

Titre: Stabilité du PEDOT:PSS sous l'application de potentiels élevés dans divers environnements (sec, aqueux et non aqueux) pour une application potentielle en électroporation
Title:

Auteur: Claudine Mawe Noussi
Author:

Date: 2025

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Mawe Noussi, C. (2025). Stabilité du PEDOT:PSS sous l'application de potentiels élevés dans divers environnements (sec, aqueux et non aqueux) pour une application potentielle en électroporation [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/64935/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/64935/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Fabio Cicoira
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Stabilité du PEDOT:PSS sous l'application de potentiels élevés dans divers environnements (sec, aqueux et non aqueux) pour une application potentielle en électroporation

CLAUDINE MAWE NOUSSI

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Avril 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Stabilité du PEDOT:PSS sous l'application de potentiels élevés dans divers environnements (sec, aqueux et non aqueux) pour une application potentielle en électroporation

présenté par **Claudine MAWE NOUSSI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Julian SELF, président

Fabio CICOIRA, membre et directeur de recherche

Michele AMATO, membre

DÉDICACE

À mes parents

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier de tout mon cœur notre seigneur Jésus-Christ pour l'aide et la sagesse qu'il m'a accordées tout au long de la rédaction de ce mémoire. Merci pour la clarté d'esprit et la persévérance.

Je tiens, par la même occasion, à exprimer ma sincère reconnaissance et mon profond respect à mon directeur de recherche, le professeur Fabio Cicoira du département de génie chimique, pour m'avoir donné l'opportunité de rejoindre son groupe de recherche. Par son soutien, sa disponibilité, ses conseils et son encadrement bienveillant, j'ai pu mener à bien ce projet.

Je souhaite également exprimer toute mon affection et ma gratitude à deux membres exceptionnels de notre groupe de recherche, Jiaxin Fan, postdoctorante, et Kathel Cindy Dongnang Ngoula, doctorante en ingénierie biomédicale. Votre patience, votre soutien indéfectible et votre aide précieuse ont été d'une valeur inestimable tout au long de la réalisation de mon projet. Vous m'avez formée à l'utilisation de plusieurs appareils utiles en électronique organique, appris non seulement des méthodes de recherche essentielles en électrochimie mais vous m'avez également donné l'espoir et la confiance nécessaires pour progresser. Votre contribution a été essentielle à la réussite de mon travail, et sans vous, je n'aurais pas atteint ce stade. Je vous en suis profondément reconnaissante, et l'amour que je vous porte vas au-delà de ce que vous pouvez imaginer. Un grand merci également à Meijing Wang, doctorante et membre de notre groupe de recherche, pour sa précieuse collaboration lors d'une mesure expérimentale.

Je tiens à remercier chaleureusement mon petit ami Gédéon Kamga, pour son amour, son soutien inébranlable et sa patience tout au long de cette aventure. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir encouragée dans les moments de doute et de m'avoir apporté la sérénité nécessaire pour avancer dans ce projet. Ta présence a été une source de force et d'inspiration.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma cousine Charleine Nomba et son époux, ainsi qu'à mon oncle Carel Njike et son épouse, pour leur accueil chaleureux dans ce nouveau pays pour moi qu'est le Canada. Grâce à vous, je n'ai jamais cessé de me sentir entourée comme au sein d'une famille. Vos précieux conseils, votre bienveillance et votre soutien ont été essentiels à mon intégration et à mon épanouissement.

Un immense merci également à mon frère Dérick Dimeffo, pour son soutien indéfectible et ses encouragements tout au long de ce parcours. Ta présence rassurante, tes conseils avisés, ton écoute attentive et ta bonne humeur contagieuse ont été des piliers qui m'ont permis de rester motivée, même dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes amis, en particulier à Manuela Sandra Momo, Olivia Gamgo, Vanella Mbakop, Patricia Talotsing, Chrysler Djogap, Jeff Fritz Tsidie, Duplex Fométio, Alain Serge Mboutieu, Jacquin Fodjo, Lyna Djogap, Kana Kitio, Fred Nono, Laure Siemou et Vanessa Djoum. Merci de m'avoir encouragée et soutenue durant les moments difficiles de ma vie, et pour tous les merveilleux moments que nous avons partagés ensemble. Votre enthousiasme à toujours m'aider et à me motiver a été précieux.

RÉSUMÉ

Les polymères conducteurs (PCs) sont une classe passionnante de matériaux électroniques organiques, qui ont suscité un intérêt croissant dans les domaines de la bioélectronique et de leurs applications biomédicales. Leurs caractéristiques uniques telles que la conductivité mixte ionique-électronique ainsi qu'une bonne biocompatibilité en font des candidats privilégiés pour un conduit efficace entre les mondes de l'électronique et de la biologie [1]. Un exemple de polymère conducteur est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) en abrégé PEDOT:PSS. Sous de faibles tensions $<1V$, le PEDOT:PSS peut accumuler et libérer des charges électriques de manière réversible sans entrer dans des processus de réaction redox (réduction et oxydation), ce qui assure sa stabilité. Cependant, les performances du PEDOT:PSS sous hautes tensions sont encore peu explorées. Notre étude s'est donc concentrée sur la stabilité électrique et électrochimique des électrodes de PEDOT:PSS sous fortes tensions et dans différents milieux (sec, aqueux (PBS (Solution tampon de phosphate)) et non aqueux (liquide ionique (CYPHOS IL106))). Dans le cadre d'une utilisation des électrodes de PEDOT:PSS en l'électroporation, où l'application de champs électriques pulsés augmente la perméabilité des membranes cellulaires et des tissus par la formation temporaire de pores, la stabilité du matériau est cruciale. Après application de hauts potentiels sur les électrodes de PEDOT:PSS fabriquées par impression directe et dans divers environnements, les résultats ont montré que le PEDOT:PSS reste stable jusqu'à 20V dans un environnement sec, avec une linéarité courant-tension et sans dégradation apparente, ce qui le rend prometteur pour des applications sous haute tension. En milieu aqueux (PBS), la stabilité électrique du PEDOT:PSS est limitée à des tensions inférieures à 1,5V en raison de la baisse de courant due à la présence d'eau contenue dans le PBS. En présence de liquide ionique (CYPHOS IL106), les électrodes de PEDOT:PSS supportent des tensions jusqu'à 5V, mais des fluctuations se produisent au-delà de 10V. Les tests d'impulsions électriques ont révélé qu'une impulsion très courte (0,1ms) ne permettait pas d'évaluer la stabilité du matériau, tandis que des impulsions de durée de pulsation moyenne (20ms à 100ms) favorisaient la stabilité du PEDOT:PSS pour des applications pulsées, avec des tensions inférieures à 2V en présence de PBS et inférieures à 10V en présence de liquide ionique. En revanche, des impulsions plus longues (1s) entraînaient une dégradation du matériau à ces mêmes tensions. La voltammétrie cyclique a également été utilisée pour évaluer la stabilité électrochimique du PEDOT:PSS, révélant des phénomènes irréversibles à des potentiels élevés, en

particulier dans le PBS, avec une réduction notable du courant à 1,2V après chaque cycle, indiquant de ce fait une dégradation progressive du matériau. Dans le liquide ionique, cette dégradation apparaît dès 1,5V, dépassant la fenêtre de stabilité électrochimique du CYPHOS IL106. En somme cette étude apporte une compréhension approfondie des limites et des conditions optimales d'utilisation du PEDOT:PSS dans des contextes biomédicaux, notamment pour des technologies comme l'électroporation.

ABSTRACT

Conductive polymers (CPs) represent a fascinating category of organic electronic materials, garnering increasing attention in bioelectronics and biomedical applications. Their distinctive properties, including the ability to conduct both ions and electrons, as well as their excellent biocompatibility, position them as ideal mediators between the realms of electronics and biology » [1]. One example of a conductive polymer is poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate, abbreviated PEDOT:PSS. At low voltages <1V, PEDOT:PSS can accumulate and release electrical charges reversibly without entering into redox reaction processes (reduction and oxidation), which ensures its stability. However, the performance of PEDOT:PSS at high voltages has yet to be fully explored. Our study therefore focused on the electrical and electrochemical stability of PEDOT:PSS electrodes under high voltages and in different media (dry, aqueous (PBS (Phosphate Buffer Solution)) and non-aqueous (ionic liquid (CYPHOS IL106))). In the context of using PEDOT:PSS electrodes in electroporation, where the application of pulsed electric fields increases the permeability of cell and tissue membranes through the temporary formation of pores, the stability of the material is crucial. After applying high potentials to PEDOT:PSS electrodes fabricated by direct printing and in various environments, the results showed that PEDOT:PSS remains stable up to 20V in a dry environment, with current-voltage linearity and no apparent degradation, making it promising for high-voltage applications. In an aqueous environment (PBS), the electrical stability of PEDOT:PSS is limited to voltages below 1.5V due to the drop in current caused by the presence of water in the PBS. In the presence of ionic liquid (CYPHOS IL106), PEDOT:PSS electrodes withstand voltages up to 5V, but fluctuations appear above 10V. Electrical pulse tests revealed that a very short pulse (0.1ms) did not allow the stability of the material to be assessed, while medium pulse duration pulses (20ms to 100ms) favoured the stability of PEDOT:PSS for pulsed applications, with voltages of less than 2V in the presence of PBS and less than 10V in the presence of ionic liquid. On the other hand, longer pulses (1s) led to material degradation at these voltages. Cyclic voltammetry was also used to assess the electrochemical stability of PEDOT:PSS, revealing irreversible phenomena at high potentials, particularly in PBS, with a significant reduction in current to 1.2V after each cycle, indicating progressive degradation of the material. In ionic liquid, this degradation appears from 1.5V, exceeding the electrochemical stability window of CYPHOS IL106. All in all, this study provides

an in-depth understanding of the limits and optimum conditions for using PEDOT:PSS in biomedical contexts, particularly for technologies such as electroporation.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACE.....	iii
REMERCIEMENTS	iv
RESUME.....	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIERES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS	xvii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE.....	4
2.1 Généralités sur les polymères conducteurs (PCs).....	4
2.1.1 Mécanisme de conduction.....	4
2.1.2 Propriétés électriques	8
2.2 PEDOT:PSS.....	9
2.2.1 Dispersion du PEDOT:PSS.....	9
2.2.2 Propriétés du PEDOT:PSS	10
2.3 Électrolytes non aqueux et électrolytes aqueux.....	11
2.3.1 Électrolytes non aqueux : Liquides Ioniques	11
2.3.2 Électrolytes aqueux : Tampon phosphate salin	12
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES	14
3.1 Matériaux employés	14
3.2 Impression des électrodes de PEDOT:PSS	14
3.3 Caractérisation électrique des électrodes de PEDOT:PSS	15

3.3.1	Potentiels électriques constants	15
3.3.2	Potentiels électriques variables	16
3.3.3	Potentiels électriques pulsés	17
3.4	Caractérisation électrochimique des électrodes de PEDOT:PSS	18
CHAPITRE 4	RESULTATS ET DISCUSSION	20
4.1	Caractérisation électrique des électrodes de PEDOT:PSS	20
4.1.1	Mesure du courant à potentiels électriques constants	20
4.1.2	Mesure du courant à potentiels électriques variables	25
4.1.3	Mesure du courant à potentiels électriques pulsés	29
4.2	Voltammétrie cyclique (VC) des électrodes de PEDOT:PSS	42
CHAPITRE 5	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	47
RÉFÉRENCES.....		49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 : Paramètres de test considérés lors de l'application des potentiels électriques pulsés sur les électrodes de PEDOT:PSS imprimées	18
Tableau 4-1 : Pourcentage de variation du courant entre la première et la huitième pulsation, mesuré à 90 % de la durée de l'impulsion (1 s) pour chaque pulsation, en comparant les valeurs de courant de la première pulsation (I_{p1}) et de la huitième pulsation (I_{p8}) pour un même voltage.	32
Tableau 4-2 : Pourcentage de variation du courant obtenu à 30 % (I_{p1}) et 90 % (I_{p2}) de la durée d'impulsion (1s) à la première pulsation, pour une électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique ou PBS) sous des voltages respectifs de (10 V; 1,5 V) et 1,2 V.....	39

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Schéma des bandes d'énergie pour les isolants, semi-conducteurs et conducteurs, inspiré de [41].....	5
Figure 2-2 : Formation de bandes d'énergie dans un polymère π -conjugué (figure redessinée et modifiée d'après [43]).....	6
Figure 2-3: Transitions électroniques observées, a) neutre b) polaronique c) bipolaronique lors de l'oxydation d'un polymère conducteur, inspiré de [42].....	8
Figure 2-4 : Schéma simplifié illustrant l'étendue des conductivités électriques des différents types de polymères [50].....	9
Figure 2-5 : Structure chimique du PEDOT:PSS, sa formation de particules de gel colloïdal lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau et sa microstructure des films résultants avec des domaines riches en PSS (gris) et des domaines riches en PEDOT (en bleu). Reproduit avec la permission de la licence CC BY 4.0 en libre accès [54]	10
Figure 3-1 : Schéma du motif d'une électrode sur DipTrace (a) et d'une électrode imprimée par voltera nova (b). Les cercles de 10 mm de diamètre représentent les contacts d'Ag (520EJ) et les rectangles de 25mm de longueur par 1mm de largeur représentent le PEDOT:PSS (SV ₄)	15
Figure 3-2 : Électrode de PEDOT:PSS entre deux contacts d'argent connectée au SMU à l'aide de deux morceaux de ruban adhésif au cuivre. L'électrolyte (PBS ou liquide ionique) est maintenu sur le film de PEDOT:PSS grâce à une couche de PDMS.....	16
Figure 3-3 : Configuration expérimentale d'une électrode de PEDOT:PSS entre deux contacts d'argent connectée au SMU à l'aide de deux câbles coaxiaux. L'électrolyte (PBS ou liquide ionique) étant maintenu sur le film de PEDOT:PSS grâce à une couche de PDMS.....	17
Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour procéder à la voltammétrie cyclique avec le PEDOT:PSS comme électrode de travail, le Ag/AgCl comme électrode de référence et la platine comme électrode auxiliaire, dans une solution de PBS à (10 mM (40 mL)) ou de liquide ionique (>95 %, 30 mL).....	19

Figure 4-1 : Graphiques montrant l'évolution du courant en fonction du temps pour les trois électrodes de PEDOT:PSS (a, b et c) sans électrolyte (à sec), après application de tensions allant de [1V à 20V] pour l'électrode (a), [1V à 40V] pour l'électrode (b) et [1V à 21V] pour l'électrode (c) et dont les épaisseurs sont respectivement 900 nm, 1050 nm et 4000 nm. 21

Figure 4-2 : Graphiques de comparaison du comportement du courant en fonction du temps de la première électrode de PEDOT:PSS après application des voltages ((1V) pour (a) et 2V pour (b)) sans électrolyte (au sec) et avec électrolyte (PBS). 22

Figure 4-3 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps des trois électrodes de PEDOT : PSS (a, b, c), d'épaisseurs respectives (4300nm, 1900nm et 3400nm) avec électrolyte (PBS) après applications des voltages allant de [0,1V- 1,6V] pour la première électrode (a), [0,1V- 1,8V] pour la deuxième électrode (b) et [0,1V- 1,7V] pour la troisième électrode (c) 23

Figure 4-4 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps des trois électrodes de PEDOT:PSS (a, b, c), d'épaisseurs respectives (4000nm, 3600nm et 3300nm) avec électrolyte (liquide ionique) après applications des voltages allant de [1V- 25V] pour la première électrode (a), [1V- 30V] pour la deuxième électrode (b) et [0,5V- 30V] pour la troisième électrode (c). 24

Figure 4-5 : Graphique de comparaison du comportement du courant des trois électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec) après application de potentiels variables, balayées de [0V à 20V] en aller-retour. 26

Figure 4-6 : Graphiques de comportement du courant en fonction des voltages [a) 0V à 1V ; b) 0V à 1,2V ; c) 0V à 1,5V ; d) 0V à 1,6V ; e) 0V à 2V et f) 0V à 3V] de la première électrode de PEDOT:PSS dans un environnement avec électrolyte (PBS). 27

Figure 4-7 : Graphiques de l'évolution du courant en fonction des voltages a) [0V à 1V] et b) [0V à 20V] des 3 électrodes (ILio1, ILio2 et ILio3) de PEDOT:PSS avec électrolyte liquide ionique 28

Figure 4-8 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS sans électrolyte (à sec), avec 8 pulsations

monophasiques à différents voltages : a) 0,1V et b) 20V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence..... 29

Figure 4-9 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées d'électrode de PEDOT:PSS avec PBS, à 8 pulsations monophasiques pour des voltages différents : a) 0,1V et b) 2V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence30

Figure 4-10 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées d'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique), à 8 pulsations monophasiques pour des voltages différents : a) 0,1V et b) 10V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence 30

Figure 4-11 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS sans électrolyte (à sec), comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5 V pour (a et b), 1,5 V pour (c et d) et 10 V pour (e et f), avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence. 33

Figure 4-12 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec PBS, comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5V pour (a et b), 2V pour (c et d) et 10V pour (e et f), avec une 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence..... 35

Figure 4-13 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec liquide ionique, comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5V pour (a et b), 1,5V pour (c et d) et 10V pour (e et f), avec une 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence..... 36

Figure 4-14 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (PBS) de la première pulsation pour un voltage constant (1,2V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1ms, b) 20ms, c) 100ms) et 0,5Hz (d) 1s). 38

Figure 4-15 : Profils du courant et de voltage en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte non aqueux (liquide ionique) de la première pulsation pour un voltage constant (1,5V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1 ms, b) 20ms, c) 100ms) et 0,5Hz (d) 1s). 40

- Figure 4-16 : Profils du courant et de voltage en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique), à la première pulsation pour un voltage constant (10V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1ms, b) 20ms, c) 100ms) et 0,5Hz (d) 1s). 41
- Figure 4-17 : Voltammogrammes montrant l'évolution du courant (I en mA) en fonction du potentiel balayé [(a) -0,5V à 0,5V ; b) -1V à 1V et c) -1,2V à 1,2V], par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de travail en PEDOT:PSS, immergée dans une solution de PBS 10 mM (40 mL). 43
- Figure 4-18 : Voltammogrammes montrant l'évolution du courant (I en mA) en fonction du potentiel balayé [(a) -0,5V à 0,5V ; b) -1V à 1V ; c) -1,2V à 1,2V et d) -1,5V à 1,5V], par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de travail en PEDOT:PSS, immergée dans le liquide ionique (>95 %, 30 mL)... 45

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Ag	Argent
Ag/AgCl	Argent/chlorure d'argent
AlCl_4^-	Tétrachloroaluminate
BV	bande de valence π -
BC	bande de conduction π^* -
Br	Brome
BF_4^-	Tétrafluoroborate
CF_3SO_3^-	Triflate (ou trifluorométhanesulfonate)
CF_3CO_2^-	Trifluoroacétate
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
Cl	Chlore
CYPHOS IL106	Triisobutyl (méthyl) phosphonium tosylate
Cl^-	Ion Chlorure
CH_3CO_2^-	Acétate
Cs	Césium
Eg	Bande interdite
Ef	Niveau de Fermi
F	Fluor
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
I_m	Courant moyen
Im	Imidazolium
I	Iode
LI	Liquides ioniques

ILio	Courant en présence de liquide ionique
ILpbs	Courant en présence de PBS
K	Potassium
Li	Lithium
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
Na	Sodium
NaCl	Chlorure de sodium
Ox	Oxydant
PCs	Polymères conducteurs
PANI	Polyaniline
PPy	Polypyrrole
PTh	Polythiophène
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PS	Polystyrène
PSS	Poly(styrène-sulfonate)
Pt	Platine
Pol	Polymère
PA	trans-polyacétylène
Pyr	Pyridinium
PF ⁶⁻	Hexafluorophosphate
PBS	Solution tampon de phosphate
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
Red	Réducteur
SbF ⁶⁻	Hexafluoroantimonate

SMU	Unité de mesure et de source
SIW	Sel-dans-eau
VC	Voltammétrie cyclique
WIS	Eau-dans-sel

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

À la convergence de la biologie et de l'électronique, la bioélectronique explore les possibilités offertes par les matériaux conducteurs pour lier efficacement ces deux domaines [2]. Les matériaux utilisés en bioélectronique doivent allier conductivité et biocompatibilité, ce qui fait des polymères conducteurs (PCs) des candidats idéaux [3]. En plus d'être biocompatibles, ils offrent une souplesse mécanique et une conductivité ajustable [3]. Contrairement aux matériaux inorganiques rigides comme le silicium ou les métaux, ils peuvent être imprimés ou déposés sur des surfaces flexibles, facilitant ainsi le développement de dispositifs portables et implantables [3]. Parmi ces polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) – poly (styrène sulfonate), abrégé PEDOT:PSS, se distingue par sa simplicité d'utilisation et sa conductivité mixte, c'est-à-dire sa capacité à transporter à la fois des ions et des électrons [4]. Dans ce matériau, les cations issus du milieu environnant, qu'il s'agisse d'une solution électrolytique ou d'un fluide biologique, migrent au sein des domaines riches en PSS, tandis que les électrons se déplacent à travers le PEDOT, permettant ainsi une double conduction ionique et électronique qui favorise une interaction efficace entre les signaux biologiques et électroniques, un atout majeur pour les interfaces bioélectroniques [4-6]. De plus, il est soluble dans l'eau, ce qui facilite sa manipulation et son dépôt par des techniques d'impression, comme l'impression à jet d'encre ou l'impression directe par des systèmes comme la Voltera Nova [7]. L'une des méthodes prometteuses pour fabriquer des électrodes en PEDOT:PSS est l'impression à l'aide de la Voltera Nova, une imprimante permettant de déposer des couches minces de matériaux conducteurs avec une grande précision [8]. Cette approche est intéressante car elle offre une grande flexibilité dans la conception et la production des dispositifs, notamment pour des applications personnalisées ou de petite série comme des dispositifs électroniques imprimés, des dispositifs bioélectroniques, des circuits électroniques flexibles et des capteurs [3, 8]. Les techniques utilisées pour concevoir les électrodes comprennent l'enduction par centrifugation (spin-coating), l'impression par jet d'encre, la photolithographie et l'impression directe [9, 10]. Ces approches varient en termes de coût et de complexité, mais offrent la flexibilité nécessaire pour répondre à des applications spécifiques [10]. Par exemple, le spin-coating permet un contrôle uniforme de l'épaisseur du film, mais nécessite une quantité plus importante de solution du matériau, tandis que l'impression directe, comme avec le Voltera Nova, minimise le gaspillage du matériau [9, 10].

