOH (1 g, 5 mmol), 1,4-dibromobutane (10 ml, 83 mmol) and tetrabutylammonium bromide (560 mg, 1.7 mmol) were added to a round bottom flask with CH₂Cl₂ (25 ml). After that, a solution of NaOH (50% w/w, 25 ml) was added and the solution was stirred for 2 hrs. The reaction mixture was diluted with 100 ml water and then extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) mixture affording a white solid in 77 % yield. ¹H NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 6.34 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 6.32 (d, J = 3.8 Hz, 1 H), 4.26–4.33 (m, 1 H), 4.23 (dd, J = 11.6 Hz, 2.2 Hz, 1H), 4.05 (dd, J = 11.6 Hz, 7.4 Hz, 1H), 3.69 (dd, J = 10.4 Hz, 5.0 Hz, 1H), 3.61 (dd, J = 10.4 Hz, 5.8 Hz, 1H), 3.54 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.44 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 1.95 (q, J = 6.7 2 H), 1.74 (q, J = 6.7, 2 H). (Fig. 4.8)

1-(2-Bromothethoxy)-4-methoxybenzene

1,4-methoxyphenol (1,24 g, 10 mmol), 1,3-dibromopropane (3,05 ml, 30 mmol) and carbonate potassium (4.14 g, 30 mmol) were added to a round bottom flask with EtOH 95% (25 ml). The mixture was then refluxed overnight under stirring. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the

solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) mixture affording a translucent liquid in 74 % yield. ^1H NMR (300 MHz in CDCl_3), δ (ppm): 6.84 (s, 4H), 4.06 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.58 (dt, $J = 12.5, 6.3$ Hz, 2H), 2.31 (dq, $J = 18.4, 6.2$ Hz, 2H). (Fig. 4.9)

1-[2-(4-Iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene

1,4-iodophenol (1.10 g, 5 mmol), 1-(2-Bromoethoxy)-4-methoxybenzene (2.31 g, 10 mmol) and carbonate potassium (2.07 g, 10 mmol) were added to a round bottom flask with EtOH 95% (25 ml). The mixture was then refluxed overnight under stirring. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO_3 and the organic phase was dried over MgSO_4 . After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) mixture affording a white solid in 63 % yield. ^1H NMR (300 MHz in CDCl_3), δ (ppm): 7.55 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.85 (s, 4H), 6.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.11 (q, $J = 6.2$ Hz, 4H), 3.77 (s, 3H), 2.23 (p, $J = 6.1$ Hz, 2H). (Fig. 4.10)

1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene (Thakur et Sekar, 2011)

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0.25 mmol), D-glucose (45 mg, 0.25 mmol), 1-[2-(4-iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene (1.92 g, 5 mmol) and KOH (1.68 g, 30 mmol) were added to a sealed reaction tube with DMSO/ H_2O (50:50, v/v) (20 ml). Then the reaction mixture was heated at 120°C for 24 hrs. After completion, the reaction was neutralized with 1M aq. HCl and the reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO_3 and the organic phase was dried over MgSO_4 . After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:15, v/v) mixture affording a white solid in 54 % yield. ^1H NMR (300 MHz in CDCl_3), δ (ppm):

6.84 (s, 4H), 6.77 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 4.10 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 3.77 (s, 3H), 2.29 – 2.11 (m, 2H). (Fig. 4.11)

EDOT-C₀-pDMB (Maiti, 2011)

CuI (19 mg, 0.1 mmol), 1,4-iodomethoxybenzene (234 mg, 1 mmol), EDOT-MeOH (190 mg, 1.1 mmol) and NaOt-Bu (212 mg, 2.2 mmol) were added to an oven-dried reaction tube with a magnetic stir bar. The tube was then evacuated by three vacuum-argon cycles. Dry DMF (1.5 ml) was added under a counterflow of argon by syringe. The reaction mixture was heated at 70° under stirring for 21 hrs. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) and the product was recrystallized in MeOH affording white crystals in 43 % yield. H¹ NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 6.86 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 6.37 (s, 2H), 4.51 (td, $J = 6.5, 2.0$ Hz, 1H), 4.35 (dd, $J = 11.7, 1.7$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J = 8.5, 6.1$ Hz, 2H), 4.08 (dd, $J = 9.9, 6.5$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H). (Fig. 4.12)

EDOT-C₄-pDMB

1,4-methoxyphenol (124 mg, 1 mmol), EDOT-C₄-Br (460 mg, 1.5 mmol) and carbonate potassium (207 mg, 1.5 mmol) were added to a round bottom flask with EtOH 95% (10 ml) After that the mixture was refluxed overnight under stirring. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) affording a white powder in 66 % yield. H¹ NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 6.83 (s, 11H), 6.33 (s, 5H), 4.35 – 4.24 (m, 4H), 4.22 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 4.05 (dd, $J = 11.6, 7.5$ Hz, 3H), 3.93

(t, J = 6.0 Hz, 6H), 3.77 (s, 9H), 3.74 – 3.60 (m, 6H), 3.57 (t, J = 6.0 Hz, 6H). (Fig. 4.13)

EDOT-C₄-(pDMB)₂

1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene (274 mg, 1 mmol), EDOT-C₄-Br (460 mg, 1.5 mmol) and carbonate potassium (207 mg, 1.5 mmol) were added to a round bottom flask with EtOH 95% (10 ml) After that the mixture was refluxed overnight under stirring. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was purified by flash silica gel column chromatography eluting with a n-hexane/ethyl acetate (90:10, v/v) affording a white power in 34 % yield. ¹H NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 6.83 (d, J = 4.3 Hz, 8H), 6.32 (s, 2H), 4.27 (dd, J = 17.6, 8.7 Hz, 2H), 4.10 (t, J = 5.7 Hz, 5H), 3.93 (t, J = 5.8 Hz, 3H), 3.77 (s, 2H), 3.66 (dd, J = 15.6, 5.4 Hz, 2H), 3.56 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.29 – 2.09 (m, 2H), 1.79 (dd, J = 12.7, 6.3 Hz, 4H). (Fig. C7)

4.5 Supporting Information

¹H NMR spectra of 2-((4-Bromobutoxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (EDOT-C₄-Br), 1-(2-Bromoethoxy)-4-methoxybenzene, 1-[2-(4-Iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene, 1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene, EDOT-C₀-pDMB, EDOT-C₄-pDMB and EDOT-C₄-(pDMB)₂.

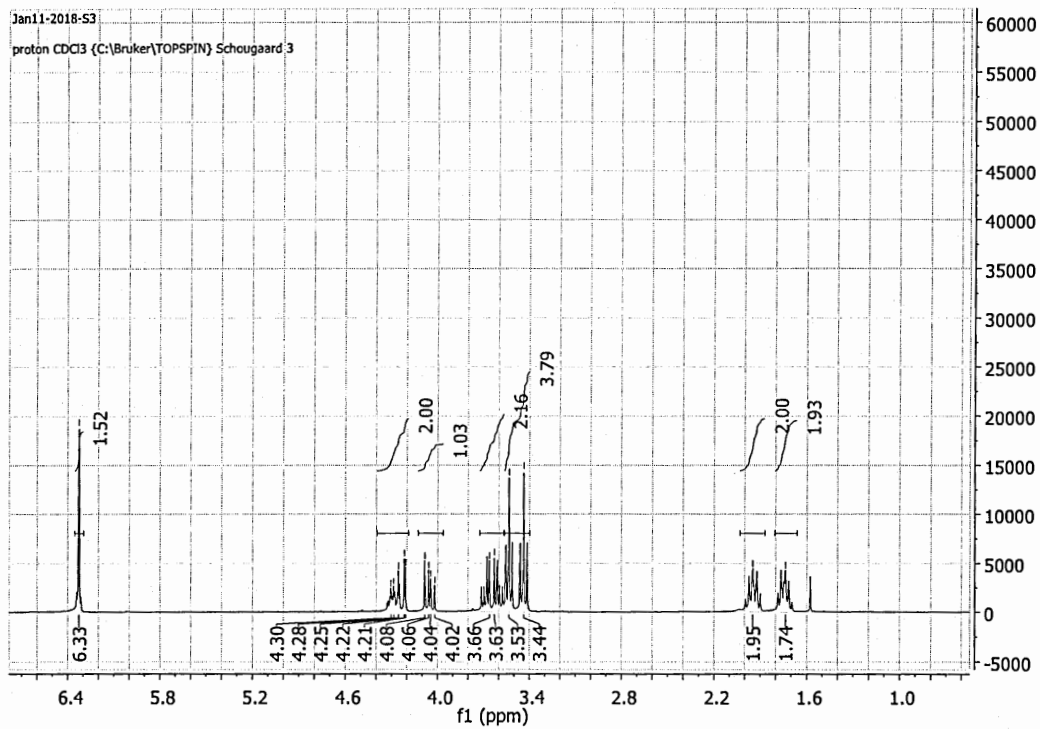


Figure 4.8 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of 2-((4-Bromobutoxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (EDOT-C₄-Br)

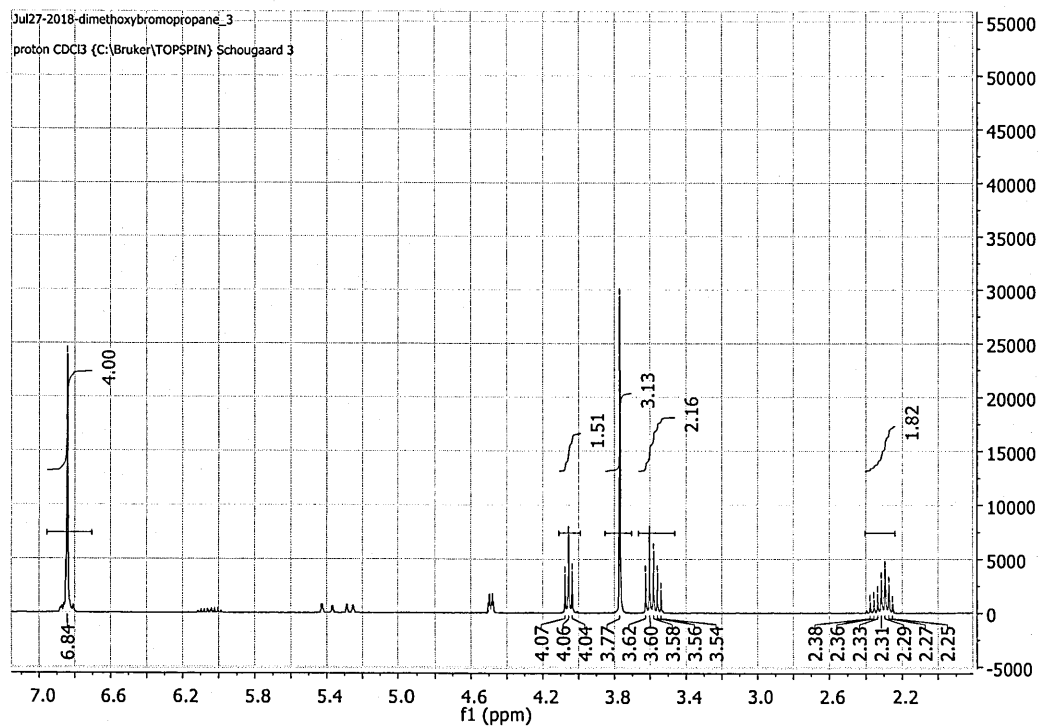


Figure 4.9 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of 1-(2-Bromoethoxy)-4-methoxybenzene

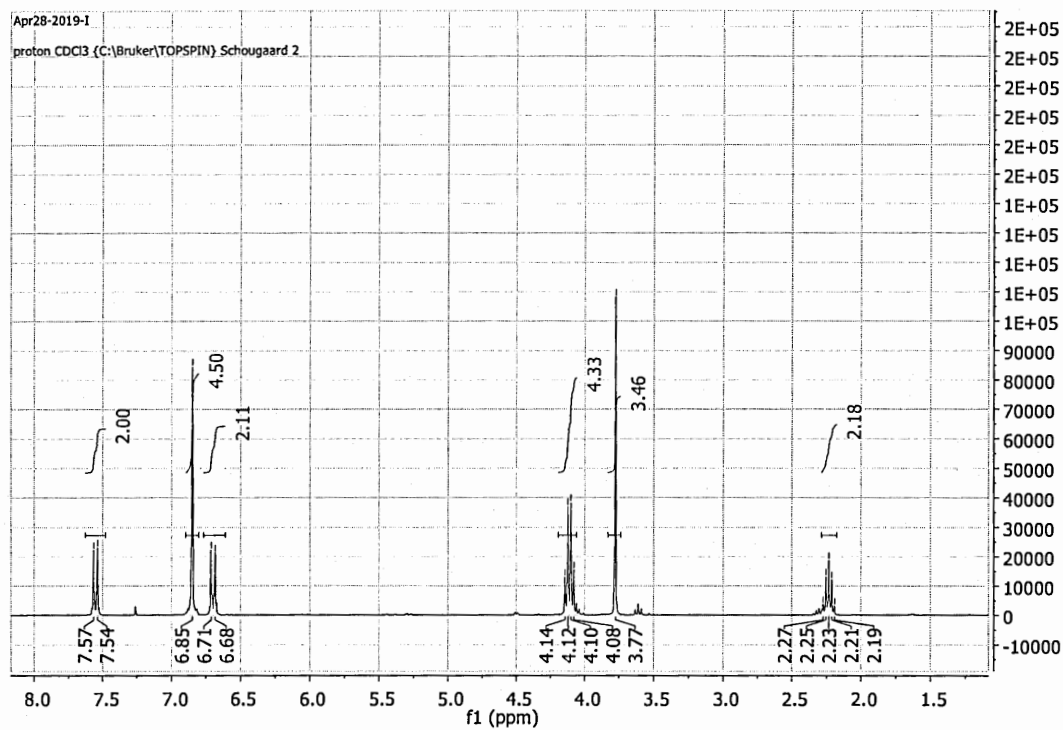


Figure 4.10 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of 1-[2-(4-Iodophenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene

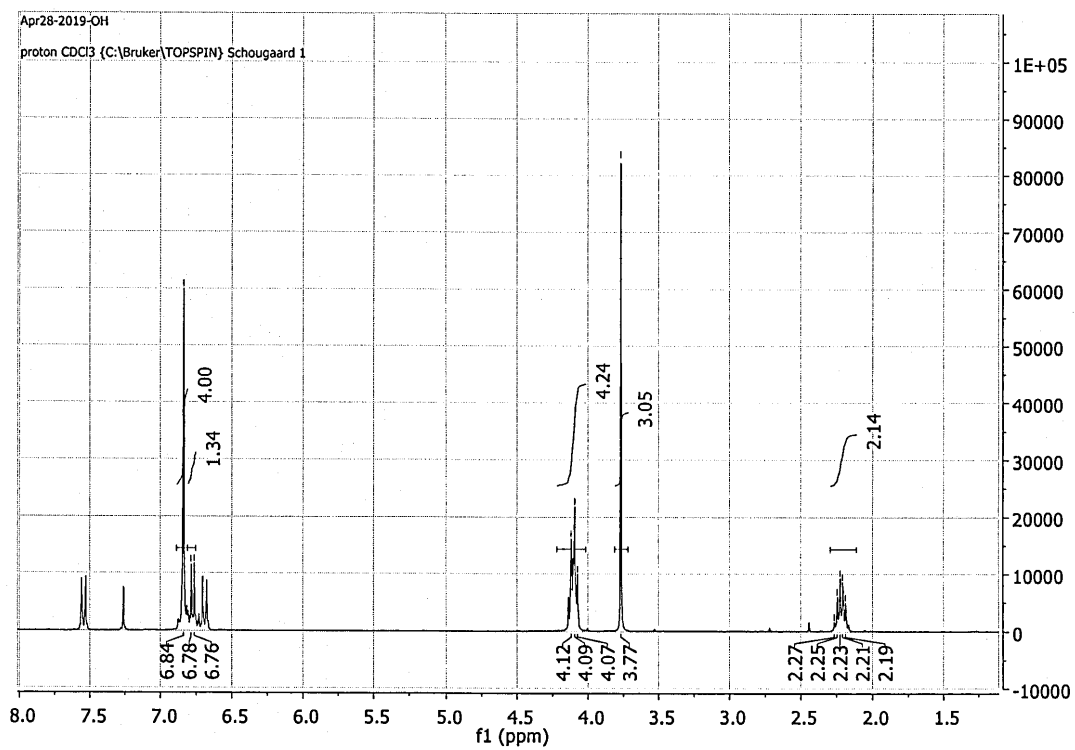


Figure 4.11 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of 1-[2-(4-hydroxyphenoxy)ethoxy]-4-methoxybenzene

