



Université de Montréal

**Synthèse d'un copolymère ionique électrochimiquement  
actif à base de ferrocène-imidazolium et son utilisation  
possible en matériaux composites**

par

Valentyn Skrypnik

Département de chimie, Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Science (M. Sc.) en chimie

Septembre 2018

© Valentyn Skrypnik, 2018

## Résumé

Depuis des années, l'intérêt pour la recherche dans le domaine du stockage d'énergie est orienté vers la découverte et le développement de nouveaux matériaux capables d'accumuler une grande énergie spécifique tout en permettant de fournir une puissance spécifique adéquate dépendamment de l'application visée. Une manière de parvenir à augmenter l'énergie spécifique, sur laquelle se basent les travaux de recherche présentés dans ce mémoire, est d'exploiter le mécanisme de stockage pseudocapacitif qui contribue à la capacitance spécifique totale. La pseudocapacitance est d'origine faradique et provient de réactions d'échange d'électrons pour des espèces électroactives confinées à la surface d'une électrode. Certains matériaux tels que les oxydes métalliques de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) et de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ont été étudiés pour profiter de ce mode de stockage. Dans un autre plan, il est aussi possible d'introduire des composés électroactifs sur une électrode afin de produire de la pseudocapacitance. Cette stratégie a été adoptée dans ce travail de recherche en modifiant la surface du graphite exfolié électrochimiquement avec un copolymère de nature ionique ayant des unités de répétition ferrocène. Le copolymère utilisé est le poly(chlorure de *N*-vinyl-*N'*-(méthylferrocényl)imidazolium-*co*-*N*-vinylimidazole) ou plus simplement PVFI-Cl. Il a été préparé par voie radicalaire et la pureté ainsi que la structure chimique ont été vérifiées par spectroscopie RMN, IR. La voltampérométrie cyclique a permis d'étudier l'électroactivité du copolymère et la constante de transfert de charge  $k^0 = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  a pu être déterminée. Curieusement, celle-ci est 10 fois supérieure à celle qui est connue pour le PVF qui est de PVF  $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . D'autre part, le matériau composite EC-G : PVFI-Cl a été obtenu par incorporation du PVFI-Cl dans le graphite exfolié électrochimiquement et ce composite a été étudié pour sa morphologie et ses propriétés pseudocapacitives. De plus, l'intégrité du PVFI-Cl a été étudiée après son incorporation dans le matériau composite et il a été montré que ce dernier n'a pas subi de modification structurale ni électronique.

**Mots-clés :** Polymère ionique électroactif, graphite exfolié, matériaux composite, électrochimie, caractérisation des matériaux carbonés, pseudocapacité, supercapaciteur.

## Abstract

Many years of research in the field of energy storage have led scientists to develop new materials capable of storing more specific energy, while providing high specific power. Among known devices, supercapacitors are viable alternatives to batteries, providing their specific energy can be increased. One way of increasing the supercapacitors' energy densities is to exploit a pseudocapacitive charge storage mechanism that contributes to specific capacitance. Pseudocapacitance originates from the faradic electron exchange that is confined at the electrode surfaces. Selected materials such as ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) and titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) were investigated for their pseudocapacitive properties. It is also possible to modify an electrode surface with an electroactive compound to induce pseudocapacitance. This strategy was adopted in this research project by modifying electrochemically exfoliated graphite with an ionic redox-active polymer, consisting of ferrocene repeating units, named poly(*N*-vinyl-*N'*-(methylferrocenyl)imidazolium chloride-*co-N*-vinylimidazole) (PVFI-Cl) or simply, PVFI-Cl. The polymer was prepared by free radical polymerization. The structure and purity were verified by NMR, XPS and IR spectroscopies. The electrochemical results confirmed that the PVFI-Cl was electroactive. Furthermore, the PVFI-Cl was incorporated into the exfoliated graphite yielding the composite material PVFI-Cl:ec-graphite, whose morphological and pseudocapacitive properties were studied. PVFI-Cl's integrity was also assessed by various methods that showed no significant structural and electronic modification occurred after the polymer was incorporated in the composite material. Moreover, it was possible to determine that standard exchange rate constant of  $k^0 = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  for PVFI-Cl which is ten times higher than that of PVF  $(3.8\pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Keywords:** Redox-active ionic polymer, exfoliated graphite, composite material, electrochemistry, carbon-based materials properties, pseudocapacitance, supercapacitors

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures .....	vii
Liste des équations.....	ix
Liste des abréviations.....	x
Liste des symboles .....	xii
Remerciements.....	xv
Avant-propos.....	xvii
Chapitre 1. Introduction.....	1
1.1 Dispositifs de stockage d'énergie .....	1
1.1.1 Supercapaciteurs .....	3
1.2 Mécanisme de stockage .....	5
1.2.1 Capacitance de double couche .....	8
1.2.2 Pseudocapacitance .....	10
1.3 Conception et matériaux .....	12
1.3.1 Les électrodes.....	13
1.3.2 Les électrolytes .....	25
1.3.3 Le séparateur.....	28
1.4 La problématique .....	28
1.5 Références.....	30
Chapitre 2. Les méthodes d'analyse .....	38
2.1 Objectifs des caractérisations.....	38
2.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire .....	38
2.2.1 Principe de la RMN .....	38

2.2.2	Préparation des échantillons et prise de spectres RMN .....	45
2.2.3	Analyse des spectres RMN .....	46
2.2.4	RMN CP-MAS appliqué sur les films .....	47
2.3	Voltampérométrie cyclique.....	48
2.3.1	Principe de la VC .....	48
2.3.2	Préparation des solutions et des films.....	51
2.3.3	Analyse de voltampérogrammes.....	52
2.4	Spectroscopie infrarouge .....	53
2.4.1	Principe de l'IR.....	53
2.4.2	Acquisition des spectres IR.....	55
2.4.3	Analyse des spectres IR .....	55
2.5	Spectroscopie Raman.....	57
2.5.1	Principe de la Raman .....	57
2.5.2	Acquisition des spectres Raman .....	60
2.5.3	Analyse des spectres Raman.....	60
2.6	Spectroscopie photoélectronique à rayons X.....	62
2.6.1	Principe de la XPS .....	62
2.6.2	Acquisition des spectres XPS .....	64
2.6.3	Analyse des spectres XPS.....	64
2.7	Microscopie électronique à balayage.....	66
2.7.1	Principe de la MEB.....	66
2.7.2	Prise des images MEB .....	67
2.7.3	Analyse des micrographes et des spectres EDX.....	68
2.8	Références.....	68
Chapitre 3. Redox Polyelectrolyte based on Ferrocenated Imidazolium with Improved Electron Transfer Rate .....		73
3.1	Avant-propos et mise en contexte.....	73
3.2	ABSTRACT.....	77
3.2	Introduction.....	79
3.3	Experimental.....	81

3.3.1	Chemicals.....	81
3.3.2	Synthesis of O-acetylmethylferrocenyl.....	82
3.3.3	Synthesis of N-vinyl-N'-methylferrocenylimidazolium chloride.....	82
3.3.4	Synthesis of poly(N-vinyl-N'-(methylferrocenyl)imidazolium-co-N-vinylimidazole chloride).....	83
3.3.5	Film preparation.....	84
3.3.6	Characterization.....	84
3.4	Results and discussion.....	86
3.4.1	Polymer synthesis and characterization.....	86
3.4.2	Electrochemistry of pure PVFI-Cl redox polymer.....	94
3.4.3	PVFI-Cl-carbon composite electrode.....	97
3.5	Conclusions.....	100
3.6	Acknowledgments.....	101
3.7	References.....	102
3.8	Supporting Information.....	107
Chapitre 4.	Conclusion et perspectives.....	114

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b>	Performances de quelques nanocomposites de graphène/oxyde métallique.....	5
<b>Tableau 1.2</b>	Comparaison des charges stockées par différents mécanismes de stockage .....	6
<b>Tableau 1.3</b>	Différentes morphologies des carbones actifs avec leurs porosités.....	9
<b>Tableau 1.4</b>	Précurseurs, conditions et aspects des différents matériaux à base de carbone.....	14
<b>Tableau 1.5</b>	Les différentes méthodes pour préparer l'oxyde de graphène .....	19
<b>Tableau 1.6</b>	Les différentes méthodes de réduction de l'oxyde de graphène .....	20
<b>Tableau 1.7</b>	Électrolytes traditionnellement utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie.	27
<b>Tableau 1.8</b>	Conductivités molaires limites de certains ions en milieu aqueux à 298 K dans le électrolytes les plus utilisés.....	28
<b>Tableau 2.1</b>	Structure des noyaux de certains atomes représentatifs en RMN.....	39
<b>Tableau 2.2</b>	Gamme de déplacements chimiques pour quelques noyaux actifs en RMN couramment étudiés .....	41
<b>Tableau 2.3</b>	Modes de vibrations actifs en IR pour le ferrocène .....	57
<b>Tableau 3.1</b>	Comparison of the equivalent amounts of VyImCH <sub>2</sub> FcCl and vinylimidazole monomers added in the preparation of PVFI-Cl and those found in the isolated polymer (by integration of NMR peaks). .....	89
<b>Tableau 3.2</b>	Assignment of the vibrations to the absorption bands of the FTIR spectra.....	92

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> Diagramme de Ragone .....	2
<b>Figure 1.2</b> Classification des types de capacitanceurs communs. AC représente les différents types de carbones activés .....	4
<b>Figure 1.3</b> Comparaison des courbes charge-décharge entre un EDLC et une batterie.....	7
<b>Figure 1.4</b> Images MEB de trois types de carbone: (A) aérogel de carbone, (B) nanofibres de carbone, (C) carbone activé provenant d'une coquille de noix de coco .....	9
<b>Figure 1.5</b> Schéma illustrant la préparation d'électrode de carbone et l'assemblage de la cellule .....	13
<b>Figure 1.6</b> Représentation des structures d'allotropes de carbone contenant que des centres hybridés $sp^2$ . Le graphite est représenté en organisation ABA. ....	16
<b>Figure 1.7</b> Structures de quelques polymères conducteurs et rédox PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène), PPY :polypyrrole, PANI :polyaniline, TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl.....	24
<b>Figure 1.8</b> Structures de quelques PILs $X^-$ : Halogénure, $BF_4^-$ , TFSI, $PF_6^-$ .....	25
<b>Figure 1.9</b> PILs électroactifs .....	29
<b>Figure 2.1</b> Diagramme de couplage J illustrant la subdivision du signal pour un pic dans un spectre .....	43
<b>Figure 2.2</b> Fenêtres de stabilité électrochimique de certains électrolytes aqueux et organiques traditionnellement utilisés.....	50
<b>Figure 2.3</b> Schéma illustrant l'absorption et l'émission d'un photon .....	54
<b>Figure 2.4</b> Schéma illustrant la diffusion Rayleigh et Raman de la lumière. $S_0$ et $S_1$ sont des états électroniques.....	59
<b>Figure 2.5</b> Schéma illustrant la photoionisation.....	63
<b>Figure 3.1</b> Chemical structure and acronyms of the polymers used in this study.....	81
<b>Figure 3.2</b> Synthetic pathway for the VyImCH <sub>2</sub> FcCl monomer (III). ....	87
<b>Figure 3.4.</b> Polymerization scheme of VyImCH <sub>2</sub> FcCl to PVFI-Cl (IV). ....	89
<b>Figure 3.5.</b> NMR spectra of VyImFcCl (A), PVFI-Cl (B) and PVI (C). $H_\alpha$ and $H_\beta$ are poorly resolved on this figure and these appear as peak h at 4.48 ppm and 4.25 ppm, respectively.	

Peaks at 3.25 ppm, 3.9 ppm and 4.25 ppm are due to DMSO-d<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O occlusion, and D<sub>2</sub>O, respectively. Asterisks indicate protons responsible for tacticity peak splitting. .... 90

**Figure 3.6.** FTIR spectra of ferrocene, subsequent compound functionalized with Fc and PVI. The band associated with the ferrocene ring tilt mode is marked in red. .... 91

**Figure 3.7** CV of PVF (A) and PVFI-Cl (B) film casted on glassy carbon electrode in 1 M NaClO<sub>4</sub> aqueous electrolyte measured at low scan rates. .... 94

**Figure 3.8.** Effect of the scan rate on the CV of PVFI-Cl film on glassy carbon electrode in 1M NaClO<sub>4</sub> electrolyte (A) and first 5 cycles recorded at 100 V s<sup>-1</sup> (B). The peak potential difference values in A were used to calculate electron transfer rate constant. .... 97

**Figure 3.9** CP-MAS <sup>13</sup>C NMR spectrums for PVFI-Cl , EC-G and the composite..... 98

**Figure 3.10** SEM micrograph and corresponding EDX (Fe L) image of the EC-G:PVFI- ..... 99

**Figure 3.11.** A: Comparison of the CV (1 M NaClO<sub>4</sub> at 10 V s<sup>-1</sup>) for a film of pure PVFI-Cl and a composite of the polymer with electrochemically-exfoliated graphite EC-G:PVFI-Cl (1:1). The quantity of composite was adjusted to have identical amounts of PVFI-Cl on each electrode..... 100

## Liste des équations

Équation 1.1	Énergie emmagasinée par un supercapaciteur.....	6
Équation 1.2	Puissance fournie par un supercapaciteur.....	7
Équation 1.3	Capacitance intégrée.....	8
Équation 1.4	Conductivité molaire.....	27
Équation 2.1	Fréquence de précession des noyaux (Larmor).....	38
Équation 2.2	Déplacement chimique.....	40
Équation 2.3	Conditions de polarisation croisée (Hartmann-Hahn).....	42
Équation 2.4	Multiplicité du signal.....	43
Équation 2.5	Fonction d'apodization: multiplication exponentielle.....	46
Équation 2.6	Courant faradique au pic en régime diffusionnel (Randles-Sevcik).....	51
Équation 2.7	Courant capacitif.....	51
Équation 2.8	Potentiel d'équilibre (Nernst).....	53
Équation 2.9	Condition d'absorption d'énergie (Planck-Einstein).....	54
Équation 2.10	Intégrale du moment de transition.....	54
Équation 2.11	Règle de sélection en Raman.....	58
Équation 2.12	Intensité du signal en Raman.....	59
Équation 2.13	Énergie d'un photoélectron.....	64

## Liste des abréviations

*et al.*: Et alii (du latin qui veut dire et les autres)

AC: Carbone activé

ACN: Acétonitrile

ATR: Réflectance totale atténuée

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CDCl<sub>3</sub>: Chloroforme deutéré

C/O: Rapport carbone sur oxygène

COSY: Spectroscopie de corrélation mononucléaire

CP: Polarisation croisée

CV: Voltampérométrie cyclique

CVD: Dépôt de vapeurs chimiques

CSA: Anisotropie de déplacement chimique

DEC: Carbonate de diéthyle

DMF: *N,N*-diméthylformamide

DMSO-*d*<sub>6</sub>: Diméthylsulfoxyde deutéré

0D, 1D, 2D 3D: Ordre de dimension

EC: Carbonate d'éthylène

EDLC: Capaciteur électrochimique à double couche

ESR: Résistance équivalente en série

FID: Déclin libre d'aimantation

FT: Transformée de Fourier

HMQC: Spectroscopie de corrélation hétéronucléaire quantique multiple

HSQC: Spectroscopie de corrélation de cohérence singulière quantique

ICP: Polymères intrinsèquement conducteurs

IL: Liquide ionique

IR: Spectroscopie infrarouge

GO: Oxyde de graphène

MAS: Rotation à l'angle magique

MEB: Microscopie électronique à balayage

NMP: *N*-méthyl-2-pyrrolidone  
PA: Polyacétylène  
PANI: Poly(aniline)  
PC: Carbonate de propylène  
PEDOT: Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)  
PIL: Poly(liquide ionique)  
PPy: Poly(pyrrole)  
PTh: Poly(thiophène)  
PTFE: Poly(tétrafluoroéthylène)  
PVDF: Poly(fluorure de vinylidène)  
PVF: Poly(vinylferrocène)  
P3HT: Poly(3-héxylthiophène)  
r-GO: Oxyde de graphène réduit  
RMN: Résonance magnétique nucléaire  
RP: Polymères rédox  
RR: Raman de résonance  
SC: Supercapaciteur  
SEI: Interface électrolyte solide  
TBAP: Héxafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium  
TEMPO: (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy  
TMS: Tétraméthylsilane  
THF: Tétrahydrofurane  
UICPA: Union internationale de chimie pure et appliquée

## Liste des symboles

$\alpha$  : Coefficient de dissociation

$\gamma$  : Constante gyromagnétique

$\delta$  : Déplacement chimique

$\Lambda$  : Conductivité molaire

$\Lambda^\circ$  : Conductivité molaire limite

$\mu$  : Moment dipolaire de transition

$\hat{\mu}$  : Opérateur associé au moment dipolaire de transition

$\nu$  : Fréquence de précession, fréquence d'une radiation ou vitesse de balayage

$\tilde{\nu}$  : Nombre d'onde

$\varphi_S$  : Fonction de travail du spectromètre

$\psi$  : Fonction d'onde

$a_O$  : Coefficient d'activités des espèces oxydées

$a_R$  : Coefficient d'activités des espèces réduites

$A$  : Aire effective de l'électrode

$B$  : Intensité de la source en Raman

$B_0$  : Intensité de champ magnétique constant

$B_{loc}$  : Intensité de champ magnétique local

$c$  : Vitesse de la lumière dans le vide

$C$  : Capacitance

$C^*_O$  : Concentration des espèces oxydées en surface

$C_d$  : Capacitance différentielle

$E$  : Énergie ou potentiel

$E^0$  : Potentiel formel

$E_{cinétique}$  : Énergie cinétique

$E_{liaison}$  : Énergie de liaison

$F$  : Constante de Faraday,

$F_{instr}$  : Facteur instrumental

$h$  : Constante de Planck

$i_{pa}$  : Courant au pic d'oxydation

$i_{pc}$  : Courant au pic de réduction

$i_c$  : Courant de double couche

I : Spin nucléaire ou intensité d'un signal

J : Constante de couplage de spins nucléaires

LB : Élargissement des pics en RMN

M : Molarité

n : Nombre entier (nombre de voisin, nombre d'électron, etc...)

N : Nombre d'atomes

P : Puissance

Q : Charge totale

R : Constante des gaz parfaits

$R_T$  : Résistance totale

T : Température du système

V : Tension ou volume

*À la mémoire de Vasily Golovan*

*Je dédie ce mémoire de maîtrise à mon grand-père qui a été présent durant mon enfance et qui m'a consacré beaucoup de son temps en cultivant mon esprit et mes intérêts par diverses activités. C'est grâce à cet homme que j'ai appris à apprécier la nature et sa richesse ce qui m'a probablement motivé à poursuivre des études en chimie. Si tu serais encore parmi nous, je suis sûr que tu aurais été fier de savoir que j'arrive à la fin de ce long parcours académique.*

*“If you want to have good ideas you must have many ideas. Most of them will be wrong, and what you have to learn is which ones to throw away” – Linus Carl Pauling 1991-1994*

## Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier **Dominic Rochefort**, mon directeur de recherche qui est un scientifique accompli avec une intuition enviable pour la chimie et une expertise approfondie dans le domaine du stockage d'énergie. C'est également une personne avec des qualités interpersonnelles exceptionnelles qui est capable de comprendre et de s'adapter aux gens très différents ce qui se reflète dans la diversité culturelle de son groupe de recherche. De plus, c'est quelqu'un de très patient et ouvert aux propositions de ces étudiants ce qui donne un cadre de travail agréable et motivant. Je suis très reconnaissant envers le professeur Rochefort pour m'avoir donné la chance de faire partie de son groupe de recherche pendant mes études de maîtrise. Il a eu confiance en mes compétences en recherche en me proposant un projet ambitieux et il n'a pas hésité de s'investir dans ma formation avec l'opportunité qu'il m'a donnée pour faire de la synthèse et de la caractérisation de matériaux ainsi que de présenter mes travaux de recherche au plus grand congrès canadien, le CSC. Il m'a également supporté dans mon initiative de vouloir faire une partie de mon projet au Japon qui n'a malheureusement pas abouti, en fin de compte.

Ensuite, j'aimerais remercier ma mère, **Iryna Golovan** qui a toute ma gratitude pour ce qu'elle a pu faire pour moi pendant les années elle m'a vu grandir. La majorité de mes qualités est le fruit de son travail acharné, elle a toujours voulu que je devienne une bonne personne et quelqu'un d'éduqué. Protectrice et inquiète, elle souhaitait que je réussisse. Pour que je prenne confiance en mes capacités, ma mère m'a souvent supporté dans mes décisions et mes activités même si certains ont pu paraître peu raisonnables de son point de vue. Dans le cas de mes études graduées, j'ai toujours senti que je pouvais avoir son support tant moral que financier dans les moments les plus difficiles et j'aimerais qu'elle sache que je l'aime beaucoup et que j'apprécie ce qu'elle fait pour moi.

Je dois également souligner la contribution de mon bon ami, **Nino Petrov**, qui a également une formation en chimie, il m'a aidé pour avancer dans ma recherche lorsque j'étais découragé, soit par des suggestions intéressantes et il m'a supporté lors de ma rédaction en relisant mes chapitres et corrigeant les fautes de français et peaufinant mon texte. J'ai pu, grâce à lui, découvrir un état psychologique qui survient après de nombreuses heures de travail

intellectuel chargé, durant les nuits qu'il a surnommé «état bosonique». Nos rires ont beaucoup allégé mon travail.

D'autre part, je dois aussi remercier mon bon ami **Philippe Ward** qui m'a aidé en me changeant les idées ce qui a permis de renouveler mon intérêt pour mon projet de recherche souvent. Philippe, il s'est toujours intéressé par l'avancement de mon projet de recherche lorsqu'on discute ensemble même si ce dernier n'a pas de formation académique en science, il a toujours été fasciné par la science et en particulier la mécanique quantique.

Je voudrais aussi remercier mon collègue de bureau **Vincent Dionne-Dumont** avec qui je me suis toujours bien entendu pendant ses années qu'on a passé dans le même bureau. Il m'a fait découvrir certains bons restaurants à Montréal et m'a appris pas mal de chose en générale surtout sur la cuisine chinoise même si lui-même n'est pas d'origine chinoise. Mis à part l'aspect culinaire, j'ai découvert qu'on partage d'autres points en commun avec Vincent ce qui a alimenté divers sujets de discussion en fin et parfois en début des journées de travail.

Enfin, je dois remercier **Cédric Malveau**, le spécialiste en RMN, pour toutes les explications qu'il a fourni concernant les expériences en RMN et particulièrement en RMN du solide et en polarisation croisée. C'est un professionnel très compétent dans son domaine et une personne facile d'approche. De plus, je dois également exprimer ma gratitude envers **Josianne Lefebvre** qui est une spécialiste en XPS pour tout le temps qu'elle m'a consacré pour mieux comprendre et traiter les résultats en XPS. Elle est une personne joviale agréable à parler et à être en compagnie de, prête à aider et partager son savoir.

J'aimerais terminer par remercier toute les personnes du groupe Rochefort pour leurs contributions individuelles et singulières à chacun dans le succès de mes études graduées. J'ai pu rencontrer et travailler avec des gens ambitieux et bons, je leurs souhaite du succès dans leurs vies, je suis sûr qu'ils vont avoir de belles carrières et des vies accomplies.

## Avant-propos

Ce travail s'adresse principalement aux lecteurs avec une formation scientifique de niveau universitaire possédant une connaissance de base en stockage d'énergie. Toutefois, pour les lecteurs intéressés qui souhaiteraient avoir une meilleure appréciation de certains concepts abordés dans cet ouvrage, ils peuvent se référer au livre *Supercapacitors, Materials, Systems and Applications* édité par François Béguin et Elżbieta Frackowiak pour le stockage d'énergie dans les supercapaciteurs. Pour les méthodes de caractérisation des matériaux, les lecteurs sont plutôt conviés à consulter le livre de référence *Chimie Physique* de Peter Atkins and Julio De Paula.

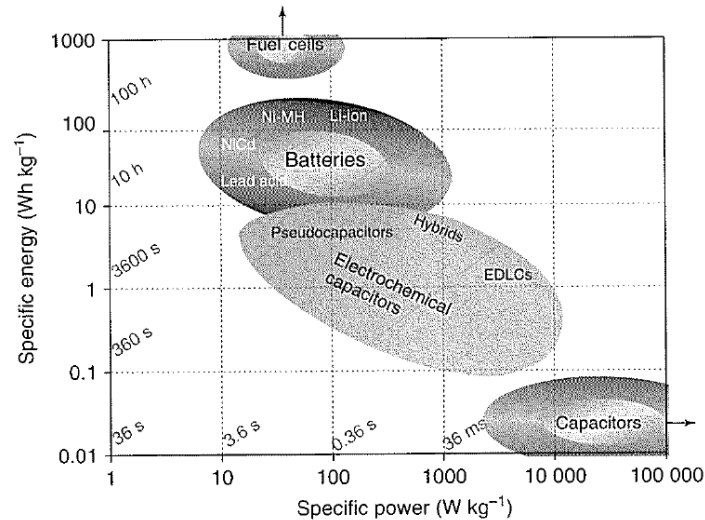
Le corps de cet ouvrage est structuré de manière à introduire d'abord, dans le premier chapitre, les supercapaciteurs en tant que dispositifs de stockage d'énergie dont le mécanisme de stockage est différent de celui des dispositifs plus connus que sont les batteries. En continuant, certains matériaux carbonés traditionnellement utilisés dans les supercapaciteurs sont présentés avec une emphase sur le graphène et ses dérivés. Cette mise en contexte permettra au lecteur de situer le travail de recherche montré au chapitre 3. D'autre part, au chapitre 2, sont détaillées les méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les matériaux préparés. Enfin, au chapitre 3, le lecteur pourra se familiariser avec le polymère qui a été synthétisé et de comprendre comment ce dernier pourrait servir dans les matériaux composites à base de carbone afin de préparer un nouveau matériau actif en stockage d'énergie. Ces matériaux composites sont prometteurs en raison de leurs électroactivités pour être utilisés comme matériaux actifs dans les électrodes des supercapaciteurs.

# Chapitre 1. Introduction

## 1.1 Dispositifs de stockage d'énergie

En général, les dispositifs de stockage d'énergie sont classés en fonction de deux variables: la puissance;  $P$  en Watt (W) et l'énergie  $E$ ; en Joule (J). Elles peuvent également être exprimées en Watt-heure (Wh) ce qui correspond à l'énergie consommée en une heure [1, 2]. Afin de pouvoir comparer les dispositifs entre eux, les deux grandeurs sont normalisées par la masse de matériel pour obtenir les quantités gravimétriques ou par le volume pour les quantités volumétriques. Dans le cas gravimétrique, ces quantités sont appelées spécifiques comme par exemple l'énergie spécifique qui correspond à une énergie par unité de masse. À la **Figure 1.1** est illustré un diagramme de Ragone qui situe les types de dispositifs de stockage d'énergie selon l'énergie spécifique en  $\text{Wh.kg}^{-1}$  et la puissance spécifique en  $\text{W.kg}^{-1}$  [1, 2]. L'énergie spécifique informe sur la quantité totale d'énergie qu'un dispositif de stockage peut contenir, alors que la puissance spécifique montre la quantité d'énergie maximale qui peut être fournie par unité de temps. Les deux grandeurs sont utilisées à titre comparatif pour cibler des applications potentielles dans l'industrie [1]. Dans le diagramme de Ragone sont représentés quatre types de dispositifs de stockage ; les piles à combustion, les batteries, les capacitanceurs électrochimiques et les capacitanceurs à diélectrique. Les capacitanceurs électrochimiques sont aussi connus sous le nom de supercapaciteurs (SCs), car ils emmagasinent une quantité significativement plus élevée en énergie spécifique, voir la **Figure 1.1**, que les capacitanceurs diélectriques et se rapprochent des valeurs en énergie ( $10$  à  $100 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) fournies pour les batteries. Plus précisément, les SCs peuvent emmagasiner de quelques dizaines à quelques milliers de Farads, alors que pour les condensateurs avec un diélectrique à base de poly(styrène), il ne s'agit que de quelques micro à quelques milliFarads [1]. De plus, ils peuvent fournir des puissances spécifiques élevées et représentent une classe de dispositifs très versatiles occupant une grande place dans le diagramme de Ragone ce qui ouvre la voie à davantage d'applications. En effet, parmi les exemples de SCs existant déjà sur le marché, il y a le NEC Supercapacitor<sup>TM</sup> avec un électrolyte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la compagnie SOHIO. D'autre part, les supercapaciteurs ECOND et ELIT utilisent un électrolyte aqueux de KOH au lieu de

l'acide sulfurique. Il y a aussi le supercapaciteur Maiden, produit par Maiden Corporation qui est à base d'électrolyte organique et il existe plusieurs autres exemples de SCs [1].



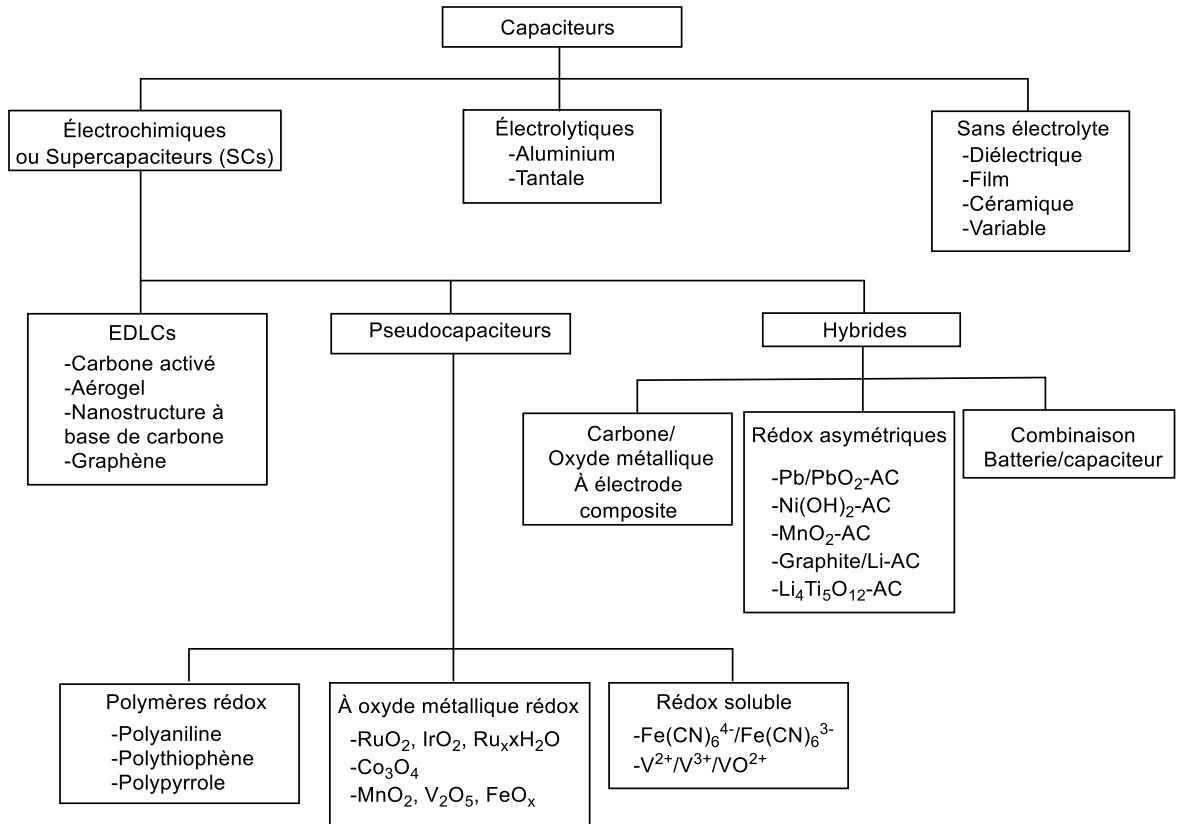
**Figure 1.1** Diagramme de Ragone [1]

À part l'énergie spécifique et la puissance spécifique, il y a également d'autres paramètres importants à considérer comme la stabilité au cyclage (capacité de rétention de charge), qui est la proportion de la charge initiale du dispositif qu'il peut conserver dans les cycles subséquents, et la cyclabilité (durée de vie), qui représente le nombre de cycles charge/décharge que le dispositif peut effectuer avant de se dégrader (20% de perte de capacitance initiale). Généralement, les SCs performant mieux que les batteries parce qu'ils n'ont pas le problème de l'interface électrolyte solide (SEI) qui constitue un film de passivation à l'interphase électrode/électrolyte dans les piles au Li-ion par exemple [3]. De plus, la durée de vie d'un SC à base de carbone peut être de plus de 10<sup>6</sup> cycles comparée à la durée de vie pour les batteries qui est près de 1500 cycles [1]. Un autre aspect important à considérer et qui peut représenter un avantage des capaciteurs électrochimiques par rapport aux batteries est le temps de charge et temps de décharge. Pour les batteries, les temps de charge et décharge sont de l'ordre de quelques heures alors que pour les SCs, ces temps sont de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes [1]. Évidemment, ces temps sont approximatifs et dépendent de la puissance de charge de la prise électrique et de la densité d'énergie du dispositif à charger puisque l'énergie totale est égale à la puissance multipliée par le temps de charge.

### 1.1.1 Supercapaciteurs

Les capaciteurs électrochimiques se distinguent des capaciteurs diélectriques par la quantité d'énergie qu'ils peuvent emmagasiner. En effet, dans le cas des capaciteurs électrochimiques, le stockage se produit sur une interphase plus étendue étant donné que les électrodes sont constituées de matériaux poreux et cela conduit à une augmentation de l'énergie et de la capacitance spécifique par un facteur d'environ  $10^5$ . La charge et décharge sont hautement réversibles pour les capaciteurs électrochimiques à double couche (EDLC) et leurs efficacités varient entre 0,85 à 0,99, ce qui peut s'expliquer entre autres par la faible résistance équivalente en série (ESR) conduisant à de plus grandes puissances spécifiques. Toutefois, pour atteindre ces efficacités, il faut considérer les nombreuses contributions à la ESR, telles que la résistance électronique intrinsèque du matériau d'électrode, la résistance de contacts entre l'électrode et le collecteur de courant, la résistance liée à la diffusion de l'électrolyte se déplaçant dans les pores et la résistance liée à la diffusion de l'électrolyte à travers le séparateur [1].

De plus, une des limitations majeures des SCs est la tension de fonctionnement aussi appelée *operating voltage* qui n'est pas constante et dépend du degré de charge du dispositif [1]. Ainsi, pour des applications qui nécessitent une tension constante, il faut ajouter dans le circuit électronique un transformateur électrique qui maintient le potentiel constant. À la **Figure 1.2**, différentes classes de capaciteurs électrochimiques sont illustrées: les EDLCs, les pseudocapaciteurs et les capaciteurs hybrides. Parmi ceux-ci, les EDLCs ont été largement étudiés afin de comprendre le mécanisme de stockage et les liens qui existent entre la surface spécifique et la capacitance spécifique ainsi que la manière par laquelle cette dernière peut être augmentée. En particulier, les matériaux carbonés ont surtout été utilisés dans ce type de capaciteurs, car ils présentent différentes morphologies avec des degrés de porosité variée. Dans un autre plan, les pseudocapaciteurs exploitent un mécanisme de stockage différent des EDLCs et ils ont été développés dans le but particulier d'augmenter l'énergie spécifique tout en préservant leurs avantages [1].



**Figure 1.2** Classification des types de condensateurs communs [1]. AC représente les différents types de carbones activés

### 1.1.1.1 Supercapaciteur asymétrique

Les supercondensateurs asymétriques sont formés à partir de la combinaison d'une électrode faradique et d'une électrode capacitive contrairement aux SCs symétriques qui sont assemblés avec deux électrodes de même nature. Dans le cas des SCs asymétriques, l'électrode faradique est faite de matériaux électroactifs qui contribuent à la pseudocapacitance et ainsi, elle sert principalement à augmenter de densité d'énergie du dispositif. L'autre électrode est capacitive et elle sert surtout pour conserver la grande densité de puissance [4]. Le **Tableau 1.1** donne des exemples de combinaisons d'électrodes utilisées dans les supercondensateurs asymétriques. Les oxydes métalliques jouent le rôle d'électrode faradique alors que les électrodes à base de carbone sont des électrodes capacitives. La combinaison de ces deux types d'électrode résulte en une augmentation de la tension de travail, une

augmentation de la densité d'énergie, au maintien de la densité de puissance et à l'excellente stabilité au cyclage.

