

# Les polymères conducteurs électroniques

## De la chimie aux dispositifs électroactifs

Pierre-Henri Aubert, Cédric Plesse, Frédéric Vidal et Claude Chevrot

### Résumé

Les polymères conducteurs électroniques sont une famille de polymères pouvant passer réversiblement d'un état dopé (conducteur) à un état dédopé (semi-conducteur). Cette caractéristique s'accompagne de modifications de leurs propriétés (conductivité, absorbance, volume...) qui seront fonction non seulement de leur niveau de dopage mais également de la structure moléculaire et macromoléculaire de ces polymères. Cet article est destiné à montrer comment la diversité des monomères conjugués disponibles ou synthétisables et la diversité de leurs voies de polymérisation permettent de contrôler et d'adapter finement les caractéristiques de ces matériaux en fonction des applications visées. Cet aspect sera illustré au travers du développement de dispositifs électroactifs utilisables comme supercondensateurs pour le stockage de l'énergie, comme actionneurs mécaniques précurseurs de muscles artificiels, ou comme systèmes électrochromes pour les vitrages intelligents ou les afficheurs.

### Mots-clés

**Polymère conducteur électronique, synthèse, électrochimie, supercondensateur, actionneur, dispositif électrochrome, dispositif électroactif.**

### Abstract

#### Electronic conducting polymers: from chemistry to electroactive devices

Electronic conducting polymers are a polymer family able to reversibly switch from a doped (conducting) state to a dedoped (semi-conducting) state. This feature leads to polymer properties modifications (conductivity, absorbance, volume) which are functions of their doping level but also of their molecular and macromolecular structures. This paper is purposed to demonstrate how the diversity of conjugated monomers (commercially available or synthesized) and the diversity of polymerization pathways allow to perfectly control and adapt the properties of these materials to the applications. This point will be depicted through the development of electroactive devices that can be used as supercapacitors (energy storage), as mechanical actuators (precursors of artificial muscles) or electrochromic devices (smart windows or displays).

### Keywords

**Electronic conducting polymer, synthesis, electrochemistry, supercapacitor, actuator, electrochromic device, electroactive devices.**

Un polymère conducteur intrinsèque ou polymère conducteur électronique (PCE) est un matériau associant le caractère macromoléculaire des polymères et le caractère de conduction électronique des métaux. À la base, un polymère conducteur intrinsèque est une macromolécule  $\pi$ -conjuguée contrairement aux macromolécules usuelles. Bien que la nature conductrice des polymères  $\pi$ -conjugués tels la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) ait été mise en évidence par une équipe française [1], les recherches se sont développées à partir des travaux de Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger sur le polyacétylène (PA) rendu conducteur après exposition à la vapeur d'iode [2]. Le polymère  $\pi$ -conjugué le plus simple est le polyacétylène (*figure 1*) qui, idéalement, est constitué d'une alternance régulière de simples et de doubles liaisons. La conjugaison entraîne la fusion des niveaux énergétiques, conduisant à une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques. Cette structure de bandes explique le comportement singulier des PCE. Semi-conducteurs à l'état neutre, ils deviennent conducteurs électroniques en présence d'un oxydant ; on dit alors qu'ils sont dopés positivement ( $p$ ).

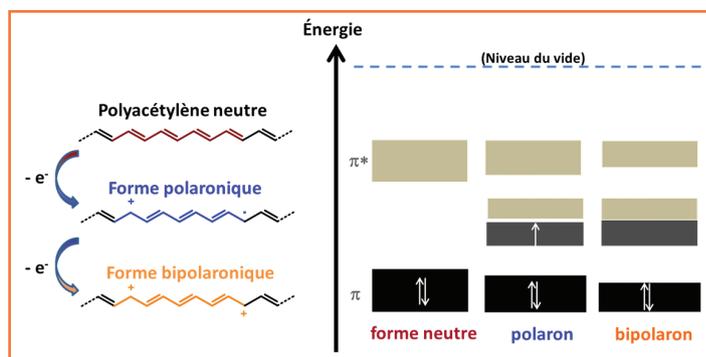


Figure 1 - Représentations des formes neutre, polaronique et bipolaronique du polyacétylène avec les structures de bandes associées.

Sur la *figure 1*, on note que lors de l'oxydation du polyacétylène, la perte d'un électron conduit à la formation d'un polaron (cation radical), alors que la perte d'un second électron conduit à celle d'un bipolaron (dication). L'aptitude à passer d'un état neutre à un état oxydé (dopage) et inversement

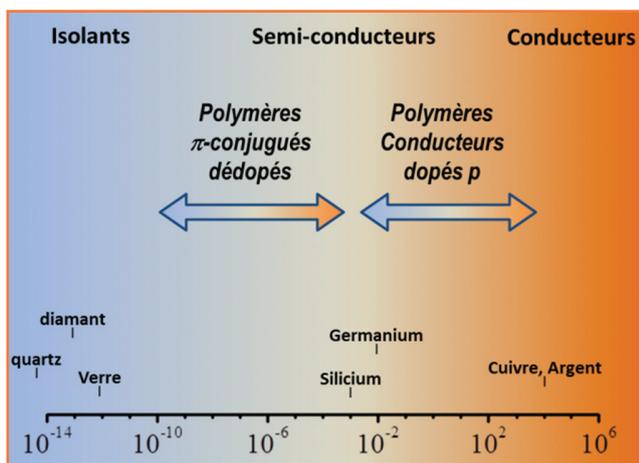


Figure 2 - Conductivité (en S/cm) des PCE dans leurs états neutres ou dopés par rapport à celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.

(dédopage) est la signature de cette famille de polymères. Il en est de même quand il passe de l'état neutre à l'état réduit après traitement du polymère neutre par un réducteur (dopage *n*). La figure 2 représente une échelle de conductivité permettant de comparer la conductivité des PCE selon leur état d'oxydation à celles de quelques matériaux inorganiques.

L'utilisation d'un PCE dépend de son état redox. À l'état neutre, un PCE peut servir comme couche active dans le domaine de l'électronique organique (diode électroluminescente, transistor à effet de champ...) en exploitant ses propriétés semi-conductrices. Dans l'état oxydé, un PCE est conducteur et peut servir pour le blindage électromagnétique, comme revêtement antistatique ou encore pour jouer le rôle d'électrodes transparentes et/ou flexibles.

À côté de cela, une exploitation dynamique impliquant la commutation entre deux états (neutre à oxydé ou réduit) conduit à de nombreuses autres applications intéressantes. Ce changement d'état, appelé processus de dopage/dédopage, peut induire la modulation de diverses propriétés en modifiant de manière contrôlée l'état d'oxydation (ou niveau de dopage). Nous reviendrons sur les principales propriétés concernées un peu plus tard. Notons que le terme dopage est utilisé par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques tel le silicium. Toutefois, le dopage du silicium est limité à l'introduction d'une faible quantité (quelques parties par million) d'impuretés augmentant le nombre d'électrons (dopage *n*) ou le nombre de trous (dopage *p*), tandis que le dopage des PCE correspond à une réaction d'oxydation (dopage *p*) ou de réduction (dopage *n*) nécessitant la transformation d'entre 10 à 30 % des motifs de répétition. On peut réaliser ce changement d'état aussi bien chimiquement qu'électrochimiquement. Il implique que les charges électriques créées sur la chaîne soient compensées par un échange d'ions généralement solvatés, pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Il est donc indispensable de disposer d'une réserve d'ions servant à équilibrer les modifications de la charge électrique résultant des échanges d'électrons. Cette réserve d'ions intervient sous forme d'un électrolyte au contact avec le PCE (figure 3).

Outre la modification de la conductivité, plusieurs autres propriétés changent en fonction de l'état redox du PCE (figure 3). Pour mieux les appréhender, on peut se référer au comportement électrochimique d'un PCE à la fois oxydable (dopage *p*) et réductible (dopage *n*) (figure 4). L'écart entre

le potentiel de début d'oxydation ( $E_{onset}^{ox}$ ) et le potentiel de début de réduction ( $E_{onset}^{red}$ ) du PCE représente le gap électrochimique noté  $\Delta E_{g\_elec}$  dont vont dépendre en grande partie les changements de propriétés. Il est lié au gap énergétique  $E_g$  par la relation  $\Delta E_{g\_elec} (eV) = e \cdot E_g (V)$ .  $E_g$  est plus communément appelée *bandgap* (ou bande interdite) comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques.

Les processus d'oxydation et de réduction font apparaître deux composantes du courant, l'une capacitive et l'autre faradique. La composante capacitive est liée à un processus purement électrostatique avec formation d'une double couche à l'interface solution/électrode polarisée. Ce processus n'implique pas de transfert d'électrons et intervient dans le fonctionnement des supercondensateurs. Le processus faradique est caractérisé par un transfert électronique à l'interface polymère/électrode. Ce processus, qui permet de modifier l'état d'oxydation du PCE, est déterminant, par exemple, dans le fonctionnement des batteries.