Divers aspects de la stabilité du PEDOT:PSS ont déjà été étudiés, notamment son utilisation en tant que revêtement marin [11], la stabilité d'électrodes d'or en fonction de l'épaisseur des films de PEDOT:PSS utilisés comme revêtement [12] et les modifications chimiques du PEDOT:PSS pour améliorer ses performances [13]. Cependant, l'exploration de la stabilité électrique et électrochimique du PEDOT:PSS lorsqu'il est utilisé comme électrode, en particulier sous l'application de hautes tensions, reste limitée. Ce point est crucial pour des applications où le PEDOT:PSS est exposé aux champs électriques élevés, comme dans le cadre de l'électroporation. L'électroporation est une technique permettant d'introduire des molécules (comme des médicaments, de l'ADN ou d'autres agents thérapeutiques) dans des cellules en appliquant des champs électriques pulsés d'amplitudes élevées et de courte durée [14]. Ces impulsions provoquent la formation temporaire de pores dans les membranes cellulaires, augmentant ainsi leur perméabilité [14]. Dans ce contexte, l'utilisation du PEDOT:PSS comme électrode pourrait offrir des avantages en termes de biocompatibilité et de conductivité mixte, mais il est crucial de comprendre comment ce matériau réagit aux tensions élevées dans différents environnements [1].

L'étude de la stabilité du PEDOT:PSS en présence d'électrolytes aqueux est particulièrement importante pour garantir ses performances et sa durabilité dans des applications biologiques, telles que l'électroporation. Les recherches sur l'utilisation du PEDOT:PSS dans l'électroporation sont encore relativement limitées, bien que quelques études aient montrées le potentiel de ce matériau pour interfacer des systèmes biologiques de manière efficace. En effet, les électrodes métalliques utilisées couramment pour la transmission de courant dans les fluides biologiques présentent des limites, notamment la génération de H^+ et OH^- par électrolyse de l'eau, ce qui peut affecter les biomolécules et provoquer des réactions adverses néfastes pour le système biologique en question [15]. Pour pallier à ces problèmes, les électrodes sont souvent modifiées avec des polymères conducteurs, comme le PEDOT:PSS (en recouvrant les électrodes métalliques de PEDOT:PSS ou en utilisant le PEDOT:PSS comme ancrage pour la liaison des électrodes avec des hydrogels), ce qui améliore l'interface électrode/électrolyte et réduit l'impédance [16, 17]. Son utilisation permet aussi de limiter la génération des radicaux libres intracellulaires, minimisant ainsi les dommages cellulaires [18]. Aux faibles tensions, environ 1V, en présence de PBS, le PEDOT:PSS présente un comportement capacitif idéal [19], mais ses performances sous fortes tensions (plus grand ou égal à 1V) et dans divers environnements (sec, aqueux, non aqueux) demeurent à être caractérisés. L'interaction du PEDOT:PSS avec des électrolytes non-aqueux, comme les liquides ioniques, lors

de l'application des hauts voltages est particulièrement intéressant, car cela permettrait de mieux comprendre la stabilité de ce matériau dans des milieux non aqueux en comparaison avec un milieu aqueux. La possibilité d'employer ce matériau pour l'électroporation ouvre également la voie aux dispositifs plus flexibles, moins invasifs et potentiellement plus efficaces pour la délivrance de médicaments ou d'ADN dans les cellules.

L'objectif de cette recherche est donc d'étudier la stabilité électrique et électrochimique du PEDOT:PSS sous l'application de hautes tensions, en particulier dans des environnements sans électrolyte (au sec) et avec électrolyte (aqueux, non aqueux). Cette étude permettra de déterminer dans quelles conditions le PEDOT:PSS peut être utilisé de manière efficace et durable comme électrode pour l'électroporation.

Ce mémoire débute, au chapitre 2, par une revue de littérature qui introduit d'abord les polymères conducteurs. Ce chapitre se poursuit par une présentation du PEDOT:PSS, le matériau choisi pour l'évaluation, dont les caractéristiques seront décrites. Le chapitre 3 est consacré à la section expérimentale, comprenant les impressions des électrodes, l'application des hautes tensions et les méthodes d'analyse. Le chapitre 4 présente les résultats obtenus, avec des discussions détaillées. Enfin, le chapitre 5 conclut par des recommandations pour les travaux futurs.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralités sur les polymères conducteurs (PCs)

Au cours des dernières décennies, les polymères conducteurs (PCs) ont fait l'objet d'une attention croissante en raison de leur fort potentiel en tant qu'alternatives à leurs homologues inorganiques, ce qui a conduit à d'importants efforts de recherche fondamentale et pratique [20]. À la fin des années 1970, de nombreux scientifiques considéraient que les PCs (ou « métaux synthétiques ») étaient intraitables et insolubles [20, 21]. Depuis la découverte du polyacétylène en 1977 par Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid et Alan Heeger, divers PCs importants ont été étudiés en permanence, notamment le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh), le trans-polyacétylène, le poly(p-phénylène vinylène) (PPV) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [22, 23]. Les PCs possèdent une alternance de liaisons simples (σ) et doubles (π), et ces systèmes π -conjugués leur confèrent les propriétés optiques, électrochimiques et électriques/électroniques inhérentes [20]. Il est connu que les paramètres qui affectent le plus les propriétés physiques des PCs sont leur longueur de conjugaison, leur degré de cristallinité et leurs interactions intra et inter-chaînes [20]. Les PCs offrent les avantages d'une diversité chimique, d'une faible densité, d'une flexibilité, d'une résistance à la corrosion, d'une morphologie facile à contrôler et d'une conductivité réglable par rapport à leurs homologues inorganiques existants [24, 25]. Tous ces avantages ont prouvé que les qu'ils peuvent servir de composants clés dans l'émission de lumière diodes [26, 27], transistors [28, 29], dispositifs électrochromes [30, 31], actionneurs [32, 33], condensateurs électrochimiques [34, 35], cellules photovoltaïques [36, 37] et capteurs [38, 39].

2.1.1 Mécanisme de conduction

La capacité d'un matériau à conduire l'électricité dépend essentiellement de son organisation électronique interne [40]. Dans les polymères conducteurs, ce phénomène résulte du passage des électrons entre différents niveaux d'énergie, ce qui définit leur classification en tant que conducteurs, semi-conducteurs ou isolants [40, 41]. La figure 2-1 redessinée et modifiée du document [40] provenant lui-même de la source originale [41] illustre ce phénomène.

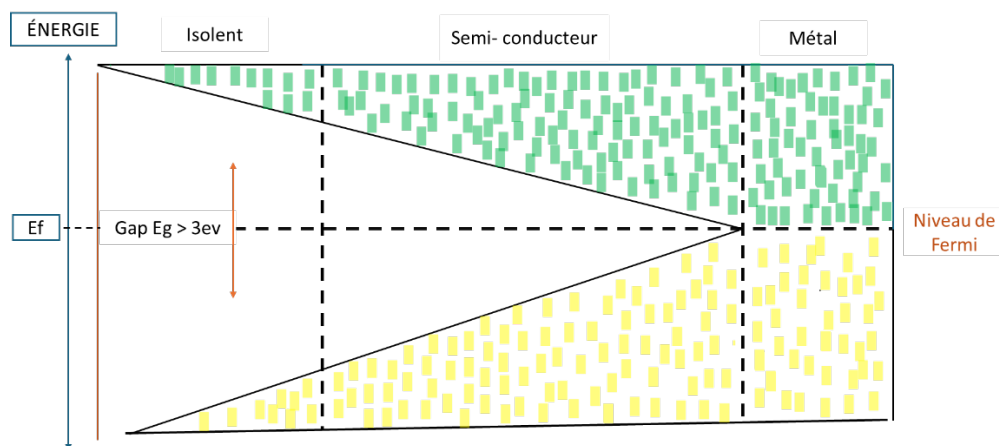


Figure 2-1 : Schéma des bandes d'énergie pour les isolants, semi-conducteurs et conducteurs, inspiré de [41]

Les polymères conjugués non dopés se comportent comme des semi-conducteurs, avec une bande interdite (ou « *band Gap* », E_g) entre la bande de valence de couleur jaune (niveaux d'énergie occupés par les électrons dans l'état fondamental) et la bande de conduction de couleur verte (niveaux d'énergie où les électrons peuvent se déplacer), typiquement entre 0,5 eV et 3,0 eV. Cette énergie modérée leur permet de conduire l'électricité sous excitation thermique ou lumineuse, contrairement aux isolants ($E_g > 3,0$ eV) et aux métaux ($E_g = 0$ eV) [42]. Le niveau de Fermi (E_f) des polymères non dopés, situé près du centre de la bande interdite, reflète leur capacité limitée à conduire à l'état fondamental [42]. Par contre, leurs propriétés électroniques peuvent être ajustées par dopage ou modification chimique, ce qui les rend idéaux pour des applications comme les transistors organiques, les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes [42].

En utilisant une modélisation avec des oligomères de type polyène, on peut identifier : « le niveau LUMO (« *lowest unoccupied molecular orbital* ») comme le plus bas niveau d'énergie libre d'électrons (associé à la bande de conduction) et le niveau HOMO (« *highest occupied molecular orbital* ») comme le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons (associé à la bande de valence) » [43], le gap étant défini comme $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ [44]. La clé de la conductivité électrique dans les molécules de polymère est un système de doubles liaisons conjuguées. Cela peut être expliqué avec le modèle orbital de la molécule (Figure 2-2), figure inspirée du document [43].

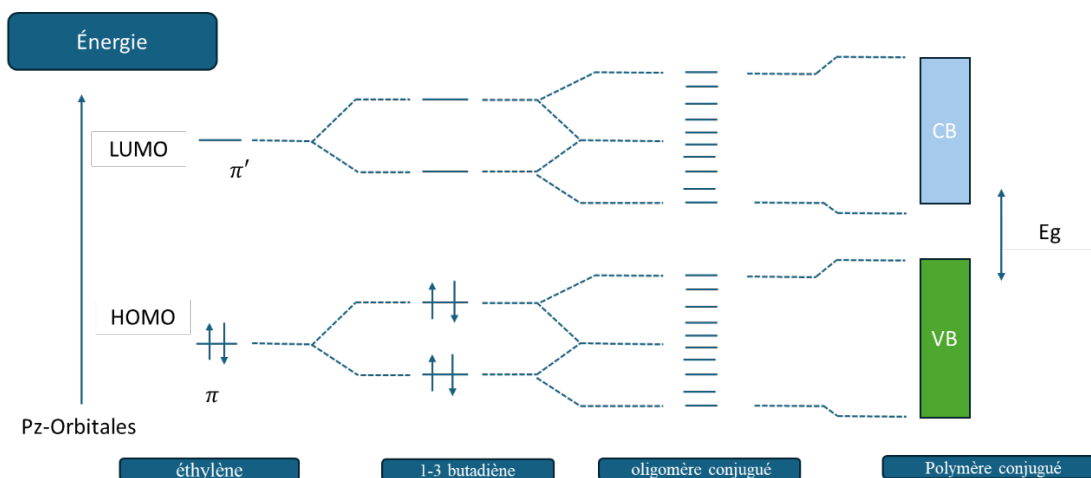


Figure 2-2 : Formation de bandes d'énergie dans un polymère π -conjugué (figure redessinée et modifiée d'après [43])

Dans une section des atomes sp^2 de carbone hybridés (des hétéro-atomes peuvent également être impliqués), les orbitales Pz se combinent en liaison π - et anti-liaison π^* - orbitales moléculaires (OMs) qui sont délocalisées [43]. Plus les orbitales Pz se combinent, plus les OMs délocalisés se forment. Les écarts énergétiques entre les OMs π - et π^* - ainsi que l'écart énergétique E_g diminuent avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons. Dans les polymères conjugués, le grand nombre d'orbitales Pz en interaction conduit à la formation d'une bande de valence π - (BV) entièrement occupée et d'une bande de conduction π^* - vide (BC) et E_g se déplace dans la région de la lumière visible [43]. Les électrons peuvent facilement être excités de la VB vers la CB, ce qui conduit à la conductivité. Le polymère devient un semi-conducteur organique par dopage chimique (oxydation ou réduction) ; des électrons sont retirés de la VB ou injectés dans la CB [43, 45]. Ce processus est couplé à la formation d'états médians (Niveau d'énergie située à l'intérieur de la bande interdite (E_g)). Ainsi, l'écart énergétique E_g est fermée et une conductivité électrique est observée [45].

Les PCs peuvent être dopés de deux manières : par dopage de type « p » et/ou de type « n » [20]. Le dopage est un processus qui consiste à modifier la concentration en porteurs de charge d'un matériau semi-conducteur en lui ajoutant des impuretés appelées dopants, afin d'en ajuster les propriétés électroniques. En effet, « le dopage de type « n » consiste à ajouter des électrons au polymère, ce qui revient à réduire la molécule (diminuer son état d'oxydation). Les principaux dopants utilisés pour ce type de dopage sont des éléments alcalins comme le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K) et le césium (Cs) » [46].

La réaction pour le dopage de type « n » est : $\text{Pol} + y \text{Red} \rightarrow [(\text{Pol})^{-}_y, y \text{Ox}^+]$, où le polymère conducteur (Pol) subit une réduction. Un agent réducteur (Red) cède y électrons au polymère, qui devient alors chargé négativement $((\text{Pol})^{-}_y)$. En parallèle, l'agent réducteur, ayant perdu des électrons, est oxydé en $y \text{Ox}^+$. Ce mécanisme permet d'augmenter la densité d'électrons dans le polymère, améliorant ainsi sa conductivité électronique.

En revanche, « le dopage de type « p » implique l'ajout d'espèces chimiques qui acceptent des électrons (ou oxydants), introduisant des charges positives dans le polymère. Les éléments dopants pour le dopage de type « p » incluent les halogènes tels que le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I) » [46].

La réaction pour le dopage de type « p » est : $\text{Pol} + y \text{Ox} \rightarrow [(\text{Pol})^{+}_y, y \text{Red}^-]$, où le polymère conducteur (Pol) subit une oxydation. Un agent oxydant (Ox) capture y électrons du polymère, qui devient alors chargé positivement $((\text{Pol})^{+}_y)$. En conséquence, l'agent oxydant est réduit en $y \text{Red}^-$. Ce processus génère des lacunes électroniques (ou "trous"), qui facilitent le transport des charges et contribuent à la conductivité électrique du polymère.

Le processus de dopage crée des charges (polarons et bipolarons) le long des chaînes polymères, facilitant ainsi la conduction électronique. Un polaron est une quasi-particule formée lorsqu'un électron (ou un trou) interagit avec les déformations locales du réseau cristallin d'un matériau et un bipolaron quant à lui est constitué de deux charges de même signe (deux électrons ou deux trous) qui, grâce à leur interaction avec le réseau cristallin, parviennent à s'associer en formant une paire liée, entourée d'une déformation commune du réseau [47].

En général, les charges négatives créées par le dopage de type « n » sont moins stables que les charges positives du dopage de type « p », ce qui rend ce dernier moins populaire en recherche et dans les applications pratiques [40].

En effet, les polymères conducteurs se comportent comme des semi-conducteurs à l'état neutre. Leur conductivité augmente toutefois lorsqu'ils subissent une oxydation ou une réduction partielle. L'introduction de charges dans le polymère via le dopage modifie ses niveaux d'énergie,

créant des sous-niveaux appelés « bandes polaroniques » situés dans la bande interdite (le gap), illustré par la figure 2-3 [42].

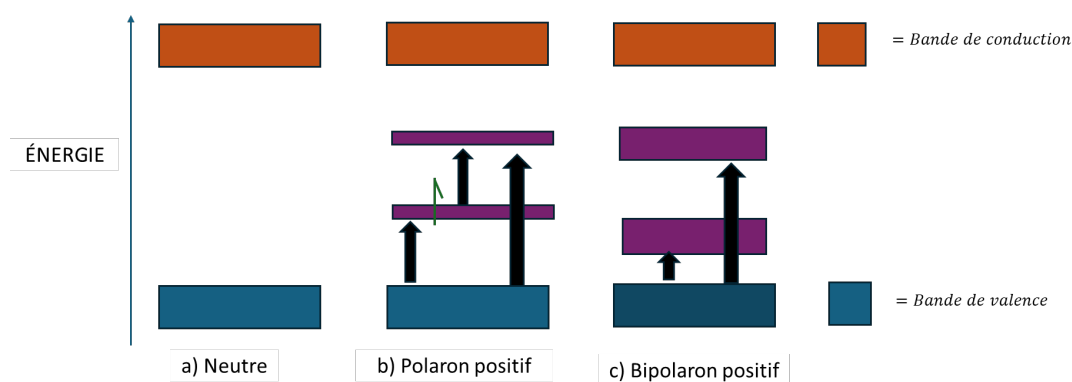


Figure 2-3: Transitions électroniques observées, a) neutre b) polaronique c) bipolaronique lors de l'oxydation d'un polymère conducteur, inspiré de [42]

Lors d'une oxydation simple, un polaron positif apparaît sous forme de radical cationique. Avec une oxydation supplémentaire, ce polaron se transforme en bipolaron, plus stable [20]. « Le taux de dopage pour un semi-conducteur organique se situe généralement entre 10 % et 30 %, tandis qu'il est de l'ordre de quelques parties par million pour un semi-conducteur inorganique » [42].

2.1.2 Propriétés électriques

Dans les systèmes poly-conjugués, les propriétés des électrons π , telles que leur délocalisation et leur polarisation, jouent un rôle significatif dans la détermination des propriétés électriques du système. Dans les polymères conducteurs (PCs) non dopés, la conductivité maximale est limitée en raison d'un désordre prononcé dans la matrice polymère. Le désordre structural et morphologique inhibe la délocalisation des électrons π , retardant ainsi le transport de charge [48, 49]. Par contre lorsque les systèmes π -conjugués sont dopés, leur désordre structural et morphologique diminue, ce qui favorise le développement d'une nouvelle génération de polymères conducteurs dont la conductivité peut s'élever au-delà du régime isolant [50]. La conductivité des polymères non dopés est de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, se situant à la frontière entre le semi-conducteur et l'isolant (figure 2-4) [51]. La conductivité des polymères non dopés peut être augmentée de 10 ordres de grandeur ou plus grâce au dopage. Par exemple, Tsukamoto et al. ont rapporté le dopage du polyacétylène avec de l'iode et ont atteint une conductivité de plus de 10^4

$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, une valeur comparable à celle du plomb à température ambiante ($4,8 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [52]. Avec l'obtention de conductivités aussi élevées, les PCs sont devenus prometteurs pour des applications électroniques.

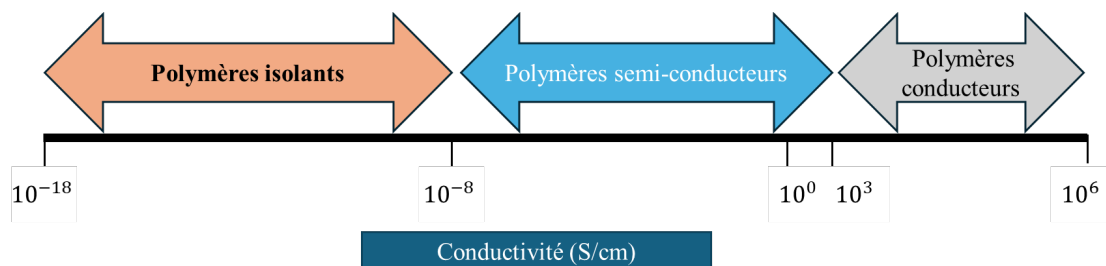


Figure 2-4 : Schéma simplifié illustrant l'étendue des conductivités électriques des différents types de polymères [51]

En fonction de la position des polymères conducteurs sur l'échelle, les isolants, qui sont des matériaux à très faible conductivité électrique, généralement inférieure à 10^{-8} S/cm , empêchent pratiquement tout courant électrique de les traverser [51]. Les semi-conducteurs, quant à eux, ont une conductivité intermédiaire généralement comprise entre 10^{-8} S/cm et 10^3 S/cm . Les polymères conducteurs non dopés, tels que le polyaniline ou le polypyrrole à l'état neutre, se situent souvent dans cette catégorie [51]. Enfin, les matériaux les plus conducteurs ont des valeurs de conductivité électrique dépassant 10^3 S/cm . Certains polymères dopés, comme le polyacétylène ou le polythiophène dopé, peuvent atteindre ou s'approcher de ces valeurs [51].