**Tableau 1.1** Performances de quelques nanocomposites de graphène/oxyde métallique [5]

Matériaux	Electrolyte	Capacitance spécifique
Graphène / TiO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Capacitance spécifique de 165 F.g <sup>-1</sup>
MnO <sub>2</sub> nanotige / r-GO / composite de PANI	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	512 F.g <sup>-1</sup> (cycle de vie > 5000 cycles)
A-MnO <sub>2</sub> / nanocomposite de GO	1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	280 F.g <sup>-1</sup> , densité d'énergie 35 Wh.kg <sup>-1</sup> , densité de puissance 7.5 kW.kg <sup>-1</sup> , cycle de vie >1000)
Graphène / nanocomposite de NiO-MnO <sub>2</sub>	6 M KOH	467.5 F.g <sup>-1</sup> , (cycles de vie > 1000)
Ag / MnO <sub>2</sub> / rGO	3 M KOH	467.5 F.g <sup>-1</sup> (cycles de vie > 1000)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / nanocomposite de graphène	6 M KOH	415 F.g <sup>-1</sup>
Nanoplaques de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / composite de graphène	2 M KOH	667.9 F.g <sup>-1</sup>
Aiguilles de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / graphène	2 M KOH	157.7 F.g <sup>-1</sup> (cycles de vie > 4000)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / nanocomposite de r-GO	2 M KOH	220.1 F.g <sup>-1</sup> (cycles de vie > 3000) 350.6 F.g <sup>-1</sup>
Graphène / nanocristaux de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 M KOH	169 F.g <sup>-1</sup> (cycles de vie > 1000)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / composite et nanocomposite de graphène	1 M KOH	908 F.g <sup>-1</sup>
Nanoparticules de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / graphène N-dopé	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	226 F.g <sup>-1</sup>
SnO <sub>2</sub> / nanocomposite de graphène	1 M KOH	618F.g <sup>-1</sup> (cycles de vie > 5000)
ZnO / r-GO	2 M KOH	Capacitance spécifique de 363.3 F.g <sup>-1</sup>
Nanoflocons de NiO / 3D graphène	1 M NaOH	Capacitance spécifique -1829 F.g <sup>-1</sup> , densité d'énergie 138 Wh.kg <sup>-1</sup> , densité de puissance 5.25 kW.kg <sup>-1</sup>
Graphène / WO <sub>3</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Capacitance spécifique de 143.6 F.g <sup>-1</sup>

## 1.2 Mécanisme de stockage

Les SCs ainsi que les batteries se trouvent hors de l'équilibre thermodynamique et l'énergie contenue peut être utilisée sous forme de travail électrique lorsque les systèmes relaxent vers l'équilibre. Les SCs exploitent deux types de stockage d'énergie: l'énergie

conservée dans la double couche électrochimique caractérisée par la capacitance de double couche et l'énergie conservée dans les réactions faradiques qui impliquent des échanges d'électrons caractérisés par la pseudocapacitance. Puisque ces deux capacitances contribuent simultanément à la capacitance totale du supercapaciteur, il est difficile de les quantifier indépendamment. Pour les batteries par contre, la source d'énergie provient principalement des réactions faradiques et la capacitance de double couche est négligeable dans leurs cas. Par exemple, pour les batteries au lithium-ion, une énergie associée à la réaction d'oxydation du lithium solide en  $\text{Li}^+$  est libérée lors de la décharge de la batterie. Le **Tableau 1.2** présente et permet de comparer les charges estimées stockées par chaque type de mécanisme de stockage.

**Tableau 1.2** Comparaison des charges stockées par différents mécanismes de stockage [6]

---

Capacitance de double couche:  $\leq 0.20$  électron / atome à la surface accessible

Pseudocapacitance:  $\approx 2.5$  électrons / atome à la surface accessible <sup>a</sup>

Batterie: 1 à 3 électrons / atome ou molécule dans la masse <sup>b</sup>

---

<sup>a</sup> Cette valeur est estimée pour un supercapaciteur de  $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

<sup>b</sup> La valeur dépend du degré d'oxydation.

À l'aide des valeurs présentées dans le **Tableau 1.2**, il est montré que la pseudocapacitance permet d'exploiter davantage d'électrons par atome accessible en surface dans le processus de stockage d'énergie par rapport au processus capacitif seul. De plus, la contribution de la pseudocapacitance est considérable, car elle est environ 12 fois supérieure à celle de la capacitance de double couche. De manière quantitative, l'énergie stockée peut être quantifiée à l'aide de l'**Équation 1.1** ci-dessous.

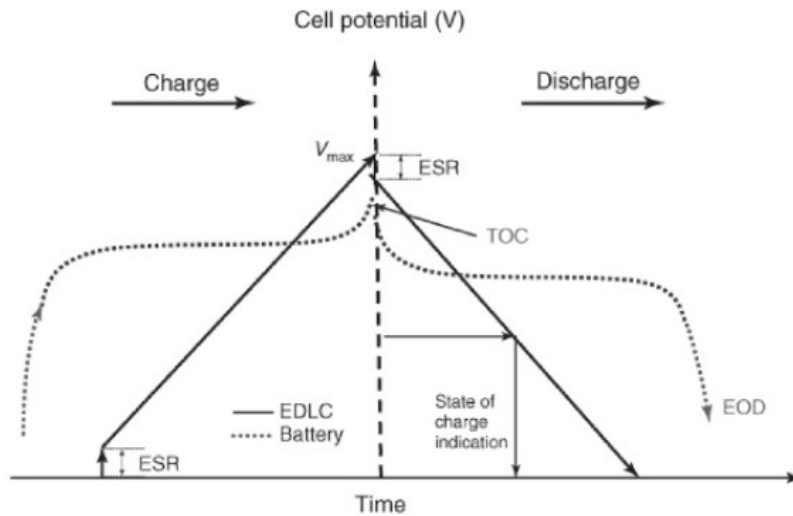
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.1)$$

Celle-ci exprime la relation entre l'énergie  $E$  emmagasinée dans un supercapaciteur, donnée en Joule (J), la capacitance intégrée  $C$ , donnée en farad (F) et la tension de fonctionnement  $V$  exprimée en volt (V). L'**Équation 1.1** montre un principe important ; fondamentalement, il y a deux façons d'augmenter l'énergie stockée  $E$  dans ces types de dispositifs. L'une est d'augmenter la capacitance  $C$  et l'autre est d'élargir la tension de fonctionnement. Il faut souligner l'importance de la tension de fonctionnement dans cette équation en raison de sa contribution plus importante à l'énergie, car elle est élevée au carré.

D'autre part, la tension de fonctionnement a un impact sur la puissance des SCs tel que montré par l'Équation 1.2.

$$P = \frac{V^2}{4R_T} \quad (1.2)$$

Dans l'Équation 1.2, la puissance  $P$  fournie par les capacitanceurs est exprimée en watt (W) et la résistance totale  $R_T$ , exprimée en ohm ( $\Omega$ ), qui est aussi appelée résistance équivalente en série (ESR) lorsque que la résistance est en courant alternatif [7]. Plus précisément, la résistance intrinsèque est la résistance au sein du matériau conducteur dans lequel l'électron entre en collision avec des impuretés ou d'autres particules sur son chemin alors que la résistance des contacts est liée au transfert de charge entre les différentes particules dans un milieu percolatif [8]. La tension de fonctionnement qui est donnée par la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes utilisés est l'autre manière d'augmenter l'énergie emmagasinée dans un dispositif [9].



**Figure 1.3** Comparaison des courbes charge-décharge entre un EDLC et une batterie [1]

Cette tension  $V$  permet aussi de comparer les profils de charge-décharge montrés à la Figure 1.3 entre les batteries et les capacitanceurs. Ainsi, pour un EDLC, dont le mécanisme de stockage est exclusivement capacitif, un profil linéaire est observé tout au long de la charge ou de la décharge. Par contre, pour une batterie, le profil est non-linéaire et la tension de fonctionnement reste constante à l'exception du début et de la fin de la charge et de la

décharge. Pour les deux dispositifs, la résistance équivalente en série s'oppose à la charge ainsi qu'à la décharge et elle peut être observée soit au début de la charge dans le bas de la courbe ou au début de la décharge au sommet de la courbe. Pour les condensateurs en général, la ESR est plus faible que pour les batteries ce qui explique que des puissances plus élevées peuvent être obtenues. Pour quantifier l'énergie totale contenue dans le dispositif, il faut mesurer l'aire sous la courbe et une estimation graphique montre que cette valeur est plus élevée pour les batteries. Sachant cela, en tirant profit du stockage par pseudocapacitance, la courbe linéaire du condensateur devient déformée et tend vers le profil de la batterie. De cette manière, il est possible d'augmenter l'énergie contenue dans le dispositif.

### 1.2.1 Capacitance de double couche

De manière analogue aux condensateurs qui retiennent l'énergie à l'interface conducteur-isolant par accumulation de charges opposées de part et d'autre de celle-ci, les EDLCs emmagasinent l'énergie par réorganisation des ions à l'interface électrode-solution [1]. La capacitance d'une interface est caractérisée par son habileté à stocker des charges en réponse à une variation de potentiel [10]. Ainsi, la capacitance intégrée montrée par l'**Équation 1.3** est le ratio de la charge totale  $Q$  donnée en coulomb (C) sur la différence de potentiel  $V$  donnée en volt (V) entre deux électrodes.

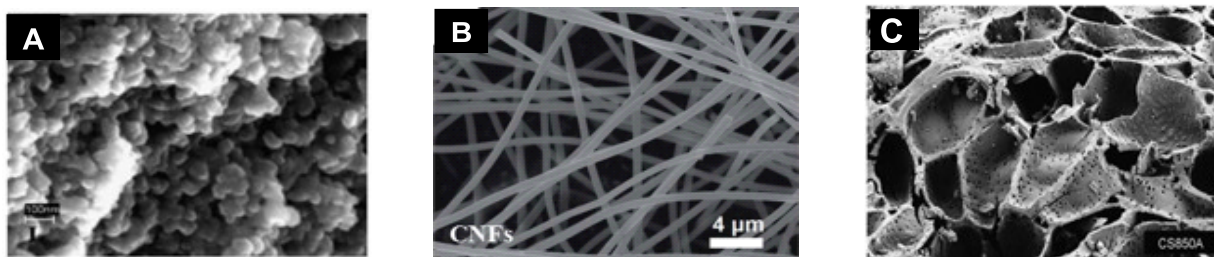
$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.3)$$

Il a été montré que cette grandeur dépend linéairement la surface spécifique des matériaux carbonés, mais tend vers un plateau vers des valeurs supérieures à 1500-2000 m<sup>2</sup>/g [11]. La surface spécifique qui est déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) dépend de la nanostructure et de la taille des pores du matériau qui dépendent du mode d'activation du carbone [12]. Dépendamment du type de carbone tel que montré dans le **Tableau 1.3**, des surfaces spécifiques allant de 400 m<sup>2</sup>/g jusqu'à 2000 m<sup>2</sup>/g peuvent être obtenues.

**Tableau 1.3** Différentes morphologies des carbones actifs avec leurs porosités [1]

Type de carbone dans les EDLC	Surface spécifique ( $m^2/g$ )
Carbone activé (poudre)	~2000
Nanofibre de carbone	1000-2000
Aérogel de carbone	400-900

En ce qui concerne la nanostructure, la **Figure 1.4** présente les morphologies de ces exemples de carbones poreux qui ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB).



**Figure 1.4** Images MEB de trois types de carbone: (A) aérogel de carbone <sup>[13]</sup>, (B) nanofibres de carbone <sup>[14]</sup>, (C) carbone activé provenant d'une coquille de noix de coco <sup>[15]</sup>

Les électrodes à base de graphène ont été proposées pour tirer avantage de l'excellente stabilité chimique et de la haute conductivité thermique et électrique qu'offre ce matériau. Le graphène présente deux avantages qui font de lui un matériau de choix pour l'application dans les électrodes : la très grande mobilité des électrons avec de remarquables vitesses de transfert de charge hétérogène de  $15000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et l'exceptionnelle spécificité de surface estimée autour de  $2630 \text{ m}^2.g^{-1}$  pour les deux côtés de la feuille. Il faut s'imaginer que le stockage peut avoir lieu de sur les deux faces d'une feuille de graphène. En comparaison, la surface spécifique pour les nanotubes de carbone est de  $1315 \text{ m}^2.g^{-1}$  et pour le graphite, elle est de  $10 \text{ m}^2.g^{-1}$  [5]. Les graphénoïdes et les composites à base de graphène ont des larges pores qui facilitent le transport rapide des ions hydratés et ils peuvent conduire à des hautes capacités

de double couche. Simon *et al.* ont montré que la capacitance normalisée atteint un sommet à  $\sim 13,5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour des tailles de pores de 0,7 nm et elle diminue de manière importante pour des valeurs inférieures et supérieures de taille de pores dans un système de liquide ionique [EMIM][TFSI] [16]. Ce comportement a été associé à l'effet du tamisage, pour lequel les ions sont désolvatés (diminution du degré de coordination) pour entrer dans les pores correspondant à leur taille. Toutefois, lorsque la taille d'un pore augmente, l'espace disponible n'est pas utilisé par l'ion de manière optimale ce qui conduit à une diminution de la capacitance volumétrique [16]. Pour augmenter la densité d'énergie emmagasinée dans les supercondensateurs, certaines stratégies se basant sur l'augmentation de la surface spécifique et sur la pseudocapacitance ont été adoptées. Parmi les plus importantes, il faut mentionner la modification de la morphologie des feuillets de graphène, le dopage du graphène et la combinaison de celui-ci avec des polymères conducteurs, des oxydes, des nitrures ou des sulfures de métaux de transition qui sont reportés au **Tableau 1.1** [5]. À titre d'exemple, Jiaying *et al.* ont étudié les effets de la morphologie sur la capacitance spécifique pour ce faire, ils ont réussi à préparer des feuillets de graphène en balle froissée pour lesquels ils ont observé des capacitances spécifiques plus élevées et des meilleures stabilités au cyclage que pour les feuillets de graphène planaires [17].

### 1.2.2 Pseudocapacitance

La pseudocapacitance est un phénomène analogue à la capacitance par lequel des charges électriques sont accumulées à une interface selon des réactions rédox à la surface des électrodes. De ce fait, elle est d'origine faradique et survient lors des processus d'électrosorption [6, 18]. Dans le cas des dispositifs à double couche, une faible contribution à la capacitance provient de la pseudocapacitance et par exemple, environ 1-5% de la capacitance totale des EDLCs à base de carbone provient de ce phénomène [6]. La pseudocapacitance viendrait majoritairement des groupements fonctionnels oxygénés qui sont habituellement des impuretés sur la surface du matériel actif et par conséquent, cela rend difficile son estimation quantitative [6]. En lien avec ce problème, des traitements théoriques ont été réalisés avec des considérations de la fraction de la surface de l'électrode recouverte par des composés susceptibles de participer dans des réactions d'oxydoréduction [6]. D'autre part, la modification de la surface d'électrode est une stratégie attrayante pour promouvoir des

propriétés telles que la pseudocapacitance, la mouillabilité ou une réactivité désirée à la surface [19].

### 1.2.2.1 Stratégies utilisées afin de générer de la pseudocapacitance

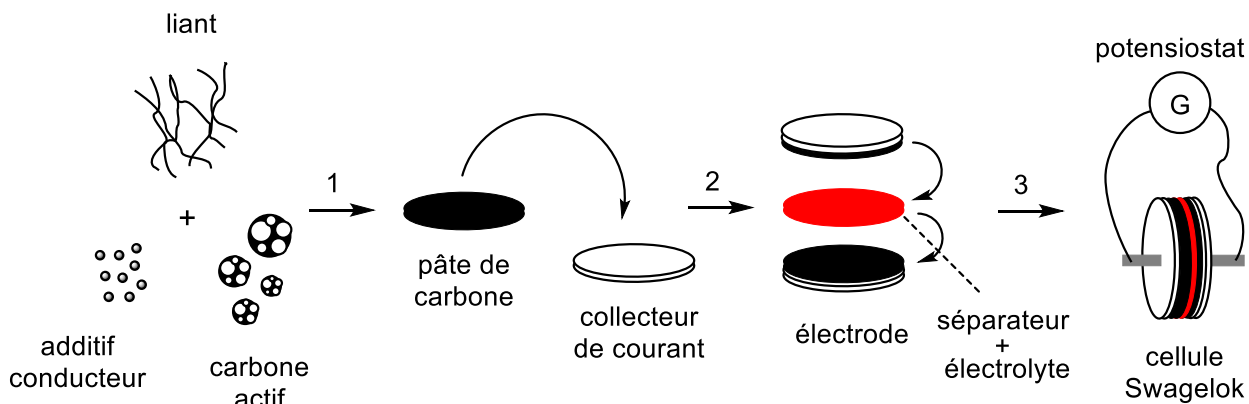
Dans le cas des matériaux carbonés, la fonctionnalisation chimique du graphène peut être effectuée pour tirer profit des propriétés induites par les nouveaux groupements fonctionnels installés. Parmi les méthodes qui existent pour modifier la surface, il y a l'électrogreffage ou l'électropolymérisation [20, 21]. Pour cette dernière, un potentiel appliqué en surface de l'électrode crée un radical qui réagit avec un premier monomère en solution et il fait croître la chaîne de polymère à partir de la surface de l'électrode par propagation. Entre autres, plusieurs polymères conducteurs peuvent être obtenus en surface du carbone par cette technique. D'autre part, des films d'épaisseur excédant 100 nm peuvent être obtenus en surface en contrôlant le potentiel appliqué [21]. L'électrogreffage par comparaison permet d'attacher un polymère déjà formé à une surface conductrice ou semi-conductrice par l'application d'un potentiel en créant une liaison entre un groupement fonctionnel (thiol ou vinyl par exemple) et la surface [20, 22]. Cette technique permettrait d'éviter l'utilisation des masques dans l'industrie des semi-conducteurs [22]. On retrouve aussi dans la littérature des modifications covalentes en surface du carbone en utilisant la réactivité des hétéroatomes (O, N, S) présents à la surface [23]. À titre d'exemple, avec un traitement préliminaire avec un acide oxydant comme l'acide nitrique, il est possible d'augmenter la densité surfacique des oxygènes. Dans un autre contexte, la chimie des sels de diazonium a été largement exploitée pour modifier des surfaces de carbone à l'aide notamment de sels de phényldiazonium substitués. Une des motivations pour leur utilisation est de tirer avantage de la perte aisée de  $N_2$  pour installer des groupes électroactifs organiques en surface.

En plus des surfaces de carbone, d'autres surfaces de métaux, de semi-conducteurs et d'oxyde de métaux peuvent être fonctionnalisés pour modifier leurs propriétés et leurs réactivités surfaciques [20, 24]. Des matériaux à base de graphène dopé aux oxydes, aux nitrures et aux sulfures ont été utilisés comme électrodes dans des supercondensateurs pour exploiter la pseudocapacitance potentiellement élevée provenant des réactions rédox réversibles en surface [5]. Pour nommer quelques exemples de composés prometteurs, il y a

TiN, VN, Mo<sub>3</sub>N<sub>2</sub> pour les nitrures métalliques et CoS<sub>2</sub>, NiS, CoMoS<sub>4</sub>, MoS<sub>2</sub>, CuS et MnS en ce qui concerne les sulfures métalliques [5]. En plus de cela, les électrodes à base d'oxydes de métaux tels que le RuO<sub>2</sub>, le IrO<sub>2</sub>, le PbO<sub>2</sub>, le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, le NiO et le MnO<sub>2</sub> ont été largement étudiées pour leurs propriétés pseudocapacitives [25]. Pour augmenter la densité d'énergie, ces oxydes métalliques peuvent aussi être incorporés dans les matrices à base de graphène [26].

### 1.3 Conception et matériaux

Les EDLCs sont construits de manière similaire aux batteries; deux électrodes sont séparées par une membrane perméable aux ions pour éviter le court-circuit. La membrane est imbibée avec un électrolyte qui peut être à base aqueuse comme par exemple KCl 1 M, à base organique tel que LiPF<sub>6</sub> dans le propylène carbonate, ou encore, à base de liquides ioniques (ILs). La forme des électrodes peut être variable et dépend des applications. En laboratoire de recherche, les cellules à deux compartiments de la compagnie Swagelok sont communément utilisées afin de tester les nouveaux matériaux d'électrodes ou les nouveaux électrolytes. Souvent, tel que montré à la **Figure 1.5**, les électrodes sont pressées ou roulées sur un collecteur de courant qui est un métal inerte à l'électrolyte et peu dispendieux comme par exemple de l'acier inoxydable et du nickel et qui est important pour le transfert de courant entre électrode et le circuit externe. En solvant organique, le collecteur de courant est le plus souvent fait en aluminium [1]. Une surface de contact plus importante entre le collecteur de courant et l'électrode diminue la résistance et permet d'augmenter les courants enregistrés [1]. D'autre part, il existe également des électrodes qui ne sont pas déposées sur un collecteur de courant (*self-supported* ou *free standing*) mais leur utilité est principalement limitée par l'importante résistance interne. Enfin, la nature du matériel actif utilisé dans l'électrode détermine le type de mécanisme de stockage d'énergie qui sera exploité. Ainsi, pour des électrodes en carbone à grande surface spécifique, le mécanisme prédominant sera capacitif alors qu'en présence de groupes électroactifs en surface, il y aura de la pseudocapacitance.



**Figure 1.5** Schéma illustrant la préparation d'électrode de carbone et l'assemblage de la cellule

### 1.3.1 Les électrodes

Dans les EDLCs, les électrodes à base de carbone sont utilisées. Ces dernières sont composées de trois éléments: le matériau actif qui est constitué de carbone poreux, les carbones conducteurs et le liant polymérique [27-29].

#### 1.3.1.1 Matériaux actifs et conducteurs carbonés

Deux grandes classes de carbones peuvent être identifiées: les carbones cristallins, qui peuvent former du graphite et qui sont ainsi appelés graphitisables et les carbones amorphes, qui sont non-graphitisables. Le **Tableau 1.4** présente comment sont obtenus les différents matériaux carbonés avec des propriétés contrôlées telles que la porosité, le degré de cristallinité et la morphologie. Le terme «activation du carbone» est aussi largement utilisé pour parler des traitements chimiques, comme un traitement au KOH, ou thermiques, comme une carbonisation ou *annealing*, que peuvent subir des précurseurs de carbone pour acquérir une porosité additionnelle [12]. De plus, il y a d'autres méthodes qui existent pour augmenter la porosité telles que l'intercalation, les techniques utilisant les patrons ou *templates* en anglais et le dopage avec des hétéroatomes dans les précurseurs de carbone [12]. Une problématique avec la porosité est que la majorité de pores dans ces matériaux de carbone sont des nanopores qui ne sont pas tous accessibles à l'électrolyte pour le stockage d'énergie et il a été estimé que seulement 20 à 30% de la porosité totale contribue au stockage [30].

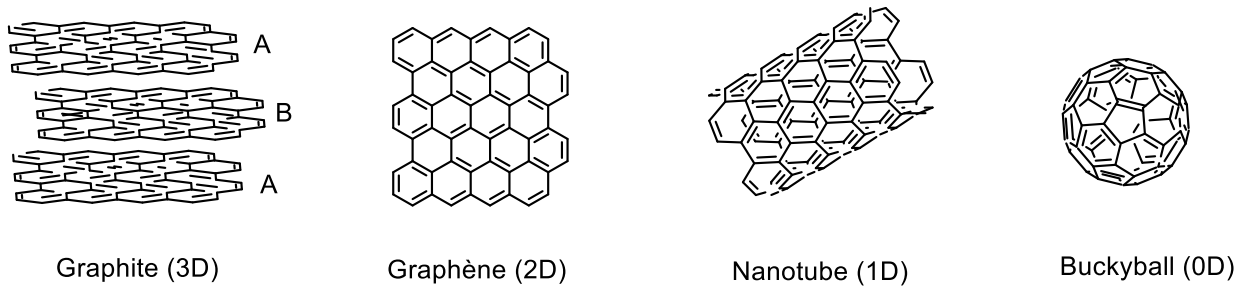
**Tableau 1.4** Précurseurs, conditions et aspects des différents matériaux à base de carbone [11, 12]

Matériaux à Base de carbone	Précurseurs communs	Conditions de production	Caractéristiques structurales
<u>En phase gazeuse</u>			
Noirs de carbonés	Hydrocarbones gazeux ou liquides	Concentration du précurseur	Colloïdale/nanométrique Cristaux orientés
Carbonés pyrolytique	Hydrocarbones gazeux	Déposition sur substrat en présence d'un catalyseur	Dimensions/formes variées
Fibres de carbonés Fullerènes Nanotubes	Hydrocarbones gazeux Tige de graphite Vapeurs d'hydrocarbones	Condensation des vapeurs Condensation des vapeurs	Taille moléculaire Simple paroi, multiples parois Chirale
<u>En phase liquide</u>			
Cokes	Charbon, Brai de pétrole	Stress mécanique	Croissance/formation mésophase
Graphite	Cokes de pétrole	Hautes températures	Croissance/formation mésophase
Fibres de carbone	Brai de charbon, Brai de pétrole	Filage	Croissance/formation mésophase
<u>En phase solide</u>			
Carbonés activés	Biomasse, charbon, coke, polymères	Carbonisation/activation chimique	Nanopores
Tamis moléculaires	Biomasse, charbon, polymères	Développement de pores	Nanopores Cristallites aléatoires
Carbonés vitreux	Polymères thermodurcissables	Carbonisation lente	Cristallites aléatoires, imperméables
Fibres de carbone	Polymères choisis	Carbonisation lente	Cristallites aléatoires, non-poreux
Graphite hautement orienté (HOPG)	Carbonés pyrolytiques, film de poly(imide)	Haute orientation moléculaire	Cristallites hautement orientés

### 1.3.1.2 Les carbones graphitisables

Contrairement aux carbones non-graphitisables qui sont isolants, les carbones graphitisables ont une importante proportion de domaines  $sp^2$  ce qui leur confère des caractéristiques conductrices [11, 12]. Le graphite, les nanotubes de carbone, les graphènes et les autres allotropes du même type sont des exemples de cette classe de carbones. La conductivité dans ces matériaux est une propriété anisotropique, car dans le plan des liaisons  $\pi$  (plan basal), la résistivité est de  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  alors que la résistivité perpendiculaire au plan est plutôt de l'ordre de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [11]. D'autre part, une résistance additionnelle vient s'ajouter pour les contacts inter-particules de carbone au sein du matériau et elle émerge du fait qu'il y a une multitude de particules qui entrent en contact pour assurer la conductivité. C'est aussi la contribution majeure à la résistance totale d'un matériau agrégé de poudre de carbone [11].

Depuis la découverte du graphène par la célèbre délamination mécanique du graphite à l'aide du ruban adhésif par Novoselov et Geim (prix Nobel de Physique 2010) [31], le graphène continue à surprendre par ces performances électriques, mécaniques et thermiques incomparables. Le graphène, qui constitue un plan de la structure lamellaire du graphite, est une feuille d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  sur laquelle les électrons dans les orbitales  $\pi$  sont délocalisés sur l'ensemble de la structure [31]. Les chercheurs font souvent la référence au nid d'abeille en deux dimensions (*honeycomb*) pour décrire la structure du graphène tel qu'illustré à la **Figure 1.6**. Les feuilles de graphène sont positionnées en différentes configurations dans le graphite. Parmi celles-ci, la configuration Bernal (ou ABA voir **Figure 1.6**) dans laquelle les plans de graphène sont décalés l'un par rapport à l'autre d'une longueur de liaison C-C environ est une des plus connues. Entre deux plans consécutifs, des forces de van der Waals assurent la cohésion de la structure tridimensionnelle. Comme ces liaisons sont de nature physique et n'impliquent pas un partage électronique, il est relativement facile de délaminer le graphite en graphène à quelques couches (jusqu'à 5 couches). Par contre, il s'avère être difficile d'en produire un à une couche. Mis à part le graphène, il existe d'autres allotropes contenant des carbones  $sp^2$  montrés à la **Figure 1.6**.



**Figure 1.6** Représentation des structures d'allotropes de carbone contenant que des centres hybridés  $sp^2$  [32] Le graphite est représenté en organisation ABA.

La plupart des voies de synthèse du graphène sont imparfaites et conduisent à des dérivés de celui-ci tel que l'oxyde de graphène réduit (r-GO). Malgré tout, ces dérivés sont néanmoins largement utilisés dans la littérature en raison de la complexité de préparer le graphène et ils sont appelés les graphénoïdes [33]. Afin de préparer du graphène, il existe quelques stratégies régulièrement utilisées : la déposition à partir de la phase vapeur (CVD), la croissance épitaxiale, le clivage mécanique ainsi que les exfoliations électrochimiques, thermiques et par sonication [34, 35]. Par opposition, la méthode chimique ne conduit pas au graphène mais à un intermédiaire souvent étudié, le r-GO.

La CVD se base sur la dégradation thermique d'hydrocarbures volatils comme le méthane ou l'acétylène en phase gazeuse qui résulte en la déposition d'une feuille graphène sur un substrat métallique/ $SiO_2$  (nickel ou cuivre) ou de carbure métallique [32, 36]. L'avantage de cette technique est que dans des conditions bien contrôlées, du graphène de un à quelques couches peut être obtenu. Toutefois, cette méthode est difficilement extensible à l'échelle industrielle et est principalement utilisée pour en préparer petites quantités. Néanmoins, le graphène obtenu par CVD est de qualité supérieure que celui obtenu par les autres méthodes [35]. Une autre méthode qui permet de préparer du graphène de haute qualité est la croissance épitaxiale qui consiste à construire chaque nouveau plan cristallin un par un sur le plan cristallin déjà présent sur le substrat. Cette méthode repose sur le principe qui stipule que le plan présent va induire dans le plan croissant la même structure cristallographique. D'autre part, le substrat habituel est le carbure de silicium (SiC) et un substrat de ruthénium (Ru) a aussi été utilisé [37, 38].

Par ailleurs, l'exfoliation est une stratégie qui a été essayée depuis la découverte même du graphène par le clivage mécanique avec le ruban adhésif [31]. Puisque le graphite est un matériau en couches, l'exfoliation, qui consiste à séparer les différentes couches graphitiques de l'ensemble, est une méthode adaptée malgré la haute énergie d'exfoliation de 55meV/atome qu'il faut surmonter pour briser les interactions Van der Waals [39].

L'exfoliation électrochimique est ainsi une des voies potentielles pour préparer du graphène à grande échelle. Elle consiste à appliquer une grande différence de potentiel, généralement de 10 V, entre une électrode de graphite et une grille ou un fil de platine pendant un certain temps, généralement 10 minutes [40]. Les électrolytes utilisés pour cette technique sont divers. Ainsi, en milieu acide l'oxydation des feuilles de graphène ne peut être évitée [41]. Par exemple, pour l'exfoliation électrochimique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué, Ching-Yuan *et al.* ont observé par spectroscopie infrarouge la formation de groupements époxydes et hydroxydes [42]. Pour un électrolyte aqueux qui a une fenêtre de stabilité électrochimique de près de 1.23 V, la grande différence (jusqu'à 10 V) de potentiel appliqué lors de l'exfoliation engendre la dissociation des molécules d'eau en radicaux hydroxydes qui sont hautement oxydants. Ces derniers sont responsables de l'oxydation du graphite pendant l'exfoliation [43]. Cependant, l'exfoliation électrochimique conduit généralement à des hauts ratios carbones sur oxygène comparativement à l'exfoliation chimique. En particulier, pour l'exfoliation dans l'électrolyte aqueux de sulfate d'ammonium le ratio C/O est de 17,2 [40]. Il est également possible d'exfolier électrochimiquement le graphène dans un liquide ionique mais les rendements sont faibles, les feuillets obtenus sont de petite taille et ils sont modifiés avec le liquide ionique [44].

D'autre part, dans certains solvants comme le propylène carbonate (PC), le *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le *N,N*-diméthylformamide (DMF), l'ortho-dichlorobenzène, le pentafluorobenzonitrile et la benzylamine, il est possible d'exfolier le graphite par sonication prolongée [34, 45]. La majorité du graphène recueilli de cette manière est composé de quelques feuillets et en plus, entre 10% - 20% en masse sont des feuillets simples. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne modifie pas ou très peu le graphène contrairement à d'autres méthodes d'exfoliation. Par contre, étant donné la nature hydrophobe du graphite, les rendements de l'exfoliation par sonication sont très faibles: de 1% à 4% en masse. Le

graphène oxydé (GO) contient des groupements fonctionnels polaires comme les époxydes, les hydroxydes, les carbonyles et les acides carboxyliques qui, en étant hors-plan basal, déforment la structure graphitique et augmentent la distance entre les plans ce qui facilite l'exfoliation par sonication. Le GO est généralement dispersé dans des solvants comme l'acétonitrile (ACN) à chaud, le tétrahydrofurane (THF) ou l'eau pour faire la sonication [34]. De plus, dans le cas des liquides ioniques, la concentration de graphène exfolié est par exemple de  $0.95 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans [BMIM][TFSI] [46]. Dans un autre contexte, des polymères peuvent être greffés sur les feuillets pour créer de l'encombrement stérique afin de permettre une meilleure dispersion en solution et une grande stabilité de la dispersion. En ce qui concerne l'exfoliation du graphite dans l'eau, elle doit être faite par sonication en présence d'un tensioactif. À cette fin, les tensioactifs ioniques permettent de mieux disperser le graphène que les tensioactifs neutres. En effet, les concentrations les plus élevées ( $1.5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) de graphène dispersé ont été obtenues avec un copolymère neutre, le triblock Pluronic<sup>R</sup> aussi connu comme le P-123 alors qu'avec un tensioactif ionique traditionnel, le laurylsulfate de sodium, les concentrations sont inférieures à  $0,01 \text{ mg.mL}^{-1}$  [34]. Cette différence importante a été expliquée par la différence d'efficacité entre les tensioactifs neutres et les tensioactifs chargés de réduire les interactions Van der Waals entre les plans graphitiques. La raison de cette différence importante n'est pas très clairement expliquée dans la littérature. Bien que la répulsion électrostatique que procurent les tensioactifs ioniques soit suffisante pour empêcher les particules de graphène de s'agréger en solution, les tensioactifs neutres semblent procurer une plus grande stabilité à la dispersion par répulsion stérique.

Il existe aussi l'exfoliation thermique du graphite nécessitant de passer par des intermédiaires qui sont le graphite expansé ou le graphite intercalé. Ces intermédiaires ont des atomes ou des molécules entre les feuillets comme par exemple le  $\text{KC}_8$ , le  $\text{LiC}_8$ , le  $\text{CaC}_6$  [47]. En augmentant la température, la pression entre les feuillets augmente ce qui conduit à une séparation de ces derniers et donc, à une exfoliation du matériel. Un des avantages de cette méthode est qu'elle est rapide et permet d'obtenir des graphénoïdes avec des hautes surfaces spécifiques de  $700\text{-}900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  par BET [48].

Finalement, la réduction chimique de l'oxyde de graphène est une autre stratégie employée pour arriver au graphène, mais elle n'est pas encore optimisée. La stratégie de cette

méthode et d'oxyder le graphite en GO pour séparer les plans graphitiques, puis de réduire chimiquement ce matériau en graphène. Différentes méthodes d'oxydation du graphite pour former du GO sont présentées dans le **Tableau 1.5**. La plus connue est la méthode de Hummers qui utilise du permanganate de potassium et du nitrate de sodium dans l'acide sulfurique dans lequel le graphite va être oxydé [49]. Malheureusement, cette méthode détruit la conjugaison et introduit des défauts dans la structure graphitique. En effet, la conjugaison ne peut être entièrement restaurée par la réduction. De plus, la réduction est partielle et des groupes oxygénés persistent malgré tout après la réduction [50].

**Tableau 1.5** Les différentes méthodes pour préparer l'oxyde de graphène

Méthode d'oxydation	Conditions d'oxydation	Ratio C/O	Références
Hummers	NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1h	2,25	[49]
Hummers modifiée (1)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , KMnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 8h	1,3	[51]
Hummers modifiée (2)	KMnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 19h	-	[52]
Brodie	KClO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub> , 3-4 jours	2,16	[53]
Brodie modifiée	NaClO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub> , 1-2 jours	2,64	[54]
Staudenmaier	KClO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , 4 jours	2,6	[55]

Le **Tableau 1.6** présente les agents de réduction qui ont été employés pour réduire le GO. La méthode classique développée par Stankovich *et al.* utilise l'hydrazine dans l'eau, mais cette réduction n'est que partielle [50]. Une des méthodes de réduction efficaces est celle employée par Feng *et al.* qui est une modification de la réduction de Birch avec le sodium dans l'ammoniac liquide anhydre afin d'obtenir du r-GO avec un taux d'oxygène et d'azote plus de deux fois plus faible comparativement à la réduction classique avec l'hydrazine [56]. Le rapport carbone sur oxygène (C/O) est souvent utilisé pour montrer l'efficacité d'une méthode de réduction, mais malheureusement, il ne tient pas compte des défauts de structure

dans les plans graphiques qui jouent un rôle important dans les propriétés des r-GO résultants. Ainsi, le ratio C/O est combiné avec d'autres analyses comme ceux qui peuvent être obtenues par spectroscopie Raman [57].

**Tableau 1.6** Les différentes méthodes de réduction de l'oxyde de graphène

Méthode de réduction	Conditions de réduction	Ratio C/O	Références
Stankovich	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O, 100° C, 24h	10,3	[50]
Stankovich Modifiée (1)	1) NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O (vapeurs), 80° C, 24h 2) Recuit thermique 1100° C	12,5	[58]
Stankovich Modifiée (2)	Phénylhydrazine, 80°C, 24h (sans solvant)	9,51	[59]
Moon	HI-AcOH, 40° C, 24h	11,46	[60]
Pei	55% HI, 100° C, 1h	12	[61]
Eigler	HI-TFA, 80° C	-	[62]
Feng	Na-NH <sub>3</sub> , -78°C, 30 min	16,61	[56]

Deux méthodes de modification chimique du graphène qui se basent sur la réactivité connue des doubles liaisons C=C fonctionnent bien. L'une d'entre elles est l'addition de radicaux libres sur les carbones hybridés  $sp^2$  telle que l'addition du radical 4-nitrophényl obtenu par le chauffage du sel de diazonium correspondant. D'autre part, il est possible d'utiliser l'addition de diénophiles, comme par exemple, l'ylure d'azométhine dans des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire [23]. L'étude de l'aromaticité du graphène peut servir à expliquer sa réactivité face aux radicaux libres et au cycloadditions 1,3-dipolaires. Boldyrev *et al.* ont montré par plusieurs analyses théorique que le graphène est effectivement aromatique mais que son aromaticité est différente de celle du benzène car, seuls deux électrons  $\pi$  sont délocalisés sur chaque hexagone contrairement au six électrons  $\pi$  délocalisés dans le benzène [63]. Cette différence entre les deux composés est probablement à l'origine de la différence observée dans leurs réactivités chimiques.