Ces composantes sont donc exploitables pour réaliser des dispositifs de stockage électrochimique. Pendant ces transferts électroniques, le mouvement d'espèces ioniques destiné à conserver l'électroneutralité du système induit également une variation de volume. De nombreuses modifications apparaissent pendant le processus d'oxydoréduction le long des chaînes macromoléculaires et peuvent participer à cette variation de volume [3].

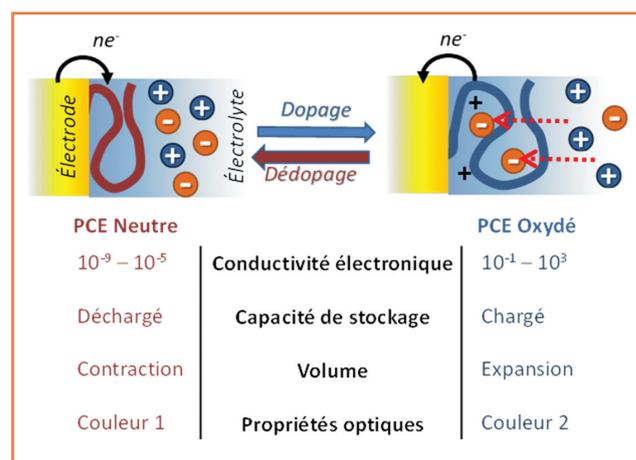


Figure 3 - Modifications de quelques propriétés des PCE selon leur état de dopage.

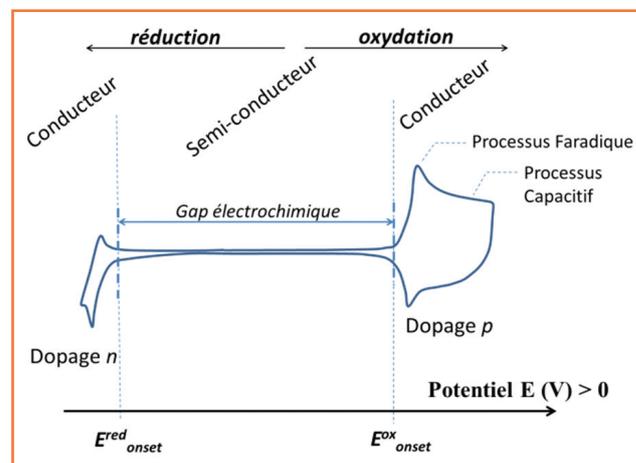


Figure 4 - Voltampérométrie (courbe intensité-potential) d'un PCE montrant les domaines conducteurs (*n* et *p*) et semi-conducteur.

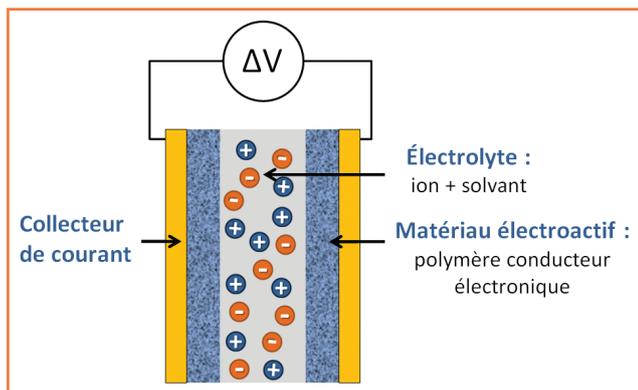


Figure 5 - Configuration classique des dispositifs électroactifs à base de PCE.

Enfin, ce processus redox s'accompagne de la modification de la structure électronique de la chaîne du fait d'une modification des énergies des niveaux électroniques. Ceci entraîne un changement des propriétés optiques, notamment l'absorbance, et permet l'incorporation d'un PCE comme matière active dans des dispositifs électrochromes.

Conceptuellement, les supercondensateurs, les actionneurs et les dispositifs électrochromes ont en commun de fonctionner sur le même principe que celui de cellules électrochimiques constituées de deux électrodes sur lesquelles sont déposées les matières actives (PCE sur une électrode et matériau complémentaire sur l'autre). Ces électrodes sont séparées par un électrolyte assurant la conduction ionique du système (figure 5).

Avant d'aborder chaque application introduite ci-dessus, nous allons montrer que ces propriétés et leur variation sont largement dépendantes de la chimie : synthèse des monomères et des polymères, structure des polymères ou copolymères, nature des substituants...

## Synthèse et propriétés

La chimie permet de contrôler ces propriétés en intervenant à l'échelle moléculaire, en permettant la synthèse d'une quasi-infinité de monomères conjugués. En outre, à l'échelle macromoléculaire, elle permet le contrôle de la taille de la macromolécule et de la régularité structurale dépendant des conditions de polymérisation.

Outre l'introduction de systèmes aromatiques ayant permis de stabiliser les structures des PCE (polyhétérocycles tels que les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines, les polyparaphénylènes ainsi que leurs dérivés..., voir figure 6), la synthèse organique constitue un outil de choix pour concevoir des PCE présentant les propriétés recherchées. Elle permet en effet le contrôle de la structure chimique des monomères et de la nature des substituants à fixer en fonction des propriétés physiques désirées (voir plus loin). Par exemple, de nombreux substituants assurent une solubilité dans des solvants volatils facilitant le dépôt d'un PCE en couche mince par enduction centrifuge (« spin-coating ») ou par pulvérisation (ou techniques similaires telles que « spray-coating », « dip-coating »).

La méthode de synthèse des PCE la plus courante repose sur l'oxydation chimique (ou électrochimique) d'un monomère conjugué (polymérisation oxydante). Par voie chimique, les monomères sont oxydés en cations radicalaires (CR) en présence de sels de Fe(III) (figure 7) et se couplent *via* un mécanisme CR-CR conduisant à l'obtention d'un PCE le plus

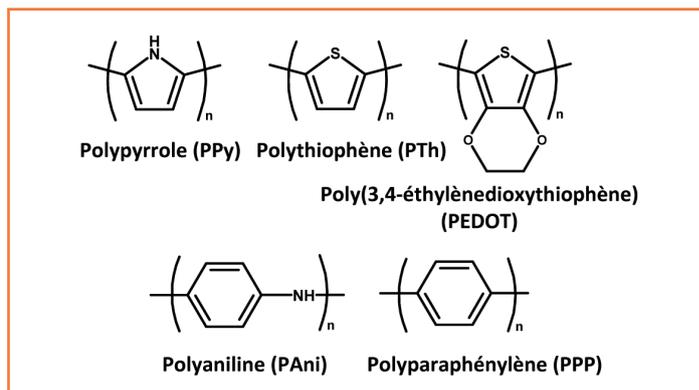


Figure 6 - Structures chimiques des polymères conducteurs électroniques classiques : le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et son dérivé le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), la polyaniline (PAni) et le polyparaphénylène (PPP).

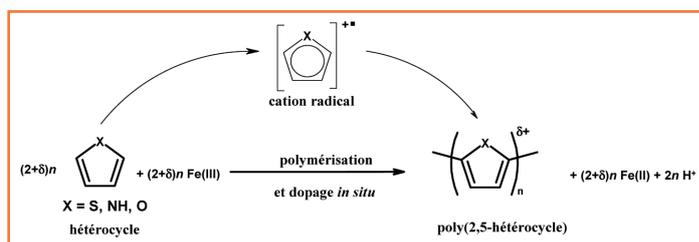


Figure 7 - Exemple de réaction de couplage oxydant conduisant à la génération de cations radicalaires et finalement au polymère à l'état dopé p.

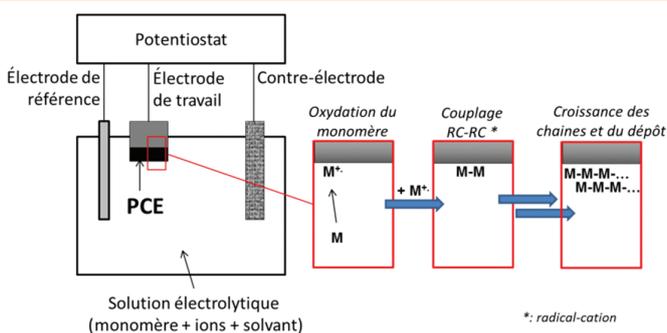
souvent à l'état dopé (généralement sous forme d'une poudre insoluble et infusible).