2.2 PEDOT:PSS

2.2.1 Dispersion du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur, capable d'être traité à l'eau, découvert il y a 30 ans [53]. Aujourd'hui, il est l'un des polymères conducteurs les plus performants disponibles sur le marché [7]. Il s'agit d'un semi-conducteur de type « p », fortement dopé, où les trous sur les chaînes de PEDOT, chargées positivement, sont compensés par des anions sulfonates présents sur les chaînes de PSS, chargées négativement [54]. Cette interaction crée un système où les cations sont transportés dans les domaines riches en PSS, tandis que les électrons se déplacent à travers les chaînes de PEDOT, faisant du PEDOT:PSS un conducteur mixte ion-électron [5, 6], illustré par la

(Figure 2-5) [55]. Les interactions dans le film PEDOT:PSS sont principalement des forces de van der Waals, plus faibles que les liaisons fortes d'une structure cristalline comme celle du silicium. Cela confère au PEDOT:PSS une grande flexibilité, permettant de modifier ou d'ajuster ses propriétés électrochimiques, mécaniques et biologiques [56].

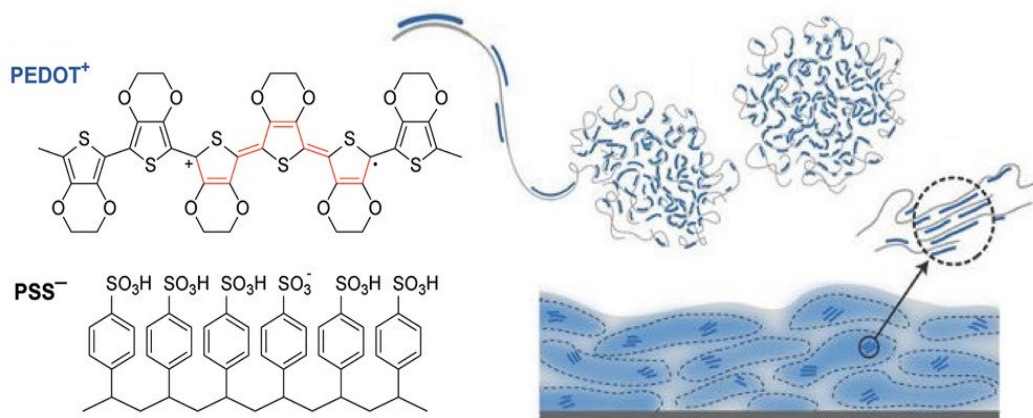


Figure 2-5 : Structure chimique du PEDOT:PSS, sa formation de particules de gel colloïdal lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau et sa microstructure des films résultants avec des domaines riches en PSS (gris) et des domaines riches en PEDOT (en bleu). Reproduit avec la permission de la licence CC BY 4.0 en libre accès [55]

2.2.2 Propriétés du PEDOT:PSS

Les propriétés remarquables du PEDOT:PSS incluent une grande stabilité dans sa forme dopée p, une conductivité élevée, de bonnes propriétés filmogènes (facilement déposable sous forme de films minces sur différentes surfaces) et une excellente transparence lorsqu'il est dopé [7]. Sa conductivité électrique dépend fortement de la morphologie, de la microstructure et du nombre de contre-ions qui équilibrent les charges positives des chaînes du polymère conjugué [54, 57, 58]. La conductivité initiale des films de PEDOT:PSS, qui varie entre 0,1 et 1 S/cm, peut être considérablement augmentée par des traitements acides ciblés, tels que l'utilisation d'acide sulfurique ou nitrique, pour atteindre des valeurs proches de 1000 S/cm [9]. En effet, un traitement avec de l'acide sulfurique (1,5M pendant 10 minutes) ou de l'acide nitrique (3M pendant 5 minutes) permet d'atteindre une conductivité d'environ 2000 S/cm [59]. Avec une concentration plus élevée d'acide nitrique (16M pendant 5 minutes), la conductivité peut grimper jusqu'à 2500-3000 S/cm [59]. De même, l'acide acétique (>99 wt %) offre des résultats intéressants, avec une conductivité

de 1300 S/cm après 10 minutes de traitement, et jusqu'à 2600 S/cm après 15 minutes [59]. Grâce à cette amélioration, le PEDOT:PSS a trouvé des applications dans divers domaines, notamment les cellules solaires, les systèmes thermoélectriques et les dispositifs d'électronique de la peau [60].

Le PEDOT:PSS est un matériau composé de deux chaînes polymériques aux propriétés de conduction électronique très distinctes : le PSS, qui est un polymère isolant, et le PEDOT, qui est un conducteur [55]. Le rapport PEDOT/PSS joue un rôle déterminant dans la conductivité des films, car il influence directement la densité des porteurs de charges [44]. Par exemple, une solution de PEDOT:PSS avec un rapport 1:20 telle que Clevios P VP CH 8000 présente une faible conductivité de 10^{-5} S/m, tandis qu'une formulation avec un rapport 1:2,5 comme Clevios PH 1000 peut atteindre une conductivité beaucoup plus élevée de 1000 S/m [44].

2.3 Électrolytes non aqueux et électrolytes aqueux

2.3.1 Électrolytes non aqueux : Liquides Ioniques

Les électrolytes non aqueux sont des solutions dont les solvants ne sont pas à base d'eau. Ces solvants, tels que les carbonates, les éthers ou les liquides ioniques (LIs), sont utilisés pour dissoudre des sels ou des ions, facilitant ainsi la conduction ionique grâce au déplacement des ions entre les électrodes [61]. En effet, les LIs sont des sels liquides à basse température (<100 °C) représentant une nouvelle classe de solvants à caractère ionique non moléculaires, qui sont formés par l'association d'un cation organique et d'un anion [62]. Au cours de la dernière décennie, des méthodes pratiques de synthèse ont permis de développer des liquides ioniques (ILs) stables, contrairement aux versions précédentes contenant l'anion AlCl_4^- , qui étaient instables en raison de leur susceptibilité à l'hydrolyse. Cette réaction avec l'eau générerait des sous-produits comme l'acide chlorhydrique (HCl), compromettant ainsi les propriétés des ILs [62, 63]. Depuis lors, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des ILs comme solvants dans les processus chimiques [64]. Les ILs les plus couramment utilisés sont ceux contenant des cations *N*-alkylpyridinium ou *N,N*-dialkylimidazolium couplés à des anions d'origine inorganique tels que BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , AlCl_4^- , SbF_6^- , ou d'origine organique tels que CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- et CH_3CO_2^- [65]. C'est le cas du CYPHOS IL106 (triisobutyl (méthyl) phosphonium tosylate) qui est un liquide ionique basé sur un cation phosphonium. Il est couramment formulé comme le $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{PCH}_3]^+ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$, avec $[\text{P}(\text{i-Bu})_3(\text{Me})]^+$ comme le cation triisobutyl(méthyl)phosphonium constitué de

trois groupes isobutyles (i-Bu) et un groupe méthyle (Me) attachés à un atome de phosphore chargé positivement, avec l'anion tosylate (Tosylate⁻), dont la formule chimique est C₇H₇SO₃⁻. Le cation phosphonium de CYPHOS IL106 est volumineux et encombré, ce qui contribue à sa stabilité chimique et thermique [66].

Les liquides ioniques (LIs) ont des caractéristiques physiques et chimiques influencées par les interactions ioniques, les impuretés présentes et la nature des cations et des anions. Ces facteurs déterminent leur point de fusion et leur viscosité [67-69]. Des cations et des anions volumineux tendent à abaisser ce point de fusion [70]. Les LIs se caractérisent également par une viscosité plus élevée que celle des solvants organiques classiques, variant de 10 à 500 mPa.s à température ambiante, et une conductivité ionique inversement proportionnelle à la viscosité, inférieure à celle des électrolytes aqueux [71]. Enfin, les LIs présentent une excellente stabilité thermique, permettant des utilisations à des températures pouvant atteindre 450 °C avant décomposition [72].

2.3.2 Électrolytes aqueux : Tampon phosphate salin

Les électrolytes aqueux généralement nommés « salt-in-water » (SIW) ou « water-in-salt » (WIS) sont des solutions dans lesquelles un sel est dissous dans l'eau, permettant ainsi la dissociation en ions libres [73]. Grâce à ces ions mobiles, les électrolytes aqueux conduisent le courant électrique sous l'influence d'un champ électrique. Dans ces solutions, les molécules d'eau, en tant que solvant polaire, entourent les ions dissous (cations et anions) en formant des couches de solvation, ce qui permet aux ions de rester stables en solution et de se déplacer indépendamment, facilitant la conduction ionique [73]. Un exemple courant est le PBS (Phosphate Buffered Saline), une solution tampon contenant des ions phosphates et des sels comme le NaCl et le KCl.

Les électrolytes aqueux présentent plusieurs propriétés importantes, leur conductivité ionique élevée est due à la mobilité des ions libres, bien que celle-ci dépende de la concentration et de la nature des ions dissous [73]. Leur stabilité varie également en fonction des substances dissoutes ; par exemple, une solution de NaCl est stable, tandis que des électrolytes acides ou basiques peuvent réagir avec d'autres composants. Contrairement aux solvants organiques, les électrolytes aqueux sont en général sûrs et non toxiques, ce qui les rend plus adaptés pour des applications écologiques [74]. Étant donné leurs propriétés de conductivité, de sécurité et de compatibilité avec les matériaux

biologiques et environnementaux, les électrolytes aqueux sont largement utilisés dans divers domaines de la chimie et de l'ingénierie. Par exemple, dans l'électrolyse de l'eau, des électrolytes aqueux contenant des sels tels que le KOH ou le NaOH sont utilisés pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène, en améliorant la conductivité de la solution et en facilitant la dissociation de l'eau en ion, rendant le processus plus efficace [75]. De plus les électrolytes comme le NaCl sont employés pour caractériser les transistors dans certaines applications électroniques [21].

Le chapitre 2 nous présente une revue approfondie des polymères conducteurs, avec un accent particulier sur le PEDOT:PSS, en examinant ses mécanismes de conduction et ses propriétés électriques. Il explore également les interactions du PEDOT:PSS avec divers électrolytes, qu'ils soient aqueux ou non aqueux, afin d'élucider son comportement électrochimique dans différentes conditions. Cette analyse théorique constitue le fondement de l'étude expérimentale visant à évaluer la stabilité électrique et électrochimique du PEDOT:PSS pour son application en électroporation. Le chapitre 3 présentera les matériaux et les protocoles expérimentaux utilisés pour mener ces investigations.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Matériaux employés

Le PEDOT:PSS (Clevios™ SV4) a été fourni par la société HERAEUS. Les deux électrolytes, à savoir la solution tampon de phosphate (PBS) (pH = 7,4, concentration = 10 mM) pour l'environnement aqueux et le liquide ionique (sel de phosphonium CYPHOS 106, >95 %) pour l'environnement non aqueux, ont été respectivement achetés chez SIGMA-ALDRICH et CYTEC. L'encre d'argent (520 EJ) a été fournie par NOVACENTRIX. Les électrodes de PEDOT/PSS au contact d'argent ont été imprimés sur des substrats en verre de dimension de (7,5 x 5 cm).

3.2 Impression des électrodes de PEDOT:PSS

L'impression par écriture directe d'encre des électrodes PEDOT:PSS sur les contacts en argent à l'aide de l'imprimante par extrusion d'encre Voltera NOVA débute par la préparation des encres de PEDOT:PSS et d'argent. Celles-ci sont d'abord pesées, puis centrifugées (30 minutes pour l'encre de PEDOT:PSS et 1 heure pour l'encre d'argent) pour homogénéisation, avant d'être chargées dans des cartouches à l'aide d'une aiguille et d'un filtre. Le motif des électrodes, comprenant les électrodes en PEDOT:PSS et les contacts en argent, a été conçu à l'aide du logiciel DipTrace (voir figure 3-1 (a) ci-dessous) puis importé dans le logiciel du Voltera NOVA. L'appareil a ensuite été calibré pour aligner la buse d'impression avec le substrat et optimiser les paramètres d'extrusion, garantissant ainsi une qualité optimale. Les substrats en verre ont été préalablement nettoyés avec de l'eau, de l'isopropanol et de l'acétone, puis séchés à l'azote. Ensuite, l'impression a débutée par les contacts en argent qui ont été chauffés à 120°C pendant 45 minutes, suivie de l'impression des électrodes de PEDOT:PSS chauffées à 120°C pendant 30 minutes (voir figure 3-1 (b) ci-dessous). Enfin, une inspection visuelle et un test électrique ont été effectués pour s'assurer de l'absence de défauts, de courts-circuits ou de coupures. La mesure de l'épaisseur de toutes les électrodes imprimées a été réalisée à l'aide de la profilométrie, une technique essentielle pour cartographier précisément la topographie de surface et évaluer les variations de hauteur. Dans cette étude, un profilomètre Dektak XT (Bruker) a été utilisé. Cet appareil fonctionne en balayant la surface du film à l'aide d'une aiguille qui applique une légère pression, permettant ainsi de recueillir le profil d'épaisseur [21].

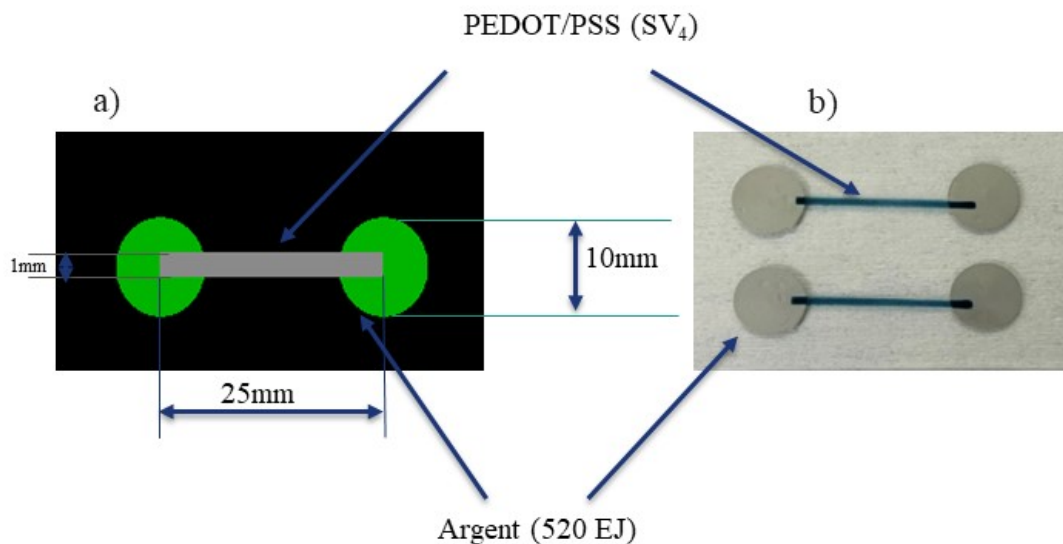


Figure 3-1 : Schéma du motif d'une électrode sur DipTrace (a) et d'une électrode imprimée par voltera nova (b). Les cercles de 10 mm de diamètre représentent les contacts d'Ag (520EJ) et les rectangles de 25mm de longueur par 1mm de largeur représentent le PEDOT:PSS (SV₄)

3.3 Caractérisation électrique des électrodes de PEDOT:PSS

Les méthodes d'analyse électrique reposent sur l'application de stimuli électriques au système étudié. Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé des potentiels électriques constants, variables et pulsés pour évaluer la stabilité du PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec) et avec électrolytes (PBS ou liquide ionique).

3.3.1 Potentiels électriques constants

Un potentiel constant de X volts, où X varie entre [1V- 40V] pour les électrodes au sec, entre [0,1V- 3V] pour les électrodes en présence d'électrolyte (PBS) et [0,5V- 20V] pour les électrodes en présence d'électrolytes (liquide ionique), pendant 1 minute à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) a été appliqué. Cette procédure a été répétée trois fois pour chaque échantillon. Le courant a été mesuré en fonction du temps à l'aide de l'unité de mesure et de source (SMU) Agilent à chaque application de la tension X. Les tests ont été effectués sur des films au sec, des films imbibés de solution de PBS et des films imbibés de liquide ionique. Pour garantir un bon contact entre le SMU et le substrat, du ruban adhésif fait de cuivre a été utilisé pour connecter les contacts d'Ag au SMU (voir figure 3-2 ci-dessous). Une pipette de 100 μl a été utilisée pour déposer la solution de PBS

ou de liquide ionique sur la couche de PEDOT:PSS, tout en évitant le contact avec les connexions en argent grâce à une couche de polymère organosilicié nommée PDMS (polydiméthylsiloxane), afin de prévenir les fuites et les courts-circuits.

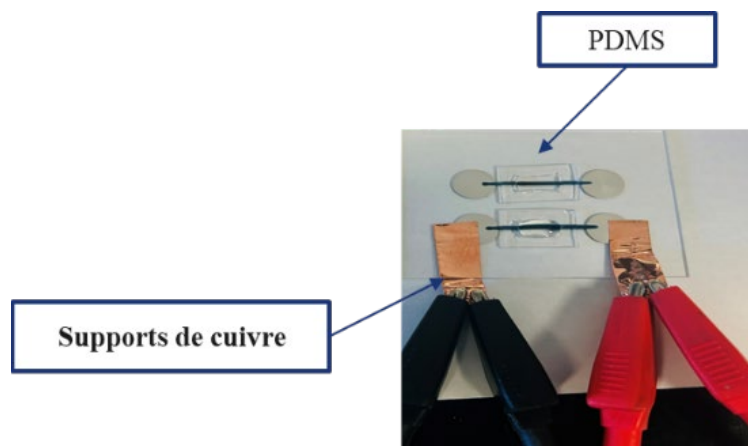


Figure 3-2 : Électrode de PEDOT:PSS entre deux contacts d'argent connectée au SMU à l'aide de deux morceaux de ruban adhésif au cuivre. L'électrolyte (PBS ou liquide ionique) est maintenu sur le film de PEDOT:PSS grâce à une couche de PDMS.

3.3.2 Potentiels électriques variables

Pour caractériser électriquement les électrodes à l'aide d'une source de tension variable, une fonction de balayage linéaire double a été employée. Pour les électrodes sans électrolyte, le potentiel a été balayé de [0V à 20V] en aller-retour, tandis que pour les électrodes imbibées de solution de PBS ou de liquide ionique, la tension a été balayée respectivement selon les plages suivantes : [0V à 1V ; 0V à 1,2V ; 0V à 1,5V ; 0V à 1,6V ; 0V à 2V ; 0V à 3V] pour le PBS et [0V à 1V ; 0V à 20V] pour le liquide ionique à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Cette procédure a été répétée trois fois pour chaque échantillon, et le courant a été mesuré en fonction du potentiel appliqué grâce à l'unité de mesure et de source (SMU) Agilent. La figure 3-2 montre comment a été connecté les électrodes au SMU.

Que ce soit pour les potentiels électrique constante ou variable, après avoir appliqué les tensions et mesuré les courants correspondants à trois reprises pour chaque échantillon, le courant moyen (I_m) a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$I_m = (I_1 + I_2 + I_3)/3$$

Où I_1 représente la première mesure de courant effectuée pour un échantillon après application de la tension électrique. De même I_2 et I_3 représentent la deuxième et la troisième mesure de courant prises sur le même échantillon.

3.3.3 Potentiels électriques pulsés

Une série de pulsations de potentiels a été appliquée aux électrodes, et le courant généré en réponse à ces impulsions a été mesuré. Les variations de potentiel étaient discontinues, avec des périodes de repos entre chaque impulsion, permettant ainsi une réponse électrique plus sensible. Au cours de notre expérience, 8 pulsations de voltage monophasiques de fréquence et de durée variables ont été appliquées sur des électrodes en PEDOT:PSS, à la fois sans électrolyte et avec électrolyte (PBS ou liquide ionique), conformément aux paramètres indiqués dans le tableau 3-1. Le courant a été mesuré en fonction du temps à l'aide de l'unité de mesure et de source (SMU) Agilent à chaque application de potentiel. La figure 3-3 montre comment a été configuré expérimentalement les électrodes de PEDOT:PSS connecté au SMU grâce à deux câbles coaxiaux.