### 1.3.1.3 Matériaux composites actifs

Les matériaux composites sont des matériaux hétérogènes composés d'au moins deux composantes distinctes: l'un est la matrice et l'autre est additif [64]. Les composites à base de polymère sont une importante classe de ce type de matériau. Les additifs présents dans les nanocomposites sont à l'échelle nanométrique (<100 nm) et peuvent être des nanoparticules, des nanofibres, des nanoplaques et elles peuvent adopter d'autres morphologies nanométriques [65]. La matrice, qui est souvent un polymère, permet de donner la forme au composite et permet de donner les propriétés mécaniques désirées. L'intérêt de créer des matériaux composites est d'obtenir les propriétés qui proviennent de chacune des composantes individuelles comme par exemple, des fibres de carbone peuvent être ajoutées à une matrice polymérique pour augmenter la dureté de l'ensemble [65]. Les nanocomposites à base de graphène peuvent servir comme matériaux actifs dans les électrodes des supercondensateurs [5]. Différents graphénoïdes et nanocomposites à base de graphène avec des hautes surfaces spécifiques peuvent conserver la charge via l'adsorption réversible d'ions à l'interface électrode/électrolyte mais la densité d'énergie reste relativement faible comparée aux batteries au lithium. Le r-GO par exemple a une capacitance d'environ  $165 \text{ F.g}^{-1}$  et une bonne cyclabilité en électrolyte aqueux qui consiste à charger et décharger plusieurs fois [5]. L'utilisation de supercondensateurs asymétriques pourrait palier à ce problème pour des applications qui requièrent une plus grande densité d'énergie [5].

Lors de la fabrication d'une électrode, un liant polymérique de PVDF ou de PTFE est utilisé pour tenir les particules de carbone entre elles. Toutefois, des polymères ont été éventuellement adaptés afin d'augmenter la densité de puissance, la mouillabilité avec l'électrolyte. Plusieurs exemples de matériaux composites avec des additifs de graphite et de graphène existent pour modifier les propriétés mécaniques et électriques [54, 66].

Les polymères conducteurs (CPs) sont une classe de polymères organiques qui présentent un caractère semi-conducteur (*bandgap* entre 0.1 et 3.0 eV) et possèdent des conductivités élevées pour des matériaux polymériques ( $10^1 - 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [67]. Parmi les exemples connus, il y a le polyacétylène (PA), la poly(aniline) (PANI), le poly(pyrrole) (PPy), le poly(thiophène) (PTh), le poly(3-héxylthiophène) (P3HT) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) qui sont illustrés à la **Figure 1.7**. En raison de leurs

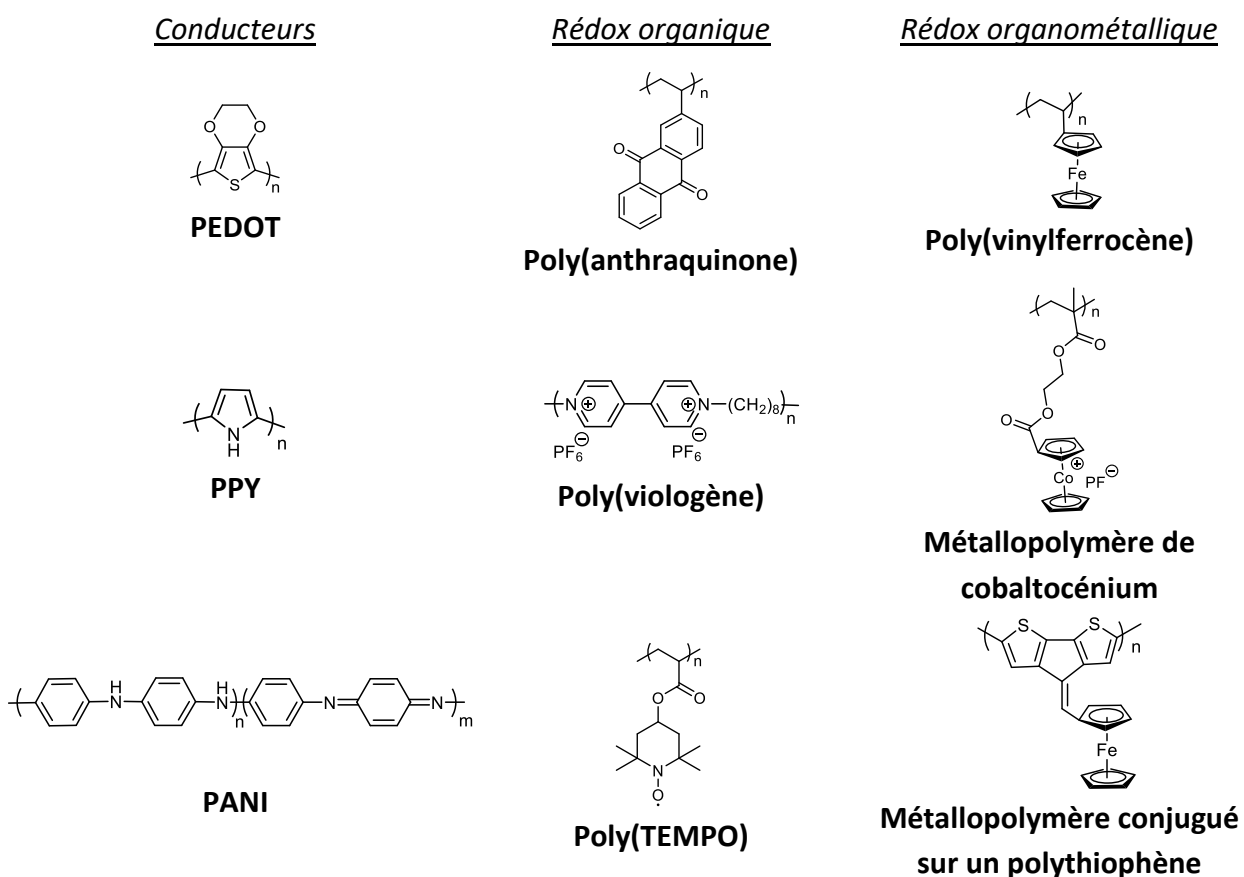
propriétés conductrices intéressantes, les CPs ont été utilisés dans les matériaux composites à base de carbone pour des applications dans les supercondensateurs afin d'augmenter la densité d'énergie. Bien que les CPs puissent contribuer à augmenter la densité d'énergie par stockage pseudocapacitif, ils sont limités par leurs faibles stabilités au cyclage qui sont une conséquence directe de la dégradation [5]. Les CPs sont sujets à une suroxydation à haut potentiel qui conduit à une rupture de la conjugaison des doubles liaisons de la chaîne principale et peut résulter en une réticulation du polymère. Le résultat de cette dégradation est la diminution de la conductivité, la fragilité mécanique et une précipitation du polymère [68].

Les polymères rédox (RPs) sont une classe de polymères qui peuvent être organiques ou organométalliques qui ont la particularité d'être électroactifs mais généralement pas conducteurs. Les polymères rédox ont leurs groupes fonctionnels rédox soit dans la chaîne principale ou soit en tant que groupe latéral tel que montré à la **Figure 1.7** [69]. Plus en détail, les sites électroactifs des RPs peuvent être des groupes organiques tels que des quinones, des hydroquinones, des méthoxybenzènes, des carbazoles ou des viologènes, ou ils peuvent aussi être des sites radicalaires stabilisés comme les radicaux verdazyles, phénoxydes, hydrazyles ou nitroxydes (TEMPO) qui sont capables de s'oxyder et se réduire sans se dégrader. D'autre part, les RPs comprennent une classe de polymères de complexes inorganiques et organométalliques appelés métallopolyères [70]. En particulier, Canavesi *et al.* ont étudié le polythiophène substitué avec des ferrocènes montré à la **Figure 1.7** qui est un polymère dont la chaîne principale est conjuguée au groupe électroactif latéral. Ce métallopolyère présente des propriétés électroniques spéciales comme des interactions de superéchange d'électron d'un ferrocène à un autre en passant par la chaîne principale [71].

En ce qui concerne les polymères rédox non-conducteurs, il y a curieusement peu d'exemples de composites à base de ces polymères qui ont été essayés dans des supercondensateurs pour augmenter la densité d'énergie et tirer avantage de leurs propriétés de transfert de charge rapide. Une des limitations possibles des composites de carbone à base de RPs est la mauvaise stabilité au cyclage et la mauvaise cyclabilité, ce qui est effectivement le cas pour les polymères conducteurs [5]. Malgré cela, certains exemples existent avec le poly(vinylferrocène) (PVF) tels que le composite à base de r-GO/poly(vinylferrocène) rapporté par Halbig *et al.* qui présente une bonne stabilité aux cyclage sur 300 cycles [72]. De

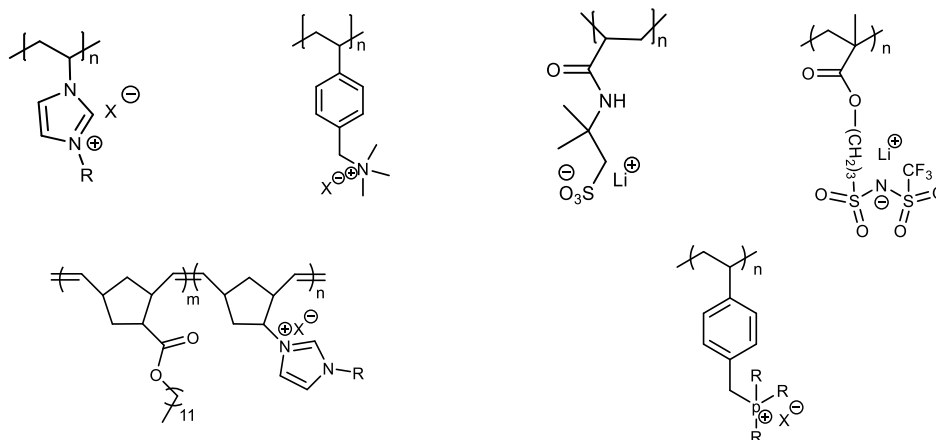
plus, Hatton *et al.* ont préparé un composite de poly(vinylferrocène) avec des nanotubes de carbone et pour le système optimisé comportant les fractions massiques de 80% PVF/ 20% CNT, ils ont déterminé une capacitance spécifique de 335 F.g<sup>-1</sup> [73]. Un des avantages important de travailler avec des centres rédox incorporés dans une chaîne polymérique et la possibilité de faire de l'électrochimie sur des films minces à la surface de l'électrode car les polymères forment des films ainsi d'éviter les phénomènes qui ne sont limités pas la diffusion en solution [10]. Mais encore, il est possible d'avoir un très grand nombre de transferts de charge pour des polymères électroactifs. Le groupe de Bard ont montré que pour le poly(vinylnaphtalène) et le poly(vinylanthracène) qu'il est possible d'avoir près de 1200 électrons échangés pour un polymère de poly(vinylnaphtalène) 300 K g.mol<sup>-1</sup> [74].

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés et les poly(liquide ionique)s (PILs) en sont une sous classe particulière. En effet, les PILs contiennent le motif de liquides ioniques qui se répète au sein de leurs structures chimiques et il peut être situé sur la chaîne principale du polymère ou sur sa chaîne latérale tel qu'illustré à l'aide d'exemples à la **Figure 1.8** [75]. Ces motifs comprennent traditionnellement des cations imidazoliums, pyrrolidiniums, phosphoniums ou ammoniums et des anions halogénures, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Les premiers PILs, à base de vinylimidazolium et d'imidure ont été développés par le groupe de Ohno à la fin des années 1990 et ils ont la particularité d'être densément chargés en raison de leur nature ionique et ils sont des conducteurs ioniques [76]. Cependant, comparativement aux liquides ioniques qui ont des conductivités ioniques de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>, les conductivités ioniques pour les PILs sont aux alentours de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> [77]. Toutefois, il n'y a pas de critères très bien définis dans la littérature selon lesquels un polymère ionique est considéré comme un PIL. En raison de leurs conductivités ioniques intrinsèques très basses, les poly(liquide ionique)s ne peuvent pas rivaliser avec les électrolytes traditionnellement utilisés dans les dispositifs de stockage d'énergie mais ils pourraient potentiellement remplacer les liants neutres dans la composition des électrodes. En effet, un PIL à base de thiazolium a déjà été essayé comme liant dans les batteries lithium-ion et ce polymère a montré une stabilité au cyclage sur 400 cycles et une bonne performance lors de la décharge complète en 1 heure (1C) [78].



**Figure 1.7** Structures de quelques polymères conducteurs et rédox [70] PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène), PPY : polypyrrole, PANI : polyaniline, TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl.

Dans la littérature, il existe actuellement quelques exemples de composites de graphène/PILs dont celui de Suh *et al.* qui ont rapporté des capacités spécifiques allant de 127 F.g<sup>-1</sup> à 187 F.g<sup>-1</sup> pour le composite r-GO/poly([EIM][TFSI]) alors que sans PIL, elle est entre 115 F.g<sup>-1</sup> et 132 F.g<sup>-1</sup> [79]. Dans leur travail, pour expliquer les performances de leur supercondensateurs, ils ont entre autres discuté du fait que les PILs sont susceptibles d'améliorer la mouillabilité avec l'électrolyte et l'accessibilité des ions aux électrodes de graphène à cause de l'affinité entre l'électrolyte [EMIM][TFSI] et le poly([EMIM][TFSI]). D'autre part, Kong *et al.* ont également fonctionnalisé des feuillets de graphène avec des poly(liquide ionique)s pour obtenir des composites [80].



**Figure 1.8** Structures de quelques PIILs [75]  $X^-$ : Halogénure,  $BF_4^-$ , TFSI,  $PF_6^-$

### 1.3.1.3 Le liant

Les liants sont des polymères ou macromolécules ont deux rôles majeurs dans la fabrication d'électrode; le rôle d'assurer une forte cohésion entre les particules de matériel actif et celui de permettre une bonne adhésion au collecteur de courant. La quantité de polymère ajouté doit permettre un contact maximal entre les particules et entre les particules et le collecteur de courant sans toutefois restreindre l'accès de l'électrolyte aux pores du matériel actif. Les polymères, étant généralement isolants (on ne considère pas les polymères conducteurs), vont augmenter la résistance totale. Puisque les liants ne sont pas électroactifs, ils n'augmentent pas la densité d'énergie ou la densité de puissance. Toutefois, ils augmentent la masse et le volume mort des dispositifs et donc, ils diminuent la densité d'énergie massique et la densité d'énergie volumique [1]. Les liants sont rajoutés de 3 à 5% en fraction massique dans l'électrode finale qui est l'ensemble du matériel actif et du liant. Le polymère le plus utilisé comme liant est le PTFE, mais d'autres peuvent être utilisés comme le PVDF et des polyimides. Si la conductivité du composite final est trop faible, des dopants conducteurs peuvent être ajoutés lors de la formulation des électrodes.

### 1.3.2 Les électrolytes

L'électrolyte assure le transport de charge en solution alors que les électrodes permettent au courant de circuler jusqu'au circuit externe[81]. Il y a plusieurs critères

importants afin de choisir un bon électrolyte. Notamment, une large fenêtre de stabilité électrochimique, une haute conductivité, une stabilité chimique et électrochimique aux composés formant l'électrode capacitive, une haute fenêtre de stabilité thermique, une faible volatilité, une faible inflammabilité, une faible toxicité et idéalement, un faible coût. Il est difficile de retrouver tous ces critères avec un électrolyte pour cette raison il existe différentes classes d'électrolyte aqueux, organique et liquide ionique tel que montré par le **Tableau 1.7** [9]. Certaines propriétés comme la stabilité électrochimique, la non-toxicité et l'inflammabilité proviennent du solvant utilisé. Dans certains cas, il est préférable de mélanger des solvants afin d'avoir des propriétés améliorées comme par exemple de l'éthylène carbonate (EC) avec du diéthyle carbonate (DEC) en proportion volumétrique équivalente dans  $\text{LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DEC}$  (1 :1) 1 M. Les LIs sont des sels à l'état fondu à des températures inférieures à  $100^0 \text{ C}$ . Parmi les LIs les plus connus, il y a la famille des sels à base d'imidazolium tel que *N*-ethyl-*N'*-méthylimidazolium tétrafluoroborate ( [EMIM][BF<sub>4</sub>] ) [9, 82]. Récemment, une nouvelle classe d'électrolyte hybride conçus pour avoir des propriétés rédox a été développée par Rochefort et *al.* [83]. Cette stratégie permet de contourner les difficultés liées à la solubilisation de l'espèce électroactive dans un solvant. Se faisant ces électrolytes ont la propriété additionnelle de pouvoir participer à des réactions d'échange d'électrons avec l'électrode ce que les électrolytes conventionnels ne font pas.

**Tableau 1.7** Électrolytes traditionnellement utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie[9]

Électrolyte aqueux	Électrolyte organique <sup>a,b</sup>	Liquide ionique <sup>a,c,d</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M à 2 M) (électrolyte acide)	TBABF <sub>4</sub> /ACN (ou PC, HFIP) (1 M)	[EMIM][PF <sub>6</sub> ]
KOH (6 M) (électrolyte basique)	TEMABF <sub>4</sub> /PC	[BMIM][TFSI]
LiOH (1 M)	SBPBF <sub>4</sub> / PC ou ACN (1 M)	[Me <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) (électrolyte neutre)	LiPF <sub>6</sub> / EC : DEC (1 :1) (1 M)	[Me <sub>4</sub> P] [BF <sub>4</sub> ]
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M)	LiTFSI /ACN (1 M)	
NaNO <sub>3</sub> (1 M)	LiClO <sub>4</sub> /PC (1 M)	
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M)		

<sup>a</sup> Cation TBA<sup>+</sup> : tétrabutylammonium; TEMA<sup>+</sup> : triéthylméthylammonium; SBP<sup>+</sup> : spiro-(1,1')-bipyrrolidinium; EMIM : 1-éthyl-3-méthylimidazolium; [BMIM] : 1-butyl-3-méthylimidazolium  
Anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : tétrafluoroborate ; PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : tétrafluorophosphate ; TFSI<sup>-</sup> : bis(trifluorométhane)sulfonimide ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> : perchlorate

<sup>b</sup> Les solvants peuvent être variés, mais souvent il s'agit de solvants à haut point d'ébullition et à faible viscosité (ACN : Acétonitrile ; PC : Propylène carbonate ; DEC : Diéthyl carbonate ; HFIP : Hexafluoroisopropanol)

<sup>c</sup> Plusieurs autres liquides ioniques existent, seuls quelques exemples représentatifs sont illustrés.

<sup>d</sup> Les électrolytes mentionnés sont des sels fondus sans solvant.

Par contre, la propriété la plus importante pour classer les électrolytes est la conductivité molaire en solution  $\Lambda$ , qui est donnée en siemens.mètre par mole (S.m.mol<sup>-1</sup>). Celle-ci peut être déterminée à partir de la conductivité molaire limite ( $\Lambda^{\circ}$ ) des ions qui est la conductivité d'une mole de ces ions à dilution infinie et avec le degré de dissociation  $\alpha$  du sels en solution, on peut déterminer la conductivité de la solution à partir de l'Équation 1.4 [84].

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} \quad (1.4)$$

Le **Tableau 1.8** donne quelques exemples pertinents de conductivité molaire limite d'ions en milieu aqueux dans les conditions standards. Il faut mentionner que les valeurs exceptionnelles de 34,96 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour le H<sup>+</sup> et de 19,91 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour le OH<sup>-</sup> par rapport aux valeurs de conductivité des autres ions peut être expliqué par un autre mécanisme de transport de masse à travers des ponts hydrogène connue sous le nom de mécanisme de Grotthuss [85].

**Tableau 1.8** Conductivités molaires limites de certains ions en milieu aqueux à 298 K dans le électrolytes les plus utilisés [84]

<b>Cations</b>	$\Lambda^\circ$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	<b>Anions</b>	$\Lambda^\circ$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	34,96	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,00
Li <sup>+</sup>	3,87	Cl <sup>-</sup>	7,64
Na <sup>+</sup>	5,01	OH <sup>-</sup>	19,91
K <sup>+</sup>	7,35	Br <sup>-</sup>	7,81
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,35	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,73

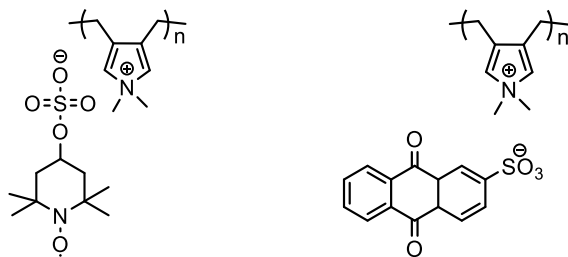
### 1.3.3 Le séparateur

Dans les EDLCs, la distance entre les deux électrodes est réduite au minimum afin de diminuer la résistance du système. Un séparateur est utilisé afin d'éviter que les électrodes se touchent et créent un court-circuit mais il doit néanmoins être perméable aux ions afin de permettre le transport de masse en solution. Toutefois, le séparateur rajoute une résistance supplémentaire à la cellule et certains groupes de recherche étudient leurs propriétés sur les performances de stockage d'énergie dans les supercondensateurs [86]. Les propriétés désirées sont de bonnes propriétés mécaniques et électriques pour permettre une isolation adéquate des deux compartiments d'électrode, une résistance chimique et électrochimique accrue à l'électrolyte et enfin, une porosité suffisante afin de permettre aux ions de traverser le séparateur [86]. Traditionnellement, les matériaux employés pour faire des séparateurs incluent des membranes polymériques à base de cellulose pour des systèmes aqueux étant donné leurs meilleures propriétés de mouillabilité. Dans le cas des systèmes organiques, des membranes en poly(propylène) ou poly(éthylène) sont utilisées en raison des faibles solubilités de ces polymères dans les solvants organiques. Enfin, il existe d'autres membranes à base de polymères tels que le poly(tétrafluoroéthylène), le poly(chlorure de vinyle) et le poly(amide) [1].

## 1.4 La problématique

Le concept de liant rédox a déjà été introduit par le groupe de Bélanger avec le poly(3,4-diméthoxystyrène) qui est un polymère modifié du poly(styrène) suggéré comme liant dans les électrodes des EDLCs [87]. De plus, des poly(liquides ionique)s rédox ont été

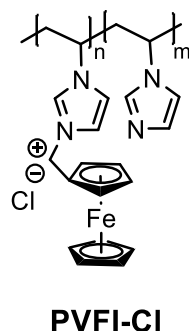
récemment rapportés par le groupe de Mecerreyes pour leurs applications dans les dispositifs de stockage d'énergie en tant que matériaux actifs dont deux exemples sont illustrés à la **Figure 1.9** [88]. D'autre part, Vansco *et al.* ont synthétisé un polymère ionique avec une chaîne à ferrocénylsilane contenant une paire ionique de chlorure d'imidazolium incorporée dans la chaîne latérale qui peut être considéré comme un PILs rédox-actif [89].



**Figure 1.9** PILs électroactifs [88]

Ces alternatives sont développées afin d'augmenter la densité d'énergie dans un dispositif de stockage et dans le contexte des supercondensateurs cette stratégie est d'autant plus valide, car tel qu'expliqué précédemment, ces dispositifs présentent des densités d'énergie plus faibles. Le travail présenté dans ce mémoire va porter sur le développement d'un nouveau polymère ionique, le poly(chlorure de *N*-vinyl-*N'*-(méthylferrocényl)imidazole) (PVFI-Cl) montré à la **Figure 1.10**, qui pourrait être vu comme un poly(liquide ionique) à base d'imidazolium. L'intérêt est de combiner un centre rédox, qui est le groupement ferrocényle, avec un polymère ionique du type PIL pour tirer avantage des propriétés synergétiques d'électroactivité, de souplesse mécanique, de mouillabilité avec l'électrolyte et de solubilité ajustable. Ainsi, le PVFI-Cl pourrait servir en tant que liant électroactif dans des dispositifs de stockage d'énergie, notamment dans les SCs en contribuant à augmenter la densité d'énergie par stockage pseudocapacitif. Il sera également montré comment l'ajout de PVFI-Cl sur des particules de graphite exfolié électrochimiquement (ec-graphite) pour donner un composite de PVFI-Cl/ec-graphite peut conduire à améliorer la conductivité et contribuer à augmenter les capacités spécifiques dans les supercondensateurs. Il faut mentionner également que les PILs comportant des centres rédox organométalliques sont également intéressants du point de vue

fondamental pour l'étude de la constante de transfert de charge car, ils présentent tous les types de liaisons dans une seule molécule (liaison ionique, pi, dative)



**Figure 1.10** Structure du poly(N-vinyl-N'-(methylferrocenyl)imidazolium-co-N-vinylimidazole chloride) (PVFI-Cl)

## 1.5 Références

1. Lu, M., F. Beguin, and E. Frackowiak, «Supercapacitors: Materials, Systems and Applications». 2013: Wiley.
2. Christen, T. and M.W. Carlen, Theory of Ragone Plots. *Journal of Power Sources*, 2000. **91**(2): p. 210-216.
3. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(10): p. 4303-4418.
4. Choudhary, N., C. Li, J. Moore, N. Nagaiah, L. Zhai, Y. Jung, and J. Thomas, Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, 2017. **29**(21): p. 1605336-n/a.
5. Ji, L., P. Meduri, V. Agubra, X. Xiao, and M. Alcoutlabi, Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 2016. **6**(16): p. 1502159-n/a.
6. Conway, B.E., «Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications». 1999: Springer US.
7. Zhang, L.L. and X.S. Zhao, Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(9): p. 2520-2531.
8. Motaghi, A., A. Hrymak, and G.H. Motlagh, Electrical Conductivity and Percolation Threshold of Hybrid Carbon/Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **132**(13): p. n/a-n/a.

9. Zhong, C., Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, A Review of Electrolyte Materials and Compositions for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2015. **44**(21): p. 7484-7539.
10. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications». 2000: Wiley.
11. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, Carbon Properties and their Role in Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006. **157**(1): p. 11-27.
12. Inagaki, M. and L.R. Radovic, Nanocarbons. *Carbon*, 2002. **40**(12): p. 2279-2282.
13. Fairén-Jiménez, D., F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, Porosity and Surface Area of Monolithic Carbon Aerogels Prepared Using Alkaline Carbonates and Organic Acids as Polymerization Catalysts. *Carbon*, 2006. **44**(11): p. 2301-2307.
14. Nan, D., Z.-H. Huang, R. Lv, L. Yang, J.-G. Wang, W. Shen, Y. Lin, X. Yu, L. Ye, H. Sun, and F. Kang, Nitrogen-Enriched Electrospun Porous Carbon Nanofiber Networks as High-Performance Free-Standing Electrode Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(46): p. 19678-19684.
15. Mohd Din, A.T., B.H. Hameed, and A.L. Ahmad, Batch Adsorption of Phenol onto Physiochemical-activated Coconut Shell. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **161**(2-3): p. 1522-1529.
16. Largeot, C., C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, Relation Between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(9): p. 2730-2731.
17. Luo, J., H.D. Jang, and J. Huang, Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-based Ultracapacitors. *ACS Nano*, 2013. **7**(2): p. 1464-1471.
18. Brousse, T., D. Bélanger, and J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. **162**(5): p. A5185-A5189.
19. Edwards, G.A., A.J. Bergren, and M.D. Porter, 8 - Chemically Modified Electrodes A2 - Zoski, Cynthia G, in Handbook of Electrochemistry. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 295-327.
20. Belanger, D. and J. Pinson, Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(7): p. 3995-4048.
21. Waltman, R.J. and J. Bargon, Electrically Conducting Polymers: A Review of the Electropolymerization Reaction, of the Effects of Chemical Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 1986. **64**(1): p. 76-95.

22. Charlier, J., S. Ameer, J.P. Bourgoïn, C. Bureau, and S. Palacin, Mask-Free Localized Grafting of Organic Polymers at the Micrometer or Submicrometer Scale on Composite Conductors or Semiconductor Substrates. *Advanced Functional Materials*, 2004. **14**(2): p. 125-132.
23. Georgakilas, V., M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K.S. Kim, Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 2012. **112**(11): p. 6156-6214.
24. Alkire, R.C., P.N. Bartlett, and J. Lipkowski, «Electrochemistry of Carbon Electrodes». 2016: Wiley.
25. Lokhande, C.D., D.P. Dubal, and O.-S. Joo, Metal Oxide Thin Film Based Supercapacitors. *Current Applied Physics*, 2011. **11**(3): p. 255-270.
26. Wang, H., Y. Liang, T. Mirfakhrai, Z. Chen, H.S. Casalongue, and H. Dai, Advanced Asymmetrical Supercapacitors based on Graphene Hybrid Materials. *Nano Research*, 2011. **4**(8): p. 729-736.
27. Sun, X., X. Zhang, H. Zhang, B. Huang, and Y. Ma, Application of a Novel Binder for Activated Carbon-based Electrical Double Layer Capacitors with Nonaqueous Electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013. **17**(7): p. 2035-2042.
28. Yoo, M., C.W. Frank, S. Mori, and S. Yamaguchi, Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 2. Effect of Solvent Evaporation Kinetics and Chemical Properties of PVDF on the Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Electrochemical Performance. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(10): p. 1945-1953.
29. Karen Akemi, H., N. Keiko, S. Tomohiro, Y. Shoji, and M. Shoichiro, Investigation of Graphite Composite Anode Surfaces by Atomic Force Microscopy and Related Techniques. *Journal of Power Sources*, 1997. **69**(1-2): p. 97-102.
30. Vix-Guterl, C., E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, and F. Béguin, Electrochemical Energy Storage in Ordered Porous Carbon Materials. *Carbon*, 2005. **43**(6): p. 1293-1302.
31. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 2007. **6**(3): p. 183-191.
32. Shenderova, O.A., V.V. Zhirnov, and D.W. Brenner, Carbon Nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2002. **27**(3-4): p. 227-356.
33. Pumera, M., Electrochemistry of Graphene, Graphene Oxide and Other Graphenoids: Review. *Electrochemistry Communications*, 2013. **36**: p. 14-18.

34. Cai, M., D. Thorpe, D.H. Adamson, and H.C. Schniepp, Methods of Graphite Exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(48): p. 24992-25002.
35. Choi, W., I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y.S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010. **35**(1): p. 52-71.
36. Kim, K.S., Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B.H. Hong, Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, 2009. **457**(7230): p. 706-710.
37. Berger, C., Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, and W.A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 2006. **312**(5777): p. 1191-1196.
38. Sutter, P.W., J.-I. Flege, and E.A. Sutter, Epitaxial Graphene on Ruthenium. *Nature Materials*, 2008. **7**(5): p. 406-411.
39. Chen, X., F. Tian, C. Persson, W. Duan, and N.-x. Chen, Interlayer Interactions in Graphites. *Scientific Reports*, 2013. **3**: p. 3046.
40. Parvez, K., Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, and K. Müllen, Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(16): p. 6083-6091.
41. Yu, P., S.E. Lowe, G.P. Simon, and Y.L. Zhong, Electrochemical Exfoliation of Graphite and Production of Functional Graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015. **20**(5-6): p. 329-338.
42. Su, C.-Y., A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A.N. Khlobystov, and L.-J. Li, High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*, 2011. **5**(3): p. 2332-2339.
43. Shinde, D.B., J. Brenker, C.D. Easton, R.F. Tabor, A. Neild, and M. Majumder, Shear Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite to Graphene. *Langmuir*, 2016. **32**(14): p. 3552-3559.
44. Liu, N., F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Advanced Functional Materials*, 2008. **18**(10): p. 1518-1525.
45. Zhu, Y., M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, and R.S. Ruoff, Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets. *ACS Nano*, 2010. **4**(2): p. 1227-1233.
46. Wang, X., P.F. Fulvio, G.A. Baker, G.M. Veith, R.R. Unocic, S.M. Mahurin, M. Chi, and S. Dai, Direct Exfoliation of Natural Graphite into Micrometre Size Few Layers

- Graphene Sheets Using Ionic Liquids. *Chemical Communications*, 2010. **46**(25): p. 4487-4489.
47. Dresselhaus, M.S., «Intercalation in Layered Materials». 2013: Springer US.
  48. McAllister, M.J., J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, and I.A. Aksay, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(18): p. 4396-4404.
  49. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
  50. Stankovich, S., D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
  51. Kovtyukhova, N.I., P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, and A.D. Gorchinskiy, Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(3): p. 771-778.
  52. Marcano, D.C., D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, and J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
  53. Brodie, B.C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859. **149**: p. 249-259.
  54. Terrones, M., O. Martín, M. González, J. Pozuelo, B. Serrano, J.C. Cabanelas, S.M. Vega-Díaz, and J. Baselga, Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. *Advanced Materials*, 2011. **23**(44): p. 5302-5310.
  55. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898. **31**(2): p. 1481-1487.
  56. Feng, H., R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, and J. Li, A Low-Temperature Method to Produce Highly Reduced Graphene Oxide. *Nature Communications*, 2013. **4**: p. 1539.
  57. Eigler, S., S. Grimm, M. Enzelberger-Heim, P. Muller, and A. Hirsch, Graphene Oxide: Efficiency of Reducing Agents. *Chemical Communications*, 2013. **49**(67): p. 7391-7393.
  58. Mattevi, C., G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(16): p. 2577-2583.

59. Pham, V.H., T.V. Cuong, T.-D. Nguyen-Phan, H.D. Pham, E.J. Kim, S.H. Hur, E.W. Shin, S. Kim, and J.S. Chung, One-Step Synthesis of Superior Dispersion of Chemically Converted Graphene in Organic Solvents. *Chemical Communications*, 2010. **46**(24): p. 4375-4377.
60. Moon, I.K., J. Lee, R.S. Ruoff, and H. Lee, Reduced Graphene Oxide by Chemical Graphitization. *Nature Communications*, 2010. **1**: p. 73.
61. Pei, S., J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H.-M. Cheng, Direct Reduction of Graphene Oxide Films into Highly Conductive and Flexible Graphene Films by Hydrohalic Acids. *Carbon*, 2010. **48**(15): p. 4466-4474.
62. Eigler, S., M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H.-P. Steinrück, P. Müller, and A. Hirsch, Wet Chemical Synthesis of Graphene. *Advanced Materials*, 2013. **25**(26): p. 3583-3587.
63. Popov, I.A., K.V. Bozhenko, and A.I. Boldyrev, Is Graphene Aromatic? *Nano Research*, 2012. **5**(2): p. 117-123.
64. Elias, H.-G., «Polymer Composites». *Macromolecules*. 2009: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 371-411.
65. Ajayan, P.M., L.S. Schadler, and P.V. Braun, «Nanocomposite Science and Technology». 2003: Wiley-VCH.
66. Sengupta, R., M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A.K. Bhowmick, A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites. *Progress in Polymer Science*, 2011. **36**(5): p. 638-670.
67. Abdelhamid, M.E., A.P. O'Mullane, and G.A. Snook, Storing Energy in Plastics: a Review on Conducting Polymers & Their Role in Electrochemical Energy Storage. *RSC Advances*, 2015. **5**(15): p. 11611-11626.
68. Pud, A.A., Stability and Degradation of Conducting Polymers in Electrochemical Systems. *Synthetic Metals*, 1994. **66**(1): p. 1-18.
69. Casado, N., G. Hernández, H. Sardon, and D. Mecerreyes, Current Trends in Redox Polymers for Energy and Medicine. *Progress in Polymer Science*, 2016. **52**: p. 107-135.
70. G. Pickup, P., Conjugated Metallopolymers. Redox Polymers with Interacting Metal based Redox Sites. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. **9**(8): p. 1641-1653.
71. Zotti, G., G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, G. Pagani, and A. Canavesi, Mixed-Valence Conduction in Redox-substituted Polythiophenes. Enhancement of Redox

- Electron-Exchange Rate by Polyconjugated Chains. *Synthetic Metals*, 1996. **76**(1–3): p. 255-258.
72. Beladi-Mousavi, S.M., S. Sadaf, L. Walder, M. Gallei, C. Rüttiger, S. Eigler, and C.E. Halbig, Poly(vinylferrocene)–Reduced Graphene Oxide as a High Power/High Capacity Cathodic Battery Material. *Advanced Energy Materials*, 2016. **6**(12): p. 1600108-n/a.
  73. Mao, X., F. Simeon, D.S. Achilleos, G.C. Rutledge, and T.A. Hatton, Metallocene/Carbon Hybrids Prepared by a Solution Process for Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(42): p. 13120-13127.
  74. Saji, T., N.F. Pasch, S.E. Webber, and A.J. Bard, Electrochemical Behavior of Polymers in Aprotic Media. 1. Polyvinylanthracene and Polyvinylanthracene. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978. **82**(10): p. 1101-1105.
  75. Yuan, J., D. Mecerreyes, and M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science*, 2013. **38**(7): p. 1009-1036.
  76. Hiroyuki, O. and I. Kaori, Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chemistry Letters*, 1998. **27**(8): p. 751-752.
  77. Ohno, H., «Electrochemical Aspects of Ionic Liquids». 2011: Wiley.
  78. Grygiel, K., L. Chabanne, Y. Men, and J. Yuan, Thiazolium-containing Poly(ionic liquid)s and Ionic Polymers. *Macromolecular Symposia*, 2014. **342**(1): p. 67-77.
  79. Kim, T.Y., H.W. Lee, M. Stoller, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, and K.S. Suh, High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes. *ACS Nano*, 2011. **5**(1): p. 436-442.
  80. Zhao, W., Y. Tang, J. Xi, and J. Kong, Functionalized Graphene Sheets with Poly(Ionic Liquid)s and High Adsorption Capacity of Anionic Dyes. *Applied Surface Science*, 2015. **326**: p. 276-284.
  81. Wang, J., «Analytical Electrochemistry». 2006: Wiley.
  82. Koel, M., «Ionic Liquids in Chemical Analysis». 2008: CRC Press.
  83. Gélinas, B. and D. Rochefort, Synthesis and Characterization of an Electroactive Ionic Liquid based on the Ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion. *Electrochimica Acta*, 2015. **162**: p. 36-44.
  84. Atkins, P. and J. de Paula, «Atkins' Physical Chemistry». 2010: OUP Oxford.
  85. Agmon, N., The Grotthuss Mechanism. *Chemical Physics Letters*, 1995. **244**(5): p. 456-462.