En utilisant cette méthode, la conductivité de ces PCE ne dépasse guère quelques dizaines de S/cm. Autrement, des films minces très conducteurs peuvent être obtenus par polymérisation chimique oxydante en utilisant le tosylate ferrique pré-déposé sur un substrat, avec un apport contrôlé du monomère en phase vapeur. Des conductivités largement supérieures à 1 000 S/cm ont ainsi pu être atteintes dans le cas du polypyrrole (PPy) et du polythiophène (PTh), dont notamment le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [4].

La polymérisation oxydante peut également être réalisée électrochimiquement à l'aide d'un montage à trois électrodes. On peut alors déposer des films d'épaisseur contrôlée sur tout support conducteur, sachant que l'épaisseur du film déposé est généralement proportionnelle à la quantité d'électricité utilisée. Trois principaux modes d'électropolymérisation peuvent être mis en œuvre (voir encadré 1) : le mode potentiodynamique, le mode potentiostatique et le mode intensostatique. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, notamment pour le contrôle de la morphologie et de la rugosité du dépôt. Le mode intensostatique peut se révéler particulièrement avantageux pour limiter la formation de défauts structuraux. En effet, en imposant un très faible courant et en opérant à température inférieure à 0 °C, on diminue la cinétique réactionnelle à un niveau suffisamment faible pour améliorer la régularité des enchaînements des unités monomères les unes aux autres. Du fait de la bonne régularité structurale obtenue, la conductivité électronique du polymère formé est élevée. C'est ainsi par exemple que dès 1988, une équipe japonaise a préparé sous étirement un polypyrrole présentant une conductivité supérieure à 1 000 S/cm [5].

Encadré 1

## Électropolymérisation d'un monomère conjugué



Dans un montage à trois électrodes, l'électropolymérisation consiste à appliquer à l'électrode de travail, un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère (génération de radicaux cations CR). Les couplages CR-CR successifs vont entraîner le dépôt du polymère sur l'électrode par précipitation.

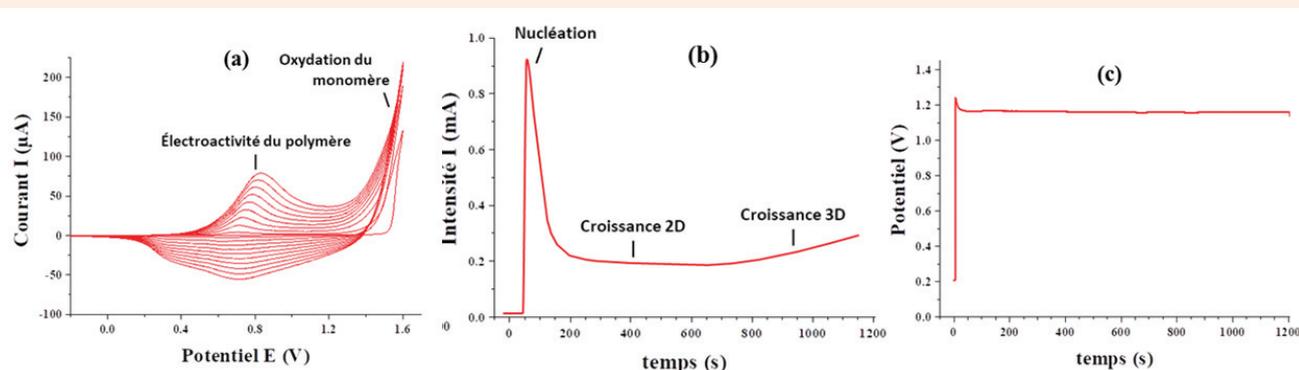
Trois modes principaux d'électropolymérisation peuvent être mis en œuvre :

(a) Le **mode potentiodynamique** consiste à faire varier, de manière cyclique, le potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère dans un domaine de potentiel à l'intérieur duquel le monomère est oxydé et progressivement transformé en polymère qui va s'oxyder plus facilement.

(b) Le **mode potentiostatique** consiste à imposer un potentiel constant légèrement supérieur au potentiel d'oxydation du

monomère pour effectuer sa polymérisation. On suit alors la variation du courant en fonction du temps et on met en évidence la croissance 2D et la croissance 3D du polymère.

(c) Le **mode intensiostatique** (ou galvanostatique) consiste à imposer un courant anodique constant pour oxyder et polymériser le monomère. On suit alors la variation en fonction du temps du potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère.



Le remplacement d'un monomère conjugué par un de ses oligomères (dimère ou trimère) plus facilement oxydable peut présenter certains avantages. En effet, la polymérisation chimique ou électrochimique nécessitera d'utiliser des conditions d'oxydation plus douces, limitant les risques de suroxydation du polymère. Pour illustrer ce propos, on peut citer l'exemple du thiophène qui s'oxyde à un potentiel élevé (1,6 V vs. ECS), alors que son dimère et trimère s'oxyderont à un potentiel plus faible d'environ 0,3 et 0,5 V (cf. plus loin partie stockage de l'énergie).

Enfin, de nombreuses polymérisations chimiques ou électrochimiques utilisent un couplage réducteur. Le principe de cette synthèse est d'activer chimiquement (ou électrochimiquement) la liaison C-X (où X est souvent un halogène) d'un monomère conjugué de type X-(II)-X pour conduire directement au polymère -(II)<sub>n</sub>- à l'état neutre [6] (figure 8).

Si cette méthode implique une chimie de synthèse plus délicate, elle permet en revanche d'éliminer les défauts structuraux puisque les enchainements interviennent

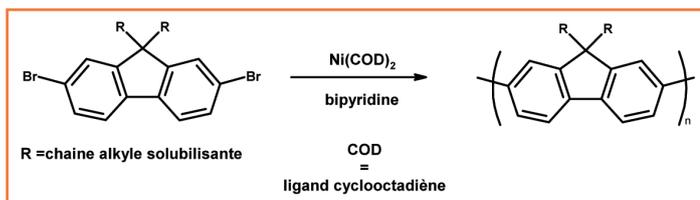


Figure 8 - Exemple de couplage réducteur (réaction de Yamamoto) : synthèse d'un dérivé alkylé du poly(2,7-fluorène) à partir d'un précurseur fluorène dibromé sur les positions 2 et 7.

exclusivement au niveau des liaisons C-X, seuls sites réactifs du monomère ou des chaînes en croissance. Elle ouvre par ailleurs la possibilité de contrôler finement les propriétés électroniques *via* la régiorégularité des polymères conjugués (figure 9). Il a ainsi été montré que divers polythiophènes substitués par une chaîne aliphatique (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> avec n variant de 2 à 12) en position 3 permettaient d'augmenter la conductivité jusqu'à un facteur 100 en passant d'enchainements irréguliers tête à tête ou queue à queue à des enchainements réguliers tête à queue. Ce contrôle mieux maîtrisé permet également de conduire à des structures plus complexes (copolymères à blocs, alternés, polymères greffés, polymères en échelle...). On peut ainsi associer deux motifs différents

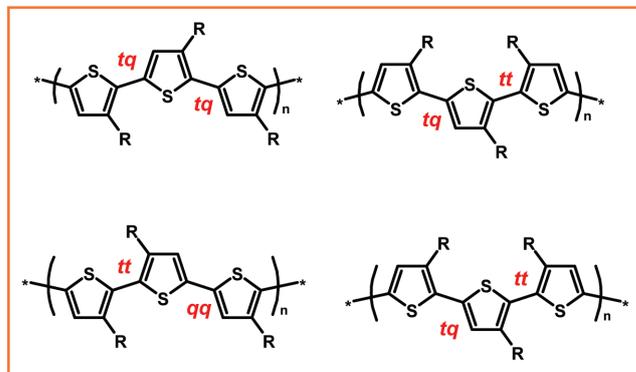


Figure 9 - Différents enchainements des unités de répétition de poly(3-alkylthiophènes) (tq : tête à queue ; tt : tête à tête ; qq : queue à queue).

permettant l'ajustement de propriétés optiques (cf. partie sur les dispositifs électrochromes).

Pour conclure, il est utile de noter que la nature du PCE, les propriétés requises ainsi que la morphologie recherchée vont conditionner le choix de la voie de synthèse du PCE (film mince, systèmes multicouches, mode de dépôt, etc.).

Nous allons présenter maintenant les applications découlant de l'utilisation dynamique des processus redox caractéristiques des PCE : stockage de l'énergie (supercondensateurs/batteries), conversion électromécanique (actionneurs) et changement des propriétés optiques (électrochromisme).