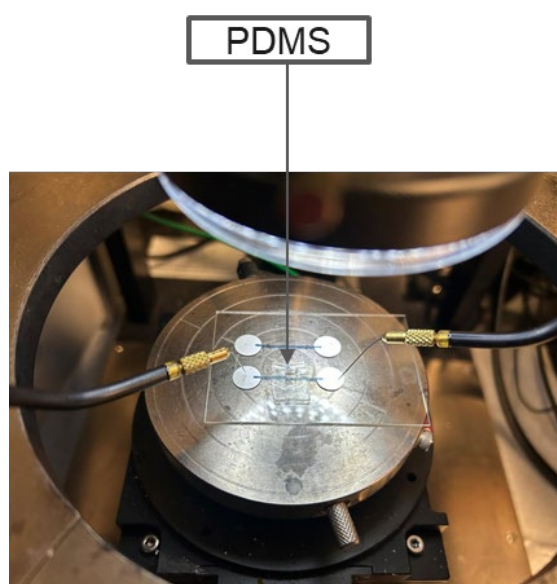


Figure 3-3 : Configuration expérimentale d'une électrode de PEDOT:PSS entre deux contacts d'argent connectée au SMU à l'aide de deux câbles coaxiaux. L'électrolyte (PBS ou liquide ionique) étant maintenu sur le film de PEDOT:PSS grâce à une couche de PDMS

Tableau 3-1 : Paramètres de test considérés lors de l'application des potentiels électriques pulsés sur les électrodes de PEDOT:PSS imprimées

Conditions	Voltages	Largeurs d'impulsion	Fréquences
Sans électrolyte (au sec)	0,1V ; 0,2 ; 0,5V ; 1V ; 1,2V ; 1,5V ; 2V ; 2,5V ; 3V ; 3,5V ; 5V ; 10V ; 12V ; 15V ; 20V	1s	0,5Hz
Avec électrolytes (PBS ou Liquide ionique)	1,2V(PBS) ; (1,5V et 10V) (liquide ionique)	0,1ms ; 20ms ; 100ms	1Hz
	0,1V ; 0,2 ; 0,5V ; 1V ; 1,2V ; 1,5V ; 2V ; 2,5V ; 3V ; 3,5V ; 5V ; 10V ; 12V ; 15V ; 20V	1s	0,5Hz

3.4 Caractérisation électrochimique des électrodes de PEDOT:PSS

Dans le cadre de ce projet, nous avons réalisé une caractérisation électrochimique des électrodes en PEDOT:PSS en utilisant la technique de voltammétrie cyclique (VC). Cette méthode permet d'étudier les propriétés redox des substances en solution, notamment les processus d'oxydation et de réduction qui surviennent lors des réactions électrochimiques. Pour notre expérience, nous avons utilisé le potentiostat BIOLOGIC SP-300. Dans cette configuration, une électrode de travail en PEDOT:PSS avec un contact en argent, une électrode de référence en Ag/AgCl, et une électrode auxiliaire en platine ont été immergées soit dans une solution de PBS à 10 mM (40 mL), soit dans un électrolyte liquide ionique (>95 %, 30 mL) (voir figure 3-4 ci-dessous). Le potentiel a été balayé linéairement entre deux valeurs limites $[(-0,5V ; 0,5V), (-1V ; 1V), (-1,2V ; 1,2V), (-1,5V ; 1,5V), (-2V ; 2V)]$ et inversé pour revenir au potentiel initial, ce

cycle étant répété cinq fois. Avant chaque utilisation, l'électrode de contact a été rincée à l'eau puis séchée à l'azote, tandis que l'électrode de référence a été soigneusement nettoyée, en veillant à éviter tout contact entre les électrodes afin de prévenir tout transfert de courant. La réaction ci-dessous représente la réaction redox à l'électrode de référence :

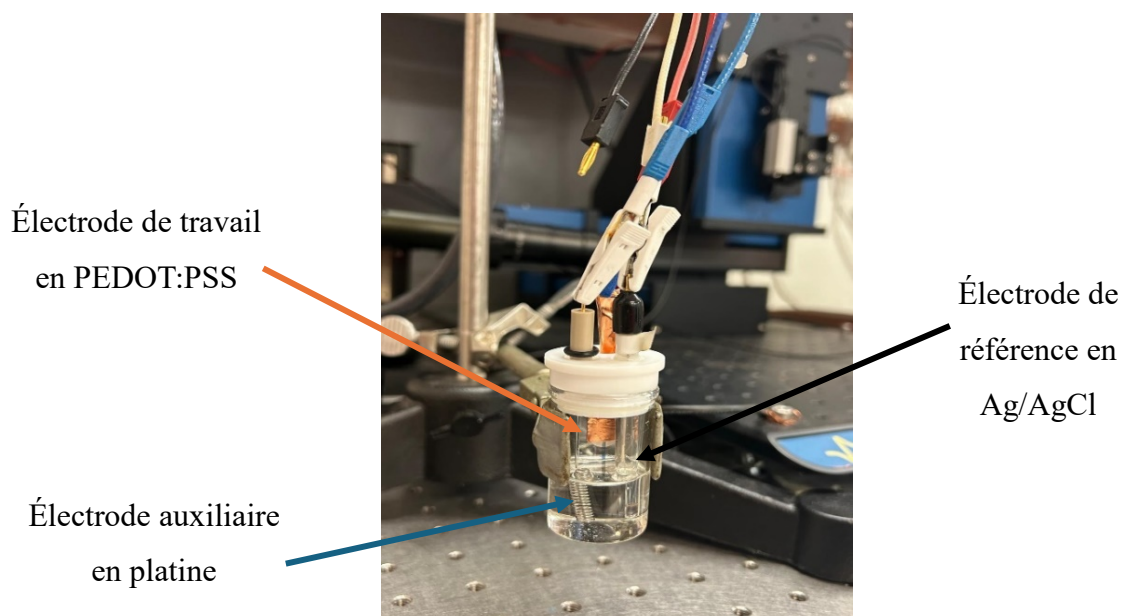
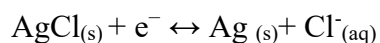


Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour procéder à la voltammétrie cyclique avec le PEDOT:PSS comme électrode de travail, le Ag/AgCl comme électrode de référence et la platine comme électrode auxiliaire, dans une solution de PBS à (10 mM (40 mL)) ou de liquide ionique (>95 %, 30 mL)

CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette section, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus pour les expériences mentionnées précédemment. Les résultats de la caractérisation électrique des électrodes de PEDOT:PSS seront donc présents dans un premier temps ; ceux obtenus lors de la caractérisation électrochimique suivront et seront discutés afin de faciliter la compréhension.

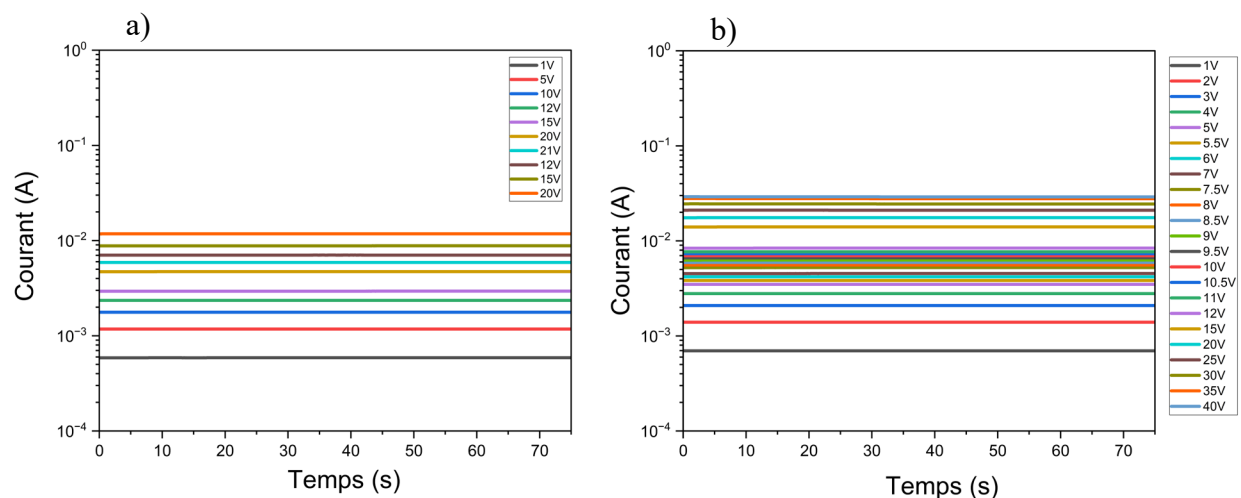
4.1 Caractérisation électrique des électrodes de PEDOT:PSS

4.1.1 Mesure du courant à potentiels électriques constants

Après application de potentiels constants à X volts, où X varie respectivement entre [1V- 20V], [1V- 40V] et [1V- 21V] sur les trois électrodes de PEDOT : PSS (a, b et c) sans électrolyte (au sec), entre [0,1V- 3V] sur les trois électrodes de PEDOT:PSS en présence d'électrolyte (PBS) et entre [0,5V- 20V] sur les trois électrodes de PEDOT:PSS en présence d'électrolyte (liquide ionique), pendant 1 minute à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), des graphiques montrant le comportement du courant en fonction du temps ont été obtenus.

✚ Électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec)

La figure 4-1 présente les graphiques du comportement du courant en fonction du temps des électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec) pour trois échantillons testés (a, b et c).



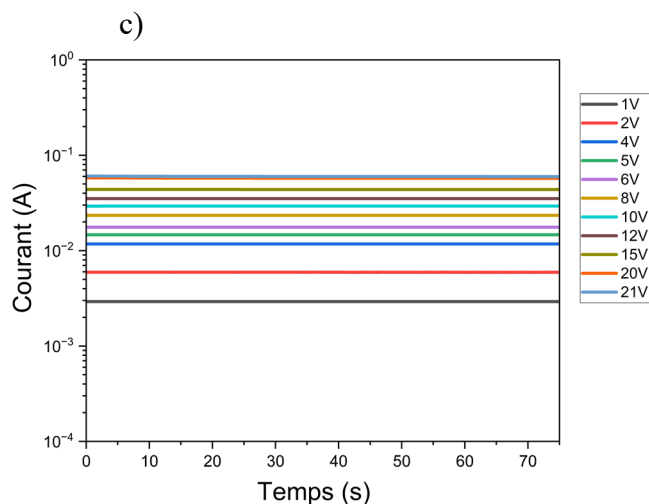


Figure 4-1 : Graphiques montrant l'évolution du courant en fonction du temps pour les trois électrodes de PEDOT:PSS (a, b et c) sans électrolyte (à sec), après application de tensions allant de [1V à 20V] pour l'électrode (a), [1V à 40V] pour l'électrode (b) et [1V à 21V] pour l'électrode (c) et dont les épaisseurs sont respectivement 900 nm, 1050 nm et 4000 nm.

Lorsque les tensions appliquées augmentent, les graphiques des trois électrodes (a, b et c) montrent une augmentation du courant sans fluctuations, indiquant que les électrodes de PEDOT:PSS conservent leurs propriétés conductrices sans subir de dégradation significative, même sous haute tension (20V, 40V et 21V). Les variations de tensions maximales observées pour les électrodes (a) 20V, (b) 40V et (c) 21V pourraient être attribuées aux différences d'épaisseur des échantillons, influençant ainsi les niveaux de courant supportés. En effet, les mesures au profilomètre ont révélé des épaisseurs de 900 nm pour l'électrode (a), 1050 nm pour l'électrode (b) et 4000 nm pour l'électrode (c). Ces différences d'épaisseur peuvent être liées aux capacités du voltera nova à contrôler la couche de PEDOT:PSS déposée, dont l'épaisseur dépend des paramètres d'impression, tels que la vitesse d'impression, la taille des buses et le nombre de couches appliquées. Dans cette expérience, une seule couche a été déposée pour chaque échantillon.

Ces variations d'épaisseur entraînent une saturation à des potentiels plus bas pour certains échantillons, montrant que l'électrode de PEDOT:PSS reste stable à 20V dans les conditions sans électrolyte (au sec). Aucun signe de dégradation, tel qu'une baisse notable du courant, n'a été observé sur une durée de 75 secondes pour chaque échantillon. Cela suggère que les électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte peuvent tolérer des tensions élevées sans dégradation significative.

Cependant, des études complémentaires dans des environnements aqueux et non aqueux ont été effectuées pour évaluer le comportement des électrodes de PEDOT:PSS dans des conditions plus proches des applications réelles.

✚ Électrodes de PEDOT:PSS avec PBS

Les électrode de PEDOT:PSS étant reliées au SMU à l'aide de deux morceaux de ruban adhésif au cuivre. Une couche de PDMS maintient l'électrolyte (PBS) sur le film de PEDOT:PSS. Après application des voltages allant de $[0,1\text{V}-3\text{V}]$ sur les mêmes électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec) cette fois en présence de PBS, des fluctuations ont été observées autour de 2V contrairement à 1V où le courant est resté sans dégradation comme illustre la figure 4-2 (a et b).

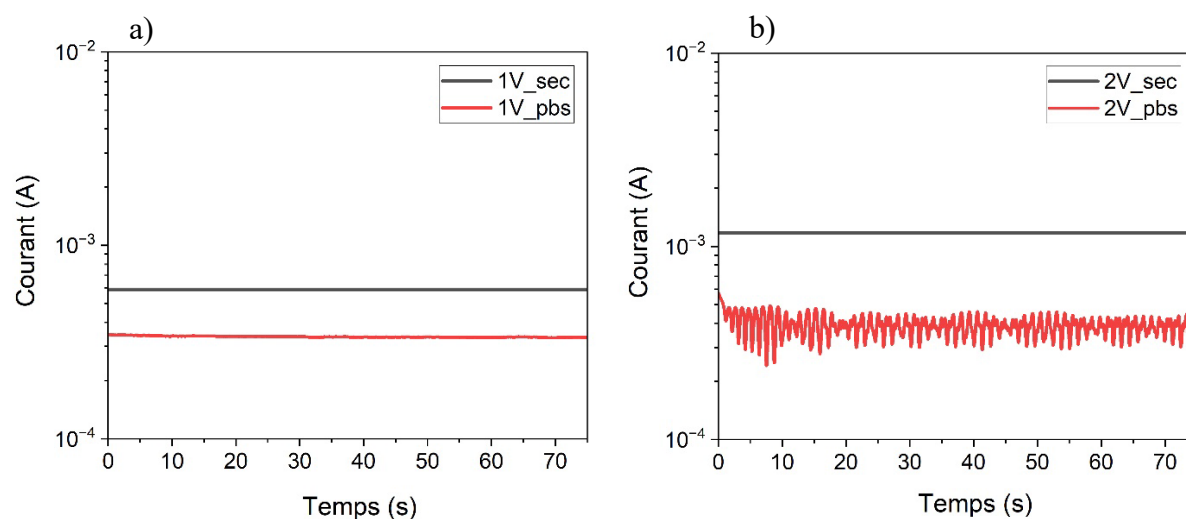


Figure 4-2 : Graphiques de comparaison du comportement du courant en fonction du temps de la première électrode de PEDOT:PSS après application des voltages ((1V) pour (a) et 2V pour (b)) sans électrolyte (au sec) et avec électrolyte (PBS).

Le comportement du courant a été le même pour les deux autres électrodes de PEDOT:PSS avec PBS après application des mêmes voltages.

Pour déterminer à quel voltage maximal l'électrode de PEDOT:PSS avec PBS commence à être stable, trois autres électrodes (a, b et c) ont été imprimées. Des tensions variant respectivement de $[0,1\text{V} \text{ à } 1,6\text{V}]$, $[0,1\text{V} \text{ à } 1,8\text{V}]$ et $[0,1\text{V} \text{ à } 1,7\text{V}]$ ont été appliquées, et les graphiques sont présentés sur la figure 4-3.

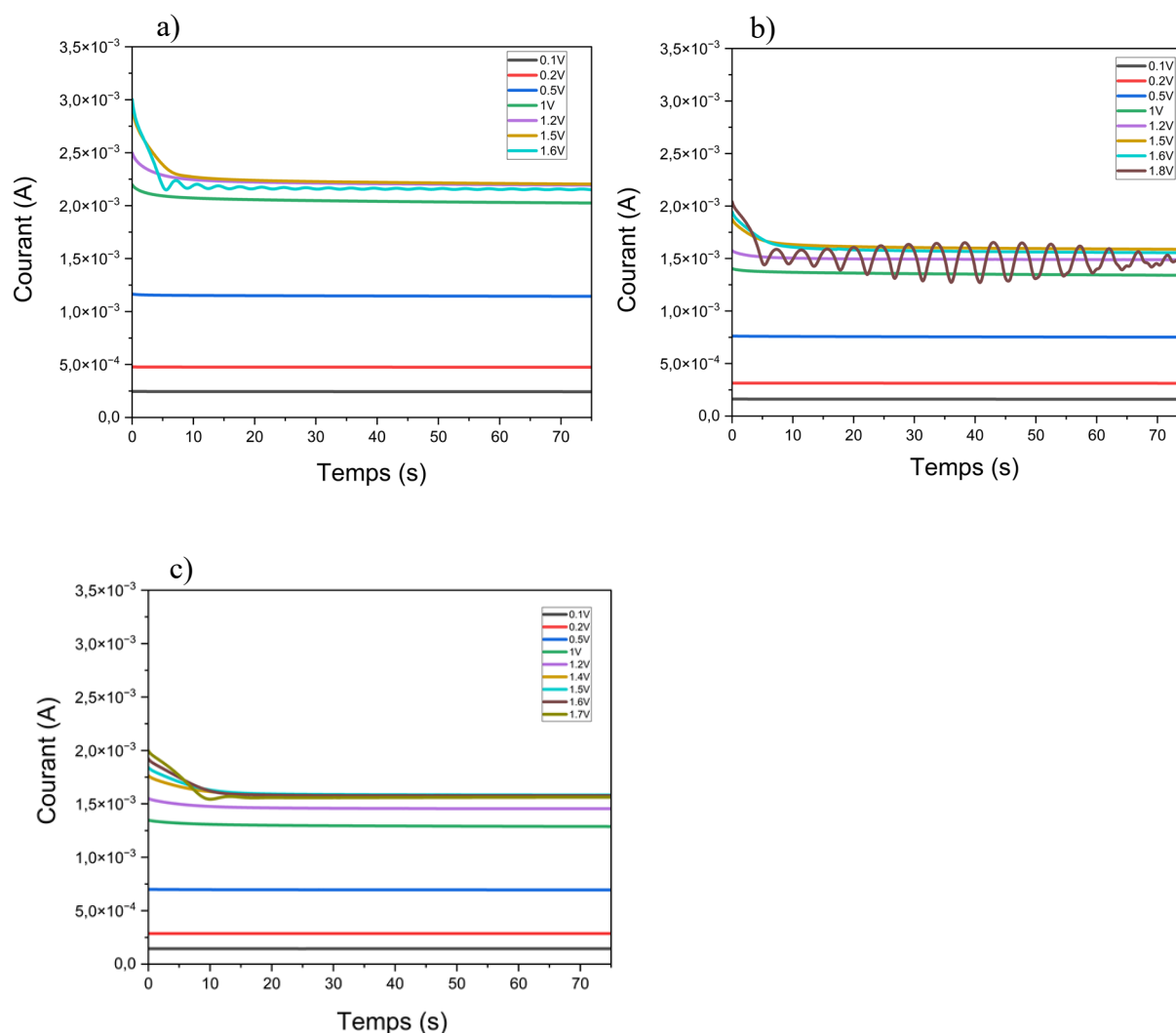


Figure 4-3 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps des trois électrodes de PEDOT : PSS (a, b, c), d'épaisseurs respectives (4300nm, 1900nm et 3400nm) avec électrolyte (PBS) après applications des voltages allant de [0,1V- 1,6V] pour la première électrode (a), [0,1V- 1,8V] pour la deuxième électrode (b) et [0,1V- 1,7V] pour la troisième électrode (c)

Les graphiques (a, b et c) montrent l'évolution du courant en fonction du temps sous différents voltages appliqués aux trois électrodes de PEDOT:PSS en présence de PBS. On observe que les fluctuations apparaissent à 1,6V pour la première électrode (a), à 1,8V pour la deuxième (b), et à 1,7V pour la troisième, indiquant ainsi le début de l'instabilité du matériau. Par conséquent, les électrodes de PEDOT:PSS avec PBS demeurent stables pour des tensions allant jusqu'à 1,5V.

✚ Électrodes de PEDOT:PSS avec liquide ionique (CYPHOS IL106)

Pour cette expérience, 3 autres électrodes (a, b et c) de PEDOT:PSS ont été imprimées et les tensions allant de [1V- 25V], [1V- 30V] et [0,5V- 30V] ont été appliqués selon les épaisseurs obtenues, afin de déterminer à quel voltage limite le matériau reste stable. Les graphiques sont visibles sur la figure 4-4.