86. Szubzda, B., A. Szmaja, M. Ozimek, and S. Mazurkiewicz, Polymer Membranes as Separators for Supercapacitors. *Applied Physics A*, 2014. **117**(4): p. 1801-1809.
87. Benoit, C., D. Demeter, D. Bélanger, and C. Cougnon, A Redox-Active Binder for Electrochemical Capacitor Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. **55**(17): p. 5318-5321.
88. Hernandez, G., M. Isik, D. Mantione, A. Pendashteh, P. Navalpotro, D. Shanmukaraj, R. Marcilla, and D. Mecerreyes, Redox-Active Poly(ionic liquid)s as Active Materials for Energy Storage Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017.
89. Sui, X., M.A. Hempenius, and G.J. Vancso, Redox-Active Cross-Linkable Poly(ionic liquid)s. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(9): p. 4023-4025.

## Chapitre 2. Les méthodes d'analyse

### 2.1 Objectifs des caractérisations

Afin de mieux comprendre les matériaux qui ont été préparés, il faut s'assurer de la structure et de la pureté des composés préparés puisque leurs propriétés physiques en sont dépendantes. Cette section a ainsi pour but de présenter les méthodes d'analyse qui ont été employées et les raisons pour lesquelles elles sont adaptées à la caractérisation de ces composés. En plus du principe théorique et des détails liés à l'instrumentation, pour chaque technique, il y a une sous-section expliquant la préparation des échantillons ainsi que le traitement des résultats obtenus. Finalement, les propriétés tirées de ces caractérisations peuvent être comparées à celles des composés analogues présentés dans la littérature.

### 2.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

#### 2.2.1 Principe de la RMN

La RMN est une technique d'analyse très puissante d'où son utilisation très importante dans la littérature parce qu'elle permet de sonder les environnements chimiques et magnétiques des atomes sur une molécule ou dans un solide. Pour le faire, la RMN exploite le fait que l'énergie entre les niveaux des états de spin actifs dans un champ magnétique est quantifiée, tel que prédit par la mécanique quantique [1]. Les noyaux des atomes possédant un spin différent de zéro ( $I \neq 0$ ) prennent une direction particulière et une énergie associée dans un champ magnétique externe et de cette manière, ils sont considérés comme actifs en RMN. Ces orientations préférentielles du spin nucléaire sont associées à différents niveaux d'énergie et ce phénomène est l'effet Zeeman. Sachant que  $\Delta E = h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J·s) et  $\nu$  est la fréquence de précession des noyaux en Hz, il est possible d'exprimer la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les niveaux des états de spins nucléaires causée par cet effet par l'Équation 2.1.

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.1)$$

Ici,  $B_0$  est l'intensité du champ magnétique externe appliqué sur le noyau et  $\gamma$  est la constante gyromagnétique en  $T^{-1}.s^{-1}$  qui indique la sensibilité d'un noyau en RMN.

Au **Tableau 2.1**, les différents cas pour les valeurs des spins nucléaires et des exemples de noyaux ayant ces spins sont montrés. De plus, l'abondance naturelle des isotopes actifs est importante à connaître pour faire une analyse RMN adéquate. En effet, pour des isotopes peu abondants tel que le carbone 13 seulement présent à 1.11% dans la nature, il faut enregistrer un grand nombre de spectres pour avoir un signal et un rapport signal sur bruit acceptable alors que pour les isotopes actifs abondants comme le  $^1H$  présent à 99.985%, quelques scans sont suffisants.

**Tableau 2.1** Structure des noyaux de certains atomes représentatifs en RMN [1]

Nombre de protons	Nombre de neutrons	Spin I	Exemple de noyaux (abondance relative %)
pair	pair	0	$^{12}C$ (98,895%), $^{16}O$ (99,76%), $^{32}S$ (95,0%)
impair	impair	entier (1, 2, 3,...)	$^2H$ (0.015%), $^{14}N$ (99,63%)
pair	impair	fractionnaire (1/2, 3/2, 5/2,...)	$^{13}C$ (1.11%), $^{17}O$ (0,037%), $^{29}Si$ (4.7%)
impair	paire	fractionnaire (1/2, 3/2, 5/2,...)	$^1H$ (99,985%), $^{19}F$ (100%), $^{31}P$ (100%)

La différence d'énergie entre les niveaux des spins nucléaires est dans le domaine des ultras hautes radiofréquences (300 MHz-3 GHz) qui est partiellement couverte par les spectromètres RMN modernes (300 MHz à 1020 MHz) [2]. Ces fréquences représentent les fréquences de précession des noyaux d'hydrogène  $^1H$  dans le champ magnétique crée par l'aimant du spectromètre.

Les appareils modernes se basent sur le principe de la RMN impulsionnelle dans laquelle il faut appliquer une impulsion, c'est-à-dire une irradiation par une gamme de radiofréquences pendant quelques millisecondes, sur un échantillon placé dans champ magnétique constant [3]. Les fréquences résonantes avec les spins actifs sont ensuite détectées. Après l'impulsion typiquement de  $\pi/4$  ou  $\pi/2$ , les spins nucléaires vont avoir subi une rotation par rapport au champ magnétique externe soit de  $45^\circ$  ( $\pi/4$ ) ou de  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ) respectivement, et après que l'impulsion soit éteinte, les spins nucléaires vont relaxer dans le champ magnétique constant  $B_0$  vers leur état d'équilibre initial. Cette relaxation des spins nucléaires est sous forme d'un déclin libre d'aimantation appelé *free induction decay* (FID) et ce dernier est

enregistré par le détecteur de radiofréquences [4]. Le traitement du signal FID par une transformée de Fourier (FT) conduit au spectre RMN. En appliquant la FT, le signal en fonction du temps est transformé en spectre de l'intensité en fonction des fréquences de précession [5]. L'application d'une impulsion à l'échantillon implique que tous les spins sont rapidement excités et le traitement du signal FID par une transformée de Fourier permet d'analyser toutes les relaxations des différents noyaux en même temps. De cette manière, l'avantage de la RMN impulsionnelle est qu'elle permet d'effectuer rapidement plusieurs acquisitions de spectres ce qui résulte en une amélioration du signal et du rapport signal sur bruit. Par contre, de manière générale, un des désavantages majeurs de la RMN est sa faible sensibilité qui est particulièrement un handicap pour la détection de noyaux peu abondants. Ceci peut être contourné par un enrichissement isotopique ou par une procédure telle que la polarisation croisée qui est exploitée en RMN du solide[6].

### 2.2.1.1 Déplacements chimiques (position du signal)

Pour faciliter l'analyse et la standardiser, l'échelle des fréquences est transformée en échelle de déplacements chimiques  $\delta$  donnée en partie par million (ppm) en utilisant une référence interne. Le calcul du déplacement chimique est effectué à l'aide de l'**Équation 2.2** où  $\nu_{\text{signal}}$  est la fréquence de précession enregistrée et  $\nu_{\text{ref}}$  est la fréquence des noyaux dans le composé de référence utilisé.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{signal}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (2.2)$$

Dans le cas des spectres de RMN proton, la référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS) et son signal est ainsi placé à 0 ppm dans le spectre. L'échelle des déplacements chimiques est indépendante des champs magnétiques des appareils utilisés ce qui permet de comparer des spectres enregistrés sur différents spectromètres et de construire des tableaux de référence [7]. Ainsi, étant donné que les environnements chimiques et magnétiques de chaque noyau sur un composé à plusieurs noyaux sont différents, la structure chimique des composés peut être élucidée à partir de leurs spectres RMN. De plus, puisque les fréquences de précession des noyaux ne sont affectées que très faiblement par l'environnement chimique local de la structure moléculaire étudiée ( $\sim 10^{-6}$  Hz de variation), il est pratique de travailler avec une

référence interne ce qui permet d'observer des variations plus importantes par rapport aux fréquences de précession de la référence. Au **Tableau 2.2** sont indiquées les étendues de déplacements chimiques pour les noyaux les plus étudiés [3].

**Tableau 2.2** Gamme de déplacements chimiques pour quelques noyaux actifs en RMN couramment étudiés [7]

Type de noyaux	Gamme de déplacements chimiques (référence)
<sup>1</sup> H	0 à 15 ppm (vs TMS)
<sup>13</sup> C	0 à 220 ppm (vs TMS)
<sup>19</sup> F	-200 à 0 ppm (vs CFCl <sub>3</sub> )
<sup>31</sup> P	-400 à 300 ppm (vs 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
<sup>29</sup> Si	-350 à 150 ppm (vs TMS)

À l'état solide, la mobilité des noyaux est limitée ce qui conduit à différentes orientations des spins nucléaires par rapport champ magnétique externe. Ceci permet d'observer la propriété d'anisotropie du déplacement chimique (CSA) qui se manifeste un élargissement des pics en bandes larges pour les fréquences de résonance. Sous ces conditions, tous les pics se superposent et il n'est pas possible d'avoir un spectre résolu. Pour pallier à ce problème, il faut reproduire artificiellement les mouvements rapides des molécules qui se produisent en RMN liquide. À cette fin, la technique de la rotation à l'angle magique (MAS) est utilisée. Elle consiste à faire tourner l'échantillon rapidement sur lui-même à des fréquences de l'ordre des kHz à l'angle de 54.7°, appelé angle magique, par rapport à la direction du champ magnétique externe B<sub>0</sub> [3]. La largeur de la plage de déplacements chimiques (**Tableau 2.2**) qui est liée au CSA détermine à quelle fréquence il faut faire tourner l'échantillon et plus elle est large, plus la rotation doit être rapide. D'autre part, en tournant à différentes fréquences, des bandes de rotation apparaissent sur le spectre. Pour des fréquences de plus en plus grandes, seuls les pics de déplacements chimiques isotropes augmentent en intensité et persistent alors que l'intensité des bandes de rotation diminue. Ces dernières peuvent facilement être identifiées puisqu'elles changent de position sur le spectre dépendamment de la fréquence de rotation [3]. De plus, la rotation à l'angle magique permet également éliminer les couplages dipolaires afin d'avoir un spectre de haute résolution en

RMN du solide. Le couplage dipolaire est une interaction magnétique entre les moments magnétiques des noyaux actifs voisins qui cause des inhomogénéités dans le champ magnétique à l'échelle locale  $B_{loc}$  et non sur l'ensemble de l'échantillon [7]. En conséquence, chaque noyau du même type ne ressent pas la même intensité de champ magnétique dépendamment de sa position par rapport à  $B_0$  en raison des perturbations locales qui induisent des fréquences de précession légèrement différentes. Un des avantages majeurs de la RMN solide est de pouvoir analyser des composés insolubles sans faire aucune modification à l'échantillon tel que des polymères [8].

### 2.2.1.2 Polarisation croisée (amplification de l'intensité de signal)

En RMN du solide, pour l'analyse d'un spin actif peu abondant tel que le  $^{13}\text{C}$ , la méthode de la polarisation croisée a été développée pour augmenter la sensibilité et permettre d'étudier ce type de noyau à l'état solide. Le principe consiste à imposer les mêmes fréquences de précession à l'isotope abondant (spin S), typiquement le  $^1\text{H}$ , et à l'isotope peu abondant (spin I), typiquement le  $^{13}\text{C}$ . Ceci est réalisé lorsque les deux noyaux respectent la condition de Hartmann-Hahn énoncée à l'Équation 2.3 [9].

$$\gamma_C B_C = \gamma_H B_H \quad (2.3)$$

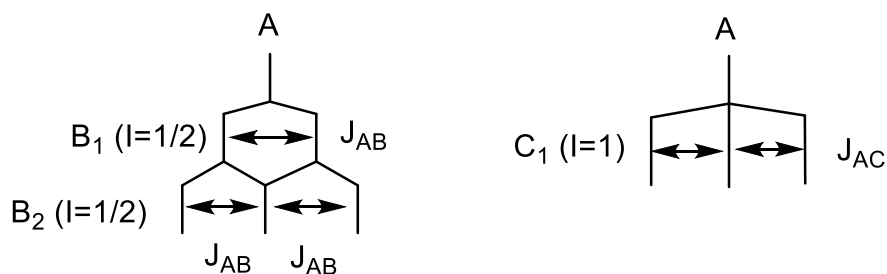
Dans cette équation,  $\gamma_C$  et  $\gamma_H$  (en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ ) sont les constantes gyromagnétiques du carbone et de l'hydrogène respectivement alors que  $B_C$  et  $B_H$  (en T) sont les champs magnétiques locaux ressentis par ces atomes. Lorsque la condition de Hartmann-Hahn est respectée, un transfert de polarisation se produit entre les deux populations de spins conduisant ainsi à une augmentation de l'aimantation des spins I et à la diminution de l'aimantation des spins S. Le temps pendant lequel le transfert de polarisation peut se produire est appelé le temps de contact [10]. À la fin de ce temps, les spins S relaxent dans le champ externe  $B_0$  et un FID est enregistré. Le temps qui sépare deux séquences d'impulsion pour effectuer l'expérience de la polarisation croisée est appelé le délai de recyclage ou *recycling delay* en anglais. En effet, ce temps est important afin de permettre aux spins de relaxer complètement vers leur état d'équilibre avant de relancer un deuxième scan. Le ratio des constantes gyromagnétiques indique à quel point le signal du spin dilué sera augmenté et pour le cas de la CP, entre le carbone et le proton, le signal peut théoriquement être augmenté par 4 étant donné que le ratio  $\gamma_C/\gamma_H$  est de 4 [10].

### 2.2.1.3 Constante de couplage $J$ (multiplicité du signal)

Pour un échantillon qui comporte plusieurs noyaux actifs, le spectre RMN donne la structure hyperfine qui résulte du couplage spin-spin appelé couplage  $J$ . Ce couplage de spins est un couplage scalaire qui se produit à travers les liaisons chimiques entre des noyaux liés par des liens chimiques. De plus, le couplage scalaire implique l'interaction de contact de Fermi qui est essentiellement une interaction entre le champs magnétique du noyau et le moment magnétique de l'électron et il dépend des angles dièdres selon les relations de Karplus [11]. L'Équation 2.4 donne la multiplicité d'un pic, c'est-à-dire en combien de pics sera subdivisé le pic d'un signal dépendamment du nombre de noyaux voisins actifs  $n$  et de leur valeur de spin  $I$  [3].

$$2nI + 1 \quad (2.4)$$

La structure hyperfine résulte d'une division de chaque pic correspondant à un noyau actif participant dans le couplage scalaire avec les spins des autres noyaux actifs et l'analyse de la structure hyperfine permet de trouver le nombre de voisins afin d'élucider sa structure tel que montré à la **Figure 2.1** [12]. Pour le cas des noyaux à spin  $\frac{1}{2}$ , il est possible d'utiliser le triangle de Pascal pour connaître l'intensité relative de chaque pic individuel constituant le multiplet dans le cas où tous les voisins sont chimiquement équivalents.



**Figure 2.1** Diagramme de couplage  $J$  illustrant la subdivision du signal pour un pic dans un spectre

Les constantes de couplage  $J$  dans un multiplet sont indépendantes de l'intensité du champ magnétique externe et apportent de l'information au sujet des voisins adjacents et parfois, des voisins lointains du proton. Généralement, les couplages spin-spin s'étendent sur trois liaisons sigma ( $^3J$ ) mais des couplages plus étendus allant jusqu'à neuf liaisons ( $^9J$ ) ont déjà été observés pour des longues chaînes conjugués d'hydrocarbones [13]. Pour les spins peu

abondants comme le carbone 13, les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ne présentent pas de couplage spin-spin homonucléaire contrairement au spectre RMN  $^1\text{H}$ , car la probabilité d'avoir deux isotopes de carbone 13 adjacents est très faible dans un échantillon. Cependant, il peut y avoir des couplages spin-spin hétéronucléaires entre les spins des carbones et ceux des protons ce qui conduit généralement à une structure hyperfine complexe et pour alléger les spectres, il faut réaliser une procédure de découplage sélectif de spin. Cela est effectué lorsqu'une deuxième impulsion de radiofréquences irradie les protons pour les empêcher de relaxer et de coupler avec les carbones. Ainsi, le spectre  $^{13}\text{C}$  est constitué uniquement de singulets.

#### **2.2.1.4 Spectres multidimensionnels**

Les spectres multidimensionnels sont effectués en solution et servent à déterminer quels spins voisins couplent ensemble. Malgré que les couplages homonucléaires soient visibles dans un spectre en 1D, en raison des problèmes de relaxations des spins nucléaires trop rapides, un élargissement des pics se produit et la haute résolution spectrale est perdue. Ceci est le cas pour des polymères en raison de leur viscosité qui conduit à des relaxations spin-spin trop rapides. Celles-ci causent un élargissement des pics et rendent impossible d'observer les couplages  $J$ . L'autre motivation pour utiliser la RMN multidimensionnelle est la difficulté d'élucider complètement la structure chimique pour des composés ayant un nombre important de protons avec l'information obtenue à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  en 1D. Chaque axe représente un spectre en une dimension. Sur le spectre bidimensionnel, il y a des taches de corrélation là où des noyaux, qui sont présents sur chacun des deux spectres en 1D couplent ensemble. Parmi les techniques connues, il faut mentionner celles qui ont été utilisées dans ce travail qui sont la spectroscopie de corrélation mononucléaire (COSY) étudiant les couplages proton-proton alors que la corrélation hétéronucléaire quantique multiple (HMQC) et la corrélation de cohérence singulière quantique (HSQC) examinent les couplages proton-carbone [14].

## 2.2.2 Préparation des échantillons et prise de spectres RMN

### 2.2.2.1 RMN en solution

Les échantillons solides et liquides sont dissouts ou dilués, selon le cas, dans 0.75 mL d'un solvant deutéré approprié puis ils sont introduits dans tube en verre de borosilicate (Pyrex) qui doit être de bonne qualité étant donné que le RMN est sensible aux inhomogénéités de champ magnétique. Un solvant deutéré est nécessaire afin d'éviter de noyer le signal de l'échantillon avec le signal provenant du solvant s'il contenait des protons. Effectivement, malgré que le deutérium est actif en RMN puisque son spin est de 1, il n'est pas observé en RMN  $^1\text{H}$  parce qu'il n'est pas excité aux radiofréquences employées. Il existe divers solvants en RMN dont notamment le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) et le diméthylsulfoxyde deutéré ( $\text{DMSO-}d_6$ ) qui sont couramment utilisés. De plus, le solvant permet de réaliser la procédure de *lock* qui sert à identifier le signal du  $^1\text{H}$  dans les traces non marqués dans le  $\text{CDCl}_3$  qui est deutéré à 99,8% ce qui sert par la suite à ajuster l'homogénéité du champ magnétique. Par la suite, une procédure appelée *shimming* est effectuée et elle consiste à essayer de varier les différentes composantes du champ pour avoir le signal le plus intense possible. Enfin, le FID est acquis en enregistrant plusieurs scans qui sont moyennés pour obtenir un bon signal et un bon rapport signal sur bruit. La concentration de l'échantillon à utiliser varie dépendamment de l'expérience à réaliser. Typiquement, avec un spectromètre standard de 400 MHz, 5 mg de composé sont suffisants pour une mesure en RMN proton  $^1\text{H}$ , et pour une mesure en RMN carbone  $^{13}\text{C}$ , il faut environ 20 mg et plus puisque cet isotope est peu abondant [15].

### 2.2.2.2 RMN en solide

L'échantillon solide en poudre est inséré et compressé dans un rotor qui est un tube en zirconium qui peut tourner très rapidement. Les rotors plus petits peuvent tourner plus rapidement mais ils contiennent moins d'échantillon. La RMN du solide est utilisée pour l'analyse de  $^{13}\text{C}$ , un isotope peu abondant qui requiert une quantité importante de produit d'environ 20 mg pour obtenir un bon signal et un bon rapport signal sur bruit. En plus de cela, les techniques de polarisation croisée et la rotation à l'angle magique sont utilisés pour améliorer le signal obtenu.

### 2.2.3 Analyse des spectres RMN

Généralement, la spectroscopie RMN est utilisée pour vérifier la structure chimique et la pureté des composés préparés mais cette technique permet de faire des analyses beaucoup plus poussées qui sont plus difficiles à interpréter, car en RMN, il y a une application directe des fondements de la mécanique quantique. Pour les tests de routine pour vérifier la structure chimique et la pureté, il est possible de se référer aux spectres rapportés dans la littérature, à un tableau général de déplacements chimiques et à un tableau pour les signaux de traces de solvants [7, 16]. Les résultats bruts sont donnés par les FIDs qui sont ensuite transformés en spectres par la transformée de Fourier. Une multiplication exponentielle donnée à l'Équation 2.5 est appliquée sur les FID et il s'agit d'une fonction d'apodization avant la transformée de Fourier. L'apodization permet d'améliorer la résolution spectrale aux dépens du signal sur bruit et vice versa. C'est une procédure intéressante pour des pics larges dans le cas des polymères. Le paramètre LB, qui signifie *line broadening*, indique sur l'élargissement des pics [7].

$$w(t) = e^{-\pi LBt} \quad (2.5)$$

Cette procédure est utilisée pour obtenir les spectres en 1D qui sont ensuite phasés. Une procédure de correction de phase indépendante des fréquences permet d'ajuster la phase selon l'axe des ordonnées. D'autre part, en abscisses, l'échelle des déplacements chimiques est calibrée par rapport au signal du solvant deutéré qui lui-même est référencé par rapport au TMS dans le cas des spectres de RMN  $^1\text{H}$ . L'analyse des spectres consiste à identifier le nombre de pics, leurs déplacements chimiques et leurs multiplicités avec les constantes de couplages. Ensuite, en mesurant l'aire sous la courbe de chaque pic par intégration, il est possible de déterminer le nombre de protons qui sont chimiquement équivalents à chaque pic et par la multiplicité, est utilisé pour déterminer le nombre de voisins à chaque proton. Ensuite, par le calcul des constantes de couplage, les protons qui couplent ensemble peuvent être identifiés ce qui constitue une vérification additionnelle de la structure chimique et dans certains cas, des isomères *cis/trans* peuvent être distingués. Quantitativement, la pureté d'un composé peut être estimée en faisant un ratio entre l'intégrale des protons du composé sur la somme des intégrales des protons du composé et ceux des impuretés.

La RMN du solide est une technique adaptée pour l'étude des polymères pour la détermination de la structure, la tacticité, la morphologie, la dynamique des chaînes, l'organisation moléculaire et la séparation des domaines dans les mélanges de polymères [17, 18]. Les spectres en RMN du solide présentent généralement des pics 10 à 100 fois plus larges et un moins bon rapport signal sur bruit malgré un nombre important de spectres enregistrés par rapport à la RMN en solution. Cependant, les déplacements chimiques en RMN correspondent à ceux en solution et ainsi, les bases de données pour les spectres du carbone peuvent être aisément utilisées. À l'opposé de la RMN en solution, la RMN en solide permet de montrer des hétérogénéités dans la cristallinité ou la coexistence de régions cristallines et non cristallines.

L'analyse des spectres consiste à identifier les carbones chimiquement non-équivalents et de vérifier s'ils correspondent à ceux dans la structure considérée. La RMN du solide a aussi été appliquée dans l'étude de la structure des poly(liquide ionique)s [19]. Dans un autre plan, le RMN  $^{13}\text{C}$  du solide a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels carbonés présents dans la structure d'oxyde de graphène [6, 20]. À l'état solide, les spectres obtenus en polarisation croisée sont plus compliqués à interpréter surtout au niveau quantitatif étant donné les problèmes de cinétique liés à la CP qui se manifestent lorsque les signaux de carbones ayant un différent nombre de protons ne sont pas amplifiés de la même manière. Le temps de contact nécessaire pour amplifier les signaux varie dépendamment des types de carbones. Par exemple, pour le toluène, la cinétique de la CP n'est pas la même pour les carbones aryles qui ont un seul H et ceux du méthyle qui ont trois protons [10]. Au niveau qualitatif, la CP permet d'identifier les différents environnements chimiques des carbones liés à des protons mais le signal dépend de sensibilité et d'efficacité de la CP.

#### **2.2.4 RMN CP-MAS appliqué sur les films**

La CP-MAS est utilisée pour étudier la dynamique des chaînes à partir des temps de relaxation des noyaux actifs. Cette technique peut servir à élucider la manière dont les chaînes de polymères sont en contacts avec le substrat. Par exemple, elle peut être appliquée aux films de polymères qui sont absorbés sur des particules de carbone ou de silice. De plus elle permet d'étudier la structure des interphases et de faire des corrélations entre mouvements

moléculaires en surface (dynamique) et les propriétés physiques qui sont mesurées [21]. C'est l'une des manières limitées mais disponible dans le but d'obtenir de l'information sur les mouvements des chaînes de polymères au sein d'un film déposé sur un substrat.

Dans le cas de ce projet la CP-MAS a permis d'étudier la structure chimique d'un polymère ionique absorbé sur la surface de particules de carbone. Puisque ces particules contiennent peu d'hydrogène ; majoritairement ceux localisés dans les défauts présents sur la structure carbonée du graphène, il est possible d'isoler le signal du polymère sans observer le signal du graphénoïde. Toutefois, dans d'autres études, par exemple, la CP-MAS a déjà été appliquée pour montrer que le nombre de groupements latéraux sur une chaîne de polymère a une influence sur la cristallisation. L'étude a conclu que plus le nombre de groupements latéraux augmente, plus le nombre de défauts de conformation de la chaîne principale augmente aussi ce qui a pour effet d'empêcher la cristallisation [22, 23].

## **2.3 Voltampérométrie cyclique**

### **2.3.1 Principe de la VC**

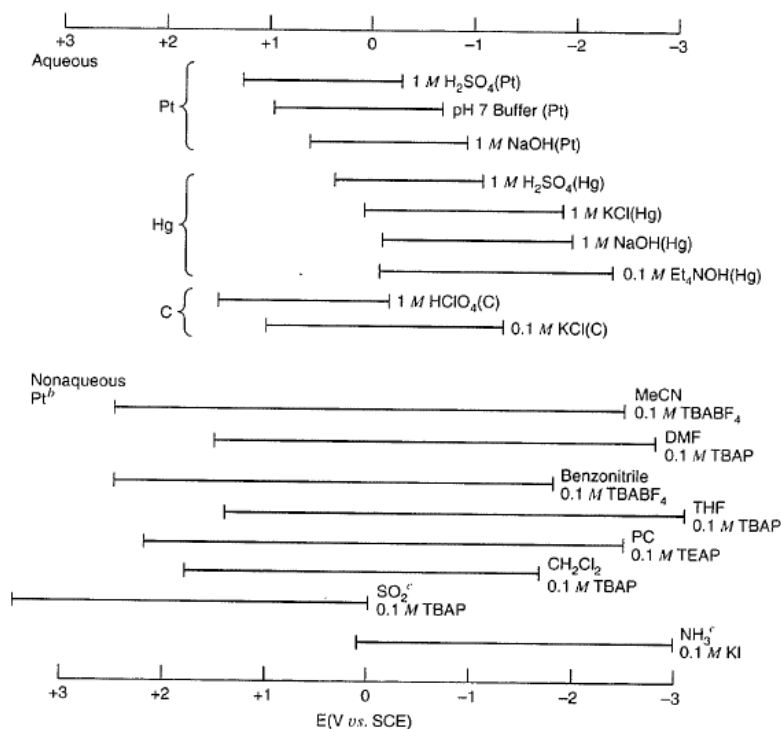
La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique de caractérisation électrochimique qui permet d'extraire des informations sur l'électroactivité d'un composé et les phénomènes de transport de masse des espèces en solution, et elle permet aussi de déterminer les potentiels redox. Dans une expérience typique en VC, le potentiel est varié de manière linéaire en fonction du temps entre une électrode de travail et une électrode de référence et en même temps, le courant est enregistré en fonction du potentiel [24]. Pendant le balayage du potentiel, le potentiostat enregistre le courant qui circule dans le circuit externe fait de fils électriques reliant les électrodes. Il s'agit d'une technique d'analyse d'interface, car les informations obtenues proviennent de quelques microns de la surface de l'électrode [24]. Dans un circuit à trois électrodes, constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre-électrode, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La polarisation de l'électrode désigne la variation du potentiel à l'électrode de travail par rapport à un potentiel fixe d'une électrode de référence. L'électrode de référence ou

pseudo-référence est une électrode peu polarisable qui permet de maintenir un potentiel fixe qui peut être référé par rapport à l'électrode standard d'hydrogène [24].

Les phénomènes d'oxydation et de réduction d'intérêt sont étudiés à la surface de l'électrode de travail pendant que les réactions opposées se produisent à la contre-électrode. Selon la convention de l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), le courant anodique qui est associé à une oxydation est montré avec des valeurs positives, alors que le courant cathodique qui est associé à une réduction est donné en valeur négative. L'électrode de travail est constitué d'un matériau conducteur inerte chimiquement et électrochimiquement à l'électrolyte et dans la littérature, il y a l'électrode de carbone vitreux, le fil de platine, l'électrode d'or ou encore la goutte de mercure comme exemples représentatifs [24]. La contre-électrode doit présenter les mêmes caractéristiques que l'électrode de travail mais avec une surface exposée à l'électrolyte plus grande afin d'éviter de limiter l'intensité du courant mesuré à l'électrode de travail. Dans un autre plan, une référence interne peut être ajoutée à l'électrolyte pour ajuster les potentiels d'oxydation et de réduction par rapport à celle-ci. L'avantage de cette pratique est l'absence du potentiel de jonction liquide ce qui permet d'avoir une référence plus fiable. Il faut toutefois que le potentiel formel du couple ne change pas dans différents électrolytes. Le couple rédox ferrocène/ferrocénium respecte cette condition et il est souvent utilisé pour l'étude électrochimique des composés organiques [25].

La vitesse de balayage  $v$  qui s'exprime en mV/s est un paramètre important lorsque des études en VC sont effectuées. Elle détermine la pente à laquelle le potentiel change entre les deux électrodes par unité de temps. Généralement, le potentiel est balayé sur toute ou sur une portion d'intérêt de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. La **Figure 2.2** donne la fenêtre de stabilité électrochimique de quelques électrolytes habituellement utilisés [24]. En VC, le terme cyclique réfère au fait que le potentiel est balayé en boucle, c'est-à-dire que le potentiel peut être augmenté de manière linéaire entre un potentiel initial  $E_1$  vers un potentiel final  $E_2$  puis ensuite, revenir de manière linéaire de  $E_2$  vers  $E_1$ . Ce processus correspond à un cycle et il peut être répété un très grand nombre de fois pour par exemple étudier la stabilité au cyclage d'un composé. Généralement, un cycle suffit pour observer si un composé est électroactif lorsqu'une vague d'oxydation et une vague de réduction sont observées. Malgré cela, trois à cinq cycles sont typiquement enregistrés, car il peut y avoir avec une réorganisation de la double

couche pendant le cyclage. L'intérêt de faire une analyse cyclique du courant en fonction du potentiel et d'étudier la réversibilité d'une réaction électrochimique, les phénomènes de transport de masse des espèces en solution ainsi que d'autres informations [24].



**Figure 2.2** Fenêtres de stabilité électrochimique de certains électrolytes aqueux et organiques traditionnellement utilisés [24]

Le courant total enregistré est la somme de deux courants distincts: le courant capacitif  $i_c$  et le courant faradique  $i_f$ . Le courant faradique est le résultat de transfert de charge qui se produit à travers l'interface solution/électrode où les électrons en solution sont fournis ou acceptés par des espèces électroactives. Par contre, l'électrolyte ne contribue pas au courant faradique étant donné qu'il n'est pas électroactif dans la fenêtre de stabilité. De plus, le courant faradique peut être exprimé dans certaines conditions par l'équation du courant de pic montrée à l'Équation 2.6. Elle démontre qu'en régime diffusionnel le transport de masse est régi uniquement par la diffusion des espèces en solution pour un système réversible, le courant au sommet de la vague d'oxydation  $i_{pa}$  ou de réduction  $i_{pc}$  ( $i_p$  désigne le courant au pic) est proportionnel à la concentration des espèces oxydées en surface  $C^*_O$ , à la racine carrée de la

vitesse de balayage  $v^{1/2}$ , au nombre d'électrons échangés lors de la réaction faradique donné par  $n$ , au coefficient de diffusion de l'espèce oxydée donné par  $D_O$  et à l'aire de l'électrode effective donnée par  $A$ .

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad (2.6)$$

D'autre part, l'organisation en double couche de l'électrolyte à proximité d'une électrode polarisée est à l'origine du courant capacitif. Ce courant dépend de manière linéaire à la capacitance différentielle  $C_d$ , à l'aire effective  $A$  et à la vitesse de balayage  $v$  selon l'Équation 2.7 [24].

$$i_c = AC_d v \quad (2.7)$$

L'organisation en double couche de l'électrolyte à proximité de l'électrode a été proposée par le modèle de Gouy-Chapman-Stern qui exprime qu'une couche d'ions sont adsorbés à la surface de l'électrode et forment une couche statique et qu'une autre couche plus dynamique appelée couche de diffusion est formée plus loin de la surface de l'électrode [24]. Lorsque le potentiel est appliqué à une électrode, des charges sont accumulées à sa surface et la double couche formée d'ions en solution permet de compenser ces charges et de diminuer le potentiel ressenti dans la solution. En présence d'impuretés sur les électrodes, il y a une réorganisation de la double couche d'où l'importance de les nettoyer. Pour terminer, augmenter le courant capacitif est au cœur du développement des capacitanceurs électrochimiques à double couche [26]

### 2.3.2 Préparation des solutions et des films

Pour une analyse en solution, le composé d'intérêt est solubilisé dans un électrolyte approprié qui est typiquement un sel d'ammonium quaternaire avec un ion peu coordonnant tel que l'héxafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium (TBAP) à 0.1 M dans le  $CH_2Cl_2$ . Les plages de stabilité de ce système électrolyte/solvant ainsi que d'autres systèmes couramment utilisés sont montrées à la **Figure 2.2**. La solution est dégazée avec un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote avant de débiter l'analyse pour éliminer l'oxygène dissout qui est électroactif. L'électrode de travail est polie à l'aide d'une suspension d'alumine afin d'abraser la surface pour exposer une surface vierge à la solution. Périodiquement, les électrodes de

référence sont calibrées avec des solutions standard et les contre-électrodes peuvent être passées sous une flamme pour brûler les impuretés en surface. Les trois électrodes sont introduites dans la solution sans se toucher entre-elles pour éviter le court-circuit et le potentiel est balayé sur la fenêtre électrochimique choisie. Pour une analyse en film, la méthode de dépôt d'une goutte de solution suivie de l'évaporation du solvant est utilisée. Elle est aussi connue sous le nom de *drop-casting* [27].

### 2.3.3 Analyse de voltampérogrammes

La VC est une technique riche qui fournit beaucoup d'informations, mais dans plusieurs cas, les voltampérogrammes sont difficiles à interpréter avec exactitude à cause de plusieurs phénomènes. Notamment, la dégradation des espèces oxydées ou réduites, la réaction homogène avec les espèces formées, la formation d'un film insoluble à l'interface (SEI) et les problèmes liés à la cinétique de transfert de charge peuvent se produire. Les VCs montrant uniquement le courant capacitif et très différent de celui présentant des réactions faradiques qui se produisent à potentiel donné. Les VC obtenues pour les EDLCs sont typique en forme de rectangle avec un courant constant sur toute la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. En intégrant l'aire du rectangle, il est possible de déterminer l'énergie contenue dans le système. De plus, il est possible d'obtenir la capacitance spécifique en divisant l'aire par la vitesse de balayage et par la masse totale des deux électrodes, toutefois le calcul de la capacitance spécifique est plus souvent réalisé sur les courbes de charge-décharge. Par contre, pour les VCs présentant les réactions faradiques, un ou plusieurs vagues d'oxydation et de réduction sont observés aux potentiels du pic appelé  $E_p$  qui est fixes. Habituellement, la réversibilité de la réaction électrochimique est évaluée en comparant le courant du pic anodique  $i_{pa}$  avec le courant du pic cathodique  $i_{pc}$  à chaque cycle. Si le ratio  $i_{pa}/i_{pc}$  est proche de 1, les formes oxydées et réduites sont stables en solution ce qui veut dire qu'ils ne participent pas à des réactions subséquentes comme des dégradations ou des réactions homogènes. Après l'étude de la réversibilité, le régime de transport de masse peut être étudié avec l'équation de Randles-Sevcik (**Équation 2.6**) en traçant une droite de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . Cette équation permet aussi de déterminer le coefficient de diffusion ainsi que le nombre d'électrons échangés durant la réaction électrochimique. L'**Équation 2.8** est l'équation de Nernst qui exprime un potentiel  $E$  de l'électrode par rapport au potentiel formel ( $E^{0'}$ ) du

couple Red/Ox étudié. Le potentiel formel est utilisé lorsque les mesures électrochimiques sont effectuées dans des conditions différentes de la condition standard définie à 25°C, pH=0 et avec une activité de 1. La déviation est déterminée par le terme de droite qui contient les activités  $a_O$  et  $a_R$  des espèces oxydées et réduites respectivement, ainsi que le nombre d'électrons échangés  $n$  durant la réaction électrochimique. Enfin, il y a la constante de Faraday  $F$ , la constante des gaz parfaits  $R$  et la température de la solution  $T$ . La différence de potentiel qui est mesuré entre deux l'électrode de travail et une électrode de référence est donnée par  $\Delta E$ . Dans une VC, les valeurs de potentiel sont le  $\Delta E$ .