## Stockage électrochimique de l'énergie

Le processus de dopage/dédopage des PCE est essentiel pour comprendre le fonctionnement de dispositifs pour le stockage de l'énergie. Lors de l'oxydation d'un PCE (dopage  $p$ ) (figure 10), on observe à la fois un processus de type faradique (c'est-à-dire avec transfert électronique à l'interface électrode/polymère) et un processus de type capacitif du fait de la polarisation de l'électrode (stockage électrostatique des ions à l'interface polymère/solution). Une telle dualité faradique/capacitif range les polymères conducteurs dans la famille des matériaux pseudo-capacitifs comme certains oxydes métalliques. Cette aptitude à stocker et restituer des charges permet d'utiliser les polymères conducteurs comme matériaux pour le stockage de l'énergie dans les pseudo-supercondensateurs (SC) ou, dans une moindre mesure avec ces matériaux, dans les batteries (aspect non abordé dans cet article). Un supercondensateur est un système de stockage électrochimique de l'énergie [7] dont les performances définies à partir de l'énergie (de 4 à 10 Wh/kg) et de la puissance (de 3 à 40 kW/kg) se situent entre celles des accumulateurs et des condensateurs classiques. Un pseudo-supercondensateur est un supercondensateur dont au moins une des électrodes est faite à partir de matière pseudo-capacitive tels les PCE ou certains oxydes métalliques<sup>(1)</sup>.

Dans le cas des pseudo-supercondensateurs, l'énergie stockée  $E_m$  est directement liée à la capacitance massique  $C_m$  et à la tension  $\Delta V$  délivrable aux bornes du SC ( $E_m = \frac{1}{2} C_m \Delta U^2$ ).  $C_m$  (F/g) est exprimée par unité de masse de l'unité monomère et dépend de la nature de l'électrolyte utilisé. Quelques caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I selon la nature du PCE.

Ces valeurs théoriques des capacités massiques  $C_m$  sont plus élevées que celles de matériaux purement capacitifs comme les carbones activés (250 F/g en moyenne). Ces valeurs plus élevées s'expliquent par une contribution non négligeable de la composante faradique. En conséquence, l'énergie stockée par ce type de supercondensateur est plus

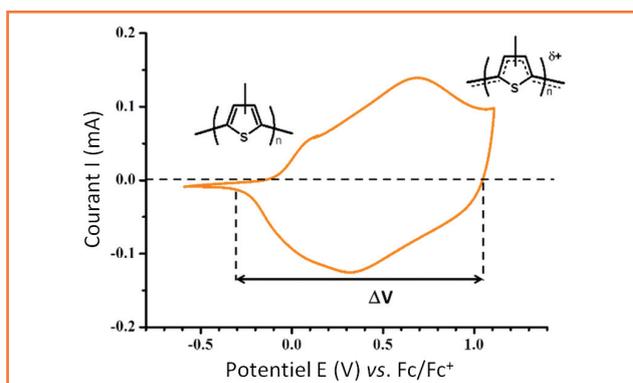


Figure 10 - Voltampérométrie cyclique du poly(3-méthylthiophène) lors de son dopage  $p$ .

à rapprocher de celle des batteries polymères. Il est clair que  $C_m$  sera d'autant plus faible que la masse molaire de l'unité de répétition du polymère sera plus élevée. Ainsi la diminution de  $C_m$  (et donc de l'énergie stockable) est très nette lorsqu'on passe du polythiophène à son homologue disubstitué le PEDOT. En pratique, les valeurs de  $C_m$  mesurées sont nettement plus faibles que les valeurs théoriques. Cet écart est dû notamment aux différentes morphologies adoptées par le PCE qui diffèrent suivant les conditions opératoires. Dans le cas du poly(3-méthylthiophène) (P3MT) qui est dans l'état actuel un PCE essentiel pour le stockage électrochimique, la valeur pratique de  $C_m$  est de 250 F/g avec pour électrolyte acétonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (ACN/TBABF<sub>4</sub>) alors que la valeur théorique est de 431 F/g. Le P3MT présente, dans ces conditions, une morphologie plutôt compacte, donc moins accessible aux ions, comme le montre la figure 11A, ce qui peut expliquer les écarts observés entre valeurs théorique et expérimentale. Pour augmenter l'énergie stockable, une des pistes consiste à augmenter  $\Delta U$  en utilisant un PCE dont le potentiel d'oxydation est plus élevé, ce qui est réalisable en introduisant un ou des substituants donneurs. Ainsi, le poly(3,4-diméthylthiophène) (PDMT) est un bon exemple : son potentiel de pic d'oxydation  $E_p^{ox}$  est de 1,2 V vs. ECS comparé à 0,9 V vs. ECS pour le polythiophène et 0,7 V vs. ECS pour le poly(3-méthylthiophène). Cette augmentation importante de  $E_p^{ox}$  est également liée à la forte torsion inter-cycle qui diminue significativement la délocalisation  $\pi$  sur la chaîne et abaisse la position de la HOMO. Malheureusement, la tenue au cyclage du PDMT est particulièrement faible (80 % de perte après seulement 50 cycles), ce qui limite son utilisation en tant que pseudo-supercondensateur. D'ailleurs, par rapport à d'autres matériaux de supercondensateur, la tenue au cyclage des SC à base de PCE reste limitée (en général

Tableau I - Quelques caractéristiques des pseudo-supercondensateurs selon la nature du PCE.

(a) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; (b) acétonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium 0,1 M ; (c) selon [8].

PCE	M (g/mol) de l'unité de répétition	Taux de dopage $\delta$	Milieu électrolytique	$C_m$ (F/g)	
				théoriques <sup>(c)</sup>	expérimentales <sup>(c)</sup>
Polyaniline	91	0,50	aqueux <sup>(a)</sup>	750	240
Polypyrrole	65	0,33	organique <sup>(b)</sup>	620	530
Polythiophène	82	0,33	organique <sup>(b)</sup>	485	110
Poly(3-méthylthiophène)	96	0,33	organique <sup>(b)</sup>	431	250
PEDOT	140	0,33	organique <sup>(b)</sup>	210	150

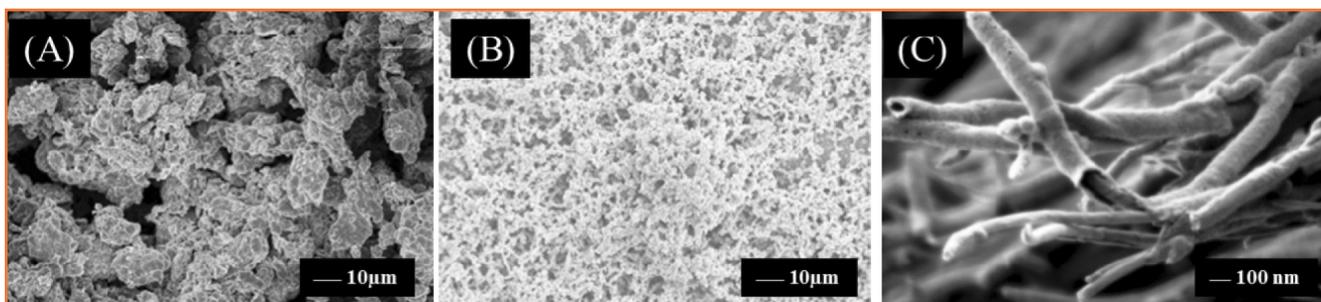


Figure 11 - Effet du liquide ionique et de nanostructure sur la morphologie du PCE. Exemple avec le P3MT électrosynthétisé (A) en milieu organique (ACN/TBAPF<sub>4</sub>), (B) dans EMITFSI pur, et (C) sur un tapis de nanotubes de carbone en milieu EMITFSI pur, d'après [11].

< 5 000 cycles en milieu organique pour la famille des polythiophènes), ce qui reste très inférieur à celle des SC utilisant le carbone activé (> 500 000 cycles).

Depuis quelques années, les recherches sur les matériaux de stockage électrochimique utilisant des PCE se focalisent vers l'utilisation d'électrolytes très stables et à large fenêtre électrochimique comme les liquides ioniques (LI). Malgré leur viscosité élevée (> 10 cP), ils ont prouvé leur intérêt pour augmenter la tenue au cyclage. Si l'on reprend le cas du PDMT, sa cyclabilité est multipliée par 40 en utilisant le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (EMITFSI) jouant à la fois le rôle d'électrolyte et de solvant par rapport à un électrolyte organique utilisant l'acétonitrile comme solvant. En plus de l'amélioration de la stabilité, on constate que les PCE synthétisés électrochimiquement dans un liquide ionique présentent une morphologie plus ouverte qui se prête mieux à une utilisation pour le stockage électrochimique comme l'indique la *figure 11B* avec le P3MT.