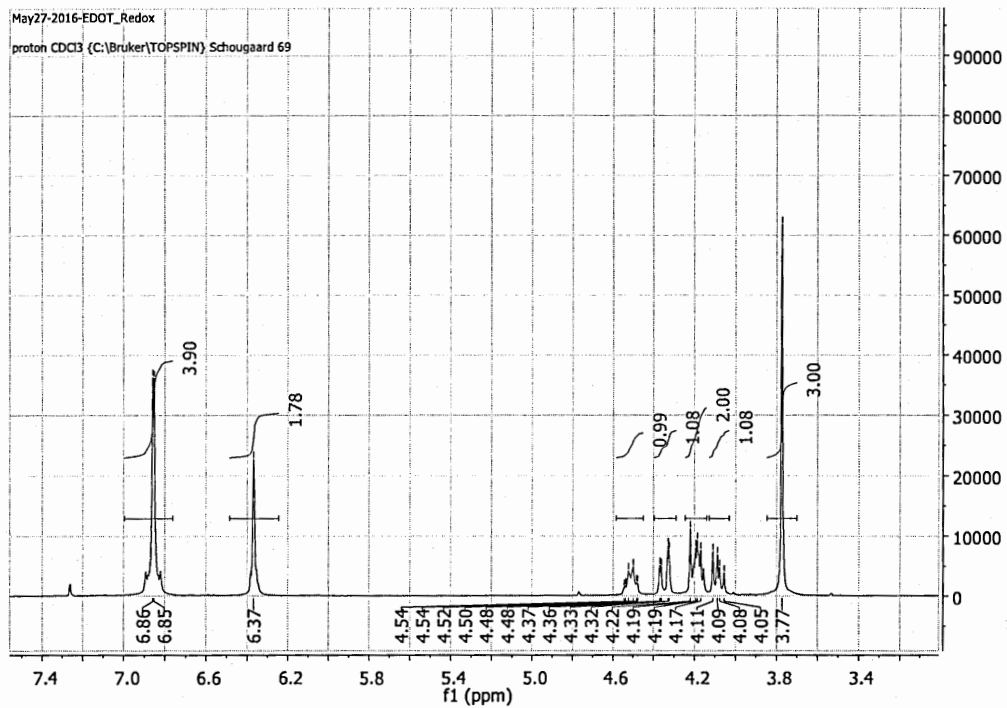


Figure 4.12 ¹H NMR spectra (CDCl₃, Bruker 300 MHz) of EDOT-C₀-pDMB

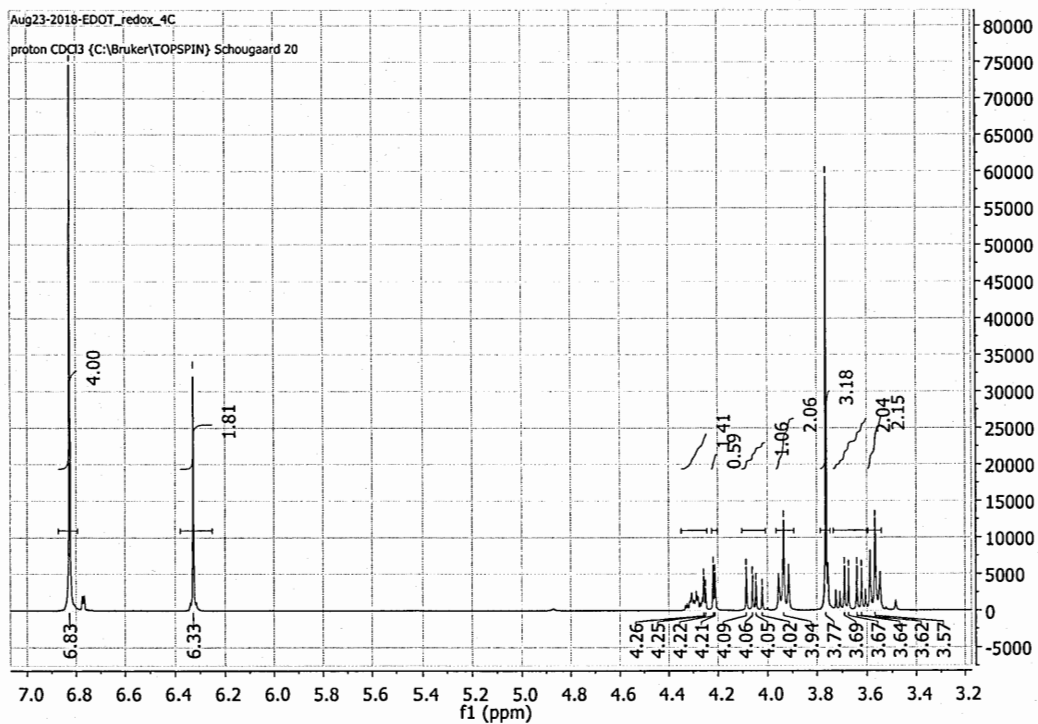


Figure 4.13 ^1H NMR spectra (CDCl_3 , Bruker 300 MHz) of EDOT- C_4 -pDMB

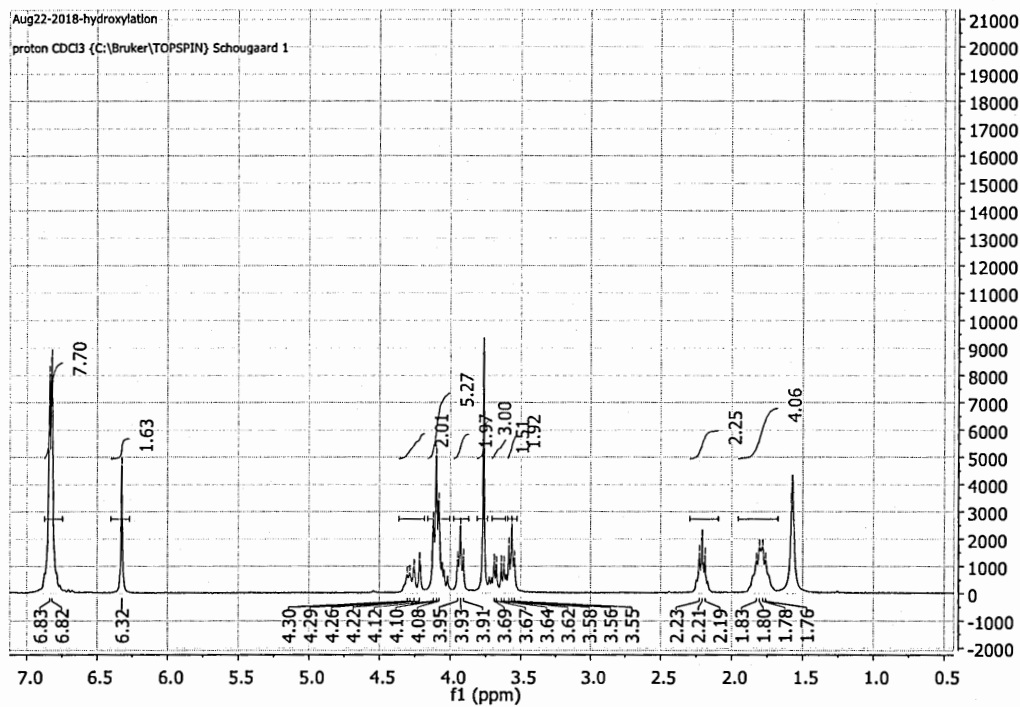


Figure 4.14 ^1H NMR spectra (CDCl₃, Bruker 300 MHz) of EDOT-C₄-(pDMB)₂

CHAPITRE V

GAIN EN CAPACITÉ DE POLYMÈRE CONDUCTEUR VIA LE DOPAGE AVEC DES COPOLYMÈRES BIFONCTIONNEL

Suivant les difficultés à greffer par voie chimique un composé rédox organique avec un polymère conducteur, nous avons choisis une voie différente. À la place, les fonctionnalités rédox sont introduites en tant que dopant dans un polymère conducteur sous la forme d'un copolymère bifonctionnel. Ce concept est plus compatible avec un plus grand nombre de fonctionnalité rédox et permettrait de mieux contrôler le ratio de PEDOT par rapport aux unités rédox.

Les copolymères de catéchol et de styrènesulfonate furent ciblés pour étudier les copolymères bifonctionnels. Ils ont l'avantages de posséder une grande densité d'énergie et leur synthèse est bien connue. De plus, le choix d'une unité rédox active en milieu aqueux facilite l'étude du système électrochimique, car elle permet les manipulations à l'air libre.

Ce chapitre présente mes résultats sur le dopage du poly(3,4-éthylènedioxthiophène) par un copolymère composé de catéchol et de styrènesulfonate. Cette étude porte sur deux compositions de copolymère bifonctionnels différents, ce qui permet de voir l'effet du copolymère sur la structure et les performances électrochimiques du matériau composite.

Contribution des auteurs

Ce chapitre a été adapté d'un article scientifique :

Chhin, D., Padilla-Sampson, L., Malenfant, J., Rigaut, V., Nazemi, A. et Schougaard, S. B. (2019). Conducting Polymers Doped with Bifunctional Copolymers for Improved Organic Batteries. ACS Applied Energy Materials. doi: 10.1021/acsaem.9b01104

Les auteurs ayant participé à ce projet sont : Danny Chhin, Laura Padilla-Sampson, Jason Malenfant, Vincent Rigaut, Ali Nazemi, Steen B. Schougaard

Danny Chhin

L'auteur principal a été impliqué dans tous les aspects de l'article. Ceci inclut l'idée conceptuelle, la planification des expériences, les synthèses de monomères, les synthèses de polymères, les synthèses électrochimiques, les méthodes de caractérisations et la rédaction du manuscrit.

Laura Padilla-Sampson

La première co-auteure a contribué à la synthèse de monomères, la synthèse des polymères et aux caractérisations électrochimiques.

Jason Malenfant

Le deuxième co-auteur a contribué à la synthèse des monomères.

Vincent Rigaut

Le troisième co-auteur a contribué aux caractérisations électrochimiques.

Ali Nazemi

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, notamment pour la synthèse et la caractérisation des polymères. Il a aussi participé aux discussions des résultats et à la révision du manuscrit.

Steen B. Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, participé aux discussions des résultats et à la révision du manuscrit.

5.1 Abstract

We propose a simple yet very versatile method to functionalize conducting polymers by the use of a bifunctional copolymer that can act as a redox-active dopant. A copolymer comprised of 4-vinylcatechol and styrenesulfonic acid moieties were used as both the source of ions and the dopant for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electropolymerization. The composite polymer shows an improvement in capacity which originates from the catechol faradic reaction (52 mAh g^{-1} vs. 18 mAh g^{-1}) compared to PEDOT:poly(styrenesulfonate) (PSS). The active material utilization in the composite polymer was further investigated using HClO_4 as a secondary dopant and by increasing the ratio of neutral 4-vinylcatechol in the bifunctional copolymer to obtain a higher energy density electrode.

Characterization by X-ray diffraction and atomic force microscopy hints at phase separation between PEDOT and the doping copolymer. Consequently, 4-vinylcatechol electronic connection to PEDOT is weakened at the microscale which prevents its complete utilization. These findings show the complex interaction between a conducting polymer and its dopant. The possibility to further tune the bifunctional copolymer composition, structure and polymerization strategy should lead to improved energy storage performances and other new functional materials that explore properties imbedded in molecular units.

5.2 Introduction

Since their discovery, conducting polymers (CP) have sparked considerable interest due to a unique combination of properties, *e.g.* redox activity, electronic conductivity, and electrochromism.(Heinze *et al.*, 2010 ; Ibanez *et al.*, 2018 ; Otero, 2013) These properties can be further tuned by the CP synthesis conditions ((nee Włodarczyk) *et al.*,

2015) and processing methods (Horii *et al.*, 2015 ; Shi *et al.*, 2015) as well as the nature of the dopants.(Baek *et al.*, 2014) For example, the annealing of PEDOT:PSS with a polar organic solvent can improve its electronic conductivity by up to 3 orders of magnitude compared to its pristine state.(Shi *et al.*, 2015)

The inclusion of redox-active species in the bulk of the CP can also be used to extend its energy storage capacity, as the ionically and electronically conductive polymer enables efficient transport to the incorporated redox species. This approach has been applied to quinone-based molecules as either dopants (Arcila-Velez et Roberts, 2014 ; Mažeikiene et Malinauskas, 2000) or oxidants to obtain a conducting polymer with redox-active properties and controlled morphology.(Oaki et Sato, 2018 ; Sato *et al.*, 2017a, 2017b) Alternatively, to prevent the dissolution of the redox-active species, multivalent ionic moieties and/or polymeric structures can trap redox-active species inside the CP *via* electrostatic interaction and/or physical entanglement, respectively. For example, the inclusion of hexacyanoferrate (Torres-Gómez *et al.*, 2001) and phosphomolybdate (Yang *et al.*, 2013a), as well as, sulfonated redox-active organic polymers (Yang *et al.*, 2013b), including lignin (Ajjan *et al.*, 2016 ; Milczarek et Inganas, 2012) has been included in various CPs like Polypyrrole (PPy), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and polyaniline (PANI). Importantly, lignin is a biopolymer obtained as a by-product from pulp and paper production which illustrates the possibilities for reducing the environmental impact of producing batteries using CP-based technologies.

Herein, we propose the inclusion of redox-active species in CP by doping them with a *bifunctional* copolymer, *i.e.* a polymer that possesses both redox-active and ionic components. The use of copolymerization yields a highly customizable system that can be used on a great variety of redox-active species while keeping the synthesis relatively simple. Moreover, through copolymerization, the chemical structure can be further controlled by varying the ratio and the sequencing of the monomeric units as well as

the size of the polymer. We report on the inclusion of poly(4-vinyl catechol-*r*-styrene sulfonic acid) (P(4VC-*r*-SSH)) as a redox-active dopant in electropolymerized PEDOT (Fig. 5.2). The dopant, P(4VC_{*x-r*}-SSH_{*y*}), compositions impact on the electrode performances, *i.e.* capacity, and cyclability, were studied using two different ratios of 4VC to SSH units ($x=36$, $y=64$, and $x=85$, $y=15$, labeled P(4VC-36) and P(4VC-85) respectively hereafter). The composite polymer PEDOT:P(4VC) showed an improved capacity compared to PSS due to added 4VC faradic response, and it could be cycled at least 200 times with the retention of over 80% of its initial capacity. PEDOT:P(4VC) was further characterized by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), atomic force microscopy (AFM), x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-VIS spectroscopy.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Synthesis of the copolymer

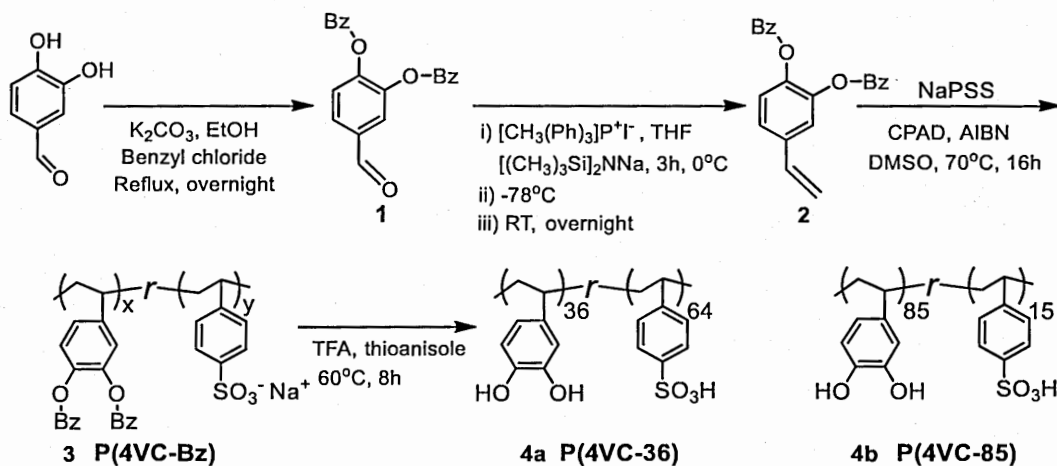


Figure 5.1 Synthesis of P(4VC-36) and P(4VC-85)

PEDOT:PSS was used as the baseline composite because it is widely known to be electrochemically stable, while catechol was chosen as the redox-active units because of its high energy density (486 mAh g^{-1} , 0.745 V vs. NHE at pH 1). Accordingly, the copolymer P(4VC) was synthesized using a procedure developed by Patil *et al.* (Patil *et al.* 2017) 4VC was prepared from the reduction of benzyl (Bz) protected 3,4-dimethoxybenzaldehyde by Wittig olefination (**2**; Fig. 5.1), before being copolymerized by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), using the RAFT agent 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD) (**3**; Fig. 5.1). Finally, Bz protecting groups were removed using trifluoroacetic acid (TFA) in thioanisole (**4**; Fig. 5.1).

The number average molecular weight (M_n) and the dispersity (\mathcal{D}) were obtained by size exclusion chromatography (SEC) using the protected polymers due to the adhesive nature of polycatechols. (Patil *et al.*, 2017) The obtained values were $M_n = 6700 \text{ g/mol}$ with $\mathcal{D} = 1.65$ for P(4VC-Bz-36) and $M_n = 4200 \text{ g/mol}$ with $\mathcal{D} = 2.33$ for P(4VC-Bz-85) (Fig. 5.15). The molar ratios of 4VC to SSH units in the copolymers were determined to be 36:64 and 85:15 by $^1\text{H NMR}$ analysis (Fig. 5.13). Due to the presence of sulfonic acid groups, the solubility of both copolymers is limited to dimethyl sulfoxide (DMSO), methanol (MeOH) and H_2O .

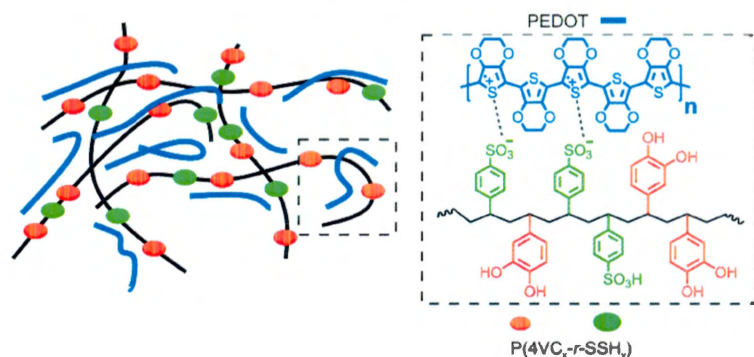


Figure 5.2 Schematic representation of composite polymer PEDOT: P(4VC_x-r-SSH_y).

5.3.2 Electropolymerization

PEDOT was electropolymerized by cyclic voltammetry (CV) in a solution of 0.1 M of dopants (Sodium poly(styrenesulfonate) (PSSNa), P(4VC-36) or P(4VC-85)) and 0.1 M of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in H₂O/ACN (1:1, v/v) (Fig. 5.17). Acetonitrile (ACN) was used as a co-solvent to help solubilize the high concentration of EDOT monomer as well as the dopants. In the case of P(4VC-36), no additional source of ions was required, unlike lignin polymerized in 0.1 M HClO₄ solutions with PPy (Milczarek et Inganas, 2012) and PEDOT.(Ajjan *et al.*, 2016) This shows that P(4VC-36) can indeed act as both the electrolyte and the dopant for PEDOT despite the presence of 4VC units. Additionally, electropolymerization without any other supporting electrolyte is advantageous as it prevents the doping of PEDOT from other ionic species and thus gives improved control over the chemical composition. However, P(4VC-85) required the addition of a supporting salt (0.025 M aqueous HClO₄) for electropolymerization to occur under similar conditions (Fig. 5.17). The HClO₄ subscript is added to the molecular labels throughout the manuscript when this secondary dopant is used. The addition of smaller molecular ions was most likely required due to the insufficient number of SSH units present in P(4VC-85) to serve the role as a dopant and ionic conductor. For comparison with PEDOT: P(4VC-85), PEDOT:P(4VC-36) was also polymerized in the presence of HClO₄.

5.3.3 Films compositions by XPS

XPS was used to assess the film's composition as the quantity of each dopant species (SSH, ClO₄) relative to PEDOT. The survey scans (Table 5.3) reveal that the films are predominantly composed of carbon, oxygen, and sulfur, as such *all* sample films are mainly doped by polyanionic species (PSS and P(4VC)). The absence of sodium from PEDOT:PSS stems from the conversion of PSSNa into PSSH with the release of H⁺ during the polymerization of EDOT.(Zotti *et al.*, 2003) In addition, no chlorine was detected from samples polymerized with HClO₄ as a secondary dopant. Spanninga *et*

al. (Spanninga *et al.*, 2009) reported similar findings for PEDOT polymerized electrochemically in the presence of an equimolar concentration of PSSNa and LiClO₄. They explained the preferential inclusion of PSSNa, by their polyanionic nature: a PSS chain can bind to multiple PEDOT⁺ sites, which statistically increases the probability of inclusion in PEDOT and the displacement of competing dopants.

The atomic ratio of sulfur in the films is higher when using PSS (5.8 %) as a dopant compared to P(4VC-36) (4.8-4.6 %) and P(4VC-85) (1.4 %). This is consistent with the SSH moieties replaced by 4VC in the copolymer, as the latter contains no sulfur. High-resolution spectra show the PEDOT:PSS S 2*p* core-line to be comprised of three distinct chemical environment, further separated into the *p*_{3/2} and the *p*_{1/2} peaks due to spin-orbit coupling consistent with previous assignments: (Greczynski *et al.*, 1999 ; Zotti *et al.*, 2003) PEDOT at 164.0-165.2 eV, sulfonate bound to PEDOT (SO₃⁻ PEDOT⁺) at 167.5-168.6 eV and free SSH at 168.2-169.4 eV (Fig. 5.3). The sulfur signal from SO₃⁻ PEDOT⁺ is present in all the PEDOT:P(4VC) samples, confirming that the SSH moieties in P(4VC-36) and P(4VC-85) are doping PEDOT.