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.8)$$

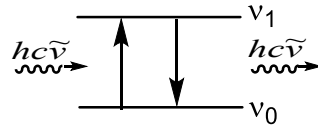
De plus, la séparation en potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction est indépendante de la vitesse de balayage et elle peut être estimée par 59 mV/n à 25°C en combinant les constantes [24]. À partir des potentiels aux pics, il est possible de déterminer potentiel d'équilibre. Lorsqu'un courant circule dans une cellule électrochimique il existe une chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence qui dépend de la conductivité de l'électrolyte, la distance entre les deux électrodes et la chute du potentiel est donnée  $iR$ . Pour des électrolytes peu conducteurs, la résistance est élevée ce qui peut conduire à des potentiels  $E_p$  qui deviennent une fonction de la vitesse de balayage.

## 2.4 Spectroscopie infrarouge

### 2.4.1 Principe de l'IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une spectroscopie d'absorption d'énergie où un photon avec une énergie  $E$  est absorbé par une molécule et converti en énergie vibrationnelle lorsque le mode de vibration de la molécule est accessible et qu'il correspond à l'énergie du photon. Cette relation est donnée par l'Équation 2.9 et le phénomène d'absorption et d'émission sont schématisés à la Figure 2.3. Le nombre d'onde  $\tilde{\nu}$  représente le nombre de cycles d'une onde par unité de distance donné généralement en  $\text{cm}^{-1}$  ( $8065,54 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$ ) et  $h$  et  $c$  sont respectivement, la constante de Planck en  $\text{J}\cdot\text{s}$  et la vitesse de la lumière dans le vide en  $\text{m/s}$  [1].

$$E = hc\tilde{\nu} \quad (2.9)$$



**Figure 2.3** Schéma illustrant l'absorption et l'émission d'un photon

L'IR permet d'étudier les modes normaux de vibration sur une molécule ; c'est-à-dire, les vibrations accessibles à chaque molécule basée sur les degrés de liberté de chaque atome de celle-ci. Sachant que les mouvements des atomes peuvent s'effectuer dans les trois dimensions spatiales et que les modes de rotation et de translation selon ces dimensions sont exclus, il y a  $3N-6$  vibrations dans une molécule contenant  $N$  atomes et  $3N-5$  vibrations si la molécule est linéaire [1]. De plus, pour qu'un mode normal de vibration soit actif en IR, il faut qu'il y ait une variation de son moment dipolaire électrique lors de la vibration. En effet, la règle de sélection donnée à l'Équation 2.10, montre que l'intégrale du moment dipolaire de transition  $\mu$  dans laquelle  $\hat{\mu}$  est son opérateur associé doit être différente de 0. Cette intégrale représente la redistribution de charge qui accompagne une transition entre l'état initial  $\psi_i$  et l'état final  $\psi_f$  des fonctions d'onde [1].

$$\mu = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \neq 0 \quad (2.10)$$

D'un point de vue pratique les spectres IR peuvent être enregistrés en transmission mais vont habituellement être enregistrés à l'aide d'un module de réflectance totale atténuée (ATR) qui permet de faire les mesure en réflexion et ainsi de contourner les difficultés liées à la préparation d'échantillon compressé dans une pastille de KBr [28]. Le principe du cristal ATR se base sur une onde qui voyage dans le cristal en réflexion totale interne pour se rendre au détecteur pendant qu'une onde évanescente émane à la surface cristal pour être absorbée par les modes de vibrations actifs de l'échantillon. L'onde évanescente est produite à la surface d'un cristal pur à haut indice de réfraction qui est généralement constitué de ZnSe, de Ge ou de C diamant en contact avec un milieu à plus faible indice de réfraction. L'échantillon qui respecte cette condition est placé en surface du cristal ATR pour être analysé. Par ailleurs, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente (0.5-5  $\mu\text{m}$ ), la longueur du chemin optique

dans le cristal ATR, le contact des matériaux avec le cristal et la nature de celui-ci sont des aspects à considérer lors de l'enregistrement d'un spectre en FTIR-ATR [28]. Après une transformée de Fourier d'où le nom FTIR-ATR, les spectres sont présentés généralement en transmittance en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## 2.4.2 Acquisition des spectres IR

L'avantage de cette méthode est qu'elle est non-destructive et qu'elle nécessite peu ou aucune préparation de l'échantillon. Un avantage majeur des mesures en mode ATR est que les échantillons peuvent être utilisés tels quels et qu'ils peuvent être sous forme de poudre, dans un film ou en gel ou sous forme liquide [28]. Ceci dit, elle est surtout bien adaptée pour l'analyse des échantillons insolubles comme certains polymères. Avant d'analyser l'échantillon, il faut s'assurer d'enregistrer un spectre de fond aussi appelé *background* pour le soustraire du signal du composé analysé sans quoi le spectre contiendra des artefacts provenant de l'environnement comme des gaz, des particules dans l'air, des graisses, etc. Ensuite, l'échantillon est déposé et pressé contre le cristal ATR à l'aide d'un levier mécanique et plusieurs scans sont enregistrés pour donner enfin le spectre final. D'autre part, une petite quantité d'échantillon d'environ 10 mg est suffisante pour enregistrer un spectre de bonne qualité.

## 2.4.3 Analyse des spectres IR

Pour une analyse quantitative, le mode en transmission est nécessaire, mais habituellement, la spectroscopie infrarouge est souvent utilisée pour des analyses qualitatives afin d'identifier la présence de groupement spécifique après une réaction chimique tel que l'oxydation, la réduction ou le greffage [28]. Une variation en énergie absorbée pour un mode de vibration peut être interprétée en tant que variation de la longueur d'une ou de plusieurs liaisons, alors que pour l'intensité, il est plus difficile de faire une interprétation fiable, car elle dépend de plusieurs paramètres et elle n'est généralement pas étudiée en détail. Typiquement, un spectre IR se divise en deux régions qui sont la région de « l'empreinte digitale » qui se trouve entre 400 et  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et la région spécifique aux groupements fonctionnels entre 1400 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ [7]. Dans la région de l'empreinte digitale, les niveaux d'énergie de vibration des

liaisons sont très proches et résultent souvent en un couplage de ces modes de vibration ce qui rend pratiquement impossible leurs assignations exactes sans l'aide de la modélisation computationnelle. Pour cette raison, les bandes se trouvant dans la région plus haute en énergie de 1400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont les bandes généralement étudiées. Dans certains cas toutefois, les bandes harmoniques, les combinaisons de bandes et les bandes résonances de fermi peuvent parfois rendre le spectre plus compliqué et certaines bandes ne sont pas clairement attribuables à un mode particulier de vibration [29]. Néanmoins, il existe des groupes fonctionnels qui sont particulièrement bien visibles dans cette région, notamment, les hydroxydes et les acides carboxyliques dont l'étirement du lien O-H apparaît entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les acides carboxyliques et dans une moindre mesure pour les hydroxydes, la bande est très intense et large dans cette région [7]. Pour le cas de l'eau, il est aussi possible de voir une bande de déformation à  $\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$  [30]. D'autre part, les carbonyles (C=O) sont également clairement visibles et produisent une bande intense pour l'étirement de ce lien entre 1650-1850  $\text{cm}^{-1}$  [7]. De plus, la présence d'une liaison spécifique et active en IR peut être vérifiée à l'aide de tableaux de référence étant donné que l'énergie des bandes IR est indépendante de l'instrument utilisé [7]. La spectroscopie IR se présente comme une technique de choix pour étudier les différents graphénoïdes tels que le GO, r-GO et des graphènes fonctionnalisés ou dopés ainsi que des composites à base de graphène, car les groupements oxydés et azotés sont aisément identifiés aux fréquences variant de 1000 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  pour les liens C-O, de 1000 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  C-N, de 1630 à 1810  $\text{cm}^{-1}$  pour les liens C=O et de 1640 à 1690  $\text{cm}^{-1}$  pour les liens C=N [7, 28, 31].

Dans un autre plan, la spectroscopie IR est également bien adaptée pour étudier les complexes organométalliques et peut servir, entre autres, à identifier comment est lié un ligand au centre métallique [32]. Dans le cas des métallocènes, qui sont des métaux coordonnés à des anneaux cyclopentadiényles, le groupe ponctuel  $D_{5d}$  est utilisé pour analyser les modes actifs en IR. Cette nomenclature provient de la théorie des groupes ponctuels qui sera brièvement abordée dans la section spectroscopie Raman. En se servant de cette théorie, il a été déterminé que les métallocènes possèdent 57 degrés de liberté vibrationnels, dont 15 sont actifs en Raman et 10 en IR. Desquels, les modes  $A_{2u}$  et  $E_{1u}$  sont actifs en IR apparaissant dans le **Tableau 2.3** [33]. Les modes  $A_{2u}$  et  $E_{1u}$  qui impliquent les vibrations simultanées du cycle

cyclopentadiényle et du centre métallique et permettent de vérifier l'intégrité structurale du métallocène.

**Tableau 2.3** Modes de vibrations actifs en IR pour le ferrocène [33]

Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Description
A <sub>2u</sub>	3085	Étirement C-H
	811	Déformation C-H
	1108	Respiration antisymétrique Cp
	478	Étirement antisymétrique Cp-Fe
E <sub>1u</sub>	3075	Étirement C-H
	1002	Déformation C-H
	834	Déformation C-H
	1411	Étirement antisymétrique C=C
	492	Inclinaison antisymétrique Cp-Fe
	170	Déformation Cp-Fe-Cp

Pour l'analyse des polymères, un avantage majeur de la spectroscopie IR est que la forme des pics n'est pas affectée de manière significative par la masse molaire des polymères et par conséquent, il est aussi facile d'identifier les groupes fonctionnels sur les polymères que sur les petites molécules. En plus de cela, l'infrarouge a déjà été utilisé pour étudier la cristallinité des polymères ainsi que leurs tacticités [34, 35].

## 2.5 Spectroscopie Raman

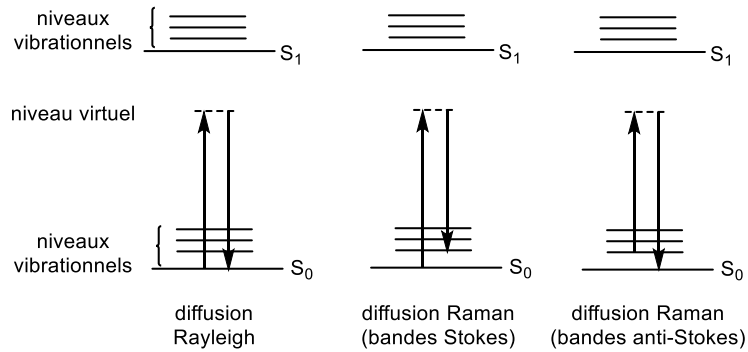
### 2.5.1 Principe de la Raman

La spectroscopie Raman est une autre spectroscopie vibrationnelle généralement non-destructive au même titre que l'infrarouge mais qui se base sur un principe physique différent de l'IR. La spectroscopie Raman diffère également par la règle de sélection qui s'applique aux modes de vibrations actifs en Raman [36]. En ce qui concerne la règle de sélection, pour qu'une vibration soit active en spectroscopie Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité du nuage électronique de la ou des liaisons lors de la transition exprimée par

**l'Équation 2.11.** Dans cette équation,  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité et  $q$  représente les coordonnées spatiales des atomes lorsqu'ils s'éloignent durant la vibration de leur position d'équilibre [36].

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{q=q_0} \neq 0 \quad (2.11)$$

Cette spectroscopie repose sur le phénomène physique de la diffusion de lumière qui implique que la lumière, ou n'importe quelle onde électromagnétique, est déviée de sa direction de propagation initiale après une collision avec de la matière. Dans le cas de la spectroscopie Raman, la diffusion se produit entre des photons et des objets plus petits que la longueur d'onde du laser comme des molécules. Il est important de faire la différence entre un processus de diffusion qui n'implique pas la destruction du photon mais uniquement une collision contrairement à l'absorption. Lors de la collision, il est possible d'avoir un processus de diffusion élastique, c'est-à-dire, sans changement en énergie du photon, qui est appelé diffusion Rayleigh ou un processus de diffusion inélastique appelé la diffusion Raman qui implique une variation de l'énergie du photon. Il est important de distinguer ce phénomène de l'absorption puisque la diffusion n'implique pas la conversion totale du photon en énergie pour exciter un électron. La diffusion Rayleigh est beaucoup plus intense que la diffusion Raman, car la majorité de la lumière diffusée ne change pas d'énergie et seulement environ un photon sur 10 millions est diffusé avec un changement de son énergie initiale [37]. De plus, durant la diffusion Raman, les photons ayant subi une perte d'énergie sont détectés comme une bande dite Stokes dans le spectre et inversement, les photons ayant gagné de l'énergie donnent lieu à une bande dite anti-Stokes. Tel que montré à la **Figure 2.4**, la variation d'énergie de la lumière diffusée provient des modes de vibration actifs en Raman. En effet, le photon transfère durant l'interaction avec la molécule une partie de son énergie équivalente à une transition vibrationnelle. La bande Stokes est obtenue s'il interagit avec l'état fondamental, alors que pour la bande anti-Stokes, le photon a gagné une énergie excédentaire en interagissant avec une molécule à l'état excité. Sachant qu'à température ambiante la population de l'excité vibrationnel est minime et par conséquent, la probabilité d'interagir avec cet état est faible, les bandes anti-Stokes sont beaucoup moins intenses que les bandes Stokes qui sont en raison de cela, les bandes habituellement étudiées.



**Figure 2.4** Schéma illustrant la diffusion Rayleigh et Raman de la lumière.  $S_0$  et  $S_1$  sont des états électroniques [37]

En spectroscopie Raman traditionnelle, les états vibrationnels étudiés se trouvent dans l'état électronique fondamental. En raison de la faible diffusion Raman, pour observer un signal satisfaisant il faut utiliser des sources lasers à grande puissance. Une source laser monochromatique est indispensable pour plusieurs raisons. En effet, elle produit une longueur d'onde unique par rapport à laquelle il est possible de référer les photons qui ont soit perdu, soit gagné de l'énergie. De plus, étant donné les faibles variations d'énergie entre les niveaux vibrationnels par rapport à l'énergie du laser qui est plus élevée, la longueur d'onde unique de celui-ci permet de résoudre dans le spectre les pics provenant des diffusions Rayleigh et Raman. Enfin, puisqu'il s'agit d'une amplification de l'intensité lumineuse par émission simulée, d'où l'acronyme laser, la puissance de la source est grandement augmentée. L'Équation 2.12 relie l'intensité du signal de diffusion Raman à quatre paramètres ; dont deux dépendent de l'échantillon et deux de l'instrument. Le paramètre  $a$  dépend de la nature de l'échantillon et  $V$  correspond au volume de l'échantillon analysé. Par contre, le paramètre  $B$  dépend de l'intensité de la source et  $F_{instr}$  est un facteur instrumental [38].

$$I = aBVF_{instr} \quad (2.12)$$

De plus, il est possible d'augmenter l'intensité du signal en se plaçant en condition de résonance ce qui consiste à faire coïncider l'énergie d'excitation de la source laser avec l'énergie de l'état électronique supérieur. Ainsi, en Raman de résonance (RR), il faut utiliser des lasers plus énergétiques qui sont dans les longueurs d'onde du visible qui peuvent être en ondes continues ou en ondes pulsés [36]. En plus d'augmenter le signal sur bruit, un autre

avantage important de la RR et qu'elle permet d'analyser des échantillons dans l'eau ou entre des lamelles de verre étant donné que ces derniers n'absorbent pas la lumière visible [37]. Cependant, des lasers énergétiques de grande puissance peuvent brûler l'échantillon localement. Le laser qui a été utilisé dans ce travail est un laser vert à Ar-ion qui produit une radiation continue à 514.5 nm typiquement utilisé pour l'analyse des nanomatériaux carbonés tels que le graphène [39]. Pour la spectroscopie Raman appliquée à l'étude des matériaux, certaines bandes observées dans le spectre sont dispersives ; c'est-à-dire que leurs positions dans le spectre changent avec la longueur d'onde de la source utilisée [40]. Il est donc important de toujours indiquer le laser utilisé pour les analyses afin de pouvoir comparer les résultats. Pour comprendre les résultats obtenus en Raman dans le cas des matériaux, il faut utiliser les diagrammes de structure de bandes [41]. À partir de ceux-ci, il est possible d'obtenir les modes de vibrations du réseau cristallin aussi appelés modes phononiques qui sont analogues aux modes normaux de vibration des molécules [42].

### **2.5.2 Acquisition des spectres Raman**

Environ 5 mg d'échantillon carboné sont écrasés entre des plaques de verre. Puis une des plaques contenant un peu d'échantillon aplati est utilisée pour les observations au spectromètre Raman. Pour la Raman de résonance, les échantillons peuvent être sous forme solide, liquide et en solution dans l'eau. L'échantillon est introduit sur le support mobile sous le microscope, le focus est réglé sur une région d'intérêt puis un point (*spot*) sur l'échantillon est sélectionné pour être irradié avec le laser. L'analyse doit se faire dans le noir afin de ne pas détecter des signaux ne provenant pas de l'échantillon.

### **2.5.3 Analyse des spectres Raman**

Les vibrations actives en spectroscopie Raman dans les molécules organiques simples peuvent être assignées à l'aide d'un tableau de référence [43]. Toutefois dans le cas des matériaux, il faut faire appel à la théorie des groupes pour assigner les modes observés. Cette théorie utilise les informations sur la symétrie des composés pour construire des groupes ponctuels et avec eux, les représentations irréductibles  $\Gamma$  peuvent être déterminées [36]. Ces

représentations sont exprimées en tant que sommation des modes de vibration distincts qui sont possibles suivant la symétrie dans un composé donné.

Chaque mode peut être analysé par les règles de sélection pour savoir s'il est actif en Raman; c'est-à-dire s'il peut être observé expérimentalement. Pour le graphite, qui est un des composés d'intérêt dans ce travail, le groupe spatial qui est utilisé est le  $D_{6h}$  et la représentation irréductible qui a été déterminée avec celui-ci est  $\Gamma=2E_{2g}+E_{1u}+2B_{2g}+A_{2u}$  [44, 45]. Plus particulièrement, les modes E sont associés aux déplacements des atomes de carbone dans le plan d'une feuille graphitique et les modes A correspondent au déplacement de cisaillement des atomes de carbone hors-plan [44]. Le graphène a une représentation irréductible de  $\Gamma = E_{2g}+B_{2g}$  et, contrairement au graphite, il ne présente pas les modes  $E_{1u}$  et  $A_{2u}$  qui sont une conséquence d'une structure tridimensionnelle présente dans le graphite [44]. En effet, dans le graphite, deux atomes de carbone à la même position sur deux couches adjacentes ne sont pas superposés ce qui les rend non-équivalents. Les deux modes  $E_{2g}$  du graphite sont actifs en spectroscopie Raman et généralement, le mode qui se trouve à  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  est souvent rapporté dans la littérature contrairement au second mode qui se trouve à  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$  qui est difficile à observer en raison des limitations instrumentales [46]. Pour ce qui concerne les modes  $E_{1u}$  et  $A_{2u}$ , ils sont actifs en spectroscopie IR et finalement, le mode  $B_{2g}$  est inactif dans les deux spectroscopies et il faut utiliser la diffusion inélastique des neutrons pour le détecter [44]. Pour un cristal parfait de graphite aussi appelé *pristine graphite*, le mode  $E_{2g}$  qui est à  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  est appelé la bande G [47]. D'autre part, dans un échantillon polycristallin de graphite, il y a un autre mode de vibration qui est le mode  $A_{1g}$  aussi appelé la bande D qui apparaît à  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  et il est causé par la taille finie des cristallites [45]. Ainsi, la bande D est souvent interprétée dans la littérature comme présence de domaines non-organisés dans l'échantillon graphitique et le ratio des intensités  $I(D)/I(G)$  est lié à l'abondance de ces domaines [47]. La bande D est dispersive ce qui contraint à travailler avec la même source pour faire des comparaisons entre différents échantillons de graphène. Les bandes G et D apparaissent dans la région de Stokes et anti-Stokes mais juste la région de Stokes est montrée d'habitude dans un spectre en raison de l'intensité plus grande des bandes Stokes. Un graphique du rapport des intensités des bandes  $I(D)/I(G)$  en fonction de la longueur des

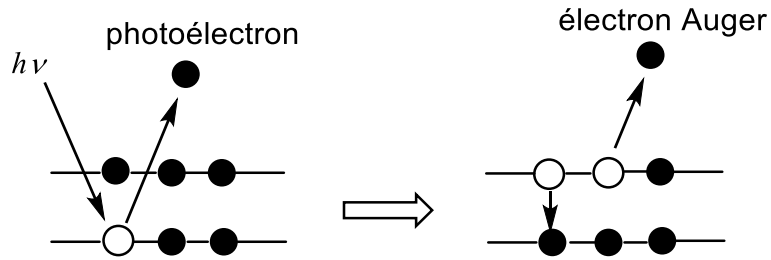
cristallites contenant les domaines  $sp^2$  permet de distinguer entre le carbone amorphe et les allotropes nanocristallins comme le graphène ou le graphite [39, 45].

En plus des pics G et D, les phénomènes de doubles résonances en spectroscopie Raman peuvent être observés sur les spectres Raman, la bande 2D, par exemple, est une bande harmonique de la bande D et se trouve à  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  [41]. Parfois cette bande est également appelée G' dans la littérature, car elle apparaît dans des échantillons avec très peu de défauts ce qui peut être ambigu. Cette bande peut être utilisée pour déterminer le nombre de couches de graphène dans un échantillon de graphite à quelques couches [48]. Par contre, ce pic est souvent mélangé à plusieurs pics résultant des phénomènes de doubles résonances et une procédure de déconvolution permet d'identifier le nombre de pics sous-jacents et par la suite de déterminer le nombre de couches dans l'échantillon de graphène à quelques couches [48, 49].

## 2.6 Spectroscopie photoélectronique à rayons X

### 2.6.1 Principe de la XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui consiste à trier les électrons éjectés de la surface étudiée selon leurs énergies cinétiques suite à l'éjection par effet photoélectrique. L'énergie des électrons qui est donnée en électronvolt (eV) est quantifiée tel que prédit par la mécanique quantique. La XPS se base sur l'effet photoélectrique qui est l'émission d'électrons lorsqu'un matériau est irradié par des rayons électromagnétiques. Ainsi, en XPS, des rayons X irradient la surface d'un échantillon et causent la photoionisation de celui-ci qui conduit à l'émission successive de deux électrons [50]. D'abord, un photoélectron est éjecté des orbitales de cœur d'un atome de la surface de l'échantillon et ensuite, un électron Auger est émis lors d'une réorganisation électronique pour rétablir l'équilibre thermodynamique de cet atome tel que montré à la **Figure 2.5** [50].



**Figure 2.5** Schéma illustrant la photoionisation

Les photons dans les longueurs d'onde X sont émis par la source qui est typiquement un fil en magnésium ou en aluminium et ils ont une faible pénétration de 1 à 10 microns dans un matériau. On considère la XPS comme une technique d'analyse de surface, car l'information obtenue des photoélectrons provient d'une couche d'au plus 10 nm mais le libre parcours moyen pour les électrons dans le solide est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms ce qui est une distance beaucoup plus petite [50]. Ainsi, seuls les électrons provenant de quelques nanomètres sous la surface du solide peuvent être éjectés du solide sans perte d'énergie et conduisent à des pics dans les spectres. Cependant, les électrons ayant perdu une partie de leur énergie par collisions donnent le signal du bruit (*background*). Enfin, les photoélectrons émis doivent parcourir une grande distance pour arriver au détecteur et puisqu'ils sont énergétiques, les spectres XPS doivent être pris sous ultravide ( $\sim 10^{-10}$  Torr) pour éviter les réactions avec des molécules en phase gazeuse qui vont diminuer grandement le signal.

Les photoélectrons qui sont éjectés ont une énergie cinétique  $E_{\text{cinétique}}$  reliée à l'énergie du rayon X donnée par  $h\nu$  ainsi qu'à l'énergie de liaison  $E_{\text{liaison}}$  qui est l'énergie des orbitales desquelles sont éjectés les photoélectrons et à la fonction de travail du spectromètre  $\phi_S$  montré à l'**Équation 2.13**. La fonction de travail du spectromètre est généralement déterminée à partir d'une calibration avec le pic de l'orbitale  $4f_{7/2}$  de l'or situé à 83.8 eV. Le niveau de Fermi correspond à une énergie de liaison  $E_{\text{liaison}}$  de zéro par définition et les énergies de liaison pour les photoélectrons sont données par rapport à ce niveau. En déterminant  $E_{\text{liaison}}$  correspondant aux électrons éjectés et en sachant que l'énergie des orbitales de cœur est particulière à chaque élément chimique, une analyse élémentaire qualitative de la surface peut être effectuée. Puisque les électrons sont détectés comme des événements discrets, ils sont comptés et triés

selon leur énergie cinétique par le détecteur. Ainsi donc, les résultats en XPS sont présentés sous forme d'un spectre du nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie de liaison [50].

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - \phi_s \quad (2.13)$$

Sachant que l'énergie de liaison est liée aux énergies des orbitales de cœur propre à chaque élément, il est possible de construire des tableaux de référence afin d'associer le pic observé en XPS avec l'orbitale approprié [51]. Les niveaux d'énergies associés aux orbitales peuvent être déterminés à l'aide de calculs théoriques [52]. De plus, les légères variations en énergie de liaison par rapport à la valeur de référence attendue indiquent sur la nature des voisins immédiats des atomes étudiés ce qui permet d'étudier la structure chimique en surface d'un matériau [53]. D'autres parts, cette spectroscopie permet également d'effectuer une quantification relative des éléments se trouvant en surface en intégrant l'aire sous chaque pic observé.

## 2.6.2 Acquisition des spectres XPS

Quelques milligrammes de produit sont déposés et collés sur une surface conductrice comme un ruban adhésif de cuivre lui-même collé sur un porte-échantillon en acier inoxydable. Le porte-échantillon contenant le produit est ensuite introduit dans une première chambre dite *safety access system* ou SAS où un premier vide est généré. Ensuite, il est déplacé vers la chambre de préparation et une fois que la pression redescend en dessous de  $10^{-8}$  Torr généralement, le porte-échantillon est transféré dans la chambre d'analyse où le vide est encore plus intense ( $10^{-10}$  Torr) et l'expérience est entamée. En raison du haut vide exigé en XPS, seuls les solides qui ne sont pas sublimables peuvent être analysés par cette méthode. D'autre part, les liquides ioniques sont une exception parmi les liquides, car ils présentent une très faible pression de vapeur et peuvent aussi être analysés [54].

## 2.6.3 Analyse des spectres XPS

Les spectres à faible résolution en énergie de liaison qui est généralement de 1eV sont appelés des spectres de balayage ou *survey spectra*. Ces derniers permettent d'identifier l'ensemble des éléments présents en surface en comparant les valeurs des énergies de liaison

aux valeurs des tableaux de référence [51] Ainsi, le dopage du graphène par du fer ou par d'autres métaux de transition ont pu être vérifiés par XPS [55]. Cependant, il faut préalablement effectuer une correction de charge appropriée qui permet une attribution exacte. En effet, les échantillons et particulièrement les échantillons isolants vont accumuler des charges statiques en surface lors de la photoionisation qui vont déplacer de quelques eV les pics des photoélectrons de leurs positions attendues dans le spectre. Généralement, aussi, les pics des photoélectrons pour des solides isolants sont de plus larges que ceux pour les solides conducteurs. La correction de charge est généralement faite sur le pic des photoélectrons associés à l'orbitale du carbone 1s apparaissant à 284.6 eV [50]. Par la suite, la même correction est ensuite appliquée sur l'ensemble des pics du spectre en assumant que les niveaux d'énergie de liaison sont affectés de la même manière pour tous les éléments par les charges statiques en surface. Pour les photoélectrons provenant des orbitales p, d ou f, deux pics apparaissent qui sont appelés les doublets de spins et sont le résultat du couplage spin-orbite. En conséquence, dans les échantillons contenant du fer deux pics sont observés; le premier associé au photoélectron l'orbitale  $2p_{3/2}$  à 709.8 eV et la deuxième au photoélectron satellite à  $2p_{1/2}$  à ~723 eV avec une séparation de 13 eV entre les deux pic et avec un rapport d'intensité d'environ 1 pour 2 [56]. De plus, les spectres survey montrent les pics satellites qui sont des pics mineurs associés aux pics des photoélectrons caractéristiques de la source d'ionisation utilisée et dans les échantillons conducteurs, il est possible de voir des plasmons de surface qui correspondent aux électrons «perdus» dans la bande de conduction. Pour les matériaux conducteurs, les plasmons de surface apparaissent dans les spectres comme des bandes à de faible intensité qui se trouvent environ à 10-15 eV en énergie de liaison plus élevé par rapport au pic de référence pour un élément [50].

Dans le cas des spectres de haute résolution avec une résolution de 0.05 eV, il est possible d'étudier l'environnement chimique des éléments. Étant donné que les variations en énergie de liaison sont petites ces pics ne sont pas résolus et apparaissent comme une bande large sur le spectre. Afin de connaître les contributions individuelles des environnements chimiques à chaque pic principal, il faut effectuer une déconvolution de l'enveloppe du pic [53]. De cette manière, il est possible d'identifier les groupes fonctionnels organiques ainsi que les degrés d'oxydations des métaux s'il y a lieu [51, 53]. D'autre part, il est possible

d'estimer l'étendue de la délocalisation des carbonés  $sp^2$  dans des matériaux carbonés conjugués tels que le HOPG à partir des bandes appelées *shake-ups* qui sont produites lorsque le processus photoélectrique laisse un ion à l'état excité quelques eV au-dessus de l'état fondamental [57]. Lorsque ce phénomène se produit, l'énergie cinétique du photoélectron émis est diminuée et un pic *shake-up* apparaît à plus haute énergie de liaison tel que montré dans l'Équation 2.13. Souvent, ce phénomène implique les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et il est observé dans le HOPG étant donné qu'il y a une conjugaison étendue dans les liaisons C=C [57]. Donc, les *shake-ups* peuvent être utilisés afin d'estimer la qualité des graphénoïdes obtenues. Enfin, pour réaliser une quantification relative des éléments présents en comparant l'aire sous la courbe de chaque pic après que celle-ci soit ajustée avec le facteur de sensibilité de Wagner [58] Il est important d'ajuster l'aire de chaque pic avec le facteur de sensibilité de Wagner car elle varie pour différent élément de manière inégale et donc certain élément pourrait apparait plus ou moins abondant en surface qu'ils le sont véritablement. Cette procédure est réalisée par le logiciel qui contient ces facteurs pour chaque élément.

## 2.7 Microscopie électronique à balayage

### 2.7.1 Principe de la MEB

La microscopie à balayage d'électrons (MEB) est une technique de microscopie à très haute résolution pouvant aller jusqu'à 1 nm avec le canon à effet de champ (mode FEG) qui utilise une source d'électrons pour sonder un échantillon afin d'enregistrer une image MEB à l'aide des électrons émis [59]. En effet, puisque les électrons ont des longueurs d'onde plus courtes que les photons dans le visible, il est possible de voir des objets beaucoup plus petits que ceux accessibles par microscopie optique. Cette méthode est surtout utilisée pour étudier la morphologie des échantillons mais sert aussi dans l'étude de la composition et la cristallinité [60]. Les sources en MEB sont habituellement des anodes émettant des électrons comme le filament de tungstène ou la céramique d'héxaborure de lanthane ( $LaB_6$ ) ou sinon, l'émetteur de Schottky peut aussi être employé. Il faut spécifier que du type de source dépend la résolution des images recueilli. Les électrons émis par la source, appelés électrons primaires, sont accélérés à 30 kV dans un haut vide et ils interagissent avec l'échantillon à partir de sa surface dans un volume sondé qui est donc appelé, le volume d'interaction [59]. Une quantité

des électrons sont diffusés dans toutes les directions par des collisions avec l'échantillon. En particulier, ceux diffusés dans la même direction d'où proviennent les électrons de la source sont appelés les électrons rétrodiffusés et ils peuvent être détectés pour créer une image. Cependant, ce sont généralement les électrons secondaires qui sont éjectés des orbitales de cœur des atomes dans le volume d'interaction de l'échantillon qui vont servir à construire les images MEB [59]. Elles sont construites sur le principe du contraste topographique qui montre les éléments chimiques à l'aide d'une échelle de couleur allant du blanc au noir. De ce fait, les éléments plus lourds (numéro atomique  $Z$  élevée) sont illustrés avec des teintes grises clair car plus d'électrons sont rétrodiffusés par ces éléments que ceux qui sont plus légers (faible numéro atomique  $Z$ ) qui sont montrés avec des teintes plus s.

D'autre part, la topologie de la surface est aussi étudiée étant donné que les électrons peuvent être éjectés plus facilement des régions surélevées que des régions plus profondes comme des crevasses. Malheureusement, il est difficile de distinguer sur une image si les différentes régions indiquent des informations sur la topologie ou sur la présence d'éléments lourds ou légers. Lorsqu'un électron secondaire est éjecté des couches internes d'un atome, il se produit une réorganisation électronique dans laquelle un électron des couches supérieures relaxe vers le site vacant laissé par l'électron éjecté. Ce phénomène peut être accompagné par l'émission d'un photon et un détecteur à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sert à le détecter. La différence entre les niveaux d'énergie des couches électroniques pour chaque atome est distincte ce qui implique que les photons émis sont de différentes énergies. Ainsi, en connaissant la différence entre les niveaux d'énergie électroniques des différents éléments, il est possible de faire une analyse de la composition chimique de l'échantillon à partir de l'énergie des photons détectés [60].

### **2.7.2 Prise des images MEB**

L'échantillon, qui doit être un solide préférentiellement en poudre, est déposé sur un ruban adhésif de carbone conducteur sur le porte-échantillon qui est placé dans l'instrument pour faire l'analyse. Le carbone conducteur est utilisé pour éviter les charges électrostatiques. En plus, une caméra placée à l'intérieur aide à bien positionner l'échantillon sous la source. Ensuite, une région de celui-ci est choisie et elle est amplifiée pour observer les reliefs en

surface. Enfin, pour une étude de la composition, le détecteur EDX est utilisé pour analyser les photons émis.

### 2.7.3 Analyse des micrographes et des spectres EDX

Les images sont analysées en utilisant le contraste topologique ; les régions plus sombres correspondent aux régions desquelles les électrons ne peuvent pas facilement être éjectés, alors que les régions claires correspondent aux régions desquelles plusieurs électrons sont recueillis. Ceci permet d'étudier les inhomogénéités en surface telles que les crevasses ou des surélévations conduisent à des régions de différente teinte. De plus, la porosité du matériel analysé peut être caractérisée en mesurant les diamètres des pores ainsi que leurs quantités. Pour la composition de la surface, elle se fait par l'analyse des spectres EDX qui présentent les énergies des photons détectés ainsi que l'élément chimique qui leur est associé. D'ailleurs, une cartographie chimique peut être réalisée en collectant les photons sur une région entière d'un échantillon au lieu d'un seul point.

## 2.8 Références

1. Atkins, P. and J. de Paula, «Atkins' Physical Chemistry». 2010: OUP Oxford.
2. Hashi, K., S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, K. Saito, and T. Shimizu, Achievement of 1020MHz NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 2015. **256**: p. 30-33.
3. Mirau, P.A., «A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers». 2005: Wiley-Interscience.
4. Lowe, I.J. and R.E. Norberg, Free-Induction Decays in Solids. *Physical Review*, 1957. **107**(1): p. 46-61.
5. Cooley, J.W. and J.W. Tukey, An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series. *Mathematics of Computation*, 1965. **19**(90): p. 297-301.
6. Cai, W., R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, and R.S. Ruoff, Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of <sup>13</sup>C-Labeled Graphite Oxide. *Science*, 2008. **321**(5897): p. 1815-1817.

7. Pavia, D.L., G.M. Lampman, G.S. Kriz, and J.A. Vyvyan, «Introduction to Spectroscopy». 2014: Cengage Learning.
8. Schaefer, J. and E.O. Stejskal, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Polymers Spinning at the Magic Angle. *Journal of the American Chemical Society*, 1976. **98**(4): p. 1031-1032.
9. Hartmann, S.R. and E.L. Hahn, Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review*, 1962. **128**(5): p. 2042-2053.
10. Kolodziejski, W. and J. Klinowski, Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists. *Chemical Reviews*, 2002. **102**(3): p. 613-628.
11. Minch, M.J., Orientational Dependence of Vicinal Proton-Proton NMR Coupling Constants: The Karplus Relationship. *Concepts in Magnetic Resonance*, 1994. **6**(1): p. 41-56.
12. Proctor, W.G. and F.C. Yu, The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound. *Physical Review*, 1950. **77**(5): p. 717-717.
13. Barfield, M. and B. Chakrabarti, Long-Range Proton Spin-Spin Coupling. *Chemical Reviews*, 1969. **69**(6): p. 757-778.
14. Ernst, R.R., Nuclear Magnetic Resonance Fourier Transform Spectroscopy (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992. **31**(7): p. 805-823.
15. «NMR Sample Preparation». 2007, NMR Labs: University of Toronto.
16. Gottlieb, H.E., V. Kotlyar, and A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry*, 1997. **62**(21): p. 7512-7515.
17. Kitayama, T. and K. Hatada, «NMR Spectroscopy of Polymers». 2013: Springer Berlin Heidelberg.
18. Blümich, B., A. Hagemeyer, D. Schaefer, K. Schmidt-Rohr, and H.W. Spiess, Solid State NMR Spectroscopy in Polymer Science. *Advanced Materials*, 1990. **2**(2): p. 72-81.
19. Erdemi, H., Ü. Akbey, and W.H. Meyer, Conductivity Behavior and Solid State NMR Investigation of Imidazolium-based Polymeric Ionic Liquids. *Solid State Ionics*, 2010. **181**(35–36): p. 1586-1595.
20. Lurf, A., H. He, M. Forster, and J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(23): p. 4477-4482.