Enfin, de nombreuses études récentes impliquant des électrodes de SC associant un PCE à des nanomatériaux (nanotubes de carbone, graphène, nanoparticules d'oxydes ou de métal...) ont été décrites. Dans ce cas, ce n'est plus la nature du motif de répétition qui permet d'augmenter la capacité de stockage, mais la nanostructuration du PCE. Autour d'un matériau nanostructuré qui a un rôle de template, la polymérisation chimique ou électrochimique confère au PCE une structure 3D qui permet d'augmenter significativement la surface spécifique [9-10]. Ainsi, sur un même volume d'électrode, il y a plus de matière accessible à l'interface permettant d'augmenter  $C_m$  d'environ 40 %.

Les liquides ioniques et la nanostructuration de la matière active jouent un rôle majeur dans le développement de matériaux d'électrode toujours plus performants. À grande échelle, la baisse des coûts de synthèse de ces composés, leur fiabilisation et la prise en compte des aspects environnementaux (fin de vie, recyclage...) présentent une grande importance. Les polymères conducteurs électroniques semblent avoir beaucoup d'avenir dans ce domaine du fait du développement des appareils nomades, des objets communiquant et autonomes. Ceux-ci feront appel à des technologies de plus en plus miniaturisées pour réaliser des microbatteries ou des microsupercondensateurs de haute performance.

## Électrochimie et propriétés mécaniques : les actionneurs

Lors du processus redox, le mécanisme d'échange d'ions entre les chaînes de polymère et l'électrolyte induit également une augmentation ou une contraction de volume [12]. En exaltant cette propriété, il apparait possible de transformer cette

énergie électrique en travail mécanique. Cette utilisation des PCE constitue le domaine des actionneurs. Stimulables par application de faibles tensions électriques (< 2 V), ces matériaux ont rapidement été répertoriés comme des candidats prometteurs pour le développement de précurseurs de muscles artificiels. L'intérêt pour ces matériaux est d'autant plus fort qu'ils sont souvent considérés comme étant biomimétiques, transformant une énergie électrique en travail mécanique au travers d'une réaction chimique, tout comme les muscles biologiques. Il a de plus été démontré que le comportement inverse était également possible, transformant une perturbation mécanique en signal électrique mesurable et quantifiable. Cette fonction de capteur qui ne sera pas décrite par la suite peut permettre de conférer à ces dispositifs la combinaison des fonctions d'actionnement et sensibles similaires à la proprioception<sup>(2)</sup> de leurs homologues biologiques.

La variation de volume des PCE est essentiellement due aux mouvements d'ions et de molécules de solvant se produisant lors des échanges électroniques liés au processus de dopage/dédopage. Deux mécanismes réversibles peuvent intervenir afin d'expliquer ces variations de volumes du PCE et sont fonction de la taille et de la mobilité relative des deux ions de l'électrolyte (*figure 12*). Si la mobilité de l'anion est supérieure à celle du cation, le passage de la forme oxydée à la forme neutre conduira à une expulsion des anions, et donc à une contraction de volume. Dans le cas d'un anion volumineux et peu, voire non mobile (ex : ion dodécylbenzènesulfonate), celui-ci restera piégé au sein du film de PCE lors de sa synthèse, et le passage de la forme oxydée à la forme neutre impliquera l'incorporation de cations et une expansion

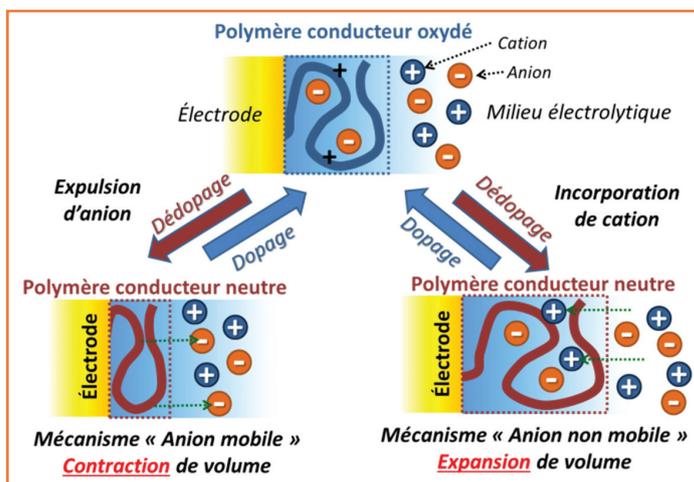


Figure 12 - Mécanisme de variation de volume d'un polymère conducteur électronique après dopage ou dédopage.

de volume. Ce phénomène réversible (anionique ou cationique) permet ainsi de contrôler le volume du matériau en fonction de son état d'oxydation. Enfin, il existe des cas intermédiaires, où les deux ions présentent des tailles similaires conduisant à une combinaison des deux mécanismes, simultanément ou successivement.

Par ailleurs, l'amplitude de cette variation de volume est également fonction de la densité de charge volumique maximale du film de PCE considéré. En effet, chaque variation de volume élémentaire étant associée à une réaction d'oxydo-réduction, plus la densité de charge au voisinage de l'électrode sera élevée, plus la variation de volume du PCE sera grande. Cette caractéristique est donc similaire à la problématique des pseudo-supercondensateurs. En conséquence, pour les applications d'actionneurs sont généralement privilégiés des PCE dont les unités de répétition présentent de faibles masses molaires, tels que le PPy, la PANI ou le PEDOT. Les déformations maximales de ces PCE sont généralement de l'ordre de 0,1 à 5 %, en fonction de la nature du PCE, de sa synthèse et de l'électrolyte utilisés.

La préparation des électrodes de PCE peut cependant être optimisée pour produire les rapports déformations/charge les plus élevés possibles. En combinant une lente électropolymérisation par voie galvanostatique, un électrolyte comportant des anions volumineux mais mobiles ( $C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ ) et une basse température (-20 °C), des auteurs ont obtenu des films autosupportés de PPy présentant des déformations linéaires d'environ 36 %, proches de celles des muscles biologiques. Malheureusement, ces déformations se sont avérées peu stables au cyclage du fait du fluage entre les chaînes et de réactions de réticulation difficiles à éviter lors des réactions redox *via* les positions 3 et 4 des unités pyrrole. Par ailleurs, dans le cas de ces films autosupportés, l'obtention d'un actionnement impose que le film soit immergé dans une solution électrolytique et stimulé au travers d'un dispositif à trois électrodes.

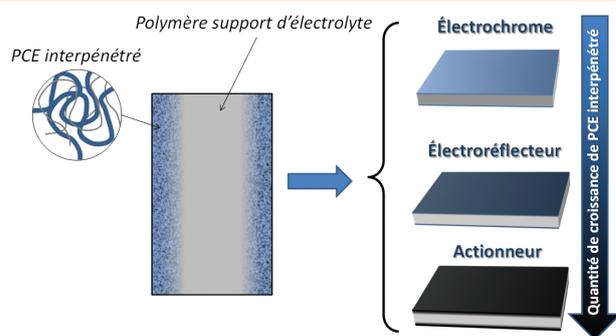
Le fonctionnement à l'air libre de ces dispositifs peut être obtenu par l'élaboration de dispositifs tricouches, selon un principe identique aux supercondensateurs et aux dispositifs électrochromes, à la différence que ce sont les variations de volume qui seront recherchées. Dans cette configuration, l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes de PCE conduira simultanément au dopage de l'une et au dédopage de l'autre. Ces processus s'accompagnent d'échanges ioniques avec une membrane centrale flexible servant de réservoir d'ions. Ici, aucun collecteur de courant additionnel n'est présent le long du dispositif afin de laisser les déformations se produire librement. Le PCE joue donc à la fois ce rôle et celui de matériau actif. Les variations de volume opposées des électrodes conduisent ainsi à l'apparition d'une contrainte de cisaillement dans l'épaisseur du matériau, et donc à la génération d'une déformation en flexion du dispositif.

L'amélioration des durées de vie de ces actionneurs a bénéficié de plusieurs avancées telles que : (i) l'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolytes non volatils [13], permettant à ces dispositifs de fonctionner de manière durable à l'air libre voire sous vide ; (ii) l'interpénétration des électrodes de PCE dans la membrane centrale, de manière à résoudre les problèmes récurrents de délamination lors de l'actionnement [14] ; et (iii) le développement de membranes polymères spécifiques [15]. En effet, la chimie macromoléculaire portant sur la membrane polymère jouant le rôle de réservoir d'ions s'est avérée être un outil de choix dans l'amélioration de ces dispositifs. Dans les systèmes

électrochimiques classiques, les propriétés mécaniques de la membrane passent au second plan et ce sont principalement des conductivités élevées qui sont recherchées. Dans le cas des actionneurs, les propriétés mécaniques de la couche électrolytique deviennent un élément déterminant des performances, de la stabilité et de l'intégration des dispositifs. La chimie des polymères a permis de développer des membranes spécifiques, combinant à la fois de hautes valeurs de conductivités ioniques et des propriétés mécaniques proches de celles des élastomères. Une telle combinaison a pu être réalisée par la synthèse d'architectures de type réseaux interpénétrés de polymères (RIP), en enchevêtrant à l'échelle nanométrique deux matériaux aux propriétés complémentaires, une phase assurant la conduction des ions et la seconde gouvernant les propriétés mécaniques finales (voir encadré 2). Par cette approche, des actionneurs stables, performants et robustes ont pu être obtenus et même intégrés dans des applications de vision ou de capteurs tactiles biomimétiques [16-17].