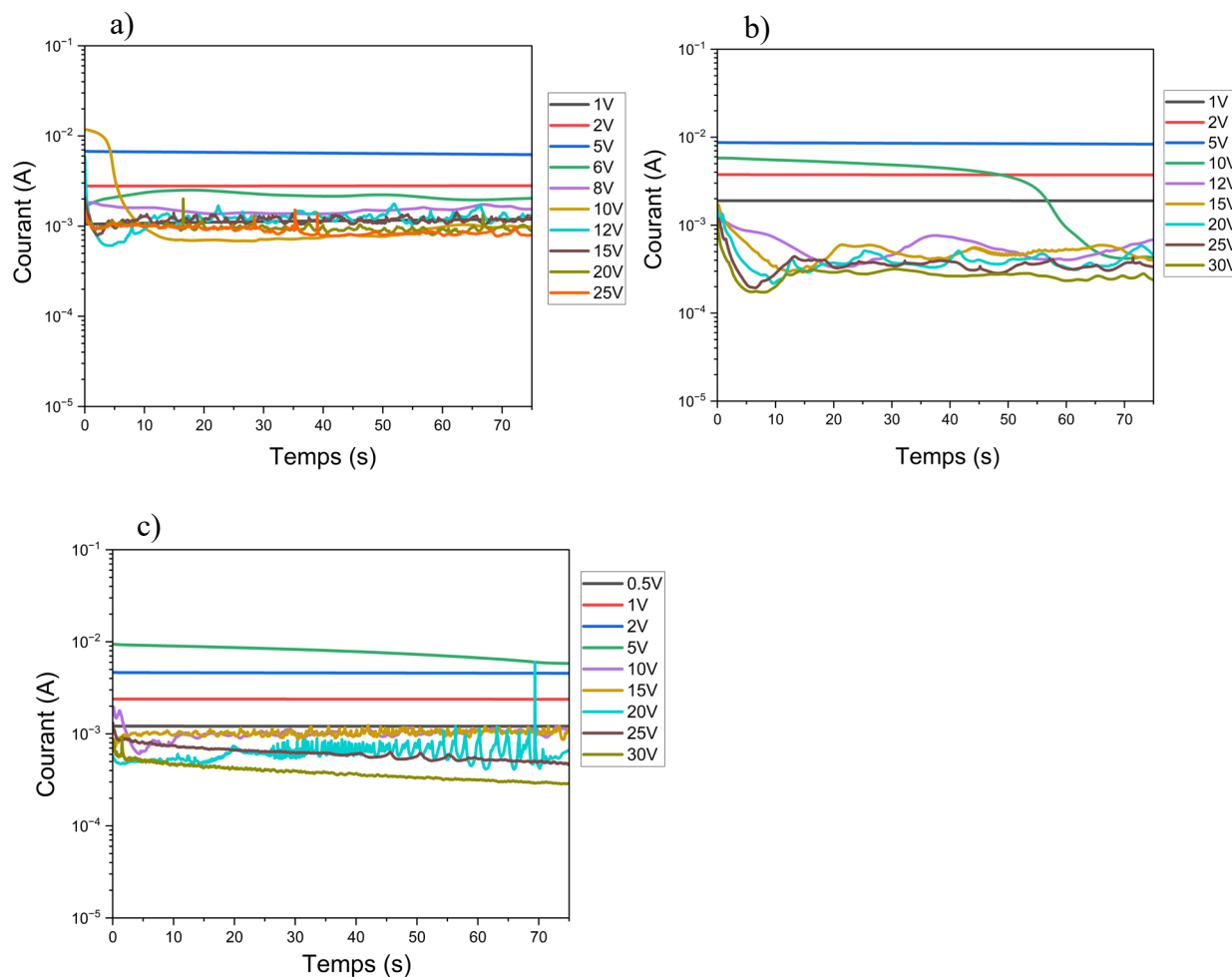


Figure 4-4 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps des trois électrodes de PEDOT:PSS (a, b, c), d'épaisseurs respectives (4000nm, 3600nm et 3300nm) avec électrolyte (liquide ionique) après applications des voltages allant de [1V- 25V] pour la première électrode (a), [1V- 30V] pour la deuxième électrode (b) et [0,5V- 30V] pour la troisième électrode (c).

En présence de liquide ionique, les électrodes de PEDOT:PSS restent stables pour des voltages ≤ 5 V. Cependant, à partir de 6V pour l'électrode (a) et de 10V pour les électrodes (b, c) on observe des fluctuations et une diminution du courant, indiquant une dégradation du matériau.

Les électrodes de PEDOT:PSS apparaissent donc plus stables avec le liquide ionique ($\leq 5V$) qu'avec le PBS ($\leq 1,5V$) sous l'application de potentiels électriques constants.

4.1.2 Mesure du courant à potentiels électriques variables

Afin de caractériser électriquement les électrodes à l'aide d'une source de tension variable, une fonction de balayage linéaire double a été employée. Pour les 3 électrodes sans électrolyte, le potentiel a été balayé de [0V à 20V] en aller-retour, tandis que pour les 3 électrodes imbibées de solution de PBS et ceux avec le liquide ionique, la tension a été balayée respectivement selon les plages suivantes : [0V à 1V ; 0V à 1,2V ; 0V à 1,5V ; 0V à 1,6V ; 0V à 2V ; 0V à 3V] et [0V à 1V ; 0V à 20V] à température ambiante ($\sim 25^{\circ}C$). Des graphiques montrant la relation entre le courant et le voltage ont été obtenus.

✓ Électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec)

La figure 4-5 montre les graphiques de comportement du courant en fonction des voltages des 3 électrodes de PEDOT:PSS (électrode 1, électrode 2 et électrode 3) dans un environnement sans électrolyte (au sec).

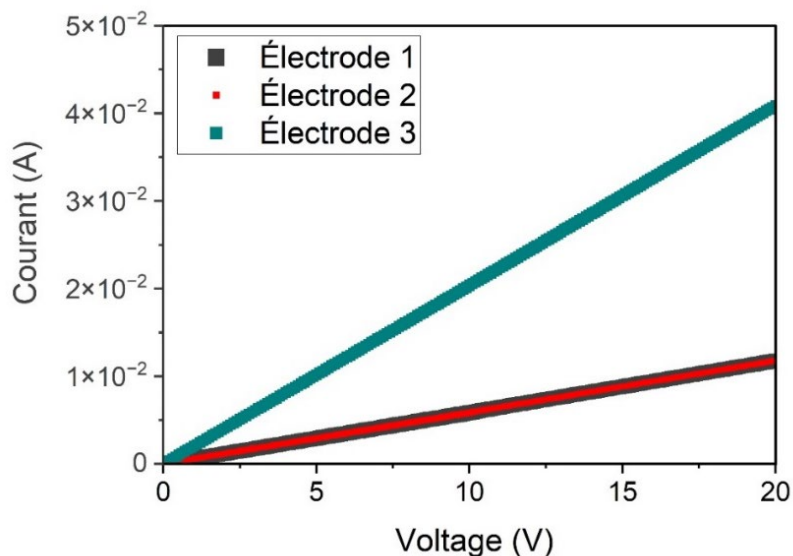


Figure 4-5 : Graphique de comparaison du comportement du courant des trois électrodes de PEDOT:PSS sans électrolyte (au sec) après application de potentiels variables, balayées de [0V à 20V] en aller-retour.

On observe que les électrodes 1 et 2 présentent un comportement similaire avec des niveaux de courant comparables, tandis que l'électrode 3 montre un courant légèrement plus élevé, probablement en raison de son épaisseur plus importante, comme indiqué sur la figure 4-1. La technique de balayage linéaire double utilisée ici consiste à appliquer une montée et une descente de tension, et l'absence de différence entre l'aller et le retour sur les graphiques indique qu'il n'y a pas de changement de résistance dans le matériau. Le courant augmente linéairement avec le voltage, conformément à la loi d'Ohm ($I=V/R$), ce qui confirme la stabilité des électrodes de PEDOT:PSS sous une tension de 20V dans un environnement sec.

✓ Électrodes de PEDOT:PSS avec PBS

La figure 4-6 montre les graphiques de comportement du courant en fonction des voltages de la première électrode de PEDOT:PSS dans un environnement avec électrolyte (PBS).

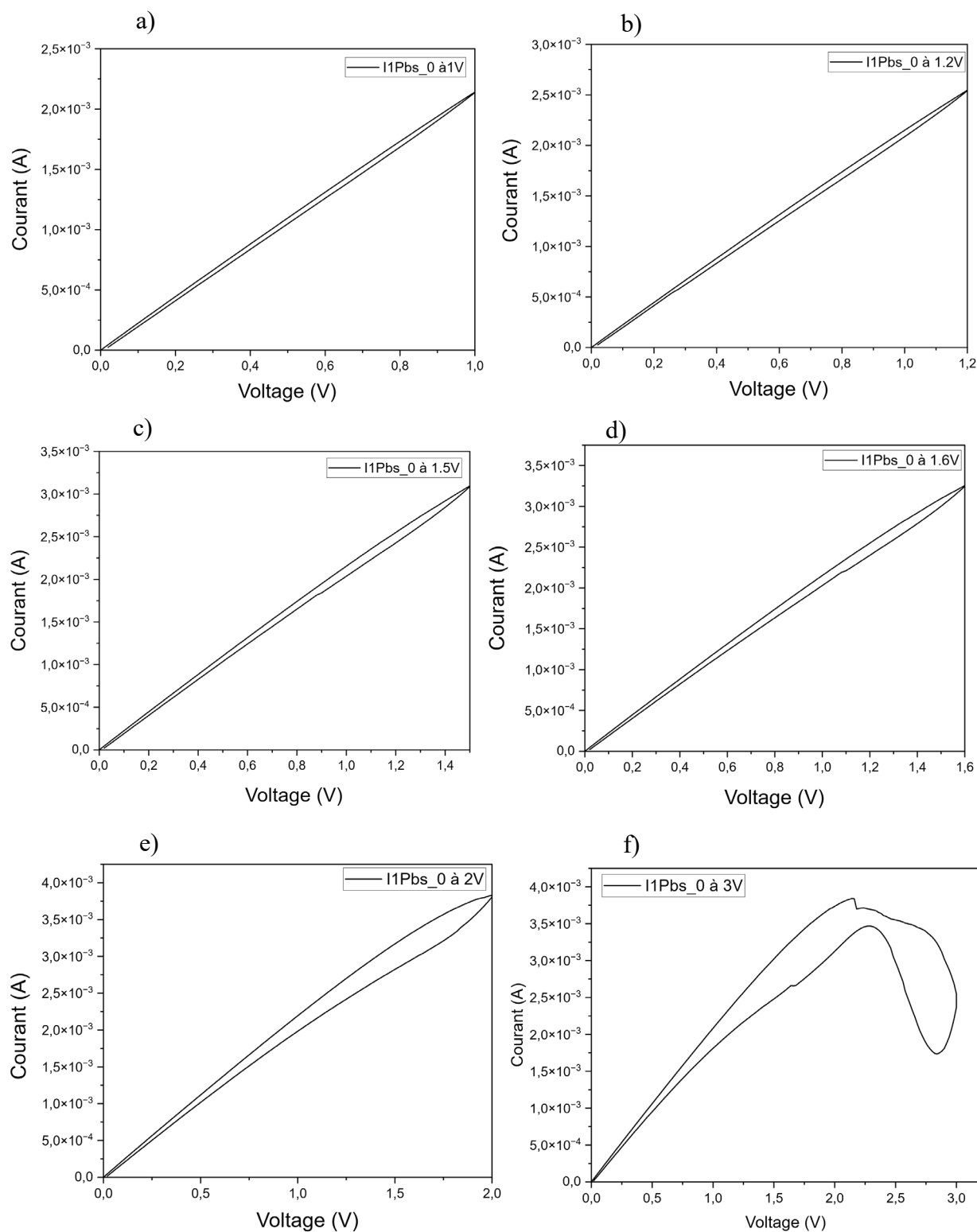


Figure 4-6 : Graphiques de comportement du courant en fonction des voltages [a) 0V à 1V ; b) 0V à 1,2V ; c) 0V à 1,5V ; d) 0V à 1,6V ; e) 0V à 2V et f) 0V à 3V] de la première électrode de PEDOT:PSS dans un environnement avec électrolyte (PBS).

Sous des tensions inférieures à 2 V, les courbes de balayage du courant dans les directions avant et arrière se superposent. Cependant, au-delà de cette tension, une hystérésis marquée apparaît, accompagnée d'une relation I-V non linéaire, ce qui suggère des variations dans la résistance du matériau.

✓ Électrodes de PEDOT:PSS avec du liquide ionique

Les graphiques (a, b) de la figures 4-7 montrent respectivement le comportement du courant en fonction des voltages des 3 électrodes de PEDOT:PSS (électrode 1 (ILio1), électrode 2 (ILio2) et électrode 3 (ILio3)) dans avec le liquide ionique aux voltages a) [0V à 1V] et b) [0V à 20V].

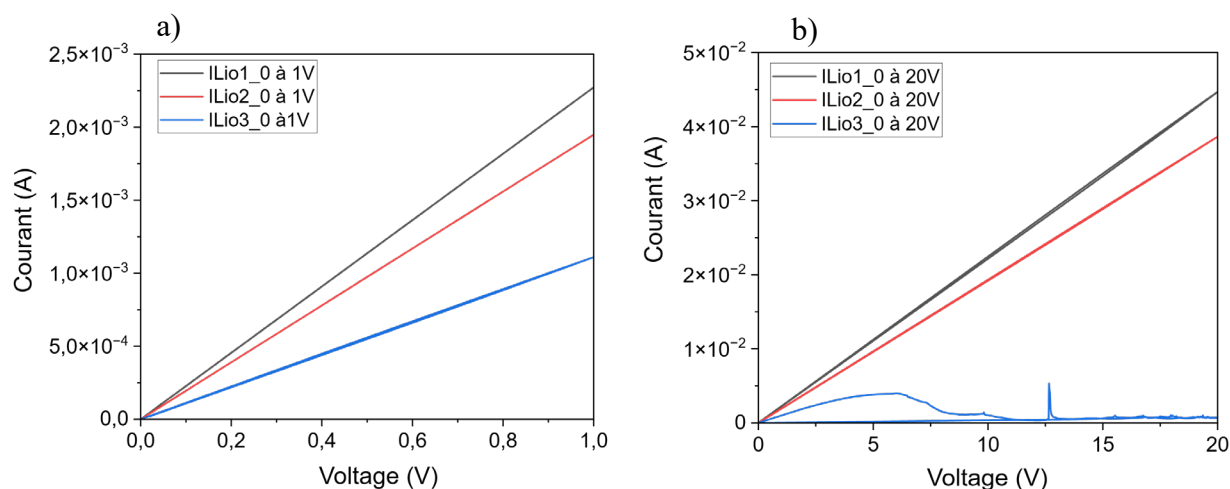


Figure 4-7 : Graphiques de l'évolution du courant en fonction des voltages a) [0V à 1V] et b) [0V à 20V] des 3 électrodes (ILio1, ILio2 et ILio3) de PEDOT:PSS avec électrolyte liquide ionique

Sur les graphiques représentant l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée (a) [0V à 1V] et (b) [0V à 20V] pour les électrodes de PEDOT:PSS avec le liquide ionique, on observe une relation linéaire entre la tension et le courant, indiquant une résistance constante. Les courbes de balayage aller et retour du courant se superposent jusqu'à 20V pour les deux électrodes (ILio1 et ILio2), contrairement à l'électrode ILio3, où une importante hystérésis apparaît, suggérant que celle-ci a été endommagée ou qu'un problème est survenu lors de l'application des voltages. Les variations de courant observées sur les électrodes avec le liquide ionique sous l'application de potentiels constants ne provoquent pas de changements significatifs dans la résistance du matériau.

En conclusion, les films de PEDOT:PSS avec liquide ionique et sans électrolyte montrent une stabilité notable sous des tensions variables jusqu'à 20V, comparativement aux films avec PBS, qui restent stables sous des tensions ($\leq 2V$).

4.1.3 Mesure du courant à potentiels électriques pulsés

Au cours de notre expérience, on a appliqué un protocole standard de pulsations de voltage, c'est-à-dire 8 pulsations monophasiques à 0,5Hz de fréquence et une seconde de durée de pulsation sur des électrodes de PEDOT:PSS, à la fois sans électrolyte et avec électrolyte (PBS ou liquide ionique) observable sur la figure (4-8), figure (4-9) et figure (4-10).

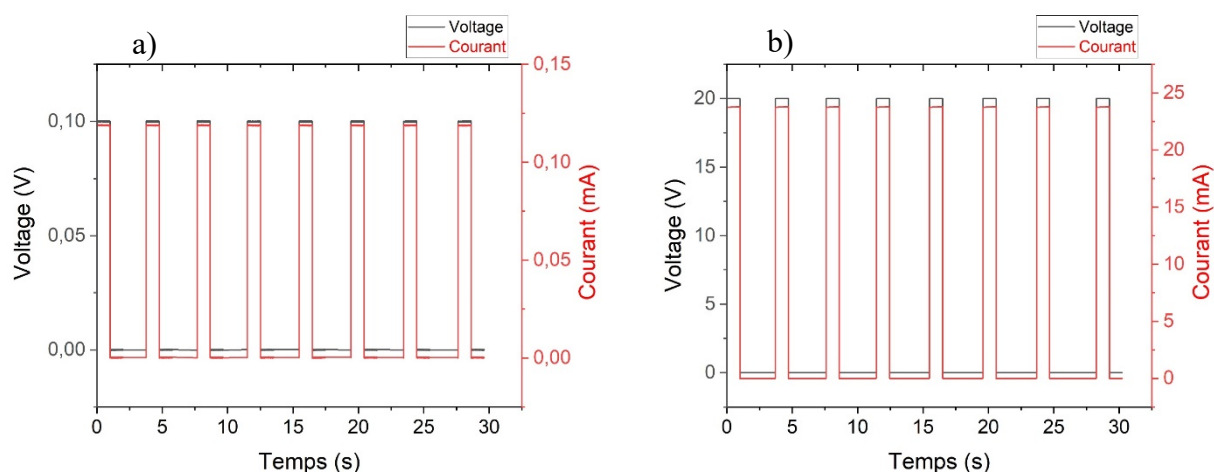


Figure 4-8 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS sans électrolyte (à sec), avec 8 pulsations monophasiques à différents voltages : a) 0,1V et b) 20V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence

On constate à travers ces graphes (a et b) que le courant suit le profil carré de l'impulsion de voltage appliquée et on n'observe pas de différence notable entre le courant pour un faible voltage (0,1V) et le courant pour un voltage élevé (20V).

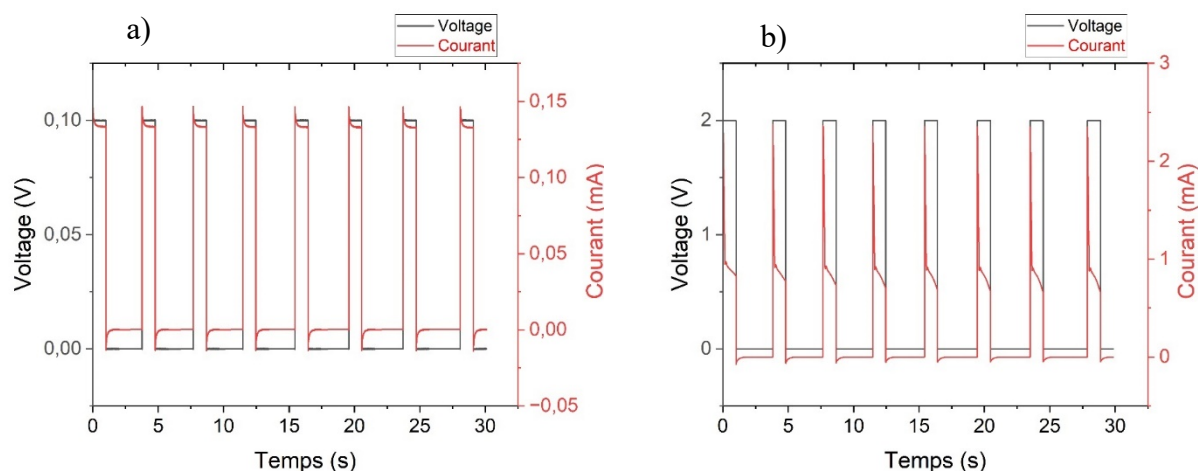


Figure 4-9 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées d'électrode de PEDOT:PSS avec PBS, à 8 pulsations monophasiques pour des voltages différents : a) 0,1V et b) 2V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence

Pour les graphes (a et b) en présence de PBS illustrant les pulsations de voltage sur les électrodes de PEDOT:PSS, le courant a un profil différent de celui du voltage. En effet, à chaque impulsion on observe un comportement transiente ou la valeur du courant monte jusqu'à atteindre un pic lorsque le voltage est appliqué et descend jusqu'à atteindre un pic inverse quand le voltage est relâché au cours de chaque cycle, avec des décroissances de plus en plus marquées à mesure que le voltage augmente [76].

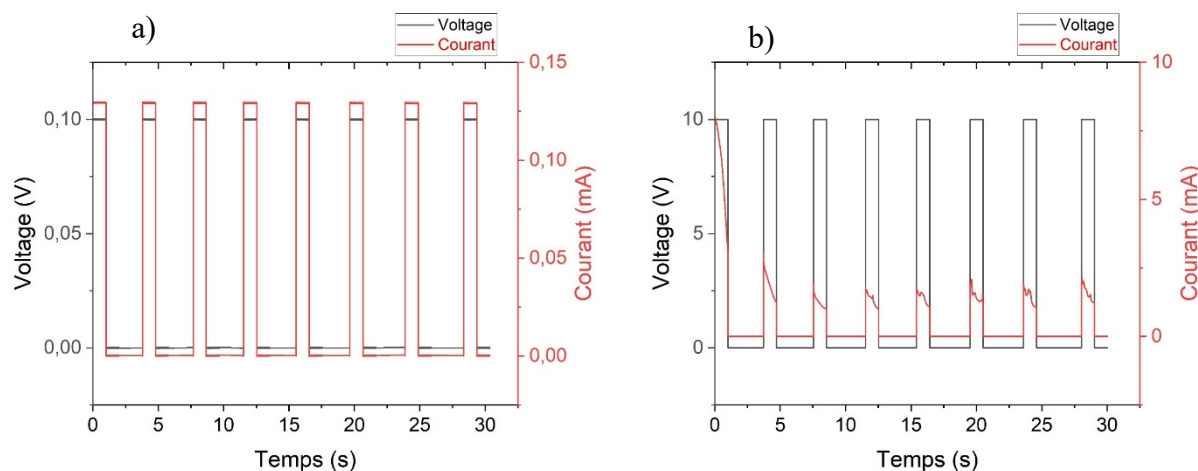


Figure 4-10 : Graphiques du comportement du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées d'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique), à 8 pulsations

monophasiques pour des voltages différents : a) 0,1V et b) 10V, avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence

On observe qu'à faible voltage (0,1V), le courant suit le profil carré de l'impulsion de voltage appliquée donc le matériau semble stable figure 4-10(a) par contre il semble instable à 10V figure 4-10 (b) étant donné que le courant décroît et présente des fluctuations au sein d'une même pulsation.

- ❖ Effet du voltage (0,1V ; 0,2V ; 0,5V ; 1V ; 1,2V ; 1,5V ; 2V ; 2.5V ; 3V ; 5V ; 10V ; 12V ; 15V ; 20V) pour une même durée d'impulsion (1s) à 0.5Hz de fréquence sur les électrodes de PEDOT:PSS au sec, avec PBS ou liquide ionique.