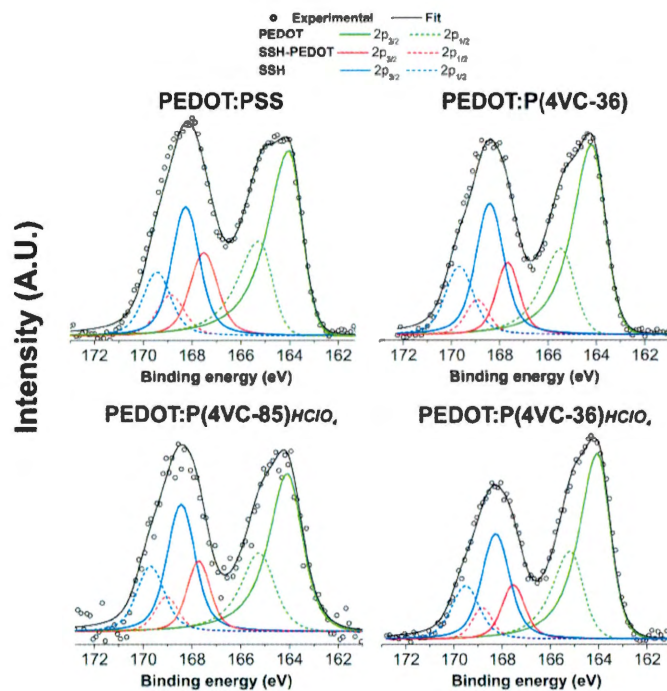


Figure 5.3 XPS spectra (S 2p) of pristine PEDOT films as a function of the dopants

Quantitative analysis is made possible by the fact that PEDOT and SSH each contain one sulfur atom per monomer unit, the relative area of their S $2p$ peaks, therefore, reflects their relative concentrations to a first approximation. With the exception of PEDOT:P(4VC-36) $HClO_4$, all the other films are composed of approximately an equal molar ratio of PEDOT and SSH (Table 1). Thus, based on the XPS results, it does not seem that the difference in SSH concentration between the different polyanionic dopants nor the presence of $HClO_4$ strongly affects the ratio of PEDOT and SSH. Zotti *et al.* (Zotti *et al.*, 2003) also reported no significant change in the composition of electropolymerized PEDOT:PSS even with a 10 fold increase in PSSH concentration. Using the SSH to 4VC ratio determined by NMR yields the final film composition (Table 1).

Table 5.1 The molar ratio of PEDOT, SSH, and 4VC in PEDOT films

	Molar ratio		
	PEDOT	SSH	4VC
PEDOT:PSS	0.53	0.47	0
PEDOT:P(4VC-36)	0.41	0.38	0.21
PEDOT:P(4VC-36)_{HClO4}	0.46	0.35	0.19
PEDOT:P(4VC-85)_{HClO4}	0.14	0.13	0.74

5.3.4 Electrochemical characterizations

The electrochemical activity of PEDOT:P(4VC-36) was investigated by CV. At pH 1, a faradaic process (Fig. 5.4A) occurs at a half-wave potential ($E_{1/2}$) of 0.534 V vs. Ag/AgCl. Quinones based redox process is known to be coupled with H^+ transfer, therefore the redox potential is pH-dependent. (Lin *et al.*, 2015) Thus to confirm the nature of the redox process, PEDOT:P(4VC-36) was investigated by CV over a pH range of pH 1 to 7. When the pH increases, the $E_{1/2}$ shifts to lower potential by 0.062 V per pH unit (Fig. 5.4B) which is close to the 0.059 V predicted by the Nernst equation. Consequently, the redox process is attributed to the reversible oxidation of 4VC, which is known for free catechol to occur through a $2 e^-$ and $2 H^+$ transfer (Fig 5.4C). (Lin *et al.*, 2015)

In addition to the redox peak, there is a rectangular shaped current response, both redox and capacitive in nature, often labeled pseudo-capacitive, which is attributed to PEDOT. (Feldberg, 1984) The current response from PEDOT starts around -0.6 V vs. Ag/AgCl (Fig. 5.4A), where it is oxidized to its electronically conductive state. However, the potential window to characterize the composite polymers was restricted

to 0-0.8 V vs. Ag/AgCl, as it fully encompasses the 4VC redox process while limiting PEDOT overoxidation and O₂ reduction.

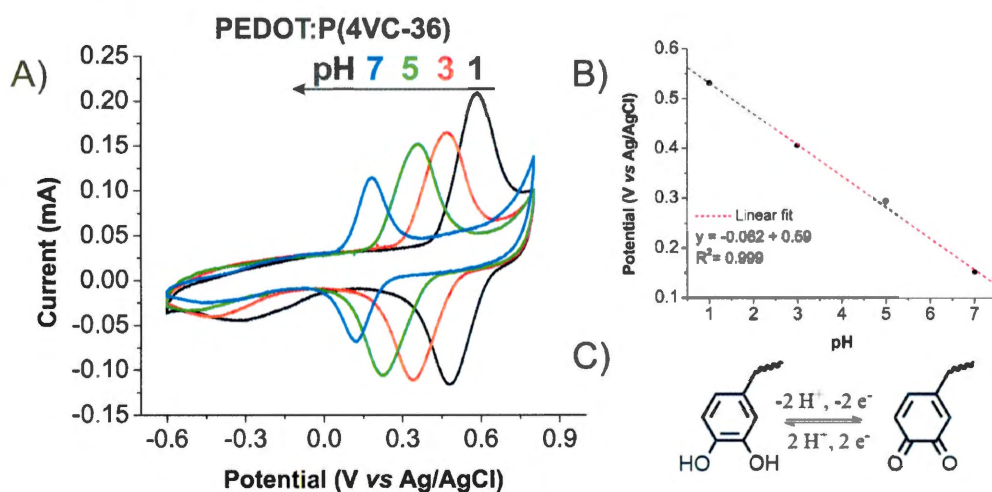


Figure 5.4 A) CV of PEDOT:P(4VC-36) on GC electrode (-0.6 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl at 0.01 V s⁻¹) in buffer solutions ranging from pH 1 to 7. B) The linear dependence of the half-wave potential as a function of the pH. C) Scheme of 2 e⁻ and 2 H⁺ redox process for 4VC

The gravimetric capacities were determined from PEDOT film grown on toray paper, as this substrate's high surface area leads to the growth of sufficient mass to provide reliable charge storage capacities. For comparison, the theoretical capacities were calculated based on the molar ratio of PEDOT, SSH, and 4VC present in the films (Table 5.1). Moreover, we assumed that the maximum doping level of PEDOT is 0.35, (Oaki et Sato, 2018 ; Zozoulenko *et al.*, 2019) meaning that 1 in 3 units can be oxidized reversibly and that the 4VC redox process involves 2 e⁻.

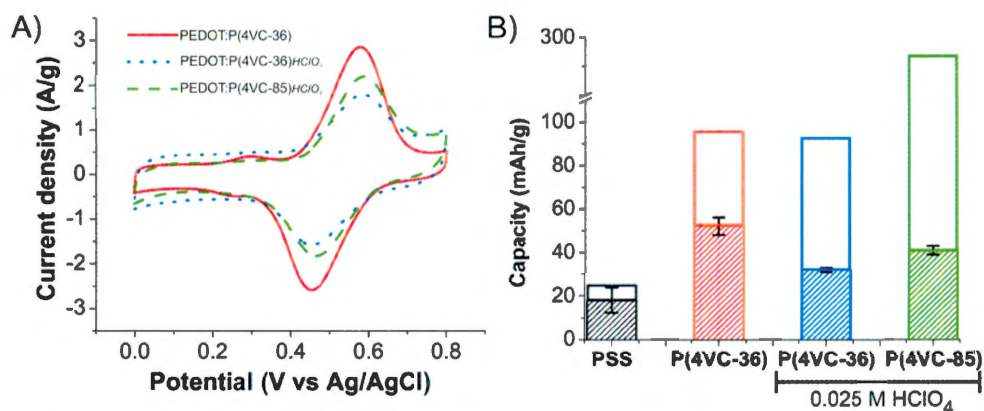


Figure 5.5 A) CV at a scan rate of 10 mV s^{-1} between 0 V and 0.8 V vs. Ag/AgCl of PEDOT as a function of the dopant; the current density was normalized by the film's mass. B) Experimental (filled bar) gravimetric capacities of PEDOT determined by integration of the charge of CV compared to theoretical capacities (entire bar).

At 52 mAh g^{-1} which is approximately half of its theoretical capacity (95 mAh g^{-1}) PEDOT:P(4VC-36) is a substantial improvement over PEDOT:PSS (18 mAh g^{-1}) (Fig. 5.5). The capacity of PEDOT:P(4VC-36) is an improvement over PEDOT/Lignin (Ajjan *et al.*, 2016) (34 mAh g^{-1}) but falls short of p-quinone moieties covalently bonded on EDOT monomer (Sterby *et al.*, 2017) (101 mAh g^{-1}). When polymerized in the presence of HClO_4 , the capacity of PEDOT:P(4VC-36) decreases by 40% to 31 mAh g^{-1} . Increasing the 4VC redox-active dopant in PEDOT:P(4VC-85) HClO_4 yielded a decrease in capacity to $\sim 42 \text{ mAh g}^{-1}$ about 15 % of its theoretical capacity (285 mAh g^{-1}). In general, 4VC is not fully utilized and the presence of HClO_4 during electropolymerization appears to have a detrimental effect.

Previous microscopical investigations (Lang *et al.*, 2009) have shown that PEDOT:PSS is heterogeneous at the nanoscale and in the presence of excess hydrophilic PSS tends to form an insulating layer around hydrophobic PEDOT aggregates. To examine if similar mechanisms are at play here, limiting the electronic conduction to 4VC, the

film structure and morphology were investigated by UV-vis spectroscopy, XRD and AFM.

5.3.5 UV-vis spectroscopy

UV-vis spectroscopy has been used extensively to probe the CP electronic structure, thereby identifying its charge carrying sub-units, *i.e.* polarons and bipolarons. Due to variations in the polymer thickness and the electrode positioning, the absorption intensity of each PEDOT composite cannot be directly compared. Nonetheless, the absorption trend at different potentials can be analyzed. In its reduced state, PEDOT undergoes electronic excitation from the valence to the conduction band at 500-600 nm. At higher oxidation potentials, PEDOT can transit to the quinoid form by forming polarons and bipolarons.(Brédas, 1985 ; Garreau *et al.*, 1999) At 0 V *vs* Ag/AgCl, the first polaronic and bipolaronic transition P₂ and BP₂ can be observed as a peak at ~850 nm (Zozoulenko *et al.*, 2019) for PEDOT:PSS and PEDOT:P(4VC-85)_{HClO₄} (Fig. 5.6). In the case of PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-36)_{HClO₄}, the absorbance is shifted well below 800 nm (Fig. 5.6). The difference in absorbance suggests a shorter conjugation length caused shorter polymer chains *i.e.* low unit count or the adoption of a non-planar conformation that breaks the π - π conjugation.(Brédas, 1985 ; MacDiarmid et Epstein, 1994) For PEDOT:P(4VC-36), the effect is most prominent as P₂ and BP₂ absorbance continue at 0.4 and 0.8 V *vs* Ag/AgCl instead of transitioning to P₁ and BP₁ absorbance at wavelength >1000 nm (Fig. 5.6).(Zozoulenko *et al.*, 2019)

Overall the UV-vis analysis suggests that the electronic transport properties decrease in the following order, PEDOT:PSS, PEDOT:P(4VC-85)_{HClO₄}, PEDOT:P(4VC-36)_{HClO₄}, PEDOT:P(4VC-36), *i.e.* not the PEDOT:P(4VC) trend expected from the electrochemical data. Consequently, the diffraction of morphology analysis was undertaken.

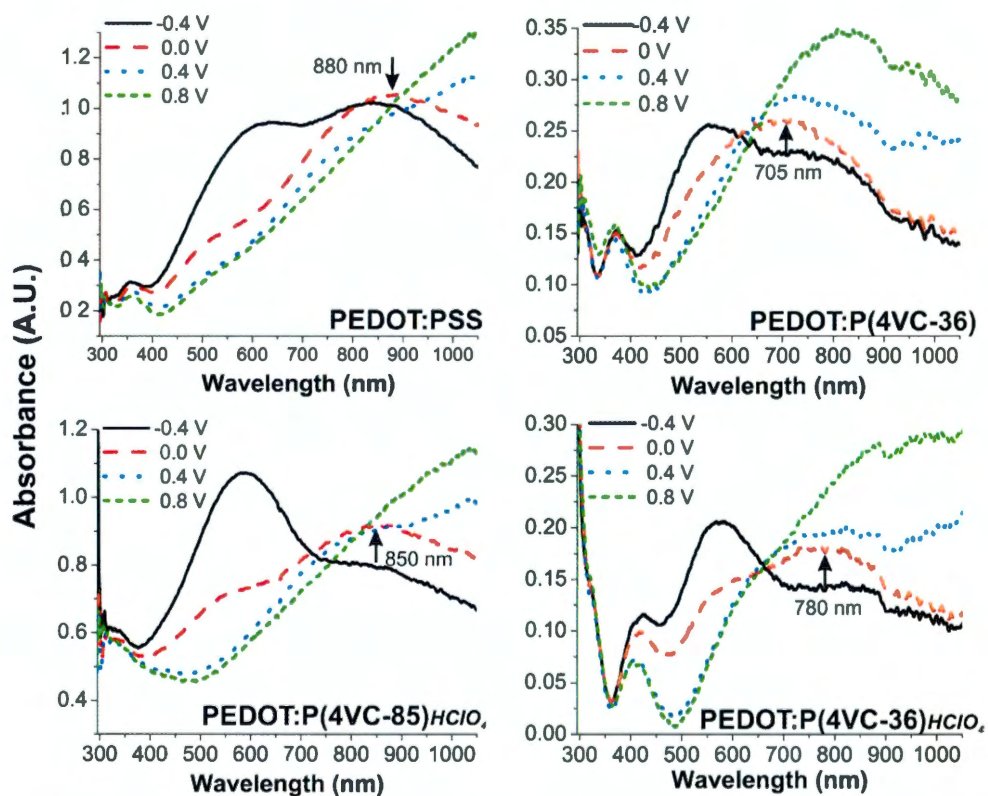


Figure 5.6 Spectroelectrochemistry of PEDOT as a function of the dopant. The films electropolymerized on ITO glass slides were maintained at -0.4 V, 0 V, 0.4 V and 0.8 V vs. Ag/AgCl by chronoamperometry.

5.3.6 X-ray diffraction

The transport of charge in PEDOT is not only affected by transport within the chain but also by the hopping distance between PEDOT chains and PEDOT aggregates, nature, size, and location can affect transport. Small and mobile ions are known to induce crystalline ordering in PEDOT as they can fit between the lamella stacking of PEDOT in the (100) plane and the π - π stacking of PEDOT in the (020) plane. (Aasmundtveit *et al.*, 1999) Polyanionic species like PSS form a bulky dopant due to the excess of sulfonate moieties attached together which prevent regular stacking

of PEDOT lamella. Similar to PEDOT:PSS, PEDOT:P(4VC-36) possess an amorphous structure (Fig. 5.7). However, the presence of HClO_4 during electropolymerization induce ordering in both PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-85) structure (Fig. 5.7).

Importantly, the increase in crystallinity of PEDOT with polyanions would be consistent with phase separation, which should be reflected in the morphology. (Kim *et al.*, 2012, 2014)

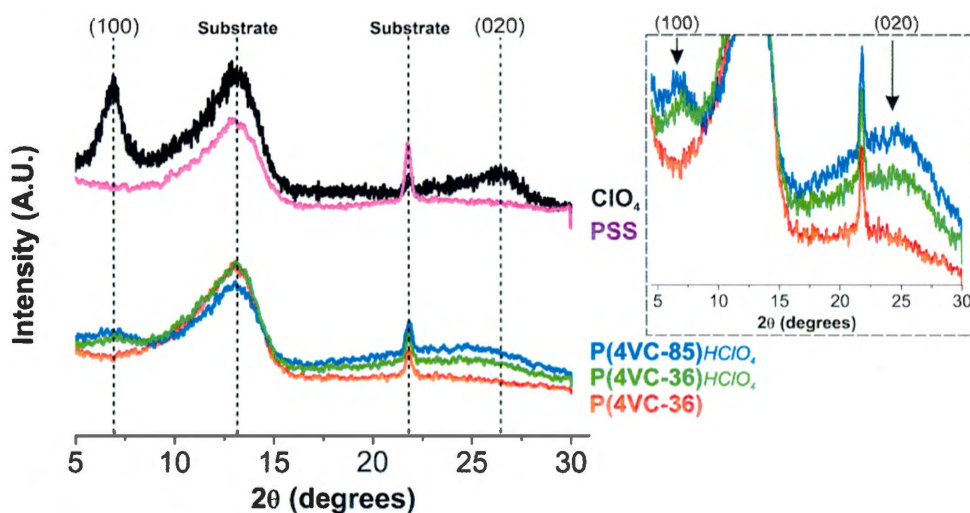


Figure 5.7 XRD diffractograms of PEDOT films as a function of the dopant. The inset shows the magnification of PEDOT:P(4VC) diffractograms for the (100) and the (020) plane.

5.3.7 Film morphology

The nature of the dopants impacts the morphology strongly (Fig. 5.8). AFM reveals for PEDOT:PSS a porous structure that appears comparably homogeneous. The PEDOT:P(4VC-36) film is even smoother and more compact with nanoscale grain size,

whereas the use of HClO_4 appears to cause localized growth, resulting in heterogeneous and rough films. Large micron size aggregates are protruding from both film surfaces and they appear larger and more spherical in the case of $\text{PEDOT:P(4VC-85)}_{\text{HClO}_4}$. The increase in roughness and in size of the grains between PEDOT:P(4VC-36) and both $\text{PEDOT:P(4VC)}_{\text{HClO}_4}$ is indicative of phase separation. (Ouyang *et al.*, 2004 ; Zhu *et al.*, 2016)

Importantly, phase separation leads to improved conductivity because the layer of insulating polyanionic dopant is restructured, allowing PEDOT chains to form a percolating network across the film. (Crispin *et al.*, 2006 ; Ouyang *et al.*, 2015) But at the same time, phase separation decreases connectivity between the redox-active units in the 4VC polymer and PEDOT, thus explaining the poor electrochemical performance of both $\text{PEDOT:P(4VC)}_{\text{HClO}_4}$ relative to the PEDOT:P(4VC-36) sample.