21. Blum, F.D., NMR Studies of Organic Thin films, in Annual Reports on NMR Spectroscopy, I. Ando and G.A. Webb, Editors. 1994, Academic Press. p. 277-321.
22. Zotti, G., G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, G. Pagani, and A. Canavesi, Mixed-Valence Conduction in Redox-substituted Polythiophenes. Enhancement of Redox Electron-Exchange Rate by Polyconjugated Chains. *Synthetic Metals*, 1996. **76**(1-3): p. 255-258.
23. Jenkins, J.E., M.E. Seitz, C.F. Buitrago, K.I. Winey, K.L. Opper, T.W. Baughman, K.B. Wagener, and T.M. Alam, The Impact of Zinc Neutralization on the Structure and Dynamics of Precise Polyethylene Acrylic Acid Ionomers: A Solid-State <sup>13</sup>C NMR Study. *Polymer*, 2012. **53**(18): p. 3917-3927.
24. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications». 2000: Wiley.
25. Gagne, R.R., C.A. Koval, and G.C. Lisensky, Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. *Inorganic Chemistry*, 1980. **19**(9): p. 2854-2855.
26. Lu, M., F. Beguin, and E. Frackowiak, «Supercapacitors: Materials, Systems and Applications». 2013: Wiley.
27. Issa, T.B., P. Singh, and M.V. Baker, Electrochemistry of Poly(vinylferrocene) Modified Electrodes in Aqueous Acidic Media. *Journal of Power Sources*, 2005. **140**(2): p. 388-391.
28. Theophanides, T.M., «Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology». 2012: InTech.
29. Stuart, B.H., «Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications». 2004: Wiley.
30. Max, J.-J. and C. Chapados, Isotope Effects in Liquid Water by Infrared Spectroscopy. III. H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Spectra from 6000to0cm<sup>-1</sup>. *The Journal of Chemical Physics*, 2009. **131**(18): p. 184505.
31. Liu, Y., J. Zhou, X. Zhang, Z. Liu, X. Wan, J. Tian, T. Wang, and Y. Chen, Synthesis, Characterization and Optical Limiting Property of Covalently Oligothiophene-functionalized Graphene Material. *Carbon*, 2009. **47**(13): p. 3113-3121.
32. Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, «Inorganic Chemistry». 2005: Pearson Prentice Hall.
33. Lippincott, E.R. and R.D. Nelson, The Vibrational Spectra and Structure of Ferrocene and Ruthenocene. *Spectrochimica Acta*, 1958. **10**(3): p. 307-329.
34. Fujii, K., Tacticity and Infrared Spectra of Poly(vinyl acetate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1967. **5**(7): p. 551-556.

35. Lamberti, G. and V. Brucato, Real-Time Orientation and Crystallinity Measurements During the Isotactic Polypropylene Film-Casting Process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**(9): p. 998-1008.
36. Nakamoto, K., «Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry». 2008: Wiley.
37. «(Renishaw apply innovation) Raman spectroscopy explained». 2016
38. Vandenberghe, P., «Practical Raman Spectroscopy: An Introduction». 2013: Wiley.
39. Cançado, L.G., K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M.A. Pimenta, General Equation for the Determination of the Crystallite Size  $L_a$  of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(16): p. 163106.
40. Matthews, M.J., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and M. Endo, Origin of Dispersive Effects of the Raman D Band in Carbon Materials. *Physical Review B*, 1999. **59**(10): p. R6585-R6588.
41. Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports*, 2009. **473**(5–6): p. 51-87.
42. Turrell, G., «Infrared and Raman Spectra of Crystals». 1972: Academic Press.
43. Lin-Vien, D., N.B. Colthup, W.G. Fateley, and J.G. Grasselli, «The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules». 1991: Elsevier Science.
44. Nemanich, R.J., G. Lucovsky, and S.A. Solin, Infrared Active Optical Vibrations of Graphite. *Solid State Communications*, 1977. **23**(2): p. 117-120.
45. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
46. Tan, P.H., W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, and A.C. Ferrari, The Shear Mode of Multilayer Graphene. *Nature Materials*, 2012. **11**(4): p. 294-300.
47. Ferrari, A.C. and J. Robertson, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Review B*, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
48. Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(18): p. 187401.

49. Bradley, M., «Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications». Thermo Fiecher Scientific: Madison, WI, USA.
50. Moulder, J.F. and J. Chastain, «Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data». 1992: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
51. Crist, B.V., «Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides». 2000: Wiley.
52. Stowasser, R. and R. Hoffmann, What Do the Kohn–Sham Orbitals and Eigenvalues Mean? *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(14): p. 3414-3420.
53. Beamson, G. and D. Briggs, «High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database». 1992: Wiley.
54. Lovelock, K.R.J., I.J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, and P. Licence, Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-based Interfaces. *Chemical Reviews*, 2010. **110**(9): p. 5158-5190.
55. Toh, R.J., H.L. Poh, Z. Sofer, and M. Pumera, Transition Metal (Mn, Fe, Co, Ni)-Doped Graphene Hybrids for Electrocatalysis. *Chemistry – An Asian Journal*, 2013. **8**(6): p. 1295-1300.
56. Biesinger, M.C., B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, and R.S.C. Smart, Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(7): p. 2717-2730.
57. Yang, D.Q. and E. Sacher, s–p Hybridization in Highly Oriented Pyrolytic Graphite and its Change on Surface Modification, as Studied by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopies. *Surface Science*, 2002. **504**: p. 125-137.
58. Wagner, C.D., L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, and L.H. Gale, Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surface and Interface Analysis*, 1981. **3**(5): p. 211-225.
59. Egerton, R.F., «Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM». 2016: Springer International Publishing.
60. Goldstein, J., D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael, «Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition». 2012: Springer US.

## Chapitre 3. Redox Polyelectrolyte based on Ferrocenated Imidazolium with Improved Electron Transfer Rate

### 3.1 Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été soumis dans le journal *Macromolecules* le mardi 9 septembre 2018 avec le numéro ma-2018-01936j qui lui a été attribué. Dans cette étude il a été possible de synthétiser un copolymère électroactif à base de ferrocène imidazolium, de le caractériser et de l'incorporer sur des particules de graphite exfolié. Ce copolymère s'insère dans une nouvelle classe de polyelectrolyte qui n'est étudiée que depuis quelques années seulement ; les poly(liquides ionique) électroactifs. Ces derniers sont prometteurs dans le domaine du stockage d'énergie car ils participent dans des réactions faradiques d'échange d'électrons. Lorsqu'ils sont incorporés dans des matériaux d'électrodes, ils pourraient contribuer de manière significatif à augmenter la densité d'énergie des dispositifs de stockage d'énergie du future.

Cet avant-propos va brièvement décrire les problèmes qui ont été rencontrés au cours du développement de ce projet de recherche. Dans le cas de la synthèse du polymère, premièrement, il a fallu décider de quelle manière la synthèse du polymère allait être approchée. Notamment, une voie qui s'avérait possible était celle de passer par la synthèse du poly(*N*-vinylimidazole) (PVI), suivi par sa fonctionnalisation avec un sel à base de ferrocène. D'un autre côté, la synthèse du sel à base de ferrocène ( $VyImCH_2FcX$  avec  $X$  un anion) pouvait être réalisée et subséquemment ce sel pourrait être polymérisé pour donner le polymère ionique. Sachant que la modification du PVI ne serait probablement pas quantitative pour des raisons d'encombrement stérique, la deuxième voie a été choisie dans l'espoir d'obtenir un polymère entièrement fonctionnalisé avec des groupements alkyles ferrocènes afin d'avoir un maximum de groupements rédox sur le polymère.

Initialement, le choix de modifier le ferrocène pour donner un électrophile qui pourrait ensuite réagir avec le *N*-vinylimidazole a été entrepris. En effet, le ferrocène est un composé aromatique et donc l'alkylation de Friedel-Crafts qui fonctionne sur les composés aromatiques

a été utilisé à plusieurs reprises en utilisant les acides de Lewis  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{SnCl}_4$  avec du 1,2-dichloroéthane mais dans les deux cas un produit noir de dégradation qui n'a pas été caractérisé d'avantage a été observé et cette voie de modification a été abandonnée. Ensuite la synthèse de l'acétate méthyle ferrocène à partir du (diméthylaminométhyl)ferrocène a été découverte dans les travaux de P. Štěpnička *et al.*[1] Malgré que l'acétate ne soit pas connu comme un groupe partant idéal, il fonctionne néanmoins bien dans leurs travaux dans le cas d'une hydrolyse basique. La synthèse et l'isolation de l'acétate méthyle ferrocène a été reproduit avec succès à partir des conditions décrits dans leurs travaux. L'addition nucléophile du *N*-vinylimidazole sur l'acétate méthyle ferrocène a fonctionné avec succès mais il y a eu des problèmes lors de la purification du sel acétate obtenu. Une réaction d'échange de sel avec des solutions saturées en  $\text{NaCl}$  aqueux et  $\text{NaBr}$  aqueux a donc été réalisée sans purification et isolation des sels d'acétate. Une des difficultés majeures de ce projet était la purification de  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  en raison des solubilités comparables des réactifs et sels. Toutefois, il a été possible de se débarrasser des sels en tirant avantage de la solubilité du  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  dans l'éther alors que les autres sels ne sont pas très solubles dans l'éther, la présence du groupement ferrocène sur le sel lui confère une meilleure solubilité dans l'éther. Ainsi, après plusieurs dissolutions, suivies de filtration, il a été possible de se débarrasser des sels d'acétate qui sont des sous-produits. Pour se débarrasser de l'acétate méthyle ferrocène, il a été possible de faire des extractions avec l'éther. Le  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  est également soluble dans l'eau contrairement à l'acétate méthyle ferrocène qui ne l'est pas. Finalement une séparation sur colonne flash a permis d'éliminer le *N*-vinyl imidazole qui n'a pas réagi. Une autre difficulté majeure rencontrée est survenue à l'étape de la tentative de l'homopolymérisation radicalaire de ce monomère ionique. Dans les conditions de polymérisation décrits par Marcilla *et al.* et le monomère ionique a été retrouvé à la fin de la réaction par ESI-MS et  $\text{RMN}^1\text{H}$ , la seule différence était la présence d'une nouvelle masse dans le spectre de masse en mode négative dont la nature n'a pas été élucidée. Cependant l'ajout de *N*-vinylimidazole a permis d'obtenir un copolymère avec différents degrés de groupement méthyle ferrocène attaché. Une hypothèse raisonnable de l'échec de l'homopolymérisation est la nature électronique du monomère  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  qui diffère trop du monomère  $\text{VyImC}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ . Il est aussi possible d'imaginer que le groupe vinylique n'est pas le groupe le plus réactif sur le  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$ . Certains chercheurs ont suggéré que le radical 2-cyanoprop-2-yl réagirait préférentiellement sur

l'imidazole avec une addition sur le méthine entre les deux azotes. Enfin, la purification du copolymère a été réalisée par dialyse puis isolé par lyophilisation.

Par après, la caractérisation du degré de polymérisation a été un autre problème majeur parce que par les méthodes connues telle que la GPC, la MALDI MS et la diffusion de lumière LS il n'a pas été possible d'obtenir des résultats

Pour la GPC, en raison de la présence de multiples charges sur le copolymère, la séparation sur la phase stationnaire dans la colonne du GPC n'impliquait pas uniquement des interactions stériques mais aussi des interactions électrostatiques importantes. En conséquence les temps de rétention ont pu être largement être affectés. Pour avoir une réponse par GPC, des méthodes spécifiques d'élution et des phases stationnaires adaptées aux polyélectrolytes devraient être développées. Pour la MALDI MS, en raison de la polydispersité en charge et en masse, une multitude de fragments en  $m/z$  ont été obtenus qui n'ait pas été en mesure d'interpréter de manière fiable.

Une fois le copolymère synthétisé, il a été possible de vérifier son électroactivité par voltampérométrie cyclique en solution. Cependant, lorsque le copolymère a été analysé en film sur une électrode de carbone, un électrolyte de support adéquat devait être déterminé parce que le polymère se solubilise avec la majorité des électrolytes testés, seul les sels de perchlorate ont donné des résultats satisfaisants

Par ailleurs, une autre difficulté est survenue lorsqu'on a essayé de l'incorporer avec notre premier choix de matériel d'électrode; l'oxyde de graphène car, avec ce dernier, les groupements ferrocène s'oxydent et se dégradent. En effet, les résultats obtenus avec le TOF-SIMS suggèrent que le ferrocène perd un anneau cyclopentadiényle au cours de l'incorporation dans l'oxyde de graphène. Possiblement qu'une réaction d'échange de ligands se produit et que le cyclopentadiényle se fait remplacer par un groupement oxygéné présent sur l'oxyde de graphène.

Un autre additif carboné a donc été choisi pour produire le matériel composite recherché. Afin d'obtenir le graphite délaminé sans trop de groupement oxygénés implique de passer par l'exfoliation électrochimique décrite par Mullen K. *et al.* Cependant, on n'a pas réussi à reproduire la synthèse avec les flacons de graphite tel que décrit dans leurs travaux originaux. Il a fallu trouver un autre précurseur pour préparer le graphite exfolié

électrochimiquement à partir d'une feuille mince de graphite avec laquelle l'exfoliation se produit aisément. En effet dans le cas de l'exfoliation électrochimique, les feuillets de graphène étaient recouverts avec moins de groupements oxygénés en surface tel que montré par les résultats XPS et l'incorporation du copolymère s'est produit sans oxydation ni dégradation.

Lorsque le matériau composite EC-G :PVFI-Cl a été obtenu, il a fallu vérifier l'intégrité du polymère dans le composite. Bien que certaines méthodes existent pour étudier la surface peu d'entre elles donnent des résultats sur la structure chimique du film dans le composite. Plusieurs techniques d'analyses tel que XPS et la Raman de résonance ont été exploitées afin de comprendre l'état du polymère dans le composite. Pourtant la technique qui a permis d'avoir les résultats les plus intéressants est la CP-MAS. À l'aide de cette dernière, il été possible d'isoler le signal provenant uniquement des carbones du polymère sans détecter les carbones de la matrice de graphite exfolié électrochimique. Les signaux obtenus pour le polymère dans la matrice de graphite exfolié ont pu être comparés avec ceux du polymère libre ainsi l'intégrité du polymère a pu être confirmé.

Finalement, le dernier problème qui a été rencontré et qui malheureusement n'a pas encore été résolu est celui de l'intégrité des électrodes fabriquées à partir du composite. La composition des électrodes joue un rôle important dans les performances du dispositif final comme expliqué dans le premier chapitre. Toutefois, lorsque seulement le composite est utilisé dans la préparation des électrodes, ces dernières se dégradent en raison de la dissolution lente du polymère dans l'électrolyte pendant les tests de cyclage ce faisant empêche toute utilisation pratique de ces électrodes mais également ne rend impossible d'évaluer de manière quantitatif l'énergie emmagasiné par de telles électrodes.

# Redox Polyelectrolyte based on Ferrocenated Imidazolium with Improved Electron Transfer Rate

*Valentyn Skrypnik and Dominic Rochefort\**

*Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,  
Québec, Canada H3C 3J7*

Contact email: [dominic.rochefort@umontreal.ca](mailto:dominic.rochefort@umontreal.ca)

Key words: Redox polymers, electrochemistry, electron transfer

## 3.2 ABSTRACT

We report the characterization of a redox polyelectrolyte based on ferrocenated imidazolium and imidazole repeating units to evaluate the impact of the charged structure on the electron transfer rates. *N*-vinyl-*N'*-(methylferrocene)imidazolium chloride monomer was polymerized in the presence of various amounts of vinylimidazole to obtain the electroactive heteropolymer, as the homopolymerisation was unsuccessful due to electrostatic repulsion between the imidazolium monomers. NMR was used to determine the ratio of electroactive to neutral monomers in the polymer. The electrochemistry of a thin film of the polymer casted on the surface of glassy carbon electrode was studied in 1 M NaClO<sub>4</sub> aqueous electrolyte. Cyclic voltammetry at low scan rates (i.e.  $\nu < 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ) showed a response close to the expected behavior for a surface-confined process without any significant interactions between the ferrocene redox centers, in contrast with poly(vinylferrocene). At high scan rates ( $\nu > 1 \text{ V s}^{-1}$ ); the behavior was diffusion-controlled. The diffusion coefficient of the ferrocene centers in the imidazolium polymer is  $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  which is one order of magnitude higher than poly(vinylferrocene), and the standard rate constant, determined by the Nicholson's approach, was  $k^0 = 3.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . These high values are explained by favorable interactions of the electrolyte with the charged imidazolium, providing a fast ion diffusion and pairing with

ferrocenium. The potential use of this redox polymer in electrochemical systems is demonstrated via the formation of a composite with electrochemically exfoliated graphite to increase polymer loading.

Keywords: Redox poly(ionic liquid); Electrochemistry; Redox polymer; Composite electrode; Kinetics

## 3.2 Introduction

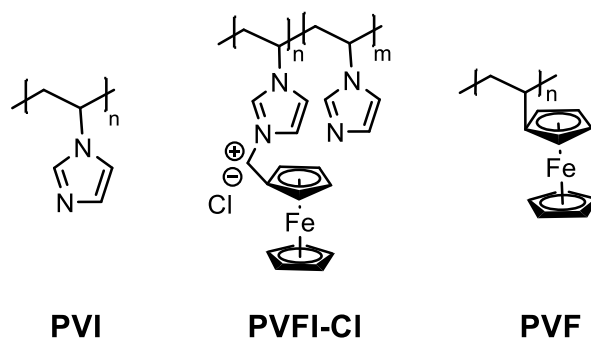
Redox polymers are polymers with reversible electron exchange capabilities. The oxidation and reduction reactions can take place either on functional groups forming the polymer main chain or via pendant groups tethered to a saturated backbone. Electrically conducting polymers, found in the former class, are highly conjugated systems allowing electronic conduction to take place along the polymer backbone upon oxidation or reduction. In contrast, redox polymers with saturated backbone and pendant electroactive centers are usually not electronic conducting as charges are localized on non-interacting sites. Electronic transport along the polymer chains in these is however possible, although very slow, by exchange between redox centers.[2-4] The properties of the different classes of redox polymers and their application in sensors, catalysis, optoelectronics, and energy storage and conversion have been reviewed in several reports.[5-8] The present publication focuses on polymers with pendant electroactive centers and these will be referred therein as redox polymers.

Of all the electroactive centers used in redox polymers, ferrocene (Fc) is certainly the most studied. The simplest polymeric structure incorporating Fc is poly(vinylferrocene), PVF (Fig. 1). It represents an ideal example of redox polymer because of the well-known electrochemistry of Fc, its high redox activity and stability, allowing to understand the differences in diffusion and electron transfer between its use as a solute and as a film. Much of the current knowledge on electron transfer of redox polymer films coated on electrodes comes from the work of Bard and Murray's respective groups on PVF in a series of papers on the matter.[9-12] The incorporation of ferrocene in a PVF film usually results in a decrease in the diffusion coefficient  $D$  by a factor of  $10^4$ . The heterogeneous rate constant,  $k^0$ , is about  $10^2$  times lower in the polymer film. It has been noted however that the value for  $k^0 D^{-1/2}$  for Fc in the polymer is similar to that in solution, suggesting that the solvent properties affecting electron transfer kinetics, being similar in both adsorbed and dissolved cases, are more important than the impact of covalently linking the redox center. Interestingly, this observation is not limited to covalently bound redox moieties, as films of electrochemically-inert poly(vinylpyridine) loaded with  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  also show the same trend for  $k^0$  and  $D$ , with a similar  $k^0 D^{-1/2}$  as compared to the electroactive couple in solution.[13] Ferrocene is also of

interest due to its rich and well-established chemistry, allowing its incorporation on various polymeric structures. As a few examples, copolymers of metacrylate or ethylene oxide bearing ferrocene in a repeating unit have been used to control the polymer's solubility and morphology while maintaining the redox properties and provide a control on the macroscopic architecture.[14, 15] Recently, ferrocene was incorporated in a polymer of ionic liquid via the polymerisation of a metacryloyloxy ethyl ferrocenemethyl imidazolium cationic monomer with a bis(trifluoromethylsulfonyl)imide counter ion.[16] Polymer of ionic liquids, or poly(ionic liquids), are macromolecules with repeating units based on a cation/anion pair forming an ionic liquid. These structures have been studied for a decade now, yet it remains unclear how the ionic liquid nature of their monomer results in a behavior different from other polyelectrolytes. The motivation behind their use is to retain the stability properties of ionic liquids without the disadvantage of a liquid phase in energy storage devices for instance. Reviews on the topic can be found presenting the structure, properties and applications of poly(ionic liquids).[17, 18] Redox poly(ionic liquids) however have started to emerge more recently. These are based on the polymerization of an ionic liquid structure containing a redox moiety.[19-23] The possibility of adding electron transfer ability to a polymer with the electrochemical stability of ionic liquids is appealing for energy storage applications and Mecerreyes *et al.* reported on anthraquinone- and TEMPO-based poly(ionic liquids) for use in lithium batteries, fuel cells, metal-air batteries, and electrolytes in organic redox flow batteries.[24] Interestingly, Randriamahazaka *et al.* demonstrated that an electrode modified with their poly(ionic liquid) modified with ferrocene could be reversibly oxidized and reduced in a pure solvent in the absence of any supporting electrolyte.[16] They claimed that the cations and anions found in the immediate environment of the ferrocenyl moiety act as self-supporting electrolyte to allow electron transfer. In addition, they demonstrated that the reaction kinetics of their poly(ionic liquid) were much less solvent dependent than for neutral ferrocene-based polymer due to a faster rate of counterion migration in the former. In their case, the electrode was modified by grafting a brush-type polymer on glassy carbon, yielding a layer of ca. 16 nm thick. A significant fraction of ferrocene centers in such films are located at a sufficiently small distance from the electrode (i.e. 5 nm and below) to transfer electrons through tunneling. They mentioned that this transfer mechanism might play a significant role in the overall kinetics.[16] The electrochemical behavior of significantly thicker layers of redox

poly(ionic liquid) structures should be therefore evaluated to understand the kinetics of ferrocene centers located at longer ranges.

To do so, we developed a new polyelectrolyte based on ferrocenated imidazolium repetition units, poly(*N*-vinyl-*N'*-(methylferrocene)imidazolium) chloride (PVFI-Cl, Fig. 1). The polymer was casted on glassy carbon electrodes from an aqueous solution to study its electrochemical response by cyclic voltammetry over a wide range of scanning rates. The casting technique yielded significantly thicker films than the grafting approach. The diffusion coefficient and electron transfer rate constant of the ferrocenyl moieties in the film were determined and compared with PVF. Finally, the polymer was incorporated as a composite with electrochemically exfoliated graphite to increase the loading and demonstrate a potential application in energy storage devices.



**Figure 3.1** Chemical structure and acronyms of the polymers used in this study.

### 3.3 Experimental

#### 3.3.1 Chemicals

*N,N*-dimethylaminomethylferrocene (96%), *N*-vinylimidazole ( $\geq 99\%$ ), and 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (98%, AIBN) were purchased from Sigma-Aldrich. AIBN was recrystallized in methanol and other reagents were used as received. All solvents were reagent grade, except the HPLC MeOH purchased from Fisher Scientific. All salts used for electrolyte preparation were high purity grade and they were purchased from Sigma-Aldrich.

Poly(vinylferrocene) was purchased from Polyscience Inc. Deionized water with resistivity of 15 M $\Omega$ .cm was used in washing and solution preparation. EC-G was prepared according to the approach published earlier[25], but using graphite foil (0.5mm thick, 99.8%) as electrode instead of conductive carbon tape coated with graphite flakes. Argon (99,998%) gas was obtained from Praxair. The glassy carbon electrode (1.5 mm radius) and Ag/AgCl reference electrode were obtained from BASi, and a platinum wire 99,997% (metal basis) from Alfa Aesar was used for counter electrode. Pyrolytic Graphite sheet purity 99.90% (thickness 0.017 mm  $\pm$ 0.005 mm,  $d=2.1$  g/cm<sup>3</sup>) was obtained from MTI Corporation.

### 3.3.2 Synthesis of *O*-acetylmethylferrocenyl

The following protocol was adapted from a previously published procedure[1]. *N,N*-dimethylaminomethylferrocene (**I**, 35.2 g, 145 mmol) was dissolved in neat acetic anhydride (300 mL, 3.17 mol). The reaction flask was heated in an oil bath of reflux for 3 hours. The mixture was then cooled in an ice bath and it was hydrolyzed with the slow addition of saturated aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (300 mL). The organic phase was extracted with diethyl ether (3 x 300 mL). The organic phases were combined and concentrated by evaporating 2/3 of the diethyl ether under reduced pressure. The remaining organic concentrate was washed with saturated NaHCO<sub>3</sub> until no evolution of CO<sub>2</sub> was observed. It was then dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and filtered. After evaporating the remaining diethyl ether under reduced pressure, an orange solid was isolated. *o*-acetylmethylferrocenyl (**II**) was dried under vacuum at 65°C for 12 hours to yield a crystalline orange solid (34,1 g, 91%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>Fc), 4.16 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> not bonded), 4.18 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=1.8 Hz), 4.27 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=1.8 Hz C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> bonded both with 4.18), 4.89 (s, 2H, CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>Fc).

HR MS (ESI) m/z: [M<sup>+</sup>] (for C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>2</sub>, found: 258.0341 g/mol calculated: 258.0343 g/mol additional fragment found: 199.0214 g/mol)

### 3.3.3 Synthesis of *N*-vinyl-*N'*-methylferrocenyliimidazolium chloride

*o*-Acetylmethylferrocene (**II**, 10.0 g, 116 mmol) was dissolved in acetonitrile (100 mL). To the orange solution, was added *N*-vinylimidazole (13.0 mL, 138 mmol) under stirring. A saturated aqueous solution of NaCl (100 mL, 35.7 g) was then added to the resulting

solution. The turbid mixture was heated in oil bath under reflux for 12 hours. The red solution was cooled and filtered over a glass frit to remove the insoluble salts. The solution was washed with Et<sub>2</sub>O to remove the unreacted *o*-acetylmethylferrocenyl and the aqueous phase was removed under reduced pressure. The red oil was mixed with other salts (NaCl and NaOAc) were recovered. The product was solubilized in CHCl<sub>3</sub> and filtered twice over a glass frit to remove the insoluble salt. The organic phase was concentrated and it was purified by flash chromatography using aluminum oxide phase. Acetone was used as the first eluent to elute the unreacted *N*-vinylimidazole and MeOH was used to elute *N*-vinyl-*N'*-methylferrocenyliimidazolium chloride. The isolated product was dried under reduced pressure and the product is dried in vacuum oven at 65°C for 12 hours to afford the title compound as red solid (16.4 g, 65%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) 4.23 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> not bonded), 4.25 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=1.8 Hz), 4.48 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=1.8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> bonded both with 4.25), 5.21 (s, 2H, H<sub>2</sub>C=CH-ImCH<sub>2</sub>FcCl), 5.39 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8 Hz (cis), <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=2.3 Hz (gem)), 5.98 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 15.6 Hz (trans), <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=2.3 Hz (gem) , H<sub>2</sub>C=CH-ImCH<sub>2</sub>FcCl coupled both with 5.39), 7.31 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8 Hz (cis), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 15.6 Hz (trans), H<sub>2</sub>C=CH-ImCH<sub>2</sub>FcCl), 7.92 (m, 1H , N<sup>+</sup>-CH=CH-N), 8.20 (m, 1H, N<sup>+</sup>-CH=CH-N) , 9.63 (m, 1H, N<sup>+</sup>-CH-N ). HR MS (ESI) m/z: [M<sup>+</sup>] (for C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>FeN<sub>2</sub>, found: 293.0735 g/mol calculated: 293.0741 g/mol, also found 199.0207 g/mol and dimer form C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>ClFe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, found 621.1170 g/mol calculated 621.1170 g/mol)

### 3.3.4 Synthesis of poly(*N*-vinyl-*N'*-(methylferrocenyl)imidazolium-co-*N*-vinylimidazole chloride)

*N*-vinyl-*N'*-methylferrocenyliimidazolium chloride (**III**, 1.50 g, 4.56 mmol) was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (10 mL). To the red solution, was added *N*-vinylimidazole (41 μL, 0.45 mmol) followed by the addition of AIBN (300.3 mg, 2 wt%). The reaction media was then purged with argon 15 minutes. The reaction flask was transferred to an oil bath and heated under reflux at 65° C. After 24 hours, the CHCl<sub>3</sub> is evaporated under reduced pressure. The solids were solubilised in MeOH (10 mL) with the slow addition of MilliQ (15 MΩ.cm) water (40 mL). The light yellow/orange solution was then transferred to a dialysis membrane (regenerated cellulose, ~25 cm long and 4.3 cm large) and it was dialysed against MilliQ water (20 L) for 2 days. The water was changed once. The tubes were recovered and the water was

freeze dried the polymer as a fluffy orange powder (1.01 g).  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 7.60-6.20 (br, aromatic imidazolium protons), 5.23-4.66 (br, 3 broad sigulets,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{ImCH}_2\text{FcCl}$ ), 4.56-4.33 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.33-4.08 (br,  $\text{C}_5\text{H}_5$  not linked), 2.44-1.70 (br, appears as 2 broad peaks,  $\text{RH}_2\text{C}-\text{CHR}-\text{ImCH}_2\text{FcCl}$ ).

### 3.3.5 Film preparation

Films were prepared by dropcasting solution of PVFI-Cl, EC-G:PVFI-Cl, PVF, or EC-G:PVF on glassy carbon electrode. The casted solution was prepared by dissolving 5.0 mg of the polymer (PVFI-Cl or PVF) in 5.00 mL of MeOH or THF. For the suspensions of composite, the weight was adjusted to also obtain  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  of polymer in the solvent. A  $1 \mu\text{L}$  volume of the solution was deposited on the electrode surface and the solvent evaporated with a gentle steam of argon gaz. Prior to each cast, the glassy carbon electrode was polished with a MicroPolish 1 and 0.05 micron alumina suspension and sonicated for 5 minutes in MilliQ water. The film volume was determined by measuring its thickness with a DektakXT profilometer of the PVFI-Cl film of on a flat glassy carbon substrate, after equilibrating the film in the 1 M  $\text{NaClO}_4$  electrolyte for 30 minutes. The thickness and volume values were obtained by averaging the data for three different depositions of the same volume of solution.

### 3.3.6 Characterization

#### 3.3.6.1 FTIR and Raman spectroscopy

Spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FTIR spectrometer with an ATR unit with 64 scans,  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution in the range of  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Raman spectra were acquired on a Renishaw RM 3000 with a 514.5 nm green laser with 30 s of irradiation time with 10% of the laser power.

### **3.3.6.2 Cyclic voltammetry**

Cyclic voltammetry was performed on a VMP3 BioLogic Science Instruments using a typical three-electrode setup (working electrode: film-coated vitreous carbon electrode; counter electrode: Pt wire; reference: Ag/AgCl).

### **3.3.6.3 CP-MAS**

Standard CP-MAS solid-state NMR experiments were performed on a Bruker AVANCE 600WB with a conventional CP pulse sequence [26]. Individual samples were introduced and compacted in 2.5 mm zirconia rotor and the measurements were done at 12 kHz. The contact time was set to 0.5 ms and the recycling delay was 2 s. The number of scans were 6k for PVFICl, 150k for EC-G and 100k for EC-G:PVFICl .

### **3.3.6.4 SEM-EDX**

All micrographs were obtained on the JOEL JSM7600F electronic microscope equipped with a field effect canon. Electrons were accelerated with a 5kV acceleration potential. Electron dispersive X-ray was employed for Fe mapping of the composite material.

### **3.3.6.5 XPS**

XPS data was obtained from a VG ESCALAB 3 MKII using Mg K $\alpha$  radiation ( $h\nu=1253.6$  eV, 300 W). The size of the analyzed surface was 2 mm x 3 mm. The electrons were collected at a perpendicular take off angle resulting in a maximal analyzed depth of 10 nm. For survey scans, an energy step size of 1 eV was used with pass a energy of 100 eV. For high resolution scans, the energy steps were set to 0.05 eV with a pass energy of 20 eV. The pressure in the analysis chamber was kept below  $5 \times 10^{-9}$  torr during data acquisition. The data were collected and processed with an Avantage 4.2 software.

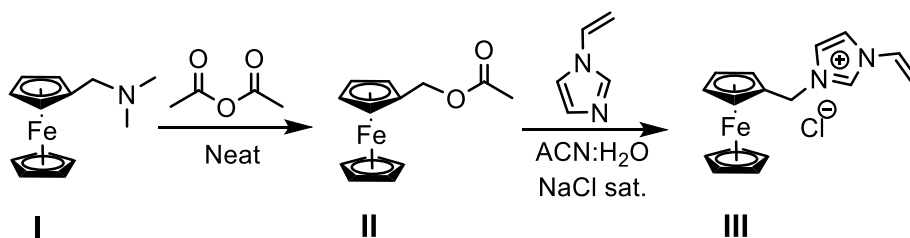
## 3.4 Results and discussion

### 3.4.1 Polymer synthesis and characterization

Acetylmethylferrocene (**II**) was firstly obtained from the reaction of commercially available dimethylaminomethyleneferrocene (**I**) in neat acetic anhydride.[1] Subsequently, **II** was subjected to a nucleophilic substitution with vinylimidazole in a mixture of acetonitrile and a saturated aqueous solution of sodium chloride to obtain the *N*-vinyl-*N'*-(methylferrocene)imidazolium chloride monomer (VyImCH<sub>2</sub>FcCl: **III**). Mass spectrometry was used to confirm the success of the synthesis, as well as proton NMR and IR analysis which will be discussed below. The VyImCH<sub>2</sub>FcX monomer was detected both in aggregates (at higher masses) and also its isolated form, as commonly seen in ESI-MS spectra of ionic liquids.[27] Mass spectrometry data for all derived methylferrocene **I**, **II** and **III** compounds also showed the presence of a 199.0207 g/mol mass. This peak is indicative of the presence of  $\alpha$ -ferrocenylmethylcarbocation likely as a result of the ionization step. It has been already observed in the mass spectra of other  $\alpha$ -substituted alkylferrocenes.[28] The 293.07357 m/z signal observed corresponds to the VyImCH<sub>2</sub>FcCl monomer which was polymerized in the next step.

Initial attempts to homopolymerize **III** via free radical polymerization with azobisisobutyronitrile (AIBN) was unsuccessful, despite having been reported by Mecerreyes *et al.* for the polymerization of alkyl-substituted vinylimidazolium.[29] We believe that the combination of the bulkier ferrocene and the electrostatic repulsion hindered the polymerization. Amajjahe and Ritter demonstrated that an increasing distance between the *N*-vinyl-*N'*-alkylimidazolium and its associated anion leads to strong electrostatic repulsion between the cations.[30] The presence of ferrocene close to the imidazolium likely weakens its association with the chloride anion thereby favoring electrostatic repulsion between the imidazolium units. An alternative to the AIBN approach to polymerize ionic liquids with fluorinated counterions using cobalt-mediated controlled radical polymerization was reported by Detrembleur *et al.*[31] To avoid a possible contamination with residual electroactive cobalt complexes in the polymer, this strategy was not employed here. Therefore, vinylimidazole was added to the VyImCH<sub>2</sub>FcCl monomer in various amounts to increase spacing between the

imidazolium units and promote polymerization (Fig. 3). Using this approach, several heteropolymers were obtained (Table 1). The polymerization was successful when 10 mol% of vinylimidazole was added to the reaction mixture.