### Encadré 2

#### Réseaux interpénétrés de polymères conducteurs (RIPC)



Une approche originale et versatile pour développer des matériaux électroactifs à base de polymère conducteur électronique (PCE) a été proposée au début des années 2000 par le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPI). L'architecture proposée repose sur l'interpénétration des électrodes de PCE au sein d'un polymère support d'électrolyte, jouant le rôle de membrane conductrice ionique et contribuant largement aux propriétés mécaniques de l'ensemble. Le PCE ainsi enchevêtré dans cette matrice « hôte » voit sa concentration décroître des faces extérieures vers l'intérieur de la membrane. À condition de savoir éviter une percolation de ces électrodes dans l'épaisseur et l'apparition de court-circuit, une telle architecture « pseudo-tricouche » permet (i) de mimer une configuration tricouche classique tout en résolvant d'emblée tout problème de délamination, (ii) d'augmenter l'interface électrode/membrane et ainsi faciliter les échanges ioniques, et (iii) de protéger le PCE du milieu extérieur du fait de son interpénétration dans la membrane. Outre le fait que ces architectures sont similaires à celles de supercondensateurs, un aspect intéressant repose également sur le fait d'exacerber une propriété du PCE plutôt qu'une autre. Ceci est réalisable en modifiant la concentration du PCE présente dans le matériau, ou, plus précisément, dans l'électrode. Pour des concentrations faibles, le matériau est coloré mais reste transparent et présente des propriétés électrochromes en transmission. Toutefois, la faible conductivité des électrodes nécessite toujours la présence d'un collecteur de courant. Pour des taux supérieurs, les électrodes deviennent suffisamment conductrices pour s'affranchir d'un collecteur. Ces matériaux autosupportés deviennent opaques dans le visible et présentent alors d'excellentes propriétés électrorélectrices. Enfin, pour des taux encore supérieurs, ce sont les variations de volume du PCE qui prédominent, conduisant à l'obtention d'actionneurs.

Un autre aspect est lié à la vitesse de déformation de ces matériaux, lente par nature ( $< 1$  Hz) puisque dépendant de la vitesse de diffusion des ions. En effet, comme mentionné précédemment, ces dispositifs présentent un comportement de type pseudo-supercondensateur. En conséquence, leur temps de réponse est lié à la constante de temps RC du système. En diminuant drastiquement l'épaisseur du dispositif final (de 250 à 12  $\mu\text{m}$ ), on peut diminuer à la fois la distance entre les électrodes (et ainsi la résistance ionique) et l'épaisseur des électrodes (et ainsi leur capacité C). Par ailleurs, ces matériaux ont pu être microdimensionnés en utilisant des technologies des microsystèmes, telles que la photolithographie et la gravure ionique réactive. La fréquence de résonance de ces micropoutres étant inversement proportionnelle au carré de leur longueur, il devient possible d'observer des amplifications de déformations à des fréquences aussi élevées que 940 Hz [18]. Enfin, le potentiel effectif, réellement perçu aux bornes du dispositif, est également dépendant de cette constante de temps RC. En augmentant de 2 à 4 V le potentiel appliqué  $\Delta E_{\text{app}}$  (figure 13) et ainsi le potentiel effectif  $\Delta E_{\text{eff}} (= \Delta E_{\text{app}}(1 - \exp(-t/RC))$ , il devient possible d'obtenir un actionnement ionique de grande amplitude à ces mêmes fréquences. Cependant, à de telles vitesses de déformation, les processus faradiques ne sont probablement plus impliqués, et seul le caractère capacitif semble être la force motrice de leur fonctionnement.

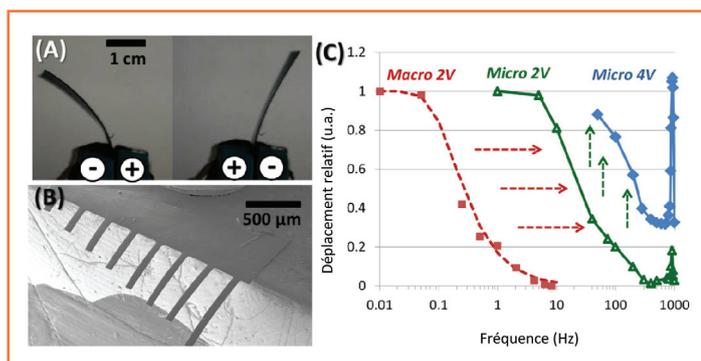


Figure 13 - Photographie d'un actionneur « macro » (A) et image de microscopie électronique à balayage d'un actionneur « micro » (B). (C) Leur déplacement relatif en fonction de la fréquence de stimulation et de la tension appliquée.

Ce type d'approche permet en outre d'adapter à façon la géométrie de ces matériaux (géométrie planaire, tubulaire, fibrillaire) et il devient possible de développer des actionneurs présentant selon le cas des déformations linéaires à l'air libre, des prototypes de cathéters électrocontrôlables ou des tapis microporeux à porosité électriquement contrôlable [19-20].

Si l'un des objectifs emblématiques reste, en robotique, l'obtention d'actionneurs linéaires mimant au mieux le muscle biologique, il est probable que les actionneurs polymères, en particulier à base de PCE, trouveront leurs applications à l'échelle micro. En effet, ces matériaux souples, légers et miniaturisables n'ont à ce jour pas de concurrents directs et devraient faire émerger prochainement de nouvelles possibilités en micromanipulation d'objets ou de cellules biologiques. La microfluidique, domaine de la mécanique des fluides à l'échelle micrométrique, pourrait également tirer profit de ces nouveaux matériaux actifs pour l'élaboration de micropompes ou microvannes dans des dispositifs de diagnostic médicaux.

## Électrochimie et propriétés optiques : électrochromisme

Au cours du processus de dopage/dédopage, une modification de structure chimique d'un film mince de PCE intervient également, induisant un changement de couleur généralement réversible et persistant ; ce phénomène constitue l'électrochromisme. Il est connu pour de nombreux matériaux, notamment des oxydes inorganiques tels que l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . On utilise ce phénomène pour fabriquer des dispositifs électrochromes multicouches pouvant fonctionner aussi bien en transmission (vitrage électrochrome dans le bâtiment ou l'automobile, lunetterie...) qu'en réflexion (rétroviseur, affichage tête-haute...). L'un des principaux intérêts des PCE par rapport aux autres matériaux dotés de propriétés électrochromes réside dans l'extrême variété de la palette de couleurs accessibles. Ceci est dû à la grande diversité des structures conjuguées synthétisables [21]. La figure 14 représente les modifications structurales engendrées par un dopage  $p$  susceptible de conduire successivement à un polaron (cation radical) et à un bipolaron (dication), ainsi que les modifications concomitantes des spectres d'absorption optiques. Les couleurs résultantes sont dépendantes de la structure conjuguée et conditionnées par la valeur du bandgap ( $E_g$ ) du polymère (figure 14).

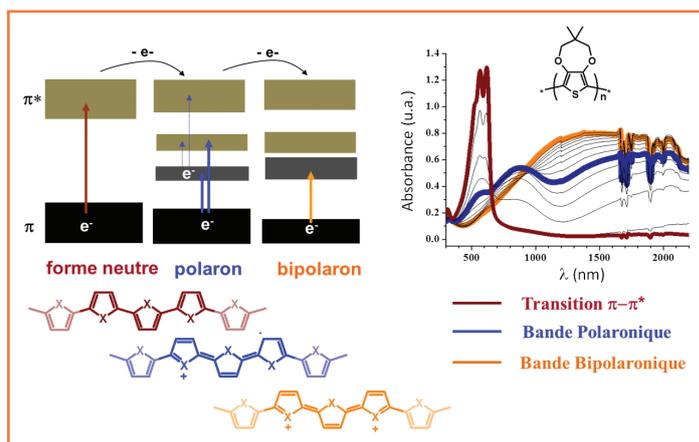


Figure 14 - Représentation des états neutre, polaronique (cation-radical) et bipolaronique (dication) d'un polymère conjugué (à gauche) et spectroélectrochimie d'un dérivé du poly(3,4-propylènedioxythiophène) (à droite).