Les figures 4-11, 4-12 et figures 4-13 présentent les graphiques de la relation entre le courant et le temps, obtenus lors de la première et la huitième pulsation pour un même voltage. Afin d'examiner l'impact des différents voltages sur les électrodes, qu'elles soient au sec ou imbibées d'électrolyte (PBS ou liquide ionique), le pourcentage de variation du courant a été calculé entre le courant obtenu à la huitième pulsation (I_{p8}) et celui obtenu à la première pulsation (I_{p1}) à 90 % de la durée de l'impulsion (1 s) de chaque pulsation, selon la formule suivante :

$$\% \text{ de changement du courant} = \frac{I_{p8} - I_{p1}}{I_{p1}} * 100$$

Les résultats présentés dans le tableau 4-1 nous ont permis d'identifier le voltage à partir duquel l'électrode en PEDOT:PSS commence à perdre sa stabilité. Les valeurs négatives obtenues dans le tableau sont indicatives que le pourcentage de changement du courant correspond à une diminution du courant contrairement aux valeurs positives qui indiquent une augmentation du courant.

Tableau 4-1 : Pourcentage de variation du courant entre la première et la huitième pulsation, mesuré à 90 % de la durée de l'impulsion (1 s) pour chaque pulsation, en comparant les valeurs de courant de la première pulsation (I_{p1}) et de la huitième pulsation (I_{p8}) pour un même voltage.

Condition	Tension appliquée	% de changement du courant
Au sec	Entre (0,1V et 20V)	0 %
Avec PBS	En dessous de 0,5V	0 %
	Entre 1V et 2V	Environ -10 %
	Au-delà de 2V	> -20 %
	Au-delà de 10V	> -80 %
Avec liquide ionique	$\leq 5V$	0 %
	10V	-70 %
	12V	-100 %

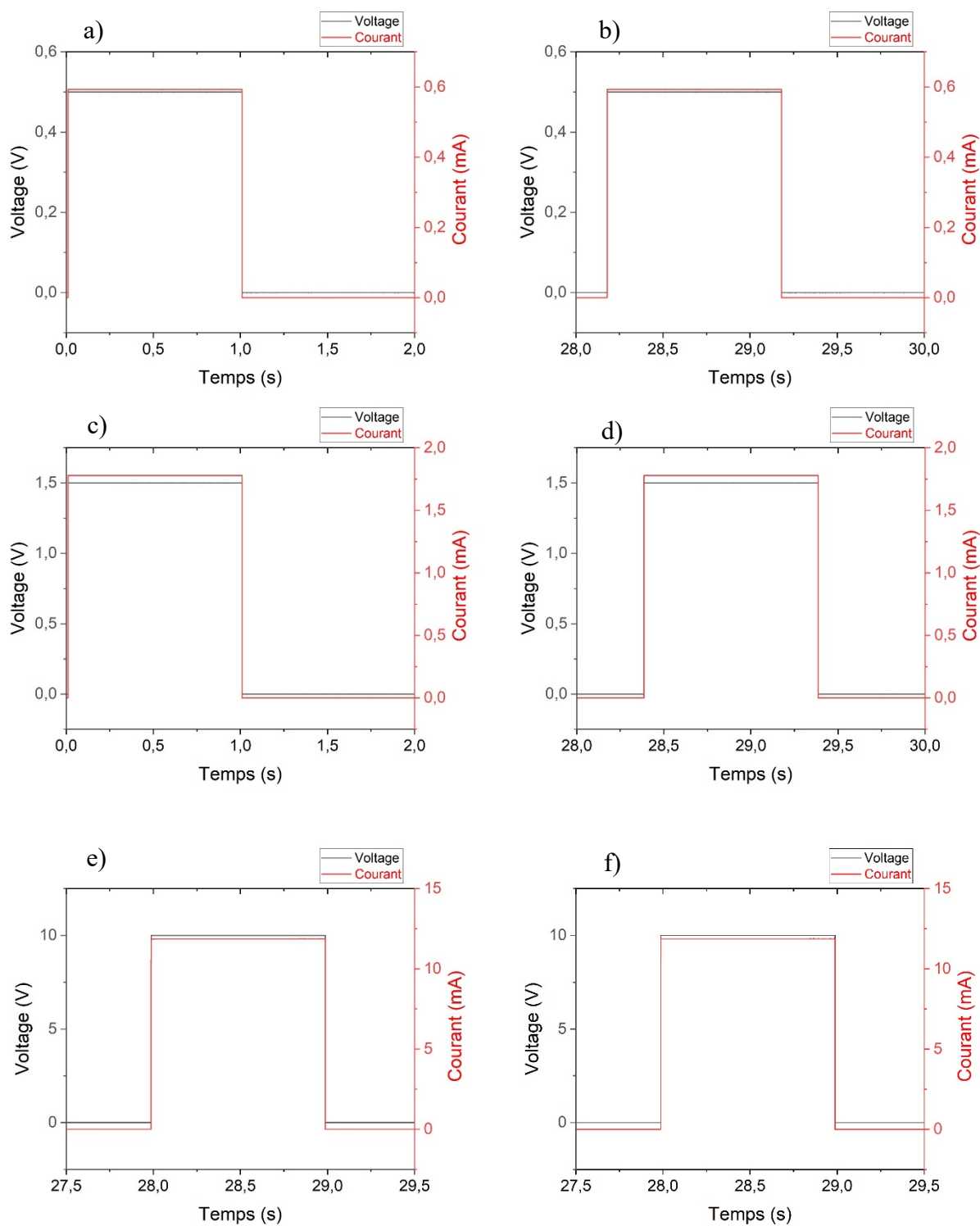
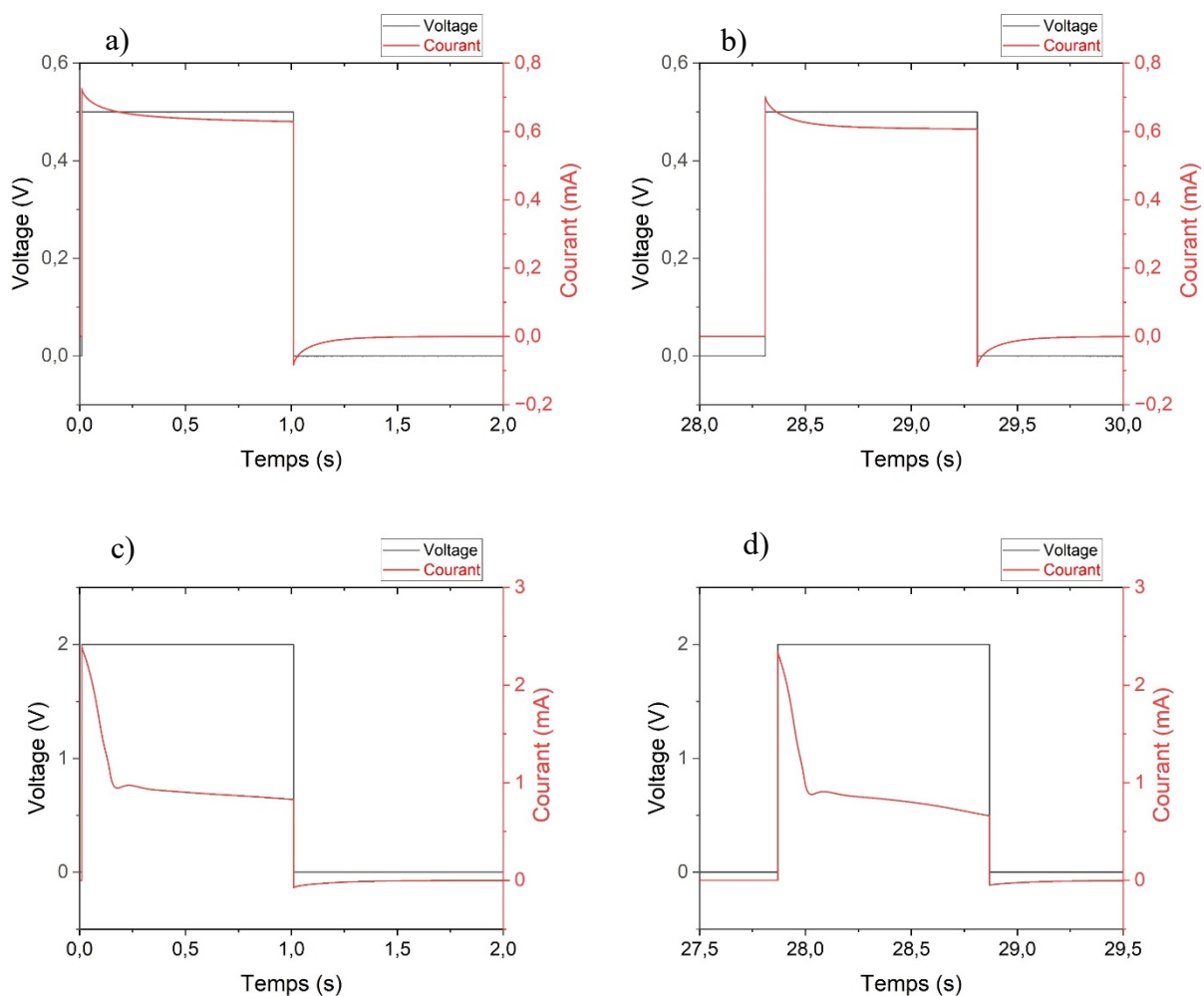


Figure 4-11 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS sans électrolyte (à sec), comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes

pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5 V pour (a et b), 1,5 V pour (c et d) et 10 V pour (e et f), avec 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence.

Ces profils et les résultats du tableau 4-1 montrent que, quel que soit le voltage appliqué, le pourcentage de variation du courant reste presque nul pour l'électrode de PEDOT:PSS sans électrolyte (à sec), indiquant ainsi une réponse électrique stable sans dégradation notable jusqu'à 20 V.



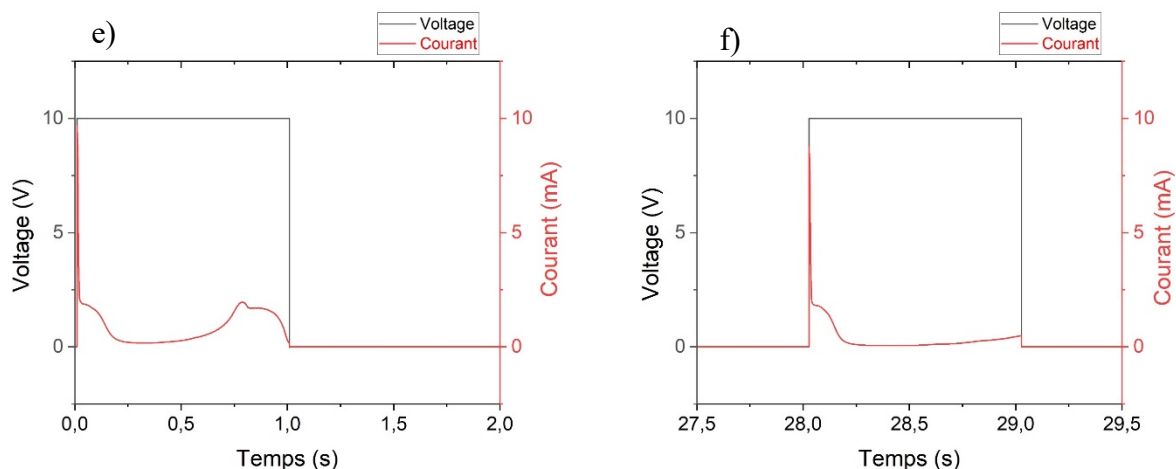


Figure 4-12 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec PBS, comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5V pour (a et b), 2V pour (c et d) et 10V pour (e et f), avec une 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence.

En observant les profils de courant présentés à la figure 4-12 et en comparant les valeurs de courant à la huitième et à la première pulsation, mesurées à 0,9 s pour chaque pulsation, on constate que, pour l'électrode de PEDOT:PSS avec PBS, le courant diminue au fil des cycles. Pour des voltages faibles ($\leq 0,5$ V), il n'y a pas de diminution significative du courant. Cependant, pour des voltages élevés (1 V à 2 V), il y a une baisse du courant d'environ 10 % indiquant une augmentation de la résistance du matériau, de ce fait un potentiel endommagement du matériau. Pour des voltages plus élevés (≥ 10 V), elle atteint plus de 80 %. Ces résultats montrent qu'au-delà de 2 V, le matériau subit des dommages significatifs.

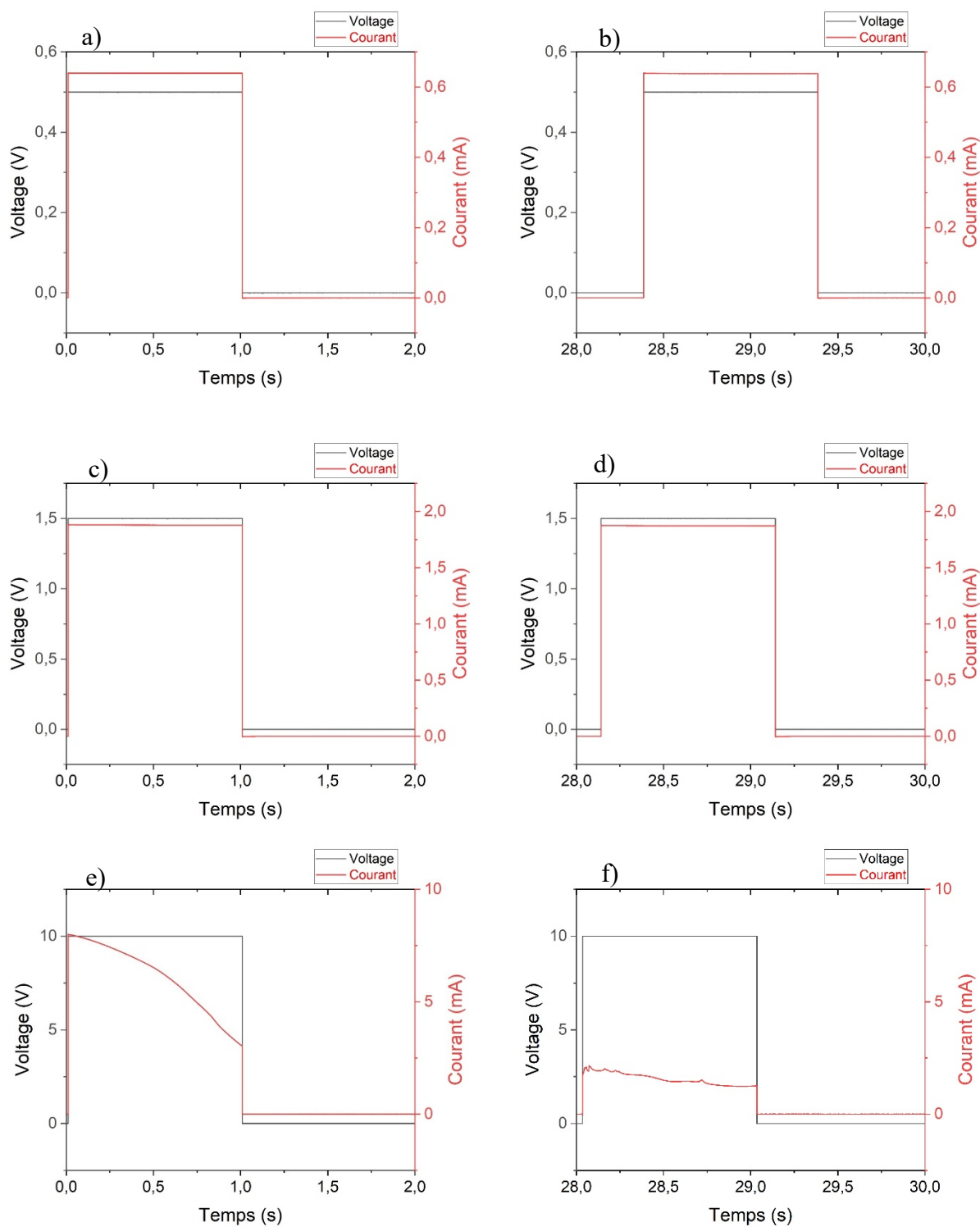


Figure 4-13 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec liquide ionique, comparant les premières pulsations (a, c et e) aux huitièmes

pulsations (b, d et f) à différents voltages : 0,5V pour (a et b), 1,5V pour (c et d) et 10V pour (e et f), avec une 1s de durée d'impulsion à 0,5 Hz de fréquence.

La figure 4-13 présente l'évolution du courant en fonction du temps pour une électrode en PEDOT:PSS imbibée de liquide ionique, sous une impulsion de 1 seconde à différents voltages (0,5 V ; 1,5 V et 10 V), entre la première et la huitième pulsation. Pour des tensions ≤ 5 V, le courant reste à peu près stable et suit bien le profil de l'impulsion appliquée, indiquant une réponse électrique stable. À partir de 10 V, cette diminution s'accroît fortement de plus de 70 %, suggérant une perte de stabilité du matériau, probablement due à une dégradation de la structure conjuguée de PEDOT:PSS sous une exposition prolongée à des tensions élevées.

Conclusion : L'augmentation de la tension appliquée intensifie la diminution du courant dans les solutions de PBS et de liquide ionique, sans toutefois affecter le matériau en environnement sec. En comparaison, pour des tensions pulsées identiques, le matériau demeure stable jusqu'à 20 V en milieu sec, en dessous de 2 V avec PBS, et en dessous de 10 V avec le liquide ionique. Il serait donc avantageux d'utiliser les électrodes en PEDOT:PSS pour des applications en électroporation dans les plages de tension mentionnées ci-dessus.

- ❖ Effet de la durée d'impulsion (0,1ms ; 10ms ; 100ms et 1s) pour un même voltage (1,2V pour le PBS) et (1,5V ou 10V pour le liquide ionique)

Pour observer l'effet de la durée d'impulsion (0,1 ms, 20 ms, 100ms et 1 s) sur les électrodes avec électrolytes et déterminer à partir de quelle durée l'électrode en PEDOT:PSS reste stable, un voltage constant (1,2 V pour le PBS; 1,5 V et 10 V pour le liquide ionique) à des fréquences de 1Hz (0,1ms; 20ms et 100ms) et 0.5Hz (1s) a été appliqué. Un pourcentage de changement du courant mesuré à 30% de la durée de la première pulsation (I_{p1}) et à 90% de la durée de la première pulsation (I_{p2}) a été calculé en utilisant la formule ci-dessous. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 4-2.

$$\% \text{ de changement du courant} = \frac{I_{p2} - I_{p1}}{I_{p1}} * 100$$

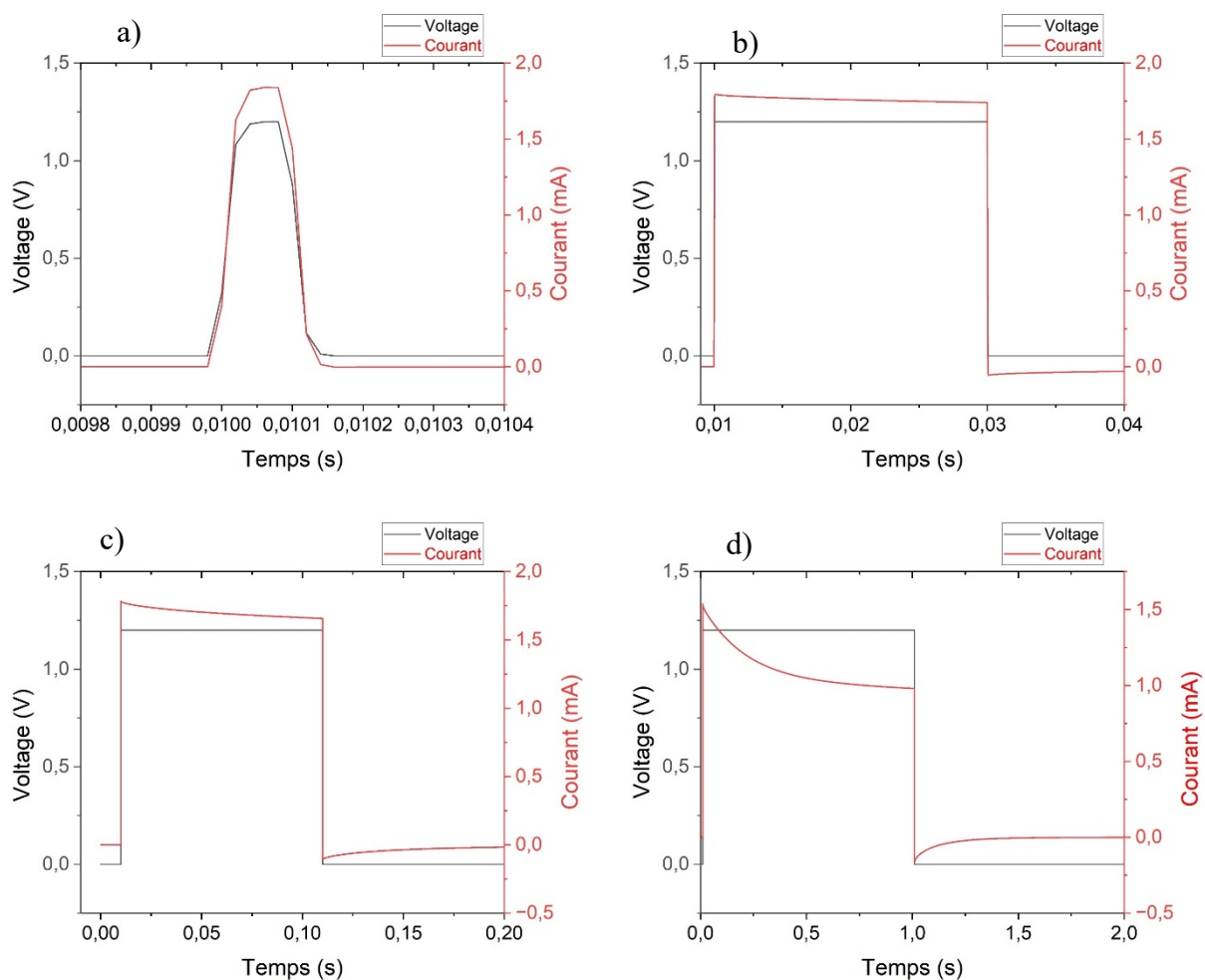


Figure 4-14 : Profils du courant en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (PBS) de la première pulsation pour un voltage constant (1,2V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1ms, b) 20ms, c) 100ms et 0,5Hz (d) 1s).