**Figure 3.2** Synthetic pathway for the VyImCH<sub>2</sub>FcCl monomer (**III**).

The <sup>1</sup>H NMR spectra of the VyImCH<sub>2</sub>FcCl monomer and of the heteropolymer PVFI-Cl (obtained with equimolar amounts of VyImCH<sub>2</sub>FcCl and vinylimidazole) are shown in Fig. 4. The NMR spectra of the PVFI-Cl using other ratios are presented in Fig. S1 of the Supporting Information. All peaks were assigned to their respective protons using available NMR data (detailed assignment in the experimental section). As expected, most of the peaks are shifted to higher field because of the positive charge on the imidazolium, confirming that the shielding constant is sensitive to the interaction between cations and anions.[32] Fig. 4 also shows the <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(N-vinylimidazole) (PVI) for comparative purposes. PVI was prepared according to the protocol described by Zhao, *et al.*[33], although the reaction was performed in chloroform instead of dimethylformamide. First, significant differences between spectra **A** and **B** is the broadening of all peaks. The additional broadening of the peaks to spectrum **B** compared in spectrum **C** is most probably related to the charge found on the ionic polymer. As previously discussed by Allen, *et al.*[34], molecular diffusion and rotational motion contributes to relaxation process so do charge density and acidic nature of a bond. Those conclusions were established on T<sub>1</sub> relaxation experiments. Indeed, ionic polymers are highly charged and they have restricted degree of motion, broad peaks are therefore to be expected from typical <sup>1</sup>H NMR experiments. Another important feature distinguishing the ionic monomer and the polymer is the signals for the aromatic protons a,b and c. These are displaced to lower fields and appeared between 6 ppm to 7.5 ppm, in the

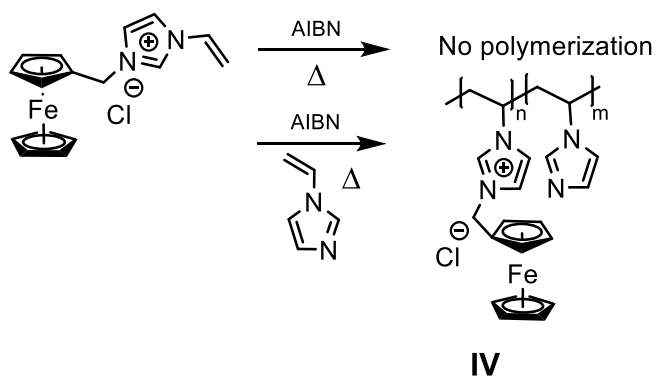
same chemical shift range as PVI aromatic protons. Oddly, the protons associated with the tacticity in PVI identified by (\*) are merged with the baseline for PVFI-Cl. The presence of the actual signal was established from nuclear overhauser effect (NOE) experiments by irradiating the methylene (e and f) on the polymer backbone (Supporting Information Fig. S2).

In the case of PVI, Dambatta *et al.*[35] demonstrated that the peaks at 2.6 ppm, 3.2 ppm and 3.6 ppm are expected for the uncontrolled radical polymerization of *N*-vinylimidazole. These signals are associated to the methine protons and relate to the tacticity of the polymer chain. The relative intensities of the component follows Bernoullian statistics with the probability of the meso placement  $P_m \sim 0.46$  (21:50:29). The steric triads were to isotactic (3.6 ppm), heterotactic (3.2 ppm) and syndiotactic (2.8 ppm) on the basis of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR analyses. In the case of PVFI-Cl, the peak is exceedingly broad over (more than 1.5 ppm) and very weak, to the extent of merging with the baseline. Lastly, it is important to discuss the nature of the three peaks at 5.13 ppm, 4.97 ppm and 4.79 ppm (**g**). Those signals appear as three singulets for the methylene, as shown by the HSQC-DEPT results (Supporting Information Fig. S3). The three slightly different magnetic environments found are most likely arising from the cation- $\pi$  interaction.[36]

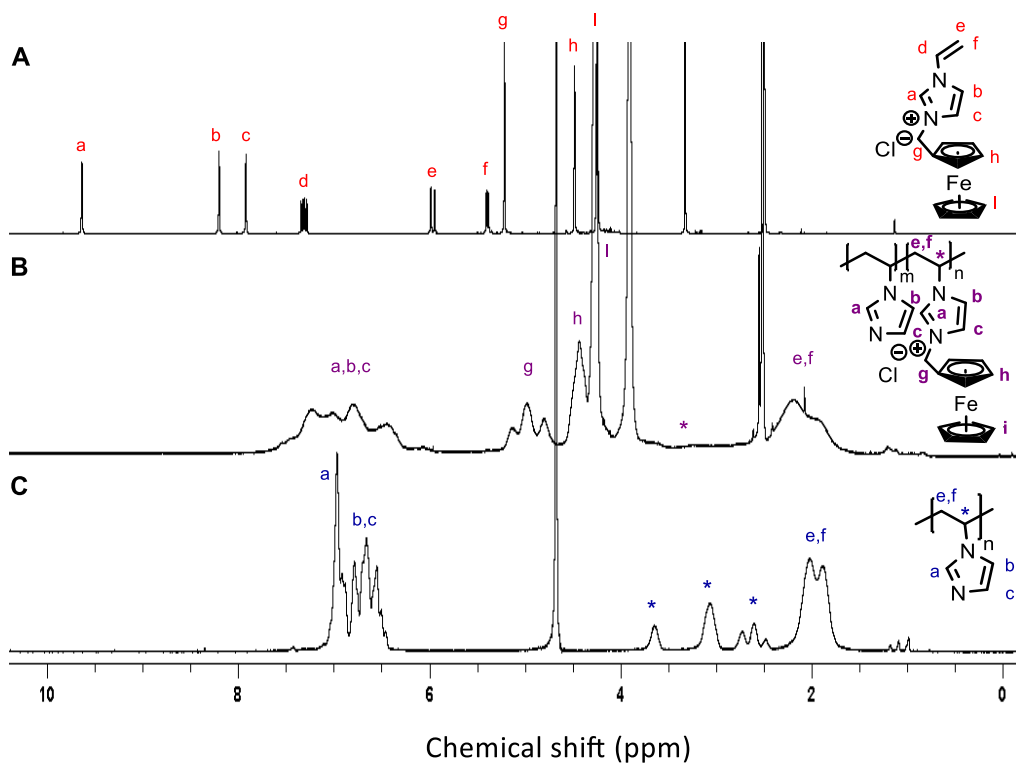
The analysis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra in Fig. 4 and S1 allowed to evaluate the relative fractions of each unit type in the heteropolymer. The results of Table 1 were obtained by comparing the integration of the triplet peak **g** and the sum of peaks **a**, **b** and **c** between 6 and 8 ppm. As stated above, the homopolymerization was unsuccessful and we found that the heteropolymerization occurred when at least 10 % of monomers were vinylimidazole. The sample with an *n* : *m* ratio of 1.5 : 1 was chosen for the rest of the experiments (referred as PVFI-Cl).

**Tableau 3.1** Comparison of the equivalent amounts of VyImCH<sub>2</sub>FcCl and vinylimidazole monomers added in the preparation of PVFI-Cl and those found in the isolated polymer (by integration of NMR peaks).

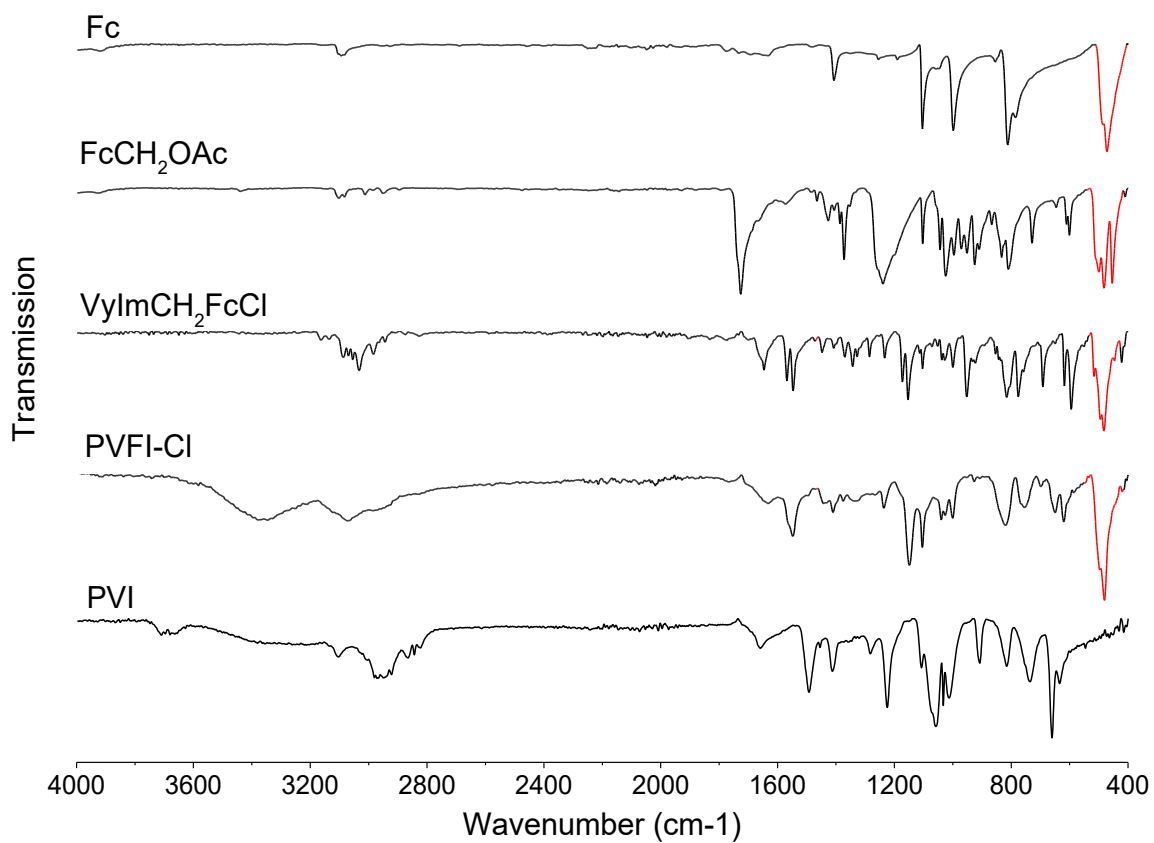
VyImCH <sub>2</sub> FcCl to vinylimidazole ratio (added)	to n : m ratio found in polymer <b>IV</b>
100% VyImCH <sub>2</sub> FcCl	No polymerization
50 : 1	No polymerization
10 : 1	6.8 : 1
5 : 1	3.8 : 1
1 : 1	1.5 : 1
0.1 : 1	0.5 : 1



**Figure 3.3.** Polymerization scheme of VyImCH<sub>2</sub>FcCl to PVFI-Cl (**IV**).



**Figure 3.4.** NMR spectra of VyImFcCl (A), PVFI-Cl (B) and PVI (C).  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  are poorly resolved on this figure and these appear as peak h at 4.48 ppm and 4.25 ppm, respectively. Peaks at 3.25 ppm, 3.9 ppm and 4.25 ppm are due to DMSO- $d_6$ ,  $H_2O$  occlusion, and  $D_2O$ , respectively. Asterisks indicate protons responsible for tacticity peak splitting.



**Figure 3.5.** FTIR spectra of ferrocene, subsequent compound functionalized with Fc and PVI. The band associated with the ferrocene ring tilt mode is marked in red.

**Tableau 3.2** Assignment of the vibrations to the absorption bands of the FTIR spectra in Fig. 5.

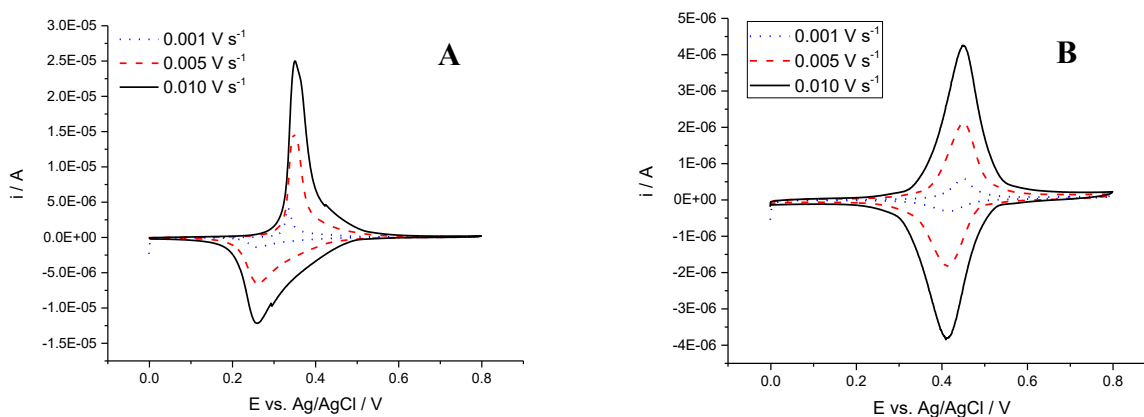
	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )			
	Fc	FcCH <sub>2</sub> OAc	VyImCH <sub>2</sub> FcCl	PVFI-Cl
Fe-Cp stretching	472	482	483	480
out of plane CH bending CCH	812	810	816	819
Breathing	999	996; 1024	952;1000	819;1000
C-N stretching	1103	1103	1103	1103
C=C , C5H5 stretching	-	-	1153	1149
C=O stretching	1407	1372; 1426	1407	1409
C-O stretching	-	1239	-	-
C=C, Vinyl stretching	-	-	1547; 1646	1548 ; 1632
C=O stretching	-	1727	-	-
CH stretching	3094	2950; 3012; 3102	2943; 2983 ; 3032; 3086	2950; 3073; 3370

The chemical structure of ferrocenyl in each intermediate compound **I-III** as well in PVFI-Cl was verified by IR spectroscopy. Fig. 5 and Table 2, show the IR-active vibrations modes ferrocene, acetate methylferrocene, VyImCH<sub>2</sub>FcCl, PVFI-Cl, and PVI. The assignments presented in Table 2 were done based on published work based on DFT calculations on ferrocene and substituted analogous compounds.[37, 38] The propagation of the ring tilt mode occurring at ~ 480 cm<sup>-1</sup> for a A<sub>2</sub>'' symmetry is spread to Fc derived compound and is retained in the rigid polymeric form. Ring tilt vibration is observed at 496 cm<sup>-1</sup>. No significant changes are noticed for the Fe-Cp stretching when comparing all compounds from ferrocene to PVFI-Cl. The band for the out-of-plane CH motion has only a slight decrease of 2 cm<sup>-1</sup> for FcCH<sub>2</sub>OAc and a small increase of 4 cm<sup>-1</sup> and 7 cm<sup>-1</sup> respectively

for VyImCH<sub>2</sub>FcCl and PVFI-Cl compared to the crystalline ferrocene. Such changes suggest a slight increase in the Fe-Cp distance as the excitation energy decreases. Ferrocene has 2 active IR modes for D<sub>5d</sub> symmetry. D<sub>5d</sub> has 57 vibrational degrees of freedom with 15 Raman and 10 in infrared fundamental vibrational frequencies. The appearance of multiple bond frequencies around 1410 cm<sup>-1</sup> and 1560 cm<sup>-1</sup> is one evidence for equivalent multiple bonds, which result from the delocalization of the π-electrons.[39] Multiple peaks of weak intensity appear in the region around 1700 cm<sup>-1</sup>. These are assigned to overtones and combination bands based on the previous interpretations of benzene ring and its substituted derivatives.[40] The overtones also the FcCH<sub>2</sub>OAc and they are more resolved in VyImCH<sub>2</sub>FcCl. Additional vibrational modes were observed for the imidazole ring modes upon protonation to imidazolium.[41-43] A shift in the position in ring modes (C-C, C-N and C-H) was noted but no significant change on the stretching of the backbone C-H. The appearance of a new peak of medium intensity at 1172 cm<sup>-1</sup> is associated with the protonated imidazolium ring. In our case, a new sharp peak appeared at 1148 cm<sup>-1</sup> for PVFI-Cl. The appearance of new peaks in the region 1110 cm<sup>-1</sup>-1200 cm<sup>-1</sup> on the polymer spectra are consistent with the presence of the imidazolium ring, based on a comparison of N-vinylimidazole and VyImCH<sub>2</sub>FcCl (1153 cm<sup>-1</sup> and 1172 cm<sup>-1</sup>). The broad peak that spans from 3300 cm<sup>-1</sup> to 3400 cm<sup>-1</sup> is assigned to a small amount of water occlusion in the polymer. Altogether, these observations point to fact that the reactions used for the monomer preparation and the polymerization did not affect the ferrocenyl moiety and that it should remain electroactive.

### 3.4.2 Electrochemistry of pure PVFI-Cl redox polymer

Cyclic voltammetry experiments were carried out in order to assess the electroactive behavior of PVFI-Cl and evaluate its differences with PVF. A 1 mg mL<sup>-1</sup> solution of the PVFI-Cl (1:1 ratio) was prepared in a mixture of water and methanol. A similar solution was prepared for PVF but using THF as the solvent. A 1 μL volume of the solution was pipetted on the surface of a glassy carbon disk and the solvent evaporated. Fig. 6 shows a comparison of CVs recorded at low (i.e. <0.010 V/s) scan rates of equivalent weights of each polymer in the form of a drop-cast film on the surface of vitreous carbon electrodes.



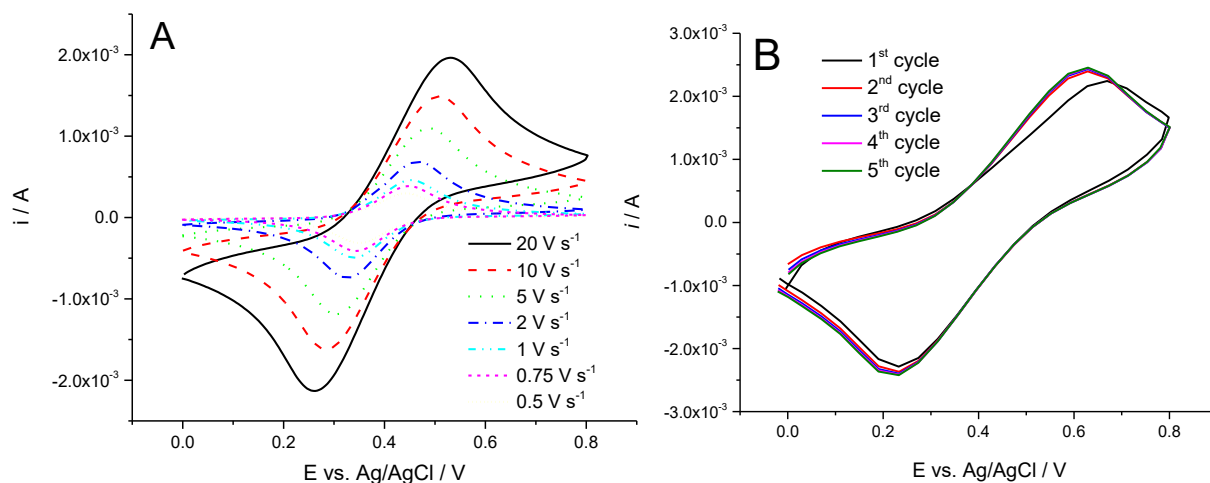
**Figure 3.6** CV of PVF (A) and PVFI-Cl (B) film casted on glassy carbon electrode in 1 M NaClO<sub>4</sub> aqueous electrolyte measured at low scan rates.

In both cases, the electrolyte was an aqueous solution of 1 M NaClO<sub>4</sub>. This was chosen because in other electrolytes, namely sodium salts of sulfate, nitrate and acetate, PVFI-Cl dissolved rapidly upon oxidation. This was evidenced by a rapid decrease in the peak current upon the first redox cycles in these electrolytes while the current remained constant in 1 M NaClO<sub>4</sub> (Fig. S4 of the Supporting Information). Oxidation-induced dissolution is favored for electrolyte anions that provide hydrophilic ion pairs with ferrocenium. This was reported for a film of poly(vinylferrocene) in a 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte.[44] Inzelt and Szabo studied the effect of the nature and the concentration of counter ions on the electrochemistry of PVF and showed that oxidized ferrocenium repeating units are stabilized with the association of the

perchlorate anions to provide more hydrophobic ion pairs.[45] For instance,  $\text{ClO}_4^-$  anions provided a stable cyclic voltammetric response while  $\text{Cl}^-$  cause a dissolution of the film from the electrode surface. While the initial PVFI-Cl counterion is  $\text{Cl}^-$  for synthesis purpose, it is believed that the anion is exchanged with  $\text{ClO}_4^-$  during the experiment to provide a stable CV response. The comparison of the electrochemical response of PVF and PVFI-Cl, two major differences are noted when comparing the CV of Fig. 6. First, the peak potential values of PVFI-Cl are shifted towards positive values vs. those for PVF due to the inductive effect of the *N*-methylimidazolium. An increase in potential of +200 mV has been reported for ferrocene derivative of imidazolium, 1-(ferrocenylmethyl)-3-methylimidazolium, redox ionic liquids compared to unmodified ferrocene.[46] The shapes of the curves are also significantly different. The distorted peaks and dissimilarity in shape between the anodic and cathodic parts of the curve for PVF at low scan rates is explained by interactions within the film as electrons are transferred between neighboring ferrocenes.[47] There is no evidence for such interactions in the PVFI-Cl heteropolymer as the CV displays the typical shape for non-interacting center. The addition of vinylimidazole increases the distance between redox centers, making them unable to efficiently exchange charge.  $\text{Log}(i_{p,a})\text{-log}(v)$  curve was drawn for PVFI-Cl using potential scan rates of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  and below, and provided a slope of 0.91 (see Fig. S5 of the Supporting Information). This value indicates a predominance of surface-confined process (slope = 1) for the PVFI-Cl, in concordance with the CV curve shape. The oxidation of ferrocene in PVF is also expected to be a surface-confined process but the peak current is strongly influenced by the interaction between neighboring sites.

The determination of the standard rate constants  $k^0$  using the Nicholson's approach for a polymer film deposited on the surface of an electrode requires knowing the diffusion coefficient of the redox centers, which in turn requires their concentration in the film.[48] The number of electroactive ferrocenyl moieties was determined by integrating the area of the anodic or cathodic current from cyclic voltammograms recorded at very low scan rate (e.g.  $0.001 \text{ V s}^{-1}$  in Fig. 6 B). The thickness of the film used for the electrochemical measurements was  $0.24 \text{ }\mu\text{m}$ , yielding a concentration of  $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$  of electrochemically active ferrocene. The diffusion coefficient was then measured by chronoamperometry from the slope of the current plotted as a function of  $t^{-1/2}$  (Fig. S6, Supporting Information) using Cottrell's

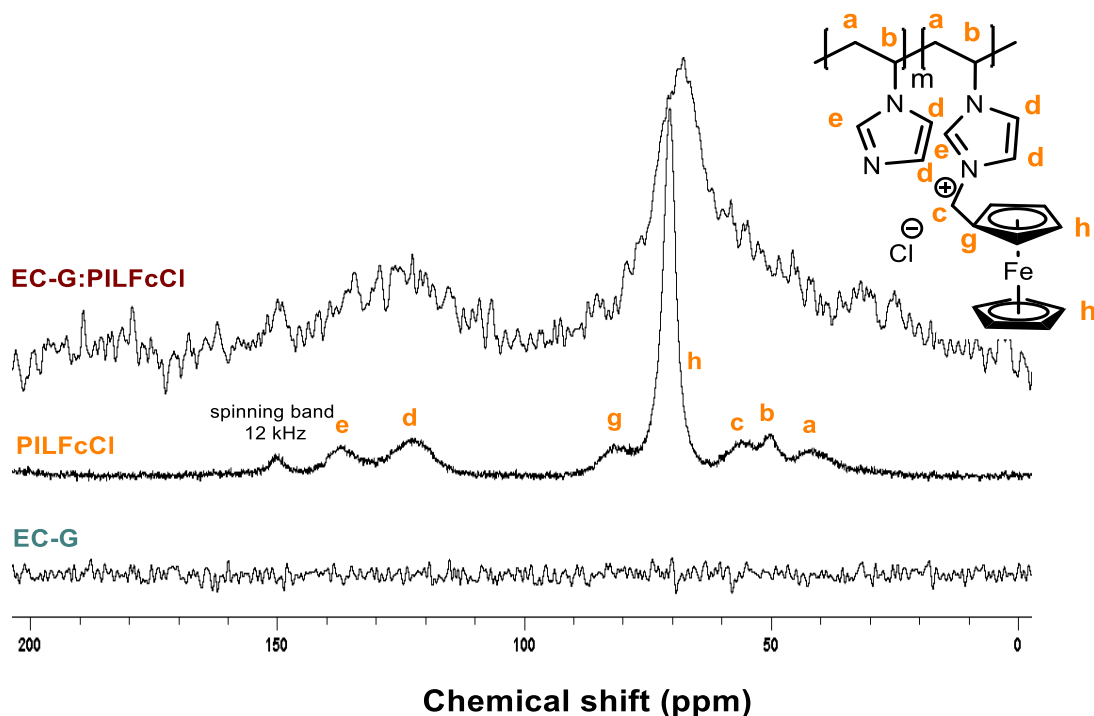
equation. The value obtained of  $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  is significantly higher than the diffusion of ferrocene centers reported for a PVF film in a similar electrolyte ( $D = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in 0.5 M LiClO<sub>4</sub>).[45] In order to determine  $k^0$ , cyclic voltammograms were recorded between 0.5 and 20 V s<sup>-1</sup>. The curves displayed in Fig. 7A show a diffusion-controlled process in clear contrast with the curves in Fig. 6 recorded at low scan rates. The oxidation and reduction peak potential gradually move towards positive and negative values with scan rate and the  $\Delta E_p$  was used to calculate  $k^0$  (Nicholson's approach). The cell resistance was determined to be 0.030 V and the peak potentials were corrected accordingly. The heterogeneous electron transfer rate found,  $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ , is ten times higher than that of a PVF film in a TBABF<sub>4</sub> / MeCN electrolyte in which the ferrocene centers have a diffusion coefficient similar to our PVFI-Cl.[47] The role of the ionic liquid structure on the high rate constant and diffusion coefficient values can be explained on the basis of the observations of Randriamahazaka *et al.* made for a thin layer of ferrocene-imidazolium brush polymer.[16] As the oxidation process of ferrocene immobilized on an electrode surface is strongly dependent on ion pairing with the counterions from the electrolyte,[49] a fast ion pairing is promoted by favorable interaction between the polymer and the electrolyte. Films of polymers based on ferrocene-imidazolium repeating units present both a good wettability (90° contact angle in aqueous PBS)[16] and charges in the proximity of the redox centers. These features result in a high electrolyte take-up in the film and fast counterion transport to the redox site, explaining the fast electron transfer kinetics observed here and by Randriamahazaka *et al.* Fig. 7B shows that a diffusion-controlled process is maintained even up to 100 V s<sup>-1</sup>.



**Figure 3.7.** Effect of the scan rate on the CV of PVFI-Cl film on glassy carbon electrode in 1M NaClO<sub>4</sub> electrolyte (A) and first 5 cycles recorded at 100 V s<sup>-1</sup> (B). The peak potential difference values in A were used to calculate electron transfer rate constant.

### 3.4.3 PVFI-Cl-carbon composite electrode

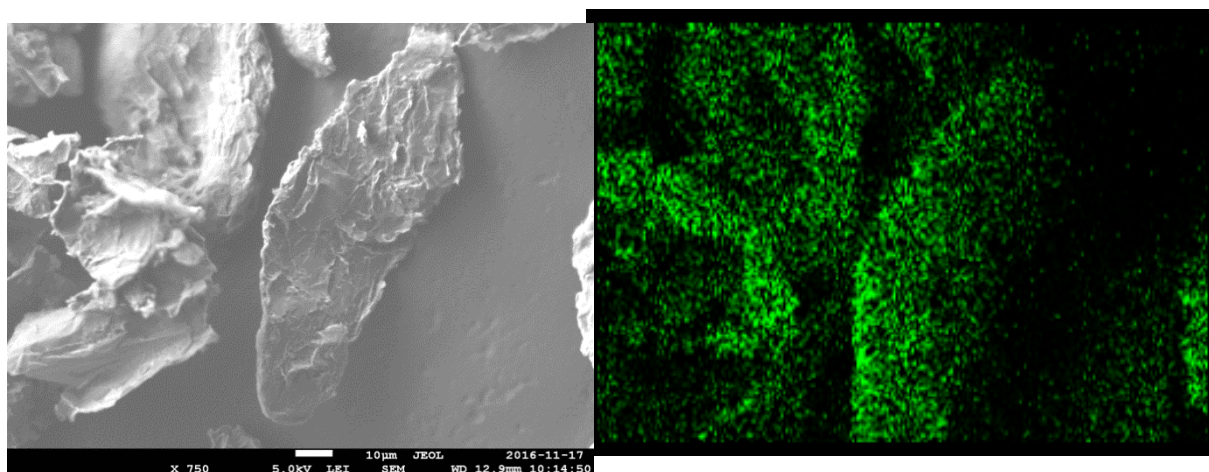
Composite films of polyvinylferrocene redox-active polymers and carbon allotropes have been proposed to improve properties of several electrochemical systems for energy storage and sensing.[50-53] As unconjugated polymers lack the ability to rapidly transfer electrons with the underlying electrode surface, the addition of carbon nanotubes or graphitic particles allow long range electronic conduction in thick films which contain higher amounts of active materials. In order to assess the potential use of PVFI-Cl in such composites, we incorporated our polymer in electrochemically exfoliated graphite (EC-G) particles prepared according to a published methodology.[25] Such EC-G was easily dispersed in MeOH along with PVFI-Cl and the powder obtained after solvent evaporation was used for further characterization. The composite contains equivalent weights of carbon and polymer and is denoted as EC-G:PVFI-Cl (1:1). The presence and integrity of the polymer was firstly confirmed using cross-polarisation magic angle spinning (CP-MAS) NMR (Fig. 8).



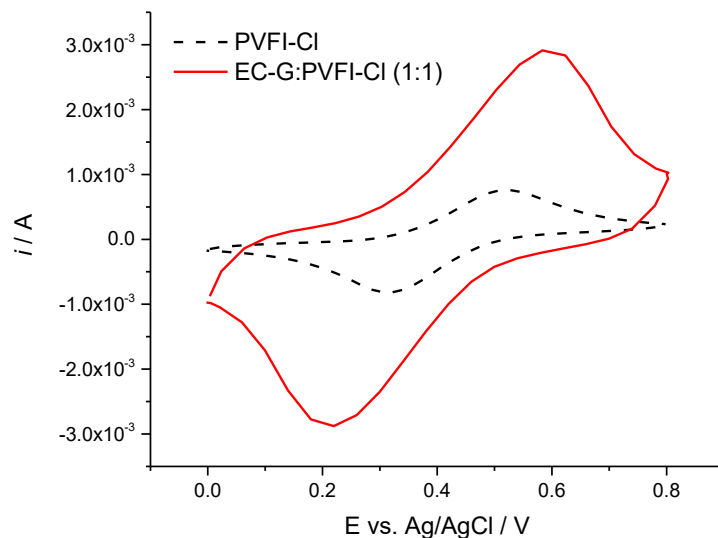
**Figure 3.8** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrums for PVFI-Cl, EC-G and the composite (EC-G:PVFI-Cl) recorded at a 12 kHz spinning frequency.

Under the same measurement conditions, it is possible to see the different carbons in the PVFI-Cl both in the pure polymer and in the composite (denoted EC-G:PVFI-Cl). The peaks observed in the same region for composite suggest that the carbons from ferrocene, imidazolium and polymeric aliphatic backbone are all present in the composite material. The signal intensity decreases significantly between the pure polymer and the composite, resulting in a poorer peak resolution. Yet, the results indicate that cross polarization occurs from proton to linked carbons and allows to confirm the presence of aliphatic backbone carbons (b,a) as well as the aromatic imidazolium (e,d) and ferrocene carbons (g,h). XPS and EDX were used to confirm the presence of iron on the surface of the graphite particles. Fe(II) from ferrocene is seen in the high resolution spectra of the Fe  $2p$  region, shown in Fig. S7 (Supporting Information). Scanning electron microscopy (SEM) image and the corresponding EDX mapping (Fe L) are shown in Fig. 9. EDX shows that the polymer covers most of the graphite particles in the form of small aggregates. To evaluate its electrochemical behaviour, the

composite was dispersed in MeOH and casted on the surface of a glassy carbon electrode. Figure 10 shows the CV curve for the EC-G:PVFI-Cl composite. For comparison, a CV recorded under the same conditions but for the PVFI-Cl film without any carbon is also shown. The amount of composite was adjusted so the quantity of polymer is identical in both experiments. The composite electrode yielded a significantly higher current (factor of 3.7) than the pure polymer electrode despite having the same number of redox-active sites, showing that the addition of carbon allows an efficient electronic conducting with more active sites. Smaller carbon structures such as carbon nanotubes could likely increase further the activity of the polymer by providing a better dispersion.



**Figure 3.9** SEM micrograph and corresponding EDX (Fe L) image of the EC-G:PVFI-Cl (1:1) composite. The scale bar shown represents 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.10. A:** Comparison of the CV (1 M NaClO<sub>4</sub> at 10 V s<sup>-1</sup>) for a film of pure PVFI-Cl and a composite of the polymer with electrochemically-exfoliated graphite EC-G:PVFI-Cl (1:1). The quantity of composite was adjusted to have identical amounts of PVFI-Cl on each electrode.

### 3.5 Conclusions

Increased electron transfer rates have been shown for very thin films of ferrocene-imidazolium poly(ionic liquids). The increase in kinetics was explained by the favourable interactions between the ionic liquid structure and the electrolyte, as well as with the highly charged nature of the polymer. In very thin films (i.e. below 20 nm) such as those obtained by grafting the polymer on an electrode, tunnelling might play a significant role in the overall observed kinetics. In order to demonstrate that the imidazolium ionic liquid structure is responsible for the enhance electron transfer, we prepared a redox-active polymer based on an ionic liquid structure via the polymerization of a ferrocenated vinylimidazolium salt. While the homopolymerization was impossible to achieve because of electrostatic repulsion, an heteropolymer with *N*-vinylimidazole was obtained. The redox-active polymer (with chloride as counter-ion; PVFI-Cl) is soluble in mixtures of water and methanol, allowing its casting on

the surface of a glassy carbon electrode in thicker films (over 200 nm). Cyclic voltammetry shows that PVFI-Cl has a very different behavior than polyvinylferrocene (PVF) at low scanning rates. While PVF shows strong interactions between the ferrocene centers, those in PVFI-Cl behaved independently, likely because of the spacing between the redox centers. Below  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , the current response fitted to a surface-confined process rather than being diffusion limited. The behavior becomes diffusion limited for scan rates above  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  and the film showed a high electrochemical reversibility up to  $100 \text{ V s}^{-1}$ . The heterogeneous rate constant of for PVFI-Cl,  $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ , is higher than PVF and likely explained by a fast ion pairing between ferrocenium and the electrolyte anions due to the densely charged polymer. This observation confirms the hypothesis that was proposed earlier for very thin films of redox-active poly(ionic liquids), showing the potential of these structures for energy storage devices.

### **3.6 Acknowledgments**

This work was supported by the Discovery Grant program of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors thank Bruno Gélinas, Ph.D., for his input in designing the synthesis protocols and Cedric Malveau, Ph.D., from the Université de Montréal Regional Center of NMR Spectroscopy for his assistance with the solid-state NMR measurements.

### 3.7 References

1. Lamač, M., I. Císařová, and P. Štěpnička, Synthesis and Structural Characterization of Rac-2-[(Diphenylphosphino)Methyl]Ferrocenecarboxylic Acid, its Selected Derivatives and Some Rhodium Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005. **690**(19): p. 4285-4301.
2. Surridge, N.A., J.C. Jernigan, E.F. Dalton, R.P. Buck, M. Watanabe, H. Zhang, M. Pinkerton, T.T. Wooster, M.L. Longmire, and a. et, Electron self-exchange dynamics between redox sites in polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989. **88**: p. 1-17.
3. Terrill, R.H. and R.W. Murray, Electron Hopping Transport in Electrochemically Active, Molecular Mixed Valent Materials. *Molecular Electronics*, 1997: p. 215-239.
4. Akhoury, A., L. Bromberg, and T.A. Hatton, Interplay of Electron Hopping and Bounded Diffusion During Charge Transport in Redox Polymer Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013. **117**(1): p. 333-342.
5. Barsan, M.M., M.E. Ghica, and C.M.A. Brett, Electrochemical Sensors and Biosensors based on Redox Polymer/Carbon Nanotube Modified Electrodes: A Review. *Analytica Chimica Acta*, 2015. **881**: p. 1-23.
6. Casado, N., G. Hernández, H. Sardon, and D. Mecerreyes, Current Trends in Redox Polymers for Energy and Medicine. *Progress in Polymer Science*, 2016. **52**: p. 107-135.
7. Gracia, R. and D. Mecerreyes, Polymers with Redox Properties: Materials for Batteries, Biosensors and More. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**(7): p. 2206-2214.
8. Andrieux, C.P. and J.M. Saveant, Catalysis at redox polymer coated electrodes. *Tech. Chem. (N. Y.)*, 1992. **22**(Mol. Des. Electrode Surf.): p. 207-70.
9. Flanagan, J.B., S. Margel, A.J. Bard, and F.C. Anson, Electron Transfer to and from Molecules Containing Multiple, Noninteracting Redox Centers. Electrochemical Oxidation of Poly(Vinylferrocene). *Journal of the American Chemical Society*, 1978. **100**(13): p. 4248-4253.
10. Peerce, P.J. and A.J. Bard, Polymer Films on Electrodes: Part II. Film Structure and Mechanism of Electron Transfer with Electrodeposited Poly(vinylferrocene). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980. **112**(1): p. 97-115.
11. Leddy, J. and A.J. Bard, Polymer Films on Electrodes: Part XII. Chronoamperometric and Rotating Disk Electrode Determination of the Mechanism of Mass Transport Through Poly(vinyl ferrocene) Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983. **153**(1): p. 223-242.