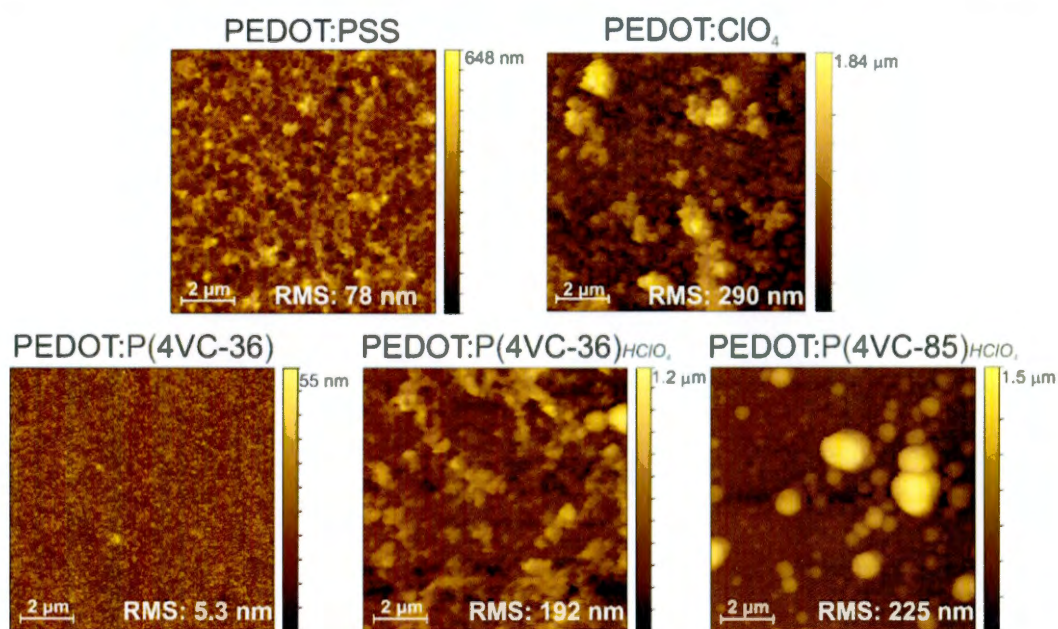


Figure 5.8 AFM topography ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) using Bruker Scanasyst mode.

5.3.8 Cyclability

In addition to power and energy density, the cyclability is a key part of battery material performance. The CV (Fig. 5.9A) clearly shows that the capacity loss is exclusively linked to 4VC redox activity, as the capacitive region remains stable throughout cycling. In this respect, both dopants show a similar trend, albeit P(4VC-85) decays more rapidly. There is an initial steep drop in capacity for the first ten cycles, that gradually stabilizes after the first 100 cycles. Afterward, the loss is less than 2% of the initial capacity in the last 100 cycles. (Fig. 5.9B).

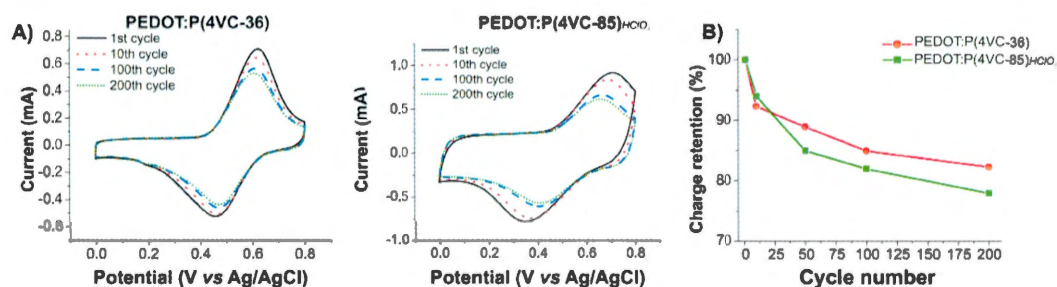


Figure 5.9 The cyclability of PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-85)_{HClO4} on GC electrodes was evaluated for 200 cycles. A) CV and B) Charge retention.

In an attempt to elucidate the origin of the cyclability loss, electrochemical quartz microbalance (EQCM) measurements were performed on PEDOT:P(4VC-36). As 4VC is oxidized, a slight decrease in mass is expected due to the loss of 2H^+ per 4VC units. On the reduction cycle the reverse, *i.e.* a mass gain, should occur as the benzoquinone form is protonated during reduction. (Sterby *et al.*, 2017) However, the massogram shows an atypical mass gain pattern during cycling that has not been observed in similar materials (Fig. 5.10A). More specifically, the mass gain is tied to the oxidation of 4VC and is not completely reversed by the subsequent reduction (Fig. 5.10B). It seems that another coinciding process is overshadowing the H^+ exchange.

From the gain in mass, it is highly unlikely that the dopant is dissolving. Instead, it suggests that undesired side reactions occur for the oxidized form of 4VC as benzoquinone is known to be susceptible to nucleophilic attack.(Albarran *et al.*, 2010 ; Yang *et al.*, 2014) This is further supported by a linear trend between the charge loss per cycle and the total gain in mass per cycle (Fig. 5.23). From this trend, the apparent mass change per charge was determined to be 104 g/mol (Fig. 5.10C). Again, the mass change per charge is beyond what is expected from simple H^+ exchange. Rodriguez-Calero *et al.* (Rodríguez-Calero *et al.*, 2016) also suggested ion-trapping to explain the capacity loss of redox-active PEDOT. However, UV-VIS, Raman and AFM measurements before and after 25 cycles, did not yield any discernible changes to support either nucleophilic or trapping hypothesis further.

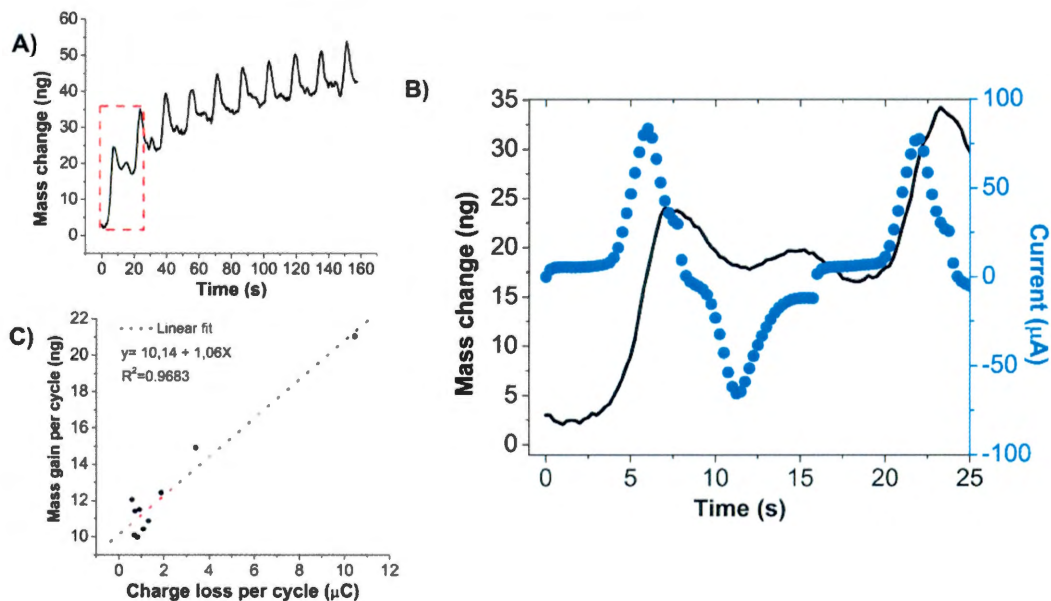


Figure 5.10 Mass change measured by EQCM during CV of PEDOT:P(4VC-36) (0 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.1 V s^{-1} , 10 cycles) A) Massogram. B) Overlay of massogram and current variation over time for the first cycle (red box in A). C) Linear dependence between the mass gain and the charge loss per cycle.

5.4 Conclusion

In this work, we have shown that P(4VC-36) can serve as both electrolyte and dopant for PEDOT electropolymerization. Moreover, the composite polymer PEDOT:P(4VC-36) exhibits a distinct faradic process from 4VC redox process, resulting in a much-improved capacity of 52 mAh g⁻¹ compared to the use of PSS as a dopant (18 mAh g⁻¹). It is clear evidence that both ionic and redox properties are active in a bifunctional copolymer, showing that it can serve as a dopant to extend the capacities of CP.

However, the use of a dopant with an increased ratio of 4VC were met with a decrease in capacity. Evidence by UV-vis, XRD, and AFM reveals that the presence of HClO₄ during electropolymerization influences PEDOT structure at various scales. XRD and AFM measurements point toward an increase in phase separation between PEDOT and P(4VC). Consequently, the active material is not well connected electronically, leading to poor electrochemical performances. These results underline how the dopant, the composite polymer structure, and morphology can impact the electrochemical performances. For future improvement in the design of organic electrodes, it is important to consider these factors.

Improved electrochemical performance could be obtained by using a redox-active moiety with more affinity for PEDOT or a different polymerization strategy. Although we used bifunctional dopants to functionalize PEDOT for energy storage applications, given its structural and chemical versatility, it can readily be used in other fields.

5.5 Experimental section

5.5.1 Materials and Reagents

All solvents were ACS grade and used as received unless specified. 3,4-ethylenedioxythiophene (97%, distilled under vacuum before use), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (95%), methyltriposponium iodide (95%) were purchased from AK Scientific. Sodium bis(trimethylsilyl)amide 2M solution in THF (stored in the glovebox) and Fischerbrand dialysis membrane (MWCO: 3500 Dalton) was purchased from Fisher Scientific. AIBN (recrystallized in MeOH before use), Poly(sodium 4-styrene sulfonate) $M_w = 70\ 000$ g/mol, 4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate (NaSS), 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD), trifluoroacetic acid (TFA) 99% and thioanisole 99% were purchased from Sigma-Aldrich.

Glassy carbon electrodes were purchased from BASi and CH Instruments. Indium tin oxide alkaline earth boro-aluminosilicate glass with a sheet resistance of 4-10 Ω was purchased from Delta Technologies ltd. TGP-H-090 Toray paper 5% 10x10 cm were purchased from Fuel Cell Earth. Resonators 9 MHz Gold electrodes mirror finish were purchased from Snowhouse Solutions. AFM tips with a resonant frequency (f_0) of 525 kHz and spring constant (k) of 200 N/m were purchased from Bruker (Model: RTESPA-25).

5.5.2 Synthesis

3,4-Dibenzyloxybenzaldehyde

3,4-bis(benzyloxy)benzaldehyde was synthesized according to the previously reported procedures. (Párraga *et al.*, 2013) 3,4-dihydroxybenzene (25.0 g, 181 mmol, 1.0 eq.) and potassium carbonate (50.0 g, 362 mmol, 2.0 eq.) were added to a round bottom flask with 95% EtOH (375 ml). Then benzylchloride (52.1 ml, 453 mmol, 2.5 eq.) was added dropwise under stirring and the mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃ and the organic phase was dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was recrystallized twice in MeOH to obtain the product in 72% yield as a white solid with a brown tint. H¹ NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 9.81 (s, 1H), 7.49-7.32 (m, 12H), 7.02 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 5.24 (d, 4H, J = 12.4 Hz) (Fig. 5.11).

1,2-Dibenzyloxy 4-vinylbenzene (4VC-Bz)

The following steps for the synthesis of the copolymer were adapted from a previously reported procedure. (Patil *et al.*, 2017) To a solution of methyltriphenylphosphonium iodide (9.94 g, 24.6 mmol, 1.5 eq.) in dry THF (45.0 mL from the solvent purifying system) at 0°C was added dropwise a solution of sodium bistrimethylsilylamide, 2M in THF, (14.0 mL, 28.0 mmol, 1.7 eq.) under an argon atmosphere. After stirring for 3 hours, the mixture was cooled to -78 °C and then a solution of 3,4-bis(benzyloxy)benzaldehyde (5.22 g, 16.4 mmol, 1.0 eq.) in 26 mL of dry THF was added dropwise under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight, before being quenched by the addition of 45 mL H₂O. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts were washed with saturated NaHCO₃, water, brine, and the organic phase was dried over

MgSO₄. After the removal of the solvent, phosphine oxide was removed by trituration of the crude product in cold diethyl ether. The product was then purified by flash silica gel column chromatography eluting with *n*-hexane/chloroform (95:5, v/v) mixture. Finally, it was recrystallized in MeOH affording a white solid in 82% yield. ¹H NMR (300 MHz in CDCl₃), δ (ppm): 7.48-7.30 (m, 10H), 7.05 (d, 1H, J = 1.73 Hz), 6.94-6.87 (m, 2H), 6.60 (dd, 1H, J = 10.9, 17.6 Hz), 5.55 (d, 1H, J = 17.5 Hz), 5.17 (d, 4H, J = 2.9 Hz), 5.11 (d, 1H, J = 10.9 Hz) (Fig. 5.12).

Poly(1,2-Dibenzyloxy)-4-vinylbenzene-*r*-sodium styrenesulfonate) P((4VC-Bz)_x-*r*-NaSS_y)

Table 5.2 Mass and volume of reagents for copolymerization with 50:50 and 88:12 stoichiometry

	4VC-Bz	NaSS	CPAD	AIBN	DMSO
50:50	1000 mg	651 mg	12.8 mg	3.28 mg	3.00 ml
	3.16 mmol	3.16 mmol	0.05 mmol	0.02 mmol	
88:12	1000 mg	155 mg	8.37 mg	1.64 mg	1.00 ml
	3.16 mmol	0.75 mmol	0.03 mmol	0.01 mmol	

4VC-Bz, NaSS, CPAD, and AIBN were added in a reaction tube with a magnetic stir bar (Table 5.2). The reaction tube was introduced into a glovebox following three cycles of vacuum-argon purge. Then DMSO (dried over 3 Å molecular sieves 8-12 mesh for 72h, degassed under argon for 2h, distilled under vacuum) was added to the mixture. The reaction tube was sealed with a screw cap before it was taken out of the glovebox. The mixture was heated at 70 °C in an oil bath and after 16 hours the polymerization was quenched by exposure to air. The polymer was precipitated by the

addition of MeOH and collected via centrifugation. The polymer was purified by suspending in MeOH:AcOEt (95:5, v/v) under stirring for 24 h to obtain a pink solid in 56 % yield for the 50:50 stoichiometry and 71 % yield for the 88:12 stoichiometry. The molar ratios of 4VC to SSA units in the copolymers were determined to be 36:64 and 85:15 by ^1H NMR analysis (Fig. 5.13).

poly(4-vinyl-Catechol-r-styrene sulfonic acid) P(4VC_x-r-SSA_y)

A Schlenk flask was charged with 4VC-Bz, a magnetic stir bar and then evacuated by three vacuum-argon cycles. Thioanisole (10 eq. per 4VC-Bz units) and TFA (10 eq. per 4VC-Bz units) were then mixed in a separate flask and degassed by freeze-thaw-pump cycle until the disappearance of any gas bubble. The degassed solvent mixture was then added dropwise to the Schlenk flask under argon while stirring. The reaction was stirred for 8 h under an argon atmosphere at 60 °C. After completion, excess TFA was removed under reduced pressure. The obtained residue was redissolved in MeOH and dialyzed (MWCO: 3500 Dalton) in MeOH for 2 days in order to remove the excess of thioanisole and the reaction byproducts to obtain a brown solid. The ^1H NMR spectra are presented in SI (Fig. 5.14).

5.5.3 General electrochemistry

Electropolymerization and electrochemical measurements were performed using a Bio-Logic VMP3 multi-channel potentiostat, using a three-electrode setup and a stainless-steel mesh as a counter electrode. Potentials were recorded relative to a saturated Ag/AgCl reference electrode for aqueous solutions and a silver wire pseudo-reference for solutions in ACN/H₂O (50:50, v/v).

5.5.3.1 Film electropolymerization

The PEDOT electropolymerization solution was prepared from 0.1 M EDOT, 0.1 M dopants (PSS and P(4VC-36)) in ACN/H₂O (50:50). For P(4VC-85), a 0.025 M HClO₄ aqueous solution replaced distilled water. The films were electropolymerized by CV (10 cycles, 0.5 V to 1.3 V vs. Ag/Ag_xO, 0.1 V s⁻¹) on GC electrodes for electrochemical measurements, on toray paper (~ geometric area 0.5 cm²) for capacity measurements and on ITO glass slides for spectroscopic, XRD and AFM characterization.

5.5.3.2 pH dependence

The pH dependence measurements for PEDOT on GC electrodes were performed by CV (-0.6 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.01 V s⁻¹) in nitrogen saturated buffer solutions: 0.1 M HCl/KCl for pH 1, 0.1 M citric acid/sodium citrate for pH 3, 5 and 0.1 M THAM trizma solutions for pH 7. The buffer solutions were prepared in nanopure water, 0.1M KCl was added to all buffer solutions as the supporting electrolyte (except for the HCl/KCl buffer). The pH of the buffer solutions was adjusted with 1 M HCl and 1 M NaOH aqueous solutions with the help of a pH meter.

5.5.3.3 Capacity and cyclability

Capacity measurements for PEDOT on toray paper were performed by CV (0 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.05 V s⁻¹) in a 0.2 M H₂SO₄ aqueous solution and were unaffected by minor changes in the scan rate (1, 3, 5 and 10 mV s⁻¹). The film mass (100 to 300 μg) was obtained by weighting the electrodes before and after electropolymerization (drying 24h vacuum oven, 50°C) using an ultra-microbalance. 5 samples per dopant were measured for a two-tailed 95% confidence interval based on a student-t distribution. Cyclability of PEDOT on GC electrodes were tested by CV (200 cycles, 0 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.1 V s⁻¹) in a 0.2 M H₂SO₄ aqueous solution.

5.5.3.4 XPS

The chemical composition of the surface was investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy, using a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). The main XPS chamber was maintained at a base pressure of $< 8 \times 10^{-9}$ Torr. A standard aluminum X-ray source was used to record survey spectra (1200-0 eV, 10 min) with charge neutralization, whereas high-resolution spectra were done with a standard magnesium X-ray source without charge neutralization. The detection angle was set at 45° with respect to the normal of the surface and the analyzed area was 0.016 cm^2 . High-resolution spectra, using a pass energy of 58.5 eV and a step resolution of 0.125 eV, have been done on C 1s, S 2p and Cl 2p with 20, 60 and 30 sweeps, respectively. The spectra were referenced using the C-C and C-H peak at 285 eV.

The S 2p data were fitted with Fityk v 1.3.1, using a Voigt function for SO_3^- and a split Voigt function for PEDOT to account for the distribution of delocalized charge in thiophene. The spin split doublet of S ($p_{1/2}$, $p_{3/2}$) was accounted for with an energy difference of 1.18 eV, relative intensity of (1:2) and equal FWHM.

5.5.3.5 XRD

PEDOT thin film diffractogram was obtained by using the grazing incidence configuration with the D8 advance diffractometer from Bruker using the radiation from a Cu-K α source ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 kV and 40 mA. The 2θ was scanned from 3 to 35 degrees at a rate of 0.02 degrees/s. The diffractogram of a pristine ITO slide was obtained to identify the substrate effect on the samples.

5.5.3.6 UV-VIS

A Spectrophotometer HR2000CG from Ocean Optics was coupled to an EG&G 263A potentiostat from Princeton Applied Research for in-situ spectroelectrochemistry. A quartz cuvette was used as an electrochemical cell in a three-electrode setup using

stainless steel mesh as a counter electrode an Ag/AgCl reference electrode and PEDOT film grown on ITO glass slides were used as working electrodes. Pristine ITO glass slides in 0.2M H₂SO₄ served as a blank. UV-VIS spectra were taken between 300 nm to 1100 nm, where the potential was controlled by chronoamperometry at -0.4 V, 0 V, 0.4V and 0.8 V vs. Ag/AgCl for 1 min.