Ainsi, si  $E_g$  est inférieur à 2 eV, le polymère est coloré dans sa forme non dopée car la transition  $\pi-\pi^*$  se situe dans le domaine visible, alors qu'à l'état dopé, les bandes polaroniques et bipolaroniques interviennent dans le proche IR. Le polymère est alors cathodiquement coloré, ce qui signifie aussi qu'il est incolore à l'état oxydé. Parmi les polymères de cette nature, on peut citer le PEDOT et ses dérivés.

Dans le cas où  $E_g$  est supérieur à 3 eV, le polymère est coloré dans sa forme dopée car ce sont les bandes polaroniques qui absorbent dans le visible. Il est incolore dans sa forme non dopée, la transition  $\pi-\pi^*$  absorbant dans l'ultraviolet. Le polycarbazole et ses dérivés sont une des familles les plus typiques de polymères anodiquement colorés.

Comme une majorité de PCE possède un  $E_g$  compris entre 2 et 3 eV, ils sont colorés différemment à l'état dopé et à l'état non dopé. C'est le cas du polypyrrole, du polythiophène et de leurs dérivés, pour ne citer que les plus usuels. La nature et la position d'un ou de plusieurs substituants

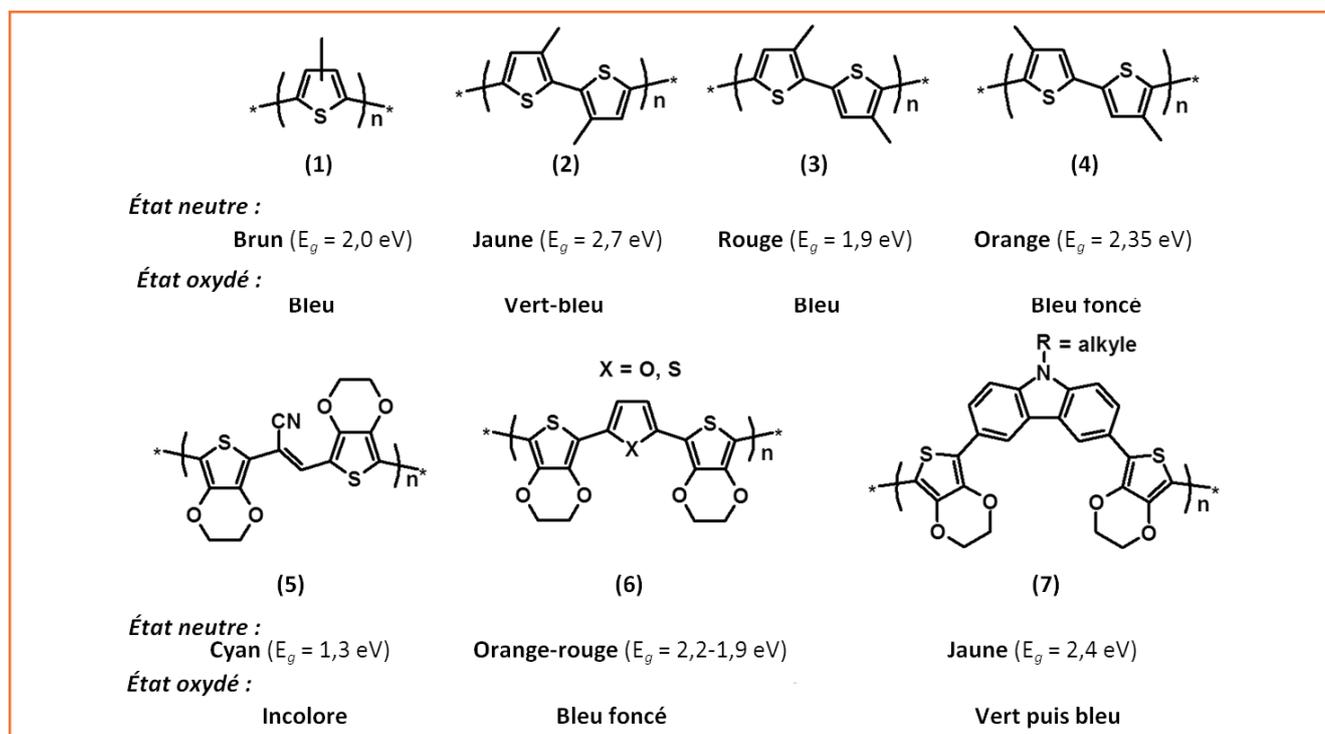


Figure 15 - En haut : couleur de la forme neutre et oxydée de polythiophènes selon le nombre et la position du substituant méthyle. En bas : variation de la couleur de copolymères conjugués selon la nature du motif central sur l'unité de répétition.

sur un motif donné ont une influence marquée sur les colorations obtenues (figure 15 haut). Par exemple, on constate bien à l'état neutre les modifications de couleur *via* celles du bandgap, résultant de la présence d'un ou deux substituants méthyle sur une unité thiophène entraînant un effet de torsion dans la chaîne de polymère. La structure du poly(3-méthylthiophène) désordonnée (1) possède une couleur brune à l'état neutre résultant de la superposition des couleurs des autres structures plus ordonnées (2) (3) et (4).

Pour modifier la couleur d'un système conjugué, on peut également synthétiser des copolymères alternés de type  $-(\Pi-\Pi'-\Pi)_n-$  (figure 15 bas). Cette approche est extrêmement intéressante car on peut jouer aussi bien sur la nature de  $\Pi$  et de  $\Pi'$  que sur le caractère donneur ou accepteur du ou des substituants fixés sur  $\Pi$  et/ou  $\Pi'$ . Par exemple, on voit figure 15 (bas) que pour un même motif  $\Pi$ , l'EDOT, la variation du motif  $\Pi'$  modifie de manière importante le bandgap ainsi que la couleur du matériau. La couleur de l'état neutre tend vers le cyan au fur et à mesure que la valeur du bandgap diminue, ce qui se produit lorsque l'effet électroattracteur du motif  $\Pi'$  augmente. C'est le cas du polymère (5) ( $E_g = 1,3$  eV) dont le motif de répétition est non seulement un copolymère alterné  $\Pi-\Pi'-\Pi$  mais également du type donneur-accepteur-donneur DAD (donneur D = EDOT et accepteur A = cyanovinylène). Ce polymère est alors cyan à l'état neutre et son spectre d'absorption possède une bande de transfert de charge vers 700-750 nm. Notons que le copolymère (7) est le seul des trois copolymères indiqués à s'oxyder en deux étapes, ce qui explique qu'à l'état oxydé il présente deux changements de couleur.

Il est ainsi possible d'ajuster et de contrôler au mieux la couleur visée grâce à une chimie bien maîtrisée. Cette approche s'est avérée particulièrement intéressante dans le cas de la couleur cyan. Le choix des unités D et A ainsi que celui des substituants a été orienté grâce à une étude de modélisation et a permis d'ajuster au mieux le spectre

d'absorption du polymère à celui de la couleur cyan. La figure 16 permet de constater que selon que R2 est un substituant donneur (comme  $-\text{OCH}_3$ ) ou accepteur (tel que  $-\text{CN}$ ), la couleur obtenue s'éloigne du cyan recherché : on obtient soit du bleu, soit du vert. Au contraire, lorsque le substituant a un effet plutôt neutre ( $\text{R}_2 = -\text{H}$  ou  $-\text{F}$ ), alors on se rapproche plus du cyan.

Expérimentalement, pour observer le changement de couleur d'un PCE, le film est déposé en couche mince sur un support transparent conducteur qui va servir de collecteur de courant. Le support le plus usuel est constitué par un verre recouvert d'un oxyde d'étain dopé à l'indium (verre ITO). Les méthodes de dépôt les plus commodes (enduction centrifuge, pulvérisation...) impliquent que le PCE soit soluble. Rappelons que c'est en introduisant des substituants de type chaîne aliphatique que l'existence d'interactions avec des solvants peu polaires favorise cette solubilité. En introduisant l'électrode recouverte de PCE dans un dispositif à deux électrodes et en appliquant un potentiel permettant à la réaction redox de se produire, le changement de couleur réversible est observable.

En pratique, si de nombreux prototypes à base de PCE ont été décrits (fenêtres dans le bâtiment, rétroviseurs jour/nuit, affichage tête-haute sur les pare-brises de véhicules, verres de lunettes...), aucun ne semble avoir encore conduit à ce jour au développement de dispositifs commerciaux.

Lorsque les PCE sont élaborés sous forme de films épais, ils présentent également d'intéressantes propriétés optiques dans l'IR. Totalement opaques dans l'IR, les films épais de PCE commutent d'un état peu réflecteur à réflecteur lors du processus de dopage [22]. Ainsi, des dispositifs à réflectivité IR variable ont été conçus et ont démontré leur potentialité dans le domaine spatial pour la régulation thermique à l'intérieur des satellites artificiels [23], mais ils peuvent aussi constituer des matériaux adaptatifs d'intérêt pour le camouflage ou la furtivité.