12. Daum, P. and R.W. Murray, Charge-Transfer Diffusion Rates and Activity Relationships during Oxidation and Reduction of Plasma-Polymerized Vinylferrocene Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981. **85**(4): p. 389-396.
13. Oyama, N., T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato, and H. Matsuda, Electrode-Kinetics of the FE(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> and FE(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup> Complexes Confined to Polymer Film on Graphite Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1983. **105**(19): p. 6003-6008.
14. Tonhauser, C., A. Alkan, M. Schömer, C. Dingels, S. Ritz, V. Mailänder, H. Frey, and F.R. Wurm, Ferrocenyl Glycidyl Ether: A Versatile Ferrocene Monomer for Copolymerization with Ethylene Oxide to Water-Soluble, Thermoresponsive Copolymers. *Macromolecules*, 2013. **46**(3): p. 647-655.
15. Staff, R.H., M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, and D. Crespy, Patchy Nanocapsules of Poly(vinylferrocene)-based Block Copolymers for Redox-Responsive Release. *ACS Nano*, 2012. **6**(10): p. 9042-9049.
16. Bui-Thi-Tuyet, V., G. Trippé-Allard, J. Ghilane, and H. Randriamahazaka, Surface and Electrochemical Properties of Polymer Brush-based Redox Poly(ionic liquid). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(42): p. 28316-28324.
17. Mecerreyes, D., Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 2011. **36**(12): p. 1629-1648.
18. Yuan, J.Y., D. Mecerreyes, and M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science*, 2013. **38**(7): p. 1009-1036.
19. Xie, H.J., B. Gélinas, and D. Rochefort, Electrochemical and Physicochemical Properties of Redox Ionic Liquids using Electroactive Anions: Influence of Alkylimidazolium Chain Length. *Electrochimica Acta*, 2016. **200**: p. 283-289.
20. Gélinas, B. and D. Rochefort, Synthesis and Characterization of an Electroactive Ionic Liquid based on the Ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion. *Electrochimica Acta*, 2015. **162**: p. 36-44.
21. Gelinas, B., J.C. Forgie, and D. Rochefort, Conductivity and Electrochemistry of Ferrocenyl-Imidazolium Redox Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014. **161**(4): p. H161-H165.
22. Forgie, J.C. and D. Rochefort, Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *RSC Adv.*, 2013. **3**(30): p. 12035-12038.
23. Mourad, E., L. Coustan, P. Lanelongue, D. Zigah, A. Mehdi, A. Vioux, S.A. Freunberger, F. Favier, and O. Fontaine, Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat Mater*, 2017. **16**(4): p. 446-453.

24. Hernandez, G., M. Isik, D. Mantione, A. Pendashteh, P. Navalpotro, D. Shanmukaraj, R. Marcilla, and D. Mecerreyes, Redox-Active Poly(ionic liquid)s as Active Materials for Energy Storage Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017.
25. Parvez, K., Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, and K. Müllen, Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(16): p. 6083-6091.
26. Schaefer, J. and E.O. Stejskal, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Polymers Spinning at the Magic Angle. *Journal of the American Chemical Society*, 1976. **98**(4): p. 1031-1032.
27. Dyson, P.J., I. Khalaila, S. Luetzgen, J.S. McIndoe, and D. Zhao, Direct Probe Electrospray (and Nanospray) Ionization Mass Spectrometry of Neat Ionic Liquids. *Chemical Communications*, 2004(19): p. 2204-2205.
28. Watts, W.E., ChemInform Abstract: FERROCENYL CARBOCATIONS AND RELATED SPECIES. *Chemischer Informationsdienst*, 1979. **10**(30): p. no-no.
29. Marcilla, R., J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, and D. Mecerreyes, Tuning the Solubility of Polymerized Ionic Liquids by Simple Anion-Exchange Reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**(1): p. 208-212.
30. Amajjahe, S. and H. Ritter, Anion Complexation of Vinylimidazolium Salts and Its Influence on Polymerization. *Macromolecules*, 2008. **41**(3): p. 716-718.
31. Cordella, D., A. Kermagoret, A. Debuigne, C. Jérôme, D. Mecerreyes, M. Isik, D. Taton, and C. Detrembleur, All Poly(ionic liquid)-based Block Copolymers by Sequential Controlled Radical Copolymerization of Vinylimidazolium Monomers. *Macromolecules*, 2015. **48**(15): p. 5230-5243.
32. Caminiti, R. and L. Gontrani, «The Structure of Ionic Liquids». 2013: Springer.
33. Zhao, W., Y. Tang, J. Xi, and J. Kong, Functionalized Graphene Sheets with Poly(Ionic Liquid)s and High Adsorption Capacity of Anionic Dyes. *Applied Surface Science*, 2015. **326**: p. 276-284.
34. Allen, C.J., J. Hwang, R. Kautz, S. Mukerjee, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, and K.M. Abraham, Oxygen Reduction Reactions in Ionic Liquids and the Formulation of a General ORR Mechanism for Li–Air Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(39): p. 20755-20764.
35. Dambatta, B.B., J.R. Ebdon, and T.N. Huckerby, Unusual Influences of Temperature and Medium on the Tacticity of Radically Polymerised Poly(N-vinyl imidazole). *European Polymer Journal*, 1984. **20**(7): p. 645-652.

36. Ma, J.C. and D.A. Dougherty, The Cation- $\pi$  Interaction. *Chemical Reviews*, 1997. **97**(5): p. 1303-1324.
37. Gryaznova, T.P., S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, and O.G. Sinyashin, DFT Study of Substitution Effect on the Geometry, IR Spectra, Spin State and Energetic Stability of the Ferrocenes and their Pentaphospholyl Analogues. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010. **695**(24): p. 2586-2595.
38. Lippincott, E.R. and R.D. Nelson, The Vibrational Spectra and Structure of Ferrocene and Ruthenocene. *Spectrochimica Acta*, 1958. **10**(3): p. 307-329.
39. Cais, M., J.J. Dannenberg, A. Einsenstadt, M.I. Levenberg, and J.H. Richards, Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Ferrocenyl Carbonium Ions. *Tetrahedron Letters*, 1966. **7**(15): p. 1695-1701.
40. Young, C.W., R.B. DuVall, and N. Wright, Characterization of Benzene Ring Substitution by Infrared Spectra. *Analytical Chemistry*, 1951. **23**(5): p. 709-714.
41. Bellocq, A.-M., C. Perchard, A. Novak, and M.-L. Josien, Spectres de Vibration de l'Imidazole, de l'Imidazole (D)-1, de l'Imidazole (D3)-2,4,5 et de l'Imidazole (D4). *J. Chim. Phys.*, 1965. **62**: p. 1334-1343.
42. Perchard, C., A.-M. Bellocq, and A. Novak, Spectres de Vibration de l'Imidazole, de l'Imidazole (D) — 1, de l'Imidazole (D3)-2,4,5 et de l'Imidazole (D4). *J. Chim. Phys.*, 1965. **62**: p. 1344-1358.
43. Lippert, J.L., J.A. Robertson, J.R. Havens, and J.S. Tan, Structural Studies of Poly(N-vinylimidazole) Complexes by Infrared and Raman Spectroscopy. *Macromolecules*, 1985. **18**(1): p. 63-67.
44. Issa, T.B., P. Singh, and M.V. Baker, Electrochemistry of Poly(vinylferrocene) Modified Electrodes in Aqueous Acidic Media. *Journal of Power Sources*, 2005. **140**(2): p. 388-391.
45. Inzelt, G. and L. Szabo, The Effect of the Nature and the Concentration of Counter Ions on the Electrochemistry of Poly(vinylferrocene) Polymer Film Electrodes. *Electrochimica Acta*, 1986. **31**(11): p. 1381-1387.
46. Fontaine, O., C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, J.C. Lacroix, P. Hapiot, and H.N. Randriamahazaka, Mass Transport and Heterogeneous Electron Transfer of a Ferrocene Derivative in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009. **632**(1): p. 88-96.
47. Leddy, J. and A.J. Bard, Polymer Films on Electrodes: Part XVIII. Determination of Heterogeneous Electron Transfer Kinetics at Poly(vinylferrocene) and Nafion/Ru(bpy)<sub>2</sub>+<sub>3</sub> Polymer-Modified Electrodes by Convolution Voltammetry.

- Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985. **189**(2): p. 203-219.
48. Ohsaka, T., S. Kunimura, and N. Oyama, Electrode kinetics of poly (o-aminophenol) film prepared by electro-oxidative polymerization of o-aminophenol and its electrochromic properties. *Electrochimica Acta*, 1988. **33**(5): p. 639-645.
  49. Nguyen, K.-L., E.R. Dionne, and A. Badia, Redox-controlled Ion-Pairing Association of Anionic Surfactant to Ferrocene-terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 2015. **31**(23): p. 6385-6394.
  50. Mao, X.W., E.H. Yan, G.C. Rutledge, and T.A. Hatton, Enhanced Redox Transformation Efficiency in Unconjugated Electroactive Polymer/Carbon Nanotube Hybrids. *Chemistry of Materials*, 2016. **28**(2): p. 543-548.
  51. Sulak, M.T., E. Erhan, and B. Keskinler, Amperometric Phenol Biosensor based on Horseradish Peroxidase Entrapped PVF and PPy Composite Film Coated GC Electrode. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010. **160**(3): p. 856-867.
  52. Tian, W.D., X.W. Mao, P. Brown, G.C. Rutledge, and T.A. Hatton, Electrochemically Nanostructured Polyvinylferrocene/Polypyrrole Hybrids with Synergy for Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, 2015. **25**(30): p. 4803-4813.
  53. Mao, X., F. Simeon, D.S. Achilleos, G.C. Rutledge, and T.A. Hatton, Metallocene/Carbon Hybrids Prepared by a Solution Process for Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(42): p. 13120-13127.

## 3.8 Supporting Information

### Redox Polyelectrolyte based on Ferrocenated Imidazolium with Improved Electron Transfer Rate

*Valentyn Skrypnik, Dominic Rochefort\**

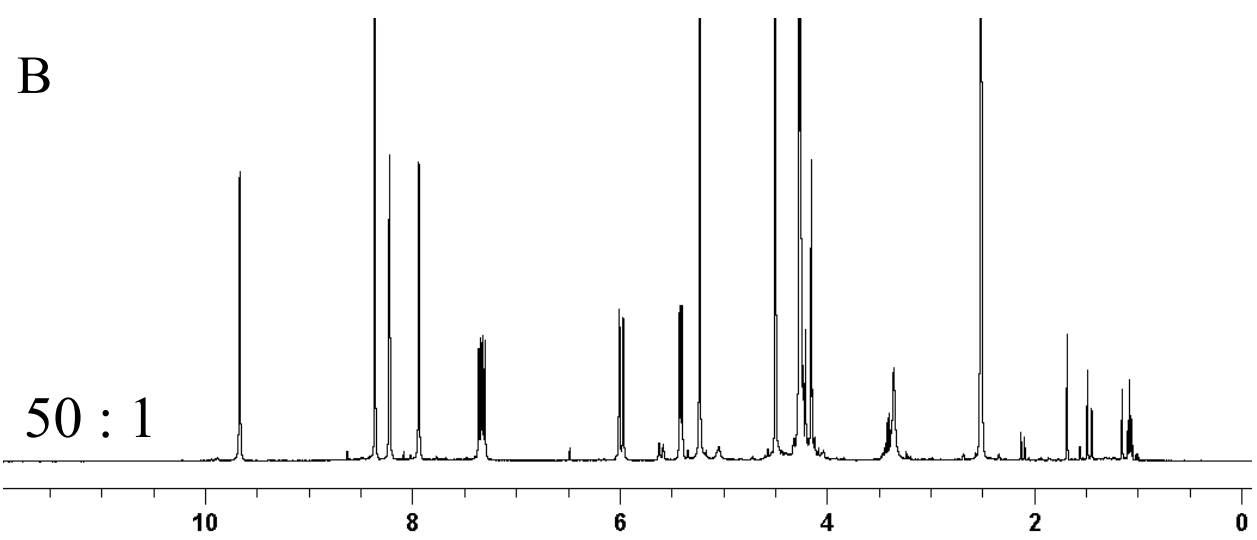
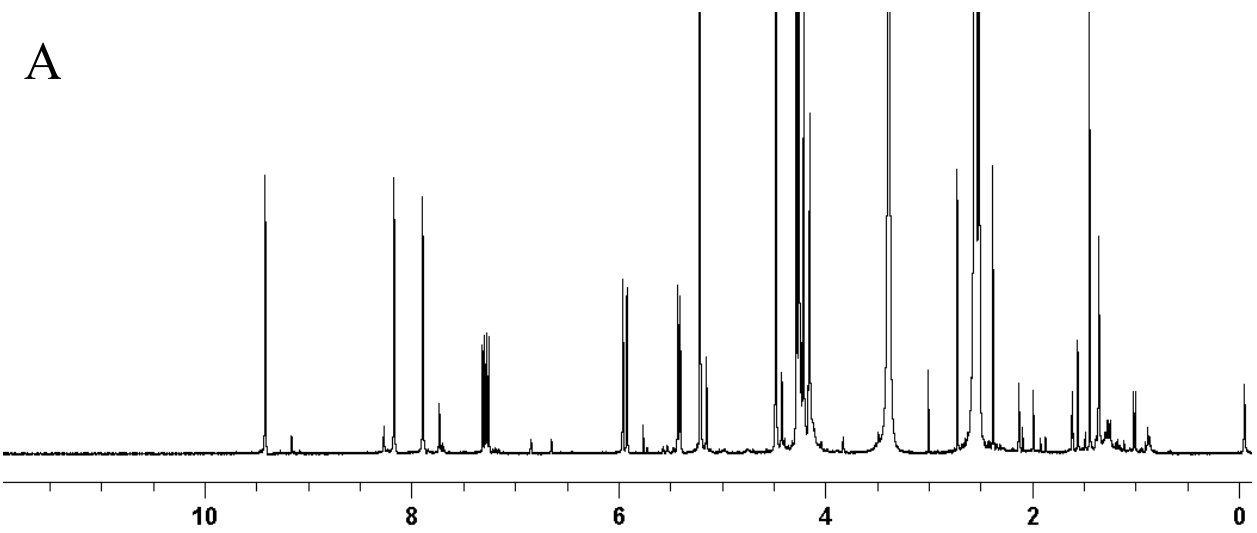
*Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,*

*Québec, Canada H3C 3J7*

*Contact email: dominic.rochefort@umontreal.ca*

#### **List of content:**

- Extra NMR spectrum for PVFI-Cl at different monomer ratios
- NOE spectra of PVFI-Cl
- HSQC-DEPT spectra of PVFI-Cl
- CV of PVFI-Cl film casted on glassy carbon electrode in different electrolytes
- $\log(i_{p,a})-\log(v)$  plot for the oxidation of PVFI-Cl film
- Cottrell plot for the oxidation of PVFI-Cl film
- XPS spectra for PVFI-Cl film and its composite



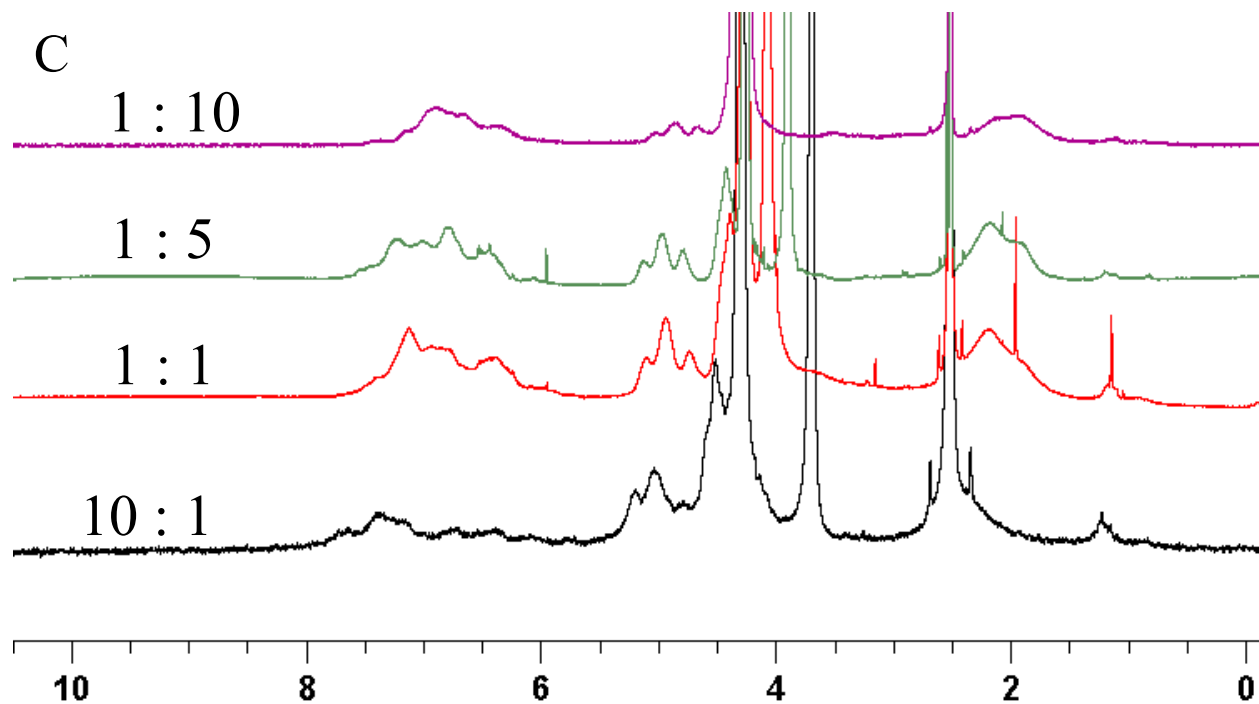


Fig. S1.  $^1\text{H}$  NMR spectra for the resulting reaction mixture showing unsuccessful attempts to polymerize  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  alone (A) or with 2% vinylimidazole (B). In the (C) panel are shown the spectra for heteropolymers of  $\text{VyImCH}_2\text{FcCl}$  and vinylimidazole at different ratios. The ratios of monomer added and found are presented in Table 1 of the main text.

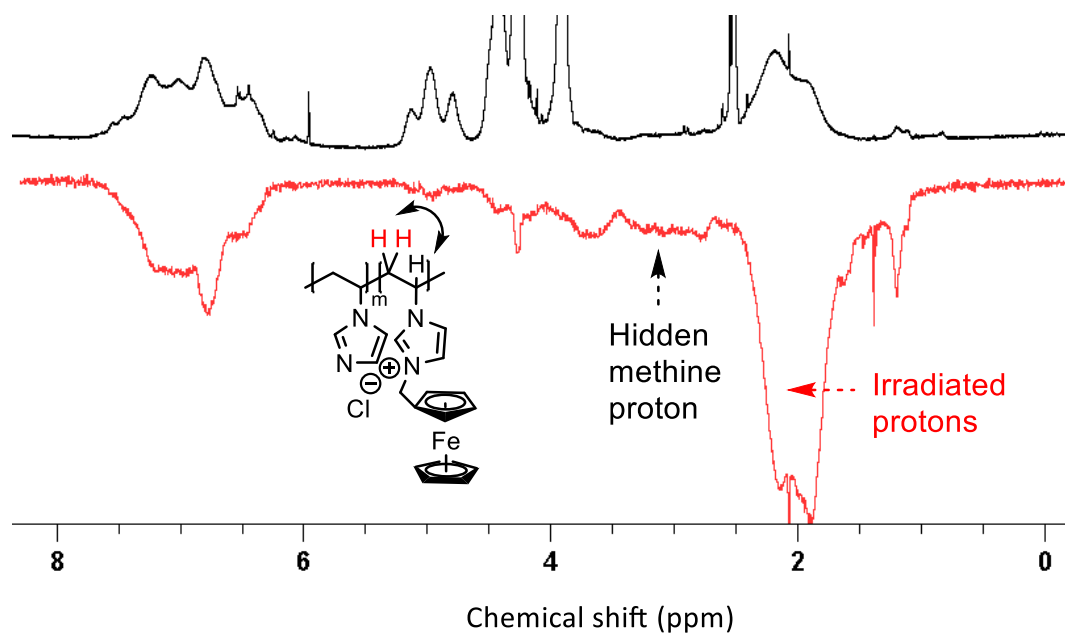


Fig. S2. NOE spectra of PVFI-Cl

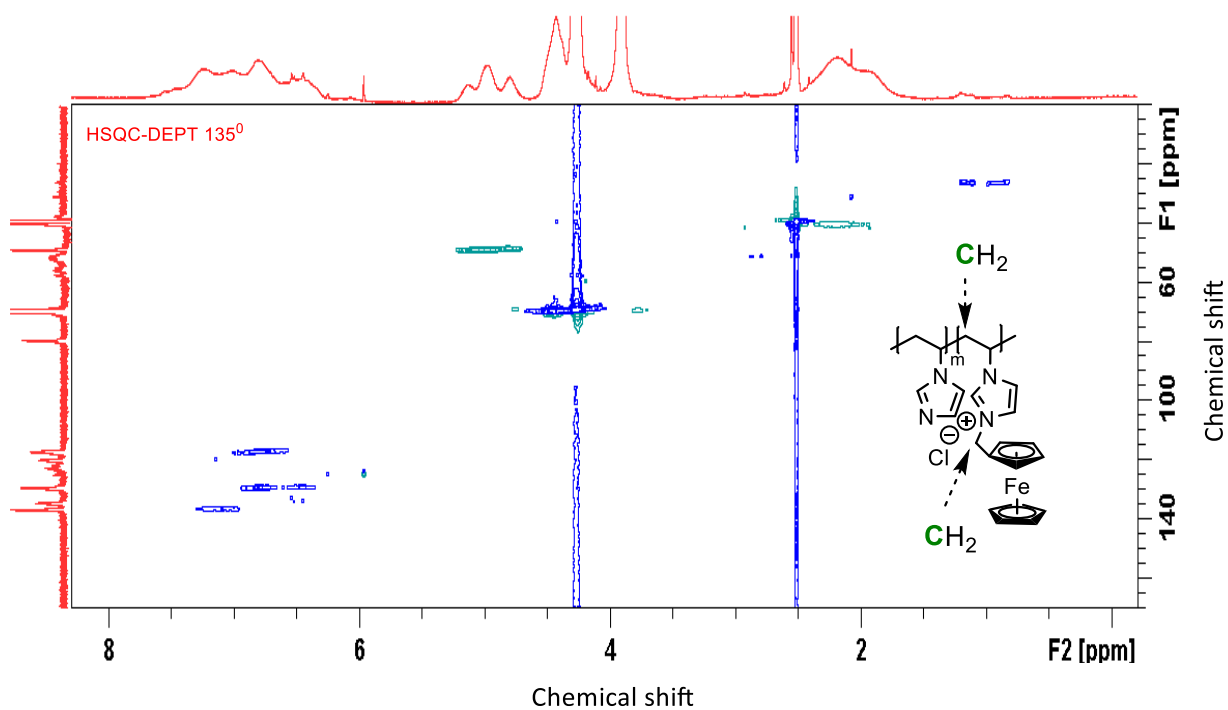


Fig. S3. HSQC-DEPT 135° spectra of PVFI-Cl. In green CH<sub>2</sub> and in blue CH and CH<sub>3</sub> are shown.

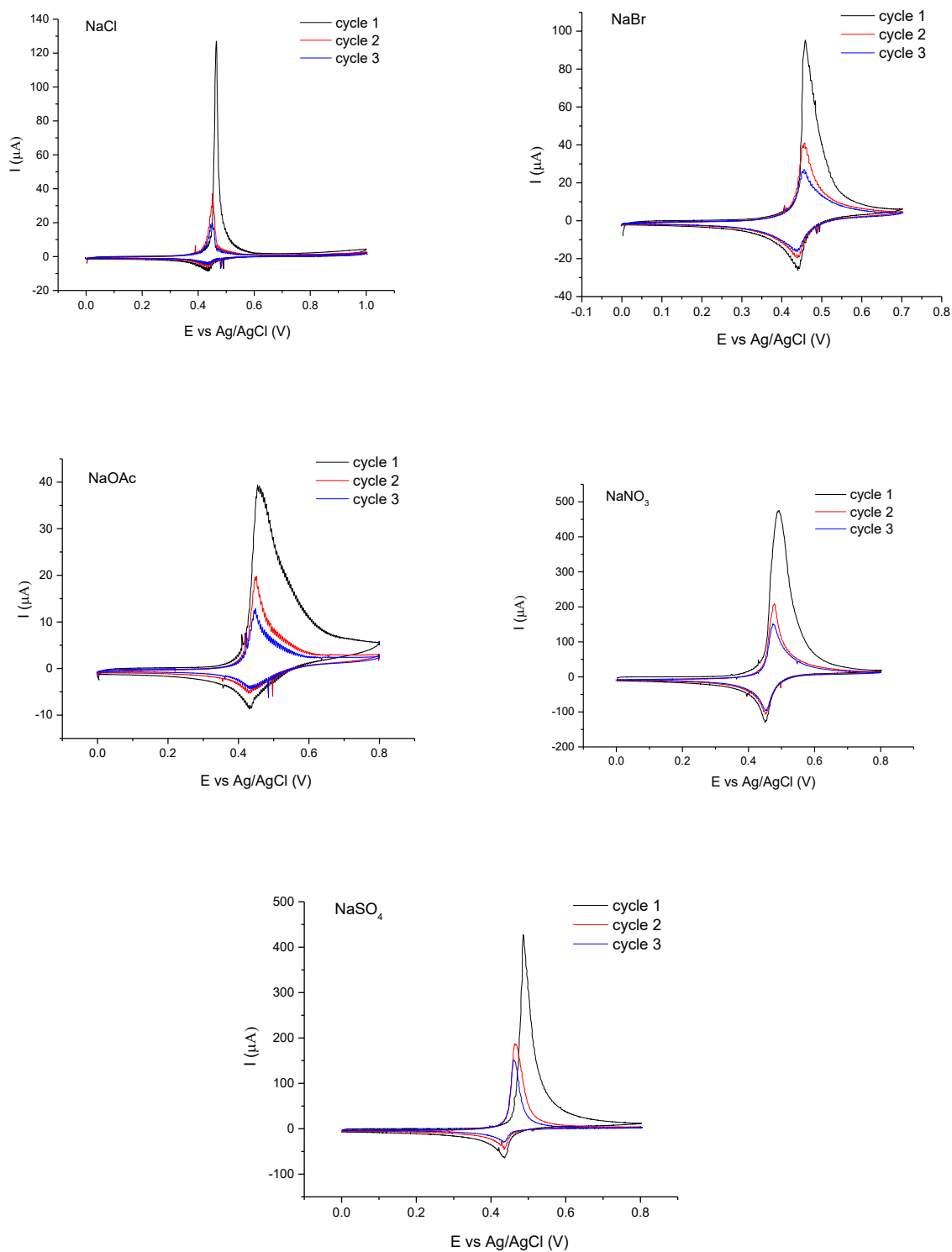
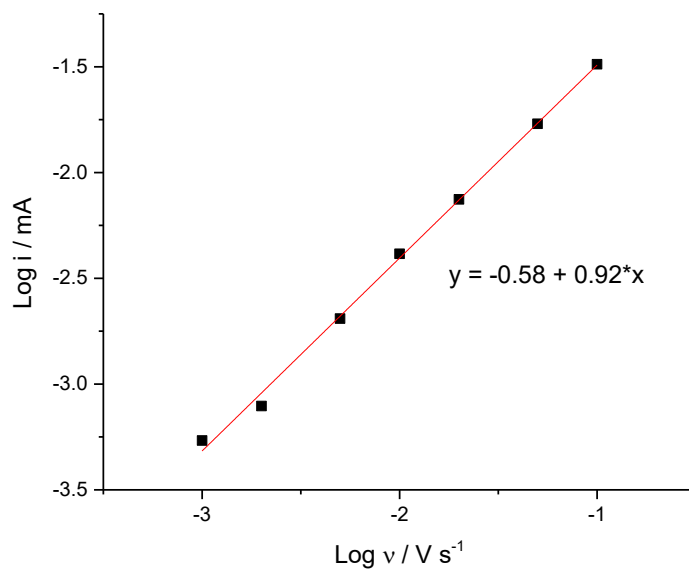
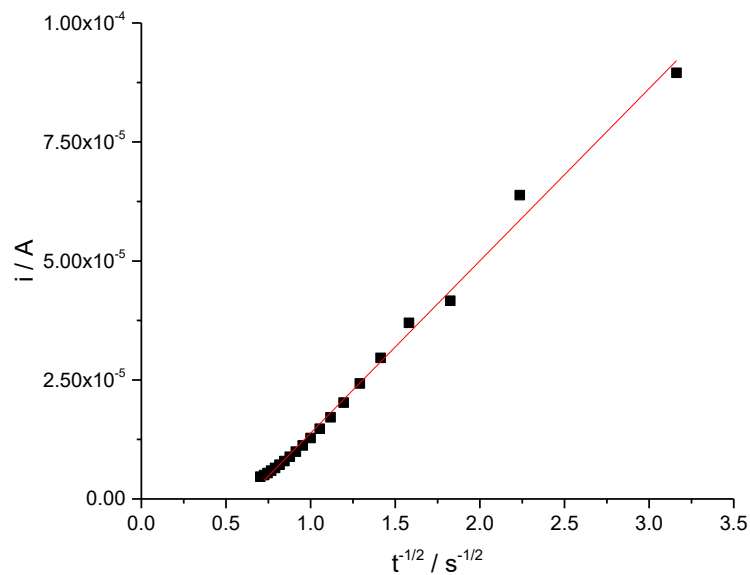


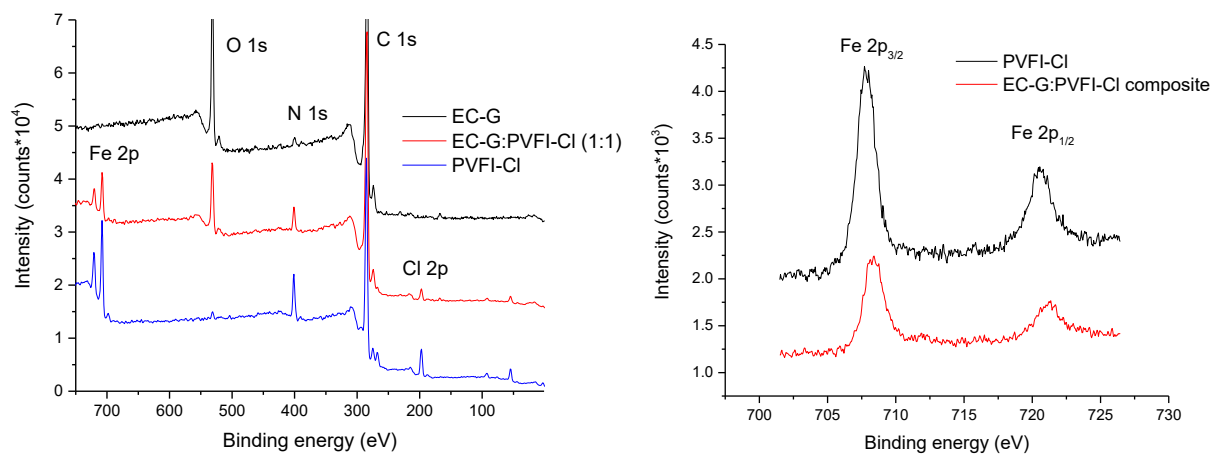
Figure S4. CV of PILFcCl film casted on a vitreous carbon electrode in different electrolytes. Scan rate is  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$



**Figure S5.**  $\text{Log}(i_{p,a})\text{-log}(v)$  plot for the oxidation of PVFI-Cl film recorded by CV below 0.1 V s<sup>-1</sup> in 1 M NaClO<sub>4</sub>.



**Figure S6.** Cottrell plot for the oxidation of PVFI-Cl film in 1 M NaClO<sub>4</sub>.



**Figure S7.** XPS survey scan (left) and high resolution of the Fe 2p region (right) for the pure polymer and its composite with electrochemically-exfoliated graphite (EC-G).

## Chapitre 4. Conclusion et perspectives

Ce travail de recherche présente certains défis modernes dans le domaine du stockage d'énergie notamment dans le cadre des supercondensateurs qui sont des dispositifs prometteurs dans ce domaine. En raison de la demande énergétique, toujours croissante des équipements électroniques modernes suite au progrès technologique, une attention considérable est portée sur les dispositifs alternatifs aux batteries pour le stockage d'énergie. En effet, le défi majeur dans le domaine du stockage d'énergie est celui d'augmenter la densité énergétique que peut emmagasiner un dispositif de stockage car cela permettrait d'augmenter son autonomie. Ce travail présente en introduction certaines stratégies qui ont été développées dans la littérature scientifique pour répondre à cette exigence. Comment ce projet de recherche contribue à l'avancement dans ce domaine est détaillé au chapitre 3. Ce chapitre qui est présenté sous forme d'un article scientifique détaille la préparation d'un polyélectrolyte à base de ferrocène-imidazolium avec des anions chlorure dont la nomenclature abrégée est PVFI-Cl. L'idée de préparer un tel polymère est qu'il pourrait contenir beaucoup de groupements électroactifs tout en ayant des contre-anions locaux pour contre balancer la charge. D'autre part, le chapitre 2 explique les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier le PVFI-Cl. La synthèse du PVFI-Cl nécessite quatre étapes réactionnelles qui consistent initialement à lier de façon covalente le groupement ferrocène sur un monomère en occurrence le *N*-vinylimidazole puis de polymériser le composé résultant pour obtenir le PVFI-Cl. Puisque le ferrocène est connu pour son comportement électrochimique caractéristique c'est le groupement qui a été choisi pour être incorporé sur le polymère. Ce polyélectrolyte est électroactif en raison de la présence de groupement ferrocène latéraux dans sa structure chimique et les résultats électrochimiques ont montré un transfert de charge réversible avec  $\Delta E_p$  d'environ 0.5 V (vs Ag/AgCl) et une constante de transfert de charge  $k^0$  de  $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ . Ce résultat est intéressant parce que cette valeur est près de 10 fois supérieure à celle du polyvinylferrocène ce qui implique que les chlorures facilitent le transfert de charge probablement en raison d'une formation plus rapide de paires d'ions. De plus, il peut être cyclé à des vitesses de balayage jusqu'à  $100 \text{ V.s}^{-1}$ , ce qui n'est pas le cas pour son analogue, le poly(vinylferrocène).

La caractérisation de la structure, de la masse molaire et de la pureté ont été plus problématiques car peu de méthodes sont adaptées pour faire la caractérisation de polyélectrolytes. Les méthodes de GPC, MALDI et LS n'ont soit pas donné de résultats, soit donné des résultats aberrants. Toutefois, l'étude de la structure par RMN<sup>1</sup>H, IR et CP-MAS a confirmé la structure du polymère.

Subséquentement, il a été possible d'introduire le PVFI-Cl dans une matrice de graphite exfolié électrochimiquement pour obtenir un matériau composite nommée le EC-G : PVFI-Cl. L'idée est d'utiliser ce matériau composite afin de préparer des électrodes dans les supercondensateurs. En effet, l'avantage d'utiliser le graphite exfolié électrochimique est de tirer avantage de la haute conductivité de ce matériau mais aussi de sa haute porosité car ces deux paramètres sont importants dans le contexte de fabrication d'électrodes pseudocapacitives. Toutefois, l'exfoliation électrochimique du graphite n'est pas une méthode de préparation du graphène, car elle produit une polydispersité en cristaux de graphène à quelques couches tel que confirmé par la spectroscopie Raman. Malheureusement, ces défauts de surface diminuent la conductivité électronique et un substituant pourrait être envisagé. Le composite EC-G : PVFI-Cl a été analysé par CP-MAS, XPS pour vérifier l'intégrité du polymère après l'incorporation et des études de morphologies ont été réalisées à l'aide de la MEB. Les tests en cellules avec les électrodes composites n'ont pas donné des résultats concluants car ces électrodes ne sont pas stables au cyclage et demande plus d'investigation.

Ce travail ouvre en perspective plusieurs directions pour des travaux futurs. Premièrement, la synthèse du polymère pourrait être améliorée et le rôle du *N*-vinylimidazole impliqué dans la polymérisation devrait être davantage compris. Afin de développer le polymère de la future génération qui idéalement aurait 100% de groupement latéraux contenant des ferrocènes, il serait intéressant d'essayer d'autres amorceurs radicalaires. Par exemple, un amorceur qui aurait une nature électronique similaire au radical *N*-vinylimidazole; électrophile, tel que les radicaux halogénures. De plus, il serait intéressant de regarder si une modification de la longueur du lien alkyle entre le polymère et le groupement ferrocène permettrait de faciliter la synthèse et influencerait les propriétés physico-chimiques de manière importante. Il serait aussi intéressant d'essayer de faire un polymère réticulé afin d'augmenter la rétention du polymère dans le matériel composite lors du cyclage. Pour les

études électrochimiques d'autres groupements électroactifs ainsi que d'autres contre-ions pourraient être utilisés afin d'extraire des tendances générales.

Enfin pour caractériser la masse molaire de ce polymère une étude séparée sur cet aspect devrait être menée. Il faudrait faire plus d'essais avec des différentes colonnes d'exclusion de taille avec différentes phases mobiles et gradient d'élution. En ce qui concerne le matériau composite, il présente des morphologies similaires au graphite exfolié électrochimiquement sur lequel le polymère ionique est distribué de manière uniforme en surface. De plus, le polymère n'a pas subi de modification structurale ni électronique lors de son incorporation dans le composite. Malheureusement, lorsque le composite a été évalué en cellule à deux électrodes comme matériau actif, il n'a pas montré une stabilité suffisante pour une application au cyclage dans les conditions employées. Ceci dit, ce matériau devrait être en mesure d'emmagasiner de l'énergie par voie pseudocapacitive étant donné qu'il répond aux critères appropriés. Le problème apparent dans ce cas est le choix d'électrolyte adéquat en considérant que les résultats électrochimiques préliminaires dans un système à trois électrodes du polymère seul ont montré une faible dissolution de ce dernier lors du cyclage. Ceci implique que, dans d'autres conditions, le composite pourrait être un matériau actif intéressant pour le stockage d'énergie dans le domaine des supercondensateurs. Dans un autre ordre d'idée, il serait intéressant de voir si un polyelectrolyte portant le groupe fonctionnel ferrocène sur l'anion conduirait à la même constante de transfert de charge. Si une différence est mesurée il faudrait étudier à quels aspects cette différence pourrait être associée.