5.5.3.7 Atomic force microscopy

AFM measurements were performed with the Bruker Multimode 8 nanoscope using Scanasyt mode on PEDOT film grown on ITO glass slides.

5.5.3.8 EQCM

A Seiko QCA922 quartz crystal frequency analyzer was coupled to a Solartron 1470 potentiostat for EQCM measurement. Quartz crystals 9 MHz AT-cut resonators sputtered with gold (300 nm) on Ti and with a surface area of 0.198 cm² were used as a working electrode. Calibration was done using a 3 mM solution of CuSO₄ in water. The calibration factor C_F obtained was within 10% of the theoretical value (Fig. 5.22). Films were electropolymerized using the same solutions as described previously by chronoamperometry (1.3 V vs. Ag/Ag_xO) and the film masses were kept under 500 ng. The films were characterized by CV (10 cycles, 0 V to 0.8 V vs. Ag/AgCl, 0.1 V s⁻¹) in an 0.2 M H₂SO₄ aqueous solution. The data was smoothed by using five points moving average. Finally, the mass was determined using the Sauerbray equation.(Sauerbrey, 1959)

5.6 Acknowledgments

Funding for this project was provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada Discovery program grants No. RGPIN-2013-326937 (S. B. S), RGPIN-2018-05799 (A.N.) and the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies energy doctoral scholarship No. 193780 (D. C). We thank P. Chevallier from Laval university for XPS measurements, A. M. Jazani and J. Oh from Concordia University for the SEC analysis of the polymers, G. Chamoulad from Nanoqam for XRD and AFM measurements, J. Dawkins from McGill University for machining EQCM and UV-VIS accessories.

5.7 Supporting Information

Additional electrochemistry data including CV of Catechol, rate performances and electropolymerization of PEDOT with dopants. Film appearance on ITO glass, XPS, Raman spectroscopy, UV-VIS spectra of P(4VC) in DMF, EQCM measurement details and ^1H NMR spectra of synthesized compounds.

5.7.1 NMR spectroscopy

All ^1H NMR spectra were obtained using a 300 MHz Bruker spectrometer at room temperature.

3,4-dibenzyloxybenzaldehyde

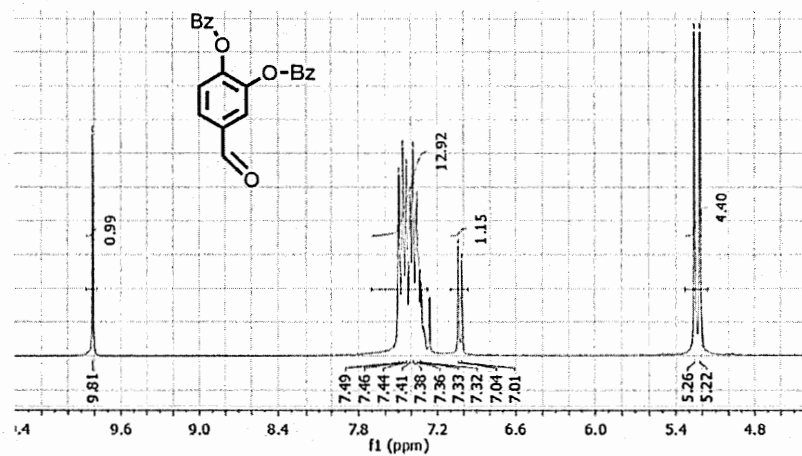


Figure 5.11 ^1H NMR spectrum of 3,4-dibenzyloxybenzaldehyde in CDCl_3

1,2-dibenzyloxy-4-vinylbenzene

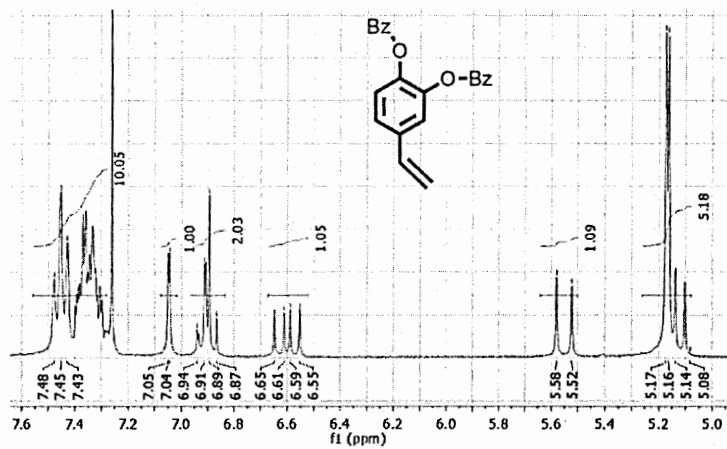


Figure 5.12 ^1H NMR spectrum of 1,2-dibenzyloxy-4-vinylbenzene in CDCl_3

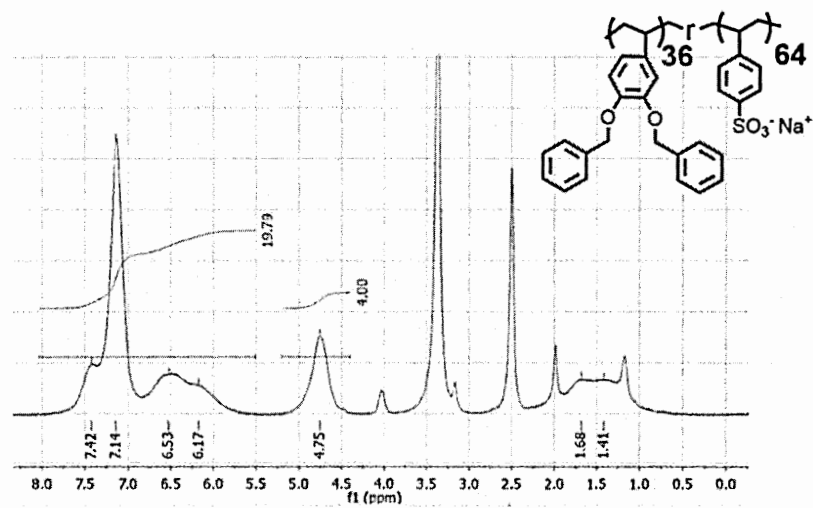
Poly((1,2-dibenzyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate)

The ratio of 4VC to SSNa units was determined by comparing the integration from aromatic protons (~ 8 to 5.5 ppm) and benzyl ether protons (4.75 ppm) of the protected copolymer, poly((1,2-dibenzyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate). Each (1,2-dibenzyloxy)-4-vinylbenzene units has 13 aromatic protons to 4 benzyl ether protons. While sodium styrenesulfonate units have 4 aromatic protons and no benzyl ether protons. Using eq. 5.1, x , the ratio of 4VC to SSNa units can be determined for each copolymer.

$$\frac{\text{Benzyl ether protons}}{\text{Aromatic protons}} = \frac{4x}{13x + 4(1 - x)} \quad (5.1)$$

Where x is the ratio of 4VC to SSNa units, with values varying between 0 and 1.

A)



B)

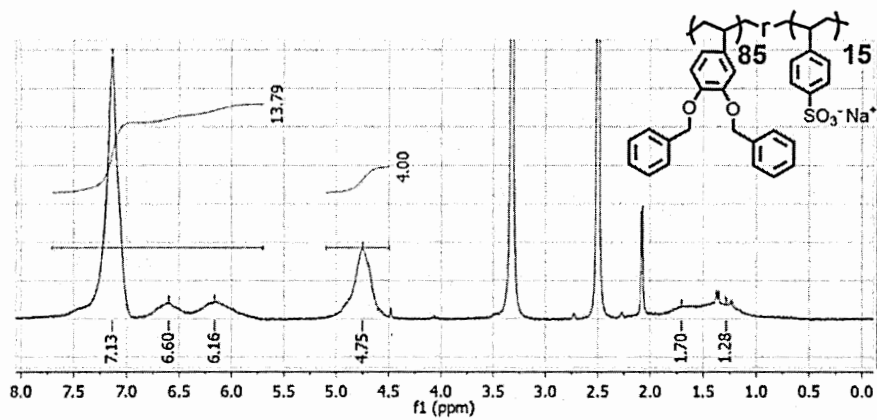
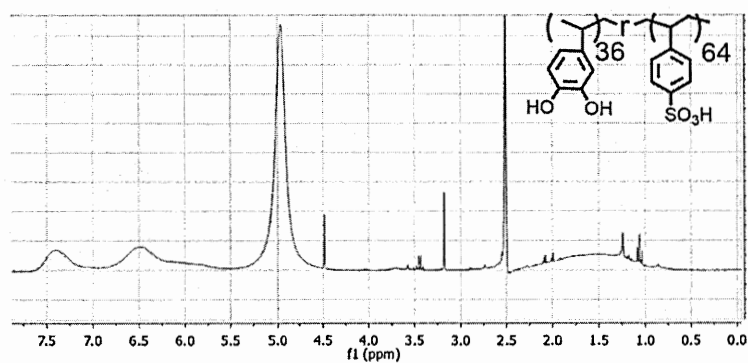


Figure 5.13 ¹H NMR spectrum Poly((1,2-dibenzoyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate) in DMSO-d₆ A) 36:64. B) 85:15

poly(4-vinylcatechol-r-styrene sulfonic acid)

The removal of benzyl protecting groups can be tracked from the disappearance of the peak at 4.75 ppm and reduced intensity of aromatic peaks at 7.15 ppm. In the case of P(4VC-36), the large peak centered at 5 ppm is coordinated water. This was determined by the addition of H₂O in the sample. Some minor impurities remain in the polymer even after extensive dialysis.

A)



B)

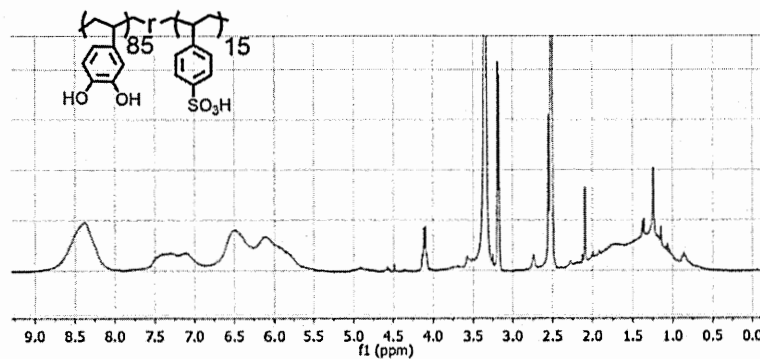


Figure 5.14 ^1H NMR spectrum of poly((4-vinylcatechol-r-styrene sulfonic acid) in DMSO- d_6 with a ratio of 4VC to SSH A) 36:64. B) 85:15

5.7.2 Polymer molecular weight average and distribution

Molecular weight and molecular weight distribution were determined by size exclusion chromatography (SEC). An agilent PLgel mixed-C and mixed-D columns were used with DMF containing 0.1 mol % LiBr at 50 °C at a flow rate of 1.0 mL/min. Linear poly(methyl methacrylate) standards from Fluka were used for calibration. Aliquots of the polymer samples were dissolved in DMF/LiBr. The clear solutions were filtered using a 0.45 μm PTFE filter to remove any solvent-insoluble species.

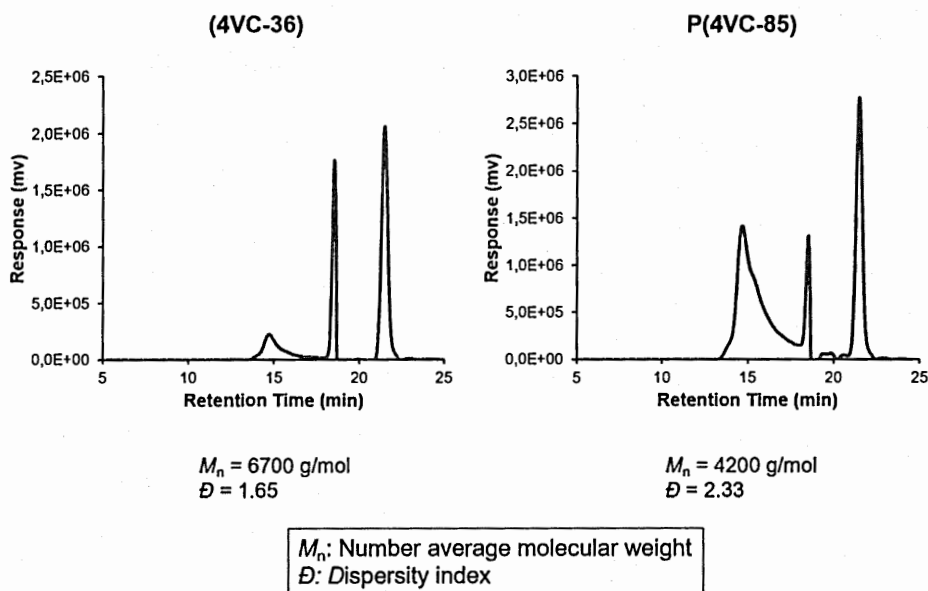


Figure 5.15 Refractive index SEC traces of protected copolymer poly((1,2-dibenzyloxy)-4-vinylbenzene-r-sodium styrenesulfonate) with the ratios of 36:64 and 85:15 (4VC/SSH).

5.7.3 XPS

Table 5.3 Elemental analysis obtained from survey spectra by XPS

Sample reference	%C1s	%O1s	%S2p	%Na1s	In3d	N1s
PSS	65.0	25.8	5.8	1.7	0.2	1.5
4VC-36H	68.0	25.8	4.8	-	-	1.4
4VC-36	68.9	24.6	4.6	0.7	-	1.2
4VC-85H	72.7	24.9	1.4	-	0.1	0.9

5.7.4 Electrochemistry

Catechol show enhanced electrochemical kinetics in the presence of a PEDOT layer compared to a bare GC electrode. However, single catechol molecule trapped within PEDOT diffuses quickly away. After 50 cycles, Catechol redox peaks have been reduced to the background signal. The PEDOT:(Catechol) was obtained by electropolymerization of a solution of 0.1 M EDOT, 0.1 M Catechol and 0.05 M LiClO₄ in ACN. (0.1 V s⁻¹, 10 cycles, 0.6 V to 1.3 V vs Ag/Ag⁺)

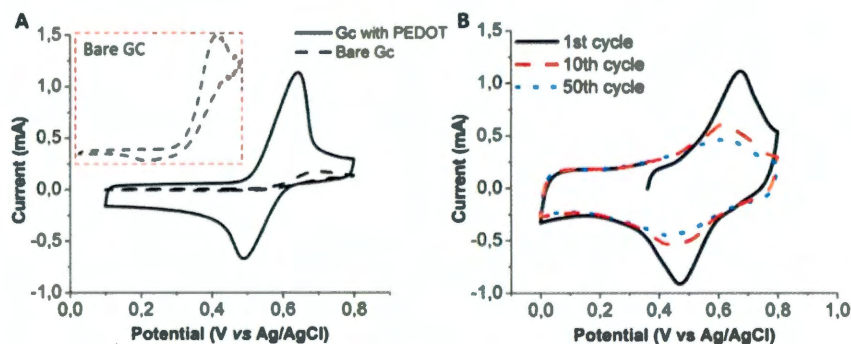


Figure 5.16 A) CV in 0.2 M H₂SO₄ of 0.01 M Catechol on bare GC electrode and PEDOT covered GC electrode at 0.1 V s⁻¹ from 0.1 to 0.8 V vs Ag/AgCl B) CV in 0.2 M H₂SO₄ of PEDOT:(catechol) on GC electrode.

Both dopants were used to electropolymerize PEDOT; however, it was necessary to use 0.025 M HClO₄ instead of water with P(4VC-85) for the polymerization to proceed. Both polymerizations showed a crossover on the first cycle, which is a typical sign of nucleation during PEDOT polymerization.

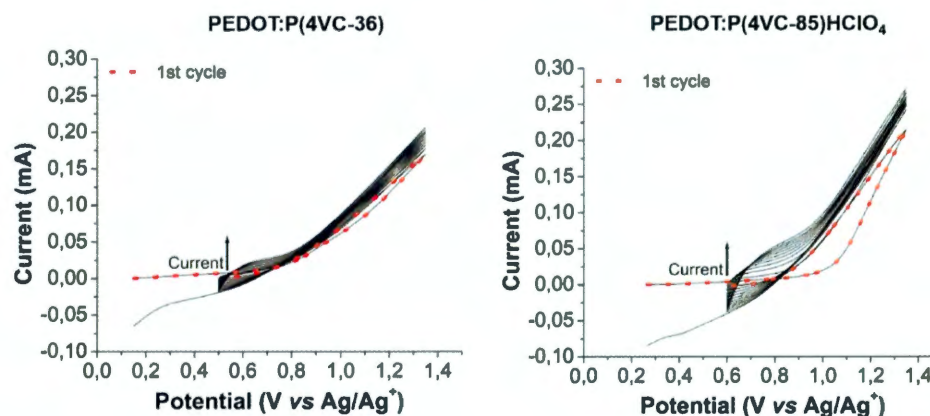


Figure 5.17 Polymerization of PEDOT by CV (0.6 to 1.3 V vs Ag/Ag⁺, 0.1 V s⁻¹, 10 cycles) with a solution of 0.1 M EDOT; 0.1 M P(4VC-36) in ACN/H₂O (1:1) and 0.1 M EDOT, 0.1 M P(4VC-85) in ACN/0.025 M HClO₄ (1:1).

The scan rate effect on electrochemical performances was evaluated.

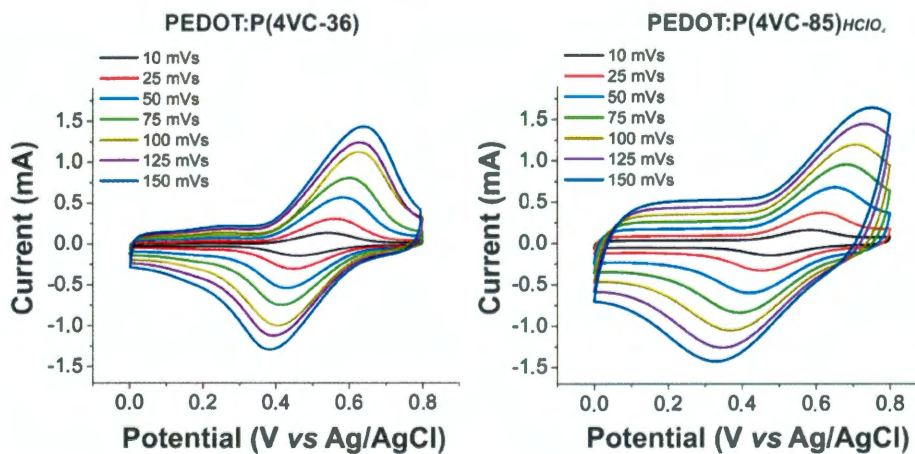


Figure 5.18 CV of PEDOT:P(4VC-36) and PEDOT:P(4VC-85)_{HClO₄} on GC electrodes at scan rate varying from 10 to 150 mV s⁻¹ (0 V and 0.8 V vs. Ag/AgCl in 0.2 M H₂SO₄).