Tableau 4-2 : Pourcentage de variation du courant obtenu à 30 % (I_{p1}) et 90 % (I_{p2}) de la durée d'impulsion (1s) à la première pulsation, pour une électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique ou PBS) sous des voltages respectifs de (10 V; 1,5 V) et 1,2 V.

Voltages	1,2V	1,5V	10V
Durée d'une pulsation	(PBS)	(Liquide ionique)	(Liquide ionique)
20 ms	-1 %	~0 %	~0 %
100ms	-3 %	~0 %	~0 %
1s	-12 %	-22 %	-66 %

Les graphiques (a, b, c et d) observés à la figure (4-14) nous montrent les réponses de courant de l'électrode de PEDOT:PSS avec PBS à une tension constante de 1,2 V, appliquée à différentes durées d'impulsion (0,1 ms, 20 ms, 100 ms, et 1 s). À 0,1 ms, on constate que le profil de variation de courant est différent des autres profils. En effet, la pulsation est tellement courte que le courant n'a pas le temps de se stabiliser au sein d'une même pulsation. De plus la fréquence d'acquisition des données n'a pas permis d'obtenir un profil carré et cela est dû à une limite intrinsèque de la résolution du SMU. Ainsi le calcul du changement n'a pas été possible à ce voltage et il a été exclu des analyses. Pour des durées d'impulsion de (20 ms et 100ms), le courant est plus stable, avec une légère diminution vers la fin de la pulsation (différence de courant de 3 %) montrant ainsi que le PEDOT:PSS maintient bien sa stabilité. Cependant, pour 1seconde de durée d'impulsion, on observe une diminution plus marquée du courant (12 % de différence), ce qui suggère un changement de résistance du matériau. Ces résultats montrent que les durées d'impulsion très longues (1s) affectent la stabilité du courant dans le PEDOT:PSS avec PBS, tandis que des durées intermédiaires (20 ms et 100 ms) serait propices pour des applications nécessitant des réponses rapides et stables suite aux applications de champs pulsées comme l'électroporation.

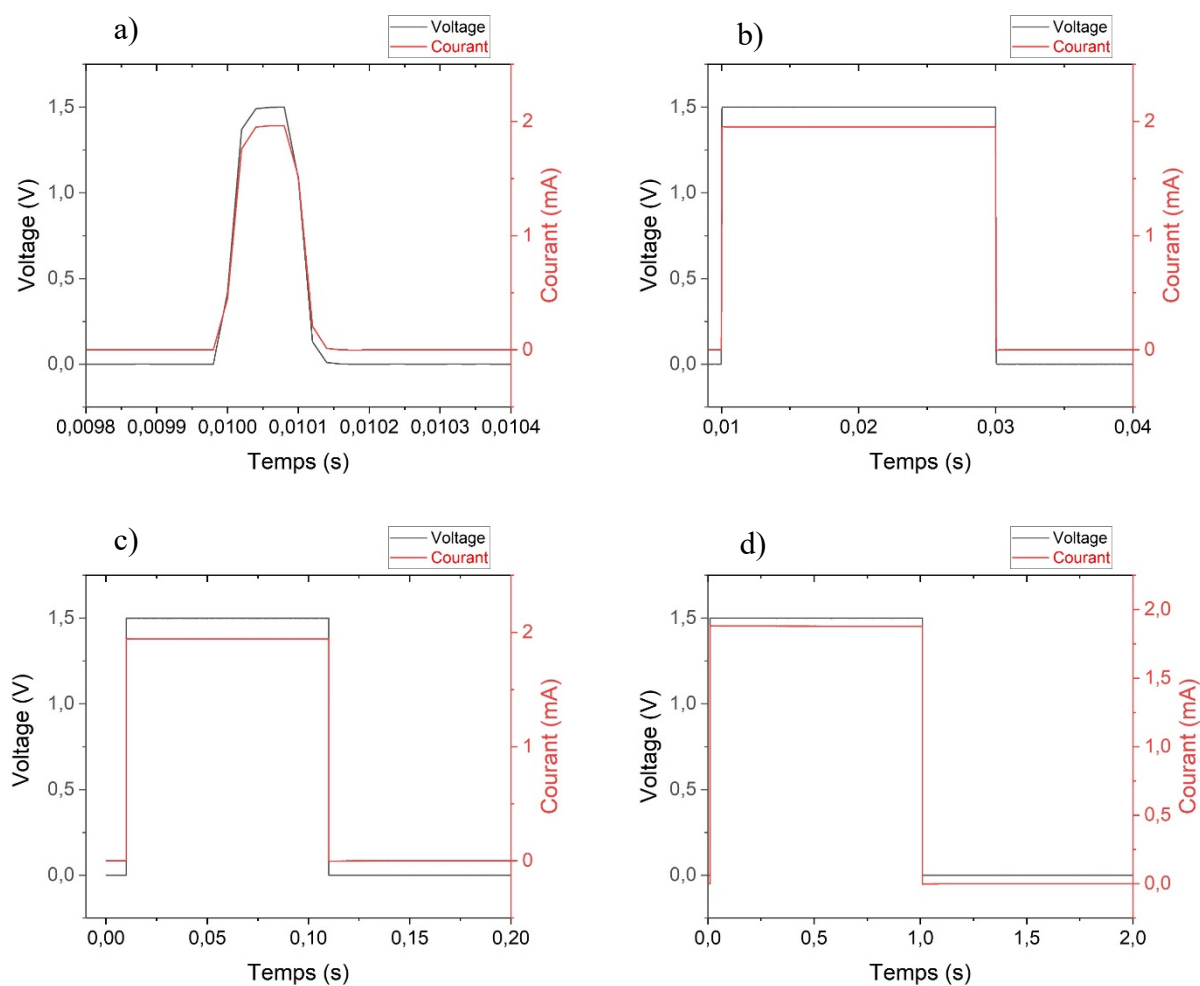


Figure 4-15 : Profils du courant et de voltage en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte non aqueux (liquide ionique) de la première pulsation pour un voltage constant (1,5V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1 ms, b) 20ms, c) 100ms) et 0,5Hz (d) 1s).

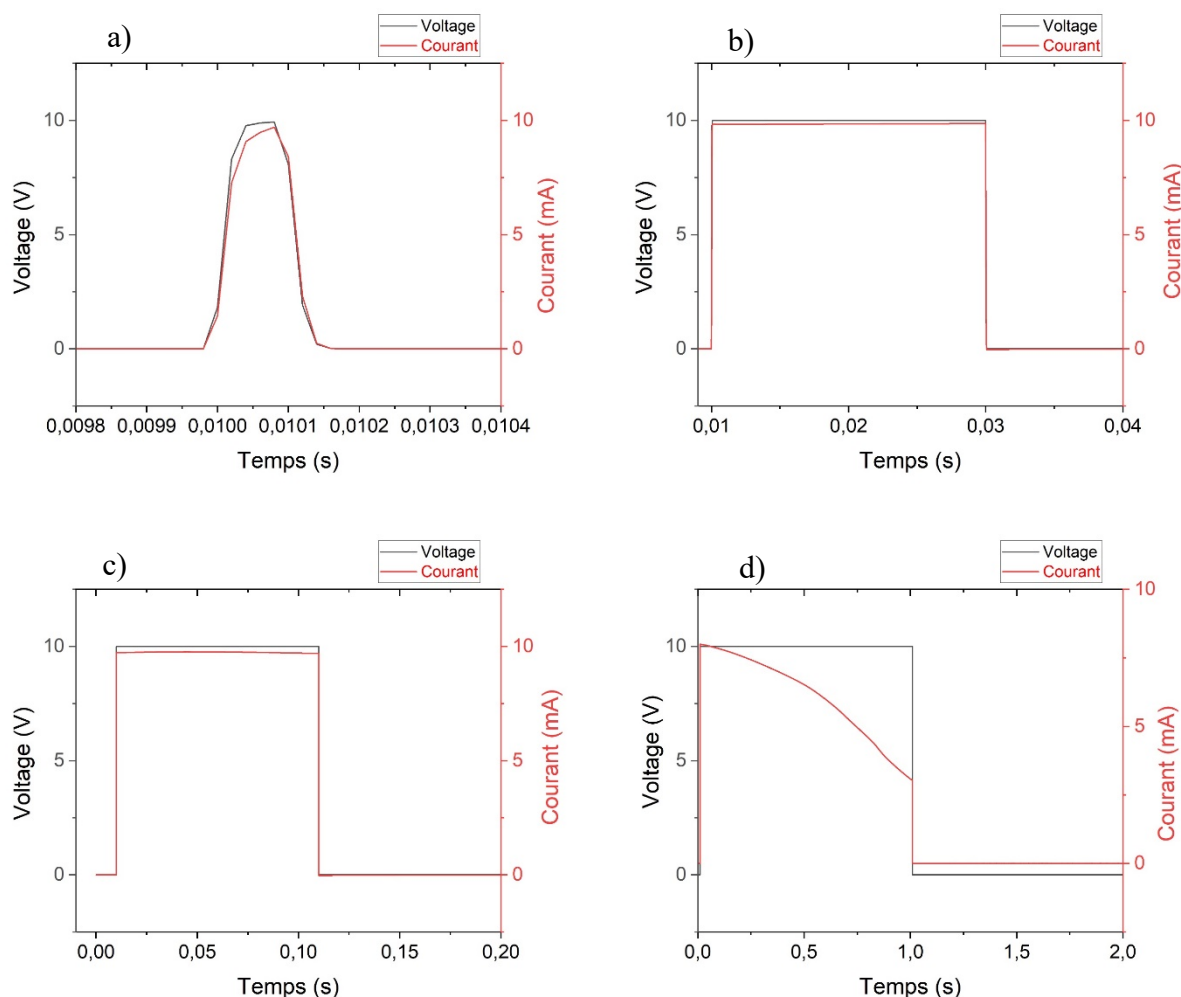


Figure 4-16 : Profils du courant et de voltage en fonction du temps pour des mesures pulsées de l'électrode de PEDOT:PSS avec électrolyte (liquide ionique), à la première pulsation pour un voltage constant (10V) à différentes fréquences et durées d'impulsion 1Hz pour (a) 0,1ms, b) 20ms, c) 100ms et 0,5Hz (d) 1s).

Les pourcentages de diminutions de courant obtenus dans le tableau 4-2 pour une électrode imbibée de liquide ionique à une tension constante de 1,5V et 10V montrent une tendance marquée de ces pourcentages en fonction de la durée d'impulsion. Pour des durées d'impulsion courtes (20 ms et 100 ms), aucune diminution de courant n'est observée, ce qui suggère une meilleure stabilité du matériau. En revanche, pour l'impulsion longue (1s), le courant diminue de façon significative entre 30 % et 90 % de la première pulsation. Cette diminution atteint plus de 20 % pour l'électrode à 1,5V et 65 % pour celle à 10V, indiquant une instabilité du matériau à cette durée d'impulsion.

Comparé aux résultats obtenus avec le PBS à 1,2 V, le liquide ionique montre une stabilité similaire à des impulsions de durées faibles (20 ms et 100 ms). Toutefois, à la plus longue durée d'impulsion (1s), le liquide ionique présente une forte différence de courant, signalant une instabilité accrue, supérieure à l'instabilité observée avec le PBS. Cette observation suggère que PEDOT:PSS embibé de liquide ionique est favorable pour des impulsions de durée moyenne, mais que les hautes tensions ($\geq 10V$) peuvent réduire la stabilité du PEDOT:PSS pour des durées d'impulsion autour d'1seconde .

4.2 Voltammétrie cyclique (VC) des électrodes de PEDOT:PSS

Pour étudier le comportement électrochimique du matériau sous haut voltage, la technique de voltammétrie cyclique (VC) a été utilisée. Dans cette configuration, une électrode de travail en PEDOT:PSS avec un contact en argent, une électrode de référence en Ag/AgCl et une électrode auxiliaire en platine ont été immergées soit dans une solution de PBS à 10 mM (40 mL), soit dans un électrolyte liquide ionique (>95 %, 30 mL). Le potentiel a été balayé linéairement entre deux valeurs limites [(a) $-0,5V$ à $0,5V$, (b) $-1V$ à $1V$, (c) $-1,2V$ à $1,2V$, et (d) $-1,5V$ à $1,5V$], puis inversé pour revenir au potentiel initial, chaque cycle étant répété cinq fois. Les voltammogrammes résultant des échanges de charge liés au changement d'état d'oxydation de l'espèce active sont présentés respectivement sur les figures 4-17 et 4-18 pour le PBS et le liquide ionique et résultant des échanges de charge liés au changement d'état d'oxydation de l'espèce active.

- Évolution du courant en fonction du potentiel balayé sur une électrode en PEDOT:PSS immergée dans une solution de PBS à différents intervalles de potentiel

Les voltammogrammes présentés à la figure 4-17 montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel balayé sur une électrode en PEDOT:PSS immergée dans une solution de PBS à différents intervalles de potentiel [(a) $-0,5V$ à $0,5V$; b) $-1V$ à $1V$ et c) $-1,2V$ à $1,2V$].

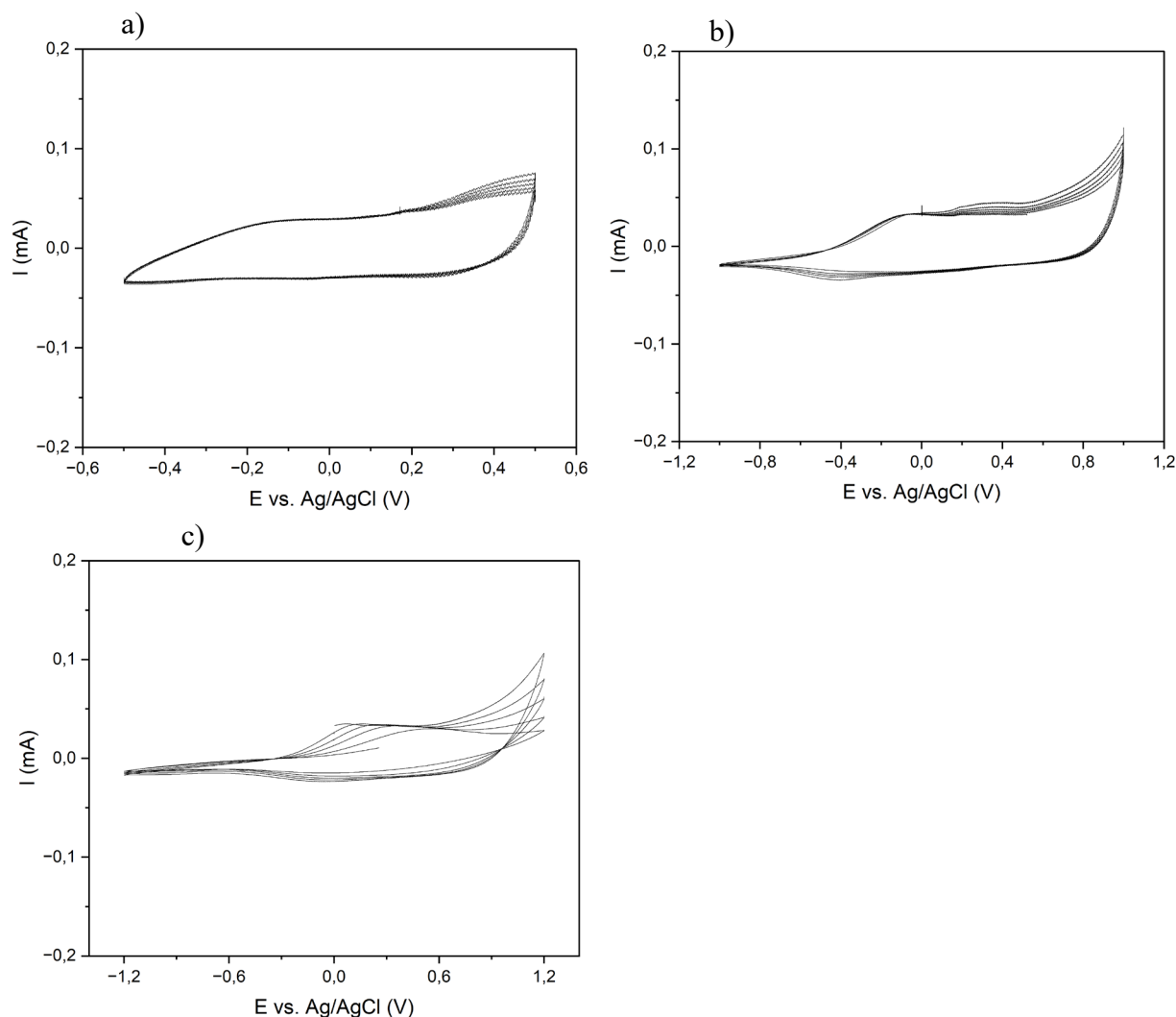


Figure 4-17 : Voltammogrammes montrant l'évolution du courant (I en mA) en fonction du potentiel balayé [(a) -0,5V à 0,5V ; b) -1V à 1V et c) -1,2V à 1,2V], par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de travail en PEDOT:PSS, immergée dans une solution de PBS 10 mM (40 mL).

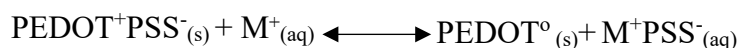
Aux faibles potentiels, les graphes (a) et (b) montrent un comportement quasi-réversible avec des boucles d'hystérésis bien définies. Cela reflète une bonne stabilité électrochimique du PEDOT:PSS dans ces conditions. Par contre à partir de la plage de potentielle suivante (-1,2V à 1,2V) du graphe (c), on commence à voir des déformations du courant plus importantes indiquant que des processus non réversibles commencent à se produire. Reflétant ainsi une dégradation irréversible du PEDOT:PSS sous l'effet de l'application de ces hautes tensions. À ces niveaux de

potentiel, il est probable que l'eau contenue dans le PBS cause des réactions chimiques irréversibles avec l'électrode de PEDOT:PSS.

En effet, lors de l'utilisation de PEDOT:PSS dans une solution de PBS (solution tampon phosphate saline), plusieurs réactions électrochimiques se produisent à l'interface électrode-solution (l'interaction du PEDOT:PSS avec l'électrolyte et les réactions supplémentaires liées à l'eau dans le système). Voici les principales équations [42, 77] impliquée:

✚ Réaction à l'électrode de travail [42, 77] :

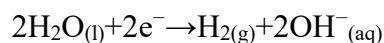
Lors du balayage anodique, l'électrode de travail (par exemple, un film de PEDOT:PSS) est oxydée, par contre lors du balayage cathodique le PEDOT :PSS subit une réduction et retourne à son état neutre.



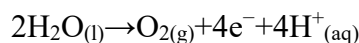
Sachant que le PEDOT^0 est le polymère sous forme neutre et M^+ représente le cation (Na^+) contenu dans le PBS.

Les électrodes dans le système (en particulier l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire de platine) subissent également des réactions liées à la réduction et à l'oxydation de l'eau. Les équations correspondantes pour les électrodes (dans un milieu aqueux comme le PBS) sont les suivantes :

✚ Réduction de l'eau à l'électrode de travail



✚ Oxydation de l'eau à l'électrode auxiliaire de platine



Cette réaction se produira à des potentiels supérieur ou égale à 1.2V, où l'eau est oxydée pour libérer oxygène.

- Évolution du courant en fonction du potentiel balayé sur une autre électrode en PEDOT:PSS immergée dans une solution de liquide ionique à différents intervalles de potentiel

Les voltammogrammes présentés à la figure 4-18 quant à eux montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel balayé sur une électrode en PEDOT:PSS immergée dans une solution de liquide ionique (CYPHOS IL106) à différents intervalles de potentiel [(a) -0,5V à 0,5V ; b) -1V à 1V ; c) -1,2V à 1,2V et d) -1,5V à 1,5V].