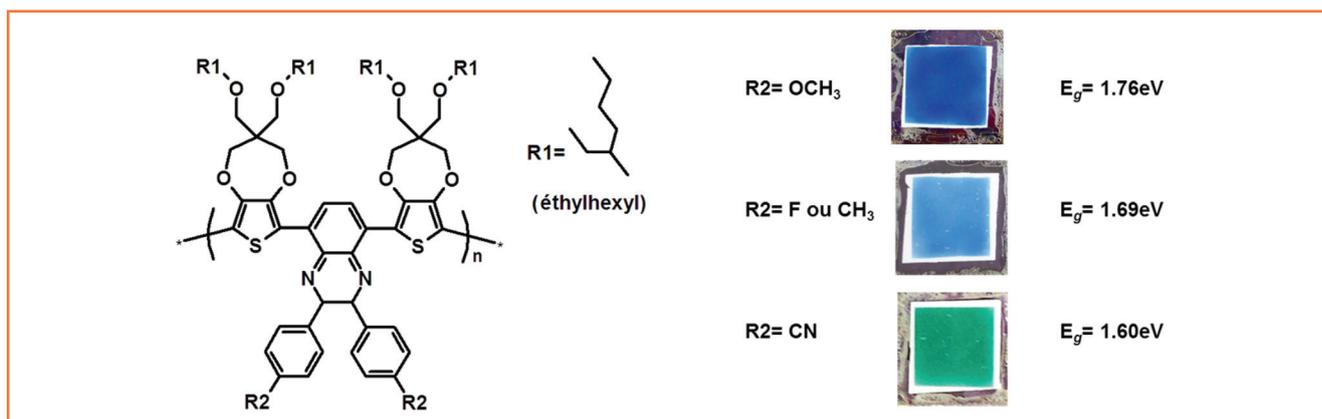


Figure 16 - À gauche : structures poly(D-A-D) d'une série de copolymères synthétisés avec D = un dérivé du propylènedioxythiophène et A = un groupement arylquinoxaline substitué par trois groupements R2 différents. À droite : rendu colorimétrique des copolymères déposés sur une membrane blanche en fonction de l'effet électronique de R2.

## Conclusions

Les polymères conducteurs électroniques sont des macromolécules conjuguées qui, dans leur état dopé, conduisent l'électricité. Plusieurs propriétés (conductivité, volume, absorption optique...) changent drastiquement selon leur état de dopage (ou d'oxydation). Pour optimiser ces propriétés et leurs changements, la chimie joue un rôle particulièrement important. Dès lors que l'on tend vers les propriétés visées, le PCE peut être incorporé dans un dispositif actif pour stocker l'énergie, pour provoquer des effets d'actionnement ou des changements électrochromes. On peut noter qu'il n'est pas, en général, nécessaire de maintenir l'apport en énergie pour que le dispositif conserve sa propriété dans l'état d'oxydation considéré. En d'autres termes, ces dispositifs ne consomment de l'énergie que lors des commutations. Ces dispositifs sont eux-mêmes optimisables grâce à la nature des autres constituants utilisés. Ainsi l'emploi d'un liquide ionique à la place d'un électrolyte aqueux ou organique améliore significativement les performances de fonctionnement des dispositifs. En outre, le choix d'une membrane présentant des propriétés mécaniques adaptées (nécessairement souple et flexible pour un actionneur, rigide ou flexible pour les dispositifs électrochromes selon les applications) ainsi que les conceptions ioniques les plus élevées possibles conditionnent largement les performances des dispositifs. Nous avons illustré ces différents aspects par divers exemples permettant de considérer que si l'utilisation des PCE est déjà bien développée en optoélectronique, des progrès importants peuvent encore être réalisés grâce à la chimie et à l'électrochimie.

## Note et références

- (1) Voir [www.supercondensateur.com](http://www.supercondensateur.com)
- (2) La proprioception est la sensibilité aux informations sur les postures et les mouvements, venant des muscles et des articulations.
- [1] *Chimie macromoléculaire* (2 vol.), vol. 2, G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt (eds), Hermann, Paris, 1972.
- [2] Shirakawa H.J. *et al.*, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 16, p. 578.
- [3] *Electromechanically Active Polymers*, F. Carpi (ed.), Springer, 2016.
- [4] Winther-Jensen B., West K., Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers, *Macromolecules*, 2004, 37, p. 4538.
- [5] Yamaura M., Hagiwara T., Iwata K., Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: counter ion effect, *Synth. Met.*, 1988, 26, p. 209.
- [6] McCullough R.D., The chemistry of conducting polythiophenes, *Adv. Mater.*, 1998, 10, p. 93.
- [7] Gonzalez A., Goikolea E., Barrena J.A., Mysyk R., Review on supercapacitors: technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, 58, p. 1189.

- [8] Snook G.A., Kao P., Best A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, 196, p. 1.
- [9] Hughes M. *et al.*, Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole, *Chem. Mater.*, 2002, 28, p. 1610.
- [10] Nyström G. *et al.*, Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Lett.*, 2009, 9, p. 3635.
- [11] Lagoutte S., Aubert P.-H., Pinault M., Tran-Van F., Mayne-L'Hermite M., Chevrot C., Poly(3-methylthiophene)/vertically aligned multi-walled carbon nanotubes: electrochemical synthesis, characterizations and electrochemical storage properties in ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2014, 130, p. 754.
- [12] Smela E., Conjugated polymer actuators for biomedical applications, *Adv. Mater.*, 2003, 15, p. 481.
- [13] Ding J. *et al.*, Use of ionic liquids as electrolytes in electromechanical actuator systems based on inherently conducting polymers, *Chem. Mater.*, 2003, 15, p. 2392.
- [14] Vidal F., Plesse C., Teyssié D., Chevrot C., Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator, *Synth. Met.*, 2004, 142, p. 287.
- [15] Goujon L.J., Khaldi A., Maziz A., Nguyen G.T.M., Aubert P., Chevrot C., Teyssié D., Flexible solid polymer electrolytes based on nitrile butadiene rubber/poly(ethylene oxide) interpenetrating polymer networks containing either LITFSI or EMITFSI, *Macromolecules*, 2011, p. 9683.
- [16] Festin N., Plesse C., Chevrot C., Teyssié D., Pirim P., Vidal F., Conducting IPN actuators for biomimetic vision system, in *The International Society for Optical Engineering, Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 2011, p. 79760K.
- [17] Festin N., Plesse C., Pirim P., Chevrot C., Vidal F., Conducting IPN actuator/sensor for biomimetic vibrissa system, *Proc. SPIE Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2014*, 2014, p. 90562A.
- [18] Maziz A., Plesse C., Soyer C., Chevrot C., Teyssié D., Cattani E., Vidal F., Demonstrating kHz frequency actuation for conducting polymer microactuators, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, p. 4851.
- [19] Kerr-Phillips T.E., Woehling V., Agniel R., Nguyen G.T.M., Vidal F., Kilmartin P., Plesse C., Travas-Sejdic J., Electrospun rubber fibre mats with electrochemically controllable pore sizes, *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, p. 4249.
- [20] Farajollahi M., Woehling V., Plesse C., Nguyen G.T.M., Vidal F., Sassani F., Yang V.X.D., Madden J.D.W., Self-contained tubular bending actuator driven by conducting polymers, *Sens. Actuators A Phys.*, 2016, 249, p. 45.
- [21] Beaujuge P.M., Reynolds J.R., Color control in  $\pi$ -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices, *Chem. Rev.*, 2010, 110, p. 268.
- [22] Lee K. *et al.*, Infrared reflectance of polypyrrole: "metal" with a gap in the spectrum of charged excitations, *Synth. Met.*, 1995, 68, p. 287.
- [23] Teissier A., Dudon J.-P., Aubert P.-H., Vidal F., Remailly S., Crouzet J., Chevrot C., Feasibility of conducting semi-IPN with variable electro-emissivity: a promising way for spacecraft thermal control, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 99, p. 116.



**Pierre-Henri Aubert** est professeur, **Cédric Plesse**, maître de conférence, **Frédéric Vidal**, professeur, directeur du LPPI, et **Claude Chevrot** (*auteur correspondant*), professeur émérite et directeur honoraire, au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise\*.

\* LPPI, EA 2528, Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville-sur-Oise, F-95031 Cergy-Pontoise Cedex.  
Courriel : [claudc.chevrot@u-cergy.fr](mailto:claudc.chevrot@u-cergy.fr)