The film appearance varied considerably between each dopant. PEDOT:P(4VC-36) is blue in color which is typical of PEDOT and appears as a smooth film. In contrast, PEDOT:P(4VC-85) produces a darker film with a grainy appearance.

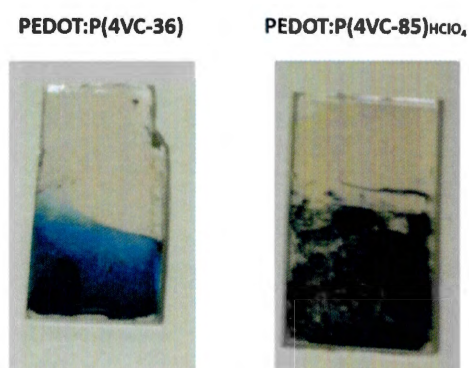


Figure 5.19 The visual appearance of PEDOT:P(4VC) on ITO glass slides

5.7.5 UV-Vis spectroscopy

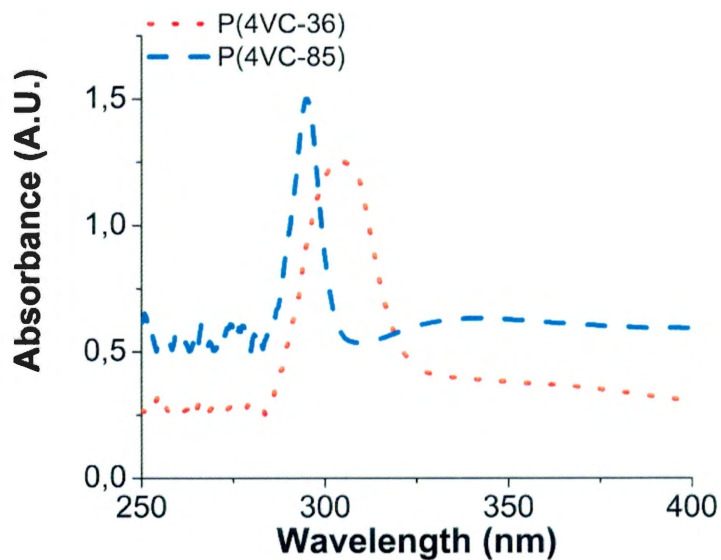


Figure 5.20 UV-VIS spectra of dopant P(4VC-36) and P(4VC-85) from a 1 mg/ml in DMSO

5.7.6 Raman

PEDOT distribution was investigated using Raman spectroscopy, by mapping the C-O-C vibration at 990 cm^{-1} . Since this vibration is independent of the oxidation state of PEDOT and is free from any electronic resonance effect, it can be directly correlated to the number of thiophene units.²⁹ The films grown in the presence of ClO_4^- , show much higher heterogeneity compared to film with a single dopant.

Raman spectroscopy mapping was performed using a Renishaw confocal spectrometer with a 532 nm excitation wavelength laser on PEDOT film grown on ITO glass slides. The laser was focused with a 50 X objective from a Leica microscope with a $2\text{ }\mu\text{m}$ resolution.

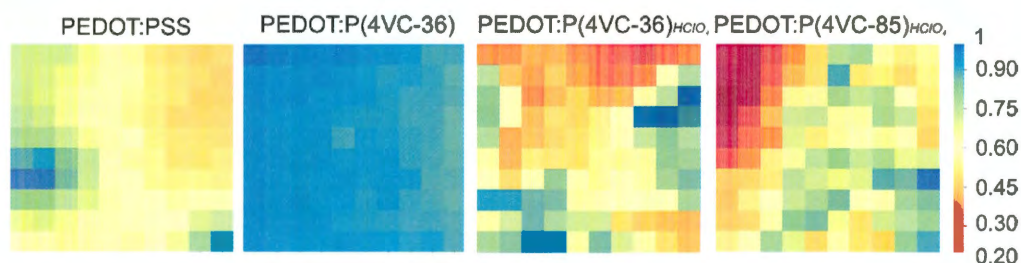


Figure 5.21 Raman mapping ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) of oxyethylene C-O-C vibration at 990 cm^{-1} using a 532 nm excitation laser. Raman data were normalized relative to the most intense peak of each sample.

5.7.7 EQCM

Gold plated 9 MHz resonators were calibrated by depositing Cu from a 3 mM CuSO_4 in 0.2 M H_2SO_4 solution. Cu was deposited by chronoamperometry at -0.7 V vs. Ag/AgCl for a total charge of 0.0002 C. The deposition charge was converted to mass using Faraday's law, assuming a $2 e^-$ transfer process and 100 % coulombic efficiency. The calibration factor (C_f) was obtained from the slope of the change in mass vs. the change in frequency (Figure S10). The C_f obtained was $-0.944 \text{ Hz ng}^{-1}$ compared to the calculated value of $-0.936 \text{ Hz ng}^{-1}$ using the Sauerbray relation (Eq. 5.2) and assuming the electrode surface area to be 0.196 cm^2 .

$$\Delta m = \frac{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}{f_0^2} \Delta f \quad \text{where } C_f = \frac{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}{f_0^2} \quad (5.2)$$

Where Δm is the mass change in ng, Δf is the frequency change in Hz, f_0 is the resonance frequency in Hz, A is the electrode surface area in cm^2 , μ_q is the deformation modulus of quartz $2.95 \times 10^{11} \text{ g cm s}^{-2}$ and ρ_q is quartz density 2.648 g cm^{-3} .

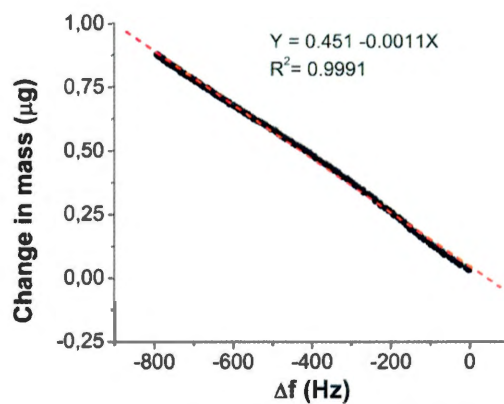


Figure 5.22 Calibration curve from Cu deposition on 9 MHz gold coated resonator

To correlate charge loss and mass change obtained from EQCM, the loss in charge was determined by the difference in charge between each cycle (average of oxidation and reduction charge). The change in mass per cycle was determined using the peak indicated in figure S6.



CONCLUSION

Le premier chapitre décrit le fonctionnement d'un accumulateur en détaillant les processus élémentaires. Cette description s'étend aussi sur le plan mathématique pour permettre de décrire la cinétique d'un accumulateur. Cette cinétique dépend non seulement des propriétés fondamentales des matériaux, mais aussi de leur géométrie et structure à l'échelle nano. En l'occurrence, les accumulateurs à base de matériaux organiques sont appelés à être utilisés dans des applications à géométrie atypique et des substrats flexibles. Des substrats tels que des fibres de vêtements, des films minces et autres où les formes traditionnelles de batteries (cylindrique, bouton) ne s'appliquent plus. L'optimisation de tel système nécessitera la simulation. Dans un contexte où la simulation est appelée à jouer un plus grand rôle, l'objectif de ce chapitre était de rendre la modélisation des accumulateurs plus accessible. Finalement, la cristallisation de mes connaissances en la section *Modelling of lithium-ion batteries* du livre *ADVANCED MATERIALS* par De Gruyter 2019, m'a permis de consolider mes notions théoriques en électrochimie. Des notions qui m'ont servi tout le long de mon doctorat.

Le deuxième chapitre porte sur la fonctionnalisation d'une surface de Pt/Ir par un sel de diazonium pour améliorer l'adhésion du PEDOT. Comme stratégie un sel de diazonium-thiophène est greffé à la surface d'une électrode par réduction électrochimique pour former un lien Pt/Ir-C. Les chaînes de PEDOT qui ont polymérisées à partir d'un thiophène fixé à la surface sont ainsi liées chimiquement à la surface de Pt/Ir au lieu d'être simplement adsorbé. La résistance accrue du PEDOT à la sonication plus de 15 minutes par rapport à 10 s pour un film polymériser sans modification démontre l'efficacité de la méthode. Cette résistance accrue et l'atténuation du courant rédox du couple rédox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ suite au dépôt

du sel de diazonium-thiophène sur une surface de Pt/Ir sont des preuves indirectes de la formation d'un lien Pt/Ir-C. Cette stratégie a été développée pour améliorer l'adhésion du PEDOT sur des microélectrodes destinées à être implanté dans le cerveau pour le traitement de maladie mentale chronique tel que le Parkinson. Néanmoins, des stratégies similaires peuvent être utilisées pour améliorer l'adhésion sur des substrats flexibles enclin à se délaminer.

Le troisième chapitre aborde mes premiers travaux sur la formulation d'électrodes organiques. L'idée était d'inclure une densité élevée de capacité rédox, la conductivité électronique et l'insolubilité dans une seule molécule. Pour ce faire nous avons intégré une molécule rédox, le p-diméthoxybenzène (pDMB) au EDOT par un couplage chimique. Une fois polymérisé, le matériau hybride possède la capacité rédox du p(DMB) ainsi que la conductivité et l'insolubilité du PEDOT. Pour augmenter davantage la densité d'énergie nous avons rajouter deux unités de pDMB par monomère. Cependant, le pDMB n'est pas assez stable pour en évaluer pleinement sa capacité et déterminer le niveau d'utilisation des unités de pDMB. Face aux difficultés synthétiques et en absence de composé rédox compatible avec notre concept, nous nous sommes tournés vers une stratégie différente.

Le quatrième chapitre présente mes derniers travaux sur la conception d'une molécule pouvant agir comme électrolyte et en même temps posséder une activité rédox. Ainsi, le composé peut être introduit dans le PEDOT via le processus de dopage, c'est-à-dire servir de contre-ions aux unités de EDOT oxydées. À la différence de mes travaux précédent, cette stratégie permettrait de contrôler le ratio de PEDOT et des composés rédox indépendamment l'un de l'autre. Le dopant rédox a été synthétisé sous la forme d'un copolymère bifonctionnel, alliant des unités de catéchol et d'acide sulfonique par une charpente de polystyrène. La preuve de concept a été démontré par l'utilisation du copolymère bifonctionnel en tant qu'unique source de sel pour l'électropolymérisation

du EDOT. De plus, la présence de l'activité rédox du catéchol et l'augmentation de la capacité à 52 mAh g^{-1} par rapport à 18 mAh g^{-1} lorsque le PSS est utilisé comme dopant. Ce qui démontre l'intégration du copolymère bifonctionnel dans le PEDOT et qu'il peut effectivement agir en tant que sel, dopant et unité rédox.

Plus intéressant encore, en jouant sur le ratio d'unités catéchol et d'acide sulfonique, nous avons pu observer l'impact important du copolymère bifonctionnel sur la structure et les performances électrochimique de l'électrode. L'ajout d'unités catéchol au détriment d'acide sulfonique favorise la séparation de phase entre le PEDOT et le copolymère bifonctionnel. Il en résulte en de performance électrochimique inférieure malgré une proportion plus élevée d'unité rédox à cause d'une connectivité inhomogène entre le PEDOT et le copolymère bifonctionnel.

Étant donné la grande flexibilité synthétique du copolymère bifonctionnel, l'étude de ce système ouvre la voie à de nombreux travaux. Notamment, à changer la nature de l'unité redox et optimiser le ratio des unités pour augmenter la densité d'énergie. Dans une autre optique, des unités redox avec un centre métallique ouvre la porte à des méthodes de nouvelles méthodes de caractérisations pour mieux suivre le processus de dopage avec un copolymère bifonctionnel.

RÉFÉRENCES

- 13.5: Vibrational Overtones. (2013, 2 octobre). Récupéré de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_\(McQuarrie_and_Simon\)/13%3A_Molecular_Spectroscopy/13-05._Overtones_Are_Observed_in_Vibrational_Spectra](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/13%3A_Molecular_Spectroscopy/13-05._Overtones_Are_Observed_in_Vibrational_Spectra)
- 3 Factors That Stabilize Free Radicals. *Master Organic Chemistry*. Récupéré de <https://www.masterorganicchemistry.com/2013/08/02/3-factors-that-stabilize-free-radicals/>
- Aasmundtveit, K. E., Samuelsen, E. J., Pettersson, L. A. A., Inganäs, O., Johansson, T. et Feidenhans'l, R. (1999). Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, 101 (1), 561-564. doi: 10.1016/S0379-6779(98)00315-4
- Adenier, A., Bernard, M.-C., Chehimi, M. M., Cabet-Deliry, E., Desbat, B., Fagebaume, O., ... Podvorica, F. (2001). Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (19), 4541-4549. doi: 10.1021/ja003276f
- Ajjan, F. N., Casado, N., Rebiš, T., Elfwing, A., Solin, N., Mecerreyes, D. et Inganäs, O. (2016). High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (5), 1838-1847. doi: 10.1039/C5TA10096H
- Albarran, G., Boggess, W., Rassolov, V. et Schuler, R. H. (2010). Absorption Spectrum, Mass Spectrometric Properties, and Electronic Structure of 1,2-Benzoquinone. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114 (28), 7470-7478. doi: 10.1021/jp101723s
- Albertus, P., Christensen, J. et Newman, J. (2009). Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (7), A606-A618. doi: 10.1149/1.3129656
- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J. et Savéant, J.-M. (1997). Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1), 201-207. doi: 10.1021/ja963354s

- Ames, W. F. (2014). *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Academic Press.
- Amin, R., Balaya, P. et Maier, J. (2007). Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO₄ Single Crystals. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (1), A13-A16. doi: 10.1149/1.2388240
- Arcila-Velez, M. R. et Roberts, M. E. (2014). Redox Solute Doped Polypyrrole for High-Charge Capacity Polymer Electrodes. *Chemistry of Materials*, 26 (4), 1601-1607. doi: 10.1021/cm403630h
- Armand, M. B. (1980). Intercalation Electrodes. Dans *Materials for Advanced Batteries* (p. 145-161). Springer, Boston, MA. doi: 10.1007/978-1-4684-3851-2_7
- Atkins, P. W. et De Paula, J. (2009). *Elements of physical chemistry* (5th ed). Oxford; New York : Oxford University Press.
- Baek, S., Green, R. A. et Poole-Warren, L. A. (2014). Effects of dopants on the biomechanical properties of conducting polymer films on platinum electrodes. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102 (8), 2743-2754. doi: 10.1002/jbm.a.34945
- Bard, A. J. et Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2nd ed). New York : Wiley.
- Basic Polymer Structure | MATSE 81: Materials In Today's World*. Récupéré de <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>
- Bazant, M., Chu, K. et Bayly, B. (2005). Current-Voltage Relations for Electrochemical Thin Films. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 65 (5), 1463-1484. doi: 10.1137/040609938
- Bernard, M.-C., Chaussé, A., Cabet-Deliry, E., Chehimi, M. M., Pinson, J., Podvorica, F. et Vautrin-UI, C. (2003). Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials*, 15 (18), 3450-3462. doi: 10.1021/cm034167d
- Blomgren, G. E. (2017). The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1), A5019-A5025. doi: 10.1149/2.0251701jes
- Boehler, C., Oberueber, F., Schlabach, S., Stieglitz, T. et Asplund, M. (2017). Long-Term Stable Adhesion for Conducting Polymers in Biomedical Applications: IrOx and Nanostructured Platinum Solve the Chronic Challenge. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (1), 189-197. doi: 10.1021/acsami.6b13468
- Böhm, M. C. (1992). Band theory of solids. An introduction from the point of view of symmetry. Von S. L. Altmann. Oxford science publications / Clarendon Press,

- Oxford, 1991. XIV, 286 S. – ISBN 0-19-855184-3. *Angewandte Chemie*, 104 (11), 1564-1565. doi: 10.1002/ange.19921041148
- Bonding orbitals in Ethylene (Ethene) is loaded.* Récupéré de <http://www.chemtube3d.com/orbitalsethene.htm>
- Brédas, J. L. (1985). Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 82 (8), 3808-3811. doi: 10.1063/1.448868
- Bredas, J. L. et Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18 (10), 309-315. doi: 10.1021/ar00118a005
- Bruce, P. G., Scrosati, B. et Tarascon, J.-M. (2008). Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (16), 2930-2946. doi: 10.1002/anie.200702505
- Buhrmester, C., Chen, J., Moshurchak, L., Jiang, J., Wang, R. L. et Dahn, J. R. (2005). Studies of Aromatic Redox Shuttle Additives for LiFePO₄-Based Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (12), A2390-A2399. doi: 10.1149/1.2098265
- Bund, A. et Schneider, M. (2002). Characterization of the Viscoelasticity and the Surface Roughness of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Measurements at Quartz Crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (9), E331-E339. doi: 10.1149/1.1497173
- Buttry, D. A. et Ward, M. D. (1992). Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews*, 92 (6), 1355-1379. doi: 10.1021/cr00014a006
- Cai, L. et White, R. E. (2011). Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources*, 196 (14), 5985-5989. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.017
- Caras-Quintero, D. et Bäuerle, P. (2004). Synthesis of the first enantiomerically pure and chiral, disubstituted 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOTs) and corresponding stereo- and regioregular PEDOTs. *Chemical Communications*, (8), 926-927. doi: 10.1039/B400965G
- Casado, N., Hernández, G., Veloso, A., Devaraj, S., Mecerreyes, D. et Armand, M. (2016). PEDOT Radical Polymer with Synergetic Redox and Electrical Properties. *ACS Macro Letters*, 5 (1), 59-64. doi: 10.1021/acsmacrolett.5b00811
- Chen, Y., Huo, W., Lin, M. et Zhao, L. (2018). Simulation of electrochemical behavior in Lithium ion battery during discharge process. *PLOS ONE*, 13 (1), e0189757. doi: 10.1371/journal.pone.0189757

- Chen, Y., Luo, W., Carter, M., Zhou, L., Dai, J., Fu, K., ... Hu, L. (2015). Organic electrode for non-aqueous potassium-ion batteries. *Nano Energy*, 18, 205-211. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.015
- Chung, D.-W., Ebner, M., Ely, D. R., Wood, V. et Edwin García, R. (2013). Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21 (7), 074009. doi: 10.1088/0965-0393/21/7/074009
- Churikov, A. V., Ivanishchev, A. V., Ivanishcheva, I. A., Sycheva, V. O., Khasanova, N. R. et Antipov, E. V. (2010). Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO₄ electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. *Electrochimica Acta*, 55 (8), 2939-2950. doi: 10.1016/j.electacta.2009.12.079
- Conte, S., Rodríguez-Calero, G. G., Burkhardt, S. E., Lowe, M. A. et Abruña, H. D. (2013). Designing conducting polymer films for electrochemical energy storage technologies. *RSC Advances*, 3 (6), 1957-1964. doi: 10.1039/C2RA22963C
- Cornut, R., Lepage, D. et Schougaard, S. B. (2015). Interpreting Lithium Batteries Discharge Curves for Easy Identification of the Origin of Performance Limitations. *Electrochimica Acta*, 162, 271-274. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.035
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2d ed). Oxford, [Eng] : Clarendon Press.
- Crispin, X., Jakobsson, F. L. E., Crispin, A., Grim, P. C. M., Andersson, P., Volodin, A., ... Berggren, M. (2006). The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) Plastic Electrodes. *Chemistry of Materials*, 18 (18), 4354-4360. doi: 10.1021/cm061032+
- Danner, T., Singh, M., Hein, S., Kaiser, J., Hahn, H. et Latz, A. (2016). Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis. *Journal of Power Sources*, 334 (Supplement C), 191-201. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.143
- Delacourt, C. et Safari, M. (2012). Life Simulation of a Graphite/LiFePO₄ Cell under Cycling and Storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (8), A1283-A1291. doi: 10.1149/2.049208jes
- Deuchert, K. et Hünig, S. (1978). Multistage Organic Redox Systems—A General Structural Principle. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17 (12), 875-886. doi: 10.1002/anie.197808753
- Diouf, B. et Pode, R. (2015). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 76, 375-380. doi: 10.1016/j.renene.2014.11.058

- Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A. S., Schmutz, C. N. et Tarascon, J.-M. (1996). Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (6), 1890-1903. doi: 10.1149/1.1836921
- DuVall, S. H. et McCreery, R. L. (1999). Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes. *Analytical Chemistry*, 71 (20), 4594-4602. doi: 10.1021/ac990399d
- Edwards, H. G. M. (2005). Modern Raman spectroscopy—a practical approach. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk). *Journal of Raman Spectroscopy*, 36 (8), 835-835. doi: 10.1002/jrs.1320
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. et Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95 (2), 197-206. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Emanuelsson, R., Sterby, M., Strømme, M. et Sjödin, M. (2017). An All-Organic Proton Battery. *Journal of the American Chemical Society*, 139 (13), 4828-4834. doi: 10.1021/jacs.7b00159
- Erdey-Grúz, T. (1972). *Kinetics of electrode processes*. Wiley-Interscience.
- Eyring, H., Lin, S. H. et Lin, S. M. (1980). *Basic chemical kinetics*. Wiley
- Fang, Y.-H. et Liu, Z.-P. (2014). Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions: From Experiment to First-Principles. *ACS Catalysis*, 4 (12), 4364-4376. doi: 10.1021/cs501312v
- Farkhondeh, M., Safari, M., Pritzker, M., Fowler, M., Han, T., Wang, J. et Delacourt, C. (2014). Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO₄ Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (3), A201-A212. doi: 10.1149/2.094401jes
- Feldberg, S. W. (1984). Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 106 (17), 4671-4674. doi: 10.1021/ja00329a004
- Fick, A. (1955). On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100 (1), 33-38. doi: 10.1016/0376-7388(94)00230-V
- Fong, R., Sacken, U. von et Dahn, J. R. (1990). Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (7), 2009-2013. doi: 10.1149/1.2086855

- Forrest, S. R. (2004). The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428 (6986), 911-918. doi: 10.1038/nature02498
- Fuller, T. F., Doyle, M. et Newman, J. (1994). Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1), 1-10. doi: 10.1149/1.2054684
- Gardiner, W. C. (1972). *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*. W.A. Benjamin.
- Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J. P., Froyer, G. et Lefrant, S. (1999). In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). *Macromolecules*, 32 (20), 6807-6812. doi: 10.1021/ma9905674
- Golriz, S. A. A. (2013). *Phenothiazine based polymers for energy and data storage application*.
- Gottis, S., Barrès, A.-L., Dolhem, F. et Poizot, P. (2014). Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (14), 10870-10876. doi: 10.1021/am405470p
- Greczynski, G., Kugler, T. et Salaneck, W. R. (1999). Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 354 (1), 129-135. doi: 10.1016/S0040-6090(99)00422-8
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. et Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12 (7), 481-494. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C
- Guenzler, H. et Gremlich, H. U. (2002). *IR Spectroscopy An introduction*. Germany: Wiley-VCH.
- Han, Y.-K., Jung, J., Yu, S. et Lee, H. (2009). Understanding the characteristics of high-voltage additives in Li-ion batteries: Solvent effects. *Journal of Power Sources*, 187 (2), 581-585. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.137
- Haring, M. M. (1942). The Theory of Rate Processes (Glasstone, Samuel; Laidler, Keith J.; Eyring, Henry). *Journal of Chemical Education*, 19 (5), 249. doi: 10.1021/ed019p249.1
- Harmonic motion.* Récupéré de http://labman.phys.utk.edu/phys221core/modules/m11/harmonic_motion.html
- Häupler, B., Wild, A. et Schubert, U. S. (2015). Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Advanced Energy Materials*, 5 (11), 1402034. doi: 10.1002/aenm.201402034

- Heinze, J., Frontana-Urbe, B. A. et Ludwigs, S. (2010). Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chemical Reviews*, 110 (8), 4724-4771. doi: 10.1021/cr900226k
- Hermans, A., Seipel, A. T., Miller, C. E. et Wightman, R. M. (2006). Carbon-Fiber Microelectrodes Modified with 4-Sulfobenzene Have Increased Sensitivity and Selectivity for Catecholamines. *Langmuir*, 22 (5), 1964-1969. doi: 10.1021/la053032e
- Horii, T., Li, Y., Mori, Y. et Okuzaki, H. (2015). Correlation between the hierarchical structure and electrical conductivity of PEDOT/PSS. *Polymer Journal*, 47 (10), 695-699. doi: 10.1038/pj.2015.48
- How Piezoelectricity Works | EAGLE | Blog. (2018, 13 juillet). Dans *Eagle Blog*. Récupéré de <https://www.autodesk.com/products/eagle/blog/piezoelectricity/>
- Huang, R. W. J. M., Chung, F. et Kelder, E. M. (2006). Impedance Simulation of a Li-Ion Battery with Porous Electrodes and Spherical Li⁺ Intercalation Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (8), A1459. doi: 10.1149/1.2203947
- Hwang, J., Tanner, D. B., Schwendeman, I. et Reynolds, J. R. (2003). Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxythiophene-based conjugated polymers. *Physical Review B*, 67 (11). doi: 10.1103/PhysRevB.67.115205
- Ibanez, J. G., Rincón, Marina. E., Gutierrez-Granados, S., Chahma, M., Jaramillo-Quintero, O. A. et Frontana-Urbe, B. A. (2018). Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors. *Chemical Reviews*, 118 (9), 4731-4816. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00482
- Intelligence, B. M. (2018, 3 mai). Panasonic reduces Tesla's cobalt consumption by 60% in 6 years ... *Benchmark Minerals*. Récupéré de <https://www.benchmarkminerals.com/panasonic-reduces-teslas-cobalt-consumption-by-60-in-6-years/>
- Johnston, H. S. (1966). *Gas phase reaction rate theory*. Ronald Press Co.
- Jouhara, A., Dupré, N., Gaillot, A.-C., Guyomard, D., Dolhem, F. et Poizot, P. (2018). Raising the redox potential in carboxyphenolate-based positive organic materials via cation substitution. *Nature Communications*, 9 (1), 4401. doi: 10.1038/s41467-018-06708-x
- Kahlert, H. (2010). Reference Electrodes. Dans F. Scholz, A. M. Bond, R. G. Compton, D. A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, ... Z. Stojek (dir.), *Electroanalytical Methods* (p. 291-308). Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8_15

- Karlsson, C., Huang, H., Strømme, M., Gogoll, A. et Sjödin, M. (2014). Probing Polymer–Pendant Interactions in the Conducting Redox Polymer Poly(pyrrol-3-ylhydroquinone). *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (41), 23499-23508. doi: 10.1021/jp506821z
- Karlsson, C., Huang, H., Strømme, M., Gogoll, A. et Sjödin, M. (2015). Impact of linker in polypyrrole/quinone conducting redox polymers. *RSC Advances*, 5 (15), 11309-11316. doi: 10.1039/C4RA15708G
- Kelley, T. W., Baude, P. F., Gerlach, C., Ender, D. E., Muyres, D., Haase, M. A., ... Theiss, S. D. (2004). Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. *Chemistry of Materials*, 16 (23), 4413-4422. doi: 10.1021/cm049614j
- Kim, N., Kee, S., Lee, S. H., Lee, B. H., Kahng, Y. H., Jo, Y.-R., ... Lee, K. (2014). Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization. *Advanced Materials*, 26 (14), 2268-2272. doi: 10.1002/adma.201304611
- Kim, N., Lee, B. H., Choi, D., Kim, G., Kim, H., Kim, J.-R., ... Lee, K. (2012). Role of Interchain Coupling in the Metallic State of Conducting Polymers. *Physical Review Letters*, 109 (10), 106405. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.106405
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
- Oxford *Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles — Department of Chemical Engineering and Biotechnology*. Récupéré de <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>
- Klett, M., Giesecke, M., Nyman, A., Hallberg, F., Lindström, R. W., Lindbergh, G. et Furó, I. (2012). Quantifying Mass Transport during Polarization in a Li Ion Battery Electrolyte by in Situ ⁷Li NMR Imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 14654-14657. doi: 10.1021/ja305461j
- Krachkovskiy, S. A., Bazak, J. D., Fraser, S., Halalay, I. C. et Goward, G. R. (2017). Determination of Mass Transfer Parameters and Ionic Association of LiPF₆: Organic Carbonates Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (4), A912-A916. doi: 10.1149/2.1531704jes
- Kupper, C. et Bessler, W. G. (2017). Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a LiFePO₄/Graphite Lithium-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2), A304-A320. doi: 10.1149/2.0761702jes
- Laidler, K. J. et King, M. C. (1983). Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (15), 2657-2664. doi: 10.1021/j100238a002

- Lang, U., Müller, E., Naujoks, N. et Dual, J. (2009). Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 19 (8), 1215-1220. doi: 10.1002/adfm.200801258
- Lanterman, B. J., Riet, A. A., Gates, N. S., Flygare, J. D., Cutler, A. D., Vogel, J. E., ... Mazzeo, B. A. (2015). Micro-Four-Line Probe to Measure Electronic Conductivity and Contact Resistance of Thin-Film Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (10), A2145-A2151. doi: 10.1149/2.0581510jes
- Lee, I., Kim, G. W., Yang, M. et Kim, T.-S. (2016). Simultaneously Enhancing the Cohesion and Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Conductive Polymer Films using DMSO Additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (1), 302-310. doi: 10.1021/acsami.5b08753
- Lepage, D., Sobh, F., Kuss, C., Liang, G. et Schougaard, S. B. (2014). Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 256, 61-65. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.054
- Levi, M. D., Salitra, G., Markovsky, B., Teller, H., Aurbach, D., Heider, U. et Heider, L. (1999). Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li_{1-x}CoO₂: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (4), 1279-1289. doi: 10.1149/1.1391759
- Li, X., Xiao, M., Choe, S.-Y. et Joe, W. T. (2015). Modeling and analysis of LiFePO₄/Carbon battery considering two-phase transition during galvanostatic charging/discharging. *Electrochimica Acta*, 155, 447-457. doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.034
- Liang, Y., Tao, Z. et Chen, J. (2012). Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 742-769. doi: 10.1002/aenm.201100795
- Liao, C., Zhang, M., Yao, M. Y., Hua, T., Li, L. et Yan, F. (2015). Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Advanced Materials*, 27 (46), 7493-7527. doi: 10.1002/adma.201402625
- Lin, Q., Li, Q., Batchelor-McAuley, C. et Compton, R. G. (2015). Two-Electron, Two-Proton Oxidation of Catechol: Kinetics and Apparent Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (3), 1489-1495. doi: 10.1021/jp511414b
- MacDiarmid, A. G. et Epstein, A. J. (1994). The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synthetic Metals*, 65 (2-3), 103-116. doi: 10.1016/0379-6779(94)90171-6

- Maiti, D. (2011). Chemoselectivity in the Cu-catalyzed O-arylation of phenols and aliphatic alcohols. *Chemical Communications*, 47 (29), 8340-8342. doi: 10.1039/C1CC12694F
- Masoudi, R., Uchida, T. et McPhee, J. (2015). Parameter estimation of an electrochemistry-based lithium-ion battery model. *Journal of Power Sources*, 291, 215-224. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.154
- Massé, R. C., Liu, C., Li, Y., Mai, L. et Cao, G. (2017). Energy storage through intercalation reactions: electrodes for rechargeable batteries. *National Science Review*, 4 (1), 26-53. doi: 10.1093/nsr/nww093
- Massonnet, N., Carella, A., Geyer, A. de, Faure-Vincent, J. et Simonato, J.-P. (2014). Metallic behaviour of acid doped highly conductive polymers. *Chemical Science*, 6 (1), 412-417. doi: 10.1039/C4SC02463J
- Matyka, M., Khalili, A. et Koza, Z. (2008). Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Physical Review E*, 78 (2). doi: 10.1103/PhysRevE.78.026306
- Mažeikiene, R. et Malinauskas, A. (2000). Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *European Polymer Journal*, 36 (7), 1347-1353. doi: 10.1016/S0014-3057(99)00191-3
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes* (vol. 155). Springer Science & Business Media.
- Mei, B.-A., Li, B., Lin, J. et Pilon, L. (2017). Multidimensional Cyclic Voltammetry Simulations of Pseudocapacitive Electrodes with a Conducting Nanorod Scaffold. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13), A3237-A3252. doi: 10.1149/2.1241713jes
- Metals and Electric Cars – A Revolution in the Making | Geology for Investors*. Récupéré de <https://www.geologyforinvestors.com/metals-electric-cars-revolution-making/>
- Meyers, J. P., Doyle, M., Darling, R. M. et Newman, J. (2000). The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (8), 2930-2940. doi: 10.1149/1.1393627
- Milczarek, G. et Inganas, O. (2012). Renewable Cathode Materials from Biopolymer/Conjugated Polymer Interpenetrating Networks. *Science*, 335 (6075), 1468-1471. doi: 10.1126/science.1215159
- Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. et Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO_2 (0. *Materials Research Bulletin*, 15 (6), 783-789. doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4

- Moad, G., Rizzardo, E. et Thang, S. H. (2008). Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, 49 (5), 1079-1131. doi: 10.1016/j.polymer.2007.11.020
- Molecular Structure: Band Theory.* Récupéré de <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/FirstYrChem/Molecular/bands/>
- Myland, J. C. et Oldham, K. B. (2000). Uncompensated Resistance. 1. The Effect of Cell Geometry. *Analytical Chemistry*, 72 (17), 3972-3980. doi: 10.1021/ac0001535
- Nakamura, K., Ohno, H., Okamura, K., Michihiro, Y., Nakabayashi, I. et Kanashiro, T. (2000). On the diffusion of Li⁺ defects in LiCoO₂ and LiNiO₂. *Solid State Ionics*, 135 (1), 143-147. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00293-9
- Nakamura, M., Ito, O. et Matsuda, M. (1980). Substituent effect on the rate constants for the reactions between benzenethiyl radicals and stable free radicals estimated by flash photolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 102 (2), 698-701. doi: 10.1021/ja00522a043
- (nee Włodarczyk), K. C., Karczewski, J. et Jasiński, P. (2015). Influence of electropolymerization conditions on the morphological and electrical properties of PEDOT film. *Electrochimica Acta*, 176, 156-161. doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.006
- Neira-Velázquez, M. G., Rodríguez-Hernández, M. T., Hernández-Hernández, E. et Ruiz-Martínez, A. R. Y. (2013). Polymer Molecular Weight Measurement. Dans E. Saldívar-Guerra et E. Vivaldo-Lima (dir.), *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* (p. 355-366). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi: 10.1002/9781118480793.ch17
- Newman, J. S. et Tobias, C. W. (1962). Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 109 (12), 1183-1191. doi: 10.1149/1.2425269
- Newman, J. et Thomas-Alyea, K. E. (2004). *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons.
- Nordelöf, A., Messagie, M., Tillman, A.-M., Ljunggren Söderman, M. et Van Mierlo, J. (2014). Environmental impacts of hybrid, plug-in hybrid, and battery electric vehicles—what can we learn from life cycle assessment? *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19 (11), 1866-1890. doi: 10.1007/s11367-014-0788-0
- Notter, D. A., Gauch, M., Widmer, R., Wäger, P., Stamp, A., Zah, R. et Althaus, H.-J. (2010). Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of

- Electric Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 44 (17), 6550-6556. doi: 10.1021/es903729a
- Novak, I., Harrison, L. J., Kovač, B. et Pratt, L. M. (2004). Electronic Structure of Persistent Radicals: Nitroxides. *The Journal of Organic Chemistry*, 69 (22), 7628-7634. doi: 10.1021/jo0401671
- Number of vehicles in use worldwide 2015 | Statistic. Dans *Statista*. Récupéré de <https://www.statista.com/statistics/281134/number-of-vehicles-in-use-worldwide/>
- Nyman, A., Behm, M. et Lindbergh, G. (2008). Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte. *Electrochimica Acta*, 53 (22), 6356-6365. doi: 10.1016/j.electacta.2008.04.023
- Nyman, A., Zavalis, T. G., Elger, R., Behm, M. et Lindbergh, G. (2010). Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (11), A1236-A1246. doi: 10.1149/1.3486161
- Oaki, Y. et Sato, K. (2018). Crystal-controlled polymerization: recent advances in morphology design and control of organic polymer materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (46), 23197-23219. doi: 10.1039/C8TA08867E
- Odian, G. G. (2004). *Principles of polymerization* (4th ed). Hoboken, N.J : Wiley-Interscience.
- Ogihara, N., Itou, Y., Sasaki, T. et Takeuchi, Y. (2015). Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (9), 4612-4619. doi: 10.1021/jp512564f
- Orita, A., Verde, M. G., Sakai, M. et Meng, Y. S. (2016). A biomimetic redox flow battery based on flavin mononucleotide. *Nature Communications*, 7, 13230. doi: 10.1038/ncomms13230
- Otero, M., Dittrich, T., Rappich, J., Heredia, D. A., Fungo, F., Durantini, E. et Otero, L. (2015). Photoinduced charge separation in organic-inorganic hybrid system: C₆₀-containing electropolymer / CdSe-quantum dots. *Electrochimica Acta*, 173, 316-322. doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.029
- Otero, T. F. (2013a). Biomimetic Conducting Polymers: Synthesis, Materials, Properties, Functions, and Devices. *Polymer Reviews*, 53 (3), 311-351. doi: 10.1080/15583724.2013.805772
- Otero, T. F. et Abadías, R. (2007). Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610 (1), 96-101. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.06.019