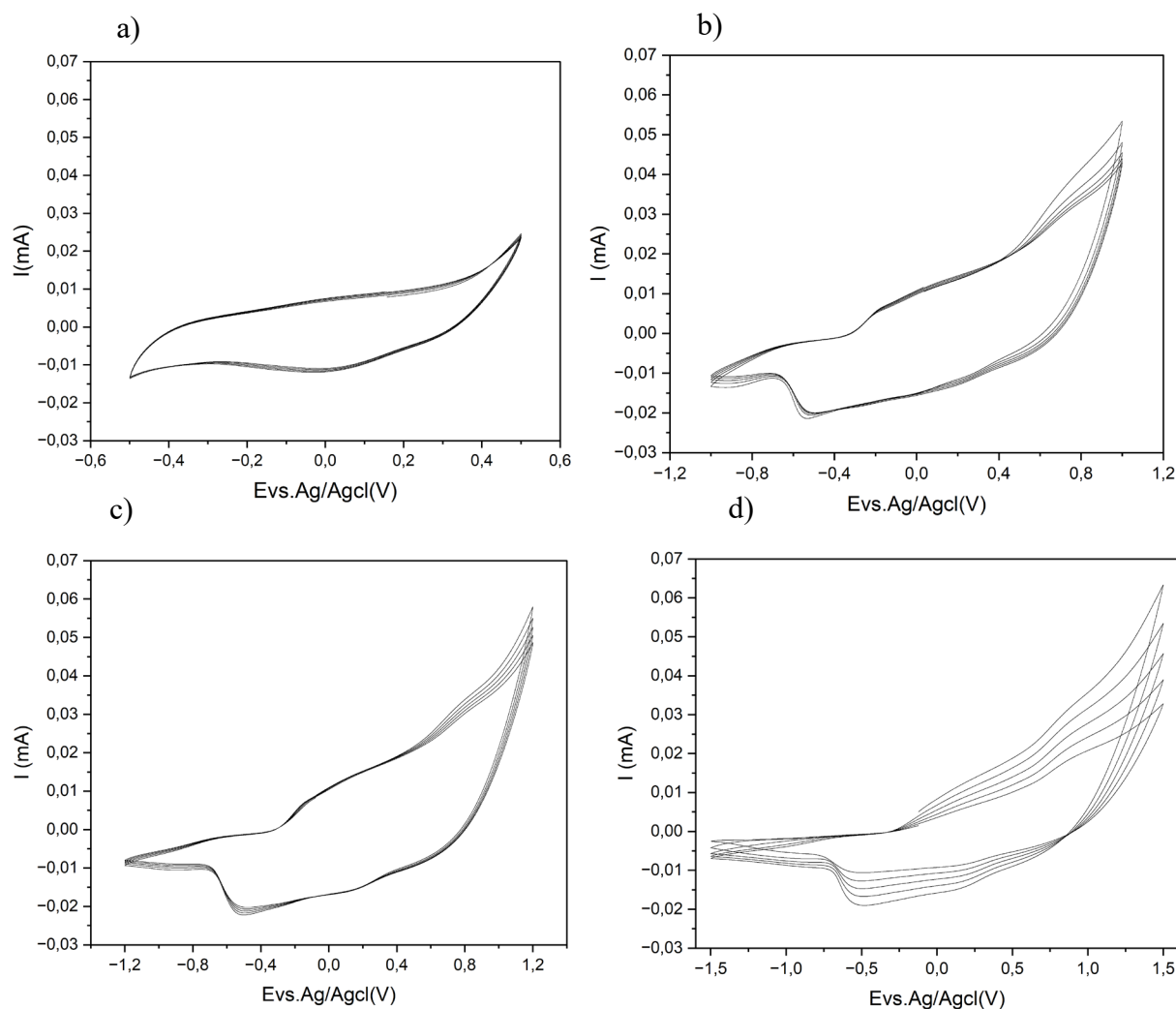
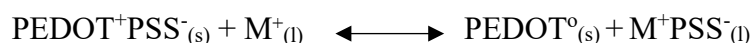


Figure 4-18 : Voltammogrammes montrant l'évolution du courant (I en mA) en fonction du potentiel balayé [(a) -0,5V à 0,5V ; b) -1V à 1V ; c) -1,2V à 1,2V et d) -1,5V à 1,5V], par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de travail en PEDOT:PSS, immergée dans le liquide ionique (>95 %, 30 mL).

Les courbes (a) à (c) montrent un comportement quasi-réversible à des potentiels plus faibles, avec une diminution de l'intensité du courant aux potentiels plus élevés correspondant à la courbe (d). Cela indique que l'électrode de PEDOT:PSS est affectée par l'amplitude du potentiel appliqué. En effet, les courbes à faible potentiel présentent une certaine réversibilité, ce qui suggère que l'électrode de PEDOT:PSS reste stable dans ces conditions. Cependant, lorsque le potentiel augmente dans la plage de -1,5V à 1,5V, la forme des courbes devient plus irrégulière, ce qui laisse supposer une dégradation ou un changement dans l'état du matériau, probablement en raison de l'interaction entre l'électrode de travail et le liquide ionique qui endommagent le matériau.

Lorsqu'on utilise Cyphos IL 106 (triisobutyl(méthyl)phosphonium tosylate) comme électrolyte dans un système électrochimique avec PEDOT:PSS sous l'application de voltage [77], le cation phosphonium $[(CH_3CH_2CH(CH_3))_3PCH_3]^+$ aide à maintenir l'équilibre de charge. La réaction susceptible de se produire est :



Où M^+ représente le cation phosphonium contenu dans le Cyphos IL et le $PEDOT^0$ le polymère sous forme neutre.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

En somme, cette étude a permis de caractériser la stabilité électrique et électrochimique des électrodes en PEDOT:PSS sous l'application de hautes tensions, en examinant leur comportement dans différents environnements : sec (sans électrolyte), aqueux (PBS) et non aqueux (liquide ionique). Les électrodes ont été produites par impression directe, et il a été démontré que l'épaisseur des films influençait les propriétés électriques à haut voltage.

Nos résultats montrent que les électrodes en PEDOT:PSS présentent une excellente stabilité dans un environnement sec, supportant des tensions allant jusqu'à 20 V sans dégradation notable, ce qui constitue un résultat nouveau et prometteur dans la littérature, en particulier pour des applications sous haute tension comme l'électroporation.

En milieu aqueux (PBS), la stabilité est plus limitée : des dégradations apparaissent pour des tensions (constante et variable) supérieures à 1,5 V, probablement en lien avec l'électrolyse de l'eau (voir la réaction 2, présentée ci-dessus au chapitre 4).

Dans les milieux non aqueux (liquide ionique), les électrodes tolèrent des tensions plus élevées (≤ 5 V) en tension constante et moins de 10 V pour des voltages pulsés, parce que la fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques est plus large.

L'application d'impulsions de durée intermédiaire (20 ms à 100 ms) s'est révélée propice à la stabilité électrique, comparativement aux impulsions longues (> 1 s) qui entraînent une dégradation accélérée du matériau.

Cependant, bien que le PEDOT:PSS conserve une bonne réversibilité électrochimique sous faibles potentiels (≤ 1 V), des dégradations irréversibles apparaissent dès que les tensions atteignent 1,2 V dans le PBS ou 1,5 V dans le liquide ionique, affectant ainsi la durabilité à long terme du matériau.

L'étude actuelle permet de comprendre les fondements derrière les durées d'impulsions basses utilisées pour l'électroporation dans la littérature (100 μ s à 1 ms) [18, 78, 79]. Cependant, les voltages utilisés dans la littérature sont souvent très élevés (exemple : 30V, 60V) avec des électrodes en or [18, 78]. Alors, les prochaines étapes consisteront à comparer la fenêtre de stabilité

électrique et électrochimique du PEDOT : PSS à des voltages supérieurs à 1.2V et 1.5V avec des pulsations intermédiaires (20 ms à 100 ms) comparé à des pulsations courtes de 100 μ s à 1 ms, observées dans la littérature.

En comparaison avec les matériaux traditionnels utilisés pour l'électroporation, l'or étant le principal [16, 18, 78], le PEDOT:PSS offre plusieurs avantages significatifs. Bien qu'étant un matériau extrêmement stable et conducteur, l'or reste coûteux, rigide et difficile à intégrer dans des architectures souples ou imprimables. À cet égard, le PEDOT:PSS, de par sa souplesse, sa légèreté, sa capacité d'impression directe et son faible coût, constitue une alternative prometteuse pour développer des dispositifs d'électroporation portables et flexibles.

Concernant l'électroporation, la stabilité observée du PEDOT:PSS est suffisante pour des applications d'électroporation nécessitant de faibles tensions ($< 1,2$ V). Toutefois, pour des protocoles impliquant des tensions plus élevées, des améliorations de la stabilité du matériau seraient nécessaires pour répondre aux exigences de robustesse. Les prochaines étapes de cette recherche consisteront à :

- Caractériser la composition chimique du PEDOT:PSS avant et après l'application de hautes tensions pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation ;
- Optimiser la morphologie des films afin d'obtenir une structure plus homogène et résistante ;
- Explorer des stratégies de dopage ou de réticulation du polymère pour renforcer sa tenue électrique ;
- Appliquer des impulsions sur des électrodes entièrement composées de PEDOT:PSS en présence de cellules, afin de mieux simuler les phénomènes réels d'électroporation, ouvrant ainsi la voie à des applications biomédicales avancées.

Ces résultats ouvrent la voie vers l'utilisation innovante du PEDOT:PSS dans des dispositifs d'électroporation souples, efficaces et économiques, adaptés à de nouvelles générations d'applications biomédicales.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Maziz, E. Özgür, C. Bergaud, and L. Uzun, "Progress in conducting polymers for biointerfacing and biorecognition applications," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 3, p. 100035, 2021.
- [2] D. K. Araghy, "Application des polymères conducteurs en bioélectronique," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [3] X. Zhou, "Conducting Polymer Based Flexible Epidermal Patch Electrodes for Human Healthcare," Polytechnique Montréal, 2023.
- [4] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC press, 2010.
- [5] H. Wang, U. Ail, R. Gabrielsson, M. Berggren, and X. Crispin, "Ionic Seebeck Effect in Conducting Polymers," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 11, 2015.
- [6] L. Ouyang, C. Musumeci, M. J. Jafari, T. Ederth, and O. Inganäs, "Imaging the phase separation between PEDOT and polyelectrolytes during processing of highly conductive PEDOT: PSS films," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 35, pp. 19764-19773, 2015.
- [7] A. Håkansson *et al.*, "Effect of (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT: PSS films," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 55, no. 10, pp. 814-820, 2017.
- [8] Y. El-Hajj, M. Ghalamboran, and G. Grau, "Inkjet and extrusion printed silver biomedical tattoo electrodes," in *2022 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS)*, 2022: IEEE, pp. 1-4.
- [9] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1076-1081, 2011.
- [10] E. Bihar, T. Roberts, M. Saadaoui, T. Hervé, J. B. De Graaf, and G. G. Malliaras, "Inkjet-Printed PEDOT: PSS Electrodes on Paper for Electrocardiography," *Advanced healthcare materials*, vol. 6, no. 6, 2017.
- [11] C. Duc, "Caractérisation et électro-actionnement du PEDOT: PSS en liquide pour son utilisation comme revêtement antisalissure en milieu marin," Université de Lille, 2017.
- [12] G. Dijk, H. J. Ruigrok, and R. P. O'Connor, "Influence of PEDOT: PSS coating thickness on the performance of stimulation electrodes," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 7, no. 16, p. 2000675, 2020.
- [13] O. Berezhetska, "Développement d'une méthode de fonctionnalisation de polymère conducteur (PEDOT: PSS) pour le greffage de protéines," École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [14] M. L. Yarmush, A. Golberg, G. Serša, T. Kotnik, and D. Miklavčič, "Electroporation-based technologies for medicine: principles, applications, and challenges," *Annual review of biomedical engineering*, vol. 16, no. 1, pp. 295-320, 2014.

- [15] C. Galligan *et al.*, "High-Capacity Redox Polymer Electrodes: Applications in Molecular and Cellular Processing," *SLAS TECHNOLOGY: Translating Life Sciences Innovation*, vol. 23, no. 4, pp. 374-386, 2018.
- [16] G. Dijk, R. Poulkouras, and R. P. O'Connor, "Electroporation microchip with integrated conducting polymer electrode array for highly sensitive impedance measurement," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 69, no. 7, pp. 2363-2369, 2022.
- [17] M. Nishizawa and K. Nagamine, "Direct electroporation of adherent cells by hydrogel-based microelectrodes," in *17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, MicroTAS 2013*, 2013: Chemical and Biological Microsystems Society, pp. 1734-1736.
- [18] R. Poulkouras, G. Dijk, M. Lefevre, M. Bača, D. Moreau, and R. P. O'Connor, "PEDOT: PSS coated electrodes reduce intracellular oxidation and cell damage with pulsed electric field application," *Bioelectrochemistry*, vol. 147, p. 108163, 2022.
- [19] G. Dijk, H. J. Ruigrok, and R. P. O'Connor, "PEDOT: PSS-coated stimulation electrodes attenuate irreversible electrochemical events and reduce cell electroporabilization," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 8, no. 19, p. 2100214, 2021.
- [20] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers," *Polymers*, vol. 9, no. 4, p. 150, 2017.
- [21] M. Bilodeau-Calame, *Fabrication de transistors organiques électrochimiques par électropolymérisation*. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), 2021.
- [22] H. Shirakawa, A. McDiarmid, and A. Heeger, "Twenty-five years of conducting polymers," *Chemical Communications*, vol. 2003, no. 1, pp. 1-4, 2003.
- [23] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, pp. 578-580, 1977.
- [24] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, no. 8, pp. 2385-2400, 1986.
- [25] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, "Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly (3-alkylthiophenes)," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 904-912, 1993.
- [26] O. Gribkova *et al.*, "The specific effect of graphene additives in polyaniline-based nanocomposite layers on performance characteristics of electroluminescent and photovoltaic devices," *High Energy Chemistry*, vol. 50, pp. 134-138, 2016.
- [27] B. Philip, J. Xie, J. K. Abraham, and V. K. Varadan, "A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites," *Smart materials and structures*, vol. 13, no. 6, p. N105, 2004.
- [28] C.-T. Kuo and W.-H. Chiou, "Field-effect transistor with polyaniline thin film as semiconductor," *Synthetic metals*, vol. 88, no. 1, pp. 23-30, 1997.

- [29] H. Tang *et al.*, "Conducting polymer transistors making use of activated carbon gate electrodes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 969-973, 2015.
- [30] L. Zhao, L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, and G. Shi, "Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 2, pp. 491-497, 2009.
- [31] K.-Y. Shen, C.-W. Hu, L.-C. Chang, and K.-C. Ho, "A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 98, pp. 294-299, 2012.
- [32] J. C. García-Gallegos, I. Martín-Gullón, J. A. Conesa, Y. I. Vega-Cantú, and F. J. Rodríguez-Macías, "The effect of carbon nanofillers on the performance of electromechanical polyaniline-based composite actuators," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 1, p. 015501, 2015.
- [33] M. Tahhan, V.-T. Truong, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, "Carbon nanotube and polyaniline composite actuators," *Smart materials and structures*, vol. 12, no. 4, p. 626, 2003.
- [34] X. Jiang *et al.*, "An easy one-step electrosynthesis of graphene/polyaniline composites and electrochemical capacitor," *Carbon*, vol. 67, pp. 662-672, 2014.
- [35] M. A. Memon *et al.*, "Conjunction of conducting polymer nanostructures with macroporous structured graphene thin films for high-performance flexible supercapacitors," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11711-11719, 2016.
- [36] J. Lee *et al.*, "Long-term stable recombination layer for tandem polymer solar cells using self-doped conducting polymers," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6144-6151, 2016.
- [37] E. M. Johansson *et al.*, "Combining a small hole-conductor molecule for efficient dye regeneration and a hole-conducting polymer in a solid-state dye-sensitized solar cell," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 34, pp. 18070-18078, 2012.
- [38] J. Janata and M. Josowicz, "Conducting polymers in electronic chemical sensors," *Nature materials*, vol. 2, no. 1, pp. 19-24, 2003.
- [39] H. Yoon, "Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 524-549, 2013.
- [40] B. HRIB, F. ENNOTHMANE, and A. R. AHRI, "Influence de la nature de l'anion dopant d'un liquide ionique sur les Propriétés électriques et diélectriques du polystyrène," université ibn khaldoun-tiaret, 2021.
- [41] M. Jouini and L. Bencharif, "Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères," 2012.
- [42] L. Mekhiche, "Synthèse et analyse des propriétés électrochimiques d'un matériau composite (Polyaniline, nanotubes de carbone)/CdTe-utilisation comme revêtement anti-corrosif de l'acier XC70," 2023.
- [43] A. Banerji, M. W. Tausch, and U. Scherf, "Classroom experiments and teaching materials on OLEDs with semiconducting polymers," *Educación química*, vol. 24, no. 1, pp. 17-22, 2013.

- [44] M. Saadeh, "Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse flexoélectrique de polymères souples," Université d'Angers, 2022.
- [45] M. Rehahn, "Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse," *Chemie in unserer Zeit*, vol. 37, no. 1, pp. 18-30, 2003.
- [46] D. Salem, "L'Effet d'interfaces électrodes couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT: PCBM," Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [47] A. Alexandrov and N. Mott, "Bipolarons," *Reports on Progress in Physics*, vol. 57, no. 12, p. 1197, 1994.
- [48] B. D. Malhotra, *Handbook of polymers in electronics*. iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- [49] S. Roth and H. Bleier, "Solitons in polyacetylene," *Advances in Physics*, vol. 36, no. 4, pp. 385-462, 1987.
- [50] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, "Solitons in conducting polymers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 60, no. 3, p. 781, 1988.
- [51] N. Blouin, "Conception, synthèse et caractérisation de poly (2, 7-carbazole) s et poly (indolo [3, 2-B] carbazole) s pour des applications en électronique organique," 2008.
- [52] J. Tsukamoto, "Recent advances in highly conductive polyacetylene," *Advances in Physics*, vol. 41, no. 6, pp. 509-546, 1992.
- [53] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future," *Advanced materials*, vol. 12, no. 7, pp. 481-494, 2000.
- [54] X. Crispin *et al.*, "Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)–poly (styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study," *Journal of polymer science Part B: Polymer physics*, vol. 41, no. 21, pp. 2561-2583, 2003.
- [55] J. Rivnay *et al.*, "Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers," *Nature communications*, vol. 7, no. 1, p. 11287, 2016.
- [56] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film through solvent treatment," *Polymer*, vol. 45, no. 25, pp. 8443-8450, 2004.
- [57] S. Jönsson *et al.*, "The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films," *Synthetic metals*, vol. 139, no. 1, pp. 1-10, 2003.
- [58] X. Hou *et al.*, "Improvement of the power conversion efficiency and long term stability of polymer solar cells by incorporation of amphiphilic Nafion doped PEDOT-PSS as a hole extraction layer," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 36, pp. 18727-18734, 2015.
- [59] M. De Keersmaecker, A. W. Lang, A. M. Österholm, and J. R. Reynolds, "All polymer solution processed electrochromic devices: a future without indium tin oxide?," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31568-31579, 2018.
- [60] L. V. Kayser and D. J. Lipomi, "Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 10, p. 1806133, 2019.

- [61] A. Bouyahya, "Utilisations originales d'un liquide ionique: catalyseur et support pour la préparation de polymères biodégradables et composant d'une phase stationnaire séparative à base d'une beta-cyclodextrine et d'un polymère ionique," Normandie Université; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des ..., 2018.
- [62] P. Wasserscheid and W. Keim, "Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, no. 21, pp. 3772-3789, 2000.
- [63] J. D. Holbrey and K. Seddon, "Ionic liquids," *Clean products and processes*, vol. 1, no. 4, pp. 223-236, 1999.
- [64] T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis," *Chemical reviews*, vol. 99, no. 8, pp. 2071-2084, 1999.
- [65] T. Biedroń and P. Kubisa, "Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids," *Polymer international*, vol. 52, no. 10, pp. 1584-1588, 2003.
- [66] M. Freemantle, *An introduction to ionic liquids*. Royal Society of chemistry, 2010.
- [67] S. Hayouni, "Préparation et caractérisation de solvants biosourcés pour des applications synthétiques et environnementales| Theses. fr," Reims, 2016.
- [68] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, "Thermal properties of imidazolium ionic liquids," *Thermochimica Acta*, vol. 357, pp. 97-102, 2000.
- [69] J. D. Holbrey *et al.*, "Physicochemical properties," *Ionic liquids in synthesis*, vol. 2, 2008.
- [70] H. Taher and S. Al-Zuhair, "The use of alternative solvents in enzymatic biodiesel production: a review," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 11, no. 1, pp. 168-194, 2017.
- [71] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, and C. K. Lee, "Application of ionic liquids in hydrometallurgy," *International journal of molecular sciences*, vol. 15, no. 9, pp. 15320-15343, 2014.
- [72] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts," *Inorganic chemistry*, vol. 35, no. 5, pp. 1168-1178, 1996.
- [73] M. MAFFRE, "ÉLECTROLYTES AQUEUX CONCENTRÉS POUR APPLICATIONS ÉLECTROCHIMIQUES," 2021.
- [74] S. M. Richardson-Burns, J. L. Hendricks, B. Foster, L. K. Povlich, D.-H. Kim, and D. C. Martin, "Polymerization of the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) around living neural cells," *Biomaterials*, vol. 28, no. 8, pp. 1539-1552, 2007.
- [75] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [76] G. J. Dijk, "Electroporation with PEDOT: PSS Coated Microelectrodes," Université de Lyon, 2021.

- [77] Z. Yi, *New Materials and Processing Routes for Organic Electrochemical Transistors*. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), 2016.
- [78] Y. Li *et al.*, "Electroporation on microchips: the harmful effects of pH changes and scaling down," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, p. 17817, 2015.
- [79] K. N. Aycock *et al.*, "Toward Large Ablations With Single-Needle High-Frequency Irreversible Electroporation in Vivo," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2024.