- Ouyang, J., Chu, C.-W., Chen, F.-C., Xu, Q. et Yang, Y. (2005). High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Advanced Functional Materials*, 15 (2), 203-208. doi: 10.1002/adfm.200400016
- Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C.-W., Yang, Y., Li, G. et Shinar, J. (2004). On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*, 45 (25), 8443-8450. doi: 10.1016/j.polymer.2004.10.001
- Ouyang, L., Musumeci, C., Jafari, M. J., Ederth, T. et Inganäs, O. (2015). Imaging the Phase Separation Between PEDOT and Polyelectrolytes During Processing of Highly Conductive PEDOT:PSS Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (35), 19764-19773. doi: 10.1021/acsami.5b05439
- Pan, B., Huang, J., Feng, Z., Zeng, L., He, M., Zhang, L., ... Liao, C. (2016). Polyanthraquinone-Based Organic Cathode for High-Performance Rechargeable Magnesium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 6 (14), 1600140. doi: 10.1002/aenm.201600140
- Pappa, A.-M., Parlak, O., Scheiblin, G., Mailley, P., Salleo, A. et Owens, R. M. (2018). Organic Electronics for Point-of-Care Metabolite Monitoring. *Trends in Biotechnology*, 36 (1), 45-59. doi: 10.1016/j.tibtech.2017.10.022
- Park, K.-S., Schougaard, S. B. et Goodenough, J. B. (2007). Conducting-Polymer/Iron-Redox- Couple Composite Cathodes for Lithium Secondary Batteries. *Advanced Materials*, 19 (6), 848-851. doi: 10.1002/adma.200600369
- Párraga, J., Cabedo, N., Andujar, S., Piqueras, L., Moreno, L., Galán, A., ... Cortes, D. (2013). 2,3,9- and 2,3,11-Trisubstituted tetrahydroprotoberberines as D2 dopaminergic ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 68, 150-166. doi: 10.1016/j.ejmech.2013.07.036
- Patil, N., Aqil, A., Ouhib, F., Admassie, S., Inganäs, O., Jérôme, C. et Detrembleur, C. (2017). Bioinspired Redox-Active Catechol-Bearing Polymers as Ultrarobust Organic Cathodes for Lithium Storage. *Advanced Materials*, 29, 1703373. doi: 10.1002/adma.201703373
- Perrier, S. (2017). 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules*, 50 (19), 7433-7447. doi: 10.1021/acs.macromol.7b00767
- Peters, J. F., Baumann, M., Zimmermann, B., Braun, J. et Weil, M. (2017). The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 491-506. doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039

- Peterson, S. W. (2015). *The Effect of Microstructure On Transport Properties of Porous Electrodes*. Brigham Young University.
- Pham, M. C., Piro, B., Bazzaoui, E. A., Hedayatullah, M., Lacroix, J.-C., Novák, P. et Haas, O. (1998). Anodic oxidation of 5-amino-1,4-naphthoquinone (ANQ) and synthesis of a conducting polymer (PANQ). *Synthetic Metals*, 92 (3), 197-205. doi: 10.1016/S0379-6779(98)80087-8
- Piezoelectric Roads. *NeuroLogica Blog*. Récupéré de <https://theness.com/neurologicablog/index.php/piezoelectric-roads/>
- Poizot, P. et Dolhem, F. (2011). Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy & Environmental Science*, 4 (6), 2003-2019. doi: 10.1039/C0EE00731E
- Polcari, D., Dauphin-Ducharme, P. et Mauzeroll, J. (2016). Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. *Chemical Reviews*. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00067
- Polymers in Electronic Packaging: What Types of Polymers are Used? *Polymer Innovation Blog*. Récupéré de <https://polymerinnovationblog.com/polymers-electronic-packaging-types-polymers-used/>
- Poutsma, M. L. (2011). The Radical Stabilization Energy of a Substituted Carbon-Centered Free Radical Depends on Both the Functionality of the Substituent and the Ordinality of the Radical. *The Journal of Organic Chemistry*, 76 (1), 270-276. doi: 10.1021/jo102097n
- Poverenov, E., Li, M., Bitler, A. et Bendikov, M. (2010). Major Effect of Electropolymerization Solvent on Morphology and Electrochromic Properties of PEDOT Films. *Chemistry of Materials*, 22 (13), 4019-4025. doi: 10.1021/cm100561d
- Prosini, P. P., Lisi, M., Zane, D. et Pasquali, M. (2002). Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄. *Solid State Ionics*, 148 (1), 45-51. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00134-0
- Ramadass, P., Haran, B., White, R. et Popov, B. N. (2003). Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 123 (2), 230-240. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00531-7
- Ramadesigan, V., Methekar, R. N., Latinwo, F., Braatz, R. D. et Subramanian, V. R. (2010). Optimal Porosity Distribution for Minimized Ohmic Drop across a Porous Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (12), A1328. doi: 10.1149/1.3495992

- Randles, J. E. B. (1948). A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. *Transactions of the Faraday Society*, 44 (0), 327-338. doi: 10.1039/TF9484400327
- Rodríguez-Calero, G. G., Conte, S., Lowe, M. A., Burkhardt, S. E., Gao, J., John, J., ... Abruña, H. D. (2016). In situ electrochemical characterization of poly-3,4-ethylenedioxythiophene/tetraalkylphenylene diamine films and their potential use in electrochemical energy storage devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 765 (Supplement C), 65-72. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.11.010
- Roth, S. et Carroll, D. (dir.). (2013). *One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/9783527690176
- R. Szczech, J. et Jin, S. (2011). Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science*, 4 (1), 56-72. doi: 10.1039/C0EE00281J
- Sato, K., Arayasu, M., Masaki, H., Imai, H. et Oaki, Y. (2017a). Hierarchical bicontinuous structure of redox-active organic composites and their enhanced electrochemical properties. *Chemical Communications*, 53 (53), 7329-7332. doi: 10.1039/C7CC02203D
- Sato, K., Oaki, Y. et Imai, H. (2017b). Phase separation of composite materials through simultaneous polymerization and crystallization. *NPG Asia Materials*, 9 (4), e377. doi: 10.1038/am.2017.53
- Sauerbrey, G. (1959). Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 155 (2), 206-222. doi: 10.1007/BF01337937
- Saunders, G. et MacCreath, B. *A guide to multi-detector gel permeation chromatography*.
- Scavetta, E., Mazzoni, R., Mariani, F., Margutta, R. G., Bonfiglio, A., Demelas, M., ... Fraboni, B. (2014). Dopamine amperometric detection at a ferrocene clicked PEDOT:PSS coated electrode. *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (19), 2861-2867. doi: 10.1039/C4TB00169A
- Schoetz, T., Leon, C. P. de, Ueda, M. et Bund, A. (2017). Perspective—State of the Art of Rechargeable Aluminum Batteries in Non-Aqueous Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (14), A3499-A3502. doi: 10.1149/2.0311714jes
- Schon, T. B., McAllister, B. T., Li, P.-F. et Seferos, D. S. (2016a). *The rise of organic electrode materials for energy storage*, 45 (22), 6345-6404. doi: 10.1039/C6CS00173D

- Schon, T. B., Tilley, A. J., Bridges, C. R., Miltenburg, M. B. et Seferos, D. S. (2016b). Bio-Derived Polymers for Sustainable Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 26 (38), 6896-6903. doi: 10.1002/adfm.201602114
- Segura, J. L., Gómez, R., Blanco, R., Reinold, E. et Bäuerle, P. (2006). Synthesis and Electronic Properties of Anthraquinone-, Tetracyanoanthraquinodimethane-, and Perylenetetracarboxylic Diimide-Functionalized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes). *Chemistry of Materials*, 18 (12), 2834-2847. doi: 10.1021/cm0602085
- Shen, L., Mizutani, M., Rodríguez-Calero, G. G., Hernández-Burgos, K., Truong, T.-T., Coates, G. W. et Abruña, H. D. (2017). Hybrid Organic Electrodes: The Rational Design and Synthesis of High-Energy Redox-Active Pendant Functionalized Polypyrroles for Electrochemical Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (9), A1946-A1951. doi: 10.1149/2.0841709jes
- Shi, H., Liu, C., Jiang, Q. et Xu, J. (2015). Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Advanced Electronic Materials*, 1 (4), 1500017. doi: 10.1002/aelm.201500017
- Shi, W., Yao, Q., Qu, S., Chen, H., Zhang, T. et Chen, L. (2017). Micron-thick highly conductive PEDOT films synthesized via self-inhibited polymerization: roles of anions. *NPG Asia Materials*, 9 (7), e405. doi: 10.1038/am.2017.107
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. et Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0 (16), 578-580. doi: 10.1039/C39770000578
- Smela Elisabeth et Gadegaard Nikolaj. (1999). Surprising Volume Change in PPy(DBS): An Atomic Force Microscopy Study. *Advanced Materials*, 11 (11), 953-957. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<953::AID-ADMA953>3.0.CO;2-H
- Smith, R. B. (2017). *Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes for lithium-ion batteries* (PhD Thesis). Massachusetts Institute of Technology
- Smyrl, W. H. et Newman, J. (1968). Potentials of cells with liquid junctions. *The Journal of Physical Chemistry*, 72 (13), 4660-4671. doi: 10.1021/j100859a051
- Snook, G. A. et Chen, G. Z. (2008). The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612 (1), 140-146. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.08.024

- Solà, M. (2013). Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule. *Frontiers in Chemistry*, 1. doi: 10.3389/fchem.2013.00022
- Son, E. J., Kim, J. H., Kim, K. et Park, C. B. (2016). Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (29), 11179-11202. doi: 10.1039/C6TA03123D
- Song, Z. et Zhou, H. (2013). Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. *Energy & Environmental Science*, 6 (8), 2280-2301. doi: 10.1039/C3EE40709H
- Spanninga, S. A., Martin, D. C. et Chen, Z. (2009). X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Counterion Incorporation in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (14), 5585-5592. doi: 10.1021/jp811282f
- Sperling, L. H. (2006). *Introduction to physical polymer science* (4th ed). Hoboken, N.J : Wiley.
- Srinivasan, V. et Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (10), A1517-A1529. doi: 10.1149/1.1785012
- Sterby, M., Emanuelsson, R., Huang, X., Gogoll, A., Strømme, M. et Sjödin, M. (2017). Characterization of PEDOT-Quinone Conducting Redox Polymers for Water Based Secondary Batteries. *Electrochimica Acta*, 235, 356-364. doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.068
- structure & reactivity. Récupéré de <https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/mo/mopolyene.htm>
- Stuart, B. (2019). *Modern infrared spectroscopy / Barbara Stuart*.
- Swiderska-Mocek, A. et Lewandowski, A. (2017). Kinetics of Li-ion transfer reaction at LiMn₂O₄, LiCoO₂, and LiFePO₄ cathodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (5), 1365-1372. doi: 10.1007/s10008-016-3499-6
- Swords, W. B., Simon, S. J. C., Parlane, F. G. L., Dean, R. K., Kellett, C. W., Hu, K., ... Berlinguette, C. P. (2016). Evidence for Interfacial Halogen Bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (20), 5956-5960. doi: 10.1002/anie.201510641
- Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H. et Huang, X. (2011). Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS. *Electrochimica Acta*, 56 (13), 4869-4875. doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.119
- Teraoka, I. *Polymer solutions [electronic resource]: an introduction to physical properties*

- Thakur, K. G. et Sekar, G. (2011). D-Glucose as green ligand for selective copper-catalyzed phenol synthesis from aryl halides with an easy catalyst removal. *Chemical Communications*, 47 (23), 6692-6694. doi: 10.1039/C1CC10782H
- Theory of Raman Scattering - B&W Tek*. Récupéré de <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>
- Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. - Analytical Chemistry (ACS Publications)*.
- Thirsk, H. R. et Harrison, J. A. (1972). *A guide to the study of electrode kinetics*. Academic Press.
- Thomas-Alyea, K. E. (2008). Modeling Resistive-Reactant and Phase-Change Materials in Battery Electrodes. *ECS Transactions*, 16 (13), 155-165. doi: 10.1149/1.2987767
- Thorat, I. V., Joshi, T., Zaghbi, K., Harb, J. N. et Wheeler, D. R. (2011). Understanding Rate-Limiting Mechanisms in LiFePO₄ Cathodes for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (11), A1185-A1193. doi: 10.1149/2.001111jes
- Thorat, I. V., Stephenson, D. E., Zacharias, N. A., Zaghbi, K., Harb, J. N. et Wheeler, D. R. (2009). Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources*, 188 (2), 592-600. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.032
- Tjaden, B., Cooper, S. J., Brett, D. J., Kramer, D. et Shearing, P. R. (2016). On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12, 44-51. doi: 10.1016/j.coche.2016.02.006
- Todres, Z. V. (2003). *Organic ion radicals: chemistry and applications*. New York: Marcel Dekker.
- Torres-Gómez, G., Tejada-Rosales, E. M. et Gómez-Romero, P. (2001). Integration of Hexacyanoferrate as an Active Species in a Molecular Hybrid Material. Transport Properties and Application of Polyaniline/Hexacyanoferrate as a Cathode in Rechargeable Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, 13 (10), 3693-3697. doi: 10.1021/cm011076c
- Valøen, L. O. et Reimers, J. N. (2018, 25 juin). *Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes*. doi: 10.1149/1.1872737
- Van der Ven, A., Bhattacharya, J. et Belak, A. A. (2013). Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds. *Accounts of Chemical Research*, 46 (5), 1216-1225. doi: 10.1021/ar200329r

- Verde, M. G., Baggetto, L., Balke, N., Veith, G. M., Seo, J. K., Wang, Z. et Meng, Y. S. (2016). Elucidating the Phase Transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithiation at the Nanoscale. *ACS Nano*, 10 (4), 4312-4321. doi: 10.1021/acsnano.5b07875
- Verhoeven, G. (2017). *The reflection of two fields – Electromagnetic radiation and its role in (aerial) imaging* (vol. 55).
- Versteeg, H. K. et Malalasekera, W. (2007). *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method* (2nd ed). Harlow, England; New York : Pearson Education Ltd.
- Villagrasa, J. P., Colomer-Farrarons, J. et Miribel, P. L. (2013). Bioelectronics for Amperometric Biosensors. *State of the Art in Biosensors - General Aspects*. doi: 10.5772/52248
- Wan, W., Lee, H., Yu, X., Wang, C., Nam, K.-W., Yang, X.-Q. et Zhou, H. (2014). Tuning the electrochemical performances of anthraquinone organic cathode materials for Li-ion batteries through the sulfonic sodium functional group. *RSC Advances*, 4 (38), 19878-19882. doi: 10.1039/C4RA01166J
- Wang, X., Sjöberg-Eerola, P., Eriksson, J.-E., Bobacka, J. et Bergelin, M. (2010). The effect of counter ions and substrate material on the growth and morphology of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: Towards the application of enzyme electrode construction in biofuel cells. *Synthetic Metals*, 160 (13), 1373-1381. doi: 10.1016/j.synthmet.2010.01.033
- Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A. et Weppner, W. (1979). Thermodynamic and Mass Transport Properties of LiAl . *Journal of The Electrochemical Society*, 126 (12), 2258-2266. doi: 10.1149/1.2128939
- Chhin, D., Padilla-Sampson, L., Malenfant, J., Rigaut, V., Nazemi, A. et Schougaard, S. B. (2019). Conducting Polymers Doped with Bifunctional Copolymers for Improved Organic Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. doi: 10.1021/acsaem.9b01104
- Whittingham, M. S. (1976). The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (3), 315-320. doi: 10.1149/1.2132817
- Williams, D. L., Byrne, J. J. et Driscoll, J. S. (1969). A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1), 2-4. doi: 10.1149/1.2411755
- Wu, D., Xie, Z., Zhou, Z., Shen, P. et Chen, Z. (2015). Designing high-voltage carbonyl-containing polycyclic aromatic hydrocarbon cathode materials for Li-ion batteries guided by Clar's theory. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (37), 19137-19143. doi: 10.1039/C5TA05437K
- Wu, S.-L., Zhang, W., Song, X., Shukla, A. K., Liu, G., Battaglia, V. et Srinivasan, V. (2012). High Rate Capability of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Electrode for Li-Ion

- Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (4), A438-A444. doi: 10.1149/2.062204jes
- Xia, H., Lu, L. et Ceder, G. (2006). Li diffusion in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*, 159 (2), 1422-1427. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.012
- Xu, Y., Zhou, M. et Lei, Y. (2018). Organic materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Materials Today*, 21 (1), 60-78. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.005
- Yamamoto, T. et Etori, H. (1995). Poly(anthraquinone)s Having a π -Conjugation System along the Main Chain. Synthesis by Organometallic Polycondensation, Redox Behavior, and Optical Properties. *Macromolecules*, 28 (9), 3371-3379. doi: 10.1021/ma00113a042
- Yang, H., Song, T., Liu, L., Devadoss, A., Xia, F., Han, H., ... Paik, U. (2013a). Polyaniline/Polyoxometalate Hybrid Nanofibers as Cathode for Lithium Ion Batteries with Improved Lithium Storage Capacity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (34), 17376-17381. doi: 10.1021/jp401989j
- Yang, J., Stuart, M. A. C. et Kamperman, M. (2014). Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms. *Chemical Society Reviews*, 43 (24), 8271-8298. doi: 10.1039/C4CS00185K
- Yang, Y., Wang, C., Ashraf, S. et Wallace, G. G. (2013b). *Polypyrrole doped with redox-active poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) for lithium secondary batteries*, 3 (16), 5447-5452. doi: 10.1039/C3RA40406D
- Yazami, R. et Touzain, Ph. (1983). A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 9 (3), 365-371. doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2
- Yokoji, T., Matsubara, H. et Satoh, M. (2014). Rechargeable organic lithium-ion batteries using electron-deficient benzoquinones as positive-electrode materials with high discharge voltages. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (45), 19347-19354. doi: 10.1039/C4TA02812K
- Yuan, X., Li, L., Gou, H. et Dong, T. (2015). Energy and environmental impact of battery electric vehicle range in China. *Applied Energy*, 157, 75-84. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.08.001
- Zacharias, N. A., Nevers, D. R., Skelton, C., Knackstedt, K., Stephenson, D. E. et Wheeler, D. R. (2013). Direct Measurements of Effective Ionic Transport in Porous Li-Ion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2), A306-A311. doi: 10.1149/2.062302jes

- Zeng, Y. et Bazant, M. Z. (2014). Phase separation dynamics in isotropic ion-intercalation particles. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 74 (4), 980–1004.
- Zhang, S., Xu, J., Lu, B., Qin, L., Zhang, L., Zhen, S. et Mo, D. (2014). Electrochromic enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films functionalized with hydroxymethyl and ethylene oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52 (14), 1989-1999. doi: 10.1002/pola.27206
- Zhao, J., Wang, L., He, X., Wan, C. et Jiang, C. (2010). Kinetic Investigation of LiCoO₂ by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 11.
- Zhu, M., Park, J. et Sastry, A. M. (2012). Fracture Analysis of the Cathode in Li-Ion Batteries: A Simulation Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (4), A492-A498. doi: 10.1149/2.045204jes
- Zhu, Z., Liu, C., Xu, J., Jiang, Q., Shi, H. et Liu, E. (2016). Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping. *Electronic Materials Letters*, 12 (1), 54-58. doi: 10.1007/s13391-015-5272-x
- Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Louwet, F., Groenendaal, L., Crispin, X., ... Fahlman, M. (2003). Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Macromolecules*, 36 (9), 3337-3344. doi: 10.1021/ma021715k
- Zozoulenko, I., Singh, A., Singh, S. K., Gueskine, V., Crispin, X. et Berggren, M. (2019). Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT. *ACS Applied Polymer Materials*, 1 (1), 83-94. doi: 10.1021/acsapm.8b00061
- Zugmann, S., Fleischmann, M., Amereller, M., Gschwind, R. M., Wiemhöfer, H. D. et Gores, H. J. (2011). Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochimica Acta*, 56 (11), 3926-3933. doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.025